

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ZİRKONYA ESASLI REFRAKTER KOMPOZİTLERİN ÜRETİM
PARAMETRELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

DOKTORA TEZİ

Çağatay DURMUŞ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ZİRKONYA ESASLI REFRAKTER KOMPOZİTLERİN ÜRETİM
PARAMETRELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

DOKTORA TEZİ

Çağatay DURMUŞ

(506992004)

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ö.Serdar ÖZGEN

HAZİRAN 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506992004 numaralı Doktora Öğrencisi **Çağatay DURMUŞ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**ZİRKONYA ESASLI REFRAKTER KOMPOZİTLERİN ÜRETİM PARAMETRELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Serdar ÖZGEN
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ömer Serdar ÖZGEN
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Mustafa Kelami ŞEŞEN
Marmara Üniversitesi

Prof. Dr. Onuralp YÜCEL
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Recep ARTIR
Marmara Üniversitesi

Prof. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 24 Mayıs 2015
Savunma Tarihi : 23 Haziran 2015

Babam ve Oğluma,

ÖNSÖZ

Lisans ve yüksek lisansdan sonra en nihayetinde doktora tez çalışmalarım sırasında da yanında çalışmaktan onur duyduğum, bilgi ve tecrübesini paylaşırken göstermiş olduğu sabır ve hoşgöründen dolayı sayın hocam Prof.Dr. Ö.Serdar ÖZGEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın her aşamasında maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, aynı zamanda parçası olduğum, başta Oğuz VELGAY ve Yalçın SÖNMEZLER olmak üzere Metamin A.Ş. ailesine teşekkür ederim.

Doktora eğitimim için verdiği motivasyon ve laboratuvar çalışmalarım sırasındaki yol gösteren katkıları için Doç. Dr. Burak ÖZKAL' a teşekkür ederim.

Partikül Malzeme Laboratuvarlarında deneylerim sırasında yardımlarını esirgemeyen başta Yüksek Mühendis Şeyma DUMAN olmak üzere, Yüksek Mühendis Vedat KÖROĞLU, Yüksek Mühendis Selçuk Bulut YAZAN, Yüksek Mühendis Emre TEKOĞLU, Dr. Hasan GÖKÇE ve diğer tüm laboratuvar ekibine teşekkür ederim.

Hayatımın her döneminde olduğu gibi bu çalışma dönemi boyunca da desteğini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2015

Çağatay DURMUŞ
(Metalurji Yüksek Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR İNCELEMESİ VE TEORİK ALTYAPI.....	3
2.1 Zirkonyum Ve Zirkonya.....	3
2.2 Tanım Ve Mineral Kaynakları	3
2.3 Zirkonya Yapısı ve Özellikleri	4
2.3.1 Monoklinik zirkonya	4
2.3.2 Tetragonal zirkonya	5
2.3.3 Kübik zirkonya	5
2.4 Zirkonya Toz Üretimi.....	5
2.5 Zirkonyada Faz Stabilizasyonu Ve Toklaştırma	6
2.5.1 Kısmi stabilize zirkonya (KSZ)	8
2.5.1.1 ZrO ₂ -MgO denge sistemi	11
2.5.1.2 ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ denge sistemi	13
2.5.1.3 ZrO ₂ -CaO denge sistemi	14
2.5.2 Zirkonyada dönüşüm toklaştırılması	16
2.5.2.1 Mikro çatlak oluşumu	16
2.5.2.2 Gerilim artırımıyla (Stress-induced) dönüşüm toklaştırılması	17
2.5.2.3 Baskı gerilimli yüzey tabakası	18
2.6 Zirkonya Esaslı Refrakterler Ve Uygulamaları.....	19
2.6.1 Zirkonya refrakterler.....	19
2.6.2 Demir çelik üretiminde uygulamalar	20
2.6.3 Demir dışı metaller	22
2.7 Üretim Parametreleri	23
2.7.1 Üretim akım şeması	23

2.7.2 Toz Hazırlama.....	23
2.7.2.1 Tane boyut dağılımı.....	23
2.7.2.2 Akış özellikleri	25
2.7.2.3 Tozların fiziksel özellikleri.....	27
2.7.2.4 Öğütme ve karıştırma	28
2.7.2.5 Granülleme	31
2.7.2.6 Püskürtmeli kurutucu “Spray Dryer”	32
2.7.3 Şekillendirme (Presleme).....	36
2.7.4 Sinterleme	36
3. TEZ ÇALIŞMASININ AMACI VE KAPSAMI	41
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	43
4.1 Kullanılan Hammaddeler.....	43
4.1.1 Zirkonya.....	43
4.1.1.1 MgO stabilize zirkonya	43
4.1.1.2 Monoklinik zirkonya	44
4.1.2 Sinter magnezya.....	45
4.1.3 Alumina	46
4.1.4 Bağlayıcı ve diğer katkıları	47
4.1.4.1 PVA (Polivinilalkol).....	47
4.1.4.2 Dispersan (poliakrilat).....	47
4.2 Numune Hazırlama.....	48
4.2.1 MgO stabilize zirkonya karışımların hazırlanması ve karakterizasyonu. 48	
4.2.2 Monoklinik zirkonya esaslı sinter magnezya katkılı karışımların hazırlanması.....	50
4.2.3 Yaş öğütme	50
4.2.4 Püskürtmeli kurutucu (Spray Dryer) ile granülasyon	51
4.2.5 Numunelerin şekillendirilmesi.....	52
4.2.6 Bağlayıcı uzaklaştırma.....	53
4.2.7 Sinterleme ve uşlandırma.....	53
4.3 Uygulanan Analizler ve Testler	54
4.3.1 Kimyasal analiz.....	54
4.3.2 X-Işınları difraksiyon analizi	54
4.3.3 Tane boyut dağılımı	55
4.3.4 Tozların sıkıştırılabilirliği, fiziksel ve akış özellikleri.....	56
4.3.5 Püskürtmeli Kurutucu için Süspansiyonun Karakterizasyonu.....	56
4.3.6 Yoğunluk ve porozite testi	56
4.3.7 Metalografik inceleme	57
4.3.8 Mikroyapı analizi	57
4.3.9 Mikrosertlik ölçümü	58
4.3.10 Termal Genleşme Testi	58
4.3.11 Aşınma dayanımı	58
4.3.12 Eğme dayanımı ve kırılma tokluğu.....	59
4.3.13 Termal şok direnci	61
5. DENEYSEL SONUÇLAR.....	62
5.1 Zirkonya Esaslı Refrakter Nozulların Karakterizasyon Testlerinin Sonuçları. 62	
5.1.1 Kimyasal ve fiziksel özellikler	62
5.1.2 Faz dağılımı	63
5.1.3 Mikroyapı incelemeleri.....	64
5.2 MgO Stabilize Zirkonya Tozlar İle Yapılan Deneylerin Sonuçları.....	65

5.2.1 Granülasyonun fiziksel özelliklere etkisi.....	65
5.2.2 Püskürtmeli kurutucu ile yapılan granülleme çalışmaları	70
5.2.2.1 Toz karışımın tane boyut dağılımı	70
5.2.2.2 Süspansiyon özellikleri	70
5.2.2.3 Granülleme çalışmaları ve granülleşmeyi etkileyen kriterler.....	71
5.2.2.4 Püskürtmeli kurutucu ile elde edilen granüllerin karakterizasyonu	73
5.2.2.5 Granülleme sonrası hazırlanan numunelere ait test sonuçları	77
5.3 Monoklinik Zirkonya Ve Sinter Magnezya İle Yapılan Deneylerin Sonuçları	79
5.3.1 Karışımın tane boyut dağılımı	79
5.3.2 Stabilize edici katkıların belirlenmesi	80
5.3.3 Granüllerin karakterizasyonu.....	81
5.3.4 Granüllerle şekillendirilen numunelerin deney sonuçları.....	82
5.4 MgO stabilize zirkonyaya Al ₂ O ₃ katkısının özelliklere etkisi	85
5.4.1 Karışım hazırlama.....	86
5.4.2 Yoğunluk, görünür porozite sonuçları.....	87
5.4.3 Faz analizleri.....	87
5.4.4 Optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu incelemeleri	89
5.4.5 Sertlik, kırılma tokluğu ve aşınma direnci deney sonuçları	96
5.4.6 Dilatometre sonuçları.....	98
5.4.7 Eğme mukavemeti deney sonuçları ve termal şok sonrası mukavemet kaybı	100
5.5 Endüstriyel Uygulamalar.....	101
6. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE ÖNERİLER.....	105
KAYNAKLAR	109
ÖZGEÇMİŞ.....	113

KISALTMALAR

Zr	: Zirkonyum
ZrO₂	: Zirkonyum oksit
MgO	: Magnezyum oksit
HfO₂	: Hafnium dioksit
m	: Monoklinik
t	: Tetragonal
k	: Kübik
KSZ	: Kısmi Stabilize Zirkonya
GPa	: Giga Pascal
MPa	: Mega Pascal
Kıç	: Kırılma Tokluğu
EDXRF	: Energy dispersive x-ray fluorescence
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
XRD	: X-Işını Difraksiyonu
PVA	: Polivinil Alkol
İPA	: İzopropil Alkol
ASTM	: American Society for Testing and Materials
EDS	: Enerji dağılımlı x-ışınları analizi

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Dünyadaki başlıca zirkon kaynakları	4
Çizelge 2.2 : Zirkonya kristal yapı özellikleri	7
Çizelge 2.3 : Ca-KSZ, Mg-KSZ ve Y-KSZ'nin mekanik özellikleri [24].	11
Çizelge 2.4 : Zirkonya refrakterlerinin uygulama alanları	19
Çizelge 2.5 : Tane niteliklerinin akış özelliklerine etkisi	26
Çizelge 2.6 : Akış açısına bağlı olarak akış karakteri.....	27
Çizelge 2.7 : Carr indeksi ve Hausner oranına göre akış karakteri	28
Çizelge 2.8 : Çeşitli öğütme ortamlarına yoğunluk değerleri.....	30
Çizelge 4.1 : MgO ile kısmen stabilize edilmiş zirkonya tozlarının tane boyut dağılımları	43
Çizelge 4.2 : MgO ile kısmen stabilize edilmiş zirkonya tozlarının kimyasal ve fiziksel özellikleri	43
Çizelge 4.3 : Monoklinik zirkonya tozunun tane boyut dağılımı	44
Çizelge 4.4 : Monoklinik zirkonya tozunun kimyasal ve fiziksel özellikleri.....	44
Çizelge 4.5 : Sinter magnezya tozunun genel özellikleri	45
Çizelge 4.7 : Sıvı PVA preparatına ait teknik özellikler	47
Çizelge 4.8 : Dispersan olarak kullanılan poliakrilat amonyum tuzu özellikleri	48
Çizelge 4.9 : Kuru karıştırma yöntemi ile hazırlanan karışımlar.....	48
Çizelge 4.10 : Monoklinik zirkonya esaslı karışımlar	50
Çizelge 4.11 : Uygulanan sinterleme rejimleri	53
Çizelge 4.12 : Aşınma testi cihaz çalışma parametreleri.	59
Çizelge 5.1 : Endüstride kullanılan 3 farklı refrakter nozula ait özellikler	62
Çizelge 5.2 : Toz karıştırma yöntemi ile hazırlanan tozların iri/ince tane boyutu oranına göre fiziksel özellikleri	65
Çizelge 5.3 : Elle granülleme yöntemi ile hazırlanan tozların irilik/ince tane boyutu oranına göre fiziksel özellikleri.....	66
Çizelge 5.4 : Granül boyutu – Sinterleme sıcaklığı – Bağlayıcı oranına bağlı olarak preslenmiş numunelerin fiziksel özelliklerine etkisi	68
Çizelge 5.5 : Granül boyutu ile Sertlik (HV- kg/mm ²) değerlerinin değişimi.....	69
Çizelge 5.7 : Granüllerle preslenmiş numunelerin yoğunluk değerleri.....	75
Çizelge 5.8 : Granüllerin “Carr's index” ve “Hausner ratio” göre klasifikasyonu....	76
Çizelge 5.6 : Granüllerin akış özellikleri.....	75
Çizelge 5.9 : Granüller ile preslenen numunelerin fiziksel	77
Çizelge 5.10 : Sertlik	78
Çizelge 5.11 : Monoklinik zirkonya esaslı karışımın öğütme sonrası tane boyutu ...	79
Çizelge 5.12 : Monoklinik zirkonya esaslı granüllerin fiziksel özellikleri.....	82
Çizelge 5.13 : %9 mol MgO ilavesi ile granüllenen monoklinik zirkonya esaslı tozlardan elde edilen numunenin kimyasal analiz.....	83
Çizelge 5.14 : Şekil 5.15 de işaretli bölgeleri EDS ile yapılan elemental analizleri .	85

Çizelge 5.15 : Fiziksel ve mekanik özelliklerin MgO stabilize zirkonya ve monoklinik zirkonya grubu hammaddeler ile hazırlanan numuneler için kıyaslamalı çizelgesi.....	85
Çizelge 5.16 : Alumina katkılı %9 mol MgO' lu monoklinik zirkonya esaslı toz karışımlar.....	86
Çizelge 5.17 : Alumina katkılı karışımların öğütme sonrası tane boyut dağılımı	86
Çizelge 5.18 : Alumina katkılı karışımlar ile hazırlanan numunelerin sinterleme sonrası fiziksel test sonuçları.....	87
Çizelge 5.19 : Aşınma test parametreleri.....	98
Çizelge 5.20 : Alumina oranına bağlı olarak rölatif aşınma değerleri.....	98
Çizelge 5.21 : Üç nokta eğme testi sonuçları.....	101

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Zirkonyanın polimorfik dönüşümleri	4
Şekil 2.2 : Kristal yapı (a) monoklinik (b) tetragonal (c) kübik	5
Şekil 2.3 : ZrO ₂ -MgO faz diyagramında %MgO mol ve sıcaklığa bağlı olarak belirlenmiş yaşlandırma bölgesi	9
Şekil 2.4 : KSZ temsili mikroyapı resmi	10
Şekil 2.5 : ZrO ₂ 'ce zengin ZrO ₂ -MgO sistemine ait faz diyagramı [30].	12
Şekil 2.6 : %9,4 mol Mg-KSZ'nin ötektoik altı ve üstü sıcaklıklarda yapılan yaşlandırma işleminin zaman ve kırılma yüzey enerjilerinin karşılaştırılması [29].	13
Şekil 2.7 : ZrO ₂ 'ce zengin ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ sistemine ait faz diyagramı [33].	14
Şekil 2.8 : ZrO ₂ 'ce zengin ZrO ₂ -CaO sistemine ait faz diyagramı [34].	15
Şekil 2.9 : T-M faz dönüşümü sonucu mikro çatlak oluşumu.	17
Şekil 2.10 : Gerilim arttırımı ile dönüşüm toklaştırması şematik gösterimi	18
Şekil 2.11 : Baskı gerilimli yüzey tabakaları a) sinterlenmiş yüzeye yakın zirkonya tanecikleri b) serbest yüzeyin etkisiyle meydana gelen dönüşüm nedeniyle ana fazda oluşan baskı gerilimi c) zorlamalı taşlama ile baskı gerilimli tabakanın kalınlaşması [3].	19
Şekil 2.12 : Sürekli döküm sürgü sistemlerinde kullanılan zirkon nozul çeşitleri	20
Şekil 2.13 : Demir çelik üretim sürekli döküm sürgü sistemi refrakterleri.	21
Şekil 2.14 : Üretim akım şeması.	23
Şekil 2.15 : İri/ince tane oranına göre maks. yığın yoğunluğun (g/cm ³) değişimi	24
Şekil 2.16 : Andreassen ve Dinger&Funk tane boyut dağılım modellemeleri	25
Şekil 2.17 : Tane şekilleri	26
Şekil 2.18 : Hall Hunisi	27
Şekil 2.19 : Yaş ve kuru öğütme süresine bağlı olarak tane boyutunun değişimi	30
Şekil 2.20 : Değirmen içerisinde bilya hareketinin şematik gösterimi	31
Şekil 2.21 : Granülleme teknikleri	32
Şekil 2.22 : Püskürtmeli kurutucu tipleri	33
Şekil 2.23 : Püskürtmeli kurutucu bölümleri	34
Şekil 2.24 : Sinterlemenin ilk aşamasında iki küresel tanenin teması	38
Şekil 2.25 : Sinterleme aşamaları	39
Şekil 4.1 : Monoklinik zirkonyaya ait SEM ile çekilmiş mikroyapı görüntüleri	44
Şekil 4.2 : Monoklinik zirkonyanın XRD faz analizi	45
Şekil 4.3 : Sinter magnezya XRD faz analizi	46
Şekil 4.4 : PVA molekül yapısı	47
Şekil 4.5 : Karışım E' e ait teorik tane boyut dağılımı ve q-değeri	49
Şekil 4.6 : Tambur tipi mikser	49
Şekil 4.7 : Gezegen tipi değirmen	51
Şekil 4.8 : Öğütme süresine bağlı tane boyutunun değişimi	51
Şekil 4.9 : Buchi model laboratuvar tipi püskürtmeli kurutucu (spray dryer)	52

Şekil 4.10 : Yaşlandırma uygulanan sinterleme rejimi.....	53
Şekil 4.11 : Sinterleme fırını.....	54
Şekil 4.12 : Bruker XRD faz analiz cihazı.....	55
Şekil 4.13 : Malvern lazerli tane boyut ölçüm cihazı.....	55
Şekil 4.14 : Quanthachrome Auto tap cihazı.....	56
Şekil 4.15 : Hall hunisi ile akış testi düzeneği.....	56
Şekil 4.16 : (a) StruersTM Labopress-1 bakalite alma cihazı (b) StruersTM Tegrapol numune zımpara ve parlatma cihazı.....	57
Şekil 4.17 : Anter dikey tip dilatometre.....	58
Şekil 4.18 : Tribotech model aşınma test cihazı.....	59
Şekil 4.19 : 3 nokta eğme test cihazı.	60
Şekil 4.20 : Vickers sertlik izi.....	61
Şekil 5.1 : Refrakter nozullara ait XRD faz analizi sonuçları.....	63
Şekil 5.2 : Refrakter nozullara ait mikroyapı görüntüleri.....	64
Şekil 5.3 : İri/İmce tane boyutu oranına göre yoğunluğun değişimi.....	66
Şekil 5.4 : Karışım E ye ait tane boyut dağılım grafiği.....	67
Şekil 5.5 : Karışım E – Yoğunluğun sinterleme sıcaklığı ile değişimi.....	68
Şekil 5.6 : pH' a bağlı olarak zeta potansiyelin değişimi.....	71
Şekil 5.7 : Pompa oranına bağlı olarak granülleme oranının değişimi.....	72
Şekil 5.8 : Pompa oranına bağlı olarak maksimum granül boyutu değişimi.....	72
Şekil 5.9 : Bağlayıcı oranına bağlı olarak maksimum granül boyutunun değişimi ...	73
Şekil 5.10 : Püskürtmeli kurutucu ile elde edilen granüllerin tane boyut dağılımı ...	74
Şekil 5.11 : Granüllerin yerleşme özellikleri; tap sayısına bağlı olarak hacim değişimi.....	74
Şekil 5.12 : Granüllerin SEM görüntüleri.....	76
Şekil 5.13 : %7 bağlayıcılı granüllerin SEM deki aglomere görüntüsü.....	77
Şekil 5.14 : MgO stabilize tozlar ile hazırlanan numunelerin termal genleşme davranışının dilatometre eğrileri ile gösterimi.....	79
Şekil 5.15 : % MgO mol oranına bağlı olarak Sertlik ve % faz konsantrasyonlarının değişimi.....	81
Şekil 5.16 : %9 mol ilavesi ile sinterleme aşamasında “in-situ” kararlılaştırılan monoklinik zirkonya ile elde edilen numunelerin dilatometre eğrisi....	83
Şekil 5.17 : %9 mol ilavesi ile 1700oC’ de sinterleme aşamasında “in-situ” kararlılaştırılan monoklinik zirkonya ile elde edilen numunelerin sinterleme sonrası SEM görüntüsü.....	84
Şekil 5.18 : %Al ₂ O ₃ oranına bağlı olarak faz yapısının değişimi.....	8870
Şekil 5.29 : Alumina oranına bağlı olarak sertliğin değişimi.....	97
Şekil 5.20 : % Al ₂ O ₃ ’ na bağlı olarak kristal yapının optik mikroskop ile incelemesi.....	89
Şekil 5.21 : Al ₂ O ₃ içermeyen referans numunenin sinterleme sonrası SEM görüntüsü.....	90
Şekil 5.22 : 5A numunesinin sinterleme sonrası SEM görüntüsü.....	90
Şekil 5.23 : 15A numunesinin sinterleme sonrası SEM görüntüsü.....	91
Şekil 5.24 : Referans numunenin EDS ile incelemesi.....	92
Şekil 5.25 : Referans numunenin EDS analizi.....	93
Şekil 5.26 : 5A numunesinin EDS analizi.....	94
Şekil 5.27 : 15A numunesinin EDS analizi.....	95
Şekil 5.28 : (a) Referans numune Mg dağılımı (b) 5A numunesinde Mg dağılımı (c) 5A numunesinde Al dağılımı.....	96
Şekil 5.29 : Alumina oranına bağlı olarak sertliğin değişimi.....	97

Şekil 5.30 : Kırılma tokluğunun alumina oranına bağlı değişimi.....	97
Şekil 5.31 : Sıcaklığa bağlı % boyut değişiminin Alumina oranına bağlı olarak dilatometre eğrileri ile gösterimi	99
Şekil 5.32 : Termal genleşme katsayısının alumina oranına bağlı değişimi.....	100
Şekil 5.33 : Endüstriyel püskürtmeli kurutucu ile elde edilen granüllerin optik mikroskop görüntüleri	102
Şekil 5.34 : Endüstriyel püskürtmeli kurutucu ile elde edilen granül yapısının detaylı stereo optik mikroskop görüntüsü	102
Şekil 5.33 : Endüstriyel püskürtmeli kurutucu ile elde edilen granüllerin optik mikroskop görüntüleri	102
Şekil 5.34 : Endüstriyel püskürtmeli kurutucu ile elde edilen granül yapısının detaylı stereo optik mikroskop görüntüsü	102
Şekil 5.35 : Endüstriyel olarak üretilen ilk zirkonya esaslı refrakter nozul.....	103
Şekil 5.36 : 2.5 saat servis sonrası devre dışı kalan refrakter nozul görüntüsü.	103

ZİRKONYA ESASLI REFRAKTER KOMPOZİTLERİN ÜRETİM PARAMETRELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Zirkonya esaslı refrakter malzemeler, gelişmiş korozyon dirençleri sayesinde özellikle demir-çelik endüstrisinde uygulama alanı bulmaktadırlar. Sürekli döküm makinalarında (SDM) tandişden kalıba sıvı çelik transferini sağlayan nozullar, zirkonya esaslı hammaddeler ile üretilmektedir. Yeni nesil SDM lerin sürgü sistemlerinde düşük poroziteli, MgO ile kısmen kararlılaştırılmış zirkonya nozullar kullanılmaktadır. Zirkonya tüm refrakterlere göre daha üstün olan korozyon direncine rağmen termal şok altında yetersiz kalabilmektedir. Bu tez çalışmasında zirkonya esaslı refrakterlerin üretim parametreleri çalışılmış ve daha sonra alumina ilavesi ile alternatif kompozit yapılar sentezlenmiştir. Alumina ilavesi ve spinel oluşumunun termo-mekanik özellikleri üzerindeki etkisi tartışılmıştır.

SDM de kullanılan ticari zirkonya nozul örnekleri temin edilerek çeşitli testler ile karakterize edilmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen veriler bu karakterizasyon sonuçları ile kıyaslanmıştır. Nozul refrakterinin en önemli belirteç özelliği yoğunluğudur. Genellikle 4,60-5,40 g/cm³ arasında değişmektedir. Refrakter nozulun kullanım yerine göre yoğunluk değişmektedir. Metalurjik uygulamalarda kullanılabilecek refrakter malzemeyi sentezleyebilmek için deneylerde iki tip hammadde grubu ile çalışılmıştır. MgO ile kısmen stabilize edilmiş, ergimiş zirkonya ve kimyasal çöktürme ile üretilmiş monoklinik zirkonya EDXRF, XRD, SEM, gaz piknometresi, lazerli tane boyut ölçüm cihazı ile deneyler öncesinde karakterize edilmiştir.

MgO stabilize ergimiş zirkonya tozlar ile uygun toz hazırlama metotlarını belirleyebilmek için çeşitli testler yapılmıştır. Farklı iri/ince oranlarında çeşitli karışımlar kuru halde karıştırılmıştır. Tane boyut dağılımı Dinger&Funk teorisine göre kontrol edilmiştir. İri/ince oranı 60:40 olarak seçilmiştir. 40x40x10mm numuneler preslenmiş ve hava atmosferinde sinterlenmiştir. Yoğunluk ve porozite suda kaynatma metodu ile test edilmiş ve sonuçlar kıyaslanmıştır. Karışım E ile hazırlanan numune ile en yüksek yoğunluk olan 4,27 g/cm³ e ulaşılmıştır. Sonraki testlerde bu karışım ile devam edilmiştir.

Tozların akış özelliği “Hall Funnel” yardımı ile test edilmiştir. 150 mikron altındaki tozların serbest akış özelliği yoktur. Bu nedenle presleme sonrası etkili bir paketlenme elde edilememektedir. Takip eden testlerle granüllemenin akış ve fiziksel özellikler üzerindeki etkisi çalışılmıştır. Karışım E tambur tipi laboratuvar mikseri ile karıştırılmış; karışım esnasında sıvı bağlayıcı ilavesi yapılmıştır. Ticari tipte sıvı halde PVA karışımı bağlayıcı olarak seçilmiştir. Bağlayıcı miktarı %3 ile %5

arasında değiştirilmiştir. Elde edilen yumuşak ve küresel şekilli granüller kurutulmuş ve elenmiştir. 500, 250 ve 125 mikron üstü granüller ayrı ayrı preslenmiştir. Karışım E granülleme sonrası iyi akış özellikleri göstermiştir ancak elde edilen granül yapısı yumuşak ve düzensiz şekillidir. Yoğunluk $4,80 \text{ g/cm}^3$ e yükselmiştir. Sinterleme sıcaklığı 1700°C olarak seçilmiştir.

Sonraki bölümde püskürtmeli kurutucu prosesi dikkatli bir literatür taraması ile araştırılmıştır. Deneylerde Buchi model laboratuvar tipi püskürtmeli kurutucu kullanılmıştır. MgO stabilize ergimiş zirkonya tozlardan oluşan karışım 300 ve 3-5 mikronluk tozlarla hazırlanmıştır. İri/İnce oranı 60:40 olarak seçilmiştir. Zirkonya esaslı kap ve öğütücü topraklar ile yaş öğütme yapılarak tane boyutu inceltilmiştir. Öğütme süresi tane boyutuna bağlı olarak deneysel olarak çalışılmıştır. Öğütme süresi 4 saat olarak optimize edilmiştir. Yaş öğütme sonunda tozun %50 si 2,78 mikron altında kalmıştır. Yaş öğütme sonrası püskürtmeli kurutucu için hazırlanan süspansiyonda PVA esaslı bağlayıcı, poliakrilik asit amonyum tuzu dispersan olarak kullanılmıştır. Karıştırma işlemi çok hassas bir şekilde uygulanmış, süspansiyonun pH ve zeta potansiyeli ölçülmüştür.

Elde edilen granül özelliklerine göre katı/sıvı oranı ve bağlayıcı miktarı tespit edilmiştir. Yapı ve akış özellikleri lazerli tane boyut ölçüm cihazı, “tapping” ve akış testleri ile karakterize edilmiştir. Artan katı ve bağlayıcı miktarı ile elde edilen granül miktarı artmaktadır. Pompa hızı, hava akış hızı, sıcaklık gibi parametreler çıkan granüllerin özelliklerine göre optimize edilmiştir. Sonuç olarak elde edilen granüllerin %50 si 7,5 mikron, %90’ ı 28,9 mikron altında kalmıştır. “Angle of Repose” değeri “Hall Funnel” yardımıyla ölçülmüş, toz akışı “iyi (good)” olarak sınıflandırılmıştır. Granül yapısı taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Yığın yoğunluk $1,16 \text{ g/cm}^3$ olarak tespit edilmiştir. Daha sonra numuneler preslenerek $1700^\circ\text{C}/5$ saat sinterlenmiştir. Yoğunluk $5,40 \text{ g/cm}^3$ değerine ulaşmıştır. Bu bölümde püskürtmeli kurutucu için saptanan parametreler sonraki monoklinik zirkonya testlerinde de aynen uygulanmıştır.

Zirkonyanın kararlılaştırma çalışması için monoklinik zirkonya hammaddeler kullanılmıştır. Kararlılaştırıcı ajan olarak Kümaş malı yerli sinter magnezya kullanılmıştır. Bu çalışma sonunda %9 mol MgO ilavesi optimum miktar olarak seçilmiştir. Değerlendirme sırasında monoklinik, tetragonal ve kübik faz dağılımları esas alınmış, ticari zirkonya nozuldan elde edilen sonuçlarla kıyaslamalı incelenmiştir. Sinterleme sonrası birbiriyle 120°C açı yapan 25-30 mikronluk kübik kristalleri ile etrafında ve üzerinde çökelti halinde tetragonal ve monoklinik fazları SEM ve XRD analizleriyle belirlenmiştir. Yaşlandırma $1100^\circ\text{C}/4$ saat tutulmak suretiyle gerçekleştirilmiştir. Monoklinik faz konsantrasyonu takriben %50’ ye ulaşmıştır. Bu bölüm sonunda kararlılaştırma için gerekli ısıtma rejimi belirlenmiştir.

Monoklinik zirkonyayı kararlılaştırma parametreleri belirlendikten sonra bu hammaddelerin püskürtmeli kurutucu ile granülleme aşamasına geçilmiştir. Önceki bölümde özetlenen işlemlerin tekrarlanması ile elde edilen granüller preslenmiş ve kararlılaştırma çalışmalarında belirlenen ısıtma rejimi ile sinterlenmiştir.

Numunelerin sinterleme sonrası elde edilen yoğunluk değeri $5,24 \text{ g/cm}^3$ ’ dır. Eğme mukavemeti ve sürtünme direnci testleri yapılmıştır. Dilatometre ile elde edilen izotermal grafikler termal genleşme davranışının ticari ürünlerle benzer geliştiğini göstermiştir. $800-900^\circ\text{C}$ ’ de soğutma sırasında tetragonal-monoklinik dönüşümü nedeni ile genleşme yönünde hareket etmektedir.

Son bölümde monoklinik zirkonya ile elde edilen kısmen kararlılaştırılmış yapıya reaktif alumina ilavesi yapılmıştır. Karışımlar yaş öğütme ile karıştırılmış, kurutma sonrası preslenmiş ve sinterlenmiştir. $\%5-10-15 \text{ Al}_2\text{O}_3$ içeren 1700°C ’ de sinterlenen numuneler için;

- Yoğunluk ve porozite
- Sertlik
- Optik mikroskop incelemesi
- Taramalı elektron mikroskobu incelemesi ve elemental haritalama
- XRD faz analizi
- 3 nokta eğme testi
- Termal şok testi
- Aşınma direnci testleri yapılmıştır.

Sonuç olarak;

- a. Granülleme ile daha iyi akış özellikleri sağlanmış, pres kalıbında düzenli yerleşme ile sinterleme sonrası daha yoğun seramik yapı elde edilmiştir.
- b. Tüm fiziksel ve mekanik özellikler granülleme sonrası gelişmiştir.
- c. Buchi model laboratuvar tipi püskürtmeli kurutucu ile granülleme prosesinde katı oranı $\%60$, bağlayıcı miktarı $\%5$ olarak optimize edilmiştir.
- d. İki grup numune test edilmiştir. Birinci grup MgO ile kısmen kararlılaştırılmış ergimiş zirkonya, ikinci grup monoklinik zirkonya ve kararlılaştırıcı sinter magnezyadan oluşmaktadır.
- e. Granülleme sonra elde edilen yoğunluk değerleri birinci grup için $5,40 \text{ g/cm}^3$, ikinci grup için $5,24 \text{ g/cm}^3$ olarak tespit edilmiştir.
- f. Birinci grup numunelerin sertlik değerleri ikinci gruptan yüksektir.
- g. İkinci grup karışımlara alumina ilavesi ile 1700°C ’ de sinterleme sonrası $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ spinel fazı oluşmuştur. Spinel miktarı artan alumina oranı ile artmıştır.
- h. Artan alumina oranı ile sinterleme sonrası yapıda daha fazla ve daha ince kristalli monoklinik faz ve spinel fazı meydana gelmiştir.
- i. Alumina ilavesi ile tüm fiziksel ve mekanik özellikler referans numuneye göre düşüş göstermiştir.

- j. Alumina ilavesi ile termal şok çevrimleri sonrası eğme mukavemeti artmıştır.
- k. Termal genleşme alumina ilavesiyle sinterleme sırasında spinel oluşumu nedeniyle artmıştır.

IMPROVEMENT OF PARAMETERS FOR PRODUCTION OF REFRACTORY COMPOSITES BASED ON ZIRCONIA

SUMMARY

Refractory materials based on zirconia are used in iron-steel industry particularly thanks to enhanced corrosion resistance. The metering nozzles used in Continuous Casting Machine (CCM) are produced with raw materials based on zirconia. New generation CCM sliding gate system needs MgO stabilized zirconia nozzles with low porosity. In spite this refractory ceramic has a highest corrosion resistance in comparison to all available refractory materials at the interphase steel/slag/ceramic suffers under thermal shock attack. In this study the parameters for the manufacture of refractory based on zirconia were studied and then alternative composite body enriched with alumina was synthesised. The effect of alumina addition and spinel formation on thermo-mechanical properties were discussed.

Zirconia metering nozzles used during continuous casting of steel were also characterized by several tests to make comparison with the results obtained during the experiments. Density which was the most indicative property of nozzle quality changes between 4,60-5.40 g/cm³. Two types of raw materials based on zirconia were studied to synthesize refractory material for metallurgical applications. MgO stabilised fused zirconia and chemically precipitated monoclinic zirconia were supplied and characterized using EDXRF, XRD, SEM, gas pycnometer, laser particle sizer.

MgO stabilised fused zirconia powders were subjected to various tests to determine the suitable powder preparation method. Several mixtures with different coarse/fine ratio were mixed in dry form. Particle size distribution is checked according to Dinger&Funk theory. Coarse/fine ratio was selected as 60:40. 40x40x10mm samples were compacted by laboratory press with 255MPa and sintered in air atmosphere. Density and porosity were tested with water boiling method and the results were compared. Density for Mixture E after dry mixing tests was found to be 4,27 g/cm³ as a highest result. Mixture E was selected for the further tests.

The flow properties were studied with Hall Funnel. The powders with grain size finer than -150 micron did not show free-flow property which is needed to achieve uniform structure after compaction. The effect of granulation on flow and physical properties of ceramic body was studied with further tests. Mixture E was mixed in drum type mixer with addition of liquid binder. A commercial type of PVA preparation was selected as a binder. The quantity of binder was changed between 3% to 5% by weight. The soft and ball shaped granules were dried and screened. +500 micron, +250 micron, +125 micron were collected and compressed into pellets with 28 tonnes. The samples with dimensions of 40x40x10mm were sintered at different temperatures for 5 hours. The results were compared with previous results

for dry mixed Mixture E. Mixture E showed good flow properties after granulation but the granules were soft and the shape was not regular. The density increased to $4,80 \text{ g/cm}^3$ after granulation with drum type mixer. Sintering temperature was selected as 1700°C and decided to be kept same for further tests.

In the next stage process with spray drying was investigated through careful literature review. Buchi Laboratory Type Spray Dryer was used during the granulation tests. The solid composition based on MgO stabilised fused zirconia was prepared with -300 micron and 3-5 micron. Coarse/fine ratio was 60:40. Wet milling in the zirconia cup with zircon balls decreased the grain size of powder. Change in grain size with milling time was tested. Milling time was optimised as 4 hours. Grain size distribution of powder was measured with laser particle sizer. D50 of milled powder was found to be 2,78 micron. The suspension for spray drying was prepared after wet milling. PVA and ammonium salt of polyacrylic acid were selected as a binder and dispersant respectively. A very strict mixing procedure was carried out. pH and zeta potential of suspension were measured.

The solid/liquid ratio and binder content were determined according to resulting granule properties. The structure and flow properties of granules were characterized with laser particle sizer, tapping and flow tests. The granulation increased with increasing binder content and solid content. Processing conditions for spray drying like pumping ratio, air flow rate, temperature were clarified according to granule properties. d50: 7,5 micron and d90: 28,9 micron were measured for the resulting granules. "Angle of repose" was calculated with "Hall Funnel" and powder flow was classified as "good". The granule shape was identified by using SEM. Poured density was found to be $1,16 \text{ g/cm}^3$. These powders were then uniaxially compressed into sample shape with sizes $50 \times 10 \times 10 \text{ mm}$ with a pressure of 255 MPa. The resulting pellets were subjected to sintering in air at 1700°C for 5 hours. Density was achieved as $5,40 \text{ g/cm}^3$ and open porosity was found to be 0,16%. Hardness were measured to be 1237 kg/mm^2 by Vickers indentation test. The parameters for the spray dry processing were decided to be kept same during the tests with monoclinic zirconia.

The phase stabilization of zirconia was studied during the tests in the next stage. The process conditions for in-situ stabilization during sintering was investigated. Sintered magnesia from Kütahya Manyezit İşletmeleri A.Ş. (KÜMAŞ A.Ş.) was used as a stabilising agent. The compositions based on chemically precipitated monoclinic zirconia were prepared with a MgO content between 7 and 11% mol. XRD examination was made to understand phase transformation according to MgO content. The samples were pressed after wet milling and sintered at 1700°C for 5 hours. The hardness test was also applied after sintering in order to determine change in hardness with phase distribution. 9% mol MgO was found to be optimum to achieve similar phase distribution with commercial product. The microstructural features and the phase composition were examined using SEM and XRD. Sintered cubic crystals with size of 25-30 microns were produced. Surrounding and covering fine monoclinic and tetragonal crystals were identified.

The powder based on monoclinic zirconia with a size of 15 micron and dead burnt sintered magnesia (9% mol) with a size of -63 micron was mixed by wet milling for 4 hours as applied during the tests with MgO stabilized zirconia raw materials. D50 of milled powder was measured to be 2,83 micron with laser particle sizer. The suspension for spray drying was prepared as before carefully. The bulk density of granules was measured as $1,40 \text{ g/cm}^3$. The samples were shaped with granules based

on monoclinic zirconia with addition of MgO. Sintering temperature was kept same as before but the procedure was changed. Ageing stage at 1100°C for 4 hours was applied during cooling for transformation of tetragonal to monoclinic. The density after sintering including stabilising process was measured to be 5,24 g/cm³. Bending strength was measured with three point bending test. Abrasion resistance was measured with alumina balls. The results were compared with the data for samples based on PSZ with MgO. Both of the results were lower than that of samples prepared with MgO stabilized zirconia. Thermal expansion behaviour was similar with commercial product that was showing expansion at 800-900°C during cooling due to tetragonal-monoclinic transformation.

In the last stage the effect of reactive alumina addition on the thermo-mechanical properties of monoclinic zirconia during the sintering and in-situ stabilization with dead burnt magnesia was studied. The composition of monoclinic zirconia and MgO was prepared with 5, 10, 15% alumina addition by weight respectively. MgO content was kept unchanged. The powder with PVA as a binder was mixed and reduced in size by wet milling. Milling procedure was kept same in order not to change grain size then the powder was shaped by press with the same procedure as before. The samples were then sintered at 1700°C with the same procedure applied before for in-situ stabilization. After sintering;

- Density and apparent porosity
- Hardness
- Optical microscope
- SEM (with EDS analysis) and mapping
- XRD
- Bending strength
- Thermal shock resistance
- Abrasion resistance

As a conclusion;

Granulation improved flow properties of powder to achieve uniform filling resulting with high density ceramic structure after sintering.

All physical and mechanical properties improved after granulation.

The process with Buchi Laboratory Spray Dryer was optimised with %60 solid content. Binder ratio was determined as 5% by wt.

Two group of samples were tested. First group was based on MgO stabilized zirconia. Second group samples were prepared with monoclinic zirconia with stabilising agent (sintered MgO).

The density of samples shaped with press after granulation with spray dryer was found 5,40 g/cm³ and 5,24 g/cm³ for first group and second group respectively.

The hardness of samples based MgO-PSZ was higher than that of based on monoclinic zirconia with sintered magnesia.

MgO.Al₂O₃ spinel phase formed during sintering at 1700°C with addition of alumina. The content of spinel phase increased with increasing alumina ratio by weight.

Monoclinic zirconia and spinel with small crystal size increased after sintering with increasing alumina content.

All physical and mechanical values due to addition of alumina decreased in comparison to reference sample without alumina

The bending strength increased after thermal shock cycles with alumina addition.

Thermal expansion increased due to spinel formation during sintering.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Zirkonya ile ilgili bilimsel ve teknolojik çalışmalar 1981 den başlayarak birçok uluslararası konferansda sunulmuştur (Heuer and Hobbs 1981, Claussen 1984, Somiya 1988, Heuer 1989, Badwall 1993). R.Stevens tarafından 1986' da yayınlanan rapor ile zirkonyanın tüm fazları tanımlanmıştır. Bu rapor aynı zamanda zirkonyanın üretim proseslerini, toz zirkonya ile ilgili proses adımlarını ve seramik, pigment, refrakter endüstrisindeki uygulamalarını anlatmaktadır [1].

Saf zirkonya, oda sıcaklığı ve basıncı altında monoklinik (m) fazındadır. Artan sıcaklıkla, sırasıyla, tetragonal (t) ve kübik (k) fazlarına dönüşür. Tetragonal dönüşüm takriben 1170°C' de gerçekleşir. 2370°C' den başlayarak meydana gelen kübik faz için ergime sıcaklığı 2716°C' dir. Bu polimorfik dönüşümler tersinirdir. Soğuma sırasındaki dönüşümler hacimsel değişimlere neden olur. Soğuma esnasında kübikten tetragonal faza dönüşüm esnasında takriben %2,3, tetragonaldan monoklinik faza dönüşüm esnasında ise takriben %4,5 oranında genleşir [2].

Polimorfik dönüşümler sırasında hacimsel değişikliğe uğradığı için düşük termal şok direncine sahip olan zirkonyanın, bu özelliği nedeniyle yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanımı sınırlıdır. Termal şok özelliğini iyileştirmek ve zirkonya esaslı seramiklerin tokluğunu arttırmak amacıyla; zirkonyanın oda sıcaklığında kübik fazının kararlı olması sağlanır. Bu işleme zirkonyanın stabilizasyonu adı verilir [3].

Zirkonyayı tüm potansiyeli ile kullanabilmek için özellikleri kübik yapıyı kararlı hale getirecek oksitlerin ilavesi ile modifiye edilmiştir. Kararlılaştırmak için ilave edilen oksit miktarına göre yarı kararlı veya tam kararlı zirkonya yapısına ulaşmak mümkündür. Kararlılaştırma amaçlı ilave edilen oksitlerden özellikle MgO, CaO, Y₂O₃ ile zirkonya esaslı özellikleri geliştirilmiş seramiklerin üretilmesi mümkün olmuştur [3].

Ergime sıcaklığının ve termal şok direncinin yüksek olması, korozyon ve aşınmaya karşı dayanıklı olması, asidik-kimyasal maddelere, cürufa ve cama karşı direncinin yüksek olması, demir esaslı malzemelere yakın olan termal genleşme katsayısı gibi

özellikleri zirkonyayı refrakter uygulamalarında yaygın olarak kullanılan bir yüksek sıcaklık malzemesi haline getirmektedir [4].

Zirkonya esaslı refrakterler diğer refrakter malzemelere oranla daha düşük termal iletkenliğe sahiptir, bu nedenle yüksek sıcaklıkta iyi bir izolasyon refrakter malzemesi olarak da kullanılabilmektedirler [5].

Demir-çelik endüstrisinde, sürekli döküm prosesi boyunca, işlenen sıvı çeliği kütük olarak şekillendirmek üzere tandişden kalıplara yönlendiren sürgü sistemlerinde zirkonya esaslı refrakter nozullar kullanılmaktadır. Ayrıca sıvı çelik transfer potalarından çeliği tandişe tabandan boşaltmak için kullanılan sürgü plakalarında da benzer refrakter yapılar kullanılabilmektedir.

Bu çalışmada amaç zirkonya esaslı refrakter kompozitlerin üretim parametrelerini geliştirmektir. Kararlılaştırma amacıyla yerli kaynaklardan elde edilecek hammaddenin kullanımı hedeflenmiştir. İlk incelemeleri takiben deneylerde kullanılacak hammadde seçimleri gerçekleştirilmiştir. Hammadde karakterizasyonu sonrası, toz özellikleri incelenerek, şekillendirme öncesi toz hazırlama proses adımları çalışılmıştır.

Hammadde olarak MgO ile stabilize edilmiş zirkonya ve monoklinik zirkonya tozları ayrı ayrı çalışılmıştır. İlk bölümde MgO ile stabilize edilmiş tozlar ile karıştırma, granülleme teknikleri ve püskürtmeli kurutucu ile preslemeye hazır toz hazırlama çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma sonunda tane boyut dağılımı ve püskürtmeli kurutucu ile granülleme için gerekli proses kriterleri optimize edilmiştir.

İkinci bölümde monoklinik zirkonyaya yurtiçinde üretilmiş olan sinterlenmiş magnezya ilavesi ile yerinde (in-situ) kararlılaştırma çalışılmıştır. MgO miktarı ve ısıtma işlem koşulları belirlendikten sonra, ilk bölümde optimize edilen proses parametreleri ile püskürtmeli kurutucuda granülleme çalışması yapılmıştır. MgO stabilize zirkonya ve monoklinik zirkonya ile çalışılan iki ayrı yapı çeşitli fiziksel ve mekanik testlerle kıyaslanmıştır.

Son bölümde ise yerinde stabilizasyon ile sentezlenen yapıya alumina ilavesi ile termomekanik özelliklerinde ve diğer temel fiziksel özelliklerindeki değişimler çalışılmıştır. Alumina ilavesi ile termal şok direncindeki değişim test edilmiştir. Bu bölümde amaç sentezlenen zirkonya esaslı refrakterin termal şok özelliklerine katkı sağlayabilecek kompozit yapıyı tespit edebilmektir.

2. LİTERATÜR İNCELEMESİ VE TEORİK ALTYAPI

2.1 Zirkonyum Ve Zirkonya

“Zirkonyum” ismi farsça “Zargun” dan gelmekte olup, “altın renkli” anlamındadır. Bu önemli metali Alman Kimyager Martin Heinrich Klaproth, 1789 yılında, Jargon ($ZrSiO_4$) isimli mineral bileşimlerini analiz ederken bulmuştur. Jöns Jacob Berzelius isimli İsveçli kimyager zirkonyumu 1914 yılında saf olarak elde edebilmiştir [6].

2.2 Tanım Ve Mineral Kaynakları

Saf zirkonyum metalini elde etmek, bu bileşimin sürekli benzer kimyasal yapıdaki Hafnium ile birlikte bulunmasından dolayı zordur. Günümüzde, zirkonyum çoğunlukla zirkon ($ZrSiO_4$) ve badeleyit (ZrO_2) minerallerinden Kroll Prosesi ile elde edilmektedir [6].

Zirkon en çok bilinen ve ticari olarak en geniş kullanım alanı bulan minerallerdendir. Önemli kaynaklar Avustralya, Hindistan, Güney Afrika ve Amerika’ da bulunmakta ve refrakter üretiminde doğrudan kullanılabilir [7].

Badeleyit zirkona kıyasla daha az bulunur ve %1 – 1,5 silika ve demiroksit içermektedir. Brezilyada önemli kaynaklar bulunmaktadır. Güney Afrika da ise bakır ve uranyum mineral konsantrasyonlarında yan ürün olarak büyük tonajlarda elde edilebilmektedir. Bu ürün uygun proseslerle neredeyse silika içermeyen %96-99 ZrO_2 saflığında ürüne dönüştürülebilmektedir [7].

Aşağıdaki tabloda zirkon ve zirkonya üretimi için tipik hammadde kaynakları verilmektedir. Avustralya ana üreticidir. [8]

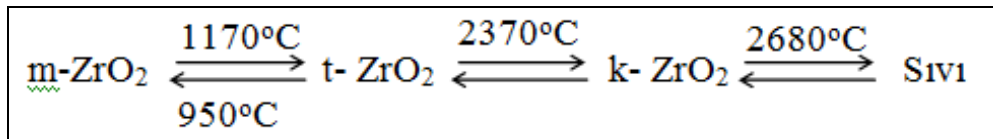
Çizelge 2.1 : Dünyadaki başlıca zirkon kaynakları.

	Zirkon ¹				Badeleyit Brezilya		Badeleyit ³		Güney Afrika	
	Avustralya	Hindistan	Brezilya	ABD	Favas	Zinkite	Zirkon ²	Zirkon ³ Avustralya	Foskor	Purified
SiO ₂	32,60	30,00	31,31	35,00	6,36	18,25	34,2	32,60	1,5	<0,5
ZrO ₂	66,90	66,34	66,31	62,50	82,64	75,35	64,6	66,90	96,0	>99,0
TiO ₂	0,12	0,26	1,20	1,75	0,58	1,50	0,32	0,12	1,0	<0,3
Al ₂ O ₃	0,43	0,90	0,60	0,12	1,29	3,00	0,25	0,43		
Fe ₂ O ₃	0,04	0,11	0,11	0,10	5,43	3,19	0,28		1,0	<0,05
CaO	Traces	0,14	-	0,10	-	-		Traces		
MgO	0,03	0,22	-	0,05	-	-		0,03		
P ₂ O ₅	0,007	0,13	0,22	0,26	0,75	-				
Kız.Kay.	-	-	0,18	-	2,41	1,17				

1: Yoshikadan (1959) sonra 2:Suzuki (1998) den sonra 3:Stevens (1986) dan sonra

2.3 Zirkonya Yapısı ve Özellikleri

Zirkonya üç adet polimorfik yapı gösterir. Bunlar monoklinik, tetragonal ve kübik fazlarıdır. Ayrıca yüksek basınç altında ortorombik fazı ortaya çıkmaktadır. Sıcaklığa bağlı dönüşüm tersinirdir. Bu durum aşağıdaki şekilde özetlenmiştir [9].



Şekil 2.1 : Zirkonyanın polimorfik dönüşümleri.

2.3.1 Monoklinik zirkonya

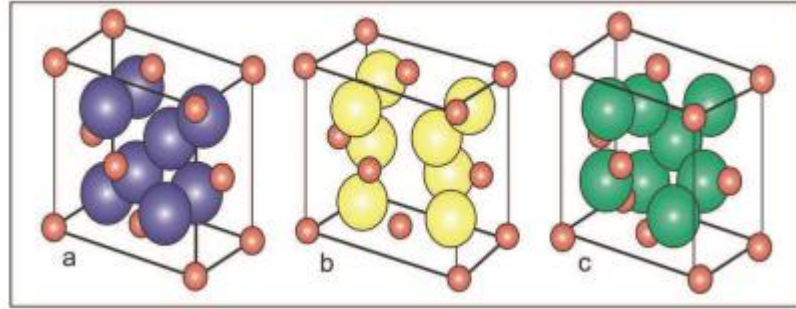
Zirkonyanın doğal formu olan badeleyit takriben %2 HfO₂ içerir. Yapısal ve kimyasal olarak zirkonyaya benzediğinden bunun etkisi azdır. 1170°C nin altındaki sıcaklıklarda kararlıdır. Isıtma sırasında monoklinikden tetragonal faza dönüşüm 1050°C’ de başlar. 1050-1200°C arasında dönüşüm tamamlanır [10].

2.3.2 Tetragonal zirkonya

Tetragonal faz, monoklinik ile kübik faz arasında orta sıcaklık bölgesinde kararlıdır. Saf tetragonal zirkonyum dioksit soğutma sırasında 950°C de kendiliğinden monoklinik faza dönüşür. 950°C sıcaklık bu konuda kesin bir bilgi değildir, ancak dönüşüm bu sıcaklıkta başlar. 200°C lik bir sıcaklık aralığında dönüşüm tamamlanır. Dönüşüm sıcaklığı özellikle kristal boyutundan etkilenir. Monoklinikten tetragonale dönüşüm tersinirdir. Bununla birlikte bazı oksit ilaveleri ile düşük sıcaklıklarda kübik faz ile birlikte tetragonal faz da görülebilir. Bu tür malzemeler kısmi stabilize edilmiş zirkonya (KSZ) yapılar olarak bilinir [11].

2.3.3 Kübik zirkonya

Bu yapı saf olmayan ZrO_2 yapı içerisinde uzun zamandır varlığı bilinen bir fazdır. Kübik faz takriben 2710°C de ergir. Saf halde soğutma sırasında takriben 2377°C de tetragonal faza dönüşür. Bu arada kübik fazın tetragonal faza dönüşümü kristal latise ilave edilen bazı oksitlerle engellenebilir [11]



Şekil 2.2 : Kristal yapı (a) monoklinik (b) tetragonal (c) kübik [12].

2.4 Zirkonya Toz Üretimi

İnce zirkonya tozları üretmeye yönelik en bilinen metodlar literatürde aşağıdaki gibi sıralanmaktadır:

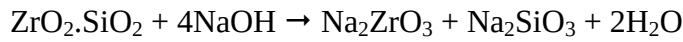
- Klorlama ve ısı parçalanma

Zirkon elektrik ark fırınında karbon ile ergitildiğinde 2000°C de parçalanır. Zirkonun zirkonya ve silikaya ayrışması 1750°C nin üzerinde meydana gelir. Silika uçucu nitelikte olan silikon monoksit indirgenir, silikon monoksit ocak ağzında tekrar okside olur. Zirkonyum daha sonra siyanonitrür formundayken tetraklorür ile

işleme sokularak veya hava ortamında fırınlanarak refrakter için uygun olan zirkonyayı verir.

- Alkali oksit ile parçalanma

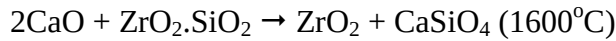
Badeleyitin ve zirkonun sodyum hidroksit ile reaksiyonu ile parçalanması, saf oksit elde etmek için en bilinen kimyasal üretim metodudur. 600°C nin üzerindeki sıcaklıklarda sodyum hidroksit ve zirkon reaksiyona girerek sodyum zirkonat, sodyum zirkonat silikat ve sodyum silikatı oluştururlar. Zirkonun sodyum hidroksite oranı, sıcaklık ve reaksiyon koşulları özellikle atmosferin dikkatli kontrolü aşağıdaki reaksiyon ile meydana gelen dönüşümü neredeyse tam olarak sağlar.



Sodyum silikat içerisindeki su liç işlemi ile uzaklaştırılır. Kalsinasyon ile saf oksit elde edilebilir. Daha fazla saflaştırma için sülfürik asit ile liç işlemi de uygulanabilir.

- Kireç ile yakma

Dolomitin zirkonyaya oranı ile birlikte sıcaklığa bağlı olarak kalsiyum zirkonyum silikat, kalsiyum zirkonat, kalsiyum silikat ürünleri elde edilir.



Kalan ZrO_2 yıkanır ve kurutulur.

- Zirkon elektrik ark ocağı ile 2800°C üzerinde ergitilir.

Bu prosesle ergimiş zirkonya ve silikaya parçalanır. Silika ayrılır ve mikrosilika olarak bacada toplanır, zirkonya ise oda sıcaklığına soğutularak iri taneli malzeme halinde elde edilir [1, 13].

2.5 Zirkonyada Faz Stabilizasyonu Ve Toklaştırma

Zirkonyanın kristal yapı özellikleri Çizelge 2.2' de verilmiştir. Monoklinik düşük sıcaklık fazının hacmi yüksek sıcaklık fazlarından büyüktür. Bu olağan olmayan bir durumdur. Dönüşüm sıcaklığının üstüne çıkıldığında veya altına inildiğinde % 3-5 oranında hacimsel büzülme veya genişleme meydana gelecektir. Eğer refrakter sadece ZrO_2 içeriyorsa, bu genişleme-büzülme hareketleri yapıda gerilmelere ve dolayısıyla çatlaklara neden olacaktır.

Çizelge 2.2 : Zirkonya kristal yapı özellikleri.

	Monoklinik	Tetragonal	Kübik
Kristal Yapı	$a=5,156 \text{ Å}$ $b=5,191 \text{ Å}$ $c=5,304 \text{ Å}$ $\beta=98,9$	$a_t=5,094 \text{ Å}$ $c=5,304 \text{ Å}$	$a_k=5,094 \text{ Å}$
Yoğunluk	$5,830 \text{ g/cm}^3$	$6,1 \text{ g/cm}^3$	$6,090 \text{ g/cm}^3$

Özellikle soğuma sırasında tetragonalden monokliniğe dönüşümde meydana gelen hacimsel değişim teorik olarak hesaplandığında;

Tetragonal birim hücrenin hacmi:

$$V = a^2c = (5,094)^2 (5,304) = 134,63 \text{ Å}^3.$$

Monoklinik hücrenin hacmi

$$V = abc \sin \beta = (5,156) (5,191) (5,304) \sin(98,9) = 140,25 \text{ Å}^3.$$

Tetragonalden monokliniğe dönüşüm sonucu genleşme olduğu görülür.

Hacimdeki yüzde değişim:

$$= (\text{son hacim} - \text{başlangıç hacim})/(\text{başlangıç hacim}) * 100$$

$$= (140,25 - 134,63 \text{ Å}^3)/134,63 \text{ Å}^3 * 100 = 4,00\%$$

Sıcaklığa bağlı polimorfik dönüşümler sırasında malzemeyi kararlı hale getirebilmek için bünyeye uygun oksitler ilave edilir. Stabilize edici oksitlerin seçiminde aşağıdaki 4 kritere dikkat edilmelidir;

- Katyon yarıçapı Zr^{4+} (0,084nm)' ye yakın olmalıdır böylece latis bozuklukları ve kararsız kafes dönüşümleri en aza indirgenir.
- Katyon +2 veya +3 değerlikli olmalı böylece ZrO_2 ye ilave edildiğinde oksijen atom boşlukları oluşturur.
- ZrO_2 nin stabilize edileceği faza göre oksit kristali kübik veya tetragonal olmalı,
- Seçilen oksitin ZrO_2 için çözünürlüğü olmalı [14].

Bu kriterler çerçevesinde ZrO_2 stabilizasyonu için en çok MgO , CaO , Y_2O_3 kullanıldığı görülmektedir. Bu katkılar zirkonya yapısındaki yüksek sıcaklık fazlarının oda sıcaklığına kadar yarı kararlı durumda kalmasını sağlarlar. Böylece anormal termal genleşmeler azalır, zirkonya esaslı malzeme üretimi mümkün hale gelir. Kısmi kararlılaştırılmış zirkonya yapısındaki termal genleşme miktarının şiddeti yapıda kalan monoklinik faz miktarı ile orantılıdır. Tamamen kararlılaştırılmış zirkonya yapıların genleşmesi doğrusal olarak gerçekleşir. Monoklinik faz yoktur veya çok az oranda kalıntı miktarlardan sözedilebilir [15].

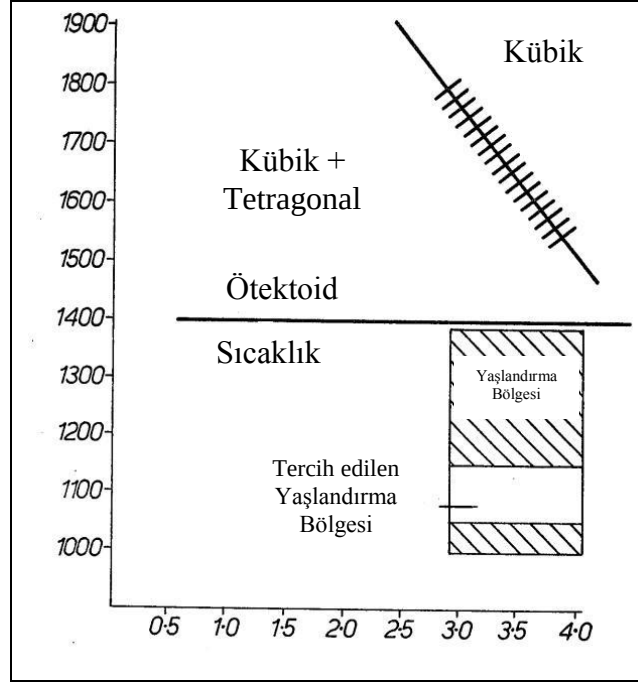
2.5.1 Kısmi stabilize zirkonya (KSZ)

Saf monoklinik zirkonya göreceli olarak daha düşük termal genleşme katsayısına sahiptir. Daha düşük termal genleşme katsayısı, yüksek termal genleşme katsayısı ile kıyaslandığında refrakter malzemede termal şok direncini arttırmaktadır; ancak yukarıda anlatılan faz dönüşümleri nedeniyle düşük termal genleşme özelliğine rağmen monoklinik zirkonyanın ticari olarak kullanımı mümkün olmamaktadır. Tamamen stabilize edilmiş zirkonya ise çok daha yüksek bir termal genleşme katsayısına sahiptir. Optimum termal şok direnci özelliklerini sağlaması ve hasarsız üretilebilirliği mümkün kıldığı için kısmi stabilize zirkonya yapılar tercih edilmektedir [2].

Kısmi stabilizasyon, tamamen stabilize etmek için gerekli konsantrasyonlardan daha düşük konsantrasyonlarda CaO , MgO ve Y_2O_3 gibi dopant katkılarıyla gerçekleştirilmektedir. Bu malzemelerden MgO katkılı olanı, dönüşüm toklaştırması uygulanmış seramikler arasında en tok, mikroyapısal olarak karışık, ticari açıdan önemli ve en çok çalışılan malzemelerdendir. Kısmi stabilize zirkonya genellikle iki veya daha fazla fazın birlikte bulunmasıyla yapılır. Kübik faz ve Tetragonal faz birlikte bulunabilir ve soğuma sırasında tetragonal fazı monoklinik faza dönüşebilir [2,3].

KSZ mikroyapıları için özel bir sinterleme programı gerekmektedir. Kübik katı çözelti tek faz bölgesinde ($>1700^\circ C$) sinterlemeyi takiben, çökelti daha düşük sıcaklıklarda (yaklaşık $1100^\circ C$) iki fazlı tetragonal katı çözelti ve kübik katı çözelti (t+c) bölgesinde çekirdeklendirilir, bu prosese “yaşlandırma” (“ageing”) denir [17,18]. Yaşlandırma sıcaklığı, zamanı ve dönüşümü, çökelti büyümesi ve faz kararlılığının ikisine birden doğrudan etki eder [19].

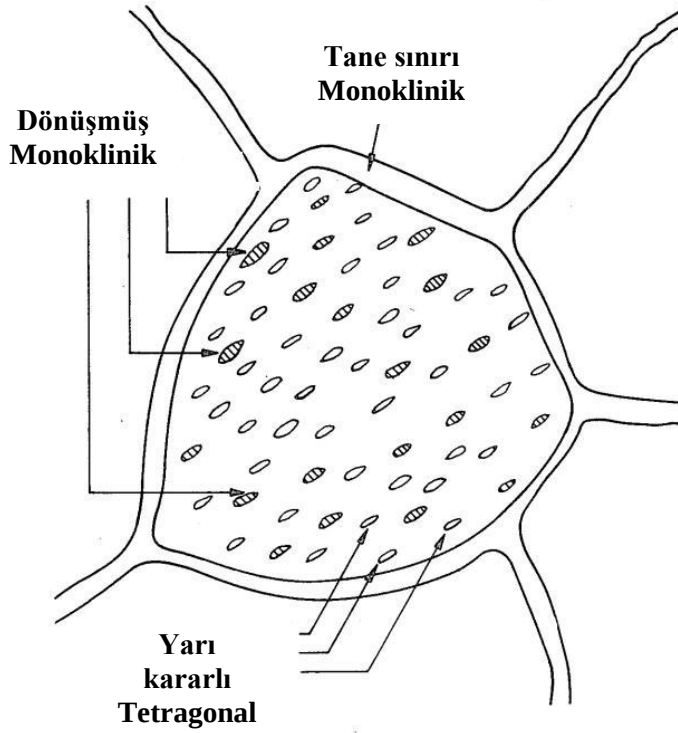
Şekil 2.3’ de MgO KSZ yapıda ısıtılma bölgesi için %MgO (ağırlıkça) ve sıcaklık aralıkları verilmektedir. Tercih edilen bölge %3-4 MgO 1050-1150°C arasındaki çalışma alanıdır [16, 21].



Şekil 2.3 : ZrO₂-MgO faz diyagramında %MgO mol ve sıcaklığa bağlı olarak belirlenmiş yaşlandırma bölgesi [16].

%2,8-4,0 (ağırlıkça) MgO içeren Mg-KSZ nin mikroyapısında kübik tanelerden oluşan matriks yapı üzerinde eliptik şekilli, tetragonal çökeltleri bulunur. Kontrollü bir soğutma ile tetragonal yapının bir kısmı ince kristalli monoklinik yapıya dönüşür. Monoklinik yapı aynı zamanda tane sınırlarına da yerleşir. Tarif edilen yapı Şekil 2.4’ de verilmektedir [16].

KSZ yapı monoklinik faz miktarına göre sınıflandırılabilir. %10-20 (hacimce) monoklinik faz içeren yapıların termal genleşme katsayısı 25-400°C arasında $60-105 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ’ dir. Yüksek tokluk ve kırılma mukavemetine sahiptir. Daha yüksek oranda monoklinik faz içeren (%20-60) MgO stabilize zirkonyada ise termal genleşme katsayısı 25-1000°C arasında $10-65 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ’ dir. İki yapının da termal şok direnci yüksektir [23].



Şekil 2.4 : KSZ temsili mikroyapı resmi [20].

İnce kristalli monoklinik zirkonyanın yapıda oluşacak çatlakların ilermesini zorlaştırdığına inanılmaktadır. Böylece çatlak yayılması mikroyapı boyunca statik olarak ilerler. Termal şok anında direnç artar. Bu durum statik toklaşma mekanizması olarak adlandırılır. Buradaki önemli nokta; monoklinik faz, yapıda çatlak oluşumu öncesi mevcuttur.

Soğuma sırasında monoklinik faza dönüşmemiş olan tetragonal çökeltileri de tokluk verir ama termal şok direncine katkısı yoktur. Hareket eden çatlak ucunda tetragonal-monoklinik dönüşümü ile gerçekleşir. Dönüşüm toklaşması diğer bir ifade ile dinamik toklaşma mekanizması olarak tanımlanır. Bu tip toklaşma mekanizmasında monoklinik faz çatlak ucunda meydana gelir [16].

Yüksek termal şok direnci ve korozyon özelliklerini bünyesinde barındıran zirkonya esaslı refrakterlerden en az %30 monoklinik faz olması önerilmektedir. Daha yüksek oranda monoklinik faz daha iyi termal şok direnci ve korozyon direnci sağlar. Monoklinik faz cüruf içerisindeki SiO_2 ile kararlılığını kaybetmez. Cüruf teması arttıkça çözünür. Yüksek stabilizasyon oranlarında korozyon artar. Cüruf elementleri zirkonya kristallerindeki MgO , cüruftan gelen SiO_2 ile magnezyum silikat yaparak tane sınırlarına yerleşir. Kararlı yapının bu şekilde bozunumu ile martensitik faz dönüşümü ve hacimce genleşme meydana gelir. Hacimce genleşme ile zirkonya

taneleri içerisinde mikroçatlaklar oluşur. Mikroyapı gevşer ve cüruf sızmaları için yeni yollar ve çözünme reaksiyonlarını hızlandıran gözenekli bir yüzey oluşur [23].

Kısmi stabilize zirkonyada mukavemet, ısı değişim, korozyon ve aşınma dirençleri yüksek, buna karşılık ısı genleşme ve ısı iletkenlik özelliği düşüktür. Elektrik iletkenliği ise zayıftır. Çizelge 2.3’de üç farklı stabilize edici katkı için KSZ’ye ait tipik mekanik özellikler verilmiştir.

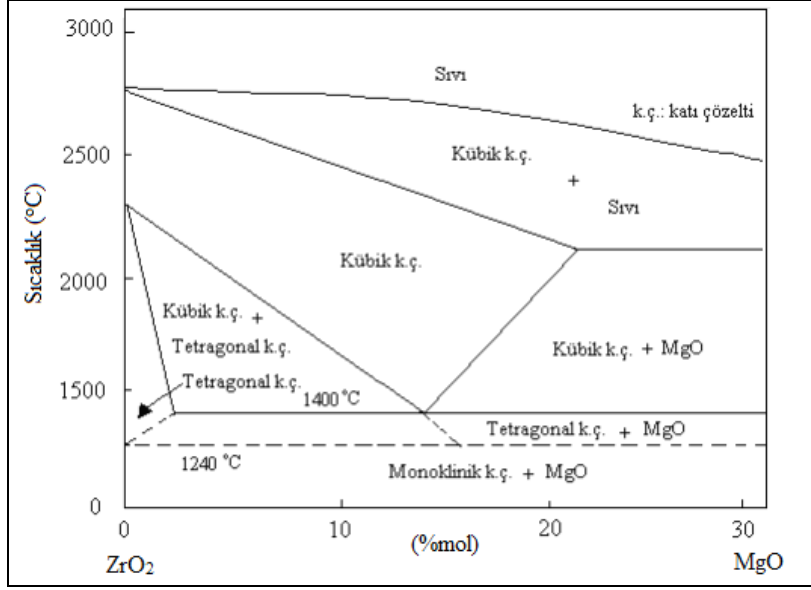
Çizelge 2.3 : Ca-KSZ, Mg-KSZ ve Y-KSZ’nin mekanik özellikleri [24].

Özellikler		Y ₂ O ₃ KSZ ZrO ₂	CaO KSZ ZrO ₂	MgO KSZ ZrO ₂
Katkı Miktarı	Ağ. %	5-10	3-4,5	2,5-3,6
Young Modülü	GPa	180-220	200-220	170-210
Eğilme Mukavemeti	MPa	650-1000	400-650	440-720
Kırılma Tokluğu K_{ic}	MPa.m ^{1/2}	6-8	6-12	6-20
Sertlik	GPa	8-12	14-17	10-14

2.5.1.1 ZrO₂-MgO denge sistemi

Çok fazla deneysel veri olmasına rağmen en fazla kabul edilen ZrO₂-MgO sistemi Grain tarafından önerilen sistemdir. Bu iki fazın ortasında Mg₂Zr₅O₁₂ veya MgZrO₁₃ fazları vardır. Bu sistem bir adet ötektik nokta (sıvı → k-ZrO₂ + MgO) ve iki adet k-ZrO₂ ve t-ZrO₂ nin ayrıştığı ötektoik nokta içerirler [25].

Şekil 2.5’deki faz diyagramda görülebileceği gibi, t-ZrO₂ dönüşüm sıcaklığına kadar m-ZrO₂’da MgO çözünürlüğü ya hiç yoktur ya da çok azdır. MgO’nun, t-ZrO₂ bölgesinde sıcaklığın artmasıyla beraber çözünürlüğü de artar. Çözünürlük sıcaklıkla az miktarda artar ve 1400°C’de % 1,7 mol gibi maksimum değere ulaşır. 1400°C’nin üzerindeki sıcaklıklarda c-ZrO₂ katı çözeltisi kararlı hale gelir. Aynı sıcaklıkta %14 mol (ağ. ≈ %5) MgO içeren bileşimde, bir ötektoid reaksiyon gerçekleşir. 1400°C’nin üzerinde bu ötektoid bileşimde homojen bir florit yapıya sahip c-ZrO₂ katı çözeltisi bulunur ve bileşim aralığı, sıcaklıkla artar [26].



Şekil 2.5 : ZrO_2 'ce zengin ZrO_2 -MgO sistemine ait faz diyagramı [30].

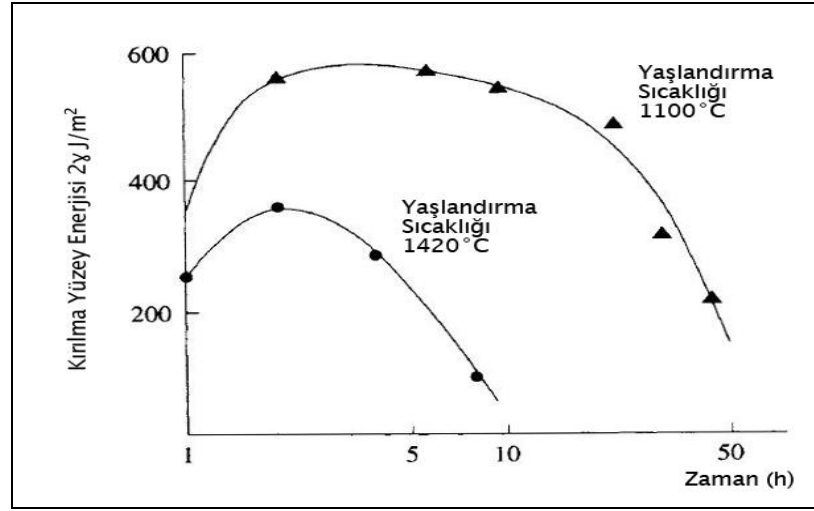
ZrO_2 -MgO sistemlerinde bütün oksit bileşenlerinde kübik katı çözültisi 1400-1240°C aralığında bozuşmaya uğrar ve kaybolur. Bu bölgede; MgO tane içinden çıkarak tane sınırlarına çökme eğilimi gösterirler. Bu durumun seramik malzemenin mekanik özelliklerini sınırlandırdığı gözlemlenmiştir ve bu nedenle 1000-1400°C aralığında çalışılan uygulamalarda bu sistem kullanışlı değildir [27]. Son çalışmalar bu düşünceyle çalışmaktadır; 6,8-7,9% molce MgO ile hazırlanan kompozisyonlarda ve 1100°C'de termal yaşlandırılan numunelerde kompozisyon bozuşmaya uğramayarak daha sert ve termal şok direnci yüksek seramik üretimi sağlanmıştır.

Bu ısı işlem, delta fazı olarak adlandırılan yarı kararlı, orta seviyede düzenli $Mg_2Zr_5O_{12}$ 'nin oluşmasına sebebiyet vermiştir. Tetragonal çökeltilerinin arasındaki dekompoze kübik bölgelerde bulunan denge dışı bir faz olduğu düşünülen rhombohedral simetriye sahip beta $Mg_2Zr_5O_{12}$ düzenli yapısı da bildirilmiştir [28]. Mg-KSZ üretiminde ötektik altında yapılan termal yaşlandırma yapılarak bunun gibi karmaşık fazları oluşmasıyla malzemenin termal şok ve mekanik özelliklerini geliştirilir [3].

Bilinen sinterlenmiş en tok seramiklerden biri olan Mg-KSZ ön pişirme işleminden sonra ötektoid altı yaşlandırma (1100°C) yapılarak üretilmiştir. Ötektoid altı yapılan yaşlandırmanın etkisi dört ana özellikte anlatılabilir. İlk olarak, k- ZrO_2 matris fazının beklenen dekompozisyonu tane sınırlarında ve gözeneklerde meydana gelir. Bu dekompozisyon reaksiyonu, genelde kullanılan yaşlandırma sürelerinde mekanik özelliklerin olumsuz yönde etkilememektedir. Diğer üç proses şu şekilde oluşur;

- çökelti-matriks ara yüzeyinde $Mg_2Zr_5O_{12}$ (δ -fazı) oluşumu,
- çok küçük tetragonal tanelerin, kübik yapıdaki matriksde çökelti içeren tanelerin çökmesi,
- orijinal tetragonal çökeltilerin bazılarının soğuma esnasında dönüşümü.

Yukarıda açıklandığı gibi, mukavemet birkaç ısıtım işlemi ile optimize edilebilir, ancak mukavemete bağlı optimum tokluk ötektoid altı yaşlandırma ile halihazırda ve daha güvenilir şekilde elde edilebilmektedir. Şekil 2.6’ da ötektoid sıcaklığın altında ve üstündeki sıcaklıklarda yapılan yaşlandırma işlemlerinin kırılma yüzey enerjisine etkisi görülmektedir.



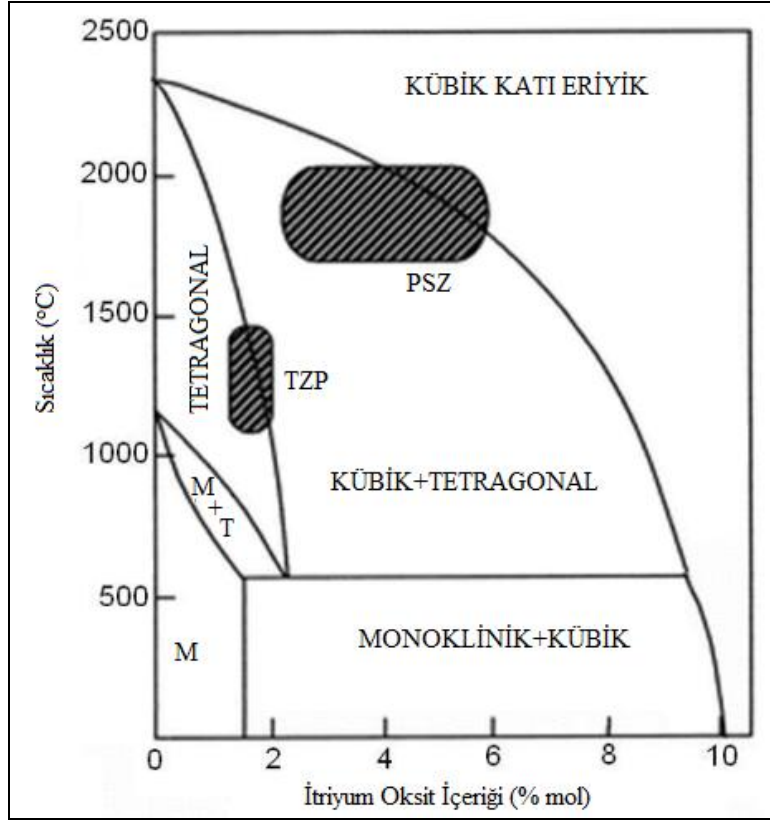
Şekil 2.6 : %9,4 mol Mg-KSZ'nin ötektoid altı ve üstü sıcaklıklarda yapılan yaşlandırma işleminin zaman ve kırılma yüzey enerjilerinin karşılaştırılması [29].

Kırılma yüzey enerjisindeki belirgin artış ayrıca kırılma tokluğundaki artışın da göstergesidir. 1100°C'deki yaşlandırma işleminin bir başka avantajı ise dönüşüm plastikliği göstermesi ve çatlak büyümesinin stabil olmasıdır[29].

2.5.1.2 ZrO_2 - Y_2O_3 denge sistemi

Zirkonyayı stabilize etmekte kullanılan bir diğer stabilize edici oksit ise Y_2O_3 'tür. Şekil 2.7' de görüldüğü gibi ZrO_2 - Y_2O_3 faz diyagramı incelendiğinde, diğer ikili sistemlere nazaran iki temel farkın olduğu görülür. Birincisi, t- ZrO_2 katı çözelti alanının oldukça geniş olmasıdır. %2,5 mol' e kadar Y_2O_3 , 1400–1500°C sıcaklık aralıklarında katı çözeltiye alınabilir ve tamamen t- ZrO_2 'dan oluşan TZP tipi seramik malzeme üretilebilir. İkinci önemli farklılık ise, t-m ötektoid faz dönüşüm sıcaklığının çok düşük olmasıdır ve sistemde KSZ tipi malzemeler ise, %3-6 mol

aralığında Y_2O_3 içeren bileşimlerde $1700^\circ C$ gibi sıcaklıklarda sinterleme ile üretilebilir [31, 32].

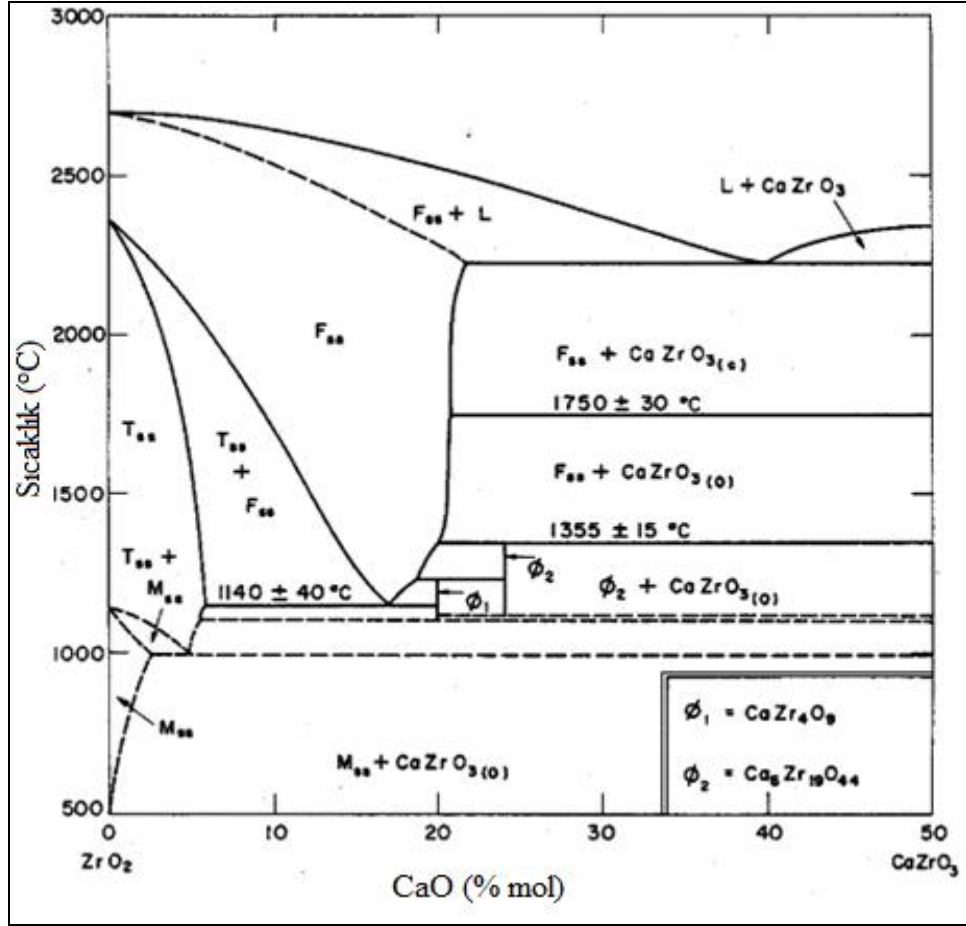


Şekil 2.7 : ZrO_2 'ce zengin ZrO_2 - Y_2O_3 sistemine ait faz diyagramı [33].

Bu sistemlerde MgO ve CaO sistemlerinde olmayan en önemli özellik; yttria içeriğinin artmasıyla tetragonal-monoklinik dönüşüm sıcaklığının düşmesidir. Sıcaklığın artmasıyla monoklinik bölgesinin üstündeki alanda tetragonal alanına ulaşmadan önce dar bir monoklinik+tetragonal bölgesine rastlanmaktadır [3]. Yttria içeriği arttıkça monoklinik+kübik bölgesine rastlanmaktadır ve bu bölgede sıcaklığın artmasıyla kübik+tetragonal bölgesine rastlanmaktadır. Kısmi stabilize zirkonya çalışmaları için bu bölgede %3-6 mol arası itriyum içeriği ile çalışılmaktadır.

2.5.1.3 ZrO_2 -CaO denge sistemi

Zirkonyayı stabilize etmekte kullanılan en yaygın oksitlerden biri CaO'dir. En güncel faz diyagramı Şekil 2.8'de gösterilen diyagramdır [34]. 2000°C'de kübik faz daha önce belirtilenlerden daha geniş bir alan kaplamaktadır [3].



Şekil 2.8 : ZrO₂'ce zengin ZrO₂-CaO sistemine ait faz diyagramı [34].

Üç adet ilgilenilen ana bölge vardır. ≈%6mol CaO altında 2000°C altında tetragonal katı çözeltisi kararlı durumdadır. Soğutma sırasında tetragonal katı çözeltisi+monoklinik katı çözeltisi ikili faz kararlı durumu geçer. Soğutma devam ettikçe monoklinik katı çözeltisi +CaZr₄O₉ fazı kararlı duruma geçer. %6mol-%17 mol CaO arasında ve 1140°C üzerinde tetragonal katı çözeltisi+kübik katı çözeltisi (k.ç.) kararlı durumdadır. Bu bölgede çalışılan malzemelere kısmi stabilize edilmiş zirkonya olarak bilinir. Hızlı soğutma sırasında kübik k.ç. içerisinde yarı kararlı olan tetragonal k.ç.'si monoklinik k.ç.'sine dönüşür. Yavaş soğutma ise tetragolandan monokliniğe martensitik dönüşüm olmasına neden olur [3]. Benzer bir reaksiyonda kübik faz bölgesinde oluşur. Bu bölge tamamen stabilize zirkonya bölgesi olarak da bilinir [3].

2.5.2 Zirkonyada dönüşüm toklaştırılması

İlk kez Garvie, Hannink ve Pascoe günümüzdeki çalışmalara temel oluşturan “Seramik Çelik” adlı makaleleri ile bir çatlağın önündeki gerilme alanı etkisi ile yarı kararlı tetragonal zirkonya tanelerinin monoklinik forma dönmeleri sonucu zirkonyanın, seramiklerin hem mukavemetlerini hem de tokluğunu artırma potansiyeline sahip olduğunu belirtmişlerdir [3].

Dönüşüm toklaştırmasının mekanik özelliklerinin geliştirilmesi üç mekanizma ile açıklanmaktadır. Bunlar;

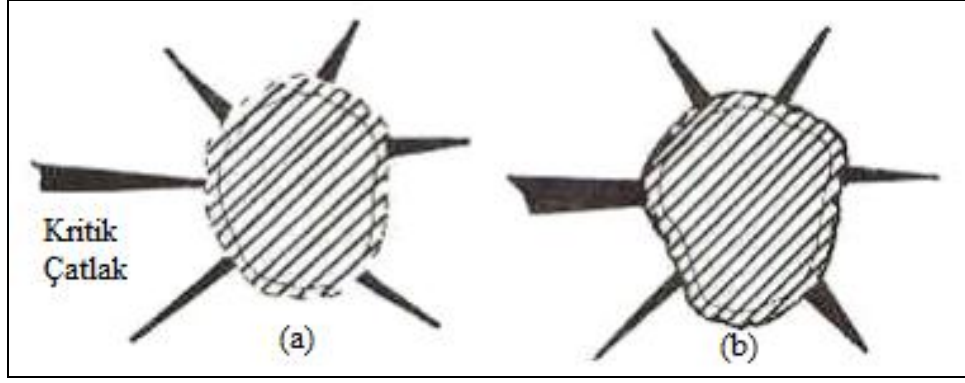
- i. Mikro çatlak oluşumu
- ii. Gerilim artırımıyla dönüşüm toklaştırması
- iii. Baskı gerilim yüzey tabakasıdır.

2.5.2.1 Mikro çatlak oluşumu

Mikro çatlak oluşumu bir seramik matris (kübik zirkonya veya alümina gibi) içinde bulunan zirkonya tanelerinden kaynaklanmaktadır. Soğuma sırasında dönüşüm sıcaklığında tetragonal zirkonya tanelerinin monokliniğe dönmesiyle meydana gelen % 3-5 hacimsel genişleme, dönüşüme uğramış zirkonya taneleri etrafında çatlak oluşumuna yol açmaktadır

Söz konusu mikro çatlaklar yapı içinde ortaya çıkan ve ilerleyen çatlağı saptırarak, enerjisini sönümleyerek seramiklerin tokluklarını arttırmaktadır. Şekil 2.9’ da faz dönüşümü sırasındaki mikroçatlak oluşumu tarif edilmektedir. Maksimum tokluk eldesi için yapı içinde oluşturulacak ZrO_2 hataları optimum seviyede olmalıdır. Aksi takdirde meydana gelecek mikro çatlaklar bir birleriyle etkileşeceğinden tokluk ve kırılma dayanımında azalma gözlenecektir [3].

Bu olayın gerçekleşmesi için zirkonyanın tane boyutunun belli bir değerde olması gerekmektedir. Bu değerin altında ise dönüşüm olmayacak, üstünde ise ani dönüşüme uğrayacaktır. Zirkonyanın kritik tane büyüklüğü, ana fazın bileşimi, zirkonyanın bileşimi (kübik fazı kararlı hale getiren oksitler) gibi parametreler ile yakından ilgilidir. Ayrıca, maksimum tokluk elde etmek için zirkonyanın optimum bir miktarda olması da gerekmektedir [35].



Şekil 2.9 : T-M faz dönüşümü sonucu mikro çatlak oluşumu. (a) çatlağın tane etrafında yayılması ve çatallaşarak sapması (b) tokluk artışı [3].

2.5.2.2 Gerilim artırımıyla (Stress-induced) dönüşüm toklaştırması

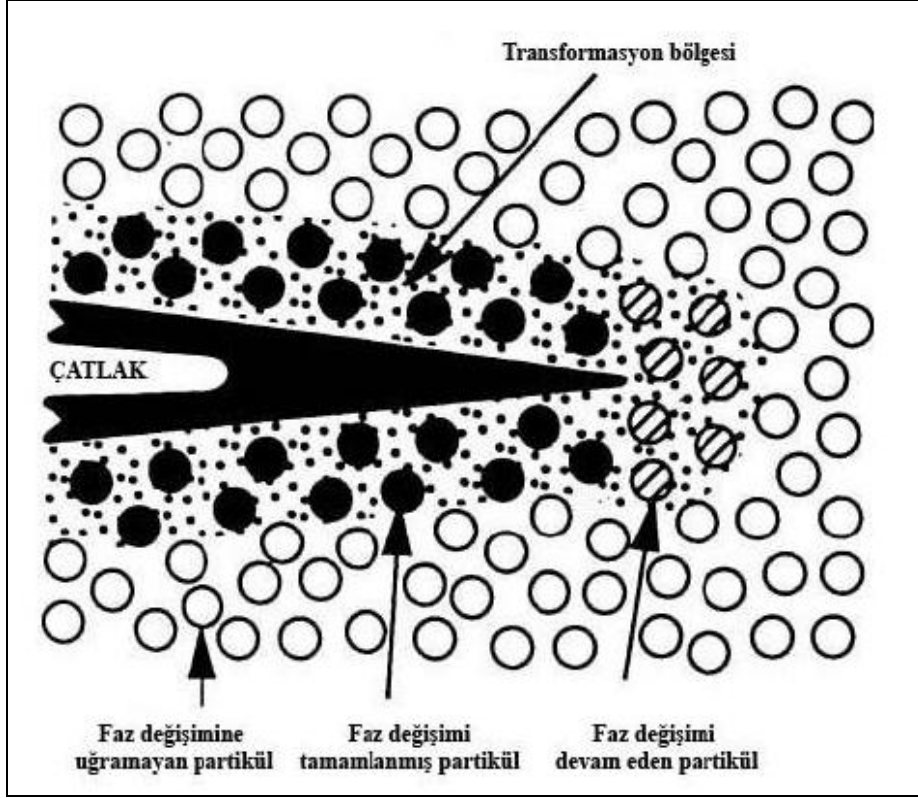
Zirkonya sinterleme sıcaklığından oda sıcaklığına soğurken 1170°C civarında tetragonal - monoklinik faz dönüşümünün olması gerekmektedir. Eğer zirkonya taneleri çok küçükse ($< 0,5\mu\text{m}$) veya taneler üzerinde ana fazdan gelen sınırlayıcı bir baskı mevcut ise zirkonya taneleri dönüşüme uğramadan yarı kararlı tetragonal fazda kalırlar.

Bu yarı kararlı zirkonya tanelerinin monoklinik faza dönüşümü gerilim güdümlü dönüşüm olarak kabul edilmektedir. Eğer gerilim altında bir çatlak oluşturulursa, çatlak etrafında ve özellikle ucunda bir gerilim alanı oluşur. Şekil 2.10' da bu yapı şematik olarak tarif edilmektedir.

Bu gerilimler yarı kararlı tetragonal zirkonya taneleri üzerinde ana faz tarafından uygulanan sınırlayıcı etkiyi kaldırır ve yeterince büyük bir değere ulaşırlarsa zirkonya tanesi üzerinde net bir çekme gerilimi oluşturarak monoklinik yapıya dönüşümü sağlarlar. Bu sırada görülen hacimce genleşme, ana basma gerilimi ile birlikte martensitik reaksiyona neden olur

Bu olay çatlak içerisinde meydana geldiğinden, çatlağın seramik malzeme içerisinde ilerlemesini sağlamak için ilave enerji gerekmekte, bu da malzemenin tokluğunun ve dayanımının artmasına neden olmaktadır.

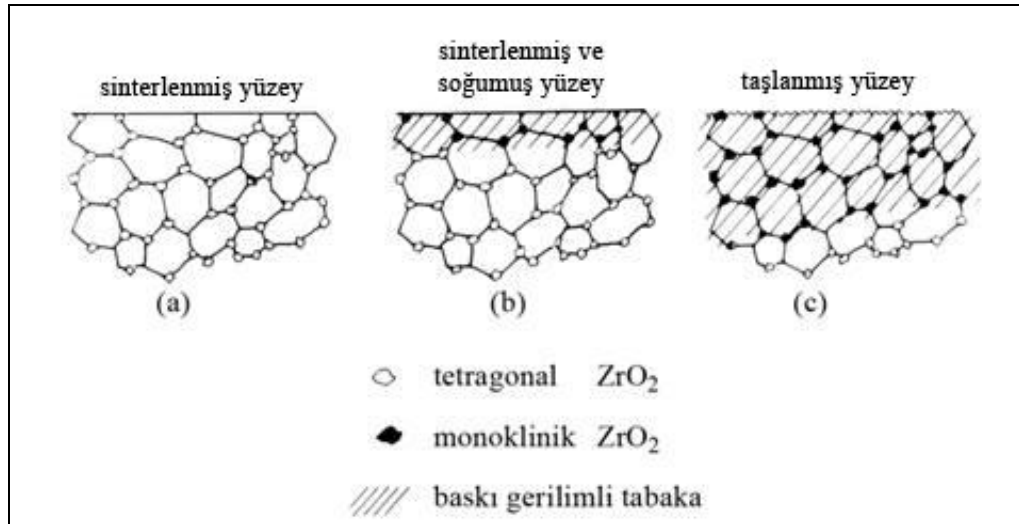
Tetragonal zirkonya'nın gerilim güdümlü dönüşümü içinde tane büyüklüğünün belli bir kritik değerde olması gerekmektedir. Bu kritik büyüklüğünün altında ise dönüşüm olmayacak, üstünde ise hemen dönüşüme uğrayacaktır. Bu, zirkonya'nın kritik tane büyüklüğü, matrisin uyguladığı baskı, zirkonya'nın bileşimi (kübik fazı kararlı hale getiren oksitler gibi) ile yakından ilgilidir [36].



Şekil 2.10 : Gerilim arttırımı ile dönüşüm toklaştırması şematik gösterimi.

2.5.2.3 Baskı gerilimli yüzey tabakası

Zirkonya ile toklaşmış seramiklerin tetragonal $\rightarrow$ monoklinik faz dönüşümünün yarattığı gerilimleri serbest yüzeyde karşılayan hidrostatik bir baskı olmaması yüzeyde baskı gerilimli bir tabakanın oluşmasına yol açmaktadır (şekil 2.11). Yüzey taşlaması işlemi yarı kararlı tetragonal zirkonya tanelerinin monoklinik faza dönüşümünü ilerletmede etkili bir rol oynamaktadır. Çünkü taşlanan yüzeyin altında 10-100 μ m derinlikte baskı gerilimi oluşmakta, bu baskı gerilimi seramikte ana fazın kırılma dayanımını iki katına kadar varan bir dayanım artışı sağlayabilmektedir. Dayanım artışı yüzey tabakası kalınlığına ve dolayısıyla yüzey parlatma işleminin ağırlığına bağlıdır. Maksimum faydanın sağlanabilmesi için baskı gerilimli yüzey tabakası kalınlığı kritik hata boyutundan geniş fakat seramiğin kesitine göre nispeten dar olmalıdır [37].



Şekil 2.11 : Baskı gerilimli yüzey tabakaları a)sinterlenmiş yüzeye yakın zirkonya tanecikleri b)serbest yüzeyin etkisiyle meydana gelen dönüşüm nedeniyle ana fazda oluşan baskı gerilimi c)zorlamalı taşlama ile baskı gerilimli tabakanın kalınlaşması [3].

2.6 Zirkonya Esaslı Refrakterler Ve Uygulamaları

2.6.1 Zirkonya refrakterler

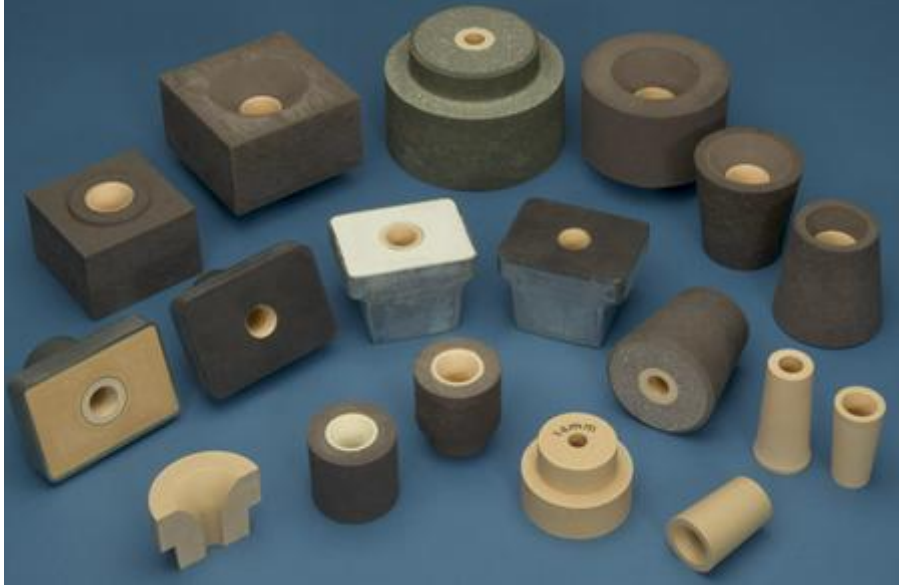
Çizelge 2.4’ de demir-çelik ve demir dışı metal endüstrisinde kullanılan çeşitli zirkonya refrakterlere ait karakteristik özellikler verilmektedir.

Çizelge 2.4 : Zirkonya refrakterlerinin uygulama alanları [38].

	Birim	Zirkon	Zirkon Alümina	Zirkonya
Uygulama alanları		Cam ergitme fırını	Cam ergitme fırını	Sürekli döküm için nozul
Refrakterlik	SK	40<	35<	40<
Yoğunluk	g/cm ³	3,75	3,2	4,9
Görünür Porozite	%	17	19	13
Soğuk Kırılma Mukavemeti	MPa	98,1	78,4	88,2
Yük Altında Refrakterlik	°C	1700	1680	1700
1000 °C’de Termal Genleşme	%	0,4	0,55	0,8
ZrO ₂	%	65,5	19,5	94,5
SiO ₂	%	33,5	10	0,4
Al ₂ O ₃	%	0,5	69	0,1

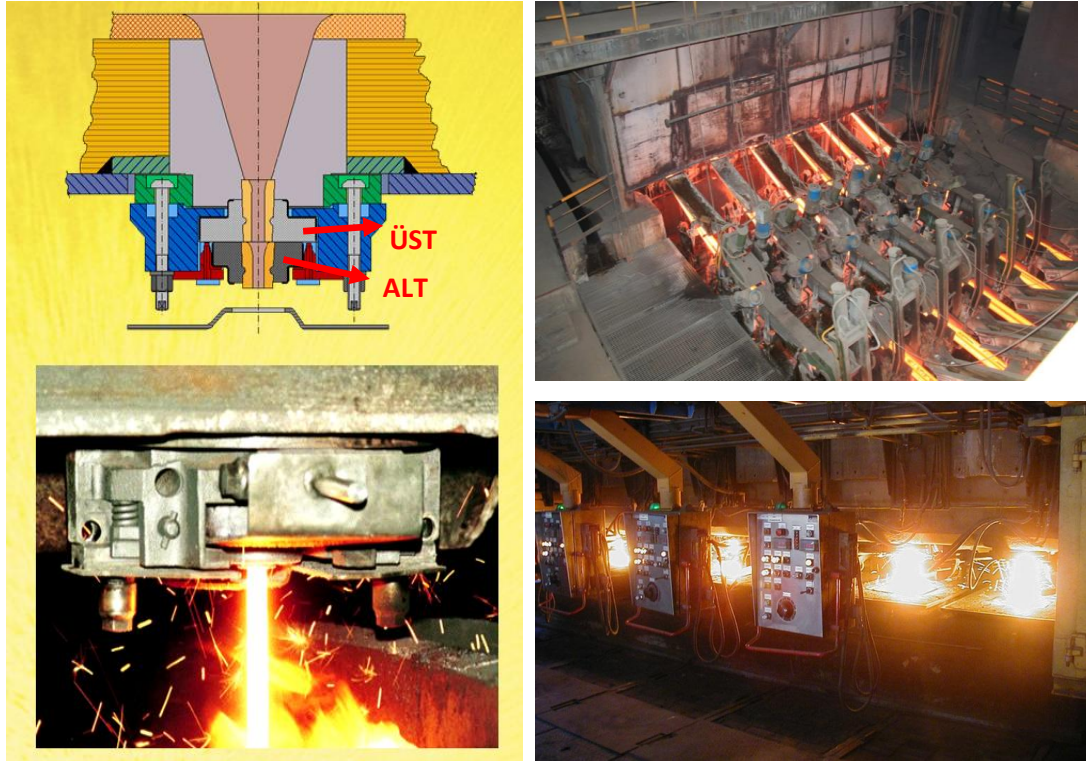
2.6.2 Demir elik üretiminde uygulamalar

Demir elik endüstrisi Türkiye’de giderek büyümekte ve mevcut fabrikaların yaptığı yatırımlar ile sürekli gelişme abasinda olan en önemli ağır sanayi koludur. Refrakter sanayi ise ateşe dayanıklı seramik malzemelerin en fazla tketildiğı bu sektörün yan sanayi olarak hizmet vermektedir. Zirkonya esaslı refrakterler sürekli döküm prosesinde plaka ve nozul üretiminde kullanılmaktadır. elik retiminde sürekli döküm sistemlerinde meydana gelen gelişmeler neticesinde, daha hızlı ve kesintisiz üretime imkan sağlayan tandiş sürgü sistemleri devreye girmiştir. Son 10 senedir birçok demir elik fabrikasında başarıyla kullanılan bu sistemin çalışması sırasında en fazla tüketilen refrakter kalemi sürgü sistemindeki alt ve st plakalardır. Bu rnler ortasında zirkonya esaslı refrakterler bulundurmakta ve elik bu refrakterler vasıtası ile kalıba yönlendirilmektedir. Çeşitli rnek ürünler ve demir-elik üretimindeki yeri sırasıyla şekil 2.12 ve şekil 2.13’ de verilmektedir. Zirkonya esaslı refrakterler yüksek korozyon direnci nedeniyle tercih edilmektedir. Kimyasal kararlılık, korozyon direnci, termal şok direnci en önemli performans kriterleridir [23].



şekil 2.12 : Sürekli döküm sürgü sistemlerinde kullanılan zirkon nozul eşitleri.

Zirkon nozulların kimyasal kararlılığı tane boyut dağılımı, fazların kararlılığı ve bunlarla ilgili proses kriterlerine bağlıdır. Uygun bir tane boyut dağılımı ile birlikte, toz hazırlama, presleme ve sinterleme aşamasındaki parametrelerin doğru seçilmesi gerekmektedir.



Şekil 2.13 : Demir çelik üretim sürekli döküm sürgü sistemi refrakterleri.

Yüksek korozyon direnci ZrO_2 nin karakteridir. Bunun nedeni ZrO_2 nin diğer elementlerle bileşik oluşturma eğiliminin çok zayıf olmasıdır [23].

Tandış sürgü sisteminde kullanılan alt-üst plaka yoğunlukları 4,60-5,40 g/cm³ arasında değişmektedir. Yoğunluk, tane boyutu düştükçe artmaktadır. Bununla birlikte, artan yoğunluk ve azalan gözenek miktarı termal şok direnci bakımından risklidir [23].

Bu çalışma sırasında tandış sürgü sistemlerinde kullanılan zirkon plakalar için uygun zirkonya esaslı ürünlerin üretim parametreleri ortaya çıkarılacak, ortaya çıkan verilerden hareketle malzemenin performansını etkileyen yukarıdaki kriterlerin geliştirilmesine yönelik kompozit malzeme özellikleri çalışılacaktır.

Üst ve alt plaka ömürleri tandış ömürleri ile doğru orantılı olarak değişebilmektedir. Tandış ömürleri üretilen çelik cinsi ve diğer üretim parametrelerine uygun olarak 15 – 60 döküm arasında değişebilmektedir. Alt plakalar 8-10 dökümde bir değişmekte, üst plakalar tandış ömrü boyunca servis vermektedir.

2.6.3 Demir dışı metaller

Yoğun zirkon tuğlalar borosilikat camları üretiminde ergime ve rafinasyon bölgelerinde yoğun olarak kullanılırlar. Yüksek sıcaklıklarda düşük elektriksel iletkenliklerinden dolayı elektrikli borosilikat fırınlarında yoğun zirkon tuğlalar zeminde ve yolluğa yerleştirilirler. Bu özelliklerinden dolayı yoğun zirkon malzemeler elektriksel ısıtma için elektrod tuğlalar olarak da adlandırılabilirler. Poroz zirkon tuğlalar ise yoğun tuğlaların etrafına ve üst taraflarına yerleştirilirler.

Yoğun alumina-zirkon tuğlalar ise kurşunlu camların ergitme fırınlarında ve soda kireç cam ergitme fırınlarının alt kısımlarında kullanılmaktadırlar. Poroz alumina zirkon tuğlalar ise genellikle soda kireç camı üretiminde forehearth bölümünde kullanılmaktadırlar [39].

Cam üretiminde kullanılan zirkon ve zirkonya içeren refrakterlerin avantajları şu şekilde sıralayabiliriz;

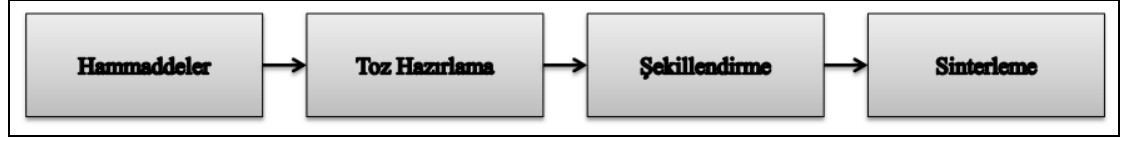
- Zirkonyumun ergiyik silika ve silikatlar içinde çözünürlüğü düşüktür. Bu direncinden dolayı zirkon ve zirkonya içeren refrakterler fırının ergimiş camla temas halinde olan kısımlarında rahatlıkla kullanılmaktadırlar.
- Zirkon ve zirkonya cam içinde çözünde çözündüğünde cama renk vermez. Bu özelliği diğer oksitlere göre en önemli üstünlüklerinden birisidir.
- Zirkon içeren harçlar herhangi bir cam sızması veya metal delmesi sonucunda sıcaklık etkisi ile zirkonun zirkonya + silikaya dönüşümü sırasında oluşan hacim genişmesi sonucu sızan camı emdikleri gibi, ergimiş metal damlalarını da hapsederek fırın tabanı için bir emniyet tabakası oluşturmaktadırlar [40].

Bunun dışında demir dışı metal üretiminde ekstrüzyon kalıplar, öğütücü bilyalar, çeşitli fırın aksesuarlar, potalar vb. zirkonya esaslı ürünlerin uygulama alanları arasında sayılabilir.

2.7 Üretim Parametreleri

2.7.1 Üretim akım şeması

Seramik üretimindeki proses adımları Şekil 2.14 de genel olarak özetlenmiştir.



Şekil 2.14 : Üretim akım şeması.

2.7.2 Toz Hazırlama

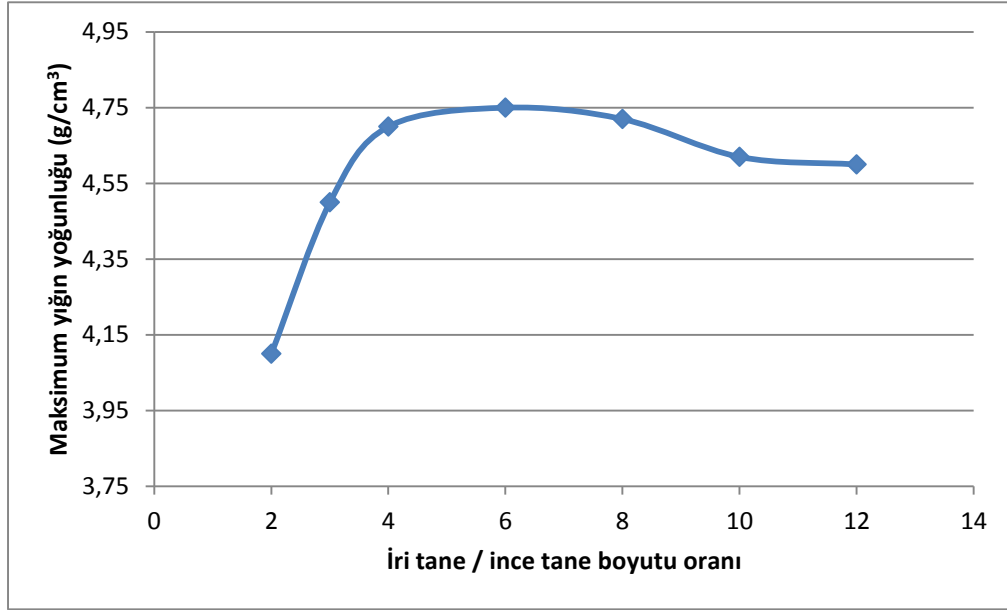
2.7.2.1 Tane boyut dağılımı

Tane boyut dağılımı tozların biraraya getirilebilme veya şekillendirme prosesini belirlediğinden önemlidir. Bir çok durumda tozların birleştirilmesinin amacı maksimum ve düzenli paketlenme sağlamaktır. Bu şekilde sinterlenme sırasındaki yoğunlaşma sırasında en az büzülme ve bakiye poroziteye ulaşılabacaktır. Tek bir tane boyutu ile iyi bir paketlenme sağlanamaz. Optimum paketlenme için farklı tane boyutu aralıklarından oluşan bir dağılıma ihtiyaç vardır [41].

Gerçek seramik taneler genellikle düzensiz bir şekle sahip olup ideal paketlenme şekline uymazlar. Bu tozların sıkıştırma sonrası poroziteleri genellikle %35' den fazla ve bazen de %50 nin üzerindedir. Çok fazla miktarda porozitenin yoğunlaşma sırasında giderilmesi zordur [41].

Toz içerisindeki tanelerin istiflenme karakteri, şekillendirme sonrası malzemenin yaş dayanımını, sinterlenmesini ve sinterleme sonrası özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Literatürde tanelerin istiflenme özellikleri için tozun yığın yoğunluk değerinin hangi kriterlere göre değiştiği çalışılmıştır. Yığın yoğunluk arttıkça tanelerin birbiriyle teması artmakta ve paketlenme gelişmektedir. Brown, atomize metal tozları ile yaptığı deneysel çalışmalar sonunda, ikili boyut sistemlerde maksimum paketlenmenin iri tane/ince tane boyutu oranının 6 olduğu noktada gerçekleştiğini ortaya çıkarmıştır. Mc.Geary de aynı çalışmayı doğrulayarak bu oranın üzerindeki noktalarda çalışmış ve iri tane/ince tane boyutu oranının 6 nın üzerinde olduğunda çok ufak değişiklikler olduğunu tespit etmiştir. Şekil 2.15' de

iri/ince tane boyut oranının maksimum yığın yoğunluk üzerindeki etkisi Brown' un yaptığı deney sonucuna göre verilmektedir [41].



Şekil 2.15 : İri/ince tane oranına göre maks. yığın yoğunluğun (g/cm^3) değişimi.

Yığın yoğunluğunun artması taneler arası teması ve istiflenmeyi arttıracığından akış özelliklerini düşürmesi beklenmektedir [41].

Çoklu tane boyut dağılımı sistemlerinde ise taneler boyutça çok daha geniş bir aralıkta değişmektedir. Optimum bir bileşim sağlanmaya çalışılır. Geniş bir tane boyut dağılımı dar bir dağılıma kıyasla daha yüksek bir paketleme yoğunluğu sağlar. Bununla birlikte tozların şekil faktörü yani düzensiz şekilli taneler beklenenden daha düşük paketleme yoğunluğuna neden olur [41].

Sınırlı tane büyüklüklerinde, dağılım genişledikçe paketlenme yoğunluğu artar. Geniş tane boyut dağılımı ile paketlenme yoğunluğu limit değere yaklaşır. Sonsuz genişlikteki bir tane boyut dağılımı %81-96 arasında değişen bir paketlenme yoğunluğuna ulaşılabilir. Bu değerler ikili ve üçlü modellerde ancak büyük tane boyut (iri/ince) oranları ile kıyaslanabilir [41].

Furnas geniş tane boyut dağılımlarının yüksek paketlenme yoğunlukları sağladığını göstermiş ve yüksek yoğunluk için karıştırma prosesini tarif etmiştir. Bu model Fuller ve Thompson tarafından çalışılan deneysel bulgularla da benzerdir [41].

Tane boyut dağılımının paketlenme yoğunluğu ile uyumunu tarif eden en bilinen bağıntı Andreassen denklemdir.

$$W(D)=A_0+A.D^q \quad (2.1)$$

W: % ağırlıkça D den küçük tane miktarı

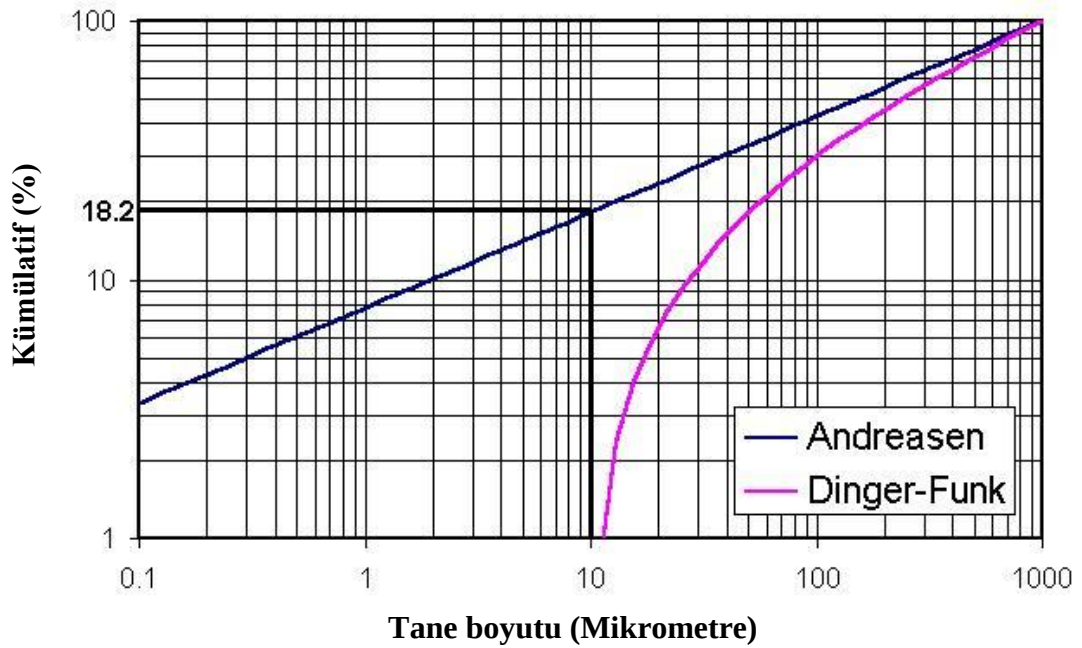
A₀, A, q : deneysel sabitler

Maksimum yığın yoğunluk q değerinin 0,5-0,67 olduğu aralıkta elde edilebilmektedir. Modele göre q değeri 0,33-0,50 arasında iken en yüksek “tap density” elde edilmektedir.

Dinger ve Funk ise Andreassen Denklemini en küçük tane boyutunu ilave ederek geliştirmiştir. Şekil 2.16’ da örnek tane boyut dağılım eğrileri verilmektedir [41].

$$W(D) = D^q - D_s^q / D_L^q - D_s^q \quad (2.2)$$

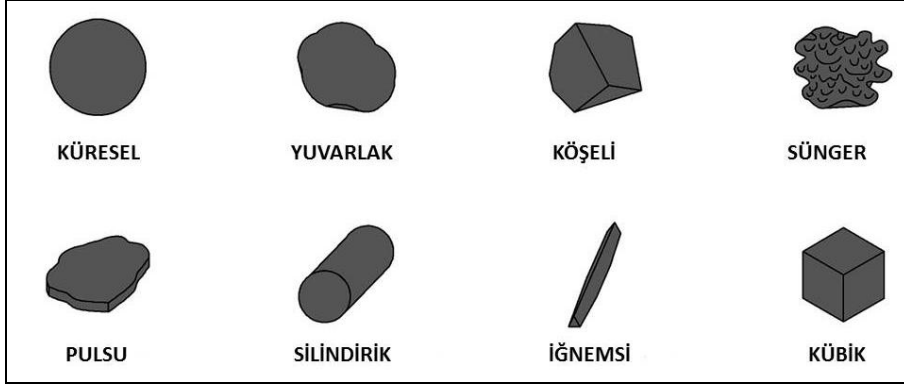
D_s=En küçük tane boyutunun ağırlıkça yüzde miktarı



Şekil 2.16 : Andreassen ve Dinger&Funk tane boyut dağılım modellemeleri.

2.7.2.2 Akış özellikleri

Tanelerin akış özelliklerini tane boyut dağılımı, tane şekli, porozite, özgül ağırlık ve nem gibi faktörlerden etkilenmektedir. Tane şekilleri genellikle Şekil 2.17’ deki gibi tanımlanmaktadır.



Şekil 2.17 : Tane şekilleri.

Küresel taneler akışı kolaylaştırırken, iğnemsi ve köşeli taneler akışı zorlaştırmaktadır. Tane niteliklerinin akış özelliklerine etkisi Çizelge 2.5’ de özetlenmektedir [42].

Çizelge 2.5 : Tane niteliklerinin akış özelliklerine etkisi.

Nitelik	Akış özelliğine etkisi
Tane boyut dağılımı	İnce taneler akıcılığı azaltır.
Morfoloji	Küresel taneler akıcılığı artırır.
Yüzey pürüzlülüğü	Pürüzlü yüzeyler akışı azaltır.
Kimyasal bileşim	Yapışma davranışını etkiler.
Nem	Nem akışı azaltır.

100 mikrondan büyük taneli tozlar genellikle yapışmayan, muhtemelen akıcılık özellikleri iyi ancak preslenebilirlik özellikleri düşüktür. 10 mikrondan küçük taneler ise yapışma özellikleri fazla bununla birlikte preslenebilirliği daha iyi olarak karakterize edilirler. Presleme ile şekillendirme yapılacaksa genellikle pres kalıbına etkin bir şekilde tozu yerleştirebilmek için granülasyon metotları uygulanır. Böylece dar bir tane boyut dağılımında ve küresel tane şekline getirilmiş tozlar kalıp içerisinde serbest akarak düzgün bir şekilde istiflenir [42].

Yukarıda da bahsedildiği gibi kalıp boşluğundaki tozun düzgün dağılması iyi presleme sonuçları için gereklidir. Bunu başarmak için tozun iyi akışkanlığa sahip olması gerekir. Tozun akış özellikleri presleme için en önemli özelliklerden birisidir. Hall hunisi ile akış testi tozların akma yeteneklerinin belirlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. ASTM B212-99 (2006)’ a göre hazırlanan Şekil 2.18’ deki düzenek ile ölçüm yapılır. Prensip olarak sabit ağırlıkta alınan tozların kalibreli bir deliği bulunan huni şeklindeki kaptan yer çekimi etkisinde ne kadar sürede geçtiğinin

ölçüsüdür. $\text{cm}^3/\text{saniye}$ olarak ifade edilir. Toz akış hızı sadece mukayeseli karşılaştırma amacıyla serbest akabilir tozlar için uygulanabilir.



Şekil 2.18 : Hall Hunisi.

Tozlar huniden düz bir zemin üzerine yayıldığında, akış çapı ve yüksekliğine bağlı olarak duruş açısı (angel of repose), $\tan(\alpha) = \text{Yükseklik} / 0,5 (\text{taban})$ formülü ile hesaplanır. Çıkan sonuç Çizelge 2.6' a göre değerlendirilir

Çizelge 2.6 : Akış açısına bağlı olarak akış karakteri.

Akış açısı	Akış karakteri
25-30	Mükemmel
31-35	İyi
36-40	Orta
41-45	Geçer (akış kesilebilir)
46-55	Zayıf (titreşim gerekir)
56-65	Çok zayıf
>66	Çok çok zayıf

2.7.2.3 Tozların fiziksel özellikleri

Aşağıdaki temel toz özellikleri presleme ve sinterleme sonrası elde edilen seramik yapının son ürün özelliklerini doğrudan etkileyen fiziksel niteliklerdir. Buna göre:

- Tozun yığın yoğunluğu
- Akış özelliği
- Sıkıştırılabilirlik

tayini için uygulanabilecek pratik ölçüm metodları mevcuttur. Bununla ilgili olan yaygın test, bir tozun sıkıştırılabilirliğini belirleyen sıkıştırılmış yoğunluktur. Başlangıç olarak belirli bir miktarda toz bilinen hacimdeki bir silindirin içerisine yerleştirilir. Daha sonra mekanik bir cihaz silindire defalarca vurarak yerleşmesini

sağlar. Belirli sayıda vuruş gerçekleştikten sonra, yerleşmiş hacmi orijinal hacim ile kıyaslanır. Sıkıştırılmış yoğunluğun yığın yoğunluğa oranı olan Hausner Oranı ve Carr indeksi yaygın şekilde kullanılan metodlardır. Bununla ilgili tanımlar aşağıda verilmektedir.

Yığın yoğunluğu (bulk density, apparent density): Tozun kütlelerinin hacmi önceden bilinen bir kap içerisinde sıkıştırılmamış halde kapladığı hacme oranıdır.

Sıkıştırılmış yoğunluk (tapped density): Tozun kütlelerinin sıkıştırılmamış halde kapladığı hacme oranıdır.

Hausner Oranı: Tozun sıkıştırılmış yoğunluğunun yığın yoğunluğuna oranıdır. Bu oran 1.25 den küçük ise tozun serbest akış, büyük ise tozun zayıf akış özelliklerini sahip olduğu yorumlanır.

Carr İndeksi: $C = 100 \frac{(\text{Sıkıştırılmış yoğunluk}) - (\text{Yığın yoğunluk})}{(\text{Sıkıştırılmış yoğunluk})}$ formülü ile hesaplanır.

Hausner oranı ve Carr indeksi için sonuç değerlendirme tablosu Çizelge 2.7' de verilmiştir [43].

Çizelge 2.7 : Carr indeksi ve Hausner oranına göre akış karakteri.

Carr İndeksi	Akış karakteri	Hausner oranı
≤ 10	Mükemmel	1.00-1.11
11-15	İyi	1.12-1.18
16-20	Orta	1.19-1.25
21-25	Geçer	1.26-1.34
26-31	Zayıf	1.35-1.45
32-37	Çok zayıf	1.46-1.59
> 38	Çok çok zayıf	> 1.60

2.7.2.4 Öğütme ve karıştırma

Öğütme katı hammaddelerin boyutlarını azaltmak için planlanan işler serisini içermektedir. Hammaddeleri daha küçük parçalar haline getirmek için kırmakla başlar ve çok ince toz oluşumu ile biter. Bu nedenle öğütme sadece basit bir başlangıç işi değildir. Spesifik bitmiş ürün için istenilen uygun tane boyutuna ve ortalama tane çapına üretmeyi amaçlayan karmaşık bir prosestir. Genelde, katının boyutlarını düşürmek için bir çok sebep vardır, bunlar içinde en önemli konu özgül yüzey alanını artırmaktır. Bu yüksek derecede homojenlik ve fırınlama esnasında daha hızlı kimyasal reaksiyon oluşumunu sağlar.

Yaş öğütmenin, kuru öğütmeye kıyasla karışım içerisinde tane boyutlarını daha iyi azalttığı ve daha iyi homojenlik sağladığı söylenebilir. Yaş öğütme ile hammaddeler sulu çözelti içerisinde beraber öğütülerek boyutları azaltılır.

Öğütme hızı aşağıdaki ana faktörlere bağlıdır:

- Değirmen ile ilgili parametreler
- Öğütücü ortam
- Tane özellikleri

Genel olarak bilyalı değirmenler kullanılmaktadır. Bu değirmenler genellikle düşük hızlarda döner ve öğütücü ortam olarak bilyalar kullanılır. Mekanik enerjinin büyük bölümü toz partiküllere potansiyel enerji formunda verilir. Yüksek hızda dönen değirmenler ufak bilyalardan oluşan öğütme ortamı ile çalışır, bu durumda enerjinin büyük bölümü kinetik enerji olarak iletilir. Belli boyutta değirmen için kütle yoğunlukla doğru orantılı olduğundan, öğütme ortamı mümkün olduğunca yüksek yoğunlukta olmalıdır. Genellikle öğütücü ortam seçilirken maliyet sınırlayıcı bir faktördür [44].

Öğütücü bilyaların boyutları önemlidir. Genel olarak ince bilyalar iri bilyalardan daha etkilidir. Belli bir hacim için yarıçapı kübü ile ters orantılı olarak bilya sayısı belirlenir [44].

Öğütme hızı bilyalarla toz malzeme arasındaki temas noktalarının sayısına bağlıdır. Temas noktalarının sayısı ise bilyaların yüzey alanına bağlı olup, bilyaların yarıçapı azaldıkça öğütme hızı artar. Bununla birlikte bilyalar çok küçük seçilemez çünkü toz partikülleri kırabilmek için yeteri kadar mekanik enerji verilmelidir [44].

Öğütme hızı aynı zamanda tozun tane boyutuna bağlıdır. Hız azalan tane boyutu ile düşer. Örneğin birkaç mikronluk tane boyutlarına inildiğinde öğütme zorlaşır. Pratik olarak limit değerler Şekil 2.19’ da tarif edilmektedir. Ayrıca azalan tane boyutu ile aglomerasyon eğilimi de artar. Öğütme hızı aşağıdaki ampirik bağıntı ile tanımlanabilir [44].

$$\text{Öğütme Hızı} = Aa_m^{1/2} \frac{\rho d}{r} \quad (2.3)$$

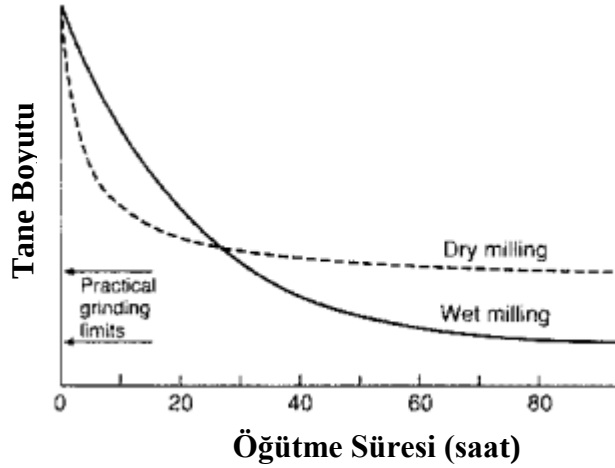
A: Değirmen ve toz ile ilgili sabit

a: değirmen yarıçapı

ρ : bilya yoğunluğu

d: tozun tane boyutu

r: bilya yarıçapı



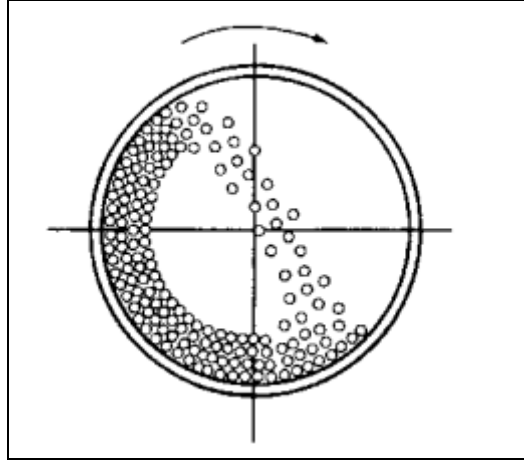
Şekil 2.19 : Yaş ve kuru öğütme süresine bağlı olarak tane boyutunun değişimi.

Kullanılan bilya malzemesinin seçimi de öğütme verimi için önemli bir diğer kriterdir. Çizelge 2.8 de çeşitli bilyaların özellikleri verilmektedir [44].

Çizelge 2.8 : Çeşitli öğütme ortamlarına yoğunluk değerleri.

Öğütücü ortam	Yoğunluk (g/cm ³)
Porselen	2,3
Silisyum nitrid	3,1
Silisyum karbür	3,1
Alumina (<%95)	3,4-3.6
Alumina (>%99)	3,9
MgO stabilize zirkonya	5,5
Y ₂ O ₃ stabilize zirkonya	6,0
Çelik	7,7
Tungsten karbür	14,5

Öğütme prosesinde hedef Şekil 2.20’ de görüldüğü gibi bilyaların tabanda dönen malzemenin üzerine düşmesidir. Bilyalar değirmen astarında dönmemelidir. Yaş öğütmede etkili bir öğütme için örnek bir çalışma şekli değirmen hacminin %50 nin bilyalarla, %40 nın seramik çamur ile doldurulmasıdır. Seramik çamurun katı oranı %25-40 arasındadır [44].



Şekil 2.20 : Değirmen içerisinde bilya hareketinin şematik gösterimi.

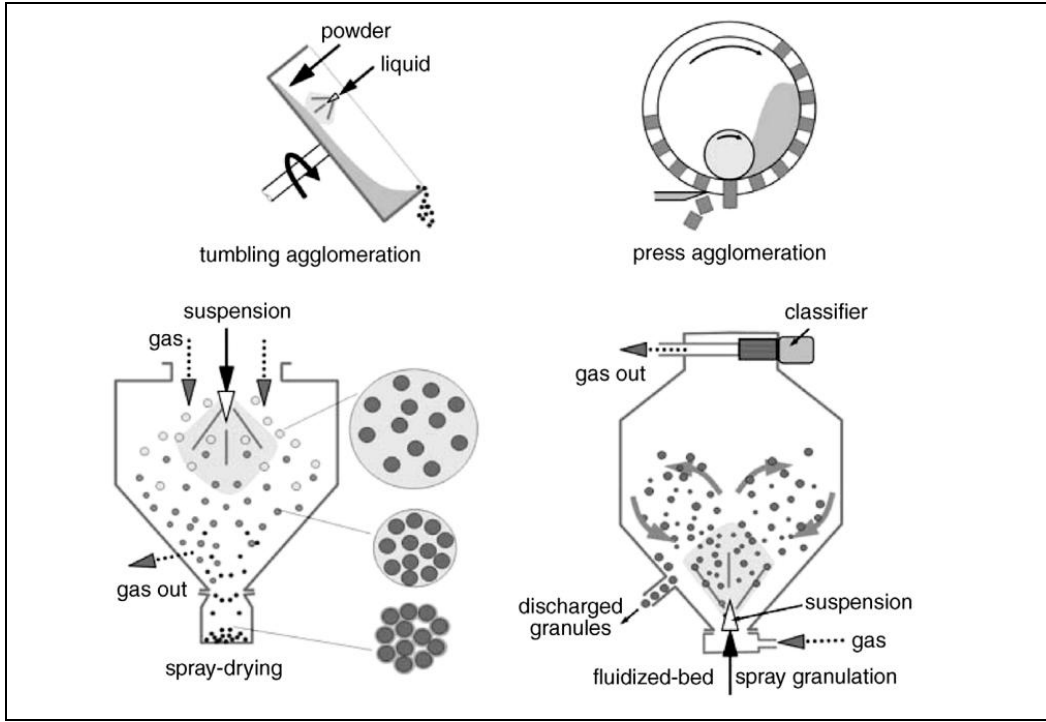
Yaş öğütme tozların kimyasal reaktivitesini de arttırmaktadır. Tanelerin parçalanması sırasında bağların kırılması tane yüzeyinde doymamış boşluklara neden olmaktadır. Bu durum ince taneli yapının artan yüzey alanı ile de birleştiğinde karışmış partiküller arası veya partiküllerle çevresindeki ortam arasındaki reaksiyonları teşvik etmektedir. Bu prensipten hareketle son senelerde yüksek enerjili öğütücülerle yapılan toz proseslerinde mekanik alaşımlamanın en çok çalışılan konuların arasında olduğu görülmektedir [44].

Titreşimli yaş öğütme değirmenleri, titreşimin sağladığı üç boyutlu öğütme prosesi sayesinde enerjiyi daha etkin kullanarak ayrışmayı en aza indirmektedir ve daha homojen bir tane boyut dağılımı sağlanmaktadır [44].

2.7.2.5 Granülleme

Çoğu seramik tozlar mikron veya mikronaltı boyutlarda olup, yapışkan bir karaktere sahiptirler. Bu tür tozlar kontrollü aglomerasyon (granülleme) yöntemleri ile boyutça büyütülerek serbest akış özelliğine kavuşturulabilmektedir. İdealde granülleme sonucunda birincil tanelerin homojen olarak paketlenmesi, tanımlanmış gözenek ve aglomer boyut dağılımına sahip küresel taneler elde edilmelidir. Uygun granül boyutları 20-200 mikron arasında değişmektedir. Presleme için gerekli katkıları granül yapısına granülleme işlemi sırasında entegre olmaktadır. Preslemeye hazır (ready-to-press) granüller akıcılık sağlayarak, aynı anda tozmayı engellemektedir. Böylece ince tozların pres koçları ile kalıp arasındaki derzlerle girerek pres parçaları yüzeyinde hasarlı aşınmalara neden olmasını engellemektedir. Granüllerin önemli bir karakteristik özelliği paketlenme davranışlarıdır. Kalıbın doldurulması sırasında tekrarlanabilir ve yeterli derecede yüksek paketlenme yoğunluğu gerekmektedir.

Böylece takip eden presleme sonrasındaki hatalar engellenebilmektedir. En çok kullanılan granülleme metodları Şekil 2.21’ de görülmektedir [45].

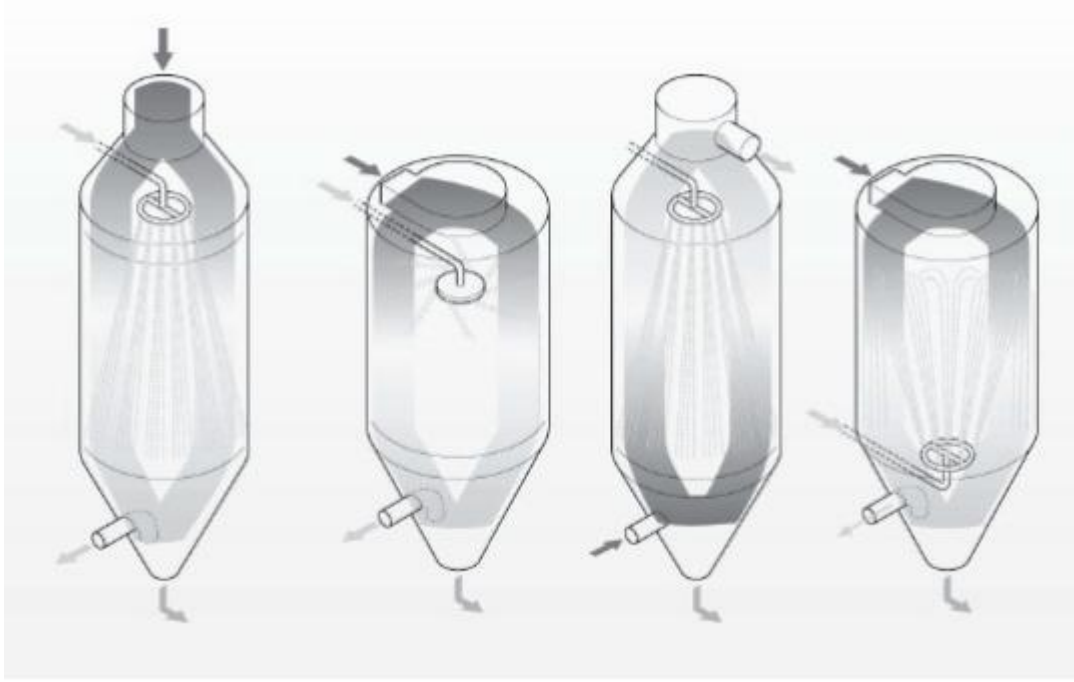


Şekil 2.21 : Granülleme teknikleri.

2.7.2.6 Püskürtmeli kurutucu “Spray Dryer”

Püskürtmeli kurutucularda, çamur içindeki suyun buharlaşması için gereken ısı, yanma gazları veya ısıtılmış hava formunda verilir ve ısı, su damlacıkları ile temas ederek konveksiyon yoluyla buharlaşma sağlamaktadır. Bu seramik endüstrisinde genellikle kullanılan püskürtmeli kurutucu tipidir. Sistemin kalbi olan püskürtme cihazı, dönen (rotary-türbin) veya sabitlenmiş nozul tiplerini içermektedir. Çözeltinin atomizasyonu kinetik enerji veya akışkanının basıncı ile sağlanmaktadır. Çözelti atomizasyon sistemi veya ısı akış yolu ile tanımlanan (yukarı veya aşağıya) farklı tipte püskürtmeli kurutucular vardır [46]. Şekil 2.22’ de dört farklı tipte püskürtmeli kurutucu görülmektedir. Buna göre;

- akışın aşağıya olduğu, atomizasyonun püskürtücü nozul sağlandığı tip
- akışın aşağıya olduğu, atomizasyonun türbinlerle sağlandığı tip
- atomizasyon püskürtücü nozullarla aşağıya doğru, havanın yukarı doğru olduğu tip
- atomizasyon püskürtücü nozullarla yukarı doğru, havanın aşağı doğru olduğu tip



Şekil 2.22 : Püskürtmeli kurutucu tipleri.

Seramik üretim tesisleri genellikle çözeltiyi atomize etmek için basınçlı santrifüj püskürtücü nozul sistemini kullanmaktadır. Nozul tipli atomizasyon sistemi iri tane boyutu dağılımı kontrolü ve tekrarlanabilirlik avantajlarını sağlamaktadır.

Şekil 2.23’de nozul tipli atomizasyonlu püskürtmeli kurutucuyu ve temel cihazların pozisyonlarını göstermektedir.

1. Çamur besleme pompaları
2. Filtreler
3. Nozzle tutucu halka
4. Kurutma kulesi
5. Toz çıkış valfi
6. Seperatör siklonları
7. Basınçlandırma
8. Yanıcı
9. Sıcak hava borusu
10. Halka biçiminde sıcak hava dağıtıcısı
11. Santrifüjlü vantilatör

13. Baca



Tozlar momentlerini kaybedip tekrar aşağıya doğru düştüklerinde, haznenin konik kısmında aynı yönlü akışın olduğu son kurutma evresi başlamaktadır. Kinetik enerji nozzle çıkış hızını yaklaşık 30m/sec olacak şekilde veren bir çift piston pompası (20-30 atm çalışan) ile sağlanmaktadır. Bu düşük viskoziteli çamurların üstesinden gelecek kadar yeterlidir ve çamuru damlacıklar haline getirerek ve yukarı doğru püskürtmektedir.

Konik şekilli yukarı püskürtme; düz bir çizgi halinde değil, farklı şekil ve boyuttaki spiraller ve püskürtme memeleri kullanılarak yukarı doğru spiral şeklinde gerçekleşmektedir.

Kurutma prosesinin basit bir tanımlaması Şekil 2.23 kullanılarak açıklanabilir: çamur sabit basınçta pompa yardımıyla beslenir (1), filtrelerden geçer (2) ve kule içindeki (4) dağıtıcı ringe ulaşır (3). Atomize olan çamur doğal gaz veya LPG hava-akışlı yanıcılar (8) ve fan (7) tarafından üretilen sıcak hava girdabına çarpar. Hava kulenin üst kısmına ısı yalıtımlı çelik baca (9) yardımıyla iletilir ve dönme hareketi halka şeklindeki dağıtıcıyla yapılır (10). Kurutulmuş tozlar çıkış valfinden (5) konveyör bant üzerine boşaltılır. Havada asılı kalan artık ince tozlar fan tarafından (11) çekilir, siklonlar (6) ve yağ toz seperatörü (12) tarafından toplanır. Çıkış havası baca tarafından (13) dışarı atılır [46].

Bu proses sırasında nozuldan atomize edilmiş damlacık sıcak havaya doğru hareket ederken ilk önce şiddetli bir yüzeysel buharlaşma meydana gelmektedir. Daha sonra tanecik üzerinde oluşan dış film tabakası sertleşmektedir. Aynı anda damlacığın içinde bulunan katı tanelerin birbirine yaklaşması ile damlacık küçülmektedir.

Sıvının damlacık içerisinden dışarıya doğru hareketi esnasında katı taneler de yüzeye doğru taşınmaktadır. Damlacık içerisindeki buharlaşma hızı, damlacık yüzeyine doğru yayınma hızından fazla ise boşluk oluşur. Damlacık içindeki basınç belli bir sınıra geldiğinde granül yüzeyindeki delik ve gözenekler yardımı ile bu basınç düşmektedir. En son safhada çözücü ve organik bağlayıcı kaybı ile küreselleşen damlacıklar plastikleşir. Plastikleşen damlacık tamamen kuruyana kadar devamlı büzülür. Granüller yumuşak bir kabuk ile elde edilmeye çalışılmalıdır [47].

Bununla birlikte süspansiyonun reolojik özellikleri granüllerin morfolojileri üzerinde etkilidir. Genel eğilim, defloküle süspansiyonlar ile (düşük akma gerilimine sahip) halka şekilli veya içi boş granüller elde edildiği, floküle süspansiyonlar ile katı ve merkezde boşluk kalmayan granüller elde edilebileceği yönündedir [48].

Düşük dayanıma sahip küresel ve yoğun granüller ile seramik preslemede başarılı sonuçlar alındığı kabul edilmektedir. Sıkıştırma sırasında granüllerin kolayca deforme olması ve boşluksuz, homojen bir yapı oluşturma beklenir. Düşük dayanıma sahip küresel ve yoğun granüller ile seramik preslemede başarılı sonuçlar alındığı

varsayılmaktadır. Sıkıştırma sırasında granüllerin kolayca deforme olması ve boşluksuz, homojen bir yapı oluşturması beklenir. [45, 49]

2.7.3 Şekillendirme (Presleme)

Presleme ile toz sıkıştırma, seramik parçaların şekillendirilmesinde en çok kullanılan imalat proses adımıdır. Prosesin etkinliği, en yüksek seviyeye kadar otomizasyonu mümkün kılması en önemli avantajlarıdır. Öte yandan yukarıda da anlatıldığı gibi seramik tozların şekillendirilmesi öncesinde mikron ve mikron altı tanelerin serbest akışlı bir forma dönüştürülmesi gerekmektedir. İnce tanelerin pres-kalıp derzlerinde yaratabileceği hasarlar, seramik bünye içerisinde homojen olmayan yapı nedenli kusurlar, yoğunluk farkları presleme öncesi tozun hazırlanmasını gerektirmektedir. Aksi halde ısıtılma işlemi sırasında düzensiz tane büyümesi ve diğer sinterleme hataları meydana gelmektedir [45].

2.7.4 Sinterleme

Şekillendirilmiş toz karışımının ana bileşeninin, ergime sıcaklığının altında ısıtılması ile tozlar arasında bağ oluşturulması işlemine “sinterleme” adı verilmektedir. Sinterlemenin itici gücü toplam yüzey alanının azaltılması ile sistemin toplam serbest enerjisinin azaltılmasıdır [50].

Sinterlemenin temel amacı; sertlik, mukavemet, yorulma ömrü, elektrik iletkenliği, ısı genleşme veya korozyon direnci gibi parça özelliklerini iyileştirmektir. Bu özelliklerden herbirinin sinterleme derecesine duyarlılığı oldukça farklı olabilmektedir. Ama genellikle yoğunlaşma derecesi ile artmaktadır. [51].

Seramiklerde sinterlemeyi kontrol eden faktörleri aşağıdaki şekilde sıralanmaktadır [52]:

1. Sıcaklık (Sıcaklık arttıkça yayınının (difüzyonun) artmasından dolayı sinterleme hızlanmaktadır.)
2. Toz boyutu (Toplam yüzey alanının ve dolayısıyla yüzey enerjisinin azaltılması sinterlemenin itici gücü olarak bilinmektedir. Bu sebeple yüksek yüzey alanı ve yüksek yüzey enerjisine sahip küçük tozlar daha hızlı sinterlenmektedirler.)

3. Tozların sıkıştırılmasındaki homojenlik (Homojen olarak hazırlanmış kütleler sinterleme zamanını azaltırken daha düşük sıcaklıklarda sinterleşmeye olanak sağlamaktadır.)

4. Zaman (Süre, sinterlemenin etkili bir hızda ve parçanın deforme olmadığı sıcaklık aralığına işaret eder. Sinterleme zamanı, sıcaklığı yükselterek kısaltılabilmektedir. Fakat bu, aşırı tane büyümesine ve sıvı oluşumuna neden olmaktadır).

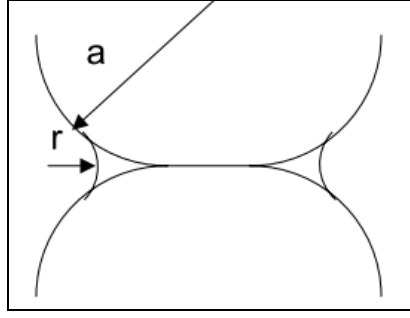
Sinterleme sırasında meydana gelen yoğunlaşma ve tane büyümesi için itici güç sıkıştırılmış tozların yüzey serbest enerjilerindeki düşüştür. Bunu sağlamak için prensip olarak sıkıştırılmış tozun gaz/katı arayüzeyinin giderilmesi gerekmektedir. Taşınım için esas mekanizmalar yayılım (difüzyon) ve vizkoz akışdır. Sıcaklık birincil enerji kaynağıdır. Bunun dışında taneler arası temas ve yüzey geriliminden kaynaklı enerji gradyanlarıdır.

Katı-katı sinterlenmesi sırasında ilk aşamada boyun büyümesi meydana gelmektedir. Bu sırada meydana gelen kavisli yüzeyde gerilim (σ) Laplace Bağıntısı ile tarif edilmektedir [52].

$$\sigma = \gamma (1/r + 1/a) \quad (2.4)$$

γ yüzey enerjisi, r ve a kavis yarıçapları olarak tanımlanmaktadır. (Şekil 2.24) İki kürenin temasında oluşan içbükey yüzey çekme gerilmelerine, dış bükey yüzey ise basma gerilmelerine maruz kalmaktadır. Bu bağıntı sinterleme sırasında oluşan gerilim arayüzeyde oluşan boyun eğriliği ile doğrudan ilgili olduğunu göstermektedir.

Mackenzie ve Shuttleworth sinterleme yoğunlaşmasının kritik sinterleme gerilim eşiğinin aşılmasına bağlı olduğunu aktarmıştır. Yoğunlaşma, sinterleme sırasındaki gerilimin artması artar ve ayrıca sıcaklıkla değişmektedir. Gözenek ve partikül boyutlarının düşmesi ile en yüksek gerilimlere ulaşılabilir [52].



Şekil 2.24 : Sinterlemenin ilk aşamasında iki küresel tanenin teması.

Sinterleme sırasındaki kütle taşınımları atomların, iyonların ve moleküllerin yayılım prosesi ile gerçekleşmektedir. Yapı içerisindeki yayılan grupların konsantrasyon farkı yayılım için itici gücü oluşturur. Konsantrasyon mesafe ve zamanın bir fonksiyonu olarak düşünülebilir. Yayılım prosesi Fick kanunları ile ifade edilmektedir [52].

$$J = -D(dC/dx) \quad (2.5)$$

Fick kanunu difüzyonun zamana bağlı olmadığını, itici kuvvetin konsantrasyon dağılımı olduğunu söylemektedir. Konsantrasyon dağılımı olmadığında difüzyon olmaz, yani $dC/dx = 0$ 'dır. Konsantrasyon dağılımı sabittir. Yayılım hareketi azalan konsantrasyon yönündedir [52].

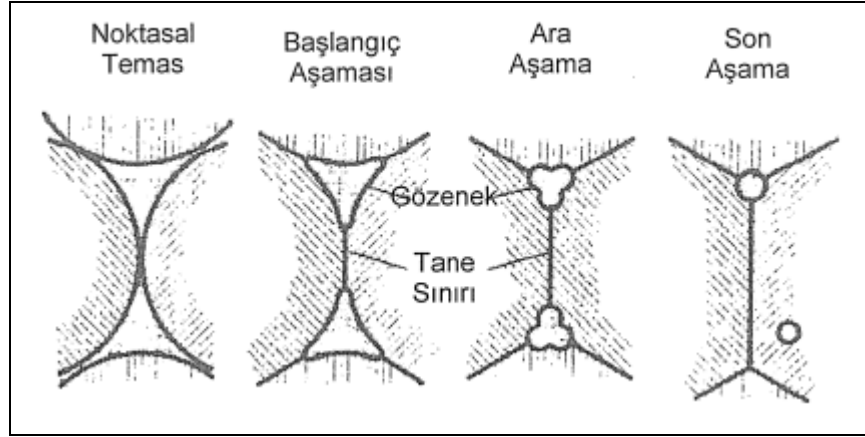
$$\Delta C/\Delta t = D(\Delta^2 C/\Delta x^2) \quad (2.6)$$

2. Fick kanunu, birincisinden türetilmiştir. Konsantrasyondaki değişimin zamana bağlı olduğunu tarif etmektedir [52].

Seramiklerin sinterlenmesi sırasında çeşitli taşınım yolları mevcuttur. Bir atomun bulunduğu konumundan başka bir konuma geçebilmesi için komşu atom arasındaki bağın koparılması ya da komşu bir atoma bağlanabilmesi için ihtiyaç duyduğu enerji “Aktivasyon Enerjisi” olarak adlandırılmaktadır. Yayılım tane sınırları, hacim ve yüzey difüzyonu olarak gelişebilmektedir [52].

Şekil 2.25 de özetlendiği gibi, seramik tozları, şekillendirme esnasında sıkışarak malzemedeki gözenek miktarı azalmaktadır. Kuruma ile de tozlar tamamen birbirleri ile temas haline gelmektedir. Sinterleme esnasında difüzyon hızlandığından birbirleri ile temas halinde olan tozlar arasında özellikle yüzeyde yer alan karşılıklı atom difüzyonu sonucu tozlar birbirine aralarında boyun oluşturarak kenetlenmektedir. Böylece gözenek miktarı azalmakta ve yoğunlaşma sağlanmaktadır. Bu esnada gözeneklerin şekilleri de

küreleşmektedir. İdeal bir sinterleme sonunda malzeme yoğun bir kitle haline gelmektedir. [52]



Şekil 2.25 : Sinterleme aşamaları.

3. TEZ ÇALIŞMASININ AMACI VE KAPSAMI

Bu tez çalışmasında amaç MgO ile kararlılaştırılmış zirkonya esaslı refrakter yapısının proses parametrelerini belirlemek ve alternatif kompozit yapılar sentezleyebilmek için deneysel çalışmalar gerçekleştirilmektedir.

Başlangıç olarak demir çelik endüstrisinde kullanılan zirkonya nozullar incelenmiş ve başlıca yapısal özellikleri karakterizasyon testleriyle belirlenmiştir.

Piyasadan temin edilen farklı tane boyutlarındaki MgO stabilize zirkonya ve stabilize edilmemiş yüksek saflıktaki monoklinik zirkonya hammaddeleri ile ayrı ayrı testler yapılmıştır.

Hammadde karakterizasyon testlerini takiben öncelikle MgO stabilize tozlarla, şekillendirme öncesi toz hazırlama teknikleri çalışılmıştır. Granülleme teknikleri denenmiş, püskürtmeli kurutucu ile istenen toz akış ve diğer fiziksel özelliklere ulaşılmıştır. Şekillendirme ve sinterleme sonrası yüksek yoğunluğa sahip MgO stabilize zirkonya esaslı numuneler elde edilmiştir.

Sonraki bölümde monoklinik zirkonya hammaddelere Kümaş (Kütahya Manyezit İşletmeleri A.Ş.) ürünü yerli sinter magnezya ilavesi ile stabilizasyon denemeleri yapılmıştır. Daha sonra numunelerin toz hazırlama ve numunelerin şekillendirilmesi önceki bölümde optimize edilen deney parametreleri ile tekrarlanmıştır. İki ayrı hammadde grubu ile hazırlanan numunelere tatbik edilen fiziksel ve mekanik testler ile elde edilen sonuçlar kıyaslanmıştır.

Son bölümde yerli üretim sinter magnezya ile stabilize edilen monoklinik zirkonya yapıya %5-10-15 oranlarında alumina ilaveleri ile sinterleme koşulları değiştirilmeden ısı işlem uygulanmış, ortaya çıkan yapı çeşitli testlerle karakterize edilmiştir. Burada amaç alüminanın MgO stabilize zirkonya yapının termal şok direncine etkisini incelemektir. Eğme mukavemeti testi ile termal şok çevrimleri sonrasında malzemenin termomekanik davranışları incelenmiştir. Dilatometre, taramalı elektron mikroskobu, optik mikroskop, faz analizleri yardımıyla sonuçlar yorumlanmıştır.

Bu çalışma sonunda ayrıca Metamin A.Ş. bünyesinde benzer proses adımları ile ticari hammaddeler kullanılarak üretimi gerçekleştirilecek olan zirkonya nozul üretimi için endüstriyel tipte püskürtmeli kurutucuda hazırlanan granül yapıdaki tozlar karakterize edilmiştir. Prototip üretim aşaması devam etmekte olan nozulların demir çelik fabrikalarındaki kullanımı ve performans takibi gerçekleştirilecektir. Tez sonuçları nozul performanslarını iyileştirme/geliştirme amaçlı değerlendirilecektir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Kullanılan Hammaddeler

4.1.1 Zirkonya

4.1.1.1 MgO stabilize zirkonya

MgO ile kısmen stabilize edilmiş zirkonya toz hammaddeler Bhalla Chemical Works Pvt.Ltd / India' dan temin edilmiştir. Tane boyut dağılımları Malvern Mastersizer 2000 Laser Particle Sizer ile ölçülmüştür ve sonuçlar Çizelge 4.1' de verilmiştir. Farklı tane boyut aralıklarında temin edilen tozlara ait fiziksel özellikler Çizelge 4.2' de özetlenmiştir.

Çizelge 4.1 : MgO ile kısmen stabilize edilmiş zirkonya tozlarının tane boyut dağılımları.

	D10 (mikron)	D50 (mikron)	D90 (mikron)
3-5 mikron	0,07	0,13	4,6
7-9 mikron	3,7	12	27
-300 mesh	1,8	10	23
-200 mesh	15	55	115
-100 mesh	76	131	220

Çizelge 4.2 : MgO ile kısmen stabilize edilmiş zirkonya tozlarının kimyasal ve fiziksel özellikleri.

Kimyasal Analiz (%)	
ZrO ₂	94,7
MgO	4,10
Özgül Ağırlık	5,54 g/cm ³
Ana fazlar	%65 tetra.+kübik, %35 monoklinik

4.1.1.2 Monoklinik zirkonya

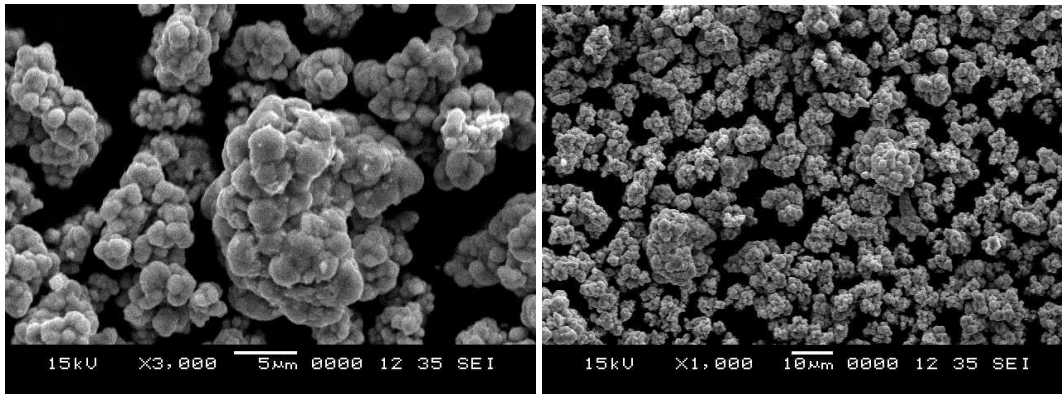
Badeleyit oda sıcaklığından 1170°C'ye kadar monoklinik fazda kararlı durumdadır. Deneylerde Bhalla Chemical Works Pvt.Ltd / India firmasından temin edilen badeleyit tozu kullanılmıştır. Çizelge 4.3' de monoklinik zirkonyanın lazerli tane boyut cihazından elde edilen sonuçları verilmektedir. Çizelge 4.4' de kimyasal ve fiziksel özellikleri özetlenmektedir. Şekil 4.1'de deneylerde kullanılan badeleyit tozunun tane boyut dağılımı ve Şekil 4.2'de XRD analiz sonucu gösterilmiştir. Faz analizinden de anlaşıldığı gibi monoklinik zirkonya tozu yüksek saflıktadır ve bütün pikler monoklinik zirkonyayı göstermektedir.

Çizelge 4.3 : Monoklinik zirkonya tozunun tane boyut dağılımı.

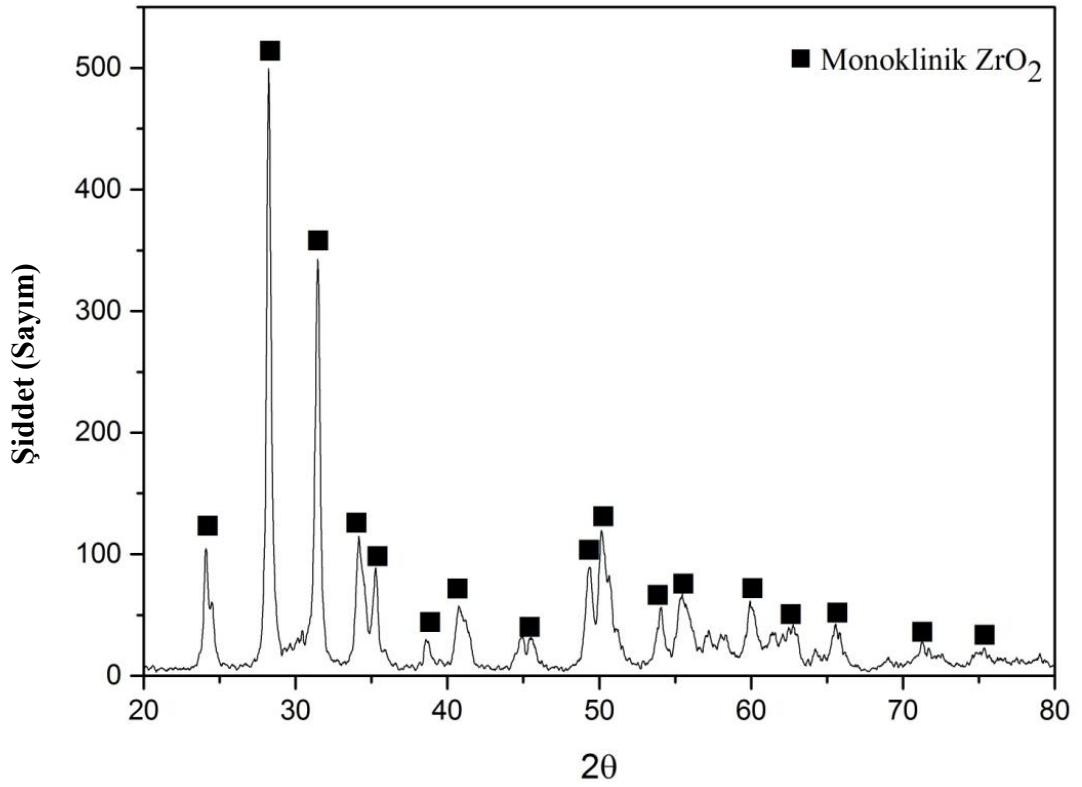
	Monoklinik zirkonya
D10 (µm, mikrometre)	4,58
D50 (µm, mikrometre)	8,25
D90 (µm, mikrometre)	14,57

Çizelge 4.4 : Monoklinik zirkonya tozunun kimyasal ve fiziksel özellikleri.

Kimyasal analiz - % ZrO ₂	99,5
Özgül Ağırlık (g/cm ³)	5,89
Ana faz	Badeleyit



Şekil 4.1 : Monoklinik zirkonyaya ait SEM ile çekilmiş mikroyapı görüntüleri.



Şekil 4.2 : Monoklinik zirkonyanın XRD faz analizi.

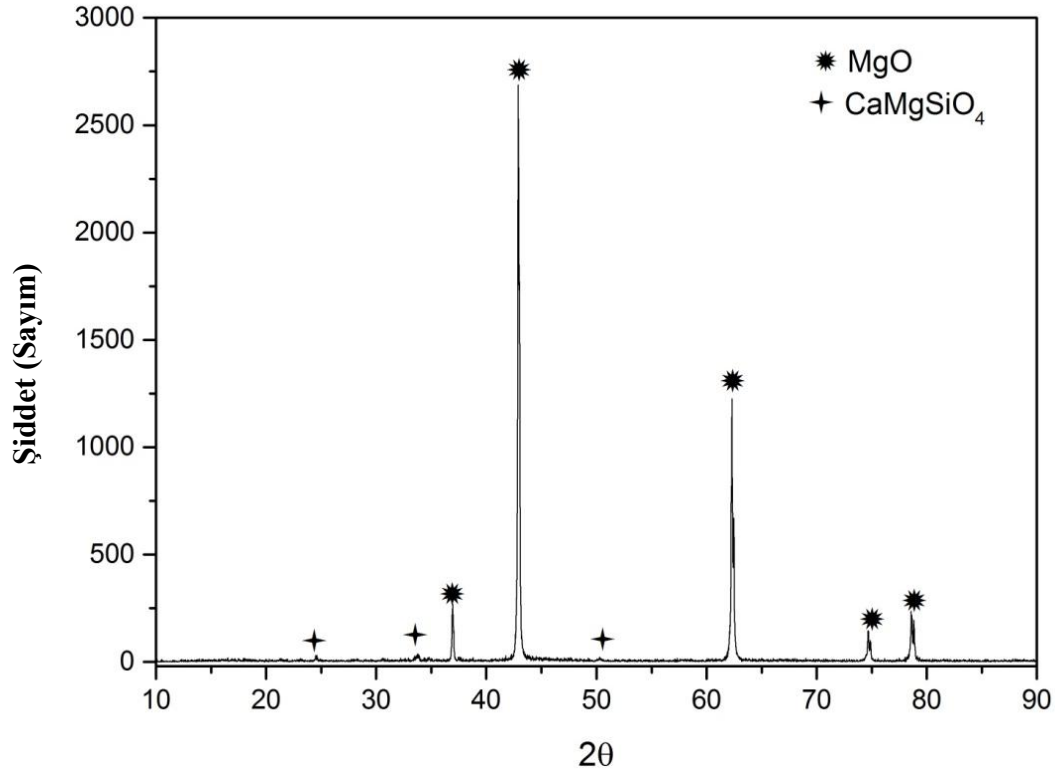
4.1.2 Sinter magnezya

Sinter Magnezya, Kütahya Manyezit İşletmeleri A.Ş. (KÜMAŞ) firmasından temin edilmiş olup çalışmada stabilize edici (kararlaştırıcı) katkı olarak kullanılmıştır. Hammaddeye ait nitelikler Çizelge 4.5’ de özetlenmiştir.

Çizelge 4.5 : Sinter magnezya tozunun genel özellikleri.

Kimyasal Analiz (%)	
MgO	96,53
SiO ₂	1,30
CaO	1,69
Fe ₂ O ₃	0,36
CaO/SiO ₂	1,3
Özgül Ağırlık	3,41 g/cm ³

Şekil 4.3’ de stabilize edici katkı olarak kullanılan magnezyanın faz yapısı özetlenmektedir. Ana faz olan periklas dışında montiçellit fazı tespit edilmiştir.



Şekil 4.3 : Sinter magnezya XRD faz analizi.

4.1.3 Alumina

Alumina tozu olarak Alteo/Fransa firmasından temin edilen PAR isimli reaktif alumina kullanılmıştır. Monoklinik zirkonya esaslı tozlar ile sentezlenen refrakterlerin termo-mekanik özelliklerini geliştirme amaçlı gerçekleştirilen deneylerde kullanılmıştır. Genel özellikleri Çizelge 4.6’ da verilmiştir.

Çizelge 4.6 : Alumina tozunun özellikleri.

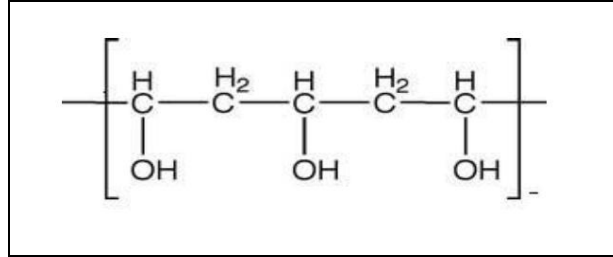
Kimyasal Analiz (%)	
Al ₂ O ₃	96,53
SiO ₂	0,05
Na ₂ O	0,05
Fe ₂ O ₃	0,015
Fiziksel Özellikler	
Özgül Ağırlık	3,80 g/cm ³
Ana faz	α-Al ₂ O ₃
D50 (mikron)	2,2
D90 (mikron)	4,5

4.1.4 Bağlayıcı ve diğer katkıları

4.1.4.1 PVA (Polivinilalkol)

Elle granülasyon ve püskürtmeli kurutucu ile tanelerin granülasyonu sırasında bağlayıcı olarak PVA kullanılmıştır.

PVA polivinil asetatın bir katalizör yardımıyla hidrolizi ile elde edilir.



Şekil 4.4 : PVA molekül yapısı.

Molekül yapısındaki C-C bağları ve –OH grupları ilk ıslanma ve tutunma özelliklerini sağlar. PVA, seramiklerin presle şekillendirilmesinde en çok kullanılan organik bağlayıcıdır.

Zschimmer&Schwarz’ dan temin edilen suda çözünür sıvı polivinilalkol preparatına ait teknik özellikler Çizelge 4.7’ de verilmiştir.

Çizelge 4.7 : Sıvı PVA preparatına ait teknik özellikler.

Özellik	Değer
Yoğunluk	1,08 g/cm ³
pH	6
Viskozite	1500 mPa.s

4.1.4.2 Dispersan (poliakrilat)

Püskürtmeli kurutucu öncesi hazırlanan PVA bağlayıcılı süspansiyon içerisinde tanelerin çökmeden askıda kalabilmesi için poliakrilat esaslı dispersan kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan Coatex ürünü Ecodis P90 (poliakrilat amonyum tuzu) na ait teknik özellikler Çizelge 4.8’ de verilmektedir.

Çizelge 4.8 : Dispersan olarak kullanılan poliakrilat amonyum tuzu özellikleri.

Özellik	Değer
Yoğunluk	1,16 g/cm ³
pH	7
Viskozite	14000 mPa.s

4.2 Numune Hazırlama

4.2.1 MgO stabilize zirkonya karışımların hazırlanması ve karakterizasyonu

Temin edilen hammaddelerin tane boyutları tespit edilmiş, Bölüm 2.7.2 de anlatılan teorilerden yararlanarak karışımdaki iri tane boyutunun ince tane boyutuna oranına göre sırasıyla iki ve üç fraksiyondan oluşan karışımlar belirlenmiştir. Boyutlar arasındaki oranlama Çizelge 4.1’ deki D90 değerlerine göre yapılmıştır. İri/ince tanelerinin miktarsal oranının 60:40 olmasına dikkat edilmiştir.

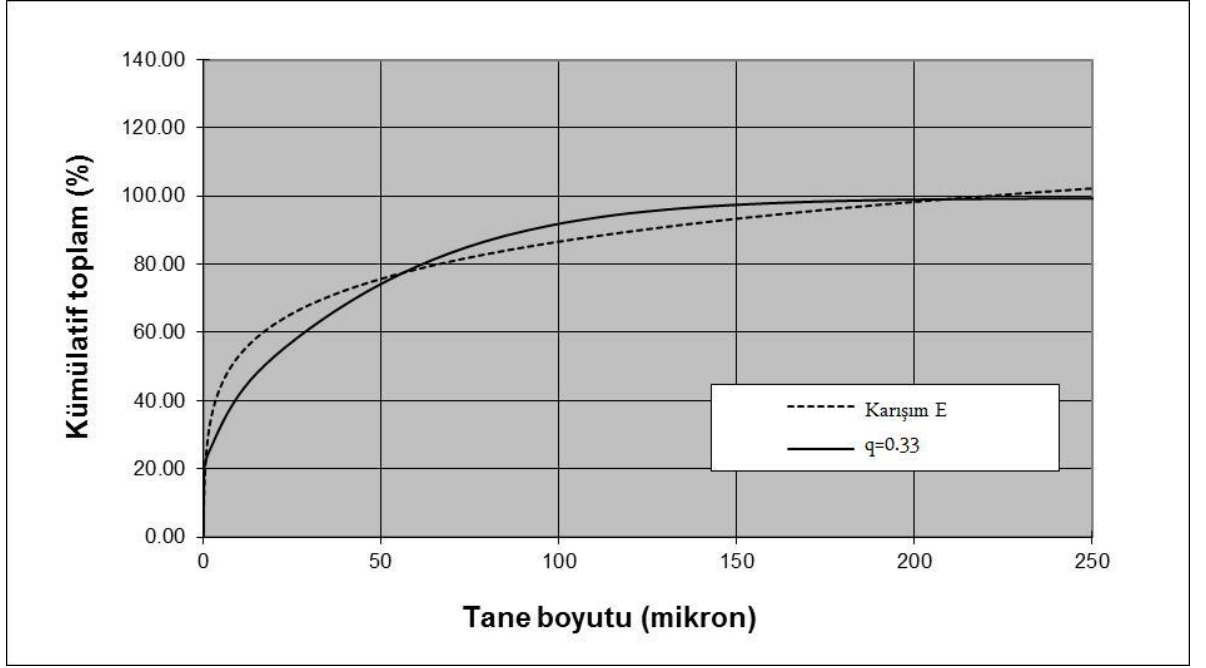
Çizelge 4.9’ deki karışım oranlarına göre Şekil 4.6’ da görülen tambur tipi mikserde karıştırılan tozlar 40x40x10mm ölçülerinde peletler halinde 255 MPa basınç altında preslenerek şekillendirilmiştir.

Çizelge 4.9 : Kuru karıştırma yöntemi ile hazırlanan karışımlar.

Tane Boyutu		A	B	C	D	E	F	G	H
İri/ince tane boyutu oranı		4,0	6,0	8,0	11,2	16,5	21,5	31,1	40,0
-100 mesh	200 mikron		30	60	60	60	60	60	60
-200 mesh	100 mikron	60	30						
-300 mesh	25 mikron	40	40	40	25	15	10	5	
3-5 mikron	5 mikron				15	25	30	35	40

Elde edilen numuneler 1700°C/2saat süreyle sinterlendikten sonra yoğunluk ve porozite değerleri tespit edilmiştir. Sonuçlar Bölüm 5.2.1’ de detaylı olarak verilmiştir. En yüksek yoğunluk değerine ulaşılan, Şekil 4.5’ de tane boyut dağılımı görülen Karışım E seçilerek granülasyonun sinterlenme sonrası yoğunluk ve porozite

üzerindeki etkisi çalışılmıştır. Seçilen karışım oranlarına göre elle granülleme yöntemi ile ince seramik tozlara PVA bağlayıcı ilavesi ile oluşturulan granüller kurutularak 500, 250 ve 125 mikron eleklerden geçirilmiştir. Elek üstleri alınarak homojen tane boyut aralığına sahip preslenmeye hazır granüller elde edilmiştir. Bu tozlardan elde edilen preslenmiş numuneler ile yoğunluk ve porozite değerleri incelenerek granülasyonun etkisi çalışılmıştır.



Şekil 4.5 : Karışım E' e ait teorik tane boyut dağılımı ve q-değeri.



Şekil 4.6 : Tambur tipi mikser.

4.2.2 Monoklinik zirkonya esaslı sinter magnezya katkı karışımların hazırlanması

Çizelge 4.10’ da görülen karışım oranları yaş öğütme sonrasında çeşitli katı/sıvı oranlarında süspansiyon haline getirilerek püskürtmeli kurutucu ile granül hale getirildi. İlave edilecek MgO oranı stabilizasyon ile ilgili çalışmalar sürecinde belirlendi.

Çizelge 4.10 : Monoklinik zirkonya esaslı karışımlar.

Malzemeler	% (ağırlıkça)
Monoklinik zirkonya	96.88
Sinter magnezya	3.12
PVA	+5
Dispersan	+0.03

4.2.3 Yaş öğütme

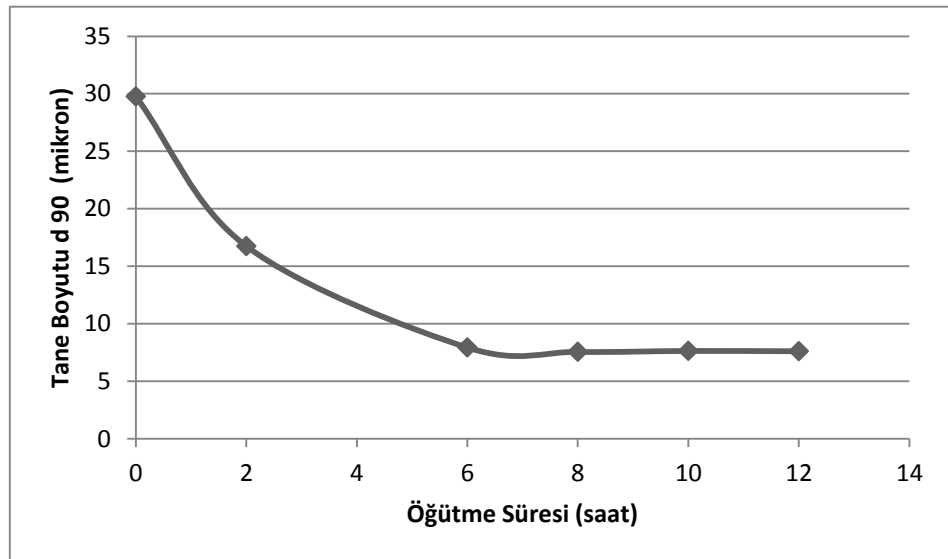
Kompozisyonlar Şekil 4.7’ de gösterilen gezegen tipi değirmende, öğütücü eleman olarak YSZ bilyeler kullanılarak hazırlanmıştır. Toz/bilye oranı ağırlıkça 1/7’dir ve öğütme işlemi izopropil alkol (IPA) kullanılmıştır. İşlem FRITSCH TM marka zirkon kaplı öğütücü içerisinde yapılmıştır.

Bu prosesde iki işlem aynı anda yapılmıştır. Bu işlemlerle tamamen homojen bir karışımın elde edilmesi ve öğütülen tozların istenilen tane boyutuna gelmesi sağlanmıştır. Öğütme işlemi sonrası tozlar, etüvde 120°C’de 12 saat tutularak alkolün sistemden uzaklaştırılması sağlanmıştır.

Öğütme sonrası elde edilen tozun tane boyut dağılımı Malvern lazerli tane boyut dağılım cihazı ile ölçülmüş ve Şekil 4.8’ de görülen D90 değerinin öğütme süresine bağlı grafiği elde edilmiştir. Bu sonuca göre 5 saat optimum öğütme süresi olarak belirlenmiştir. Bu öğütme süresi ile D90 değeri 7-8 mikron mertebelerine inceldiği homojen karışım elde edilmiştir.



Şekil 4.7 : Gezegen tipi değirmen.



Şekil 4.8 : Öğütme süresine bağlı tane boyutunun değişimi.

4.2.4 Püskürtmeli kurutucu (Spray Dryer) ile granülasyon

Deneylerde püskürtmeli kurutucu olarak Şekil 4.9’ da görülen laboratuvar tipi BUCHI model Mini Spray Dryer B-290 kullanılmıştır.



Şekil 4.9 : Buchi model laboratuvar tipi püskürtmeli kurutucu (spray dryer).

Süspansiyonların hazırlık aşamasını gösteren işlemler aşağıda özetlenmiştir:

- Belirlenen katı/sıvı oranına göre 0,001 hassasiyetli terazide tartılan saf su ve dispersan beher içerisine alınmıştır.
- Karıştırma işlemi manyetik karıştırıcıda gerçekleştirilmiştir.
- 5 dk sonra yaş öğütmeden geçirilmiş, kurutulmuş monoklinik zirkonya ve sinter magnezyadan oluşan toz yavaş yavaş ilave edilmiştir.
- Toz ilave edildikten sonra 15dk karıştırılmıştır.
- Sonra bağlayıcı (PVA) ilave edilerek 10 dk daha karıştırılarak püskürtmeli kurutucuya beslemek için hazır hale getirilmiştir.
- Cihazın sıcaklık, pompa ve akış hızı gibi çalışma parametreleri ayarlanarak toz, cihaza beslenmiştir.
- Granül yapıdaki tozlar cam fanuslarda toplanmıştır.

4.2.5 Numunelerin şekillendirilmesi

Çalışmalarda tek eksenli laboratuvar presi ve iki farklı kalıp kullanılmıştır. Numune miktarına göre preslenecek miktar ve kalıp tipine karar verilmiştir. 40x40x10 mm ve 50x10x10 mm ebatlarında numuneler ile çalışılmıştır. Pres basıncı 255MPa olarak uygulanmıştır.

4.2.6 Bağlayıcı uzaklaştırma

Bağlayıcı giderme prosesi ile, preslenmiş numunelerdeki ağırlıkça %5 oranındaki polivinil alkol (PVA)'ün bünyeden uzaklaştırılmıştır. Hazırlanan numunelerdeki bağlayıcıyı giderme işlemi, ProthermTM bağlayıcı giderme fırınında 2°C/dakikalık ısıtma ve soğutma rejimiyle 650°C'de 2 saat bekletme ile gerçekleştirilmiştir.

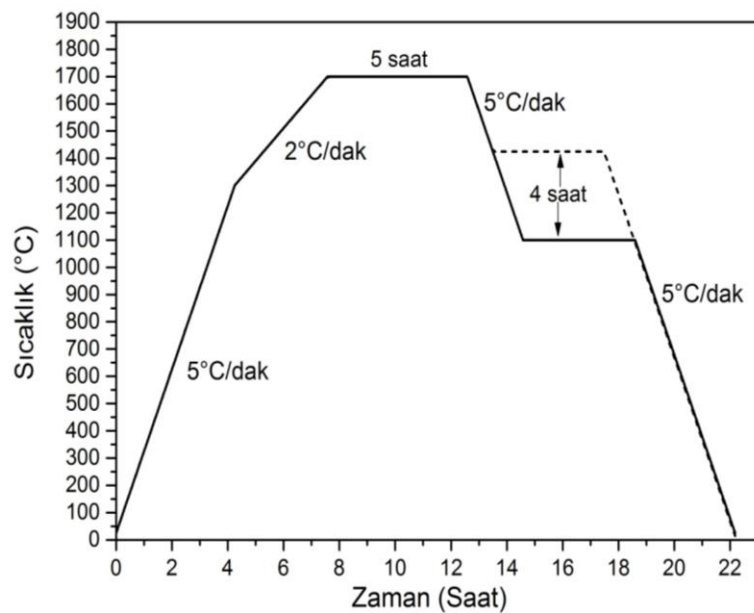
4.2.7 Sinterleme ve uşlandırma

Şekillendirme sonrası bağlayıcısı uçurulan numunelere sinterleme işlemi yapılmıştır. İki hammadde grubu ile yapılan deneysel çalışmalarda Çizelge 4.11' de özeti görülen iki tip sinterleme rejimi kullanılmıştır. Buna göre;

Çizelge 4.11 : Uygulanan sinterleme rejimleri.

Ana hammadde	Maks. sıcaklık/süre	Yaşlandırma var mı?	Yaşlandırma sıcaklığı	Toplam süre
MgO stabilize zirkonya	1700°C/5s	Hayır	---	18 saat
Monoklinik zirkonya	1700°C/5s	Evet	1100°C/4s	22 saat

Sinterleme amaçlı kullanılan ve yaşlandırma prosedürünü de içeren ısıl rejim Şekil 4.10' da grafik olarak verilmiştir.



Şekil 4.10 : Yaşlandırma uygulanan sinterleme rejimi.

Isıl işlem uygulamalarında kullanılan Protherm sinter fırını Şekil 4.11’ de görülmektedir.



Şekil 4.11 : Sinterleme fırını.

4.3 Uygulanan Analizler ve Testler

4.3.1 Kimyasal analiz

Kimyasal analiz testleri Spectro XEPOS EDXRF (Energy dispersive x-ray fluorescence) cihaz yardımı ile yapılmıştır. Analiz öncesi numuneler füzyon cihazı ile ergitilerek hazırlanmıştır.

4.3.2 X-Işınları difraksiyon analizi

Başlangıç tozları ile sinterlenmiş ve yaşlandırılmış numunelerin faz analizleri Şekil 4.12’ de gösterilen Bruker XRD (X-ray diffraction) cihazı ile 10-90 aralığındaki 2θ değerlerde analiz alınmıştır. Özellikle t-ZrO₂ ve k- ZrO₂ fazları, birbirine çok yakın 2θ değerinde difraksiyon pikleri verdikleri için bu iki fazı birbirinden ayırmanın zor olduğu görülmüştür. Bu nedenle yapılan analizler sonucu alınırken bu iki faz birlikte dikkate alınarak t+k-ZrO₂ ve m- ZrO₂ şeklinde sonuçlar değerlendirilmiştir. Fazların nicel analizi Bruker D8 XRD yazılımının sağladığı “Full Pattern Matching” (FPM) ile yapılmıştır.



Şekil 4.12 : Bruker XRD faz analiz cihazı.

4.3.3 Tane boyut dağılımı

Başlangıç ve öğütülmüş tozların tane boyut dağılımı Şekil 4.13’ de görülen Malvern Instruments Mastersizer 2000 lazer tane boyut ölçüm cihazı ile ölçülmüştür. Analiz yaş modül ile yapılmıştır. Bütün ölçümlerde üç değer alındıktan sonra ortalama tane boyut değerleri sonuç olarak alınmıştır.



Şekil 4.13 : Malvern lazerli tane boyut ölçüm cihazı.

4.3.4 Tozların sıkıştırılabilirliği, fiziksel ve akış özellikleri

Tozların sıkıştırılabilirliği Şekil 4.14’ de görülen Quanthachrome Auto tap-tap cihazı ile test edilmiştir.



Şekil 4.14 : Quanthachrome Auto tap cihazı.

Akış testi 2.7.2.2. no.lu bölümde açıklandığı gibi Hall Hunisi ile yapılmış akış süresi ve çapı hesaplanmıştır.



Şekil 4.15 : Hall hunisi ile akış testi düzeneği.

4.3.5 Püskürtmeli Kurutucu için Süspansiyonun Karakterizasyonu

Süspansiyonun zeta potansiyel ve pH ölçümleri Zetasizer / Stabino-Microtrac cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

4.3.6 Yoğunluk ve porozite testi

Yoğunluk ve porozite testleri ASTM C20 standartına göre suda kaynatma metodu ile gerçekleştirilmiştir. En az 3 numune ortalamasına ait sonuçlar verilmiştir.

4.3.7 Metalografik inceleme

Zımparalama, parlatma ve dağlama kademelerini içeren metalografik numune hazırlama yöntemi, numuneler bakalite alındıktan sonra numunelerin yüzeyine uygulanmıştır. şekil 4.16' daki cihazlar ile hazırlanan numuneler sertlik testi ve SEM incelemesine tabi tutulmuştur. Zımpara ve parlatma için StruersTM Tegrapol cihazının elmas, kompozit yapıda manyetik diskleri kullanılmıştır.



(a)



(b)

şekil 4.16 : (a) StruersTM Labopress-1 bakalite alma cihazı (b) StruersTM Tegrapol numune zımpara ve parlatma cihazı.

4.3.8 Mikroyapı analizi

Bakalite alınmış, parlatılmış ve 10 °C ısıtma ve soğutma hızlarıyla 1625°C'de 45 dakika bekletilerek termal dağlama yapılmış numuneler NikonTM Eclipse L150 optik mikroskop ile çeşitli büyütmelerde incelenmiştir.

Hammaddeler ile birlikte presle şekillendirilen ve sinterlenen numunelerin mikroyapı karakterizasyonunda JeolTM Jsm5410LV model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

4.3.9 Mikrosertlik ölçümü

Mikro sertlik ölçümleri ShimadzuTM mikro sertlik ölçüm cihazı ile yapılmıştır. Bütün numunelere Vickers indenter ucunda 10sn boyunca 1kg yük uygulanmıştır ve her numuneden en az 5 tekrarlı ölçümler alınarak istatistiksel değerlendirme yapılmıştır.

4.3.10 Termal Genleşme Testi

Bütün tozların termal genleşme katsayısı analizi Şekil 4.17’ de görülen Anter CorporationTM marka dilatometre cihazıyla yapılmıştır. Termal genleşme katsayısı analizi için, izopropil alkolden uzaklaştırılan tozlar tek eksenli hidrolik el presinde 3500 kg yük altında şekillendirildikten sonra dilatometre cihazı için uygun numune boyutuna getirilmişlerdir. Hazırlanan numuneler 10°C/dak ısıtma ve soğutma rejimiyle 1500°C’de 15 dak bekletilerek analiz yapılmıştır.



Şekil 4.17 : Anter dikey tip dilatometre.

4.3.11 Aşınma dayanımı

Aşınma deneyleri, ileri-geri hareketli TRIBOTECH (Şekil 4.18) marka aşınma test cihazında, oda koşullarında (23±2°C sıcaklık ve % 31±2 nem) 4N normal yük altında yapılmıştır. Aşındırıcı malzeme olarak 6 mm çapında Al₂O₃ küre kullanılmıştır.



Şekil 4.18 : Tribotech model aşınma test cihazı.

Aşınma deneylerinde aşınma iz uzunluğu 5 mm ve toplam kayma mesafesi 100 m olarak seçilmiştir. Çizelge 4.12’de aşınma testi cihazının çalışma parametreleri gösterilmiştir. Deneyler sonrası aşınma izlerinin yüzey profilleri DEKTAK 6M marka profilometre cihazı ile ölçülmüş ve elde edilen yüzey profillerinden aşınma iz alanları hesaplanmıştır.

Çizelge 4.12 : Aşınma testi cihaz çalışma parametreleri.

Çalışma Parametreleri	Değer
Uygulanan Yük	4 N
Toplam Kayma Mesafesi	100 m
Aşınma İzi Uzunluğu	5 mm
Kayma Hızı	10 mm/sn
Çalışma Sıcaklığı	23±2 °C
Çalışma Ortamı Nem Oranı	% 31±2

4.3.12 Eğme dayanımı ve kırılma tokluğu

Üç nokta eğme testi Şekil 4.19’ da gösterilen Shimadzu marka AGS-j model mekanik test cihazı ile yapılmıştır. Yükleme hızı 1mm/dak olarak belirlenmiştir. Aynı bileşimdeki 5 numune teste tabi tutulup ortalama değer bulunmuştur. Sabit iki mesnet arası uzaklık 30mm olarak belirlenmiştir. Üç nokta eğme mukavemeti denklem 4.5. kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\sigma_f = 3PL / (2bd^2) \quad (4.1)$$

σ_f : Üç nokta eğme dayanımı (MPa)

P: Numunenin kırıldığı yük değeri (Newton)

L: Mesnetler arası genişlik (mm)

b: Numunenin genişliği (mm)

d: Numunenin kalınlığı (mm)



Şekil 4.19 : 3 nokta eğme test cihazı.

Kırılma tokluğu sertlik deneyi sonunda elde edilen yüzeysel hasarlardan yararlanılarak hesaplanmıştır. Yüzeyde oluşturulan darbe izinin boyutlarında hareketle aşağıdaki (Evans y Charles) ampirik bağıntı kullanılmıştır [53].

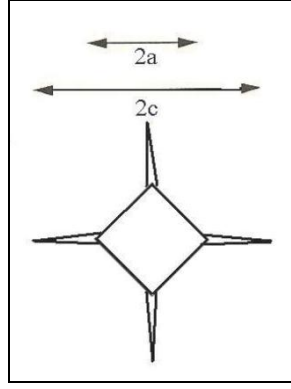
$$K_{IC} = 0,16 (c/a)^{-1.5} (H_a^{1/2}) \quad (4.2)$$

K_{IC} : Kırılma tokluğu (MPa.m^{1/2})

H : Sertlik (MPa)

c: Sertlik izi ucundaki ortalama çatlak uzunluğu (mikron)

a: Sertlik izi ortalama diagonal uzunluğu / 2 (mikron)



Şekil 4.20 : Vickers sertlik izi.

4.3.13 Termal şok direnci

255MPa basınç altında tek eksenli laboratuvar presiyle şekillendirilerek hazırlanan 50x10x10mm ebatlarındaki numuneler ısıtılma işlemi sonrası termal şoka tabi tutulmuştur. Deney numuneleri $950^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$ 'ye ısıtılmış fırına yerleştirilip, 15 dakika tutulduktan sonra hemen fırından çıkartılarak $10^{\circ}\text{C} - 20^{\circ}\text{C}$ 'deki suya daldırılmıştır. 3 dakika bekletildikten sonra sudan çıkarılan parçalar $110^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 'deki etüvde 30 dakika kurutulmuştur. 5 ve 10 çevrim boyunca aynı işlemler tekrarlanmıştır. Daha sonra numuneler kurutularak 3 nokta eğme testine tabi tutulmuştur. Hesaplanan mukavemet değerleri termal şok uygulanmamış numunelerle kıyaslanarak, 5 ve 10 adet çevrim sonrası mukavemet kaybı % olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar 5' er adet numune ortalaması üzerinden değerlendirilmiştir.

5. DENEYSEL SONUÇLAR

5.1 Zirkonya Esaslı Refrakter Nozulların Karakterizasyon Testlerinin Sonuçları

5.1.1 Kimyasal ve fiziksel özellikler

Yurtdışında faaliyet gösteren çeşitli üreticilerden (Puyang/Çin, Orient/Hindistan, Dalmond/Almanya) elde edilen 3 farklı zirkonya nozuluna uygulanan testler ile kimyasal analiz, porozite ve yoğunluk değerleri ölçülmüştür. Zirkonya esaslı yapıdaki MgO kararlılaştırıcı katkı olarak bulunmakta olup, miktarı yapının kararlılığı hakkında bilgi vermektedir. Yoğunluk ise refrakter nozulların en önemli özelliklerinden biri olarak tanımlanmaktadır. Yoğunluk arttıkça porozite düşmektedir, bu sonuç refrakterin korozyon direncini arttırmaktadır. Termal şok direncinin öne çıktığı uygulama yerlerinde ise daha düşük yoğunluklu ürünler tercih edilmektedir. Çizelge 5.1’ de farklı refrakter nozullara ait sonuçlar verilmektedir.

Çizelge 5.1 : Endüstride kullanılan 3 farklı refrakter nozula ait özellikler.

Özellik	Birim	Nozul A	Nozul B	Nozul C
ZrO ₂	%	96,5	96,5	96,0
MgO	%	2,9	2,6	3,0
SiO ₂	%	0,50	0,47	1,0
Yoğunluk	g/cm ³	4,30	4,80	5,20
Görünür Porozite	% hacim	21,0	16,0	5,0

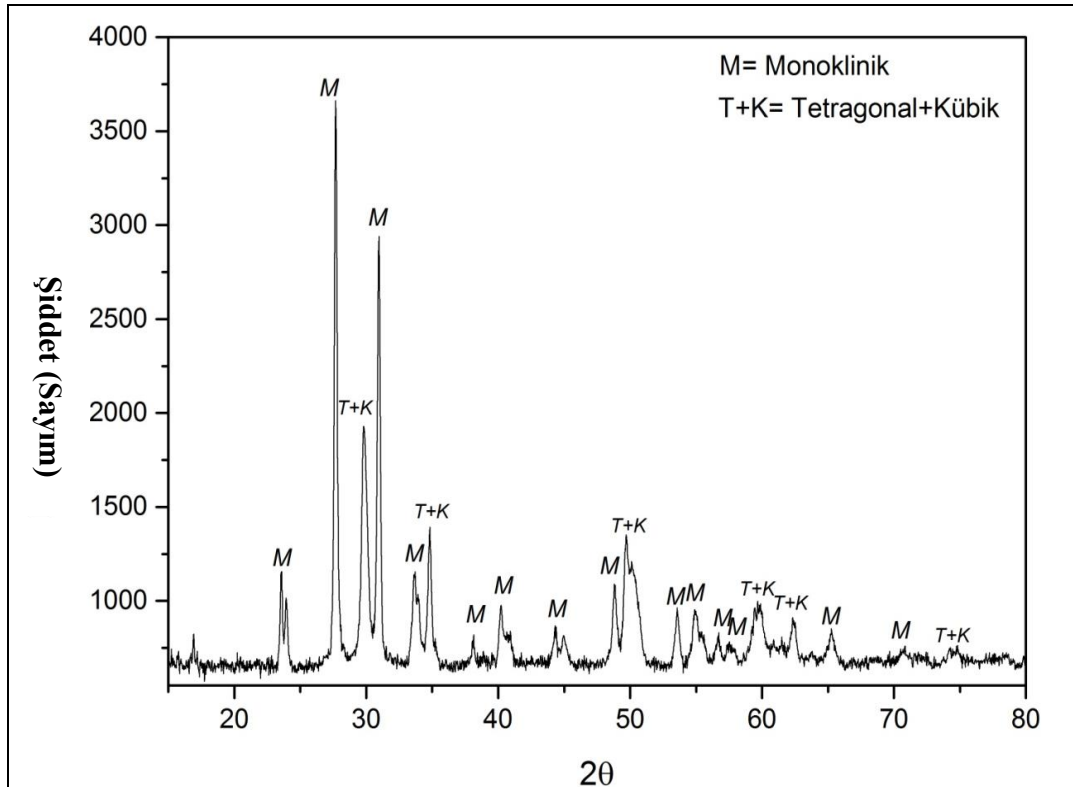
Nozul A ve B’ nin hidrolik pres ile Nozul C’nin ise izostatik pres ile şekillendirildiği bilinmektedir. Çizelge 5.1’ deki sonuçlara göre izostatik pres ile şekillendirilen zirkonyanın daha yüksek yoğunluk değerlerine ulaştığı görülmektedir. En düşük

yoğunluk değeri de Nozul A de elde edilmiştir. Yüksek korozyon direnci istenen uygulamalar için Nozul C’ nin uygun olacağı değerlendirilmiştir.

MgO oranları incelendiğinde nozulların Şekil 2.3’ de incelenen ZrO_2 -MgO ikili faz diyagramına göre kısmi stabilizasyon için gerekli olan % 8-10 mol MgO aralığında oldukları görülmüştür.

5.1.2 Faz dağılımı

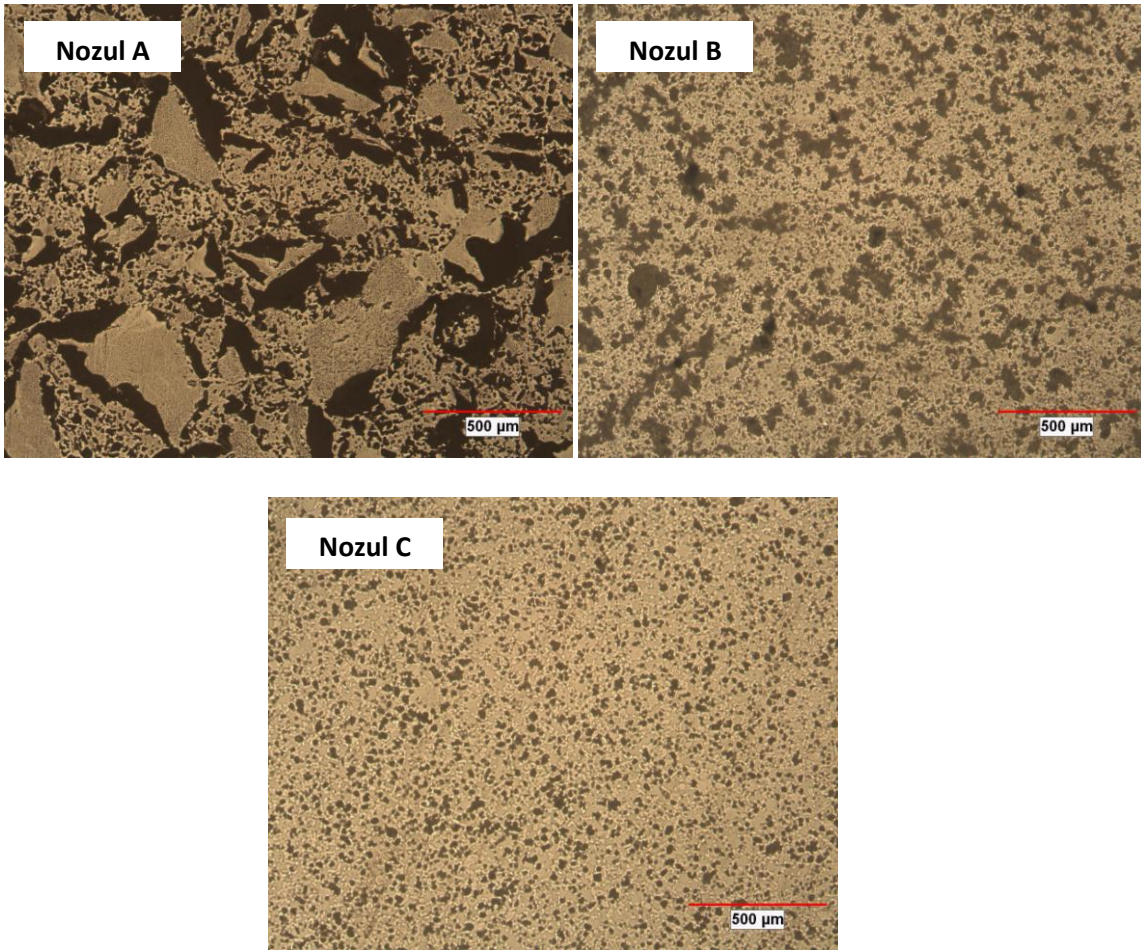
Çizelge 5.1’e göre en yüksek yoğunluklu zirkonya esaslı refrakter Nozul C numunesinden X – ışınları difraksiyon yöntemi (XRD) ile tespit edilmiş fazlar Şekil 5.1’ de verilmiştir. Yapıda monoklinik, tetragonal ve kübik fazlar birlikte tespit edilmiştir. Buna göre takriben %3 MgO ile kısmen stabilize edilmiş olduğu anlaşılmaktadır. Yapıdaki monoklinik faz miktarı Bruker D8 XRD yazılımının sağladığı “Full Pattern Matching” (FPM) ile hesaplanmıştır. Monoklinik faz miktarı %45 olarak saptanmıştır. Bu sonuç MgO ile kısmen stabilize edilmiş zirkonya hammaddeler ile üretilmiş zirkonya nozulların, yüksek termal şok ve korozyon direnci için en az %30 monoklinik faz içermesi gerektiği bilgisini de desteklemektedir [23].



Şekil 5.1 : Refrakter nozullara ait XRD faz analizi sonuçları.

5.1.3 Mikroyapı incelemeleri

Ticari nozul örneklerinden alınan optik mikroskop görüntüleri Şekil 5.2’ de verilmiştir. Bu görüntülerde Nozul C, Nozul A ve B ye kıyasla Çizelge 5.1’ de verilen yoğunluk ve porozite değerleri ile uyumlu olarak, daha az gözenekli yapısı ile dikkat çekmektedir. İzostatik pres ile şekillendirilen refrakterin paketlenme özelliklerinin daha iyi olduğu ve sinterleme sonrası gözenek miktarı düşük, aynı zamanda ince gözeneklerin yapı içindeki dağılımının homojen olduğu görülmüştür.



Şekil 5.2 : Refrakter nozullara ait mikroyapı görüntüleri.

Optik mikroskop görüntülerinde Nozul A nın diğerlerinden farklı olarak çok daha iri taneli bir yapıda olduğu değerlendirilmiştir. 500 mikrona kadar köşeli taneler mevcuttur. Hammadde hazırlamanın granülleme ile yapılmadığı anlaşılmıştır. B ve C örneklerinin gözenek ve tane boyut dağılımı açısından çok daha homojen bir yapıda olduğu anlaşılmaktadır. B ve C örneklerin tane boyutlarının 25-30 mikron mertebelerinde olduğu görülmektedir. Nozul B ve Nozul C benzer tane boyut dağılımlarına sahip olmalarına rağmen, Nozul C’ nin daha düşük miktarda ve daha

ince gözenek yapısına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu çeşitliliğin nozul ürünlerin şekillendirme proseslerindeki farklılıklardan (toz hazırlama, hidrolik/izostatik pres kullanımı) kaynaklandığı değerlendirilmiştir.

5.2 MgO Stabilize Zirkonya Tozlar İle Yapılan Deneylerin Sonuçları

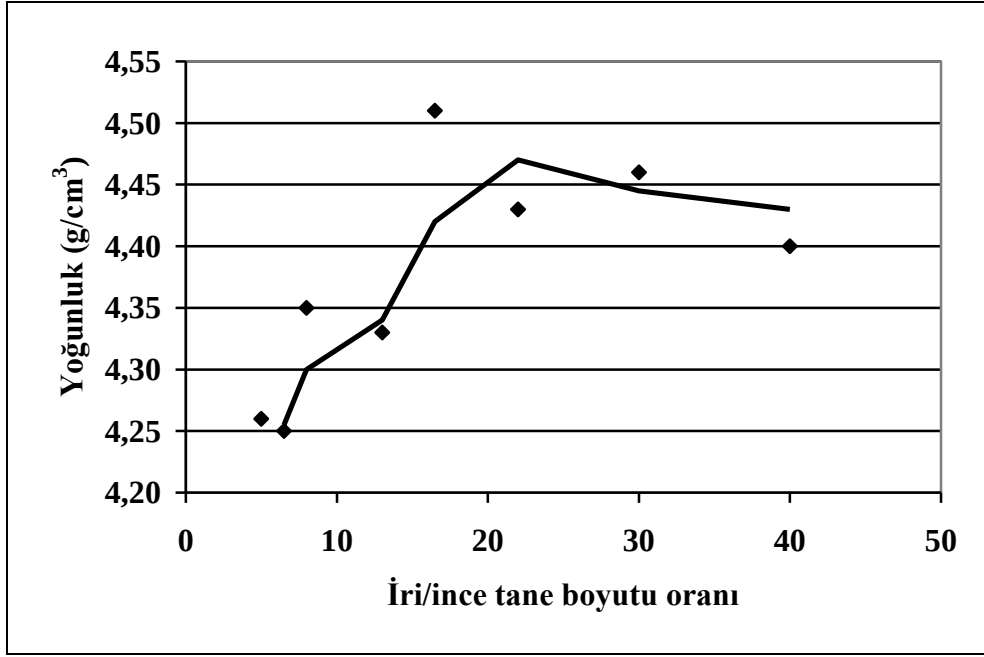
5.2.1 Granülasyonun fiziksel özelliklere etkisi

Tozların laboratuvar mikserinde doğrudan karıştırılması yöntemi ile hazırlanan karışımlardan preslenen numuneler 1650°C/5 saat sinterlenerek, sonrasında yoğunluk ve porozite ölçümleri yapılmıştır. Aynı testler elle granülleme yöntemi ile hazırlanan tozlardan elde edilen numuneler için de tekrarlanmıştır. Sonuçlar Çizelge 5.2’ de granülleme yapılmadan toz karıştırma yöntemi ile hazırlanan tozlarla hazırlanan numunelere ait fiziksel test sonuçları verilmektedir. Buna göre karışımlarda kullanılan İri/ince tane boyut oranı arttıkça yoğunluk artmakta ve buna bağlı olarak gözenek azalmaktadır.

Çizelge 5.2 : Toz karıştırma yöntemi ile hazırlanan tozların iri/ince tane boyutu oranına göre fiziksel özellikleri.

Tane Boyutu		A	B	C	D	E	F	G	H
İri/İnce tane boyutu oranı		4,0	6,0	8,0	13,3	16,5	21,5	31,1	40,0
Yoğunluk	g/cm ³	4,11	4,19	4,22	4,24	4,27	4,26	4,25	4,25
Görünür Porozite	%	27,8	26,8	26,6	26,1	26,6	25,8	25,9	25,9

Şekil 5.3’ de iri/ince tane boyutu oranındaki artışın yoğunluk üzerindeki etkisi verilmektedir. İri/ince tane boyutu oranı 16.5 olan Karışım E ile en yüksek yoğunluk değerine ulaşılmıştır. Daha sonra yoğunluk artışı görülmemiştir. Bu sonuçlar Bölüm 2.7.2.1 deki tozların istiflenme özelliklerini doğrulamaktadır.



Şekil 5.3 : İri/İnce tane boyutu oranına göre yoğunluğun değişimi.

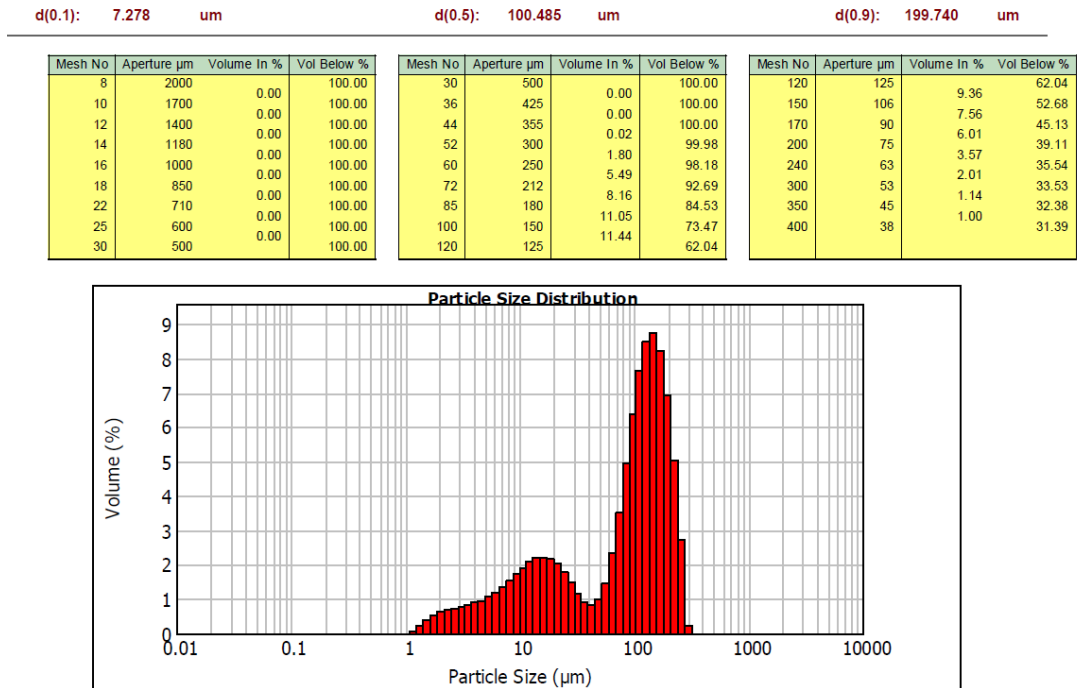
Elde edilen yoğunluk değerleri Bölüm 5.1 de incelenen refrakter nozul örneklerinde elde edilen yoğunluklara kıyasla düşüktür. Tozların istiflenmesinin yeterli olmadığı durumlarda şekillendirme ve sinterlenme sonrası istenen özellikler elde edilememektedir. Bu nedenle tozun şekillendirme öncesi granülleme ile istiflenme özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Aynı karışımlar elle granülleme sonrası preslenerek numuneler hazırlanmış ve aynı ısıtma işlem koşullarında sinterlenmiştir. Sonuçlar Çizelge 5.3’ de özetlenmiştir.

Çizelge 5.3 : Elle granülleme yöntemi ile hazırlanan tozların irilik/incelik oranına göre fiziksel özellikleri.

Tane Boyutu	A	B	C	D	E	F	G	H
İri/ince tane boyutu oranı	4,0	6,0	8,0	13,3	16,5	21,5	31,1	40,0
Yoğunluk (g/cm ³)	4,26	4,25	4,35	4,33	4,51	4,43	4,46	4,40
Görünür Porozite (%)	26,3	27,5	23,5	25,0	21,6	22,5	22,9	24,0
Kalıcı Şekil Değişirme (%)	-9,21	-7,6	-5,33	-7,78	-7,01	-4,05	-5,99	-5,72

Elle granülleme sonrası yoğunlukların yükseldiği ve porozitenin düştüğü görülmüştür. Granülleme ile presleme sırasında kalıba şarj edilen tozun akış özellikleri geliştirilmiş, artan paketlenme ile presleme sonrası yoğunluk artmıştır. Yine en yüksek yoğunluğun elde edildiği E karışımına ait tane boyut dağılımı Şekil 5.4’ de verilmektedir. D10 = 7,28 mikron, D50 = 100,5 mikron D90 = 199,7 mikron olarak ölçülmüştür. Tüm karışımlardan elde edilen granüllerin şekilleri düzensiz ve tam anlamıyla küresel yapıda olmamasına rağmen pres kalıbı içerisinde daha etkili bir istiflenme ile yerleşmiş, presleme ve sinterleme sonrası daha iyi fiziksel özellikler elde edilmiştir. Karışım E ile elde edilen 4,51 g/cm³ yoğunluk değerine rağmen gözenek miktarının %20 nin üzerinde kalmıştır. Preslenen numunelerde sinterleme sonrası yüzeysel kusurlar meydana gelmiştir.

Karışım E den elden edilen granülleri elekden geçirerek daha homojen bir granül boyut dağılımı amaçlanmıştır. 500, 250 ve 125 mikron elekden geçirilerek, her bir elek üstü granülden numune hazırlanarak test edilmiştir. Böylece daha homojen bir tane boyut dağılımı ile elde edilen granüllerin fiziksel özelliklerinin değişimi çalışılmıştır.



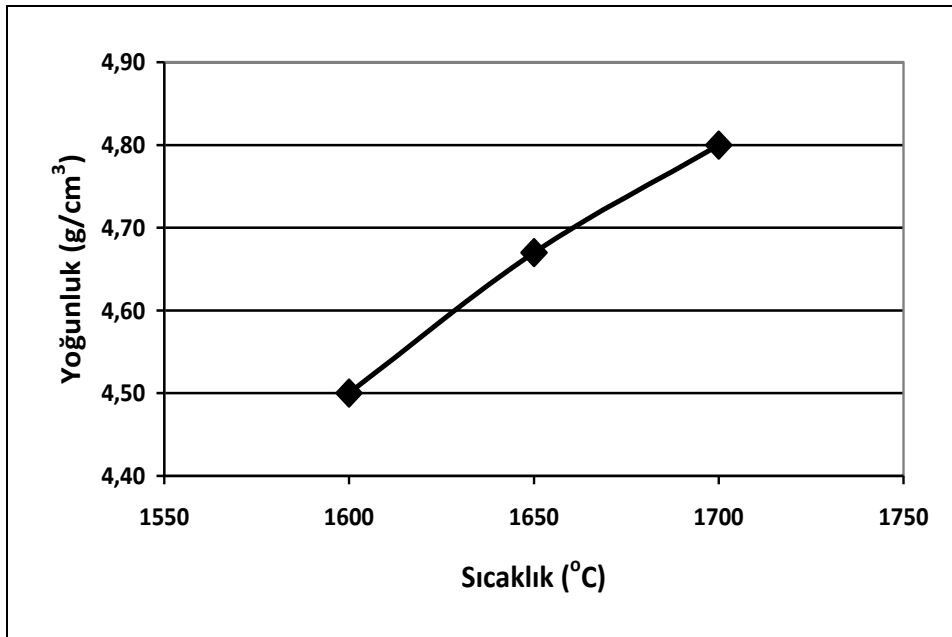
Şekil 5.4 : Karışım E ye ait tane boyut dağılım grafiği.

Bu test sırasında aynı zamanda bağlayıcı oranı ve sinterleme sıcaklığının sinterleme ve buna bağlı olarak görünür porozite (G. Porozite) ile yoğunluk üzerindeki etkisi incelenmiştir. Sonuçlar Çizelge 5.4’ de özetlenmiştir.

Çizelge 5.4 : Granül boyutu – Sinterleme sıcaklığı – Bağlayıcı oranına bağlı olarak preslenmiş numunelerin fiziksel özelliklerine etkisi.

Tane Boyutu (mikron)	Sıcaklık/Süre	1600°C/5s		1650°C/5s		1700°C/5s	
	% PVA	3	5	3	5	3	5
+500	G. Porozite (%)	18,6	22,7	14,6	17,2	13,8	14,4
	Yoğunluk (g/cm ³)	4,63	4,41	4,76	4,55	4,78	4,71
+250	G. Porozite (%)	17,9	20,9	14,3	15,1	13,0	14,5
	Yoğunluk (g/cm ³)	4,64	4,53	4,67	4,67	4,79	4,73
+125	G. Porozite (%)	22,7	18,6	14,3	14,9	12,2	14,4
	Yoğunluk g/cm ³	4,50	4,56	4,67	4,63	4,80	4,71

Sonuçlardan görüleceği gibi 125, 250 ve 500 mikronluk eleklerle eleme yoluyla daha dar bir tane boyut aralığına getirilen granüllerin sinterlenme sonrası yoğunlukları artmaktadır. Karışım E için yoğunluğun sinterleme sıcaklığı ile değişimi Şekil 5.5’ de ayrıca verilmektedir.



Şekil 5.5 : Karışım E – Yoğunluğun sinterleme sıcaklığı ile değişimi.

Presleme sırasındaki paketlenme, homojen bir dağılıma sahip granül yapısı ile artmaktadır. Genel olarak granül boyutu azaldıkça, gelişen paketlenme özellikleri sayesinde preslenmiş numunelerin sinterleme sonrası yoğunluklarının arttığı tespit edilmiştir. Bağlayıcı oranı arttıkça, granül yapısındaki nem miktarı yükselmiştir. Kurutma sonrası gözenek miktarının arttığı değerlendirilmiştir. Artan PVA ile daha iri boyutlu ancak düzensiz topaklar (aglomerler) meydana gelmiştir. Sinterlenme sıcaklığı arttıkça yoğunluk artmaktadır.

%3 PVA içeren +250 ve +125 mikron tane boyutundaki granüllerle şekillendirilen numunelere 1700°C/2saat sinterlenme sonrası sertlik testleri uygulanmıştır. Sonuçlar Çizelge 5.5’ de verilmektedir. 5 adet numune sonucunu ortalaması verilmektedir. İki farklı granül boyutu ile preslenen ve sinterlenen numunelerin sertlikleri granül boyutu inceldikçe artma eğilimindedir. 125 mikron üstü granüllerle elde edilen verilen standart sapması daha yüksek olduğundan verilerin ortalama değerleri arasında anlamlı bir fark olmadığı değerlendirilmiştir.

Çizelge 5.5 : Granül boyutu ile Sertlik (HV- kg/mm²) değerlerinin değişimi.

Numuneler	-500+250 mikron	-250+125 mikron
Minimum	416,3	378,1
Maksimum	510,4	622,9
Ortalama	468,9±39,0	504,8±94,3

İnce ve homojen boyut dağılımına sahip granüller şekillendirme sırasında yoğun bir paketlenme sağlamaktadır. Granüllerin küresel yapısı toz akıcılığını arttırmakta ve kalıp içerisinde malzemenin daha iyi istiflenmesini sağlamaktadır. Granülleme ile presleme sırasında tanelerin kalıp cidarlarında sürtünmesi ve buna bağlı olarak oluşan kusurlar azalmıştır. Bu yapısal özellikleri daha da geliştirebilmek için laboratuvar tipi püskürtmeli kurutucu ile granülleme çalışmalarına devam edilmiştir.

5.2.2 Püskürtmeli kurutucu ile yapılan granülleme çalışmaları

5.2.2.1 Toz karışımın tane boyut dağılımı

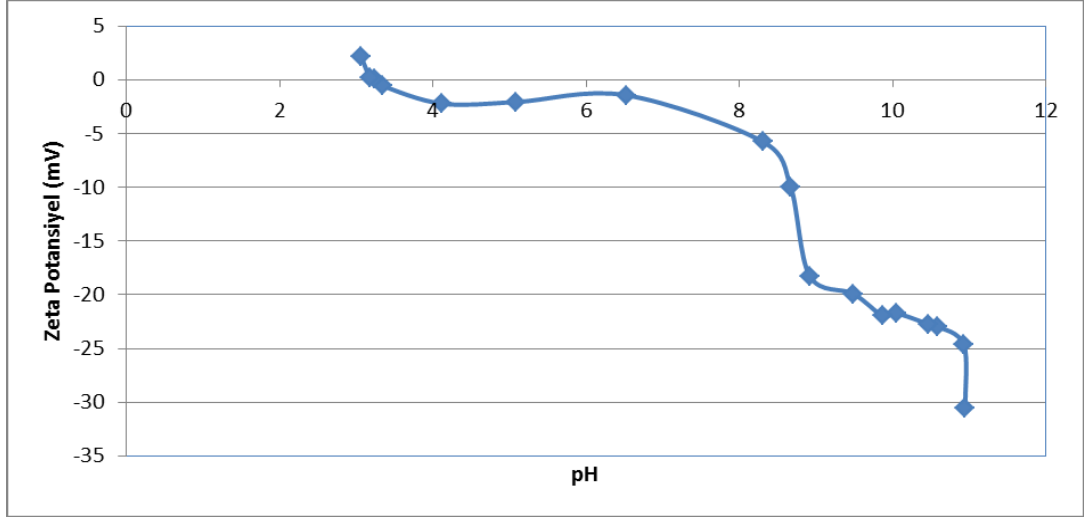
Toz malzeme granülleme öncesi yaş öğütme kademesinden geçirilmiştir. Çizelge 4.8’ de verilen Karışım E, elle granülleme çalışmaları ile 1700°C/2 saat sinterleme sonunda %3 PVA ilavesi ile 4,80 g/cm³ yoğunluğa ulaşılabilmiştir.

Püskürtmeli kurutucu ile yapılacak deneylerde de aynı karışım ile devam edilmiştir. Bu karışım Bölüm 4.2.3’ de açıklandığı gibi, gezegen tipi değirmende, izopropil alkol ortamında 5 saat öğütülmüştür. Yaş öğütme sonunda lazerli tane boyut ölçüm cihazında yapılan test sonucundan tanelerinin %50 sinin 2,78 mikron altında (d₅₀), %90’ ın 8,26 mikron altında (d₉₀) kaldığı tespit edilmiştir. Yaş öğütme ile stabilize edici katkı malzemesi olarak az miktarda katılan sinter magnezyanın monoklinik zirkonya ile homojen olarak karışması sağlanmıştır.

5.2.2.2 Süspansiyon özellikleri

Bölüm 4.2.4 de açıklandığı gibi yaş öğütme aşamasından geçen toz karışım, manyetik karıştırıcı ile saf su ortamında süspansiyon haline getirilmiştir. Süspansiyonun Zetasizer / Stabino-Microtrac cihazı ile saptanan pH ve zeta potansiyel grafiği Şekil 5.6’ da verilmiştir. HCl ve NaOH ilaveleri ile pH a bağlı zeta potansiyel değerleri ölçülmüştür. Buna göre pH 8-10 arasında iken -25 ile -30mV değerleri elde edilmiştir. Süspansiyonun daha pH’ ın yüksek olduğu bazik halde defloküle durumda olduğu tespit edilmiştir. Eğrinin y=0 noktasında x eksenini kestiği pH =3 noktası net yükün sıfır olduğu, elektriksel alanda hareketin olmadığı izoelektrik değeri olarak kaydedilmiştir.

Püskürtmeli kurutucu için hazırlanan süspansiyonun besleme öncesi pH 9,6, zeta potansiyeli -33mV olarak ölçülmüştür. Bağlayıcı ve dispersan ilaveleri ile toplam 30 dk süresince karıştırılan süspansiyon püskürtmeli kurutucuya besleme için hazır hale getirilir.

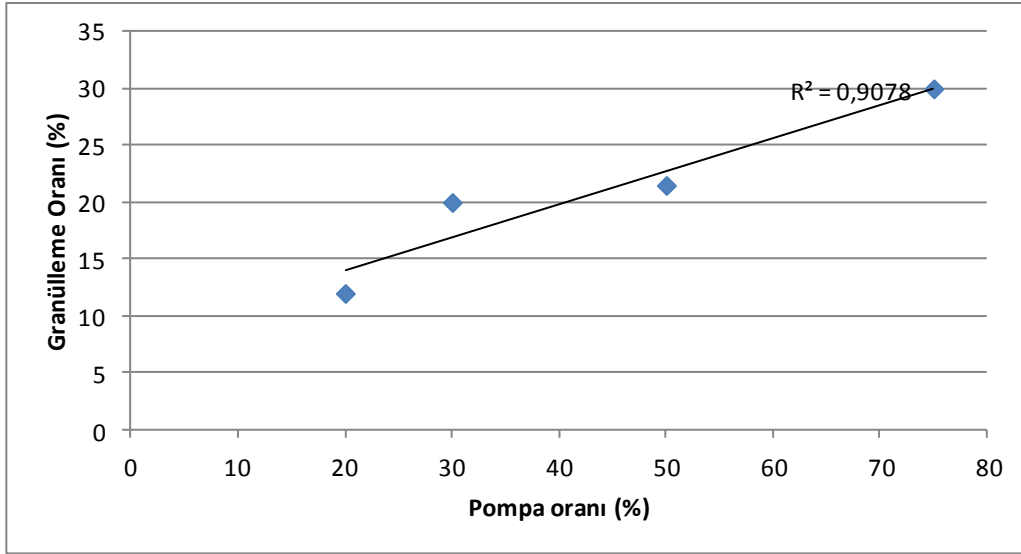


Şekil 5.6 : pH' a bağlı olarak zeta potansiyelin değişimi.

5.2.2.3 Granülleme çalışmaları ve granülleşmeyi etkileyen kriterler

Granülleşme miktarını ve granüllerin tane boyut dağılımını etkileyen proses parametreleri olan bağlayıcı miktarı, katı/sıvı oranı ve püskürtmeli kurutucunun pompa oranı (besleme oranı) laboratuvar tipi püskürtmeli kurutucu ile yapılan denemeler ile incelenmiştir. Çalışmada serbest akış özelliğine sahip granüllerin elde edileceği proses koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Deneyler sırasında serbest akış özelliği olmayan nitelikteki tozlar, cam siklonda yapışma ve düşük granülleme verimi gibi istenmeyen sonuçlar cihaz parametreleri ve süspansiyon özelliklerinde yapılan revizyonlar ile giderilmiştir.

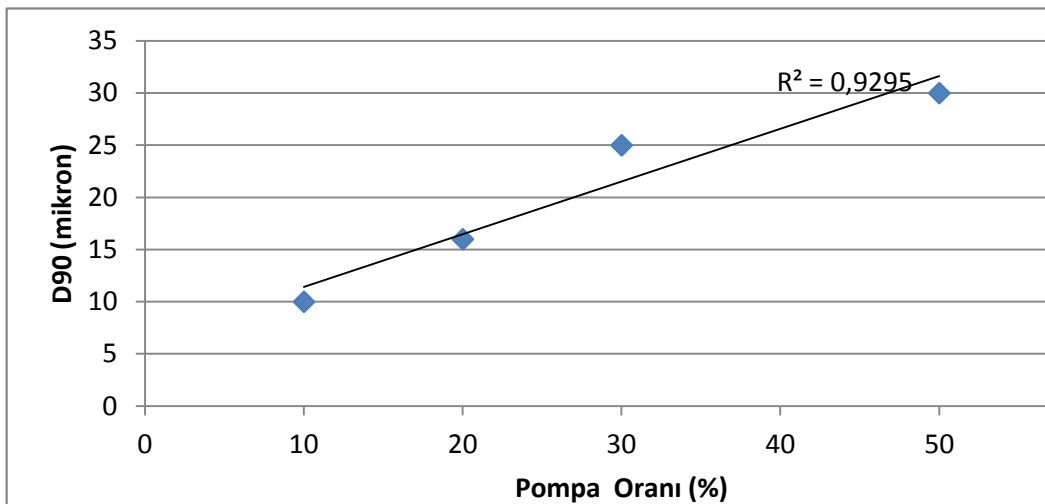
Şekil 5.7' de görüldüğü gibi pompa oranı arttıkça besleme oranı artmış, serbest akış özelliğine sahip granül miktarının ilave edilen katı miktarına oranı artmıştır. Şekil 5.8' de ise pompa oranı arttıkça daha iri granüller elde edilmiştir. Bununla birlikte pompa hızı %75 iken elde edilen granüllerin homojen bir tane boyut dağılımına sahip olmadığı görülmüştür. İri ve düzensiz şekilli topaklar tespit edilmiştir. %50 pompa oranına karşılık gelen 15 Nl/dakika, optimum besleme oranı olarak kaydedilmiştir.



Şekil 5.7 : Pompa oranına bağlı olarak granülleme oranının değişimi.

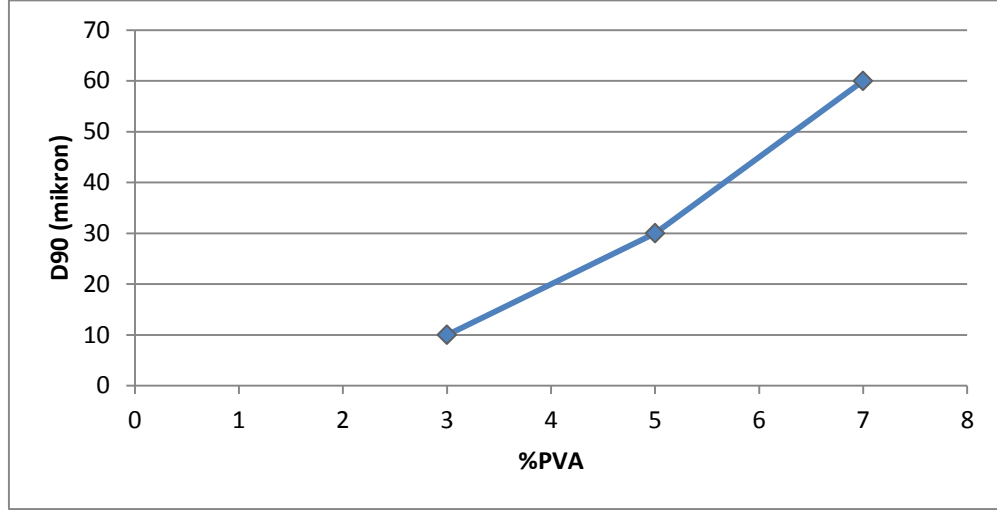
Şekil 5.8’ da görüleceği gibi pompa oranı 50 iken elde edilen granüllerin tane boyut dağılımı analiz edildiğinde %90’ ı (d90) 30 mikron altında kalmaktadır.

Katı/sıvı oranı için %20-60 arasında katı oranları çalışılmıştır. Püskürtmeli kurutucu ile elde edilen tozların sadece %60 katı oranında akış özelliğine sahip granüller haline gelebildiği görülmüştür. Püskürtmeli kurutucu içerisinde yüksek katı oranına sahip süspansiyondan elde edilen granüllerin, hareketi sırasındaki kuruma küçülmesi azalmış, granül boyutu artmıştır. Daha düşük katı oranlarında toplama haznesinde biriken tozun akış özelliği zayıf, granülleme oranının da düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bu nedenle presleme için uygun olmadığına karar verilmiştir. %60 katı oranı ile çalışmalara devam edilmiştir.



Şekil 5.8 : Pompa oranına bağlı olarak maksimum granül boyutu değişimi.

Bağlayıcı oranı püskürtmeli kurutucu ile yapılan denemeler sırasında da kıyaslamalı olarak çalışılmıştır. Bağlayıcı miktarının granül boyutlarına etkisi Şekil 5.9’ da verilmektedir.



Şekil 5.9 : Bağlayıcı oranına bağlı olarak maksimum granül boyutunun değişimi.

Yukarıdaki şekle göre PVA oranı %7 olduğunda 60 mikron çapına kadar granüller oluşabilmektedir. PVA oranı arttıkça artan nem nedeniyle bozulduğu ve aglomerasyona uğradığı gözlemlenmiştir.

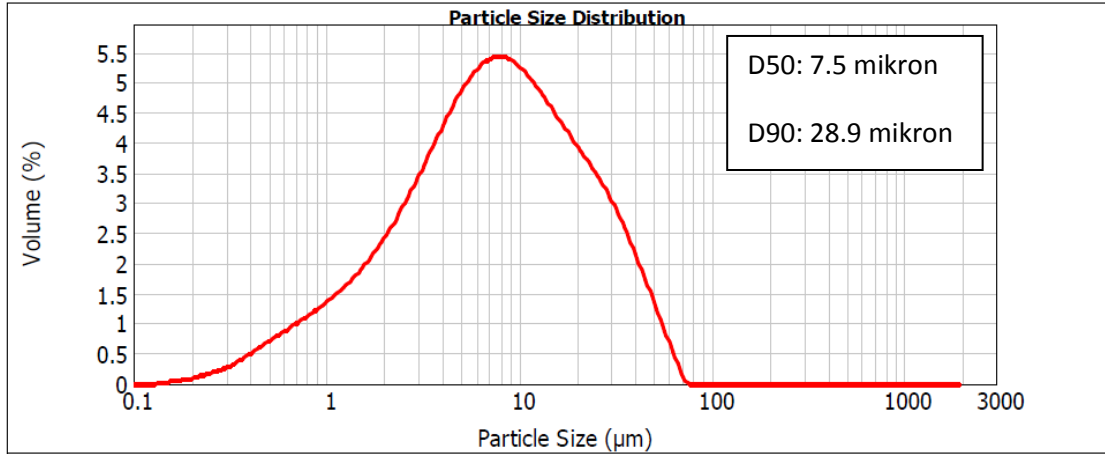
Birbirini izleyen kıyaslamalı denemeler sonunda, proses parametreleri

- Pompa oranı % 50 (besleme oranı 15 Nl/dakika)
- Katı/Sıvı oranı 60/40
- %5 bağlayıcı (PVA)

şeklinde optimize edilmiştir.

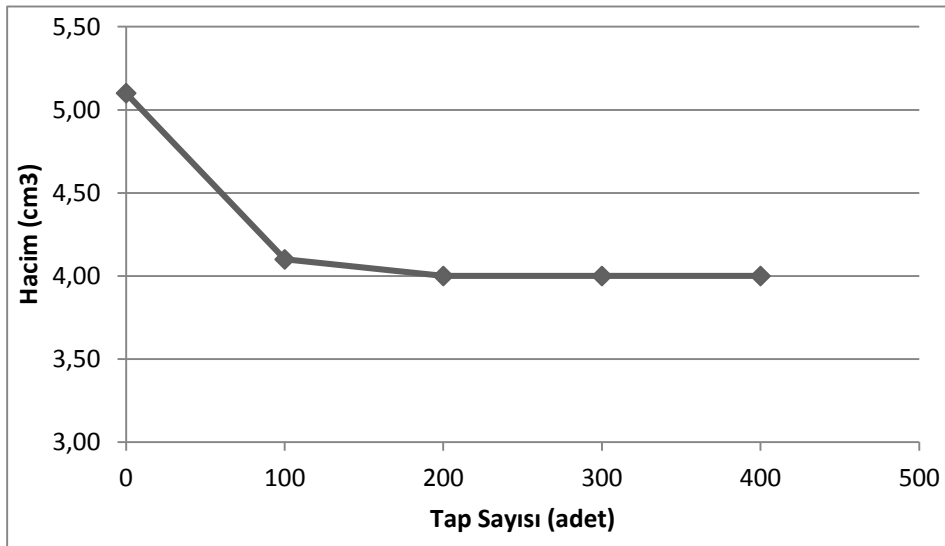
5.2.2.4 Püskürtmeli kurutucu ile elde edilen granüllerin karakterizasyonu

Püskürtmeli kurutucu ile elde edilen granüllerin tane boyutu ile yerleşme ve akış özellikleri incelenmiştir. Şekil 5.10’ da görüldüğü gibi lazer ışınli tane boyut ölçüm cihazı ile yapılan testler sonucunda granüllerin %50 sinin 7,5 mikron, %90 nın 28,9 mikron altında kaldığı görülmüştür. Başlangıç boyuta göre ($d_{50}=2,78$, $d_{90}=8,26$ mikron) d_{50} değeri takriben 3 katı artmıştır. Tane boyut dağılımı monomodal yapıdadır.



Şekil 5.10 : Püskürtmeli kurutucu ile elde edilen granüllerin tane boyut dağılımı.

Elde edilen granüllerin yerleşme özellikleri sıkıştırma testi ile incelenmiştir. Tozların yerleşme kabiliyeti tap (vurma) sayısına bağlı olarak belirlenmiştir. Tap sayısına bağlı olarak sıkıştırılmış tozun hacmindeki değişim Şekil 5.11’ de verilmiştir. Granülleme yapılmış tozların hacminin 200 tap sonrası 4.00 cm³’ a düştüğü ve sonrasında artan tap sayısına rağmen hacimde bir azalma olmadığı görülmektedir. 200 tap sonrasında %21,5 oranında sıkışma sağlanmıştır. Bu test ile yığın yoğunluk ve sıkıştırılmış yoğunluk değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 5.11 : Granüllerin yerleşme özellikleri; tap sayısına bağlı olarak hacim değişimi.

Akış özellikleri “Hall Hunisi” yardımı ile incelenmiştir. Takriben 30 gramlık tozların akış süreleri, yayılma çapı ve yığın yükseklikleri kaydedilerek, Bölüm 2.7.2.2’ de anlatıldığı gibi sürtünme açısı (angle of repose) hesaplanmıştır. Tozların akış

özellikleri bu elde edilen veriler yardımı aynı bölümde verilen Çizelge 2.6' ya göre "İyi" olarak tanımlanmıştır. Çizelge 5.6' da görülen sonuçlara göre granüllerin presle şekillendirme için uygun olduğu değerlendirilmiştir.

Çizelge 5.6 : Granüllerin akış özellikleri.

Akış süresi	32 sn
Yayılma çapı	65,5 mm
Sürtünme açısı "Akış özelliği"	31 °C "İyi"

"Yığın yoğunluk", toz kütlesinin, serbest düşme sonrası tozun kapladığı hacme bölünmesi ile elde edilmiştir. 200 tap sonrası elde edilen yerleşim hacmi ile "sıkıştırılmış yoğunluk" hesaplanmıştır. Daha sonra 50x10x10mm ebatlarında şekillendirilen numunelerin "preslenmiş yoğunluk" ları hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 5.7' de görülmektedir.

Çizelge 5.7 : Granüllerle preslenmiş numunelerin yoğunluk değerleri.

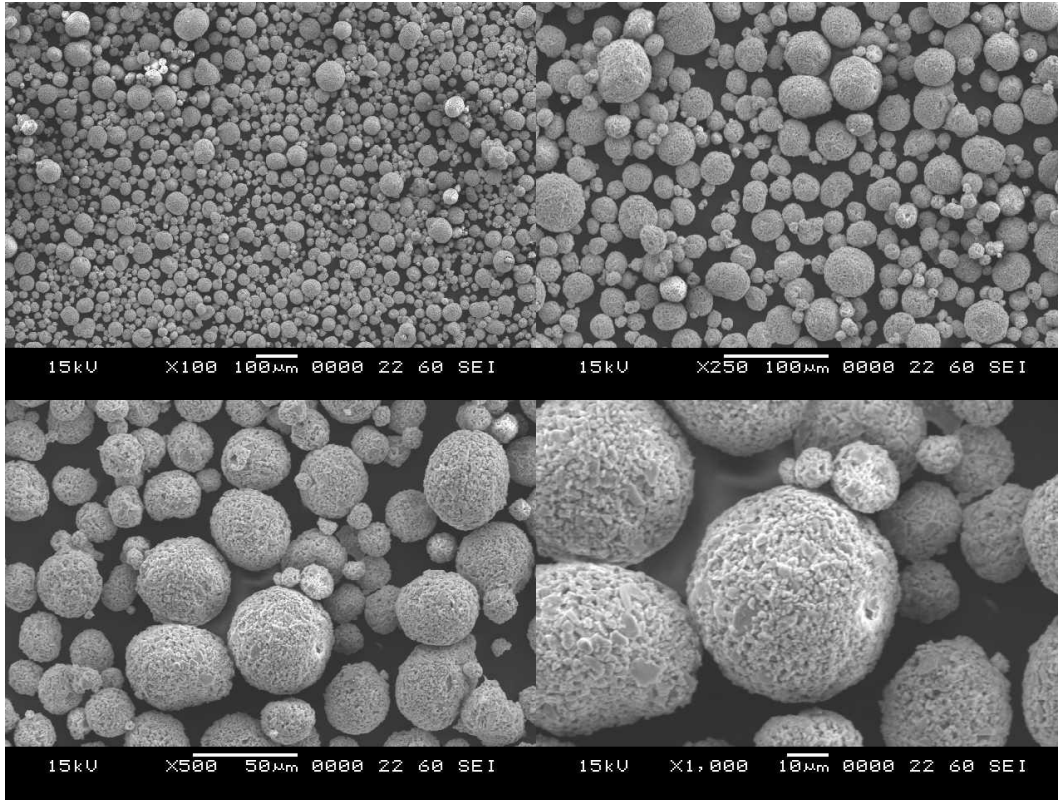
Yığın yoğunluk	1,16 g/cm ³
Sıkıştırılmış yoğunluk	1,45 g/cm ³
Preslenmiş yoğunluk	3,33 g/cm ³

Yığın yoğunluk ve sıkıştırılmış yoğunluk değerleriyle hesaplanan "Carr's index" ve "Hausner ratio" Çizelge 2.7' e göre değerlendirilerek, preslenebilirlik özellikleri Çizelge 5.8' de tanımlanmıştır. Elde edilen sonuçlar püskürtmeli kurutucu ile elde edilen granül özellikleri ile presleme için uygun toz hammadde formuna ulaşıldığı anlaşılmıştır.

Çizelge 5.8 : Granüllerin “Carr’s index” ve “Hausner ratio” göre klasifikasyonu.

Metot	Sonuç	Akış özelliği
Carr’s index	20	Orta
Hausner ratio	1,25	Orta

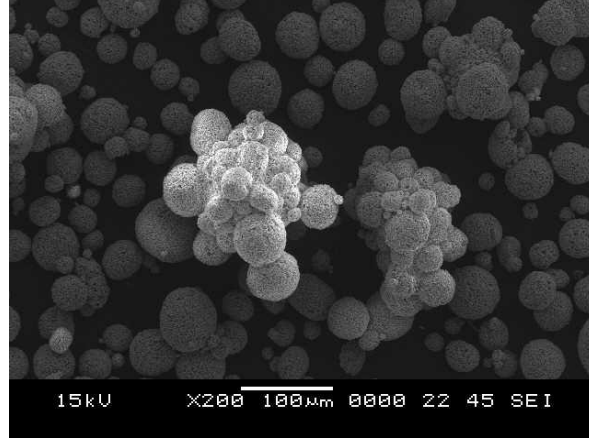
Yapılan denemeler sonucunda elde edilen granüllerin Şekil 5.12’ de görülen mikroyapıları taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. İri granüllerin yüzeyinde bünyedeki su buharının granül içerisindeki ısı hareketinin sonucu olan çökme şeklinde deformasyonlar göze çarpmaktadır. %60 katı oranı ile viskozitesi yüksek bir süspansiyondan elde edilen granüllerin merkezde boşluğu az, katı küresel formda olduğu değerlendirilmiştir.



Şekil 5.12 : Granüllerin SEM görüntüleri.

30 mikrona kadar, küresel formda granüllerin olduğu gözlemlenmiştir. X1000 büyütmeli mikroyapı görüntüsünde granül yüzeyinde biraraya gelen tozların meydana getirdiği gözenekli yüzey görülmektedir.

Şekil 5.13’ de görüldüğü gibi PVA oranının %7 olduğu durumda granüllerde aglomerasyon saptanmıştır. Bununla birlikte püskürtmeli kurutucunun haznesinde çok fazla yapışma olduğu ve çıkan granüllerin daha nemli olduğu görülmüştür. Bu nedenle granüllerin aglomerasyon eğiliminin fazla olduğu değerlendirilmiştir.



Şekil 5.13 : %7 bağlayıcılı granüllerin SEM deki aglomere görüntüsü.

PVA, granül içerisindeki suyun buharlaşması sırasında su ile birlikte yüzeye taşınmaktadır. Yüzeyde toplanan PVA daha fazla taşınımı engellemekte ve suyun granül içerisinde kalmasına neden olmaktadır.

5.2.2.5 Granülleme sonrası hazırlanan numunelere ait test sonuçları

Granülleme sonrası preslenerek hazırlanan numunelerin ısıtma işlemi şekline bağlı olarak elde edilen fiziksel özellikleri Çizelge 5.9’ da özetlenmiştir. 1700°C’ de 2 saat sinterleme sonrasında elle granülleme sonrasında aynı ısıtma işlemi koşullarında elde edilen yoğunluk değerlerine göre takriben %13 daha yüksek yoğunluk elde edilmiştir. Püskürtmeli kurutucu ile granülleme sonunda takriben 30 mikron ebatlarında çok daha ince ve homojen yapıda granüller elde edilmiştir. Bu granüller pres kalıbı içerisinde çok daha iyi paketlenmiştir. Sonuç olarak sıkıştırılabilirlik özellikleri geliştirilmiş tozlar ile preslenen numunelerin sinterleme sonrası yoğunluk değerleri bağıl olarak %97’ ye ulaşmıştır.

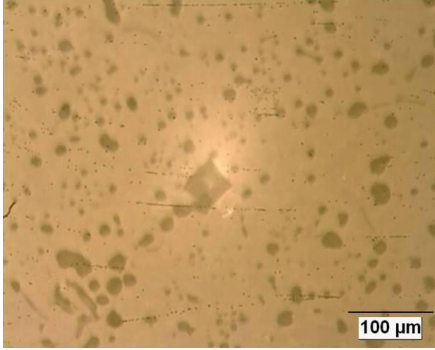
Çizelge 5.9 : Granüller ile preslenen numunelerin fiziksel özellikleri.

Yoğunluk (g/cm ³)	Porozite (%)	Kalıcı Boyut Değişimi (%)
5,40	0,16	-17,9

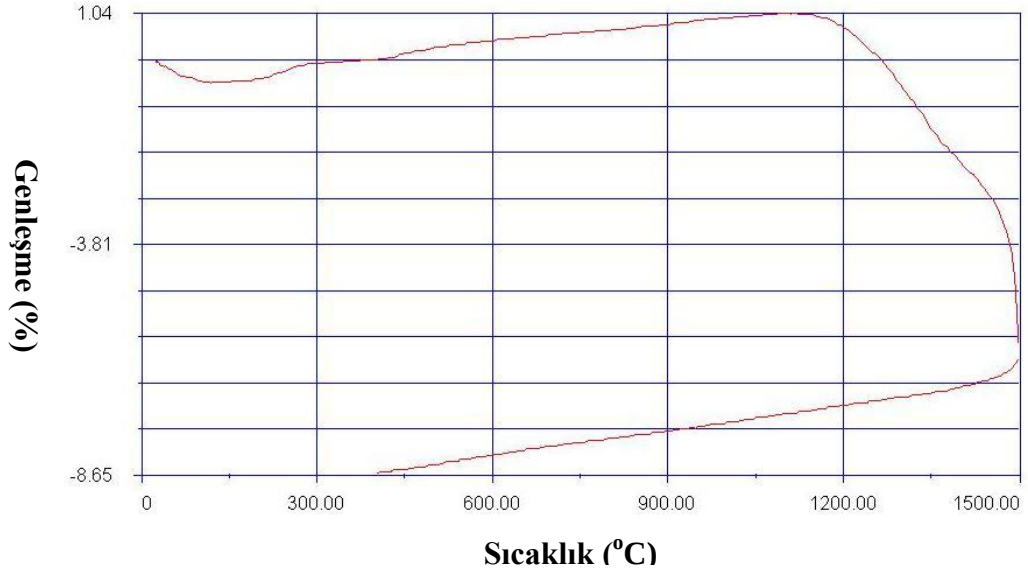
Granüllerle hazırlanan numuneler daha sonra sertlik ölçümlerine tabi tutulmuştur. Çizelge 5.10’ da verilen sonuçlar incelendiğinde Karışım E ile elde edilen en yüksek sertlik değerlerine ulaşıldığı görülmektedir. Sertlik değerleri artan malzeme yoğunluğu ile doğru orantılı olarak artmıştır.

Çizelge 5.5’ de verilen 125 mikronluk elle granülleme ile elde edilen tozlarla ulaşılan sertlik değerlerine kıyasla 1.5 katı artış sağlanmıştır. Bu sonuçlardan açıkça görüleceği gibi püskürtmeli kurutucu ile gerçekleştirilen granülasyon sayesinde hazırlanan tozlar ile aynı şekillendirme ve ısıtma işlem koşullarında çok daha iyi fiziksel ve mekanik özelliklere sağlanabilmektedir.

Çizelge 5.10 : Sertlik testlerinin sonuçları.

	Sertlik (HV - kg/mm ²)
Minimum	1119,1
Maksimum	1317,6
Ortalama	1236.8±92,1
Mikroyapı	

Şekil 5.14’ de dilatometre ile elde edilen termal genleşme davranışı verilmektedir. Dilatometre ile yapılan incelemede 1100°C de yapıdaki monoklinik fazın tetragonal faza dönüşümü ve buna bağlı büzülme görülmektedir.



Şekil 5.14 : MgO stabilize tozlar ile hazırlanan numunelerin termal genleşme davranışının dilatometre eğrileri ile gösterimi.

5.3 Monoklinik Zirkonya Ve Sinter Magnezya İle Yapılan Deneylerin Sonuçları

5.3.1 Karışımın tane boyut dağılımı

Bu bölümde ana hammadde olarak MgO ile kısmen stabilize edilmiş zirkonya hammaddeler yerine stabilize edilmemiş saf monoklinik zirkonyanın kullanıldığı reçete çalışılmıştır. Monoklinik zirkonya, Kütahya Manyezit İşletmeleri A.Ş. (KÜMAŞ) firmasından temin edilen yerli üretim ve 63 mikron altı tane boyutunda sinter magnezya kullanılarak stabilize edilmiştir. Bölüm 4.2, Çizelge 4.9’ da verilen oranlar ile karışım hazırlanmıştır. Bölüm 5.2’ de olduğu gibi 4 saat öğütme sonrası süspansiyon hazırlanmış ve püskürtmeli kurutucu yardımı ile granüle edilmiştir. Buna göre öğütme sonrası tozun tane boyutu Çizelge 5.12’ de özetlenmiştir. Öğütme sonrası Bölüm 5.2’ de MgO ile kısmen stabilize edilmiş zirkonyanın yaş öğütme sonrası tane boyutu ile benzer tane boyut dağılımı sağlanmıştır.

Çizelge 5.11 : Monoklinik zirkonya esaslı karışımın öğütme sonrası tane boyutu.

D10	1.0 mikron
D50	2,8 mikron
D90	7,5 mikron

5.3.2 Stabilize edici katkıların belirlenmesi

Stabilize edici katkı olarak Kütahya Manyezit İşletmeleri A.Ş. (KÜMAŞ) ürünü sinter magnezya kullanılmıştır. Stabilizasyon koşulları irdelenerek, faz yapısı, sertlik ve aşınma direnci özellikleri MgO stabilize zirkonya esaslı numune sonuçları ile kıyaslanmıştır. Isıl işlem sırasında sinterlemenin yanısıra, yerinde (in-situ) stabilizasyon şartları deneysel olarak çalışılmıştır.

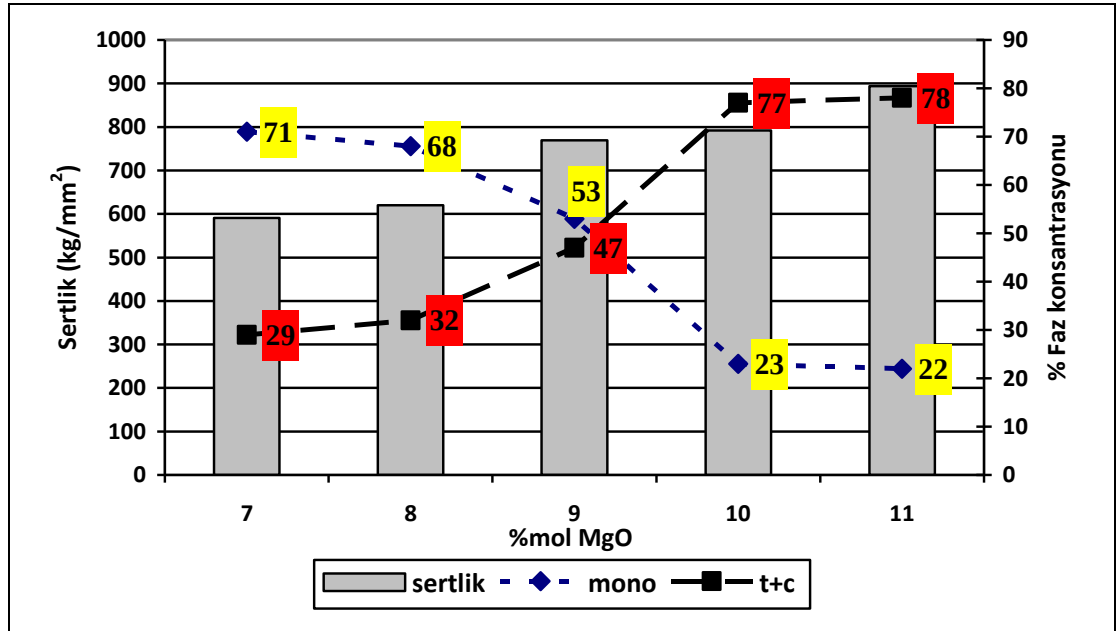
Özellikle demir-çelik endüstrisinde kullanılan kısmi stabilize zirkonya esaslı refrakterlerin yapısında stabilize edici katkı olarak MgO kullanılmaktadır. MgO, CaO ve Y₂O₃ ile kısmi stabilizasyon koşulları “Refrakter Üretimine Yönelik Olarak Zirkonya Stabilizasyon Çalışmaları” adlı yüksek lisans tez çalışmasında aynı zirkonya hammaddeler ve numune hazırlama işlemleri uygulanmak suretiyle detaylı olarak incelenmiştir [54]. Buna göre monoklinik zirkonya tozlarla farklı % mol oranlarında karıştırılan sinter magnezya tozu 4 saat yaş ortamda öğütülmüştür. Öğütme sonrası kurutulan tozların preslenmesiyle hazırlanan numunelere ısıl işlem sonrası sertlik ve faz analizleri uygulanmıştır. Uygulanan ısıl işlem rejimi Şekil 4.10’ da verilmiştir.

Şekil 5.13’ den görüldüğü gibi MgO mol oranı arttıkça tetragonal + kübik faz konsantrasyonu artmakta, monoklinik faz azalmaktadır. ZrO₂’nin polimorfik karışımlarının kantitatif analizi oldukça zor bir işlemdir. Özellikle (111)_c ve (111)_t difraksiyon pikleri arasındaki küçük açısal farklılıklar nedeniyle pratikte bu pikler üst üste çakışır ve birbirinden ayrılamaz. Bu nedenle analiz sonuçları değerlendirilirken tetragonal ve kübik fazlar birlikte düşünülmüştür.

Yapıda stabilize edici katkı olarak ilave edilen MgO oranı arttıkça Şekil 2.3’ deki faz diyagramına göre sinterlenme sonunda yapıdaki kübik faz konsantrasyonu artmaktadır. Seçilen çalışma bölgesinde (%7-11 mol MgO) yapı MgO’ ce zenginleştikçe, termal yaşlanmaya rağmen yapıda monoklinik faz miktarı azalmaktadır. Sinterleme sonunda yapıda daha az tetragonal olduğu ve sonuç olarak soğuma sırasında tetragonal-monoklinik dönüşümünün sınırlı seviyede kaldığı değerlendirilmektedir. Kübik faz miktarının artan stabilize edici katkı oranı ile daha fazla olduğu ve daha kararlı hale gelen yapının sertlik değerlerinin de yükseldiği görülmektedir. Kararlılığın artması ile ilgili bu durum Bölüm 2.5.1 de anlatıldığı gibi

termal genleşme katsayısının artmasına ve termal şok direncinin azalmasına neden olacağından optimum MgO oranı ve ısıtma koşulları belirlenmiştir.

Kısmi stabilize edilmiş yapıda üç zirkonya fazı da birlikte bulunmaktadır. Bölüm 2.5.1’ de açıklandığı gibi refrakterlik özellikleri açısından kısmi stabilize edilmiş zirkonya yapıda en az %30 monoklinik faz bulunması önerilmektedir [23]. Test sonuçları değerlendirildiğinde %9 mol MgO ilavesi durumunda monoklinik faz miktarı %53’ e ulaşmıştır. Monoklinik faz miktarı, 1100°C/4 saat uygulanan termal yaşlanma ile gerçekleşen tetragonal – monoklinik faz dönüşümü aşamasında artmaktadır. Netice olarak kısmi stabilizasyon için optimum sinter magnezya oranı %9 mol olarak tespit edilmiştir.



Şekil 5.15 : % MgO mol oranına bağlı olarak Sertlik ve % faz konsantrasyonlarının değişimi [53].

5.3.3 Granüllerin karakterizasyonu

%9 mol MgO ilavesi ile hazırlanan monoklinik zirkonya tozlarının preslenmesi ile hazırlanan numunelere ait fiziksel test sonuçları Çizelge 5.12’ de verilmektedir. Hausner oranı ve Carr indeksi için Çizelge 2.7’ de verilen skalaya göre hesaplanan değerleri “İyi” sıkıştırılabilirlik özellikleri tarif etmektedir. Hall hunisinden akış hızı ve yayılma çapı yardımı ile hesaplanan sürtünme açısı değeri 31 olarak hesaplanmıştır. Çizelge 2.6’ da verilen sürtünme açısına bağlı akış karakteri skalasına göre “İyi” akış özellikleri ile sınıflandırılmaktadır. Bölüm 5.2 de çalışılan aynı toz hazırlama teknikleri ve proses parametreleri ile hazırlanan iki farklı zirkonya

esaslı hammadde grubundan elde edilen granüllerin akış ve preslenebilirlik özelliklerinin benzer olduğu değerlendirilmiştir.

Akış ve sıkıştırılabilirlik için belirlenmiş ampirik değerlendirme yöntemleri kullanılarak tanımlanan tozlar ile hazırlanan numunelerin sinterleme sonucu yoğunlukları Bölüm 5.1’ de verilen refrakter nozul özellikleri ile benzerdir.

Çizelge 5.12 : Monoklinik zirkonya esaslı granüllerin fiziksel özellikleri.

Yığın yoğunluk	1,40 g/cm ³
Sıkıştırılmış yoğunluk	1,65 g/cm ³
Preslenmiş yoğunluk	3,42 g/cm ³
Sinterlenmiş yoğunluk	5,24 g/cm ³
Görünür porozite	% 2,7
Sürtünme açısı “Akış özelliği”	31 - iyi
Hausner oranı	1,18 - iyi
Carr indeksi	15 - iyi

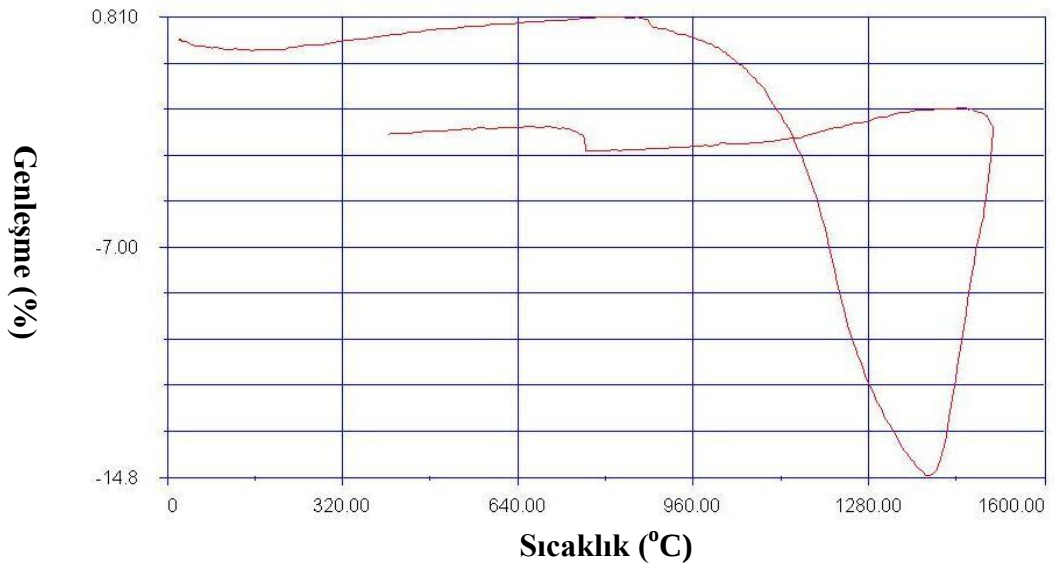
5.3.4 Granüllerle şekillendirilen numunelerin deney sonuçları

%9 mol sinter MgO ilavesi ile hazırlanan malzemeye ait XRF ile yapılmış kimyasal analiz sonuçları Çizelge 5.13’ de verilmiştir. Bu kimyasal yapı Bölüm 5.1’de açıklanan örnek refrakter nozullar ile benzerlik göstermektedir. SiO₂ bu tür refrakter yapılarda sinterlenmeyi teşvik etmek ve sinterlenme sıcaklığını düşürmek için yapıya ilave edilebilmektedir. Bu çalışma konusu olmadığından yapılan kimyasal analizde SiO₂ oranı Bölüm 5.1’ deki örneklerle kıyasla düşüktür. MgO oranının %9 mol karşılığı 3.12 % ağırlıkça ilave edilmesine rağmen daha düşük kaldığı tespit edilmiştir. Bu durumun toz hazırlama işlemleri sırasındaki kayıplardan kaynaklandığı düşünülmüştür.

Çizelge 5.13 : %9 mol MgO ilavesi ile granüllenen monoklinik zirkonya esaslı tozlardan elde edilen numunenin kimyasal analiz sonucu.

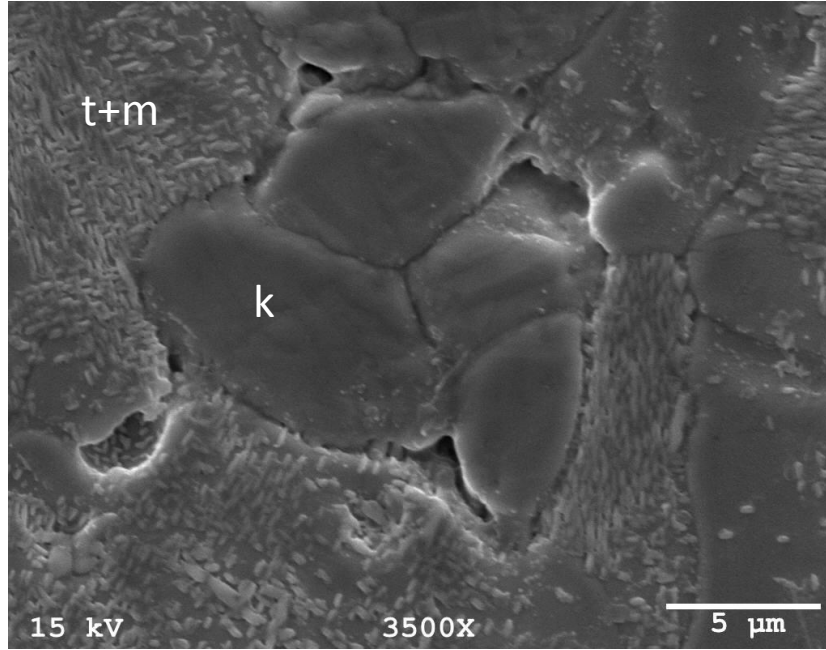
	ZrO ₂	SiO ₂	MgO
%	96,50	0,20	2,91

Presle şekillendirilmiş numunelerden elde edilen dilatometre eğrisi Şekil 5.16’ de verilmektedir. Test sıcaklığı 1500°C olarak uygulanmıştır. Kısmi stabilizasyon hedeflenen yapıda kübik, tetragonal ve monoklinik fazların ısıtma sırasındaki dönüşümleri soğuma (yaşlandırma) sırasında da tersinir olarak devam etmektedir. Yapıdaki yarı kararlı tetragonal fazlarının refrakterin kullanımı sırasında faz dönüşümü nedeniyle çatlak vb. hasarlara neden olmaması için numuneler soğutma esnasında 1100°C’ de bekletilerek “yaşlandırma” gerçekleştirilmiştir. Yapıdaki bakiye tetragonal faz miktarı azalmış ve monoklinik faz miktarı artmıştır. Dilatometre eğrisi incelendiğinde sinterleme sırasında 1100°C’ de monoklinik-tetragonal faz dönüşümü nedeniyle büzülme görülmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda sinterleme boyunca tetragonal-kübik faz dönüşümü ve tane büyümesine bağlı olarak genleşme olduğu anlaşılmaktadır. 1100-1400°C arasında tetragonal, 1400°C’ nin üzerindeki sıcaklıklarda tetragonal+kübik faz birlikte bulunmaktadır. Soğuma esnasında 800-900°C’ de tersinir olarak gelişen ve genleşme yönünde sonuçlanan tetragonal-monoklinik faz dönüşümü görülmüştür.



Şekil 5.16 : %9 mol ilavesi ile sinterleme aşamasında “in-situ” kararlaştırılan monoklinik zirkonya ile elde edilen numunelerin dilatometre eğrisi.

Şekil 5.17’ de parlatılmış ve kimyasal olarak dağlanmış numune yüzeyinden elde edilen SEM fotoğrafı görülmektedir. Mikroyapı irili ufaklı kübik zirkonya tanelerinden meydana gelmiştir. Şekil 5.15’ de 120°C’ lik açılı yapan kararlı ve boyutları 15 mikronu bulan kübik kristalleri ve üzerlerinde çökelmiş bulunan ince yer yer uzamış tetragonal+monoklinik kristallerinin bulunduğu bölge seçilmiştir. Bu yapılar soğuma esnasında meydana gelen monoklinik ve tetragonal çökeltileridir. Çökeltilerin boyutları genellikle mikron altı olduğu için mikroyapıda iğnemi, ağ yapısı şeklinde görülmektedir. Refrakterlik özellikleri açısından monoklinik yapının varlığı, yerleşimi ve boyutları teknolojik önem taşımaktadır. Monoklinik fazın varlığı refrakterin termal şok direnci ve korozyon direncini arttırdığına inanılmaktadır. Monoklinik faza dönüşemeyen yapıda kalan tetragonal çökeltileri yapı içerisinde çatlak oluşması durumunda, hareket eden çatlak ucunda monoklinik faza dönüşür. Bu dönüşüm martensitik bir dönüşümdür ve malzemenin tokluğunu artırır [16] [23]. Şekil 5.17 deki yapı Bölüm 2.5.1.1’ de Şekil 2.4 ile tarif edilen yapı ile benzer özellikler göstermektedir.



Şekil 5.17 : %9 mol ilavesi ile 1700°C’ de sinterleme aşamasında “in-situ” kararlaştırılan monoklinik zirkonya ile elde edilen numunelerin sinterleme sonrası SEM görüntüsü.

“k” ve “t+m” olarak işaretli bölgelerde EDS ile yapılan nokta analizlerini gösteren Çizelge 5.14’ de verilmektedir. Kararlı kübik yapı içerisindeki MgO konsantrasyonunun tane sınırlarında azaldığı EDS analizinden anlaşılmaktadır.

Çizelge 5.14 : Şekil 5.15 de işaretli bölgeleri EDS ile yapılan elemental analizleri.

	O	Mg	Si	Ca	Fe	Zr
k (kübik)	8,71	1,93	0,35	0,32	0,51	88,18
t+m (tetragonal + monoklinik)	13,65	0,93	0,00	0,52	0,76	84,13

Numunelere uygulanan fiziksel ve mekanik testlere ait sonuçlar Çizelge 5.15’ de verilmiştir. Aynı toz hazırlama metodu ile hazırlanan numunelerin ısıtma işlem koşulları farklıdır. Farklı olarak monoklinik zirkonya ile hazırlanan numunelerde kısmi stabilizasyon için geçerli mikroyapıya ulaşabilmek için termal yaşlandırma uygulanmıştır. Çizelgede iki ayrı hammadde grubu ile elde edilen test sonuçları kıyaslamalı olarak verilmektedir. MgO ile kısmen stabilize edilmiş tozlarla daha yoğun bir yapı elde edilmiştir. Yüksek eğme mukavemeti ve sertlik değerleri elde edilmiştir. Aşınma testi sonunda daha az malzeme kaybı meydana gelmiştir.

Çizelge 5.15 : Fiziksel ve mekanik özelliklerin MgO stabilize zirkonya ve monoklinik zirkonya grubu hammaddeler ile hazırlanan numuneler için kıyaslamalı çizelgesi.

	MgO stabilize ZrO ₂	Monoklinik ZrO ₂ +Sinter MgO
Yoğunluk	5,40 g/cm ³	5,24 g/cm ³
Görünür porozite	% 0,2	%2,7
Sertlik	1237 kg/mm ²	769 kg/mm ²
Eğme mukavemeti	201MPa	160 MPa
Relatif Aşınma	0.64	1.00

5.4 MgO stabilize zirkonyaya Al₂O₃ katkısının özelliklere etkisi

Bölüm 2.5’ de açıklandığı gibi zirkonya esaslı refrakterlerin termal şok direncinin gelişimi polimorfik faz dağılımıyla doğrudan ilişkilidir. Bu yapıyı kontrol edebilmek birkaç kademeli ısıtma işlem tekniklerinin uygulanmasını gerektirmektedir. Sırasıyla Bölüm 5.2 ve 5.3’ de MgO ile kısmen stabilize ve monoklinik zirkonya tozlarla ayrı

ayrı deneysel çalışmalar yapılmış, proses kriterleri ve bu kriterlerin ürün nitelikleri üzerindeki etkileri kıyaslamalı olarak değerlendirilmiştir. Bu bölümde ise monoklinik tozlara MgO ilavesi ile hazırlanan tozlara alumina katkısı ile refrakter yapının termal şok direnci özelliklerine etkileri deneysel olarak çalışılmıştır. Amaç bölüm 5.3’ de elde edilen yapının termal şok özelliklerinin alumina katkısı ile geliştirilmesidir.

5.4.1 Karışım hazırlama

Alumina katkılı tozlara ait karışım oranları % (ağırlıkça) cinsinden Çizelge 5.16’ da verilmiştir. İlave edilen sinter magnezya oranı değiştirilmemiştir. Monoklinik zirkonya, sinter magnezya ve alumina tozları yaş öğütme ile homojen bir tane boyutu ve karışım haline getirilmiştir.

Çizelge 5.16 : Alumina katkılı %9 mol MgO’ lu monoklinik zirkonya esaslı toz karışımlar.

Hammadde	5A	10A	15A
Monoklinik zirkonya + MgO	95	90	85
%Al ₂ O ₃ ilavesi	5	10	15

Hazırlanan toz karışımlar yine 4 saat yaş öğütme sonunda 110°C’ de 18 saat kurutulmuş, daha sonra presle 50x10x10 mm ebatlarında numuneler şekillendirilmiştir. Öğütme sonrası tane boyut dağılımı Çizelge 5.17’ de görülmektedir. Bölüm 4.1.3 de Çizelge 4.6 ile özellikleri verilen alumina tozunun %50’ si 2.2 mikron altında kalmaktadır. Yaş öğütme safhası ile aynı zamanda alumina tozunun monoklinik zirkonya ve stabilizasyon amaçlı ilave edilen sinter magnezya ile homojen olarak karışması sağlanmıştır. Öğütme sonrası tozun tane boyut dağılımının, 5.2 ve 5.3’ de çalışılan öğütülmüş tozların tane boyut dağılımı ile benzer olduğu görülmüştür.

Çizelge 5.17 : Alumina katkılı karışımların öğütme sonrası tane boyut dağılımı.

D10	D50	D90
0,98 mikron	2,62 mikron	6,43 mikron

5.4.2 Yoğunluk, görünür porozite sonuçları

1700°C’ de sinterleme sonrası yoğunluk ve porozitenin %Al₂O₃ oranına bağlı olarak değişimi Çizelge 5.18’ de verilmiştir. Zirkonyanın teorik yoğunluğu 5,89 g/cm³, alüminanın 3,98 g/cm³ iken MgO.Al₂O₃ spinelin 3,5 – 4,1 g/cm³ arasındadır. Buna göre yapıda alumina oranı arttıkça yoğunluk düşmektedir. Porozite ise azalan yoğunluğa paralel olarak artmakta, ancak %15 Al₂O₃ ilavesi durumunda daha etkin sinterleşme sayesinde tekrar azalmaktadır.

Artan alumina oranı ile stabilize edici katkı olarak kullanılan serbest MgO ile sinterleme sırasında reaksiyon meydana gelmektedir. Oluşan spinel fazı nedeniyle meydana gelen genleşme mikroçatlakların poroziteyi arttırdığı değerlendirilmiştir. Spinel faz miktarı arttıkça artan porozite ile birlikte yoğunluk da düşmektedir. %15 alumina ilavesinde tane sınırlarında büyüyen alumina zengin spinel ve ince kristalli monoklinik zirkonya yoğun yapıda porozitenin düştüğü görülmüştür. Alumina oranına bağlı porozite ve yoğunluk değişimi diğer deney sonuçlarıyla birlikte ayrıca değerlendirilmiştir.

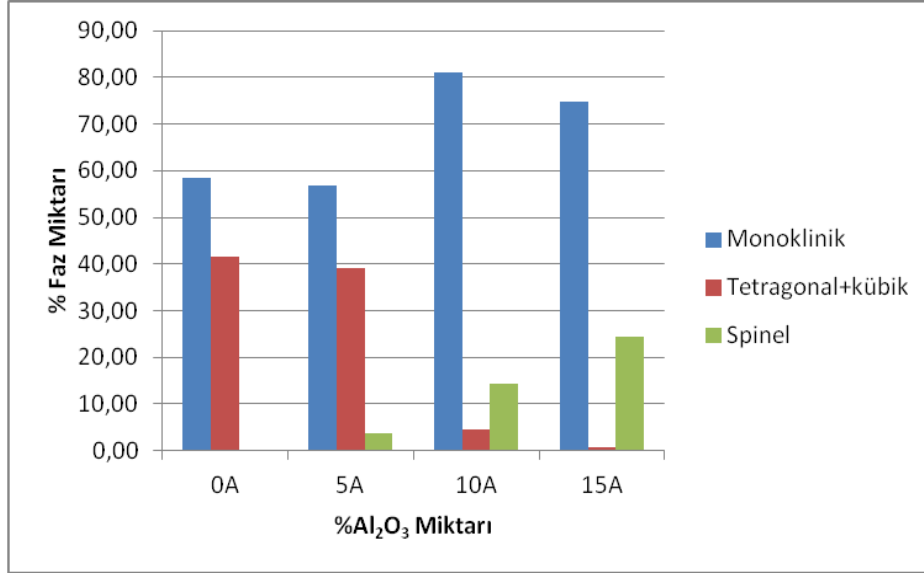
Çizelge 5.18 : Alumina katkılı karışımlar ile hazırlanan numunelerin sinterleme sonrası fiziksel test sonuçları.

% Al ₂ O ₃	Görünür porozite (%)	Yoğunluk (g/cm ³)
0	0,0	5,55
5	1,5	5,28
10	8,1	5,05
15	0,3	4,75

5.4.3 Faz analizleri

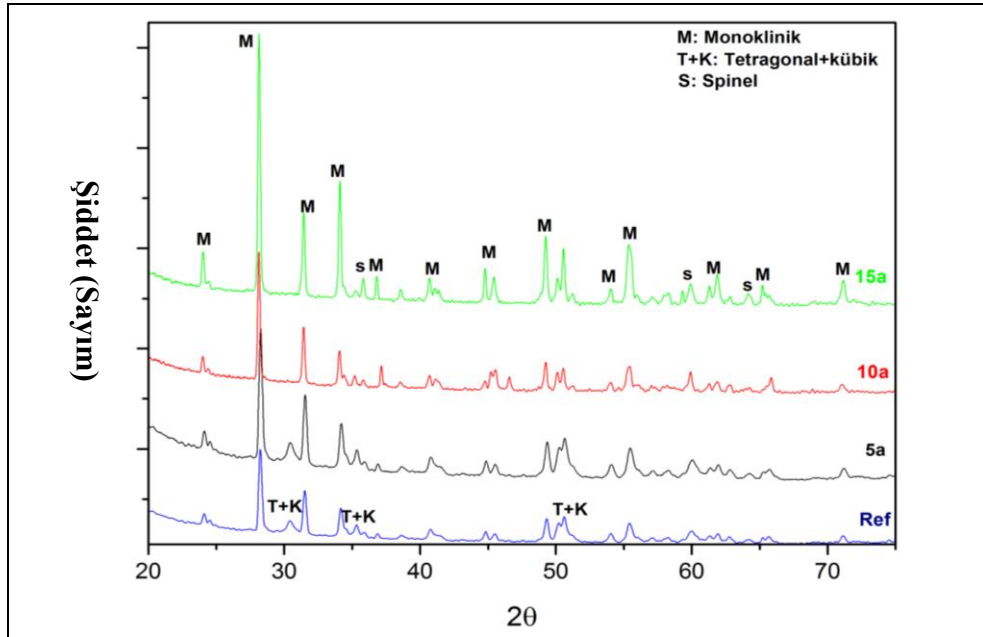
Aşağıdaki faz analizi sonuçlarından anlaşılabileceği gibi bünyedeki Al₂O₃, stabilizasyon amaçlı ilave edilen MgO ile spinel fazı oluşturmaktadır. Al₂O₃ miktarı arttıkça spinel piklerinin miktarı ve şiddeti artmaktadır. Öte yandan tetragonal + kübik faz miktarı azalmaktadır. Monoklinik faz miktarı Al₂O₃ oranı arttıkça artmaktadır. Ayrıca Şekil 5.18’ de de görülebileceği gibi 15A numunesinde tetragonal + kübik fazı sistemde

kalmamıştır. Faz analizinde serbest aluminaya rastlanmamıştır. Stabilizasyon amacı ile ilave edilen MgO nun tamamının spinel oluşturmak üzere alumina ile reaksiyona girdiği anlaşılmaktadır. Optik mikroskop görüntülerinde koyu renkli bölgeler spinel faz bölgelerini temsil etmektedir.



Şekil 5.18 : %Al₂O₃ oranına bağlı olarak faz yapısının değişimi.

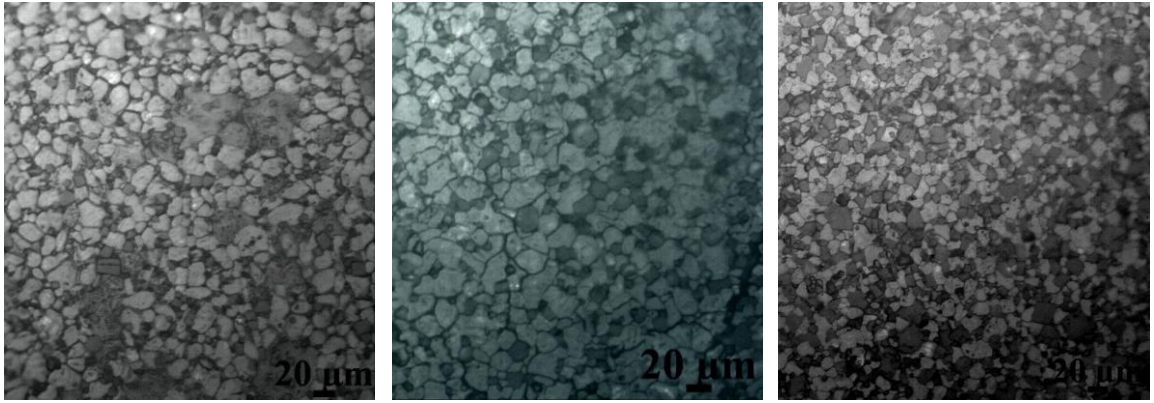
Şekil 5.19’ da Tetragonal+kübik fazlarının artan alumina miktarı ile yerini monoklinik faza bıraktığı tespit edilmiştir. Oluşan ince kristalli, daha düşük yoğunluklu monoklinik yapı tane sınırlarında spinel fazları içermektedir.



Şekil 5.19 : Alumina oranına bağlı olarak faz miktarlarının değişimi.

5.4.4 Optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu incelemeleri

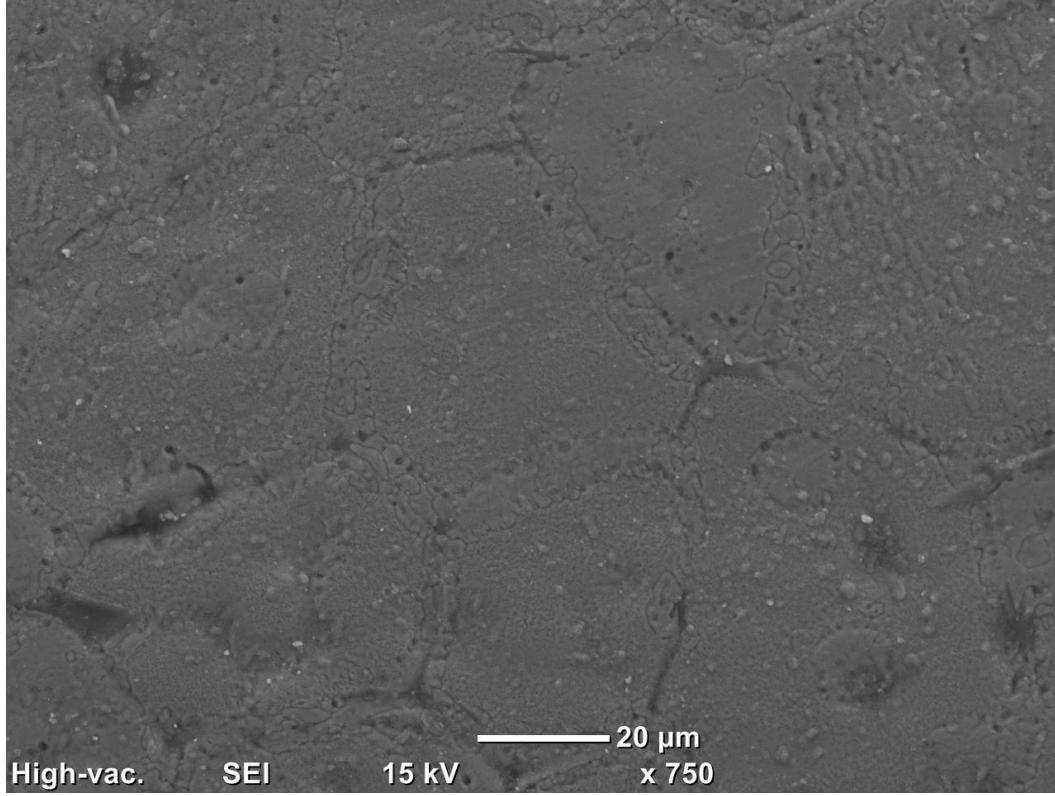
Şekil 5.20’ de %5 Al_2O_3 içeren numunelerde halen birbiri ile 120°C açısı yapan 30-50 mikron büyüklüklerde kübik taneler görülürken, 10A ve 15A numunelerinde mikroyapı daha ince tanelidir. Koyu renkli 2-3 mikron boyutunda alumina esaslı fazlar görülmektedir. Bu yapı faz analiz sonuçlarında değerlendirilmiştir. Alumina oranı arttıkça kristal boyutu incelmektedir. İri kristalli yapının alumina ilavesi ile daha ince kristalli yapıya dönüşmesi ile yoğunluk ve sertlik değerleri azalmıştır.



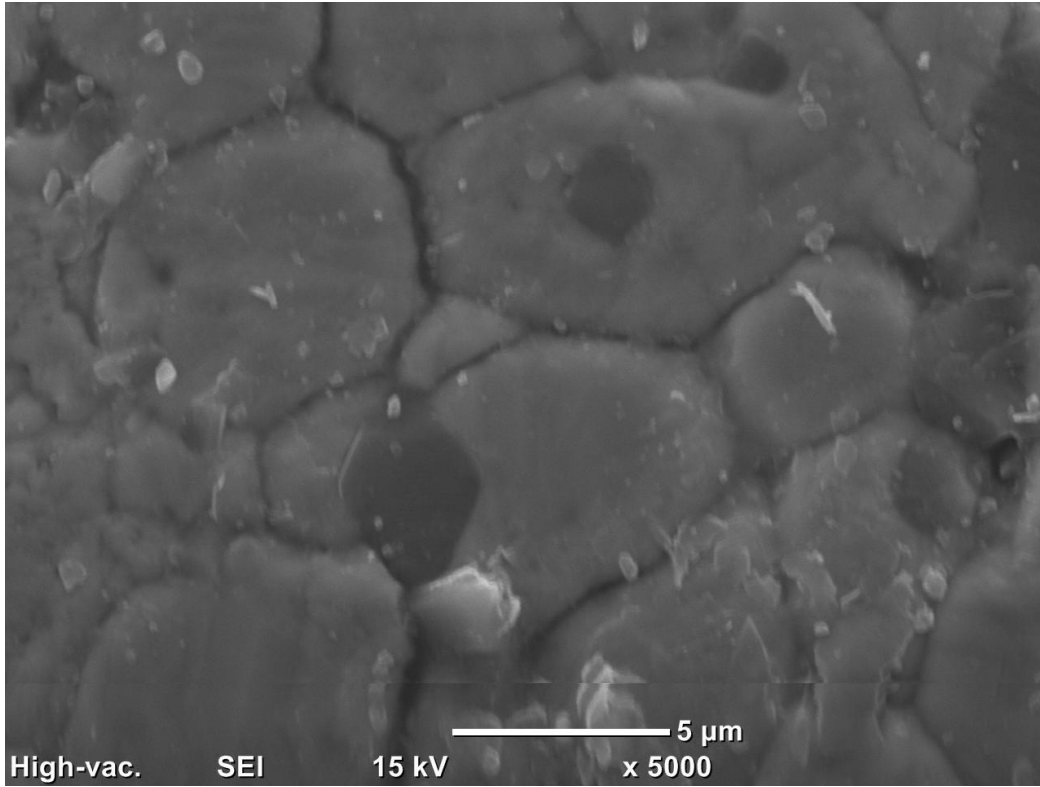
Şekil 5.20 : % Al_2O_3 ’ na bağlı olarak kristal yapının optik mikroskop ile incelemesi.

Al_2O_3 içermeyen referans numunesi ile %5 ve %15 Al_2O_3 içeren numuneler sinterleme sonrası hazırlanarak taramalı elektron mikroskobu incelemelerine tabi tutulmuştur. Şekil 5.21’ de alumina içermeyen referans numunede 40 mikrondan büyük kübik kristaller görülmüştür. Şekil 5.22 ve Şekil 5.23’ de Al_2O_3 ilavesi ile sinterlenme sonrası kristal boyutlarının genel olarak küçüldüğü gözlemlenmiştir. Al_2O_3 ilavesinin zirkonya kristallerinin büyümesini sınırladığı değerlendirilmiştir. SEM görüntülerinden yararlanılarak EDS ile çeşitli bölgelerden alınan kimyasal analizler ile mikroyapı yorumlanmıştır.

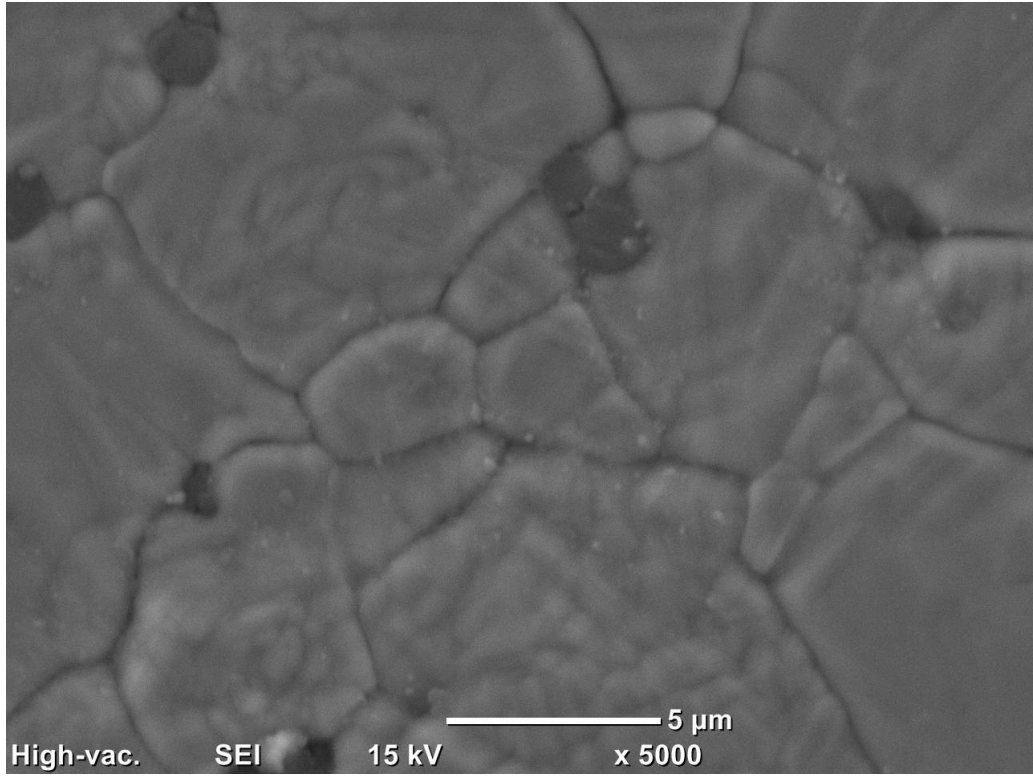
Al_2O_3 ’ nın stabilizasyon amaçlı ilave edilen MgO ile spinel oluşturarak tane sınırlarına yerleşmiştir. Yapıdaki tetragonal+kübik yapının alumina ilavesi ile yerini tamamen monoklinik faza bırakarak, tane büyümesinin engellendiği değerlendirilmiştir. Zirkonyanın yapısında alumina ilavesi ile meydana gelen spinel oluşumlar EDS analiz yöntemi ile tespit edilmiştir.



Şekil 5.21 : Al_2O_3 içermeyen referans numunenin sinterleme sonrası SEM görüntüsü.

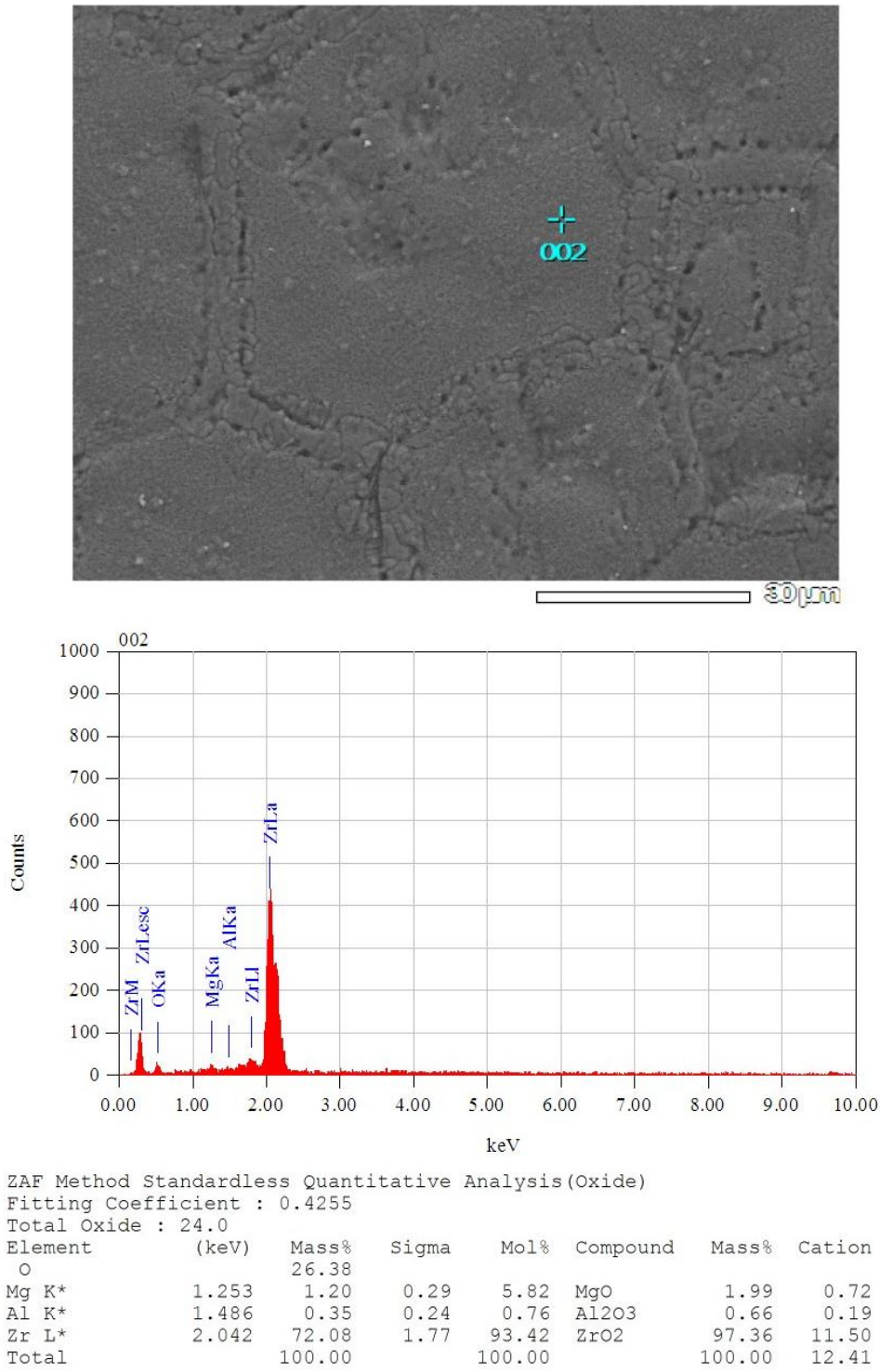


Şekil 5.22 : 5A numunesinin sinterleme sonrası SEM görüntüsü.

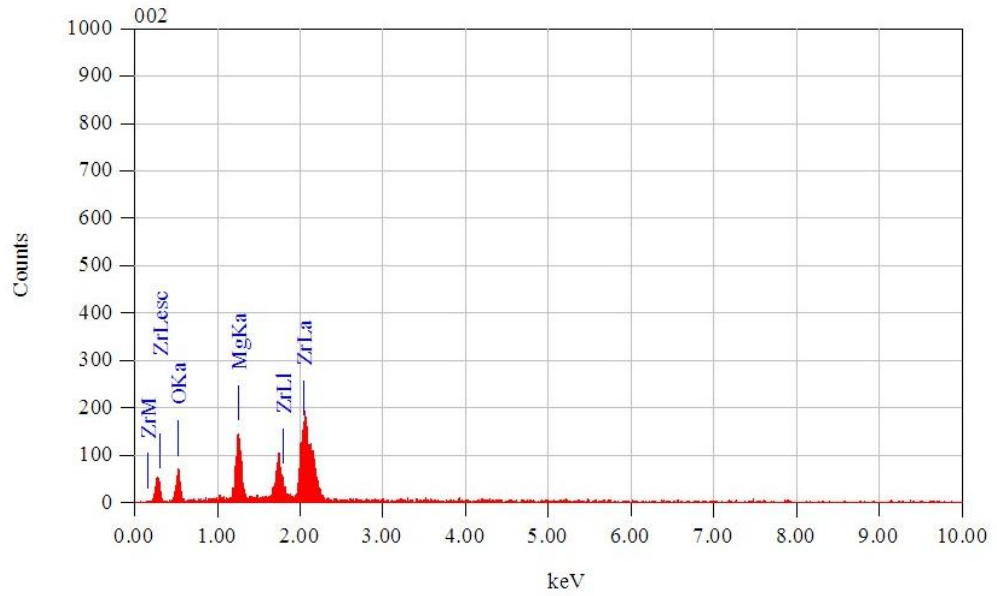
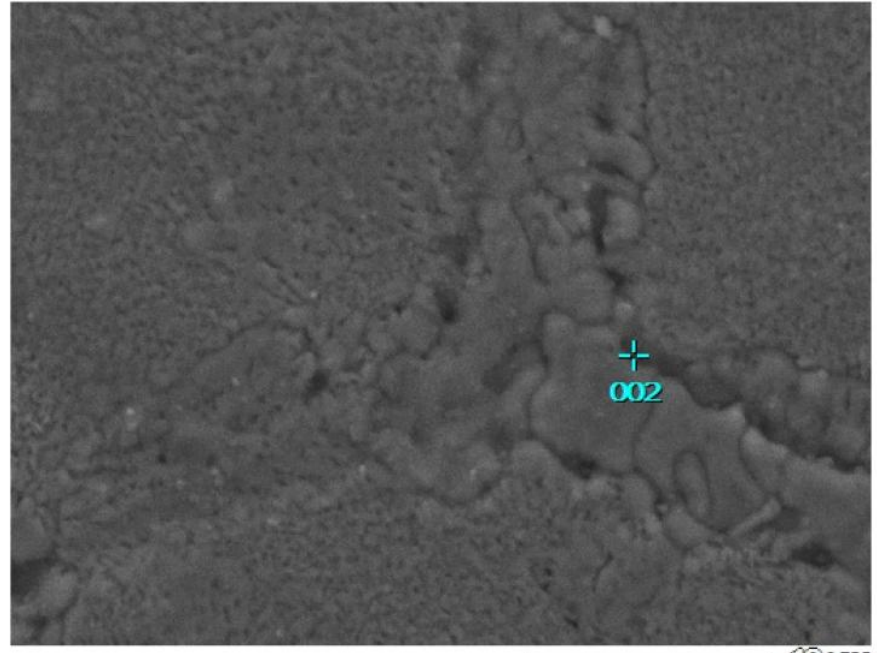


Şekil 5.23 : 15A numunesinin sinterleme sonrası SEM görüntüsü.

Şekil 5.24 ve Şekil 5.25’ de referans olarak kıyaslama amaçlı hazırlanan Al_2O_3 içermeyen MgO stabilize zirkonya numunesinin sinterleme sonrası kristal yapısı EDS yöntemi ile kantitatif analize tabi tutulmuştur. Birbirleriyle 120°C açısı yapan kübik kristaller üzerinde çökelmiş bulunan tetragonal ve monoklinik fazları ile MgO ca zengin kübik kristal tane sınırları saptanmıştır.



Şekil 5.24 : Referans numunenin EDS ile incelemesi.



ZAF Method Standardless Quantitative Analysis(Oxide)

Fitting Coefficient : 0.4255

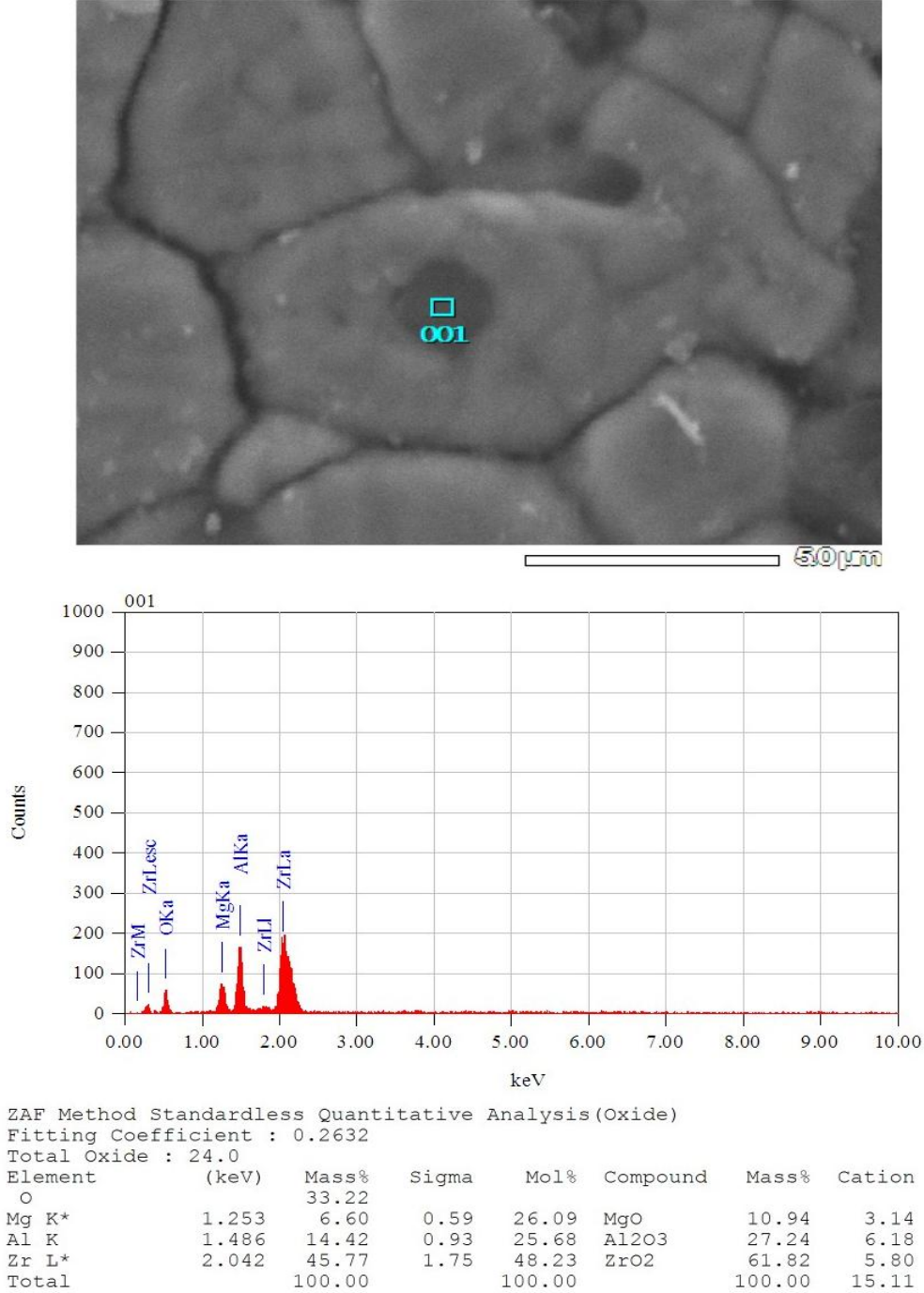
Total Oxide : 24.0

Element	(keV)	Mass%	Sigma	Mol%	Compound	Mass%	Cation
O		30.09					
Mg K*	1.253	18.11	1.09	56.74	MgO	30.03	9.51
Zr L*	2.042	51.80	2.17	43.26	ZrO2	69.97	7.25
Total		100.00		100.00		100.00	16.75

Şekil 5.25 : Referans numunenin EDS analizi.

Şekil 5.26' da %5 Al_2O_3 içeren yapıda görülen koyu renkli oluşumlar incelendiğinde, MgO ve Al_2O_3 nın bu bölgelerde yoğunlaştığı görülmektedir. Bu sonuç faz analizinde görülen MgO. Al_2O_3 spinelin varlığını göstermektedir. Spinel oluşumu ile birlikte Şekil 5.26' dan da görüleceği üzere kristal boyutları 10 mikrona kadar

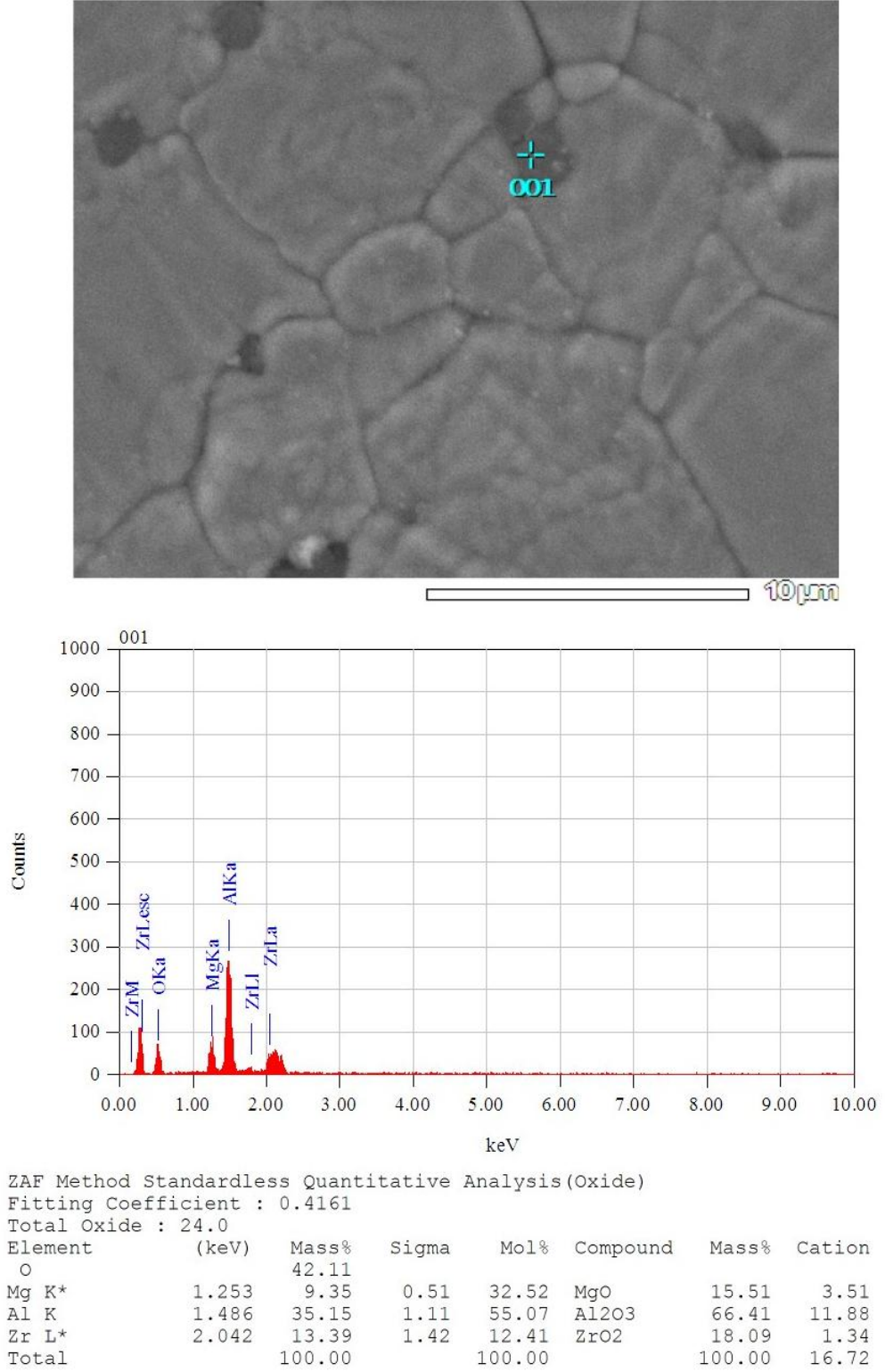
düşmüştür. Kristal tane sınırlarında 2-3 mikronluk spinel fazları görülmektedir. Aynı zamanda spinel yapıların gözleendiği tane sınırlarında boşluklar görülmektedir. Spinel oluşumu sırasında meydana gelen genişlemenin yapıda mikroçatlaklara neden olduğu değerlendirilmiştir.



Şekil 5.26 : 5A numunesinin EDS analizi.

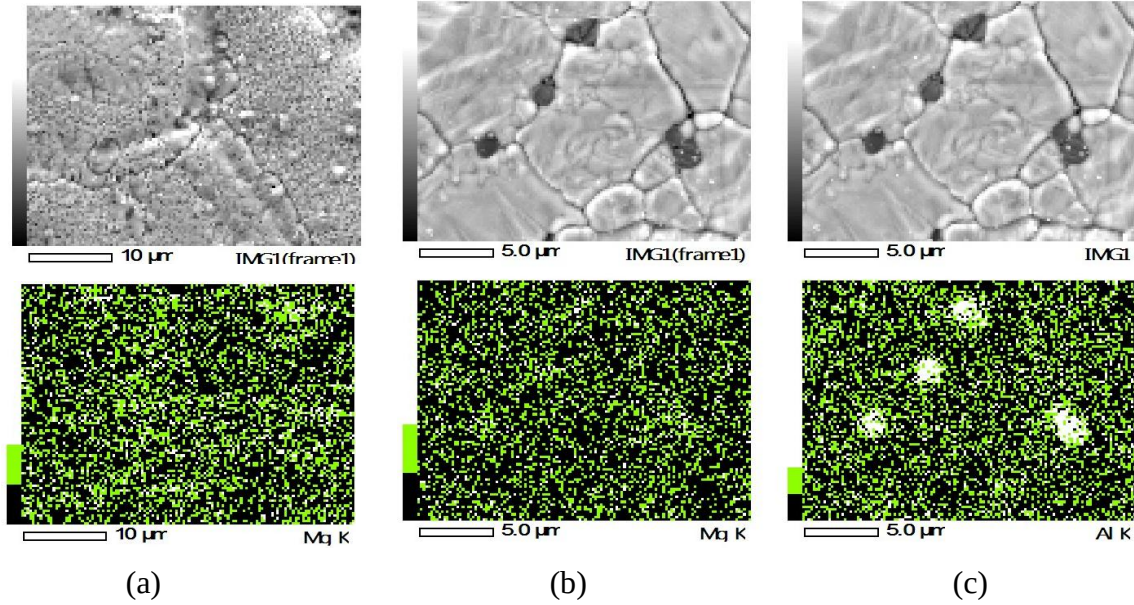
Şekil 5.27' de %15 Al₂O₃ içeren yapı özetlenmiştir. EDS analizine göre tane sınırlarında alumina miktarı artmıştır. Alumina oranı arttıkça spinel oluşum

miktarının arttığı faz analizleri ile tespit edilmiştir. SEM ve EDS incelemelerinde de bu yapısal dönüşüm teyit edilmiştir.



Şekil 5.27 : 15A numunesinin EDS analizi.

Şekil 5.28’ da %15 Al_2O_3 içeren yapıda Mg ve Al dağılımları elemental haritalama yöntemi ile incelenmiştir.

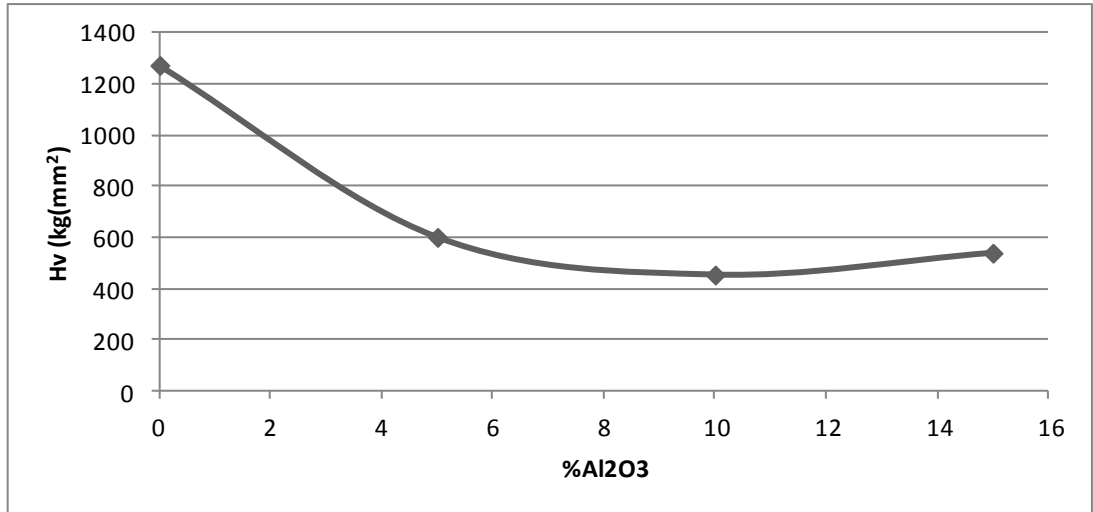


Şekil 5.28 : (a) Referans numune Mg dağılımı (b) 5A numunesinde Mg dağılımı (c) 5A numunesinde Al dağılımı.

Şekil 5.28’ de alumina ilavesiz MgO stabilize zirkonyada Mg dağılımının homojen olduğu görülmektedir. Bu durum %5 Al_2O_3 ilaveli yapı ile kıyaslandığında; Mg dağılımını yine homojen iken, Al un tane sınırlarında koyu bölgelerde yoğunlaştığı görülmektedir. Bu bölgelerde Al_2O_3 , MgO ile birleşerek spinel yapıyı meydana getirmiştir.

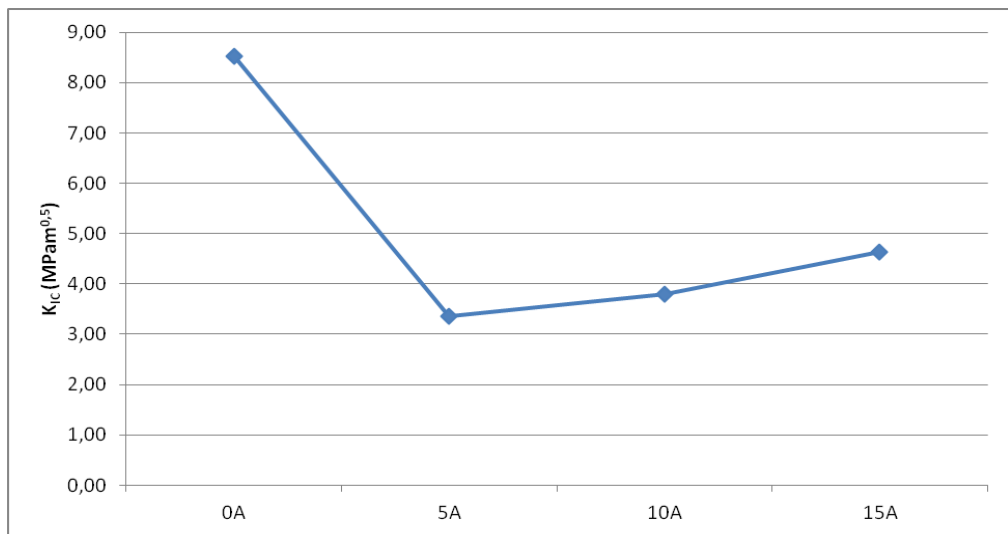
5.4.5 Sertlik, kırılma tokluğu ve aşınma direnci deney sonuçları

Şekil 5.29’ de % Al_2O_3 oranına bağlı olarak Vickers sertlik değerlerinin değişimi görülmektedir. Buna göre alumina oranı arttıkça sertlik düşmekte, %10 Al_2O_3 ilavesinden sonra değişmemektedir. Alumina oranına bağlı olarak sertlikteki değişimin, Bölüm 5.4.2’ de anlatılan yoğunluk ile benzer olarak gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 5.29 : Alumina oranına bağlı olarak sertliğin değişimi.

Şekil 5.30 da alumina ilavesinin kırılma tokluğuna etkisi özetlenmiştir. Test Bölüm 4.3.12’ de açıklandığı gibi uygulanmıştır. Kırılma tokluğu sertlik izi ve çatlak boyuna bağlı ampirik bağıntı yardımı ile hesaplanmıştır. Spinel oluşumunun tane sınırlarında gerçekleştiği ve bu sırada meydana gelen genleşmeler nedeniyle monoklinik kristallerin tane sınırlarında boşluklar görülmektedir. (Şekil 5.22 ve Şekil 5.23). Aynı zamanda artan aluminaya bağlı olarak tetragonal+kübik faz miktarı azalmaktadır. Bu nedenlerle referans numune ile kıyaslandığında alumina ilavesi ile kırılma tokluğu düştüğü görülmüştür. Alumina oranı arttıkça artan spinel oluşumu ve farklı ısıl genleşme nedeniyle meydana gelen mikroçatlakların kırılma tokluğunu arttırdığı değerlendirilmiştir.



Şekil 5.30 : Kırılma tokluğunun alumina oranına bağlı değişimi.

Aşınma testi Bölüm 4.3.11’ de açıklandığı gibi referans numune ile %5 ve %15 alumina içeren numunelere uygulanmıştır. Profilometre yardımı ile alınan genişlik ve derinlik değerleri ortalama aşınma izi alanı olarak hesaplanmıştır. Numunelerin rölatif aşınma değerleri, referans numune aşınma miktarı 1 olarak kabul edilerek hesaplanmıştır. Test parametreleri Çizelge 5.20’ de, sonuç veriler Çizelge 5.21’ de verilmiştir. Alumina ilavesi ile azalan yoğunluk ve sertlik değerleri neticesinde aşınma miktarı artmıştır.

Çizelge 5.19 : Aşınma test parametreleri.

İz Uzunluğu (mm)	5
Kayma Hızı (mm/sn)	10
Yük (N)	4
Toplam Kayma Mesafesi (m)	100
Karşıt Malzeme	Al ₂ O ₃
Karşıt Malzeme Çapı (mm)	6
Sıcaklık (°C)	24 ± 3
Nem (%)	30 ± 3

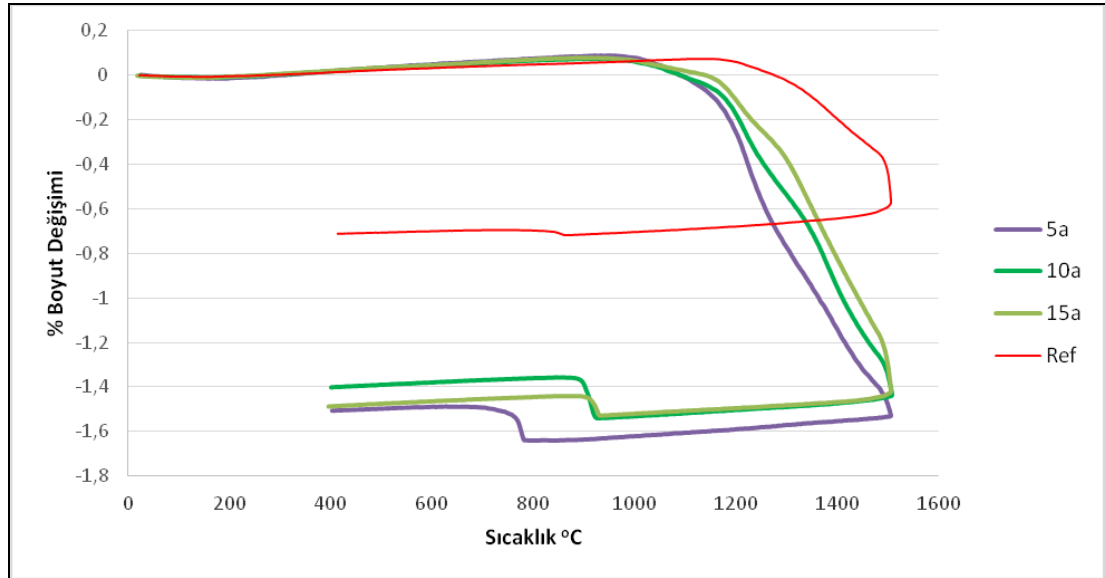
Çizelge 5.20 : Alumina oranına bağlı olarak rölatif aşınma değerleri.

Numune	İz Genişliği (µm)	İz Derinliği (µm)	İz Uzunluğu (mm)	İz Alanı (µm ²)	Rölatif Aşınma
5A	307,67±7,5	0,405±0,12	5	97,81	1.97
15A	408,67±56,9	0,413±1,31	5	132,49	2.67
Referans	253,00±6.7	0,250±0,50	5	49,65	1.00

5.4.6 Dilatometre sonuçları

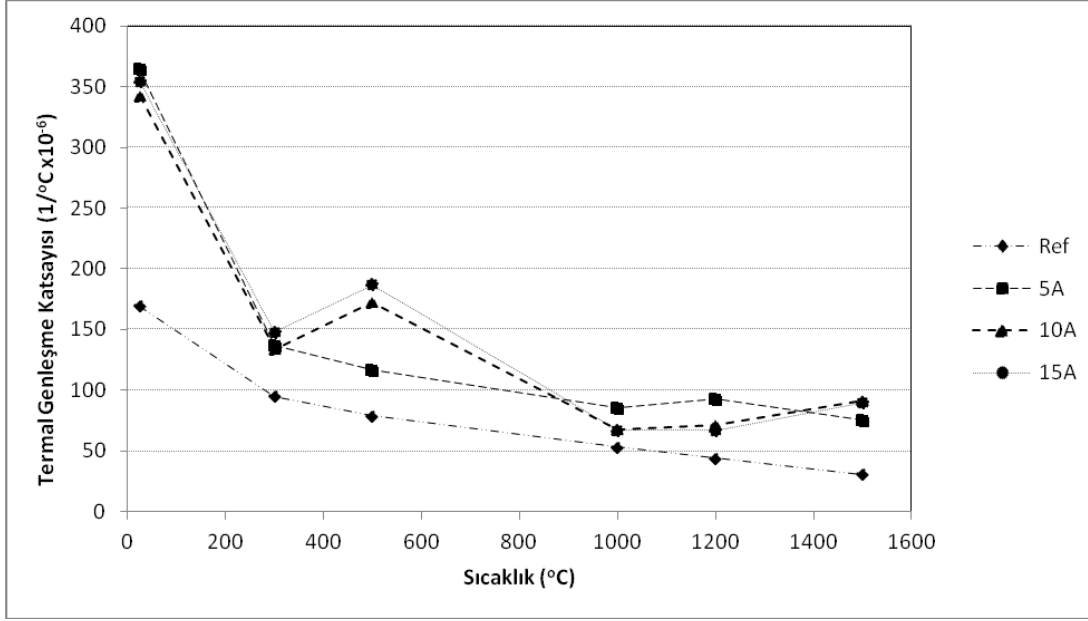
Dilatometre ile elde edilen ısı genleşme/büzülme sonuçları Şekil 5.31’ de verilmektedir. Dilatometre ile elde edilen genleşme/büzülme davranışını gösteren eğrilerin incelemesinde alumina ilavesi ile monoklinik – tetragonal dönüşüm

sıcaklığının alumina içermeyen referans numunesine göre azaldığı görülmektedir. Yukarıdaki grafikte 1100°C’ den sonra tüm yapı tetragonale dönüşmekte ve büzülme meydana gelmektedir. 1400°C den sonra kübik faz dönüşümü ile beklenen genleşme görülmemiştir. 800-1000°C arasında meydana gelen tetragonal – monoklinik dönüşümü sırasında tüm numunelerde genleşme meydana gelmektedir. Alumina ilavesi ile artan monoklinik faz nedeniyle bu dönüşüm daha belirgindir. MgO, Al₂O₃ ile reaksiyona girerek spinel faz dönüşümünde harcanmaktadır. Yapıda azalan MgO kararlı zirkonya polimorflarının konsantrasyonunu düşürmüştür. Bu nedenle 800-1000°C arasında soğuma esnasında yarı kararlı tetragonallerin monoklinik faza dönüşümü nedeniyle ortaya çıkan genleşmeler daha fazladır.



Şekil 5.31 : Sıcaklığa bağlı % boyut değişiminin Alumina oranına bağlı olarak dilatometre eğrileri ile gösterimi.

Şekil 5.32’ de sıcaklık arttıkça termal genleşme katsayısının azaldığı görülmektedir. Alumina ilavesi ile meydana gelen spinel faz dönüşümü sonucunda termal genleşme katsayısı artmaktadır. Bu sonucun termal şok direncine olumlu bir katkısı yoktur. 1000°C’ de tüm numunelerin genleşme katsayılarının birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. 10A ve 15A numunelerinde termal genleşme katsayısında 1200°C’ den sonra görülen artışın MgO.Al₂O₃ spinel faz dönüşümü ile ilgili olduğu değerlendirilmektedir. 1500°C sıcaklıkta alumina içeren numunelerin termal genleşme katsayıları arasında anlamlı bir fark görülmemiştir.



Şekil 5.32 : Termal genleşme katsayısının alumina oranına bağlı değişimi.

5.4.7 Eğme mukavemeti deney sonuçları ve termal şok sonrası mukavemet kaybı

Demir-çelik üretiminde refrakterler genellikle yüksek proses sıcaklıkları altında çalışmaktadır. Tandişlerde sıvı çelik sıcaklığı, üretilen çelik kalitesine göre değişmekle birlikte 1500°C' nin üzerindedir. Bu ünite de refrakter nozul olarak kullanılan yüksek yoğunluğa ve düşük poroziteye sahip zirkonya esaslı malzemelerin üstün korozyon dirençlerine rağmen zaman zaman termal şok altında çatlak, kırık vb fiziksel ve mekanik hasarlara maruz kalmaktadır. Bu nedenle çalışma neticesinde elde edilen alumina esaslı kompozit refrakterlerin termal şok direnci özellikleri test edilmiştir.

Üç noktadan eğme testinde elde edilen sonuçlar Çizelge 5.20' de verilmiştir. Kıyaslama alumina içermeyen numunelerle yapılmıştır. Sonuçlar 5 değer ortalaması olarak verilmektedir. Daha sonra aynı şartlarda hazırlanan numunelere Bölüm 4.3.13' de açıklandığı gibi termal şok testi uygulanmıştır. Sırasıyla 5 ve 10 çevrim sonrası elde edilen mukavemetler aşağıdaki tabloda görülmektedir.

Çizelge 5.21 : Üç nokta eğme testi sonuçları.

Çevrim sayısı	0A	5A	10A	15A
0	171±27 MPa	12±1 MPa	38±2 MPa	100±7 MPa
5	124±7 MPa	89±1 MPa	115±3 MPa	125±6 MPa
10	106±3 MPa	86±1 MPa	110±5 MPa	113±7 MPa

Alumina ilavesi ile yapıda yoğun olarak monoklinik faz ve tane sınırlarında spinel fazları meydana gelmiştir. Bu yapısal düzende spinel oluşumu sırasında tane sınırlarında meydana gelen boşluk, çatlak gibi kusurların neden olduğu gerilimler nedeniyle referans numuneye kıyasla kırılma mukavemeti azalmıştır. Artan alumina ve buna bağlı spinel miktarı artarken, sinterleme sırasında tane sınırlarındaki boşluklar azalmış, özellikle monoklinik kristallerinin büyüdüğü görülmüştür. Buna bağlı olarak mukavemetler tekrar artmıştır.

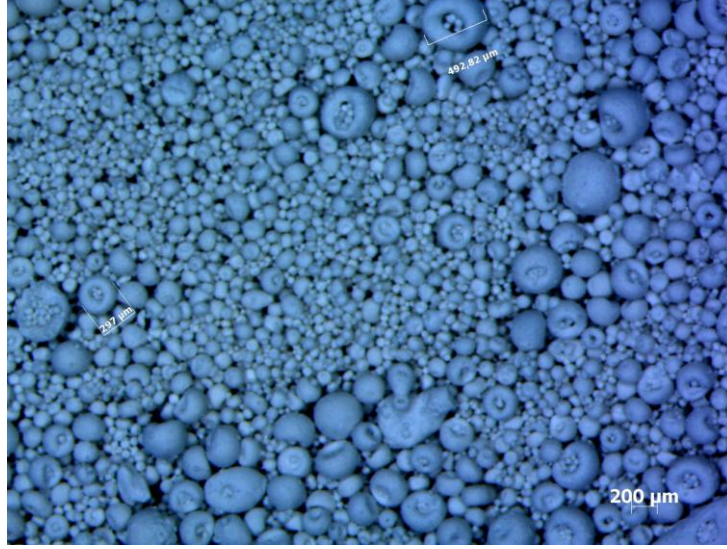
İlave edilen alumina, termal şok uygulaması sonrası mukavemetleri arttırmaktadır. Termal şok öncesi haliyle kıyaslandığında en yüksek mukavemet artışı %5 Al_2O_3 ' lı numunede meydana gelmiştir. Artan çevrim sayısına bağlı olarak en yüksek mukavemet %15 Al_2O_3 ilavesi ile hazırlanmış numuneyle 10 çevrim sonrası elde edilmiştir.

Alumina ilavesi ile spinel fazı oluşumu sırasında meydana gelen mikroçatlaklar nedeniyle termal şok sırasında daha büyük çatlakların oluşması zor hale gelmiştir. Çatlakların yayılması için gerekli enerji miktarının artmış, böylece; spinel fazı ve mikroçatlaklar sayesinde gelişen tokluk ile termal şok sonrası yüksek mukavemetler elde edilmiştir. Aynı zamanda alumina ilavesi arttıkça azalan tetragonal ve kübik fazların yerini alan daha düşük termal genleşme katsayısına sahip monoklinik fazların da termal şok direncini olumlu yönde etkilediği değerlendirilmiştir.

5.5 Endüstriyel Uygulamalar

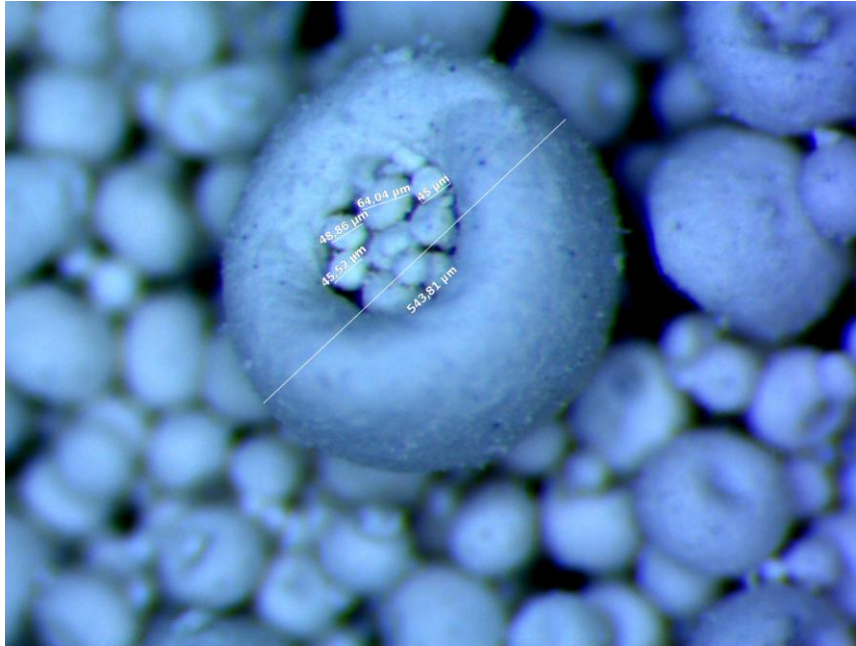
Tez kapsamında çalışılan proses adımları ile Metamin A.Ş. bünyesinde ticari hammaddeler ile yapılan ilk endüstriyel denemelerde hammadde hazırlama, öğütme ve granülleme çalışmaları tamamlanmıştır.

İzostatik presle şekillendirilen refrakter nozullar saha denemelerine tabi tutulacaktır.. Şekil 5.33 ve Şekil 5.34’ de görülen granüllerle üretilen ve sinterlenen prototip zirkonya esaslı refrakter nozul Şekil 5.35’ de verilmektedir.



Şekil 5.33 : Endüstriyel püskürtmeli kurutucu ile elde edilen granüllerin optik mikroskop görüntüleri.

Şekil 5.34’ de en iri granül boyutlarının takriben 500 mikrona ulaştığı görülmektedir. 500 mikronluk granüller 45-50 mikronluk ince granüllerle dolu bir yapıdadır. Granül duvarlarında tozuma veya çökme şeklinde deformasyon görülmemiştir.



Şekil 5.34 : Endüstriyel püskürtmeli kurutucu ile elde edilen granül yapısının detaylı stereo optik mikroskop görüntüsü.

Şekil 5.35’ deki refrakter nozul izostatik presle şekillendirilmiş ve elektrikli laboratuvar fırınında sinterlenmiştir.



Şekil 5.35 : Endüstriyel olarak üretilen ilk zirkonya esaslı refrakter nozul.

İlk refrakter nozullar 4.80 g/cm^3 ortalama yoğunluk ile üretilmiştir. 1547°C ’ de orta karbonlu tandiş içi sıcaklıkta, takriben 2.5 saat (takriben 4 döküm) çalışarak işletmedeki servisini tamamlamıştır. Devre dışı kalan ilk refrakter nozulların görüntüleri Şekil 5.36’ da görülmektedir.



Şekil 5.36 : 2.5 saat servis sonrası devre dışı kalan refrakter nozul görüntüsü.

6. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada amaç, zirkonya esaslı refrakter kompozitlerin proses parametrelerini geliştirmektir. Başlangıç olarak farklı zirkonya esaslı hammaddelerle toz hazırlama teknikleri, granülleme ve granül özelliklerini etkileyen proses parametreleri çalışılmıştır. Zirkonyanın kısmi stabilizasyonu amacıyla yapıda yerli kaynaktan temin edilen sinter magnezya kullanılmıştır. Aynı zamanda kısmi stabilizasyon, monoklinik zirkonya ve yerli sinter magnezyadan oluşan yapının sinterlenmesi sırasında (in-situ) gerçekleştirilmiştir. Ayrıca daha sonraki safhada monoklinik zirkonya ve MgO içeren karışıma alumina ilave edilerek elde edilen kompozit yapının özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir;

- i. Demir-çelik endüstrisinde kullanılan MgO ile kısmen kararlılaştırılmış zirkonya esaslı refrakter nozullar karakterize edilmiştir. Refrakter nozul numune yoğunluklarının üretim şekline bağlı olarak 4,80-5,40 g/cm³ arasında değiştiği görülmüştür. Yapılan faz analizlerinde monoklinik faz miktarı takriben %50 olarak saptanmıştır. Bu sonuç yüksek termal şok direnci için en az %30 monoklinik faz miktarı gerektiğini, artan monoklinik faz varlığının daha yüksek termal şok direnci ve aynı zamanda cüruf korozyon direnci sağladığını vurgulayan Aneziris' in çalışmalarını desteklemektedir [23]. SEM görüntüleri incelendiğinde kristal boyutlarının 25-30 mikron mertebelerinde olduğu tespit edilmiştir.
- ii. Zirkonyayı kısmen kararlı hale getirebilmek yerli sinter magnezya ile çalışma yapılmıştır. Kütahya Manyezit İşletmeleri A.Ş.' den temin edilen %96,5 MgO içerikli sinter magnezyanın karışımdaki miktarı % 9 mol MgO karşılığı olarak optimize edilmiştir.
- iii. MgO katkısı ile kararlılaştırılmış zirkonya hammaddeleri ile toz hazırlama teknikleri çalışılmış ve granülleme işleminin presle şekillendirilmiş numunelerin fiziksel ve mekanik özelliklerine etkileri araştırılmıştır. Bu

bölümde sırasıyla elle granülleme ve püskürtmeli kurutucu ile granülleme sonucunda yoğunluk değerlerinin arttığı saptanmıştır. Toz akış özelliklerine paralel olarak, presleme sonrası sertlik değerlerinin de yükseldiği görülmüştür. 1700°C sıcaklıkta 2 saat sinterleme sonrasında elde edilen yoğunluk değerleri elle granülleme sonrasında aynı ısıtma işlem koşullarında elde edilen yoğunluk değerlerine göre takriben %13 daha yüksektir. Teorik yoğunluğun %97' ne ulaşılmıştır.

- iv. Püskürtmeli kurutucu ile yapılan testler sonucunda başlangıç boyutu $d_{50}=2,78$ mikron, $d_{90}=8,26$ mikron olan tozlar granülleme sonrası $d_{50}=7,5$ mikron $d_{90}=28,9$ mikrona yükselmiştir. Carr indeksi, Hausner oranı ve sürtünme açısı skalalarına göre akış ve sıkıştırılabilirlik özellikleri preslemeye uygun bulunmuştur.
- v. Püskürtmeli kurutucu ile yapılan testlerde bağlayıcı miktarı ve pompa oranı (besleme oranı) arttıkça granülasyon yüzdesinin ve granül büyüklüğünün arttığı görülmüştür.
- vi. Monoklinik zirkonyaya MgO ilavesi ile stabilizasyon koşulları incelenmiştir. %9 mol MgO ilavesi optimum miktar olarak belirlenmiş ve monoklinik faz konsantrasyonu %47 olarak tespit edilmiştir.
- vii. %35 monoklinik, %64 tetragonal+kübik faz içeren, %94,7 ZrO₂, %4,12 MgO ihtiva eden, kısmen kararlaştırılmış hazır tozlar ile 5,40 g/cm³ yoğunluğa sahip refrakter seramik yapı elde edilmiştir. 1237 kgf/mm² sertlik değerine ulaşılmıştır.
- viii. Monoklinik zirkonya ile sinter magnezyanın birlikte sinterlenmesi sonucu elde edilen kısmen kararlı yapının %47 arasında monoklinik faz içerdiği tespit edilmiştir. 5,30 g/cm³ yoğunluğa sahip yapıya ulaşılmıştır. Daha sonra şekillendirilen numunelerin XRF ile yapılan kimyasal analizinde %96,5 ZrO₂, %0,2 SiO₂, %2,91 MgO tespit edilmiştir.
- ix. İki ayrı hammadde grubu ile hazırlanan numunelere sinterleme sonrası aşınma direnci ve eğme mukavemeti testleri uygulanmıştır. Monoklinik zirkonyanın stabilizasyonu ile elde edilen numunelerin eğme mukavemeti takriben %20, aşınma direnci %36 daha düşük bulunmuştur.

- x. Sinter magnezya ilave edilmiş monoklinik zirkonya esaslı yapıya sırasıyla %5-10-15 Al_2O_3 ilavesi ile fiziksel ve termomekanik özelliklerin değişimi incelenmiştir. Demir-çelik üretiminde cüruf/metal korozyonuna karşı yüksek direnci ile bilinen olan zirkonya esaslı refrakter nozulların termal şok direncini geliştirebilmek için alumina katkısı çalışılmıştır. Buna göre;
- a. Al_2O_3 oranı arttıkça yoğunluğun azaldığı gözlenmiştir. Testler sonucunda %15 Al_2O_3 ilavesi durumunda yoğunluk $5,55 \text{ g/cm}^3$ ’ den $4,75 \text{ g/cm}^3$ seviyesine düşmüştür.
 - b. Al_2O_3 ile düşen yoğunluk ve artan poroziteye paralel olarak sertlik azalmıştır. Referans numuneye göre tüm ilavelerde takriben %50 düşüş meydana gelmiştir.
 - c. Faz analizi sonucunda bilinen zirkonya polimorfları dışında $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ spinel fazı tespit edilmiştir. Al_2O_3 oranı arttıkça spinel faz miktarının arttığı görülmüştür. 2-3 mikronluk spinel kristallerinin tane sınırlarına yerleştiği taramalı elektron mikroskobu analizi ile tespit edilmiştir.
 - d. Mikroyapı incelemelerinde Al_2O_3 oranı arttıkça kristal boyutunun incelendiği tespit edilmiştir. Kararlaştırıcı katkı olarak ilave edilen MgO, Al_2O_3 ile reaksiyona girerek spinel fazını oluşturmaktadır. Bu durumda kübik fazların sinterlenme ile meydana gelen tane büyümesi sınırlanmaktadır. Sistemdeki serbest MgO alumina tarafından absorbe edildiğinden monoklinik faz miktarının arttığı varsayılmaktadır. %15 alumina ilavesinde sistemde tetragonal ve kübik faz görülmemiş, sinterleme sonrası sistemde ince spinel kristalleri dışında kalan monoklinik zirkonya kristalleri büyümüş ve porozite azalmıştır.
 - e. Üç nokta eğme testi ile elden edilen mukavemetler, alumina oranı arttıkça azalmasına rağmen termal şok direnci Al_2O_3 oranı arttıkça yükselmektedir. Alumina içermeyen numune artan termal şok çevrim sayısı ile mukavemet kaybına uğrarken, alumina ilave edilmiş numunelerde mukavemetin daha yüksek değerlere çıktığı tespit edilmiştir. %15 Al_2O_3 ilavesi ile hazırlanan numunelere termal şok uygulandığında en yüksek kalıcı mukavemet seviyesine ulaşılmıştır.

- f. Aşınma direnci, Al_2O_3 oranı arttıkça azalan sertlik ve yoğunluk ile paralel olarak azalmıştır.
- g. Demir çelik üretimi sürekli döküm makinasında çalışan MgO ile kararlılaştırılmış zirkonya nozulların üstün korozyon direncinin yanında termal şok direncini de arttırabilmek için Al_2O_3 ilavesinin bir alternatif olabileceği değerlendirilmektedir. “In-situ” stabilizasyon prosesi sürecinde %5 in altındaki ve %15’ in üzerindeki Al_2O_3 ilavelerinin termomekanik özelliklere etkisinin çalışılması önerilmektedir.
- xi. Farklı ısıtım koşulları ve/veya MgO oranları ile kısmen stabilize edilmiş yapıda monoklinik faz oranlarındaki ve kristal yapısındaki değişimin daha detaylı incelenmesi, sıvı çelik korozyon/erozyon direncinin monoklinik faz dağılımına bağlı kıyaslamalı değerlendirilmesi önerilmektedir.
- xii. Bu çalışmada incelenen proses ile yapılan endüstriyel denemeler sonunda elde edilen refrakter nozulların çelikhanedeki ilk denemeleri gerçekleştirilmiştir. İlk denemelerde 8 yollu tandışde 240 dakika boyunca orta karbonlu çelik dökümünde çalışan refrakter nozullar herhangi beklenmeyen bir fiziksel ve/veya mekanik hasar oluşmadan servisini tamamlamıştır.

KAYNAKLAR

- [1] **Somiya,S., Akiba, T.,** (1999). A High Potential Material – Zirconia, *Bull.Mater.Sci.*, Vol. 22, (3), May, 207-214.
- [2] **Kelly J.R., Denry I.** (2008). Stabilized Zirconia as a Structural Ceramics:An Overview, *Dental Materials* 24, 289-298
- [3] **Stevens, R.** (1986). Zirconia and Zirconia Ceramics. *Magnesium Electron Ltd., Manchester 113*, pp.13-14
- [4] **Wen-Cheng J., Yuh-Pring L.** (1998). Processing character of MgO-partially stabilized zirconia (PSZ) in size grading prepared by injection molding, Tjing Ling Industrial Research Institute, National Taiwan University,Taiwan, *Journal of Eur.Ceram.Soc.*, 01/1998, 18(14), 2107-2116.
- [5] **Thermal Energy Equipment: Furnace and Refractories** UN Environment Programme,(2006).
http://www.retscreen.net/links/eeasia_furnaces&refractories_chapter.html
- [6] **The Element Zirconium** <http://education.jlab.org/itselemental/ele040.html>
- [7] **Routschka, G.** (1997) *Pocket Manual Refractory Materials*, Vulkan-Verlag Essen, pp.65
- [8] **Takamiya, Y.** (1997) *Refractories Handbook* TARJ
- [9] **Basu, B.** (2005). Toughening of Yttria-Stabilised Tetragonal Zirconia Ceramics, *International Materials Reviews* 50 [4], 239-256.
- [10] **Stevens, R.** (1986). Zirconia and Zirconia Ceramics, *Magnesium Electron Ltd., Manchester 113*, pp.12.
- [11] **Riley, F.,** (2009) *Structural Ceramics*, Cambridge University Press, UK., pp.320-322.
- [12] **Volpato, C.A.M., Garbelotto, L.G.A., Fredel, M.C., Bondioli, F.,** (2011). Application of Zirconia in Dentistry: Biological, Mechanical and Optical Considerations, *Advances in Ceramics, Electric and Magnetic Ceramics, Bioceramics, Ceramics and Environment*. Intech.
- [13] **Stevens, R.** (1986). Zirconia and Zirconia Ceramics”, *Magnesium Electron Ltd., Manchester 113*, pp.9

- [14] **Swab, J.R.** (2001). Role of Oxide Additives in Stabilizing Zirconia for Coating Applications (Report No: ARL-TR-2591). Army research Laboratories.
- [15] **Routschka, G.** (1997) Pocket Manual Refractory Materials. Vulkan-Verlag Essen, pp.101-102.
- [16] **Garvie, R.C.** (1981). US Patent 4,279,655 Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [17] **Porter D.L., Heuer A.H.** (1977). Mechanisms of toughening partially stabilized zirconia (PSZ), *Journal of American Ceram.Soc* Vol 60, 543.
- [18] **Heuer AH, Claussen N, Kriven WM, Ruhle M.** (1982). Stability of tetragonal ZrO_2 particles in ceramic matrices. *Journal of American Ceram.Soc* Vol:12, 642–50.
- [19] **Montross C.S.** (1993). Comparison of bulk properties of Mg-PSZ with temperature-time contour diagrams. *Journal of American Ceram. Soc* Vol:76(8), 1993–1997.
- [20] **Garvie, R.C.** (1981) US Patent 4,279,655 Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [21] **Wagner, H.C.** (1980) US Patent 2,937,102 Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [22] **Bush, E.A.** (1989) US Patent 4,835,123 Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [23] **Aneziris, Christof G., Dr.; Pfaff, Ewald M., Dr., Maier, Horst, R.Dr.** (1999) Improved Mg-PSZ ceramics for near net shape steel processing through Al_2O_3 additions *Unitecr 99*, 42. *Unified International Technical Conference on Refractories, Proceedings*, 327-329
- [24] **Sümer G.** (1992). Endüstriyel Seramikler, C.2, *Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir*
- [25] **Serena S., Sainz M.A., Aza de S., Caballero A.** (2005). Thermodynamic assessment of system ZrO_2 -CaO-MgO using new experimental results calculation of the isoplethal section MgO-CaO- ZrO_2 , *Journal of the European Ceramic Society*, Vol:25, 681-693.
- [26] **Tsetsekou, A., Agrafiotis, C. And Miliyas, A.** (2001). Optimization of the rheological properties of alumina slurries for ceramic processing applications Part I: Slip-Casting, *Journal Of The European Ceramic Society*, Vol:21, 363-373.
- [27] **Lange F.F.** (1982). Transformation toughening, *Journal of Material Science*, Vol:17 225-234

- [28] **Coyle T. W. Coblenz W.S., Bender B.A.** (1983). Toughness, strength and microstructures of sintered CeO₂-doped ZrO₂ alloys, *Journal of American Ceram.Soc* Vol:42, 966
- [29] **Karihaloo B.L., Andreasen J.H.** (1996). *Mechanics of Transformation Toughening and Related Topics*. Elsevier.
- [30] **Lange F.F.** (1984). Sinterability of agglomerated powders, *Journal of American Ceram.Soc*, Vol:67 (2), 83-89.
- [31] **Worrall, W.E.** (1986). *Clays And Ceramics Raw Materials*, Elsevier Applied Science Publishers, London.
- [32] **Camerucci, M. A. Cavalieri A. L. And Moreno R.** (1998). Slip casting of cordierite and cordierite mullite materials, *Journal Of The European Ceramic Society*, Vol:8(14), 2149-2157,
- [33] **Basu, B.** (2005). Toughening of yttria-stabilised tetragonal zirconia ceramics, *International Materials Reviews*, Vol:50 (4), 239-256.
- [34] **Stubican V.S. Hellman J.R.** (1981). Reported in phase equilibria in some zirconia systems, *Advances in Ceramics* Vol:3, 25.
- [35] **Aktaş B.** (2002). %8 mol yitriya ile stabilize edilmiş kübik zirkonyanın sinterlenebilirliğine ve tane büyümesine çeşitli metal oksitlerin etkisinin incelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [36] **Yılmaz Ş.** (2000). YSZ esaslı mühendislik seramiklerinin enjeksiyon döküm yöntemiyle üretim süreçlerinin incelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [37] **Kınikoğlu S.** (1992). Mullit-Zirkonya esaslı kompozitlerinin tepkime sinterlemesi yöntemi ile alümina ve zirkon hammaddelerinden üretilmesi (Doktora Tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [38] **The Technical Association of Refractories** (1998). *Refractories Handbook*. TARJ, Japan.
- [39] **Schacht C.A.** (2004). *Refractories Handbook*, England.
- [40] **Kocabag, D.** (2000). *Cam Fırınları: Malzemeler, Teknolojiler, Prosesler*, ETAM, Eskisehir.
- [41] **Onoda, G.Y., Hench, L.L.** (1978). *Ceramic Processing Before Firing*. Uni. Of Florida, Wiley.
- [42] **Guiducci, E.** (2009). Some considerations on granulation of ceramic powders to improve quality of end-products, *International Ceramics Journal*, 23-25

- [43] **Schwedes, J.** (2000). Testers for measuring flow properties of particulate solids, *Powder Handling and Processing* 12 (4) 337-354
- [44] **Rahaman, M.N.** (2003) *Ceramic Processing and Sintering*. Marcel Dekker.
- [45] **Riedel, R., Chen, I.** (2012). *Ceramics Science and Technology*, Synthesis and Processing (First Edition, Vol. 3, pp.3-37). Wiley.
- [46] **Oyman, R.E.** (2009), *Uygulamalı Seramik Teknolojisi Cilt 2* (İlker Özkan Çev.), SACMI İstanbul.
- [47] **Cao, X.Q., Vassen, R., Schwartz, S., Jungen, W., Tietz, F., Stoever D.** 2000. Spray-drying of ceramics for plasma-spray coating, *Journal of the European Ceramic Society*, 20: 2433-2439.
- [48] **Walker, W.J.; Reed, J.S.; Verma, S.K.** (1999) Influence of granules character on strength and Weibull modulus of sintered alumina, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 50–56.
- [49] **Kim, U., Carty, W.M.** (2012). The effect of polymer compatibility on the binder migration during spray drying. *Cer. Eng.Sci.Proc* 23 (pp.2). Whiteware Research Center, New York State College of Ceramics at Alfred University, Alfred, New York.
- [50] **German, R., M.** (1985) *Liquid Phase Sintering*. Plenum Press.
- [51] **Leander, F.P., West, W.G.** (2002). *Fundamentals of Powder Metallurg.* MPIF Princeton, N.j.
- [52] **De Jonghe, L.C., Rahaman, M.N.** (2003). *Handbook of Advanced Ceramics*. Elsevier Inc.
- [53] **Rangel-Rocha, Enrique** (2011) *Fracture Toughness Determinations by Means of Indentation Fracture, Nanocomposites with Unique Properties and Applications in Medicine and Industry*. Intech
- [54] **Köroğlu, V.** (2013) *Refrakter üretimine yönelik olarak zirkonya stabilizasyon çalışmaları* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Çağatay Durmuş

Doğum Yeri ve Tarihi: İzmit 14.05.1973

E-Posta: cagdurmus@hotmail.com

Lisans: İ.T.Ü. Metalurji Mühendisliği

Y.Lisans: İ.T.Ü. Metalurji Mühendisliği, Üretim Programı

Mesleki Deneyim-:

Çolakoğlu Metalurji – Staj - 1994

Almet Alüminyum – Staj – 1994

Eczacıbaşı – Vitra – Staj - 1995

Metamin A.Ş. - AR&GE Yöneticisi – 07.07.1996 – 01.12.2011

Uygulama ve Geliştirme Yöneticisi – 01.12.2011 - ...