

**ÇEŞİTLİ PARAMETRELERİN, KALSİYUM
HEKZA ALÜMİNAT ÖZELLİKLERİNE OLAN
ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Merve ALBAYRAK

DANIŞMAN

**Prof. Dr. Ömer Faruk EMRULLAHOĞLU
SERAMİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

Haziran 2008

**AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ÇEŞİTLİ PARAMETRELERİN, KALSİYUM HEKZA ALÜMİNAT
ÖZELLİKLERİNE OLAN ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

MERVE ALBAYRAK

DANIŞMAN

Prof. Dr. Ömer Faruk EMRULLAHOĞLU

SERAMİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

AFYONKARAHİSAR

Haziran 2008

ONAY SAYFASI

Prof. Dr. Ömer Faruk EMRULLAHOĞLU danışmanlığında,
Merve ALBAYRAK tarafından hazırlanan
“Çeşitli Parametrelerin, Kalsiyum Hekza Alüminat Özelliklerine Olan Etkisinin
İncelenmesi” başlıklı bu çalışma, lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili
maddeleri uyarınca
...../...../2008
tarihinde aşağıdaki jüri tarafından
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalında
Yüksek Lisans tezi olarak oybirliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

	Unvanı, Adı, SOYADI	İmza
Başkan	Prof. Dr. Ömer Faruk EMRULLAHOĞLU	
Üye	Yrd. Doç. Dr. Atilla EVCİN	
Üye	Yrd. Doç. Dr. Serhat BAŞPINAR	

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetin Kurulu'nun
...../...../2008 tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Doç. Dr. Zehra BOZKURT
Enstitü Müdürü

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
RESİMLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1 Kalsiyum Alüminat Çimentosunun Tarihçesi	2
2.2 Kalsiyum Alüminat Çimentosu	3
2.3 Kalsiyum Alüminat Çimentosunun Geleneksel Üretim Yöntemi	4
2.3.1 Kalsiyum Alüminat Çimentosunda Kullanılan Hammaddeler	4
2.3.1.3 Kireçtaşı (Kalker)	5
2.3.2 Kalsiyum Alüminat Çimentosu Üretiminde Kullanılan Yöntemler	6
2.3.2.1 Füzyon Yöntemi	6
2.3.2.2 Sinterleme Yöntemi	7
2.4 Kalsiyum Alüminat Çimentolarının Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	9
2.4.1 Fiziksel Özellikleri	9
2.4.1.1 Renk	9
2.4.1.2 Özgül Ağırlık	9
2.4.1.3 Tane Boyutu	10
2.4.1.4 Yığın Yoğunluğu	10
2.4.1.5 Gözeneklilik ve Geçirgenlik	10
2.4.1.6 Basma Mukavemeti	11
2.4.1.7 Çekme Mukavemeti	11
2.4.2 Kimyasal Özellikler	11
2.4.2.1 Kimyasal Bileşim	12

2.5 Kalsiyum Alüminat Çimentosunun Hidratasyonu	13
2.5.1 Hidrolik Aktifliği	13
2.5.2 Kalsiyum Alüminatların Hidratasyon Reaksiyonları	15
2.5.3 Hidratasyon Mekanizması	17
2.6 Kalite Sınıflandırılması	17
2.7 Ticari Üreticileri	18
2.7.1 Lafarge	18
2.7.2 Alcoa	18
2.7.3 Cementos Molins(CM)	19
2.7.4 Heidelberg Zement (HZ)	20
2.7.5 China Great Wall	20
2.7.6 Denka Japonya	20
2.7.7 Elfusa Brezilya	20
2.7.8 Gorka Polonya	21
2.7.9 Union Corp. G. Kore	21
2.8 Kalsiyum Heksa-alüminatların Üretimi Ve Karakterizasyonu	22
2.8.1 Kalsiyum Hekza-alüminat'ın Tanımı	22
2.8.2 Kalsiyum Hekza-alüminat'ın Oluşumu	23
2.8.3 Kalsiyum Hekza-alüminat'ın Özellikleri	24
2.8.4 Kalsiyum Hekza-alüminat'ın Ergime Davranışı	26
3. MATERYAL METOT	28
3.1 Deney Programı	28
3.2 Deneylerde Kullanılan Malzemeler	29
3.2.1 Reaktif Alümina (Alcoa CT3000SG)	30
3.2.2 Seydişehir Alüminası	30
3.2.3 Seydişehir Gibsit (Al(OH)3)	31
3.2.4 Mermer atıkları (CaCO3)	32
3.3 Deneylerde Kullanılan Araç ve Cihazlar	33
3.4 Deney Numunelerinin Hazırlanması	37
3.5 Şekillendirme	38
3.6 Kurutma	39

3.7 Sinterleme	39
3.8 Karakterizasyon	40
3.8.1 Su Emme Deneyleri	40
3.8.2 XRD Analizi	42
3.8.3 SEM Analizi	42
3.8.4 Yüzey Alanı Ölçümü	42
3.8.5 Üç Nokta Eğme Dayanımı	43
3.8.6 Termal Şok Dayanımı	43
4. BULGULAR	44
4.1 Fiziksel Test Sonuçları	44
4.1.1 Birinci Grup Deneylerin Fiziksel Test Sonuçları	44
4.1.1.1 Su Emme Deneş Sonuçları	44
4.1.1.2 Görünür Gözenek Sonuçları	45
4.1.1.3 Kapalı Gözenek Sonuçları	47
4.1.1.4 Toplam Gözenek Sonuçları	48
4.1.1.5 Birim Hacim Ağırlığı	49
4.1.1.6 Görünür Yoğunluk	50
4.1.2 XRD Analizi Sonuçları	51
4.1.2.1 1650 °C’de Hammadde Seçimine ve Sinterleme Sıcaklığına Bağlı XRD Sonuçları	51
4.1.2.2 1750 °C’de Hammadde Seçimine ve Sinterleme Sıcaklığına Bağlı XRD Sonuçları	52
4.1.3 SEM Analizi Sonuçları	53
4.1.4 İkinci Grup Deneylerin Fiziksel Test Sonuçları	54
4.1.4.1 Su Emme Deneş Sonuçları	54
4.1.4.2 Görünür Gözenek Sonuçları	55
4.1.4.3 Kapalı Gözenek Sonuçları	56
4.1.4.4 Toplam Gözenek Sonuçları	57
4.1.4.5 Birim Hacim Ağırlığı	58
4.1.4.6 Görünür Yoğunluk	59
4.1.5 Bet Analizi Sonuçları	60

4.1.6 Sem Analiz Sonuçları	61
4.1.7 Üçüncü Grup Deneyleerin Fiziksel Test Sonuçları	62
4.1.7.1 Su Emme Deneyle Sonuçları	62
4.1.7.2 Görünür Gözenek Sonuçları	63
4.1.7.3 Kapalı Gözenek Sonuçları	64
4.1.7.4 Toplam Gözenek Sonuçları	65
4.1.7.5 Birim Hacim Ağırlığı	66
4.1.7.6 Görünür Yoğunluk	67
4.1.8 Sem Analizi	69
4.1.9 Dördüncü Grup Deneyleerin Sonuçları	70
4.1.9.1 Kimyasal Analiz Sonuçları	70
4.1.10 Beşinci Grup Deneyleerin Fiziksel Test Sonuçları	71
4.1.11 Üç Nokta Eğme Dayanımı	72
4.1.12 Termal Şok Dayanımı	73
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	74
6. KAYNAKLAR	76
7. ÖZGEÇMİŞ	79

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ÇEŞİTLİ PARAMETRELERİN, KALSİYUM HEKZA ALÜMİNAT ÖZELLİKLERİNE OLAN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Merve ALBAYRAK

Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim dalı

Danışman: Prof. Dr. Ömer Faruk EMRULLAHOĞLU

Kalsiyum Alüminat (CA) çimentosu Türkiye’de üretilmeyip dışarıdan ithal edilmektedir. Bu durum ülkemiz için önemli miktarda döviz kaybına neden olmaktadır. Bu çalışmada, CA₆ üretiminin ülkemizde bol miktarda bulunan hammaddeler kullanılarak üretilmesi amaçlanmıştır.

Çalışma, beş aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada CA₆ üretimi için uygun hammadde seçimi yapılmıştır. İkinci aşamada öğütme boyutunun CA₆ üzerinde etkisi, Üçüncü aşamada sinterleme işlemi sırasında ısıtma hızının CA₆ üzerine etkisi incelenmiştir. Dördüncü aşamada CA₆ üretimi gerçekleştirilip kimyasal analizleri yapılmıştır. Beşinci aşamada ise üretilmiş olan CA₆’nın dökümle şekillendirilmesi incelenmiştir.

Üretilen numuneler X- ışınları kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri ile incelenmiştir. Ayrıca numunelerin fiziksel özelliklerini incelemek üzere, numunelere su emme, termal şok dayanımı, üç nokta eğme dayanımı testleri yapılmıştır.

2008, 79 sayfa

Anahtar Kelimeler: Öğütme Boyutu, Isıtma Hızı, Şekillendirme, Sinterleme, CA₆.

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF THE VARIOUS PARAMETERS ON THE PROPERTIES OF CALCIUM HEXA ALUMINATE

Merve ALBAYRAK

Afyonkarahisar Kocatepe University
Institute for the Natural and Applied Sciences
Ceramic Engineering Department

Advisor: Prof. Dr. Ömer Faruk EMRULLAHOĞLU

Calcium aluminate (CA) cement is not being produced in Turkey and imported from abroad. This causes an exchange loss in our country. In this study, it is aimed to produce CA cements by using abundant materials in Turkey.

The study is composed of five steps. In the first step, raw materials were selected for CA production. Then, affect of milling size on CA properties was investigated. Later, the affect of heating rate which was used in sintering process was studied. In the following step, CA production was carried out and chemical analysis was performed on the samples. Finally, press molding capability of produced CA samples was examined.

Produced samples were characterized by using X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) techniques. In order to determine the other physical properties of the samples, water absorption, thermal shock and three point bending tests were performed.

2008, 79 pages

Keywords: Milling Size, Heating Rate, Shaping, Sintering, CA₆.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde yapmış olduğu çok değerli katkı ve yönlendirmeler ile bana büyük destek veren ve elinden gelen yardımı esirgemeyen kıymetli hocam ve danışmanım Sayın Prof. Dr. Ömer Faruk EMRULLAHOĞLU'na en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca deneysel çalışmalarda sonsuz emeği geçen ve hakkını asla ödeyemeyeceğim Ramazan Karakaya'ya ve Birol Erol, Bayram Erol beylere bu çalışmanın yürütülmesinde A.K.Ü TUAM personeline teşekkürü bir borç bilirim.

Karadeniz Teknik Üniversitesinde görev yapmakta olan ve bana elinden gelen yardımı esirgemeyen çok kıymetli sayın İsmail Altın hocam size ne kadar teşekkür etsem azdır.

Bu günlere gelmemde maddi ve manevi desteğini esirgemeyen çok kıymetli anneme ve babama en içten teşekkürlerimi sunarım. Bundan sonraki yaşantım boyunca senin izinden yürüyeceğim canım babacığım.

Merve ALBAYRAK
Afyonkarahisar, 2008

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

1. Simgeler

°	Derece
α	Alfa
m_1	Numunelerin Su Emmiş Ağırlığı (gr)
m_2	Numunelerin Su İçerisindeki Ağırlığı (gr)
m_0	Numunelerin Kuru Ağırlığı (gr)
F_0	Eğilme Dayanımı (gr/cm ²)
P	Kırılma Anındaki Kuvvet (kg)
L	Mesnetler Arası açıklık (cm)
b	Numunenin Deney Öncesi Ölçülen Genişliği (cm)
h	Numunenin Deney Öncesi Ölçülen Yüksekliği (cm)
μ	Mikron
cal	Kalori
J	Joule
Mpa	Mega pascal
γ	Gama
μm	Mikrometre
dk	Dakika
kJ	Kilojoule

2. Kısaltmalar

XRD	X-Ray Diffraction
TUAM	Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
AKÜ	Afyon Kocatepe Üniversitesi

ŞEKİLLER DİZİNİ

		Sayfa No
Şekil 2.1	Füzyon Metoduyla Kalsiyum Alüminat Çimentosu Üretimi	7
Şekil 2.2	Sinterleme Metoduyla Kalsiyum Alüminat Çimentosu Üretimi	8
Şekil 2.3	CaO – Al ₂ O ₃ Faz Diyagramı	26
Şekil 4.1	Sinterleme ve Hammadde Seçimine Bağlı Olarak Su Emme Değerlerinin Değişimi Sonuçları (%)	45
Şekil 4.2	Sinterleme ve Hammadde Seçimine Bağlı Olarak Görünür Gözenek Değerlerinin Değişimi Sonuçları (%)	46
Şekil 4.3	Sinterleme ve Hammadde Seçimine Bağlı Olarak Kapalı Gözenek Değerlerinin Değişimi Sonuçları (%)	47
Şekil 4.4	Sinterleme ve Hammadde Seçimine Bağlı Olarak Toplam Gözenek Değerlerinin Değişimi Sonuçları (%)	48
Şekil 4.5	Sinterleme ve Hammadde Seçimine Bağlı Olarak Birim Hacim Ağırlığı Değerlerinin Değişimi Sonuçları	49
Şekil 4.6	Sinterleme ve Hammadde Seçimine Bağlı Olarak Görünür Yoğunluk Değerlerinin Değişimi Sonuçları	50
Şekil 4.7	Seydişehir Gibsit – Mermer Tozu, ALCOA CT3000SG(α -Al ₂ O ₃) - Mermer Tozu, Seydişehir alümina - Mermer Tozu (Yukarıdan aşağıya sırasıyla) kullanılarak hazırlanan reçetelerin 1650 °C'deki XRD sonuçları	51
Şekil 4.8	ALCOA CT3000SG(α -Al ₂ O ₃)-Mermer Tozu, Seydişehir Gibsit-Mermer Tozu, Seydişehir Alumina –Mermer Tozu (Yukarıdan aşağıya sırasıyla), kullanılarak hazırlanan reçetelerin 1750 °C'deki XRD sonuçları	52
Şekil 4.9	Seydişehir Gibsit-Mermer Tozu, Seydişehir Alümina-Mermer Tozu, Alcoa Alümina-Mermer Tozundan elde edilen(yukarıdan aşağıya sırasıyla)1650 °C ve 1750°C'de 5 saat sinterlenen örneklerin mikro yapısı.	53
Şekil 4.10	Sinterleme ve Öğütme Boyutuna Bağlı Olarak Su Emme Değerlerinin Değişimi Sonuçları (%)	55

Şekil 4.11	Sinterleme ve Öğütme Boyutuna Bağlı Olarak Görünür Gözenek Değerlerinin Değişimi Sonuçları (%)	56
Şekil 4.12	Sinterleme ve Öğütme Boyutuna Bağlı Olarak Kapalı Gözenek Değerlerinin Değişimi Sonuçları (%)	57
Şekil 4.13	Sinterleme ve Öğütme Boyutuna Bağlı Olarak Toplam Gözenek Değerlerinin Değişimi Sonuçları (%)	58
Şekil 4.14	Sinterleme ve Öğütme Boyutuna Bağlı Olarak Birim Hacim Ağırlığı Değerlerinin Değişimi Sonuçları	59
Şekil 4.15	Sinterleme ve Öğütme Boyutuna Bağlı Olarak Görünür Yoğunluk Değerlerinin Değişimi Sonuçları	60
Şekil 4.16	Seydişehir Alümina-Mermer Tozundan elde edilen(yukarıdan aşağıya sırasıyla) 2 saat ve 4 saat öğütmeye tabi tutulmuş, 1450 °C ve 1650°C’de 5 saat sinterlenen örneklerin mikro yapısı.	61
Şekil 4.17	Isıtma Hızına Bağlı Olarak Su emme Değerlerinin Değişimi Sonuçları (%)	63
Şekil 4.18	Isıtma Hızına Bağlı Olarak Görünür Gözenek Değerlerinin Değişimi Sonuçları (%)	64
Şekil 4.19	Isıtma Hızına Bağlı Olarak Kapalı Gözenek Değerlerinin Değişim Sonuçları(%)	65
Şekil 4.20	Isıtma Hızına Bağlı Olarak Toplam Gözenek Değerlerinin Değişimi Sonuçları(%)	66
Şekil 4.21	Isıtma Hızına Bağlı Olarak Birim Hacim Ağırlığı değerlerinin Değişimi Sonuçları	67
Şekil 4.22	Isıtma Hızına Bağlı Olarak Görünür Yoğunluk Değerlerinin Değişimi Sonuçları	68

RESİMLER DİZİNİ

		Sayfa No
Resim 3.1	XRD-6000 Shimadzu Marka Cihazı	34
Resim 3.2	LEO marka Taramalı Elektron Mikroskobu	34
Resim 3.3	Venticell Marka Etüv	34
Resim 3.4	Nabertherm Markalı Fırın	35
Resim 3.5	Şahinler(Konya) firmasına ait DP 775-30 Model Pres cihazı	35
Resim 3.6	Jet Değirmen	35
Resim 3.7	Arşimet Terazisi	36
Resim 3.8	Micromeritics Marka Yüzey Alan Ölçüm Cihazı	36
Resim 3.9	Tek Eksenli Basınç Presi	36
Resim 3.10	Termal şok öncesi ve termal şok sonrası deney numunelerinin yüzey görüntüleri	73

ÇİZELGELER DİZİNİ

		SayfaNo
Çizelge 2.1	Klinker Kalitesine Göre Kimyasal Kompozisyon(% Ağırlıkça)	17
Çizelge 3.1	Alcoa Alümina Kimyasal Bileşimi	30
Çizelge 3.2	Seydişehir Alümina Kimyasal Bileşimi	31
Çizelge 3.3	Seydişehir Al(OH ₃) Kimyasal Bileşimi	32
Çizelge 3.4	Reis Mermer Elek Bakiyesi	33
Çizelge 3.5	Kullanılan Mermer Reis Mermer Tozunun Kimyasal Bileşimi	33
Çizelge 4.1	Su emme % 'sinin Hammadde seçimine ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi	44
Çizelge 4.2	Görünür gözenek % 'sinin Hammadde seçimine ve Sinterleme Sıcaklığına Bağlı Olarak Değişimi	46
Çizelge 4.3	Kapalı gözenek % 'sinin Hammadde Seçimine ve Sinterleme Sıcaklığına Bağlı Olarak Değişimi	47
Çizelge 4.4	Toplam gözenek % 'sinin Hammadde Seçimine ve Sinterleme Sıcaklığına Bağlı Olarak Değişimi	48
Çizelge 4.5	Birim Hacim Ağırlığı'nın Hammadde seçimine ve Sinterleme Sıcaklığına Bağlı Olarak Değişimi	49
Çizelge 4.6	Görünür Yoğunluğun Hammadde Seçimine ve Sinterleme Sıcaklığına Bağlı Olarak Değişimi	50
Çizelge 4.7	Su emme % 'sinin Öğütme Boyutunun ve Sinterleme Sıcaklığına Bağlı Olarak Değişimi	54
Çizelge 4.8	Görünür gözenek % 'sinin Öğütme Boyutuna Ve Sinterleme Sıcaklığına Bağlı Olarak Değişimi	55
Çizelge 4.9	Kapalı gözenek % 'sinin Öğütme Boyutuna ve Sinterleme Sıcaklığına Bağlı Olarak Değişimi	56
Çizelge 4.10	Toplam gözenek % 'sinin Öğütme Boyutuna ve Sinterleme Sıcaklığına Bağlı Olarak Değişimi	57

Çizelge 4.11	Birim Hacim Ağırlığının Öğütme Boyutuna ve Sinterleme Sıcaklığına Bağlı Olarak Değişimi	58
Çizelge 4.12	Görünür Yoğunluğun Öğütme Boyutuna ve Sinterleme Sıcaklığına Bağlı Olarak Değişimi	59
Çizelge 4.13	Seydişehir Alüminası ve Mermer Tozundan Hazırlanan Reçetenin Öğütme Boyutunun Etkisinin Bet Analiz Sonucu	60
Çizelge 4.14	1650 °C' de Sinterlenen Numunelerin Su Emme % - Isıtma Hızına Bağlı Olarak Değişimi	62
Çizelge 4.15	1650 °C' de Sinterlenen Numunelerin Görünür Gözenek % - Isıtma Hızına Bağlı Olarak Değişimi	63
Çizelge 4.16	1650 °C' de sinterlenen numunelerin Kapalı Gözenek % - Isıtma Hızına Bağlı Olarak Değişimi	64
Çizelge 4.17	1650 °C' de Sinterlenen Numunelerin Toplam Gözenek % - Isıtma Hızına Bağlı Olarak Değişimi	65
Çizelge 4.18	1650 °C' de Sinterlenen Numunelerin Birim Hacim Ağırlığı - Isıtma Hızına Bağlı Olarak Değişimi	66
Çizelge 4.19	1650 °C' de Sinterlenen Numunelerin Görünür Yoğunluk - Isıtma Hızına Bağlı Olarak Değişimi	67
Çizelge 4.20	Orijinal Seydişehir Alüminadan Üretilmiş Olan CA ₆ 'nın Kimyasal Analizi	70
Çizelge 4.21	6 Saat Öğütme İşlemine Tabi Tutularak Üretilmiş Olan CA ₆ 'nın Kimyasal Analizi	71
Çizelge 4.22	Öğütme İşlemine Tabi Tutularak ve Öğütme İşlemine Tabi Tutulmadan Üretilmiş Olan CA ₆ 'nın Dökümle Şekillendirilmesi ve 1500 °C' de Sinterleme Sıcaklığında Fiziksel Özellikler Test Sonuçları	72
Çizelge 4.23	Üç Nokta Eğme Dayanımı Sonuçlarının Öğütme Boyutuna ve Dökümle Şekillendirilmesine Bağlı Olarak Değişimi	73

1. GİRİŞ

Kalsiyum oksit-alüminyum oksit ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$) ikili bileşiği, metalürjik cürufklar, seramik malzemeler ve çimento teknolojisinde geniş uygulama alanına sahip olduğundan dolayı oldukça önemlidir. Ergime sıcaklığı 2030°C olan Al_2O_3 'ün oluşturduğu yüksek refrakter özellikli ikili bileşikler son yıllarda çimento sektöründe artan oranda kullanım alanı bulmaktadır. Bu çimentolar genelde yüksek oranda CA ($\text{CaO.Al}_2\text{O}_3$) ve CA_2 ($\text{CaO.2Al}_2\text{O}_3$) fazlar içerirler. Bu nedenle bunlar yüksek alüminalı çimento veya kalsiyum alüminat çimentosu olarak bilinirler.

Yüksek alüminalı çimentolar (HAC) Portland çimentosunun sülfat etkisi altında ayrışması problemini ortadan kaldırmak amacıyla ilk olarak Fransa'da üretilmiştir. Ancak ilk patent 1909 yılında Bied tarafından alınmıştır. Yüksek alüminalı çimentolar olarak da adlandırılan kalsiyum alüminat çimentoları ana yapılarında $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ ikili sistemindeki fazları bulunduran ve hidratlaşma özelliği gösteren bileşiklerdir. Bu fazlar daha çok CA ($\text{CaO.Al}_2\text{O}_3$) ve CA_2 ($\text{CaO.2Al}_2\text{O}_3$) halinde oluşurlar.

Kalsiyum alüminat çimentoları, Portland çimentolarıyla karşılaştırıldığında yıllık üretimleri itibariyle çok daha azdır ve aynı zamanda bu çimentolar çok pahalıdır. Bu nedenle Portland çimentosu gibi yaygın olarak kullanılmazlar ancak özel hallerde kullanılırlar. Örneğin, Portland çimentosunun performansının yetersiz geldiği koşullarda çeşitli üstün özelliklere sahip kalsiyum alüminat çimentoları kullanılmaktadır.

Yüksek alüminalı refrakter çimentolar 1970'li yılların başında oldukça ilgi çekmiştir. Özellikle çelik endüstrisinin gelişimine paralel olarak refrakter çimento üretim teknolojisi de hızlı bir gelişim göstermiştir. Alüminalı çimentolar ilk önceleri basit bir çimento karışımı iken günümüzde değişik bileşenleri içeren karmaşık bir karışım halini almıştır. Bunun nedeni bünyelerine giren dolgu maddeleri, agregalar ve diğer katkılar gösterilebilir. Bir refrakter çimento tipi ne olursa olsun kolay karıştırılabilme, minimum su ihtiyacı, çalışabilirlik ve hızlı sertleşme özelliklerini bünyesinde bulundurmalıdır. Bu çimentolar şekillendirildikten sonra yüksek mekanik dayanım, korozyona karşı yüksek direnç ve genleşme direnci gibi özellikleri sunmalıdır (Öney 1999).

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Kalsiyum Alüminat Çimentosunun Tarihçesi

19. yüzyıl ortalarında yapılan araştırmalarda alüminaca zengin kalsiyum alüminatlara sahip çimentoların mükemmel özellikler gösterdiği belirtilmiştir. İlk patentli çalışma 1888'de yapılan kireç taşı + boksit hammaddeli çimentodur. Bununla birlikte kalsiyum alüminat çimentolarının gelişmesine ilişkin diğer çalışmalar, Bied'in laboratuvar çalışmaları ile J. A. Pavin'in Fransa, Le Teil'de yaptıkları çalışmalardır.

Vicat 1840 yılında yaptığı çalışmada silika + alümina ile kireç + magnezyanın birleşmesiyle oluşan sülfat etkisine dayanıklı bir çimentonun üretimine öncülük etmiştir. Bied, bu hipotezden yola çıkarak puzolanik ilaveler düşünmüş, fakat bazik kalsiyum alüminat içeren çimentoların öneminin daha az olduğunu bildiğinden yüksek alümina içerikli çimentoların gelişiminde yoğunlaşmıştır. 1908'deki bu çalışma patentinin sonucunda, boksitin veya diğer alüminalı ve demir oksitli maddelerin, düşük silika içerikli maddelerin kireç taşıyla birlikte erimeleri şeklinde açıklanmıştır. Sonuçta, kalsiyum alüminat çimentolarının sadece istenen özelliklere sahip olduğu ve sülfata dirençlerinin iyi olduğu değil aynı zamanda Portland çimentosuna göre çok daha hızlı sertleşebildiği ispat edilmiştir. Daha bir çok yıllar bu çimentonun üretimiyle ilgili endüstriyel alanda tatminkar metotlar geliştirilmiştir. Lafarge Company'nin 5 yıl aradan sonra yaptığı denemeler sonucunda, Fransız hükümeti tarafından bu çimento ilk olarak 1918'de "Cement Fondu Lafarge" ticari ismiyle piyasaya sunulmuştur. Bununla birlikte bu çimento ilk olarak 1. Dünya Savaşı sırasında yedek tüfek inşaatında kullanılmıştır. Paris-Lyon-Marseille tarafından bu çimentonun hızlı sertleşme potansiyeli ve sülfata direnci sürdürülmüştür.

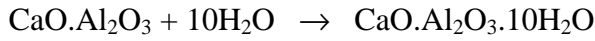
Bied'in çağdaş çalışmalarının patentleri, Amerika'dan Spackman tarafından alınmıştır. Spackman, alüminat bileşiklerinin mineral ilavelerle kullanımını amaçlamış ve "Alca doğal çimentoları" adı altında piyasaya sunmuştur: Fakat daha sonra bu çimentoların üretimi durdurulmuştur. Kalsiyum alüminat çimentosu ile ilgili bir çalışma 1920'lerden önce Bates tarafından A.B.D standartlar bürosundan dışarı nakledilmiştir (Öney 1999).

2.2 Kalsiyum Alüminat Çimentosu

Bu çimentolar boksit cevheri ile kalkerin bir reverber fırınında eritilinceye kadar pişirilmesi sonucu elde edilir. Boksit denilen doğal malzemelerin içerisinde genellikle % 50'den fazla alümina bulunmasından dolayı bu çimentoların içinde bulunan alümina (Al_2O_3) miktarı % 30'dan fazladır. Genel olarak bu çimentolar aşağıdaki ortalama bileşime sahiptir.

Bileşenler	Kütlesel oran (%)
Al_2O_3	40-45
CaO	35-42
Fe_2O_3	5-15
SiO_2	4-10

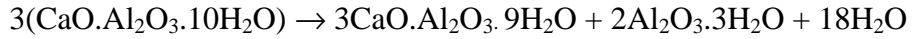
Alüminalı çimentonun mineralojik bileşimi Portland çimentolarından tamamen farklı olup, esas olarak monokalsiyum alüminat ($CaO.Al_2O_3$) ve dikalsiyum silikattan ($2CaO.SiO_2$) oluşur. Bunlardan başka $5CaO.3Al_2O_3$ ve $3CaO.5Al_2O_3$ bileşikleri bu çimento içinde belli oranda bulunur. $CaO.Al_2O_3$ aşağıdaki reaksiyona göre hidrate olur:



Bu reaksiyonlar sonunda oluşan $Al(OH)_3$ özellikle çok önemlidir. Bu bakımdan Portland tipi çimentolardan tamamen ayrılmaktadır. Alüminli çimentonun hidratasyon reaksiyonlarının diğer önemli bir özelliği de bu reaksiyonların çok hızlı olmasıdır. Bu nedenle alüminalı çimentolar çok çabuk priz alır. Bu çimentoların prizi 4-5 saatte başlar yarım saat içinde tamamlanır. Alüminalı çimentolar ile yapılan betonlar dayanımlarının % 80'ini ilk 24 saat içinde alırlar. Hatta ilk 8 saat içinde servise girecek derecede mukavemet kazanabilir. Bu özelliklerinden dolayı, yapının çabuk servise alınmasını gerektiren tesislerde ve tamirat işlerinde Portland çimentoları yerine alüminalı çimentolar tercih edilir. Bu çimentoların çabuk priz alması ve sertleşmesine paralel olarak hidratasyon ısı çıkış hızı da yüksektir. Erken dayanımı yüksek Portland çimentosu hidratasyonu sonucu ilk saat içinde yaklaşık 15 kJ/kg ısı açığa çıktığı halde, alüminalı çimentonun hidratasyonu sonucu ilk saat içinde açığa çıkan ısı miktarı 38

kJ/kg civarındadır. Bu nedenle bu çimentonun kütle betonu uygulaması için uygun değildir.

Birçok üstün özelliği olan alüminalı çimentoların kullanılmasının bazı sakıncalı tarafları da vardır. Bu çimentolar ile üretilen betonlar bazı koşullar altında zamanla bozulurlar. Bu bozulmalar aşağıdaki nedenlerden dolayı oluştuğu belirtilmektedir. Alüminalı çimentolar alkali etkilere dayanıksızdır. Bunun esası alkali hidroksit içeren sulara maruz kalması halinde kalsiyum alüminat hidratların hidrolize maruz kalmasıdır. Fakat bozulmada asıl etkili olan ortam sıcaklığının biraz yüksek ve rutubetin fazla olmasıdır. Hidratasyon sonucu meydana gelen hidratlar 25°C üzeri ortamlarda kararlı değildir. Monokalsiyum alüminyum hidrat sıcak ve rutubetli ortamda aşağıdaki reaksiyona göre ayrışır.



Bu reaksiyon sonunda 18 mol suyun açığa çıkması betonun içyapısında önemli boşlukların meydana gelmesine ve mukavemetin zamanla %40 oranda azalmasına yol açabilir (Akbaşak 2005).

2.3 Kalsiyum Alüminat Çimentosunun Geleneksel Üretim Yöntemi

2.3.1 Kalsiyum Alüminat Çimentosunda Kullanılan Hammaddeler

2.3.1.1 Boksit

Boksit, Böhmit ve hidrojlit, $\text{Al}(\text{OH})_3$, minerallerinin bir karışımıdır. Boksit ayrıca silis, demir oksitler ve titanyum dioksit içerir. Rengi kirli beyazdan griye kadar değişir. İçerdiği demir miktarına bağlı olarak boksitin rengi sarı, kahverengi ve kırmızı olabilir. Sertliği 1.3, özgül ağırlığı 2.5-3.5 gr/cm^3 arasındadır. Aynı kimyasal formülde olmalarına rağmen diyaspor ve böhmit, kristal yapı bakımından farklılık gösterirler. Demir tenörü belirli bir sınırı aşan boksitlere laterit adı verilmektedir. Boksitin kalitesini

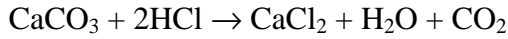
etkileyen yan bileşenler esas itibariyle silis, demir, kalsiyum ve titandan ibarettir. Ayrıca mineral olarak bakıldığında klorit, halloysit, allofan, gibi mineraller de boksitlerin bileşiminde bulunabilmektedir (Öney 1999).

2.3.1.2 Alümina

Alüminyum hidroksitlerin ısıtılmasında meydana gelen fazların genel adı alümina olup 1000°C altında aktifleştirilmiş alümina ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$), 1150°C üzerinde ısıtılma işlemi görmüş olanlar Na_2O içeriyorsa beta-alümina olarak isimlendirilmektedir. Kalsine edilmiş alfa-alüminadan belirli işlemler uygulanarak kesme (tabular) alümina ve erimiş (fused) alümina elde edilmektedir (Madona 1999).

2.3.1.3 Kireçtaşı (Kalker)

Kireçtaşı esas olarak kalsit minerallerinden oluşan en az % 90 $CaCO_3$ içeren sedimanter kayadır. Kalkerin kendisi veya başka bir malzemenin içinde olup olmadığı, hidroklorik veya diğer bir kuvvetli asit ile araştırılır.



Açığa çıkan CO_2 maddesi damlatıldığı yerde kabarcıklaşma ve köpürmeye yol açar. Bu şekilde kalkerin varlığı anlaşılır (Robson 1962).

Kireçtaşı çeşitleri şunlardır:

- Killi kireçtaşı
- Tebeşir
- Kimyasal taneli kireçtaşı
- Sıkı kireçtaşı
- Mercan kireçtaşı

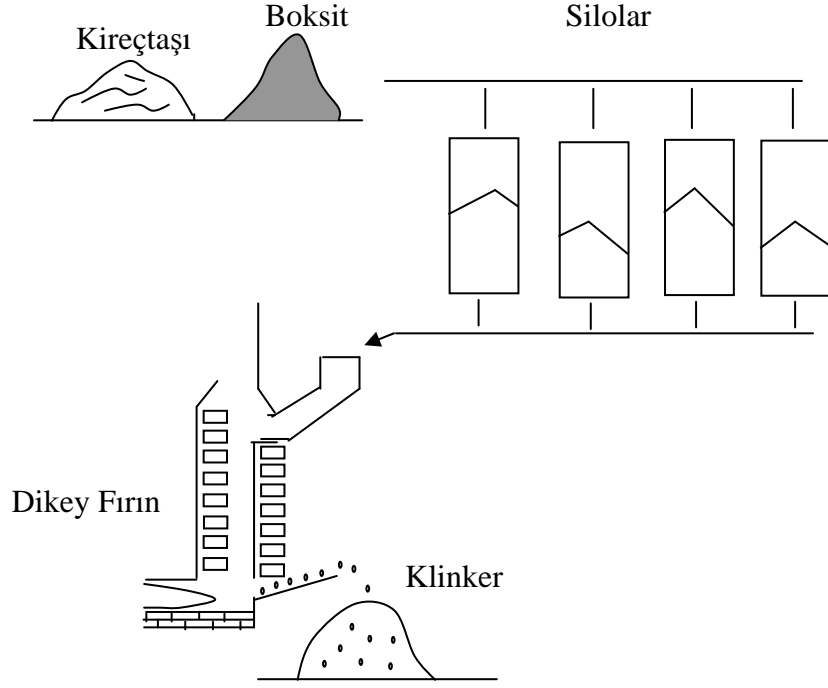
- Fosilli kireçtaşı
- Pizolitli kireçtaşı

2.3.2 Kalsiyum Alüminat Çimentosu Üretiminde Kullanılan Yöntemler

Günümüzde kalsiyum alüminat çimentosu üretiminde sinterleme ve füzyon yöntem olmak üzere iki yöntem kullanılmaktadır.

2.3.2.1 Füzyon Yöntemi

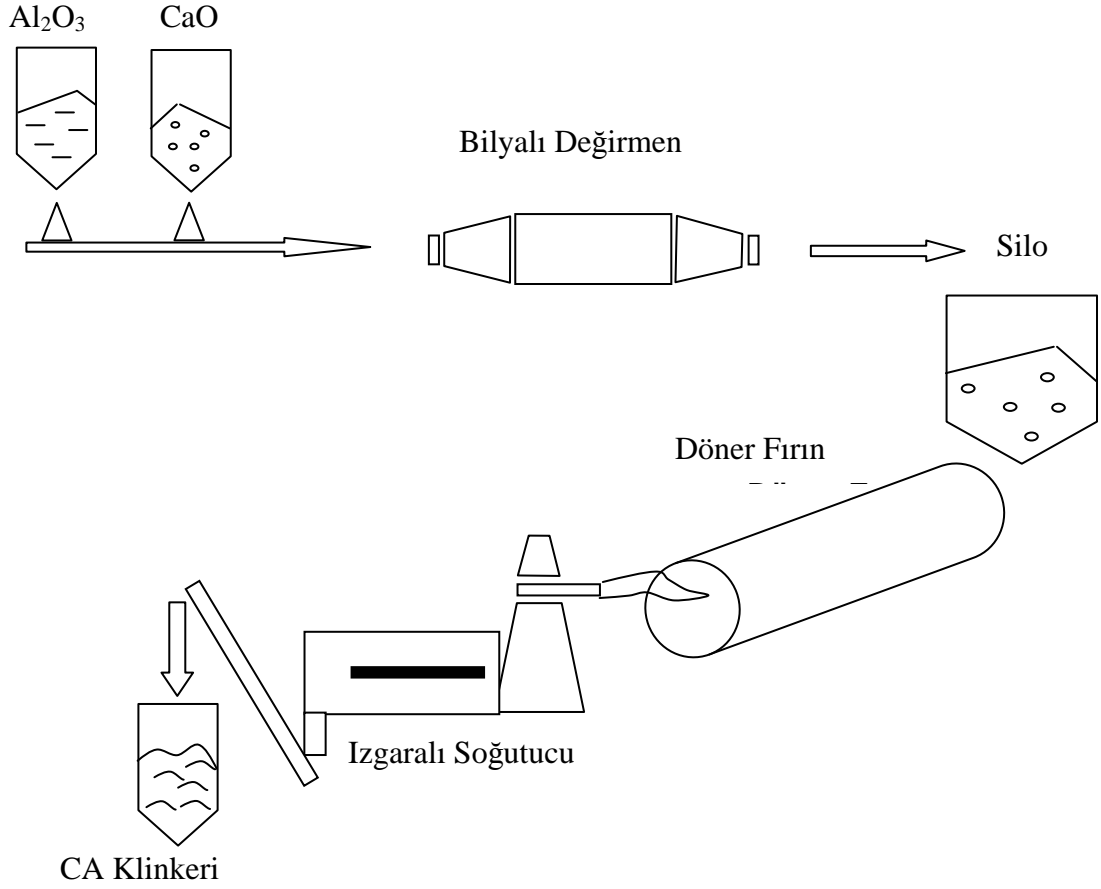
Füzyon prosesinde şekil 2.1’de görüldüğü gibi kireç taşı ve boksitin uygun oranlardaki karışımı fırın üst bölümünden beslenmesi ile gerçekleştirilir. Fırının içerisine verilen gazların yakılmasıyla ön ısıtma işlemiyle kalsine edilen hammaddeler daha sonra fırın yatay kısmına erimiş olarak akar ve burada karışarak homojenize olurlar. Daha sonra eriyen hammadde karışımları bir konveyör sistemi yardımıyla sürekli olarak fırından dışarı alınarak kalsiyum alüminat klinkeri şeklinde soğutulur. Soğutma sonrasında şekilsiz parçalar haline gelen klinker ilk olarak iri parçaları daha sonrada bilyeli değirmende istenilen inceliğe kadar öğütülür. Klinkerin öğütülmesi esnasında herhangi bir düzenleyici katkı klinkere ilave edilmez. Sonuçta bu yöntemle kalsiyum alüminat çimentosu klinkeri istenilen kalitede temiz hammaddeler temin edildiği takdirde füzyon yöntemi ile kolayca üretilebilir (Driscoll 2000).



Şekil 2.1. Füzyon metoduyla kalsiyum alüminat çimentosu üretimi

2.3.2.2 Sinterleme Yöntemi

Kalsiyum alüminat çimentosu üretiminde kullanılan diğer bir yöntem ise sinterleme işlemidir. Şekil 2.2’de görüldüğü gibi bu yöntemde alümina ve kireç uygun karışım oranlarında harmanlanarak bilyeli değirmende sinterleme verimini arttırabilmek amacıyla arzu edilen inceliğe kadar birlikte öğütülebilmekte ve bir ara stok oluşturduktan sonra döner fırında sinterleme sonucunda üretilmektedir (Driscoll 2000).



Şekil 2.2. Sinterleme metoduyla kalsiyum alüminat çimentosu üretimi

Boksit ve kireçtaşının klinkerleşmesi veya sinterlenmesi aşağıdaki fırınlarda gerçekleştirilir.

- Rotary fırınlar
- Döner alevli izabe fırın
- Elektrikli ark ocakları
- Konverterler
- Kubbeli fırın
- Yüksek fırınlar

Kalsiyum alüminat çimentolarının üretim süreci sonucu bünyelerinde oluşturulan fazlar kalsiyum-alüminat fazlarının istenilen miktar ve kalitede oluşturulabilmesi için hammadde olarak $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ içeren temiz hammaddelerin kullanılması zorunluluğu vardır. Kalsiyum alüminat çimentolarında temel bileşenler Portland çimentolarına benzerdir. Bu bileşenler kireç, silika, alümina ve demir oksittir. Fakat kimyasal bileşenlerin oranı Portland çimentosu klinkerinden oldukça farklıdır. Bu farklılık

hammadeleri oluşturan kireçtaşı/boksit oranına bağlıdır. Portland çimentosu klinkerinde temel rolü kalsiyum silikatlar oynarken kalsiyum alüminat çimentosu klinkerinde temel rolü refrakter özellikleri ile dayanım özelliklerini geliştiren boksit oynamaktadır. Ancak yukarıda verilen hammaddelerin sağlandığı hammadde kaynakları ve hammadde seçimi üreticinin arzusuna ve üreteceği kalsiyum alüminat çimentosu klinkerinin üretimi, döner fırında kalsine işlemi geçirmiş kalsine alümina ve yüksek saflıktaki kireçtaşı ile sağlanabilir.

2.4 Kalsiyum Alüminat Çimentolarının Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

2.4.1 Fiziksel Özellikleri

2.4.1.1 Renk

Dünya pazarlarında bulunan farklı kalsiyum alüminat çimentosu renkleri, imalat süreci, ya da hammadde olarak kullanılan boksitin cinsine göre büyük oranda değişiklik gösterir. Çimento tozunun rengini belirleyen başlıca faktörler arasında mevcut demir bileşiklerinin oksidasyonu ve miktarı vardır. Portland çimentosuna benzer şekilde demir oksit oranı düşük çimentoların rengi açıktır. Fakat yüksek oranda demir oksit içerenlerin rengi oldukça koyudur. Diğer yandan hemen hemen bütün demirler kahverengi ya da paslı bir renk verirler. Kalsiyum alüminat çimentosunun rengi ve mukavemet özellikleri arasında bir ilişki yoktur (Robson 1962).

2.4.1.2 Özgül Ağırlık

Çeşitli kalsiyum alüminat çimentolarının özgül ağırlığı $3-3.25 \text{ gr/cm}^3$ arasında değişir. Demir bileşimlerinin özgül ağırlığı $3.7-4 \text{ gr/cm}^3$ mertebesindedir. Ancak alümina ve silisler için özgül ağırlık 3 gr/cm^3 'ün altındadır. Bu nedenle bu çimentoların özgül ağırlığı demir içeriğine bağlı olarak artış gösterir. Alman kalsiyum alüminat çimentosunun özgül ağırlığı $2.9-3 \text{ gr/cm}^3$ civarındadır. Ortalama demir içeriğine sahip

Amerikan çimentosunda yaklaşık 3.1 gr/cm³, Yugoslav, İspanyol, Fransız ve İngiliz çimentolarında ise özgül ağırlık genellikle 3.2 gr/cm³ mertebesinde olduğu belirtilmektedir. Portland çimentolarının özgül ağırlıkları ise 2.9-3.2 gr/cm³ arasındadır (Lamour 2001).

2.4.1.3 Tane Boyutu

Kalsiyum alüminat çimentolarının tane boyutunu incelemek için gerekli enerji miktarı Portland çimentosunu incelemek için gerekli olandan daha fazladır. Ancak yine de bu çimentoların tane boyutu modern Portland çimentosuna kıyasla oldukça büyük farklılıklar göstermektedir. Piyasadaki standart kalsiyum alüminat çimentolarının standart sınıfları için belirlenen Blaine inceliği (özgül yüzey) 2200-4500 cm²/gr mertebesindedir (Lamour 2001).

2.4.1.4 Yığın Yoğunluğu

Sıkışma ve titreşim olmaksızın kalsiyum alüminat çimentosu bir ölçeğe gevşek olarak doldurulduğunda 40 cm³'ünün ağırlığı 30-39 kg civarındadır. Ancak sıkıştırılmış 40 cm³ için ağırlık 54 kg olarak belirlenmiş olduğu rapor edilmektedir (Robson 1962).

2.4.1.5 Gözeneklilik ve Geçirgenlik

Gözeneklilik oranının geleneksel yolla belirlenebilmesi için yüzeyin kuru olduğu durumda ve bütün suyu alındığı zamanki beton ya da harcın hacmini bilmek gerekir. Geçirgenlik bir sıvının harç ya da beton arasından akış oranı ile ölçülür. Gözenekli bir yapı geçirgendir ancak yinede bir ay kalan betonun geçirgenliğinin düştüğü görülmüştür. Suyun beton yüzeyle temas halinde olması çok önemli değildir. Fakat sızan su zamanla önceden kalsiyum-silis ya da kalsiyum-alüminat olarak birleşen betondan ayrılmasına sebep olur. Bu şekilde sızma esnasında kalsiyum alüminat

çimentosunun çözünlüğü Portland çimentosundan daha fazla olmaktadır (Robson 1962).

2.4.1.6 Basma Mukavemeti

Yüksek beton mukavemeti gerektiğinde öncelikle kalsiyum alüminat çimentosu kullanılır ve başka özel ya da zengin karışım kullanılmadan başarı elde edilebilir. Düşük su oranlı çimentoyla bütün amaçlar için hazırlanmış betonlarda en iyi mukavemet 12-24 saat arasında elde edilir (Robson 1962).

2.4.1.7 Çekme Mukavemeti

Portland çimentosu ve kalsiyum alüminat çimentosu nemli ortamda bırakıldıkları zaman bozulurlar ve sonuçta çekme dayanımlarında düşme görülür. Fakat bu durum kalsiyum alüminat çimentosunda çok daha belirgindir. Kalsiyum alüminat çimentosu ile üretilen harç ve betonlarda çekme mukavemeti hızlı gelişir öyle ki bu ilk zamanlarda Portland çimentosu ile üretilenlere göre daha da hızlıdır. Ancak Portland çimentosu ile üretilen harç ve betonların çekme mukavemeti daha uzun süre artmaya devam eder ve daha sonraki aşamalarda kalsiyum alüminat çimentosu ile üretilen numunelerin mukavemetine eşit olur; hatta bazen ondan daha yüksek olabilir (Robson 1962).

2.4.2 Kimyasal Özellikler

Kalsiyum alüminat çimentosuyla üretilmiş betonlar deniz suyu, sülfatlar, klorürler ve zayıf asitlere karşı direnç gösterebilirken alkaliler gibi kimyasallara karşı dirençleri iyi olmadığı rapor edilmektedir (Midgley 1962).

2.4.2.1 Kimyasal Bileşim

Çimento üretiminde hammaddelerin sinterlenmesi sırasında yüksek sıcaklığın etkisiyle alüminanın kireç ile birleşmesi sonucu aşağıda verilen dört ayrı alüminat bileşiği oluşur (Lamour 2001).

$3\text{CaO}.5\text{Al}_2\text{O}_3$	(C_3A_5)	Trikalsiyum penta alüminat
$\text{CaO}. \text{Al}_2\text{O}_3$	(CA)	Kalsiyum Alüminat
$5\text{CaO}.3\text{Al}_2\text{O}_3$	(C_5A_3)	Pentakalsiyum trialüminat
$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	(C_3A)	Trikalsiyum alüminat

Silisin kireçle birleşmesi sonucu aşağıdaki kalsiyum silikatlar oluşur (Robson 1962).

$3\text{CaO}.\text{SiO}_2$	(C_3S)	Trikalsiyum silikat
$2\text{CaO}.\text{SiO}_2$	(C_2S)	Dikalsiyum silikat
$\text{CaO}.\text{SiO}_2$	(CS)	Kalsiyum silikat
$3\text{CaO}.2\text{SiO}_2$	(C_3S_2)	Trikalsiyum disilikat

Kalsiyum alüminat üretim aşamasında bileşimdeki oksit oranlarını belirlemek amacıyla pek çok araştırma yapılmıştır. Berl ve Löblein'e göre bu oranlar %0-12 SiO_2 , %45-70 Al_2O_3 ve % 28-47 CaO olarak değişkenlik gösterirken (Altun 2001); Biehl'e göre % 5-10 SiO_2 , %35-55 Al_2O_3 , %35-45 CaO, %5-15 Fe_2O_3 , %1-3 TiO_2 şeklinde değişkenlik göstermektedir. Richter ise SiO_2 ve Fe_2O_3 'ün %6'yı geçmemesi gerektiğini belirtmektedir (Robson 1962).

Kimyasal açıdan kalsiyum alüminat çimentosunun bileşimini oluşturan öğelerin hesaplanması için kesin ve uygun bir yöntem bulunamamıştır. Eğer kalsiyum alüminat çimentosunu oluşturan elementler Portland çimentosuyla eşdeğer bir doğrulukta hesaplanacaksa, kimyasal bileşimdeki demir bileşikleri hakkında daha fazla bilgiye gereksinim vardır. Kalsiyum alüminat çimentosu üreticilerinin bir kısmı teoriye bir kısmı ise deneye dayanan yöntemlerle hammaddeleri oranlayarak üretimi gerçekleştirmektedirler. Pratikte %5'ten daha az silis içeren kalsiyum alüminat çimentosu %60 CA, %10 C_2S ve az miktarda C_2AS içerebilir. Daha yüksek oranlarda

silis içeren çimentolar, %15-25 C_2AS içerebilir ve genelde C_2S , üçlü $CA-C_2AS-C_2S$ sisteminde bulunur. Bu çimentoların cam içerikleri büyük oranda değişkenlik gösterir. Genelde Alman, Amerikan ve İspanyol ürünü olanlar en yüksek camsı faz oranına sahipken (%20'ye kadar çıkabilir) Yugoslavya, Fransa ve İngiltere çimentoları için bu oran %5-10 dur. Çeşitli kimyasal kompozisyonların bileşimleri, x ışınları ile ya da çimentonun küçük bir parçasının mikroskopik incelenmesiyle belirlenir. CA 'nın bileşimini gösteren çözeltiler arasında kaynamış su, sodyum karbonat, potasyum bromat, sıcak suda seyrelmiş sodyum hidroksit vardır. Sodyum floritin soğuk sudaki çözeltisi bu bileşime renk verir. C_2S 'de alkolik nitrik asit de bulunabilir ve hidrofilik asit buharıyla renklendirilir. C_2AS sulandırılmış sodyum floritle ve sodyum fosfatın kaynamış suyla karışımıyla renklendirilir. Bu bileşeni daha gözde görülür hale getirmek için amonyum klorit kullanılır (Robson 1962).

Kalsiyum alüminat çimentolarının standart sınıflarında yaklaşık olarak aynı miktarda kalsiyum ve alüminyum oksit (ağırlıkça %36-42), % 20 üzerinde demir oksitler ve az miktarda silika vardır. Ayrıca %2 üzerinde TiO_2 , %2 dolayında erimez madde, genellikle %1 veya daha az miktar MgO ve ağırlıkça %5'ten daha az miktarda sülfat içerirler (Chakraborty & Chattopadhyay 2000)

2.5 Kalsiyum Alüminat Çimentosunun Hidratasyonu

2.5.1 Hidrolik Aktifliği

Isıya dayanıklı yüksek alüminalı çimentoların ana bileşenleri CA , CA_2 'dir. Hidrolik aktifliğin esas olarak optimum CA/CA_2 oranına bağlı olduğu düşünülmüştür.

Jung, sıvı faz ağırlığının %30 CA ve %70 CA_2 olan bir çimentonun basınç dayanımını incelediği zaman 1 gün sonra % 200 daha yüksek olduğunu tespit etmiş bununda CA ve CA_2 'nin dayanım özelliklerinden olabileceğini düşünmüştür. 20/80'lik bir CA/CA_2 oranında sinterlenmiş klinkerden elde edilmiş yüksek alüminli ısıya dayanıklı çimentoların dayanımlarındaki benzer bir artış Showkov tarafından tayin edilmiştir. Bu

davranış sertleşmiş çimento pastasındaki alüminyum hidroksitin hareketiyle ilgili olarak, CA'ya göre CA₂'nin hidrolik aktifliğindeki bir artış söz konusu olmuştur. Normal ticari çimentoların dahi gösteremeyeceği böylesine aşırı bir dayanımın oluşumu çimentoların kullanım özelliklerinin gelişmesinde temel olarak yardımcı olabilir. Ayrıca CA ve CA₂ klinker çeşitleri kullanılsa da çok enerji tüketimi olacağı akılda tutulmalıdır.

Hidrolik aktiflik için, gerçek faz bileşenlerinin çok önemli bir faz olması sebebiyle genellikle yüksek alüminli ısıya dayanıklı çimentolar, çok saf malzemelerden ve belirli incelikte elde edilmiştir. Bununla beraber hidrolik aktiflik, özellikle hidrasyon prosesini etkileyen katkı maddelerinin etkisine de bağlı olmaktadır.

Bazı çimentolar, hidrolik olarak çok aktif C₁₂A₇ içerir. C₁₂A₇'nin aktivitesi CA ve CA₂'den farklıdır. C₁₂A₇'nin yüksek aktivitesi, kalsiyum iyonlarının düzensiz koordinasyonu ile ilişkilidir. Nitekim C₁₂A₇'nin elementer hücresi 6(Ca₂Al₂O₅) ve Al₂O₃ gibi simetrik olmayan bir oksijen koordinasyonu ile 6 birimli kalsiyum piroalüminatı ihtiva etmektedir. Yüksek alüminal çimentoların hidrolik aktivitesi, aslında C₁₂A₇'nin etkisinden dolayı değişebilir. Kalsiyum katyonları Ca⁺², C₁₂A₇'nin aralık kafesinde asimetric olarak sıralanmıştır. Doğrudan doğruya çift kutuplu suyun hareketine bağlı olarak, çimentonun hidrasyon prosesini hızlandırır.

C₁₂A₇'nin uygun bir oranı kadar çimentoya alüminat girişi de önemli olmaktadır. Çünkü CaO-Al₂O₃ sisteminden dolayı CA₂ ve CA yüzdeleri, C₁₂A₇'nin varlığına engel olmaktadır.

Alüminatlara ilaveten 0.96 bazik modülü α-alümina, hem hidrolik aktifliği hem de kullanım özelliklerini etkilemektedir.

Polonya'da uygulanan araştırmalar α-Al₂O₃'ün, diğer fazlarının katkısı olmaksızın hidrolik aktiflikteki artmayı etkilediğini ortaya çıkarmıştır. Bu durum genellikle 60µm'dan daha az bir tane büyüklüğünde korundum'un bulunması durumunda gerçekleşir. α- Al₂O₃ miktarının kuru çimentodaki kütlesi %10-15 olduğu zaman, % 70 Al₂O₃ içeren çimentonun özellikleri üzerinde olumlu bir etkiye sahiptir. Bu bilhassa,

bağlayıcı olarak çimentolarla korundum betonunun hacim değişmelerinde önemlidir. Vicat'la tayin edilen ince öğütülmüş korundum ile karıştırılmış bu çimentoların donma sonu, 5 saatte maksimum bir değere sahip olmuştur.

Çimentonun Hidratasyonu: Çimento ve suyun birleşerek kimyasal reaksiyonlarda yer alması olayına “çimentonun hidratasyonu” denmektedir. Başka bir deyişle çimentonun su ile birleşerek sertleşmesi olayıdır.

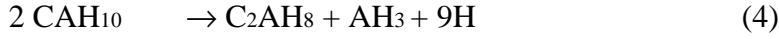
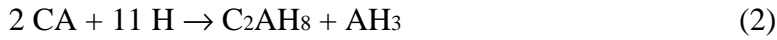
Hidratasyon Isısı: Çimento ile suyun bir araya gelmesiyle hidratasyon başlar. Çimentoyu oluşturan ana bileşenlerin su ile birleşerek başlattıkları kimyasal reaksiyonlar ekzotermik, yani dışarıya ısı çıkaran türdedir. Kimyasal reaksiyonlar devam ettiği sürece (hidratasyon devam ettiği sürece) ısının açığa çıkması da devam eder. Ancak hidratasyon ilk saatlerde oldukça hızlı tempoda yer almakta ve zaman ilerledikçe hidratasyon hızı, yavaşlamaktadır.

Çimentonun hidratasyon ısısı, çimentonun belirli bir sıcaklık koşulunda hidratasyona başlayıp hidratasyon sonuna kadar açığa çıkan ısı miktarıdır. Hidratasyon ısısı cal/g veya j/g ile ifade edilir. 1 cal/g joule cinsinden 4.19 j/g değerine eşittir. Kalsiyum alüminat çimento hamurunun hidratasyonu boyunca toplam sıcaklık gelişimi yaklaşık 500 kJ/kg'dır. Çimento ve suyun oluşturdukları karışıma çimento hamuru denir. Su/çimento oranı 0.4 olduğu zaman kalsiyum alüminat çimentonun adyabatik sıcaklığı artar.

Hidratasyon ısısının açığa çıkma hızı, çimento bileşenleri ile su arasında yer alan kimyasal reaksiyonların hızına, çimentodaki ana bileşenlerin yüzdelerine, çimentonun inceliğine ve hidratasyonun yer aldığı sıcaklık koşullarına bağlıdır.

2.5.2 Kalsiyum Alüminatların Hidratasyon Reaksiyonları

Hidratasyon reaksiyonları çimento bileşimine bağlı olarak her çimento için farklılıklar gösterir. Aşağıda kalsiyum alüminatların hidratasyon reaksiyonları görülmektedir:



1 ve 5 numaralı reaksiyon denklemleri mono kalsiyum alüminat hidratasyonu süresince minimum reaksiyonları göstermektedir ve benzer reaksiyonlar CA₂ için farklılık gösterebilmektedir. 1 numaralı reaksiyon denkleminde CA için, 10°C'nin altındaki sıcaklıklarda, CAH₁₀'un oluşumu görülmektedir. Bu fazın oluşumu 27°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda devam eder. 10-27°C arasında CAH₁₀ daha büyük formlarda değildir ve hidratasyon prosesinde kararlı faz olan C₃AH₈, erken meydana gelir. Bazı C₂AH₈'lerin geçici formasyonları (90°C üzerindeki sıcaklıklarda düzenli olarak), nedeni ile C₃AH₆ istenmiştir. Fakat C₃AH₆'nın direkt oluşumu için C₃AH₈'dan sonra CA(3. denklem) yer almalıdır. Bir hidratta, bu fazın çabucak oluşması 50°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda hidratasyonla gerçekleşir. 4 ve 5 numaralı reaksiyon denklemlerinde ise, yarı kararlı hidratların dönüşümü gösterir. Bu reaksiyonların hızı; sıcaklığa, nem miktarına, su/çimento v.s. bağlıdır. Gibsit ile AH₃ jelinin kristalizasyonu yüksek sıcaklığına bağlıdır ve ortam sıcaklığında cansızdır.

CA₂'deki yüksek C/A oranı, C₂AH₈'in oluşmasına yardımcı olur. Oda sıcaklığında bu fazın hidratasyona uğramasıyla çok az CAH₁₀ tespit edilmiştir. C₁₂A₇'nin hidratasyonu ekzotermik olduğu için kararlı hidratlar genellikle daha çabuk meydana gelir.

Endüstriyel kalsiyum alüminat çimentolarındaki CA ve CA₂, erken zamanlarda tepkimeye girerler. CA₂ ve CAH₁₀ az miktarda bulunmasına rağmen düşük sıcaklıklarda (15°C'nin altında) üstün bir hidrattır.

2.5.3 Hidratasyon Mekanizması

Kalsiyum alüminat çimentolarının hidratasyon mekanizmaları, öncelikle susuz fazların çözeltiye geçmesi ve daha sonra hidratların, çözeltide çökmesi sonucu gerçekleşir.

Saf bileşimler olan CA ve CA₂'nin veya kalsiyum alüminat çimentosunun oda sıcaklığındaki aşırı suyla çalkalanması sonucu oluşan süper doymuş çözelti CaO/Al₂O₃ molar oranıyla bileşimin biraz üzerinde şekillenir. Bu çözeltinin konsantrasyonu, CaO/Al₂O₃ molar oranı 1.1–1.2 civarında olmasıyla oldukça hızlı bir şekilde artar. Maksimum konsantrasyona erişildikten sonra katı yeniden çöker.

Barret ve meslektaşları tarafından, çözeltideki kireç ve alümina konsantrasyonlarındaki değişiklikler üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Bu çözeltideki alüminalı ve kireçli iyonik konsantrasyonlar göz önüne alınmıştır.

2.6 Kalite Sınıflandırılması

Yüksek alümina çimentolarının özellikleri alümina içeriklerine göre belirlenmektedir. Ayrıca kullanılan hammaddelerin silika ve demir içerikleri çok önemlidir. Çizelge 2.1'de klinker kalitesine göre kalsiyum alüminat çimentolarının kimyasal kompozisyonları gösterilmektedir (Driscoll 2000).

Çizelge 2.1. Klinker kalitesine göre kimyasal kompozisyon(% Ağırlıkça)

Tip	Sınıf	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Renk
YAÇ 40	Düşük	37-42	36-40	11-17	3-8	Koyu Gri
YAÇ 50	Orta	49-52	39-42	1-1.5	5-8	Açık Gri
YAÇ 70-80	Yüksek	68-80	17-20	0-0.5	0-0.5	Beyaz

2.7 Ticari Üreticileri

İngiltere’de üretilen kalsiyum alüminat çimentosu ticari marka Cement Fondu’dur. Cement Fondu sadece bir kısım ürünün üretiminde değil, bütün kalsiyum alüminat çimentolarında temsilen kullanılır. Ancak diğer ülkelerde Cemento Fundido veya Schmelzement gibi isimler kullanılmaktadır. Şu anda dünyada kalsiyum alüminat çimentolarının ticari olarak, Amerika’da Cumnite, Almanya’da Rolandshütte, Yugoslavya’da Istrabrend, Macaristan ve Çekoslavakya’da Citadur, İspanya’da Fundido Electroland, İskandinav ülkelerinde All-cement Laferge, Fransa’da Fondu Laferge, İngilterede Lightning ve Ciment Fondu isimleriyle, Rusya, İtalya ve Japonya’da da benzer isimlerle üretilmektedir (Robson 1962).

2.7.1 Lafarge

Lafarge firması İngiltere’de 5, Fransa’da 3, Amerika’da 1 ve Çin’de de 2001 yılında hizmete girmiş tesisleriyle sinterleme ve füzyon metotlarıyla kalsiyum alüminat çimentosu üretimi yapan dünyanın en büyük kuruluşlarından biridir. Bu tesislere ek olarak Laferge, Brezilya’daki San Concalo, Rio De Jenerio ve Güney Afrika’daki Richards Bay öğütme tesislerini işletmektedir.

Laferge firması Fransa’da füzyon metodu ile Secar 41 ve Secar 51’i sinterleme yoluyla Secar 71 ve Secar 60’ı, Amerika ve İngiltere’de ise Secar 80’i üretmektedir. Bu ürünlerin üretilmesinde temel hammadde boksit ve kireçtaşıdır, ancak Secar 60 boksit ve kireçle sinterlenerek, Secar 71 ise saf alümina ve kireç ile sinterlenerek üretilmektedir (İnt.Kyn.1)

2.7.2 Alcoa

Alcoa firması alüminli çimento ile kimyasal malzeme üretimi yapmaktadır. Hollanda ve Amerika’da bulunan iki tesisinde sinterleme prosesiyle % 70 ve % 80 alümina içerikli

kalsiyum alüminat çimentosu üretmektedir. Üretim kapasitesinin Hollanda'da 50.000 ton/yıl Amerika'da ise 40.000 ton/yıl'dır. Üretilen ürünlerin tamamına yakını refrakter endüstrisinde tüketilmekle birlikte az bir kısmı da yapı endüstrisinde kullanılmaktadır.

Alcoa firmasının kullandığı hammaddeler düşük kirlilik içeren kalsine edilmiş alümina ile yerel kaynaklardan sağladığı yüksek saflıktaki kireçtaşlarıdır. Bu hammaddeler döner fırınlarda sinterlenerek kalsiyum alüminat çimentosu tipini CA-14 ve CA-270 olarak piyasaya sunulmuştur. CA-14 adıyla piyasaya sunduğu tiptyse kendi arasında kış, orta ve yaz olmak üzere üç tipe ayrılır. Bu ayrım kalsiyum alüminat çimentosu tipinin iklim koşullarında performansını simgeler. CA-270 ise % 70 alümina içeren tipini ikinci jenerasyonu olarak tanımlanabilir. Bunun nedeni ise bu tipin oldukça düşük su içeriği ile oldukça akışkan olabilmesi ve yüksek basma dayanımına kısa sürede erişebilmesidir. % 80 alümina içerikli kalsiyum alüminat çimentosu ise piyasaya CA-25R, CA-25C olarak sunulur. Bu iki % 80 alümina içerikli kalsiyum alüminat çimentosu tamamen refrakter sanayinde kullanılır. Bu tiplerin özelliği ise refrakter sanayi için orta sayılabilecek sıcaklıkta çok erken yüksek sıcaklıklara ulaşabilmesi ve hızlı bir şekilde pirizlenmesidir.

Alcoa firması son olarak 1999'da CA-280 adında yeni bir CA çimentosu tipi geliştirmiştir. Bu tipin özelliği ise son derece yüksek dirençli, çok düşük su ile işlem yapabilen, yüksek saflığa sahip ve diğer % 80 alümina tipin aksine herhangi bir organik katkı içermeyen bir CA çimentosu tipi olmasıdır (İnt.Kyn.1)

2.7.3 Cementos Molins(CM)

İspanya Barcelona'da Cementos Molins SA of San Umcene dels Horts, Joaquin Molins Figueres tarafından 1928'de kurulmuştur. Şirket kireç ve çimento üretimine devam etmesine rağmen işletmenin odaklanması Lafarge'nin patentiyle olan Electroland diye adlandırılan kalsiyum alüminat çimentosu üretmektedir. Günümüzde kalsiyum alüminat çimentosu toplam üretim kapasitesi 40.000 ton/yıl ve portland çimento üretim kapasitesi ise 1.63 milyon ton/yıl'dır. CM tipik olarak % 41 alümina içeren kireçtaşı ve boksitten

elde edilen Electroland üretir. Alümina olarak adlandırılan diğer ürünü kalsiyum alüminat çimentosu ısıya dayanıklı bir şekilde geliştirilmiştir. % 45 Al₂O₃ içermektedir ve yaklaşık 1000 °C'ye kadar dayanıklı olabileceği belirtilmiştir (İnt.Kyn.1)

2.7.4 Heidelberg Zement (HZ)

Heidelberg çimento şirketi 1990'ların sonuna kadar iki alt şirketiyle kalsiyum alüminat çimentosu ürettiyordu. 2000 yılının ilk aylarından bu yana HZ'in satış organizasyonu "Heidelberg Calcium Aluminates" ismiyle yapılmaktadır. Şuanda üretimi 80.000-90.000 ton/yıl olmasına rağmen üretim kapasitesi yaklaşık 12.000 ton/yıl'dır (İnt.Kyn.1)

2.7.5 China Great Wall

% 45-85 Al₂O₃ derecelerinde değişen 120.000 ton/yıl kalsiyum alüminat çimentosu ve 450.000 ton/yıl portland çimentosu üretme kapasitesine sahiptir. Şirket yurt içi kalsiyum alüminat çimentosu üretimini % 40 oranında gerçekleştirmektedir. On ülkeye İspanya yoluyla ihracat yapmaktadır (İnt.Kyn.1)

2.7.6 Denka Japonya

Denka Japon Firması'nın ürettiği kalsiyum alüminat çimentoları No1(Al₂O₃ % 54-50) ve No2 (% 49), High (% 73-80) ve Super (% 79-80) olarak sınıflandırılır (İnt.Kyn.1)

2.7.7 Elfusa Brezilya

Elfusa Geralde Elet Rofu Sau Ltda. Sao Paulo'da kurulmuştur. Toplam 120.000 ton/yıl füzyon kapasitesiyle belki kahverengi, beyaz ve pembe üretilmiş; alümina müllit ve

spinel olarak bilinen eritilmiş mineral ürünleri arasında en tanınmışıdır. 8.000 ton/yıl kalsiyum alüminat çimentosu üretmektedir (İnt.Kyn.1).

2.7.8 Gorka Polonya

Gorka S.A. şirketi Polonya'nın güneyinde Krakov'un batısında Trzebinia'da kurulmuştur. 1912'de üretime başlamış yerleşimi çimento hammaddesine ve kömüre yakındır.

Gorka 100.000 ton/yıl kapasiteyle üç çeşit çimento üretmektedir. Gorkal 40, 1300 °C ısıya kadar dayanıklı refrakter yığınlarında, betonlarda, yarı tamamlanmış ürünlerde, endüstriyel yapılarda bağlayıcı, harcın yapımında ve tamir işlerinde kullanılır. Gorkal 50, 1300–1450 °C'ye kadar dayanıklı olup refrakter betonlarını hazırlamada yığınlarının yalıtımında bir değişken olarak kullanılır. Gorkal 70 ise 1700 °C'ye kadar dayanıklı olup harç, beton ve refrakter yapımında kullanılır (İnt.Kyn.1).

2.7.9 Union Corp. G. Kore

G.Kore kimyasal endüstrilerinin bir iştiraki olan Union şirketi 1964'te kurulmuştur ve özel çimentoda yurt içi lideri olmuştur. Union beyaz portland çimento gibi kiremit zamkı çimentosu ve beyaz eritilmiş alümina kadar iyi kalsiyum alüminat çimentosu üretmektedir (İnt.Kyn.1)

2.8 Kalsiyum Heksa-alüminatın Üretimi Ve Karakterizasyonu

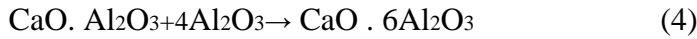
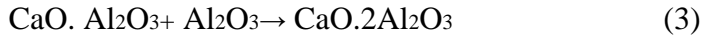
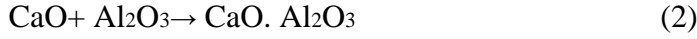
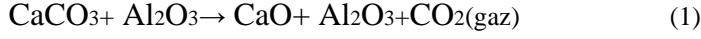
2.8.1 Kalsiyum Heksa-alüminatın Tanımı

Ticari ismi bonit olan kalsiyum heksalüminat (CA_6)'nın kimyasal formülü $CaAl_2O_3$ ya da $CaO.6Al_2O_3$ 'tür. Kalsiyum heksalüminat, alümina ve kalsiyum karbonat tozlarından hazırlanmış yapay bir seramik malzemedir. Yoğun ve mikro poroz olarak iki türü vardır (Buhr, Büchel vd. 2004). CA_6 , tabular alümina ve spineller alümina esaslı yüksek performanslı dökülebilir refrakterlerin agregalarıdır. Agregaları birbirine sıkıca kenetleyen bağlayıcı matris bileşenleri olarak çok ince kalsine alümina, reaktif alümina, amorf silika ve kalsiyum alüminat çimentoları kullanılmaktadır. Demir- çelik endüstrisinde kullanılmış bu tür refrakterlerin detaylı incelemelerinde (X-ışını difraksiyonu ve taramalı elektron mikroskobu) belirli orandaki kalsiyum ve alüminanın CA_6 fazı oluşturduğu ve bu fazın cüruf korozyonunu engelleyici bariyer tabaka oluşturduğu gözlenmiştir. Bundan dolayı yalnızca CA_6 fazı içeren yani CA_6 esaslı refrakterlerin üretimi düşüncesini ortaya çıkarmıştır (Balance-Lining). Ayrıca diğer tür olarak CA_6 esaslı mikro gözenekli izolasyon refrakteri olarak da üretilmiş ve başarıyla endüstride kullanılmaktadır (Van Garsel vd. 1998). CA_6 üretimi ve malzeme özellikleri ile tabular alümina veya spinel (yüksek alüminalı) yerine CA_6 esaslı dökülebilir refrakterler ile ilgili çalışmalar konunun önemini göstermektedir (Dominguez vd. 2001, Criado vd. 1981).

Bu faz $CaO-Al_2O_3$ sisteminin en zengin alüminalı bileşenidir.(Şekil 1.2). $1300^{\circ}C$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda alümina ve spinel taneleri güçlü bir şekilde bağlanarak kalsiyum heksalüminat mineralojik fazını oluşturur. Çimento bağında kalsiyum heksalüminat oluşumu %14'ün üzerinde bir hacim artışı meydana getirir. Kalsiyum heksalüminat, hibonit minerali olarak doğada doğal olarak da bulunabilir. Bu faz $CaO.Al_2O_3$ sisteminin en zengin alüminalı bileşenidir (Nurse vd. 1965). Peritektik noktanın üzerinde yani $1875^{\circ}C$ 'nin üzerinde termodinamik olarak kararlıdır (Hallstedt 1990). Peritektik sıcaklıkta, alümina ve ergimiş faza ayrışır. Kalsiyum heksalüminat (CA_6) 3.79 gr/cm^3 teorik yoğunluğa sahiptir. Kristalik yapısı hegzagonal sistemidir (Utsunomiya vd. 1988).

2.8.2 Kalsiyum Hekza-alüminat'ın Oluşumu

Önceki çalışmalar, CA₆ oluşturmak için CaCO₃ ve Al₂O₃ arasında ardı ardına meydana gelen reaksiyonları şöyle özetler:



Yukarıdaki birinci reaksiyonda, yalnızca kalsitin kalsinasyonu gerçekleşmektedir. İkinci reaksiyonda kalsinasyonla ortaya çıkan CaO ile alümina arasındaki reaksiyondan önce CA fazı oluşmaktadır. Üçüncü reaksiyonda CA fazı ile mevcut alümina reaksiyona girerek CA₂ fazı meydana gelmiştir. Son reaksiyonda CA₂ fazı ile hala yeterli miktarda bulunan alümina ile reaksiyon sonucu istenen CA₆ fazı oluşmuştur. CA₆ fazın reaksiyon sıcaklığı, toz dağılımı, oluşum metodu ve tane boyutunun bir işlevi olarak çok çeşitli olabilir. CA₆ tanelerinin morfolojisi, onların bazal düzlemleriyle birlikte tercihli yönlendiğini gösterir. CA₆ oluşumunun kontrolünün, kalsiya'dan alüminaya Ca⁺² ve O⁻² iyonlarının difüzyonu ile olduğu düşünülür. Bu büyüme oram anizotropisi, CA₆ reaksiyon sinterlenmesi ile elde edildiğinde düzlemsel tane morfolojisi için, bazal dikey düzlemler CA₆ 'nın oryantasyonundan sorumludur (Kohatsu vd. 1968). Aksine, CA₆ presleme ve sinterleme için önce değirmende öğütülüp, sentezlendiği zaman taneler daima eş eksenli dengelenmiş halde olur. Bazen reaksiyon sinterlenmesi ile elde edilen CA₆'da eşeksenli morfoloji sunabilir. Her iki morfolojinin de CA₆ tanelerinin oluşumu için net bir açıklaması yoktur. Son zamanlarda düzlemimsi morfoloji sergileyen mikro yapısının, yenilenmiş bir seramik projesiyle ilgili olduğu ortaya çıkmıştır. Bu uzamış tanelerden oluşmuş bu büyük parça içinde ortaya çıkabilir ve geliştirilmiş mekanik davranışların sonuçlarından dolayı, çatlağın izinden köprü kurup uzantı olarak etkileyebilir. CA₆ alümina ile kimyasal bileşebilirliklerinde, mekanik ve kimyasal genleşme özelliklerinden dolayı, alümina kompozitleri arasından güçlendirilmiş malzeme olarak seçilmiştir. Kalsiyum heksalüminat, alümina ve alümina-spinel

dökülebilir malzemelerin, sıcağa dayanımlarının arttırılmış olduğu bir reaksiyon ürünüdür (Dominguez vd. 2001).

2.8.3 Kalsiyum Hekza-alüminat'ın Özellikleri

- Yüksek refrakterlik (1830 °C'de ergimesi)
- Demir içeren cüruflarda düşük çözünürlük
- İndirgen atmosferde (CO gibi) yüksek kararlılık
- Alkali ortamlarda yüksek kimyasal dayanım
- Ergimiş metal ve cüruflarda (demir ve demir dışı) düşük ıslatabilirlik
- Korunda benzer termal genleşme katsayısı (Buhr vd. 2004)

CaO- Al₂O₃-Fe₂O₃ sistemi içinde geniş birincil kristalizasyon alanı oluşumu görülür. Bunun anlamı cüruf içeren demir içinde düşük çözünebilirliktir ve indirgen atmosferde yüksek kararlılığa sahip olma özelliğinden dolayı seramik malzeme korozyonu olmadan yüksek sıcaklıklarda çelik ve demir ile temas halinde olabilir. Kristalografik bazal yüzeyi, mükemmel bölünme ile fiber-matris ara yüzeyine paralel yönlendirilebilir. Bu CA₆'yı alümina fiber tabakaları için uygun bir malzeme yapar. Heksalüminat, yüksek sıcaklıklarda geniş yüzey alanı tutabilir ve yüksek sıcaklık katalitik işlemleri için destekleyici malzeme olarak iyi bir aday olabilir. Hammaddeler arasındaki reaksiyonlardan, ilk önce kalsiyum dialüminat fazı ortaya çıkar, sonra hibonit çekirdekleri kalsiyum dialüminat ve alümina ara fazlarında oluşur.

Aglomerasyon, alümina ve kalsiyum karbonat arasındaki temas noktalarını azaltır ve bundan dolayı alümina ve kalsiyum dialüminat arasında birim hacim başına değişen oluşmuş CA₆ çekirdeklerinin sayısını azaltır. Hibonit kristallerinin mikroyapısı, kalsitlerin ve alüminanın tane morfolojisine, boyut dağılımına ve sinterleşme (ısıtma hızı ve soğutma hızı, sıcaklık süresi ve derecesi) koşullarına bağlıdır (Dominguez vd. 2001).

CA₆'yı üreten firma Almatıs (Alcoa) ticari ismi "Bonite" olarak nitelendirmiştir. Bonitin yüksek porozitesi sayesinde, açık porozitesi ve iyi çalışabilirlik için gerekli su miktarı tabular alüminadan daha fazladır. Dökülebilir Bonitler düzgün bir vibrasyon ve kendiliğinden akışkan reolojisi gösterir. CA₆ demir içeren cüruflarda düşük çözünebilirlik gösterir. Ayrıca ergimiş demir ve demir dışı metaller ile düşük ıslatabilirlik gösterir. Bu özelliklerinden dolayı CA₆ alüminyum ve demir dışı ergitme fırınlarında kullanılmak için uygun bir refrakterdir. İndirgen atmosferde yüksek kararlılığı ve alkali atmosferde yüksek kimyasal dayanımı CA₆'yı kimya, petrokimya ve çimento endüstrisindeki uygulamalar içinde uygundur (Buhr vd. 2004, Büchel vd. 2004, Kockegey-Lorenz vd. 2005). Çünkü alternatif yakıtların çimento ve kireç fırınlarında kullanılmasından dolayı alkalilere karşı korozyon direnci daha yüksek olan SiC katkı andaluzit refrakterleri piyasaya çıkmıştır (Bartha vd. 2001, Wirsing vd. 2003). CA₆ malzemelerin alkalilere karşı yüksek dayanımı ile endüstriyel başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Türkiye'nin çimento sektöründeki yüksek üretimi dikkate alındığında yakın gelecekte CA₆ ülkemiz için önemli olabilir. Bonite esaslı dökülebilirler yüksek alüminalı dökülebilirler göre daha düşük termal iletkenliğe sahiptirler. Bonitin düşük termal iletkenliği (1000 °C de 1,7 W/m²K), aşınma direncinin ve yalıtım davranışının birlikte istendiği uygulamalarda örneğin çelik potaları ve alüminyum ergitme fırınlarının astarlarında kullanımı için uygun olmaktadır. Bonite, % 90 Al₂O₃, % 8.5 CaO, % 0.9 SiO₂ ve çok az miktarda safsızlıkları içerir. 3 gr/cm³'ten fazla hacim ağırlığı vardır ki bu da CA₆'nın teorik yoğunluğunun % 90'ıdır. Bonite'in tane boyutları ve partikül boyut dağılımları tabular alümina ve spinel boyutlarına benzemektedir. Bu durumda benzer döküm formülasyonlarını veya farklı agregaların karışımına izin vermektedir. Bonite esaslı dökülebilirler 1500 °C'de 5 MPa kırılma modülü ve yüksek termal şok dayanımı göstermektedirler (Buhr vd. 2004, Büchel vd. 2004).

CaCO₃ ve Al₂O₃'ün farklı derecelerde aglomerasyonuna porozite ve temas noktası olmak üzere üç parametre etki eder. Bu aglomerlerin varlığı şu sebeplerden dolayı mikroyapıyı etkileyebilir:

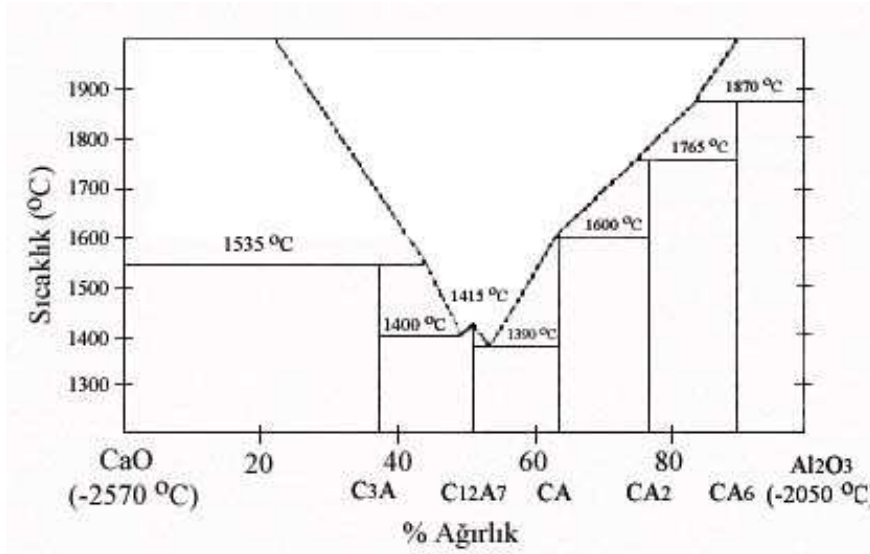
1)CaCO₃ ve Al₂O₃ arasındaki temas noktalarının uzamasından kaynaklı: CA₆ taneleri temas yüzeylerinde şekillenmeye başlar. Aglomerlerin varlığı temas yüzeyini azaltır ve bundan dolayı birim hacim başına düşen şekillenmiş tane sayısı azalır.

2)Taneler arası boşluklar ve gözeneklerdeki farklılıklardan dolayı: Eğer yeterli boşluk yoksa, tanelerin gelişimi benzer malzemelerin tanelerinin varlığından dolayı engellenebilir.

3)Reaksiyon hızının farklılıklarından dolayı: Bu reaksiyon sıcaklığının artmasını etkileyebilir ve bundan dolayı geçici sıvı fazın görülmesinden sorumludur.

2.8.4 Kalsiyum Hekza-alüminat'ın Ergime Davranışı

CA₆, CaCO₃. Al₂O₃ sistemindeki alüminaca zengin fazlar arası bileşik olup,1830 °C gibi yüksek ergime noktası vardır. Şekil 2.3'de CaO – Al₂O₃ faz diyagramı verilmiştir.



Şekil 2.3. CaO – Al₂O₃ faz diyagramı

CA₆, peritektik ergime davranışı gösterir. Bu durum yoğun CA₆ agregalarının üretimi için önemlidir. Çünkü faz kompozisyonuna bağlı olarak homojen hammaddelerin elde edilebileceği ergitme prosesini sağlamaktadır. Eğer tamamen ergitilmiş CA₆ kompozisyonu soğutulursa korundum yaklaşık 1980°C'de kristallenmeye başlayacak ilk

fazdır. Daha ileri soğutmada yani 1830°C'deki denge durumunu sağlayan bu korund fazı (% 45ağ.) CA₆'yı oluşturacak şekilde sıvı fazla tamamen tepkimeye girecektir.

Bununla beraber bazı denge durumları endüstriyel ergitme proseslerin de başarılammaktadır.

Örneğin; Ergimiş Al₂O₃ agregaları'nın üretimi. Kristalleşmiş korundun sadece çok az bir kısmı sıvıyla reaksiyona girerek CA₆'yı oluşturur. Fakat geriye kalan CaO'ca zengin sıvı durumunda kristalleşerek ya CA₂, CA₆ ya da soğutma esnasındaki sıcaklığa bağlı olarak, CA ve C₁₂A₇ fazlarını oluşturur. Ergimiş bloktaki sıcaklık gradyantına bağlı kalmak koşulu ile homojen olmayan CA₆ ürünü ile birlikte çok az miktarda beklenen CA₆ elde edilecektir.

Bu nedenle AR78 ve AR90 gibi tabular alümina ve spinellerinin üretiminde kullanılan yüksek sıcaklık sinterleme prosesleri yoğun CA₆ agregası olan bonite üretiminde kullanılmaktadır. Sinterleme prosesine bağlı olarak denge durumuna ulaşılması uygun hammadde besleme ve proses parametreleri ile sağlanmaktadır. Bu proses sonucunda yukarıda anlatılan faz kompozisyonu ve fiziksel özellikleri içeren homojen ürün oluşmaktadır (Dominguez vd. 2001).

3. MATERYAL METOT

3.1 Deney Programı

Daha önce yapılan çalışmaların sonuçlarından yararlanılarak bu çalışma için aşağıda verilen reçeteler seçilmiş ve bu reçetelere göre hazırlanan toz karışımları kuru pres yöntemi ve dökümle şekillendirilmiştir.

1.Grup Deneyler: Bu deneylerde hammadde cinsinin ve sinterleme sıcaklığının CA₆ üzerinde etkisi incelenmiştir. Seydişehir Alümina - Mermer Tozu, ALCOA CT3000SG (α -Al₂O₃) - Mermer Tozu, Seydişehir Gibsit - Mermer Tozu kullanılarak % 85.90 Al₂O₃ ve % 14.10 CaCO₃ içerecek şekilde üç ayrı reçete hazırlanmıştır. Bu karışımlar kuru presleme yolu ile şekillendirilmiş, bunu takiben sinterleme sıcaklığının etkisini incelemek üzere 1650 ve 1750 °C sıcaklıklarda sinterlenerek, karakterizasyonu incelenmiştir.

2.Grup Deneyler: Bu deneylerde Öğütme Boyutunun CA₆ üzerinde etkisi incelenmiştir. 1. grup deneylerin sonuçlarına bakılarak öğütme boyutunun etkisi Seydişehir Alümina - Mermer Tozu kullanılarak incelenmiştir. % 85.90 Al₂O₃ ve % 14.10 CaCO₃ içerecek şekilde dört ayrı reçete hazırlanmıştır. Bu dört ayrı reçete atritör değirmende sulu öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Birinci reçete öğütme işlemine tabi tutulmadan, ikinci reçete 2 saat öğütme işlemi, üçüncü reçete 4 saat öğütme işlemi ve dördüncü reçete ise 6 saat atritör değirmende sulu olarak öğütülmüştür. Bu karışımlar kuru presleme yolu ile şekillendirilmiş, bunu takiben sinterleme sıcaklığının etkisini incelemek üzere 1450, 1550 ve 1650°C sıcaklıklarda sinterlenerek, karakterizasyon incelenmiştir.

3. Grup Deneyler: Bu deneylerde sinterleme işlemi sırasında ısıtma hızının CA₆ üzerine etkisi incelenmiştir.

1. ve 2.Grup deneylerin sonuçlarından yararlanılarak en iyi sonuç Seydişehir Alümina-Mermer Tozu ve 6 saat atritör değirmende sulu öğütme işleminde tabi tutulan reçetede alınmıştır. Sinterleme işleminde ısıtma hızının etkisi Seydişehir Alümina ve Mermer

Tozu kullanılarak % 85.90 Al₂O₃ ve % 14.10 CaCO₃ içerecek şekilde reçete hazırlanmıştır. Hazırlanan reçete, 6 saat atritör değirmende sulu olarak öğütme işlemine tabi tutulduktan sonra hazırlanan tozlar kuru presleme yöntemiyle şekillendirilmiş, bunu takiben ısıtma hızının etkisi incelenmek üzere 2.5, 5, 7.5 ve 10 °C/dak ısıtma hızıyla 1650 °C sıcaklıkta sinterlenerek, karakterizasyon incelenmiştir.

4.Grup Deneyler : % 85.90 Al₂O₃ ve % 14.10 CaCO₃ içerecek şekilde Seydişehir Alümina - Mermer Tozu kullanılarak iki ayrı reçete hazırlanmıştır. Birinci reçete öğütme işlemine tabi tutulmadan, ikinci reçete 6 saat öğütme işlemine tabi tutulduktan sonra hazırlanan tozlar kuru presleme yöntemiyle şekillendirilmiş, bunu takiben 2.5 °C/dk ısıtma hızıyla 1650 °C sıcaklıkta sinterlenerek, karakterizasyon incelenmiştir.

5.Grup Deneyler: Üretilen CA₆'dan dökümle şekillendirmek üzere iki ayrı reçete hazırlanmıştır. Birinci reçetede % 80 sörmüş tabular alümina (760gr), % 15 oranında öğütme işlemine tabi tutulmadan üretilen CA₆ (142,64 gr), % 5 oranında Secar 80 (47,54gr) ve 120gr su ile mekanik karıştırıcıda 8 dk karıştırılarak dökümle şekillendirilmiştir.

İkinci reçetede ise; % 80 sörmüş tabular alümina (380 gr), % 15 oranında 6 saat öğütme işlemine tabi tutularak üretilen CA₆ (71,25gr), % 5 oranında Secar 80 (23,75gr) ve 60 gr su ile mekanik karıştırıcıda 8 dak. karıştırılarak dökümle şekillendirilmiştir. Kurutulan numuneler 1 °C/dak çıkış hızıyla 900 °C'ye, ve 3 °C/dak çıkış hızıyla da 900 °C 'den 1500 °C'ye çıkarılmış bu sıcaklıkta 4 saat sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir.

3.2 Deneylerde Kullanılan Malzemeler

Deneysel çalışmalarda alümina kaynağı olarak, Alcoa CT3000SG, Seydişehir Alümina, Seydişehir Gibsit, CaCO₃ kaynağı olarak mermer atıklarından elde edilen Mermer Tozu kullanılmıştır.

3.2.1 Reaktif Alümina (Alcoa CT3000SG)

Deneysel çalışmalarda Alcoa CT3000SG alümina kullanılmıştır. Alcoa alüminası kimyasal bileşimi çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Alcoa alüminası kimyasal bileşimi

Bileşenler	% Ağırlık
Al ₂ O ₃	99.80
SiO ₂	0.03
Fe ₂ O ₃	0.02
Na ₂ O	0.08
TiO ₂	-
CaO	0.02
ZrO ₂ +HfO ₂	-
Ateş Kaybı(%)	-
Tane Boyut Dağılımı(µm)	D90: 1.5-2.5 D50: 0.6-0.8

3.2.2 Seydişehir Alüminası

Seydişehir alüminasının (% 97.59 saflıkta, $d_{90} = 110 \mu\text{m}$) tamamı $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ olmayıp az miktarda geçiş alüminaları içermektedir. Seramik hammadde olarak alüminanın kullanımını kısıtlayan diğer bir parametre ise Na₂O içeriğidir. Buji ve yüksek gerilim izolatörleri gibi yalıtkanlık özelliklerinin çok önemli olduğu durumlarda sodyum oksit içeriği % 0.1’in altında olması gerekirken, mekanik özelliklerin ön planda olduğu uygulamalarda bu seviye % 0.5’e kadar çıkabilmektedir. Seydişehir alüminası, düşük sıcaklıkta yapılan kalsinasyondan dolayı yüksek oranlarda geçiş faz alüminaları içermektedir. Çözündürmede kullanılan sodyum hidroksitten dolayı Na₂O içeriği yüksektir. Seramik değerli alümina özelliklerini etkileyen en önemli faktör ise Seydişehir alüminasının iri tanelerden oluşmasıdır. Yığın yoğunluğu 1.22 g/cm^3 ve

görünür yoğunluğu 2.66 g/cm³ olarak bulunan orijinal haldeki Seydişehir alüminasının yapılan karakterizasyonu sonucunda, kirlilik olarak bulunan ve elektriksel özelliklerini etkileyen Na₂O'nun yıkanarak uzaklaştırılmasına, sinterleme esnasında değişecek yüzey alanıyla bünyede çatlama gibi problemlere neden olabilecek olan geçiş fazlarının literatürde belirtilen (Hart ve Lense, 1999) 1150 °C'nin üzerindeki bir sıcaklık olan 1200°C'de 1 saat boyunca kalsinasyonuna ve iri tane boyutunun da sinterlenebilirlik, şekillendirilebilirlik gibi özelliklerin iyileştirilebilmesi için öğütülmesine karar verilmiştir (TAMBAŞ, 2006). Seydişehir Alüminası Empürite içerikleri çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Seydişehir alüminası kimyasal bileşimi

Bileşenler	Al ₂ O ₃	C	S	Na ₂ O	MgO	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Tane Boyut Dağılımı(µm)
% Ağırlık	97.573	0.07	0.46	0.32	0.30	<0.001	0.58	0.17	D ₉₀ : 110 D ₅₀ : 55

3.2.3 Seydişehir Gibsit (Al(OH)₃)

Alüminyum en çok bulunan metal ve en bol bulunan üçüncü element olmasına rağmen, alüminyum içeren maddelerin sadece bir kısmı(örneğin boksit) alüminyum hidroksit üretimi için kullanılmaktadır. Alüminyum hidroksit deyimini Al(OH)₃ kimyasal formülüne dayanmasına rağmen, alümina trihidrat (ATH) veya hidratlaşmış alümina, (Al₂O₃.3H₂O), olarak da kullanılmıştır. Bu üç terim de literatürde geçmektedir. Alüminyum, anortit (CaAl₂Si₂O₈), alunit (K₂Al₃(SO₄)₂(OH)₆) gibi kaynaklardan üretilebilse bile, yapay olarak tüm alüminalar, alümina hidratlı cevher yani boksitten Bayer prosesi ile üretilir (Hart 1990). Seydişehir Gibsitin empürite içerikleri çizelge 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Seydişehir Al(OH₃) kimyasal bileşimi

Bileşenler	% Ağırlık
Al ₂ O ₃	65
SiO ₂	0.013
Fe ₂ O ₃	0.014
Na ₂ O	0.3

3.2.4 Mermer atıkları (CaCO₃)

Öncelikle ‘atık’ terimini tanımlamak gerekmektedir. Blokların veya kesilebilir boyuttaki molozların ocaktan çıkarılması esnasında oluşan irili ufaklı parçaların yanı sıra blokların mermer işleme tesislerinde mamul hale getirilmesi esnasında oluşan bütün mermer plaka parçaları ve tozları ‘mermer atığı’ olarak değerlendirilir.

Mermerin gerek üretimi sürecinde ve gerekse işleme tesislerinde işlenmesi sürecinde açığa çıkan iri boyutlu parça mermer atıkları, belirli bir boyuta kırıldıktan sonra farklı kullanım alanları bulabilmektedir. Bunlar genel olarak, beton agregası, yol zemini, baraj ve inşaatlarda dolgu malzemesi, demir yollarında ve suni mermer plağı, karo siman yapımında kullanılabilir. Bunun yanı sıra, özellikle mermer işleme tesislerinde açığa çıkan plaka parça atıklar da inşaatlarda paledyen olarak kullanılmaktadır.

Burada, mermerin parça atıkları CA₆ üretiminde gerekli olan CaCO₃ yerine kullanılmıştır. Kullanılan Reis Mermer’in öğütme işlemine tabi tutulduktan sonraki elek analizi Çizelge 3.4 ‘de, kimyasal analizi de Çizelge 3.5’de verilmiştir.

Çizelge 3.4. Reis mermer elek analizi sonucu

Elek Açıklığı (μ)	Miktar (gr)	Miktar (%)	Küm. E.Ü. (%)	Küm. E.A. (%)
+125 μ	3	3	3	100
-125+90 μ	47	47	50	97
-90+75 μ	19	19	69	50
-75+63 μ	15	15	84	31
-63+53 μ	6	6	90	16
-53+45 μ	8	8	98	10
-45 μ	2	2	100	2

Çizelge 3.5. Kullanılan reis mermer tozunun kimyasal bileşimi

Bileşen	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	SrO	A.Z
%	0.191	0.267	0.19	0.0043	0.0064	0.0043	0.0100	58.1	0.041	0.015	41.2

3.3 Deneylerde Kullanılan Araç ve Cihazlar

Çalışmada kapsamında yapılan deneylerde kullanılan araç ve cihazlar aşağıda belirtilmiştir.

- Mineralojik Analizlerde: Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama Araştırma Merkezi (TUAM)'da bulunan XRD-6000 Shmadzu marka cihaz kullanılmıştır.



Resim 3.1. XRD-6000 (Shmadzu)

- b) Mikro Yapı İncelemede: Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama Araştırma Merkezi (TUAM)'da bulunan LEO 1430 VP marka Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM) 'de mikro yapı incelenmiştir.



Resim 3.2. LEO marka taramalı elektron mikroskobu

- c) Kurutma İşlemlerinde: Deney numunelerinin kurutulması işlemlerinde Afyon Kocatepe Üniversitesi Seramik Mühendisliği bölümünde bulunan Venticell marka etüv kullanılmıştır.



Resim 3.3. Venticell marka etüv

- d) Tartım işlemlerinde: Kaba tartım işlemlerinde Densi marka max. 3000gr kapasiteli 0,1 gr hassasiyetli ve AND HM-300 markalı max. 310 gr kapasiteli 0,001 gr hassasiyetli dijital göstergeli hassas terazi kullanılmıştır.

- e) Sinterleme İşlemlerinde: Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama Araştırma Merkezi (TUAM)'da bulunan Nabertherm markalı max. Sinterleme sıcaklığı 1750 °C olan fırın kullanılmıştır.



Resim 3.4. Nabertherm markalı fırın

- f) Şekillendirme işlemlerinde: Afyon Kocatepe Üniversitesi Seramik Mühendisliği bölümünde bulunan Şahinler(Konya) firmasına ait DP 775-30 model 400 bar kapasiteli pres kullanılmıştır.



Resim 3.5. Şahinler(Konya) firmasına ait DP 775-30 model pres cihazı

- g) Öğütme işlemlerinde: Afyon Kocatepe Üniversitesi Seramik Mühendisliği bölümünde bulunan jet değirmen kullanılmıştır.



Resim 3.6. Jet değirmen

h) Su emme deneylerinde: Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama Araştırma Merkezi (TUAM)'da bulunan Arşimet terazisi kullanılmıştır.



Resim 3.7. Arşimet terazisi

1) Yüzey alanı ölçüm cihazı: Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama Araştırma Merkezi (TUAM)'da bulunan Micromeritics marka Gemini 2360 model bilgisayar donanımlı cihaz kullanılmıştır.



Resim 3.8. Micromeritics marka yüzey alan ölçüm cihazı

j) Basma Dayanımı Deneyi: Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama Araştırma Merkezi (TUAM)'da bulunan otomatik basınç presiyle belirlenmiştir. Basınç presi numunenin kırılmasıyla kendini durdurmakta ve belirlenen değeri bilgisayar yardımıyla otomatik olarak vermektedir.



Resim 3.9. Tek eksenli basınç presi

3.4 Deney Numunelerinin Hazırlanması

Yapılan çalışmada, literatürde mevcut çalışmalar göz önüne alınarak, çalışmalar beş grup halinde yürütülmüştür.

1.Grup deneylerde CA₆ üretimi için hammadde seçimi yapılmıştır: İlk olarak Reis mermerden alınmış olan mermer atıkları 125 mikron altına gelinceye kadar öğütülmüştür, daha sonra reçete hazırlama işlemlerine geçilmiştir. Farklı alümina kaynakları kullanılarak üç ayrı reçete hazırlanmıştır.

Karışımlar % 85.90 Al₂O₃ ve % 14.10 CaCO₃ içerecek şekilde;

Seydişehir Alümina(% 97.5 Al₂O₃) - Mermer Tozu (% 98 CaCO₃)

Seydişehir Gibsit (% 65.12 Al₂O₃)- Mermer Tozu (% 98 CaCO₃)

Alcoa Alümina (% 99.8 Al₂O₃) – Mermer Tozu (% 98 CaCO₃) üç ayrı karışım olmak üzere hazırlanmıştır.

2.Grup deneylerde ise Öğütme Boyutunun CA₆ üzerinde etkisi incelenmiştir:

1.Grup deneylerin sonuçlarına bakılarak hammadde seçimi yapılmıştır. Seydişehir Alümina (97.5 Al₂O₃) - Mermer Tozu (% 98 CaCO₃) CA₆ üretimi için uygun görülmüştür. % 85.90 Al₂O₃ ve % 14.10 CaCO₃ içerecek şekilde alümina kaynağı olarak Seydişehir alümina, CaCO₃ kaynağı olarak ise mermer tozu kullanılarak dört ayrı reçete hazırlanmıştır. Bu reçetelerden birinci karışım öğütme işlemine tabi tutulmadan, ikinci karışım 2 saat atritör değirmende, üçüncü karışım 4 saat atritör değirmende ve son karışım 6 saat atritör değirmende sulu öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Öğütülmüş olan karışımların ilk olarak fazla suyu alçı kalıpta alınmış ve kurutma işlemine geçilmiştir

3.Grup deneylerde sinterleme işlemi sırasında ısıtma hızının CA₆ üzerinde etkisi incelenmiştir: 1. ve 2. Grup deneylerin sonuçlarından yararlanılarak % 85.90 Al₂O₃ ve % 14.10 CaCO₃ içerecek şekilde, alümina kaynağı olarak Seydişehir alümina, CaCO₃ kaynağı olarak ise mermer tozu kullanılarak reçete hazırlanmıştır. Hazırlanmış olan

karışım 6 saat atritör değirmende sulu olarak öğütülmüştür. Alçı kalıpta fazla suyu alınarak kurutma işlemine geçilmiştir.

4. Grup deneylerde ise CA₆ üretimi gerçekleştirilmiştir. Birinci, ikinci, üçüncü deneylerin sonuçlarından yararlanılarak, % 85.90 Al₂O₃ ve % 14.10 CaCO₃ içerecek şekilde, alümina kaynağı olarak Seydişehir alümina, CaCO₃ kaynağı olarak ise mermer tozu kullanılarak iki ayrı reçete hazırlanmıştır. Hazırlanan reçetelerden bir tanesi öğütme işlemine tabi tutulmadan, ikincisi ise 6 saat atritör değirmende öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Öğütme işlemine tabi tutulan reçetenin ilk olarak alçı kalıpta fazla suyu alınarak kurutma işlemine geçilmiştir.

5.Grup Deneyler: Üretilen CA₆'dan dökümle şekillendirmek üzere iki ayrı reçete hazırlanmıştır. Birinci reçetede % 80 sörmüş tabular alümina (760gr), % 15 oranında öğütme işlemine tabi tutulmadan üretilen CA₆ (142,64 gr), % 5 oranında secar 80 (47,54gr) ve 120gr su ile mekanik karıştırıcıda 8 dk karıştırılarak dökümle şekillendirilmiştir.

İkinci reçetede ise; % 80 sörmüş tabular alümina (380 gr), % 15 oranında 6 saat öğütme işlemine tabi tutularak üretilen CA₆ (71,25gr), % 5 oranında secar 80 (23,75gr) ve 60 gr su ile mekanik karıştırıcıda 8 dk karıştırılarak dökümle şekillendirilmiştir.

3.5 Şekillendirme

Birinci, ikinci, üçüncü ve dördüncü deneylerde hazırlanan toz karışımları sinterleme öncesi belirli miktarlarda nemlendirildikten sonra, Resim 3.5'de görülen Şahinler(Konya) firmasına ait DP 775-30 model, tek yönlü hidrolik preste, 100 Mpa'lık yük altında dikdörtgen çubuklar ve silindir şeklinde preslenmiştir.

Beşinci grup deneylerde ise dökümle şekillendirme gerçekleştirilmiştir.

3.6 Kurutma

Birinci, ikinci, üçüncü ve dördüncü grup deneylerde hazırlanan numuneler şekillendirildikten sonra etüvde 5 °C / saat ısıtma hızıyla 105 °C' ye çıkılarak 5 saat süre ile kurutulmuştur.

Beşinci grup deneylerde hazırlanan numuneler ise 10 °C/saat ısıtma hızıyla 110 °C'ye çıkılarak 24 saat süre ile kurutulmuştur.

3.7 Sinterleme

1. Grup deneylerde hazırlanan numuneler, 1650 ve 1750 °C' lerde iki farklı sıcaklık olmak üzere 5 °C/dak çıkış hızıyla 5 saat süre ile sinterlenmiştir.
2. Grup deneylerde hazırlanan numuneler, 1450, 1550 ve 1650 °C' lerde üç farklı sıcaklık olmak üzere 5 °C/dak çıkış hızıyla 5 saat süre ile sinterlenmiştir.
3. Grup deneylerde hazırlanan numuneler, 2.5, 5, 7.5 ve 10 °C/dak dört ayrı ısıtma hızı olmak üzere 1650°C' de 5 saat süre ile sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir.
4. Grup deneylerde hazırlanan numuneler 2.5 °C/dak ısıtma hızıyla 1650 °C' de 5 saat süre ile sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir.
5. Grup deneylerde dökümle şekillendirilmiş numuneler ilk olarak kurutulan numuneler 1 °C/dak çıkış hızıyla 900 °C'ye, ve 3 °C/dak çıkış hızıyla da 900 °C 'den 1500 °C'ye çıkarılmış bu sıcaklıkta 4 saat sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir.

3.8 Karakterizasyon

1. Su Emme Testi
2. XRD ile Faz Analizleri
3. SEM Analizleri
4. Yüzey Alanı Ölçümü(BET Analizi)
5. Kimyasal Analiz
6. Lazer Difraktometre ile Tane Boyut Analizi
7. Üç Nokta Eğme Dayanımı
8. Termal Şok Dayanımı

3.8.1 Su Emme Deneyleri

Su emme pişen numunelerin açık porlarının alabildiği max. su miktarı olarak tanımlanır. Pişmiş numuneler 0.01 gr hassasiyetle elektronik terazide tartılmıştır (m_0). Numuneler su emme kabına birbirleri ve kabın civarına değmeyecek şekilde yerleştirilmiştir. Numunelerin üzerini örtecek kadar su doldurulup 1 saat bekletilmiş, 1 saat sonunda su emme kabı ısıtılmaya başlanmış daha sonra 5 saat kaynatılmıştır. Bu arada suyun eksilmemesine dikkat edilmiş ve su eksildikçe üzerine su ilave edilmiştir. Kaynatma işleminden sonra numuneler 12 saat oda koşullarında bekletilip sudan çıkarılmıştır. Numune yüzeylerindeki fazla su bir bez yardımıyla alınarak 0,01 gr hassasiyetli bir terazide tartılmıştır (m_1). Daha sonra iyice sıkılmış nemli bezle yüzeylerindeki fazla suyu alınan numunelerin Arşimet terazisi ile su içerisindeki tartımları alınmıştır (m_2).

Bu değerler ve gerçek yoğunluk değerleri aşağıdaki formüllere göre hazırlanmış EXCEL programına girilerek numunelerin su emme yüzdeleri, yoğunluklar ve gözenek miktarları hesaplanmıştır.

Su emme yüzdesi numunenin emdiği su miktarının numunenin kuru ağırlığına oranı olup aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Su Emme} = [(m_1 - m_0) / m_0] \times 100 \quad (3.1)$$

Yoğunluklar;

Görünür Yoğunluk; Numunenin kuru ağırlığının görünür hacme oranıdır. Görünür hacim, numunenin kuru ağırlığı ile su içerisindeki ağırlığı arasındaki farktan hesaplanır.

Bulk Yoğunluk (Birim Hacim Ağırlığı); Numunenin kuru ağırlığının kütle hacmine oranıdır. Kütle hacim, numunenin su emmiş ağırlığı ile su içerisindeki ağırlığı arasındaki farktan hesaplanır.

Gerçek Yoğunluk; Numunenin kuru ağırlığının katı hacmine oranı ile hesaplanır.

$$\text{Gerçek Yoğunluk} = \text{kuru ağırlık} / \text{katı hacmi} = [m_0 / v_k] \quad (3.2)$$

$$\text{Görünür Yoğunluk} = \text{kuru ağırlık} / \text{görünür hacim} = [m_0 / (m_0 - m_2)] \quad (3.3)$$

$$\text{Birim Hacim Ağırlığı} = \text{kuru ağırlık} / \text{toplam hacim} = [m_0 / (m_1 - m_2)] \quad (3.4)$$

Hacimler;

$$\text{Gerçek Hacim} = \text{kuru ağırlık} / \text{gerçek yoğunluk} = (m_0 / d) \quad (3.5)$$

$$\text{Görünür Hacim} = \text{kuru ağırlık} - \text{su içindeki ağırlık} = (m_0 - m_2) \quad (3.6)$$

$$\text{Toplam Hacim} = \text{suya doymuş ağırlık} - \text{su içindeki ağırlık} = (m_1 - m_2) \quad (3.7)$$

$$\text{Görünür Por Hacmi} = \text{suya doymuş ağırlık} - \text{kuru ağırlık} = (m_1 - m_0) \quad (3.8)$$

Porozite;

$$\text{Görünür Porozite} = \text{Görünür por hacmi} / \text{Toplam hacim} = [(m_1 - m_o) / (m_1 - m_2)] \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} \text{Kapalı Porozite} &= (\text{Görünür hacim} - \text{Gerçek hacim}) / \text{Toplam hacim} \\ &= [(m_o - m_2) - (m_o / d)] / (m_1 - m_2) \end{aligned} \quad (3.10)$$

$$\begin{aligned} \text{Toplam Porozite} &= [\text{Görünür por hacmi} / \text{Toplam hacim}] + [(\text{Görünür hacim} - \text{Gerçek} \\ \text{hacim}) / \text{Toplam hacim}] &= [(m_1 - m_o) / (m_1 - m_2)] + [(m_o - m_2) - (m_o / d) / (m_1 - m_2)] \end{aligned} \quad (3.11)$$

3.8.2 XRD Analizi

XRD analizi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama Araştırma Merkezi (TUAM)'da bulunan XRD-6000 cihazı ile $0 \leq 5\theta \leq 70$ açılarında Cu ve $K\alpha$ ($\lambda = 1,544^\circ \text{A}$) radyasyonu kullanılarak yapılmıştır.

3.8.3 SEM Analizi

Sem analizi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama Araştırma Merkezi (TUAM)'da bulunan LEO 1430 VP model SEM cihazı ile yapılmıştır. W (Tungsten) filament ile çalışmaktadır. Cihaz üzerinde ikincil elektron (secondary electron), geri yansıyan elektron (back scattered electron) ve X ışınları (EDX- Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) detektörü bulunmaktadır.

3.8.4 Yüzey Alanı Ölçümü

Yüzey alanı ölçümü, Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama Araştırma Merkezi (TUAM)'da bulunan Micromeritics marka Gemini 2360 model bilgisayar donanımlı cihaz ile -198°C deki sıvı azot ortamında azot (N_2) gazı adsorpsiyonu

teknikğine dayalı olarak katıların m^2/g olarak yüzey alanları ölçülmüştür. Hammaddelerin öğütme süresine bağlı olarak yüzey alanı analizlerine bakılmıştır.

3.8.5 Üç Nokta Eğme Dayanımı

Malzemelerin mekanik dayanımını tayin etmek için her bir kompozisyona ait olmak üzere, 2 farklı reçeteden elde edilen numunelerden 4'er tane alınmış ve Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan otomatik basınç presiyle kırılma anındaki kuvvet değeri belirlenmiştir. Basınç presi numunenin kırılmasıyla kendini durdurmakta ve kırılma anındaki kuvvet değerini bilgisayar yardımıyla otomatik olarak vermektedir. Seçilen numunelere üç nokta eğme dayanımı uygulandıktan sonra aşağıdaki formülden malzemenin dayanımı hesaplanmıştır. Ölçümler 0,05 mm hassasiyetli elektronik kumpasla yapılmıştır.

$$F_0 = 3 P.L / 2 b.h^2 \quad (3.12)$$

F_0 = Eğilme Dayanımı (kg/cm^2)

P = Kırılma Anındaki Kuvvet (kg)

L = Mesnetler Arası açıklık

b = Numunenin deney öncesi ölçülen genişliği (cm)

h = Numunenin deney öncesi ölçülen yüksekliği (cm)

3.8.6 Termal Şok Dayanımı

Malzemelerin termal şok dayanımını tayin etmek için her bir kompozisyona ait olmak üzere, 2 farklı reçeteden elde edilen numunelerden 4'er tane alınmış ve okulumuz seramik mühendisliği laboratuvarında bulunan kuyu fırınında gerçekleştirilmiştir. Fırın $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye çıkarıldıktan sonra numuneler 45 dakika fırının içerisinde bekletilmiş ve çıkarılmıştır. Fırından çıkartılan numunelere 15 dakika kompresör yardımı ile basınçlı hava tutulmuştur. Bu işlem 23 kez tekrarlanarak değişimlere bakılmıştır.

4. BULGULAR

4.1 Fiziksel Test Sonuçları

Numunelerin kuru, su emmiş ve su içindeki ağırlıklarından hareketle EXCEL programı ile sinterleme sıcaklığına, hammadde cinsine, öğütme boyutuna, ısıtma hızına bağlı olarak fiziksel özelliklere ait sonuçlar verilmiştir.

4.1.1 Birinci Grup Deneylerin Fiziksel Test Sonuçları

4.1.1.1 Su Emme Deney Sonuçları

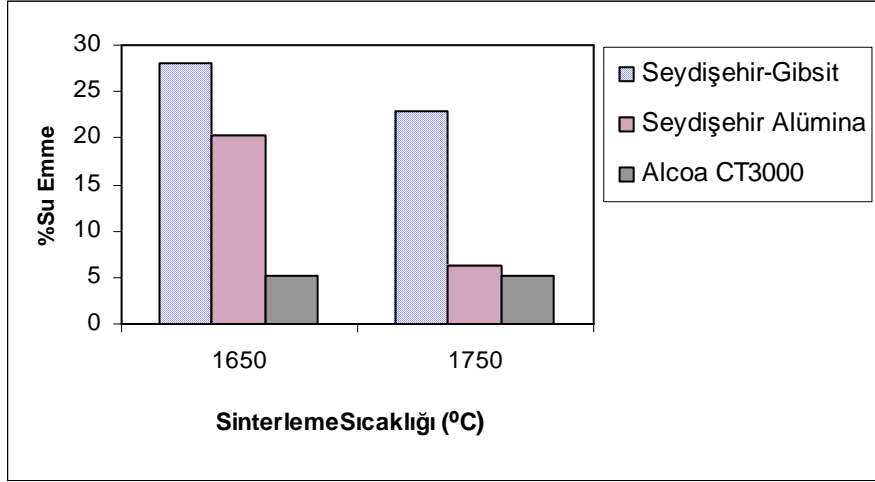
Su emme yüzdesinin hammadde seçime ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi Çizelge 4.1 ve Şekil 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Su emme yüzdesinin hammadde seçimine ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi

Su Emme(%) - Sinterleme Sıcaklığı(°C)	1650	1750
Seydişehir-Gibsit+Mermer Tozu	28,07	22,97
Seydişehir Alümina+Mermer Tozu	20,38	6,36
Alcoa CT3000+Mermer Tozu	5,20	5,16

Çizelge 4.1’de verilen sonuçlar incelendiğinde sinterleme sıcaklığı arttıkça su emme değerlerinde bir düşüş gözlenmiştir. Alcoa Alümina kullanılan reçetede su emme yüzdesinin daha düşük olmasının sebebi ise, tane boyutunun (D50: 0,6-0,8 µm) çok düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Alcoa alüminasının sinterleşmesi Seydişehir alüminaya ve Seydişehir gibsite göre daha iyidir. Bu nedenle bünyede sinterleşme sırasında boşluk kalmayacaktır. Buna bağlı olarak da bünyede boşluk miktarı az

olduğundan su emme miktarı düşecektir. Seydişehir gipsitin $[Al(OH)_3]$ su emme yüzdesinin yüksek olmasının sebebi ise, yapısında H_2O bulunmasıdır. Yapıda bulunan H_2O sinterleşme sırasında hızlı bir şekilde buharlaşacak ve bünyede boşlukların oluşmasına sebep olacaktır. Bu nedenle bünyede ne kadar fazla boşluk olursa buna bağlı olarak da su emme yüzdesi artacaktır.



Şekil 4.1. Sinterleme ve hammadde seçimine bağlı olarak su emme değerlerinin değişim sonuçları (%)

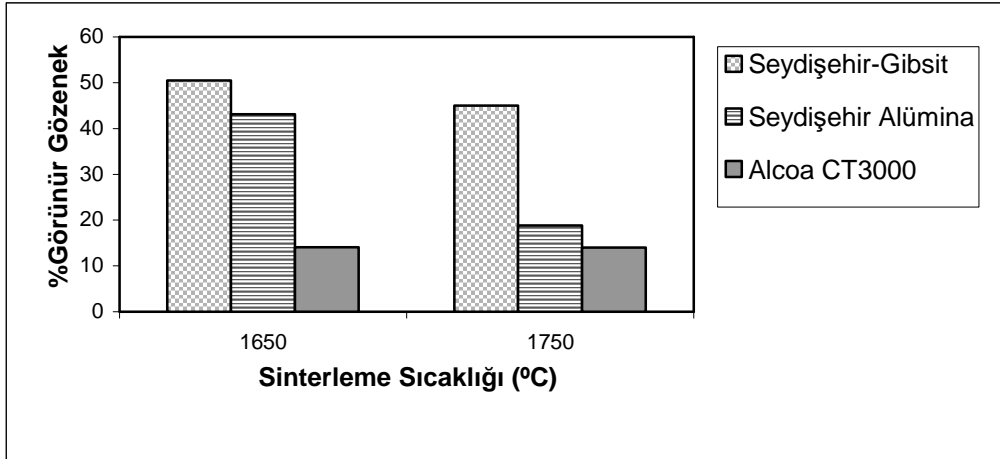
4.1.1.2 Görünür Gözenek Sonuçları

Görünür gözenek yüzdesinin hammadde seçimine ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi Çizelge 4.2 ve Şekil 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Görünür gözenek yüzdesinin hammadde seçimine ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi

Görünür Gözenek(%) - Sinterleme Sıcaklığı(°C)	1650	1750
Seydişehir-Gipsit + Mermer Tozu	50,46	45,01
Seydişehir Alümina + Mermer Tozu	43,13	18,81
Alcoa CT3000 + Mermer Tozu	13,97	14,06

Çizelge 4.2’de verilen sonuçlar incelendiğinde sinterleme sıcaklığı arttıkça görünür gözenek yüzdesinin azaldığı, Alcoa Alümina kullanılan reçetede sinterleme sıcaklığı arttıkça görünür gözenek yüzdesinin arttığı ve genel olarak daha düşük olduğu görülmektedir. Bunun sebebi yukarıda su emme değerlerinde de belirtilmiştir. Tane boyut dağılımının çok düşük olması sebebiyle sinterleşme daha iyidir. Bu nedenle görünür gözenek miktarı daha düşüktür.



Şekil 4.2. Sinterleme ve hammadde seçimine bağlı olarak görünür gözenek değerlerinin değişimi sonuçları (%)

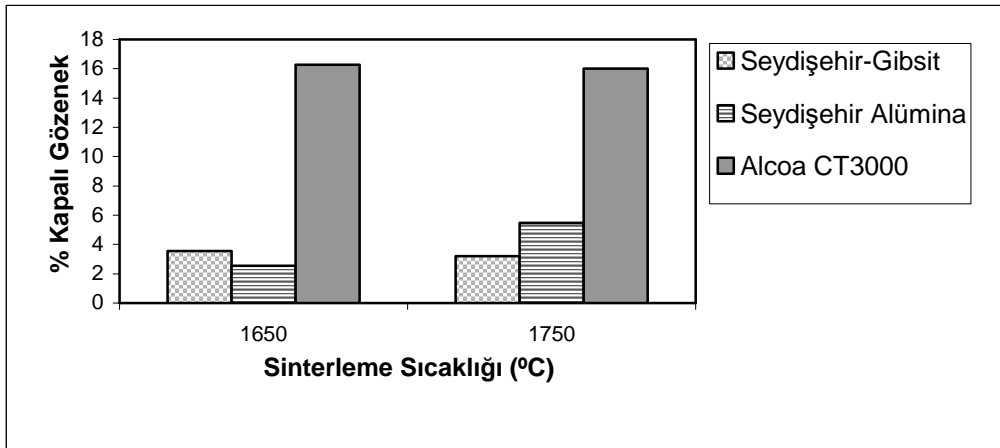
4.1.1.3 Kapalı Gözenek Sonuçları

Kapalı gözenek yüzdesinin hammadde seçimine ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi Çizelge 4.3 ve Şekil 4.3’de verilmiştir

Çizelge 4.3. Kapalı gözenek yüzdesinin hammadde seçimine ve sinterleme sıcaklığın bağlı olarak değişimi

Kapalı Gözenek (%) - Sinterleme Sıcaklığı(°C)	1650	1750
Seydişehir-Gipsit+Mermer Tozu	3,55	3,20
Seydişehir Alümina+Mermer Tozu	2,55	5,48
Alcoa CT3000+Mermer Tozu	16,28	16,00

Çizelge 4.3’de sonuçlar incelendiğinde sinterleme sıcaklığı arttıkça kapalı gözenek yüzdesinin bir değer dışında düştüğü, Alcoa Alümina kullanılan reçetede kapalı gözenek yüzdesinin daha yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 4.3. Sinterleme ve hammadde seçimine bağlı olarak kapalı gözenek değerlerinin değişimi sonuçları (%)

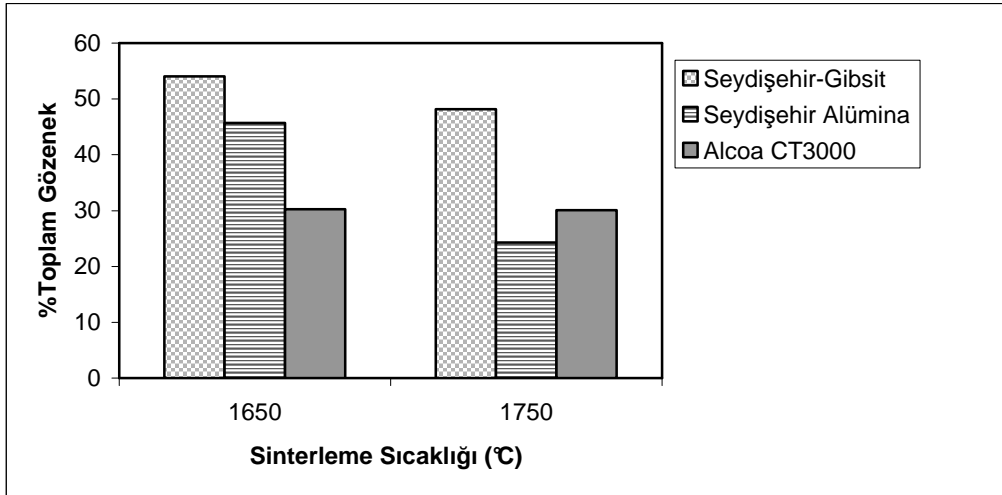
4.1.1.4 Toplam Gözenek Sonuçları

Toplam gözenek yüzdesinin hammadde seçimine ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi Çizelge 4.4 ve Şekil 4.4’de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Toplam gözenek yüzdesinin hammadde seçimine ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi

Toplam Gözenek (%) - Sinterleme Sıcaklığı(°C)	1650	1750
Seydişehir-Gipsit+Mermer Tozu	54,01	48,20
Seydişehir Alümina+Mermer Tozu	45,68	24,30
Alcoa CT3000+Mermer Tozu	30,24	30,06

Çizelge 4.4’de sonuçlar incelendiğinde sinterleme sıcaklığı arttıkça toplam gözenek yüzdesinin azaldığı, 1750°C’de Seydişehir alümina kullanılan reçetede toplam gözenek yüzdesinin daha düşük olduğu görülmektedir.



Şekil 4.4. Sinterleme ve hammadde seçimine bağlı olarak toplam gözenek değerlerinin değişimi sonuçları (%)

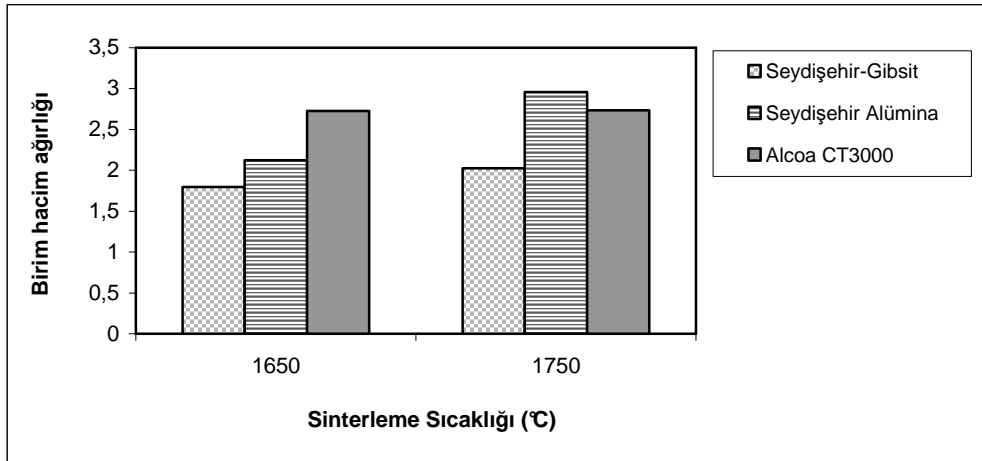
4.1.1.5 Birim Hacim Ağırlığı

Birim hacim ağırlığının hammadde cinsine ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi Çizelge 4.5 ve Şekil 4.5’de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Birim hacim ağırlığının hammadde seçimine ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi

Birim Hacim Ağırlığı (gr/cm³)-Sinterleme Sıcaklığı(°C)	1650	1750
Seydişehir-Gipsit+Mermer Tozu	1,798	2,025
Seydişehir Alümina+Mermer Tozu	2,124	2,960
Alcoa CT3000+Mermer Tozu	2,727	2,735

Çizelge 4.5’ de sonuçlar incelendiğinde sinterleme sıcaklığı arttıkça birim hacim ağırlığının arttığı, en yüksek birim hacim ağırlığı ise, Seydişehir alümina kullanılan reçetenin 1750°C’de sinterlenmesi sonucu elde edilmiştir.



Şekil 4.5. Sinterleme ve hammadde cinsine bağlı olarak birim hacim ağırlığı değerlerinin değişimi sonuçları

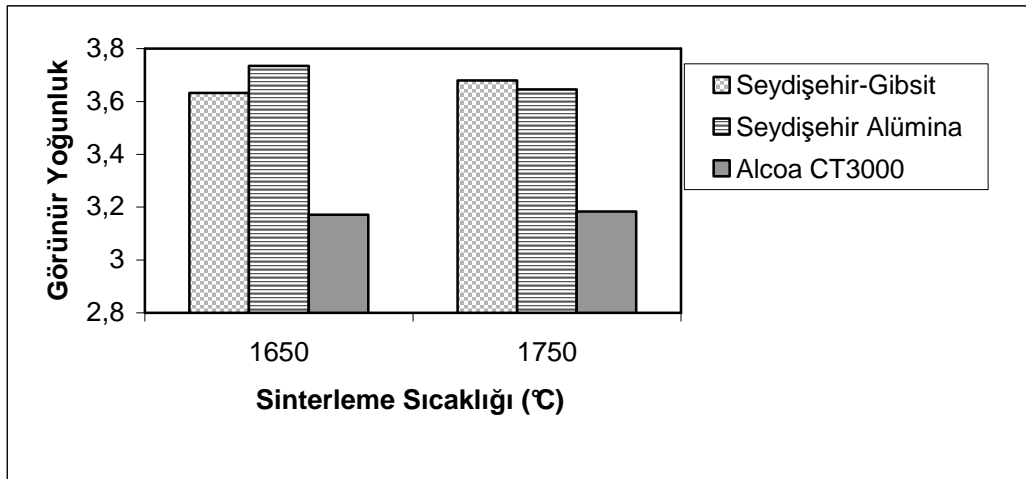
4.1.1.6 Görünür Yoğunluk

Görünür yoğunluğun hammadde seçimine ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi Çizelge 4.6 ve Şekil 4.6’da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Görünür yoğunluğun hammadde seçimine ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi

Görünür Yoğunluk (gr/cm³)- Sinterleme Sıcaklığı(°C)	1650	1750
Seydişehir-Gipsit+Mermer Tozu	3,632	3,680
Seydişehir Alumina+Mermer Tozu	3,735	3,646
Alcoa CT3000+Mermer Tozu	3,171	3,183

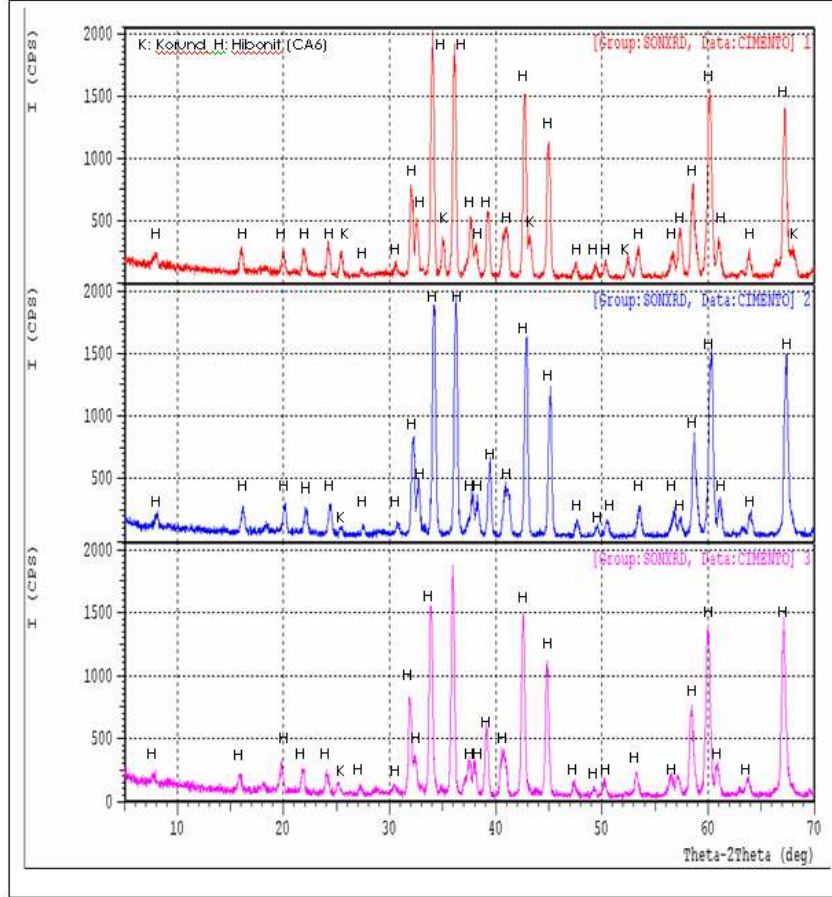
Çizelge 4.6’da sonuçlar incelendiğinde sinterleme sıcaklığı arttıkça görünür yoğunluğun bir değer dışında arttığı, en yüksek görünür yoğunluğa ise, Seydişehir alümina kullanılan reçetenin 1650°C’de sinterlenmesi sonucu elde edilmiştir.



Şekil 4.6. Sinterleme ve hammadde seçimine bağlı olarak görünür yoğunluk değerlerinin değişimi sonuçları (%)

4.1.2 XRD Analizi Sonuçları

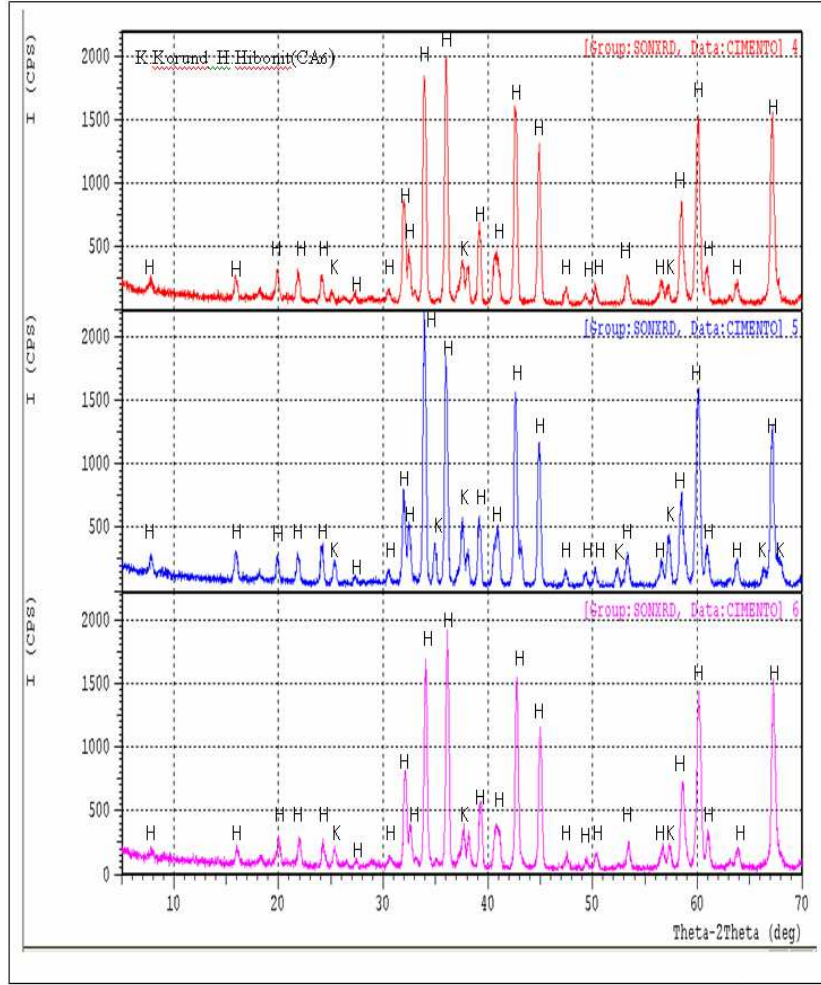
4.1.2.1 1650 °C’de sinterlenen numunelerin XRD sonuçları



Şekil 4.7. Seydişehir Gibsit – Mermer Tozu, ALCOA CT3000SG(α - Al_2O_3) - Mermer Tozu, Seydişehir alümina - Mermer Tozu (Yukarıdan aşağıya sırasıyla) kullanılarak hazırlanan reçetelerin 1650 °C’deki XRD sonuçları

Şekil 4.7’de verilen XRD paternleri incelendiğinde 1650°C’de sinterlenen numunelerden Seydişehir Gibsit kullanılan reçetede korund fazına daha fazla rastlanmıştır. Alcoa alümina ve Seydişehir alümina kullanılan reçetede ise, hemen hemen tamamı hibonit (CA_6) fazından oluşmaktadır.

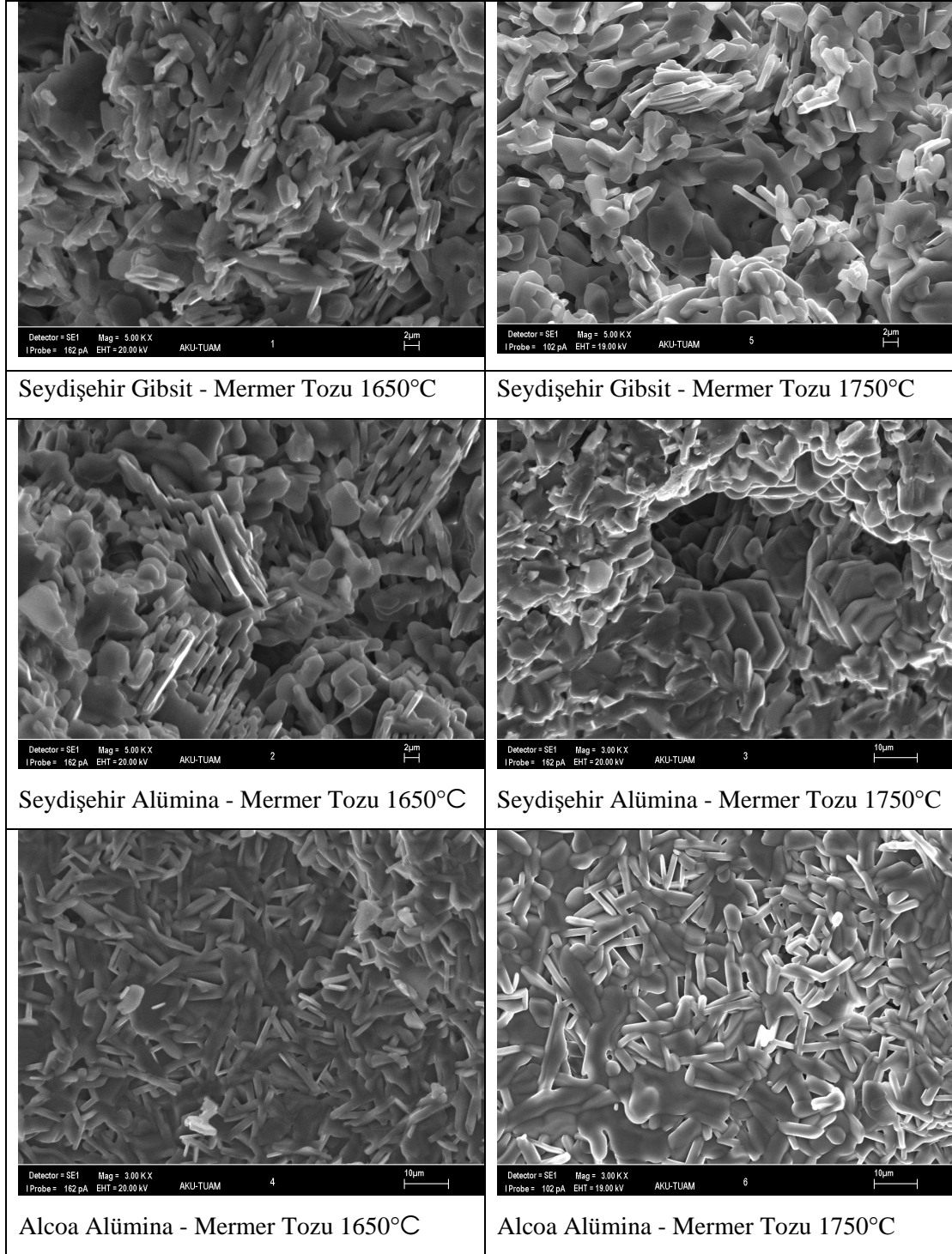
4.1.2.2 1750 °C’de sinterlenen numunelerin XRD sonuçları



Şekil 4.8. ALCOA CT3000SG(α -Al₂O₃)-Mermer Tozu, Seydişehir Gibsit-Mermer Tozu, Seydişehir Alümina –Mermer Tozu (Yukarıdan aşağıya sırasıyla), kullanılarak hazırlanan reçetelerin 1750 °C’deki XRD sonuçları

Şekil 4.8’de verilen XRD paternleri incelendiğinde 1750°C’de sinterlenen numunelerden Seydişehir Gibsit kullanılan reçetede korund fazına daha fazla rastlanmıştır. Alcoa alümina ve Seydişehir alümina kullanılan reçetede ise, hemen hemen tamamı hibonit (CA₆) fazından oluşmaktadır.

4.1.3 SEM Analizi Sonuçları



Şekil 4.9. Seydişehir Gibsit-Mermer Tozu, Seydişehir Alümina-Mermer Tozu, Alcoa Alümina-Mermer Tozundan elde edilen(yukarıdan aşağıya sırasıyla) 1650 °C ve 1750°C’de 5 saat sinterlenen örneklerin mikro yapısı.(İkincil Elektron Görüntüsü)

Şekil 4.9’da Heksagonal hibonit tanesinin 1650 °C ve 5 saat sinterleme süresinde oluşmaya başladığı fakat düzensiz tanelerin çokluğu görülmüştür. 1750°C’de 5 saat sinterlenmiş örneklerde hibonitlerin daha fazla oluşmaya başladığı dikkati çekmektedir. Alcoa Alümina kullanılan reçetelerde hibonit taneleri çubuksu yapıdadır. 1650 °C ve 5 saat sinterlenen Seydişehir Gibsit - Mermer Tozu, Seydişehir alümina – mermer tozu ve 1750 °C 5 saat süreyle sinterlenen Seydişehir Gibsit - Mermer Tozu, Seydişehir Alümina - Mermer Tozu örneklerinde ise 2 µm boyutlarında hibonit tanelerin azaldığı, büyük çoğunlukta hibonitlerin tane boyutlarının yaklaşık 10 µm civarında olduğu gözlenmiştir.

4.1.4 İkinci Grup Deneylerin Fiziksel Test Sonuçları

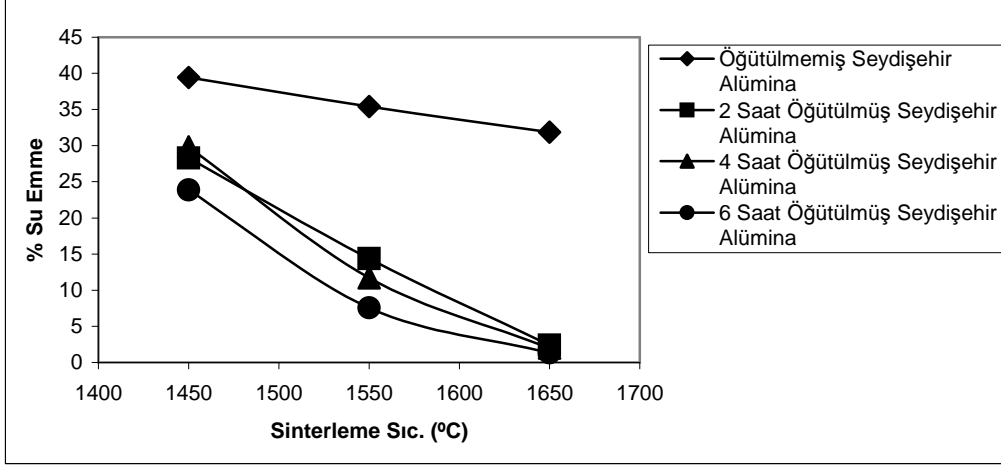
4.1.4.1 Su Emme Deney Sonuçları

Su emme yüzdesinin öğütme boyutuna ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi Çizelge 4.7 ve şekil 4.10’da verilmiştir.

Çizelge 4.7. Su emme yüzdesinin öğütme boyutuna ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi

Su Emme(%) - Sinterleme Sıcaklığı(°C)	1450	1550	1650
Öğütülmemiş Seydişehir Alümina+Mermer Tozu	39,42	35,40	31,87
2 Saat Öğütülmüş Seydişehir Alümina+Mermer Tozu	28,30	14,36	2,38
4 Saat Öğütülmüş Seydişehir Alümina+Mermer Tozu	29,82	11,72	1,97
6 Saat Öğütülmüş Seydişehir Alümina+Mermer Tozu	23,85	7,58	1,32

Çizelge 4.7’de verilen sonuçlar incelendiğinde sinterleme sıcaklığı ve öğütme süresi arttıkça su emme yüzdesinin azaldığı görülmektedir. Seydişehir alüminası öğütmeye tabi tutulduğunda tane boyutu küçüleceğinden sinterleşme daha iyi olacak ve bünyede sinterleme sırasında gözenek daha az olacağından su emme %’si en düşük 1650 °C’de sinterlenen ve 6 saat öğütme işlemine tabi tutulan reçetede görülmüştür.



Şekil 4.10. Sinterleme ve öğütme boyutuna bağlı olarak su emme değerlerinin değişim sonuçları(%)

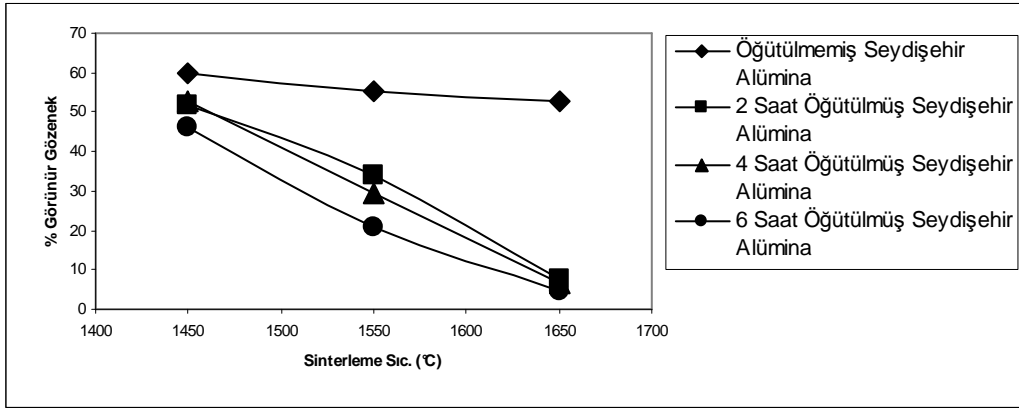
4.1.4.2 Görünür Gözenek Sonuçları

Görünür gözenek yüzdesinin öğütme boyutuna ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi Çizelge 4.9 ve Şekil 4.11’de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Görünür gözenek yüzdesinin öğütme boyutuna ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi

Görünür Gözenek(%) - Sinterleme Sıcaklığı(°C)	1450	1550	1650
Öğütülmemiş Seydişehir Alümina+Mermer Tozu	60,04	55,19	52,51
2 Saat Öğütülmüş Seydişehir Alümina+Mermer Tozu	51,98	33,80	7,83
4 Saat Öğütülmüş Seydişehir Alümina+Mermer Tozu	52,59	29,49	6,38
6 Saat Öğütülmüş Seydişehir Alümina+Mermer Tozu	46,39	20,55	4,52

Çizelge 4.8’de verilen sonuçlar incelendiğinde sinterleme sıcaklığı arttıkça görünür gözenek yüzdesinin azaldığı, 6 saat öğütme işlemine tabi tutulan reçetede görünür gözenek yüzdesinin daha düşük olduğu görülmektedir. Bunun sebebi yukarıda su emme değerlerinde de belirtilmiştir. Tane boyutu küçüldükçe sinterleşme daha iyi olacak ve bu nedenle görünür gözenek yüzdesi daha düşük olacaktır.



Şekil 4.11. Sinterleme ve öğütme boyutuna bağlı olarak görünür gözenek değerlerinin değişimi sonuçları (%)

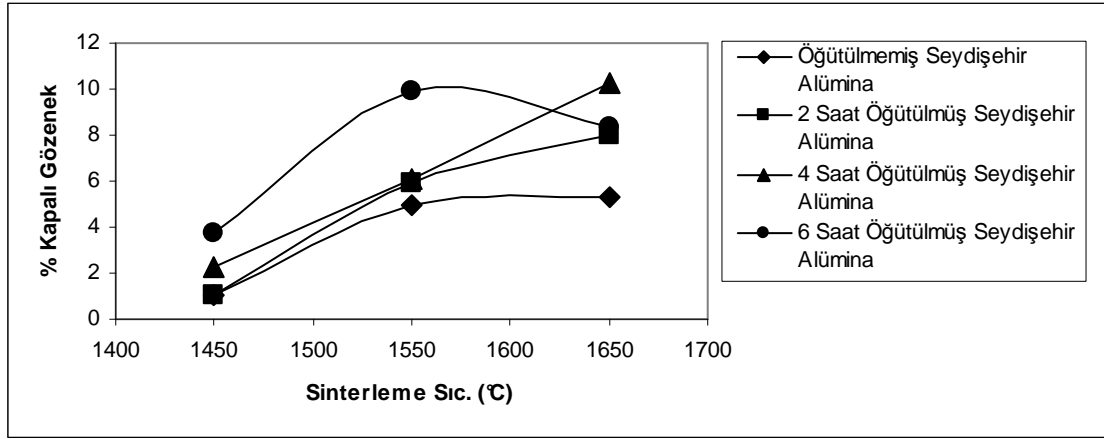
4.1.4.3 Kapalı Gözenek Sonuçları

Kapalı gözenek yüzdesinin öğütme boyutuna ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi Çizelge 4.10 ve Şekil 4.12’de verilmiştir.

Çizelge 4.9. Kapalı gözenek yüzdesinin öğütme boyutuna ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi

Kapalı Gözenek(%) - Sinterleme Sıcaklığı (°C)	1450	1550	1650
Öğütülmemiş Seydişehir Alümina+Mermer Tozu	1,01	4,93	5,31
2 Saat Öğütülmüş Seydişehir Alümina+Mermer Tozu	1,05	5,94	7,97
4 Saat Öğütülmüş Seydişehir Alümina+Mermer Tozu	2,27	6,12	10,23
6 Saat Öğütülmüş Seydişehir Alümina+Mermer Tozu	3,77	9,90	8,32

Çizelge 4.9’da sonuçlar incelendiğinde sinterleme sıcaklığı arttıkça kapalı gözenek yüzdesinin arttığı, 4 saat öğütme işlemine tabi tutulan ve 1650°C’de sinterlenen reçetede kapalı gözenek yüzdesinin daha yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 4.12. Sinterleme ve öğütme boyutuna bağlı olarak kapalı gözenek değerlerinin değişimi sonuçları (%)

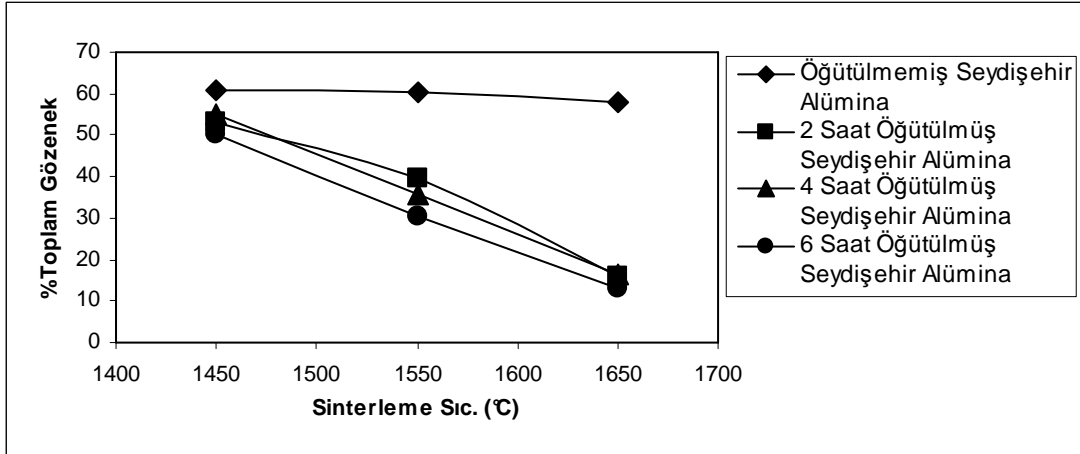
4.1.4.4 Toplam Gözenek Sonuçları

Toplam gözenek yüzdesinin öğütme boyutuna ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi Çizelge 4.10 ve Şekil 4.13’de verilmiştir.

Çizelge 4.10. Toplam gözenek yüzdesinin öğütme boyutuna ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi

Toplam Gözenek(%) - Sinterleme Sıcaklığı(°C)	1450	1550	1650
Öğütülmemiş Seydişehir Alümina+Mermer Tozu	61,05	60,12	57,82
2 Saat Öğütülmüş Seydişehir Alümina+Mermer Tozu	53,03	39,74	15,80
4 Saat Öğütülmüş Seydişehir Alümina+Mermer Tozu	54,86	35,61	16,61
6 Saat Öğütülmüş Seydişehir Alümina+Mermer Tozu	50,15	30,45	12,85

Çizelge 4.10’ da sonuçlar incelendiğinde sinterleme sıcaklığı arttıkça toplam gözenek yüzdesinin azaldığı, 6 saat öğütme işlemine tabi tutulan ve 1650°C’de sinterlenen reçetede toplam gözenek yüzdesinin daha düşük olduğu görülmektedir.



Şekil 4.13. Sinterleme ve öğütme boyutuna bağlı olarak toplam gözenek değerlerinin değişimi sonuçları (%)

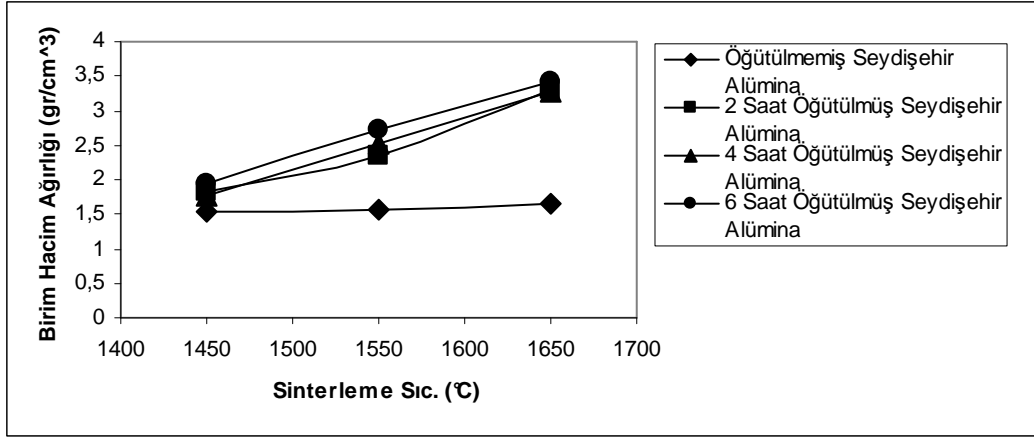
4.1.4.5 Birim Hacim Ağırlığı

Birim hacim ağırlığının öğütme boyutuna ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi Çizelge 4.11 ve Şekil 4.14’de verilmiştir.

Çizelge 4.11. Birim hacim ağırlığının öğütme boyutuna ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi

Birim Hacim Ağırlığı (gr/cm³) - Sinterleme Sıcaklığı(°C)	1450	1550	1650
Öğütülmemiş Seydişehir Alümina+Mermer Tozu	1,523	1,559	1,649
2 Saat Öğütülmüş Seydişehir Alümina+Mermer Tozu	1,837	2,356	3,292
4 Saat Öğütülmüş Seydişehir Alümina+Mermer Tozu	1,765	2,517	3,261
6 Saat Öğütülmüş Seydişehir Alümina+Mermer Tozu	1,949	2,719	3,408

Çizelge 4.11’de sonuçlar incelendiğinde sinterleme sıcaklığı arttıkça birim hacim ağırlığının arttığı, en yüksek birim hacim ağırlığına ise, 6 saat öğütme işlemine tabi tutulan ve 1650°C’de sinterlenen reçetede elde edilmiştir.



Şekil 4.14. Sinterleme sıcaklığına ve öğütme boyutuna bağlı olarak birim hacim ağırlığı değerlerinin değişimi sonuçları

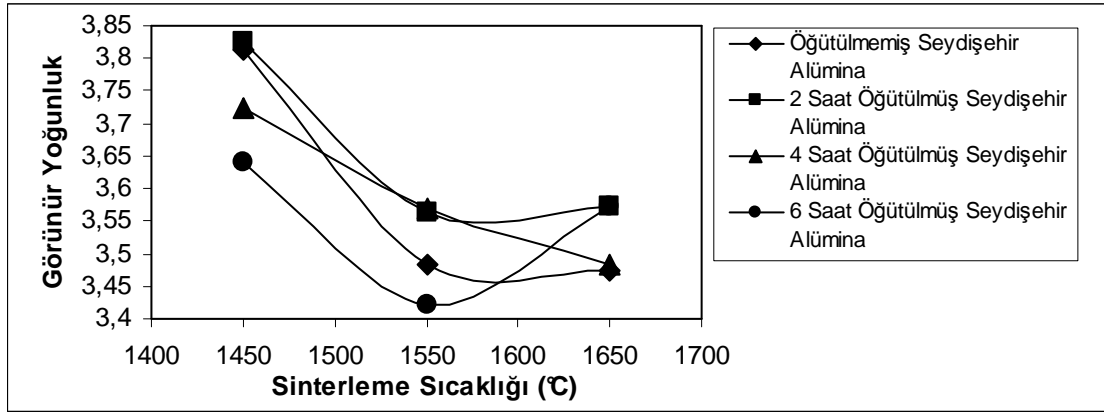
4.1.4.6 Görünür Yoğunluk

Görünür yoğunluğun öğütme boyutuna ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi Çizelge 4.12 ve Şekil 4.15’de verilmiştir.

Çizelge 4.12. Görünür yoğunluğun öğütme boyutuna ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi

Görünür Yoğunluk (gr/cm ³)Sinterleme Sıcaklığı(°C)	1450	1550	1650
Öğütülmemiş Seydişehir Alümina+Mermer Tozu	3,813	3,482	3,474
2 Saat Öğütülmüş Seydişehir Alümina+Mermer Tozu	3,826	3,563	3,573
4 Saat Öğütülmüş Seydişehir Alümina+Mermer Tozu	3,725	3,571	3,483
6 Saat Öğütülmüş Seydişehir Alümina+Mermer Tozu	3,639	3,422	3,573

Çizelge 4.12’de sonuçlar incelendiğinde sinterleme sıcaklığı arttıkça açık gözeneklerin bir kısmı kapandığı, bir kısmı da kapalı gözeneğe dönüştüğü yani kapalı gözenek miktarı arttığı için görünür yoğunluk azalmıştır.



Şekil 4.15. Sinterleme sıcaklığına ve öğütme boyutuna bağlı olarak görünür yoğunluk değerlerinin değişimi sonuçları (%)

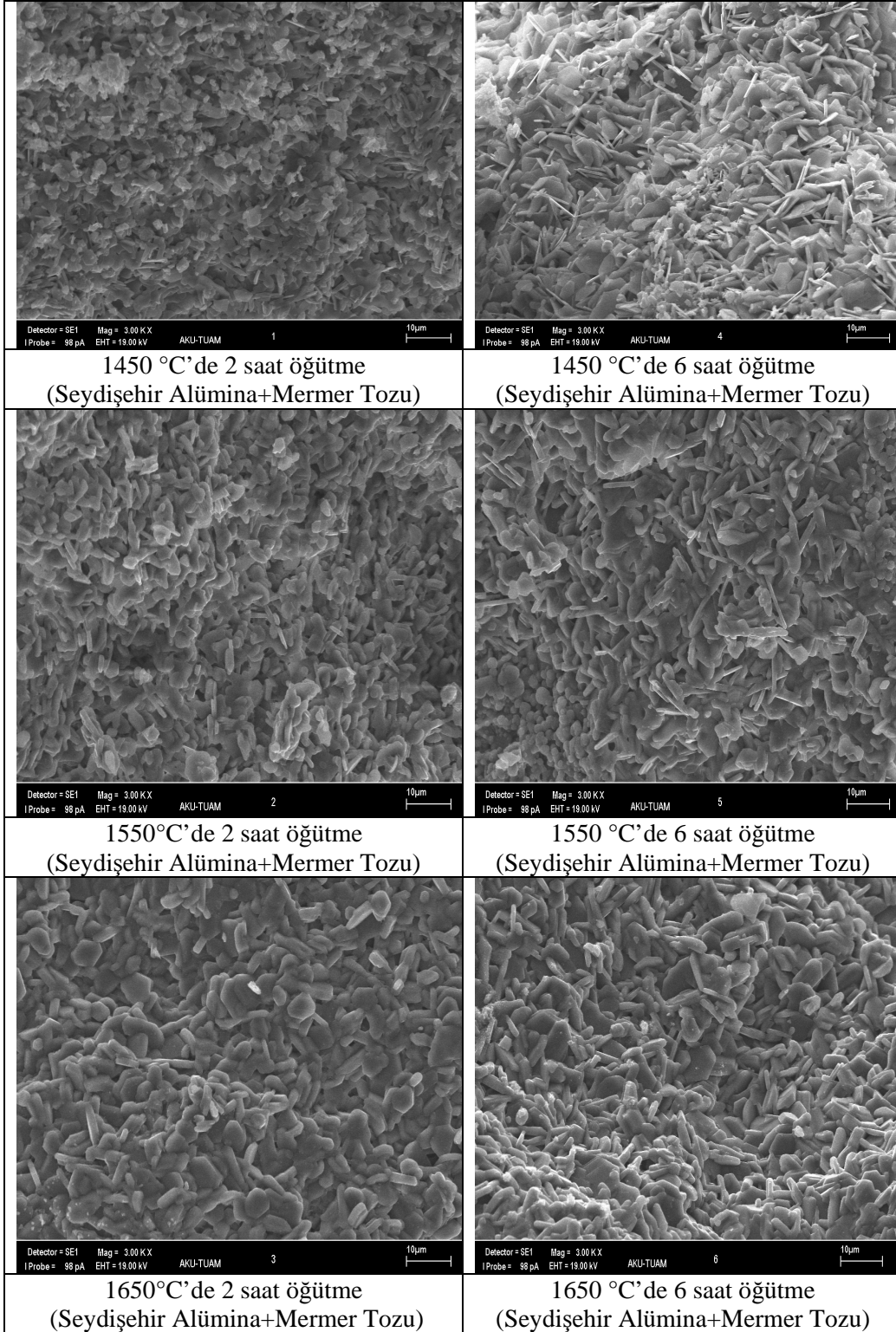
4.1.5 BET Analizi Sonuçları

Çizelge 4.13. Seydişehir alüminası ve mermer tozundan hazırlanan reçetenin öğütme boyutunun etkisinin bet analiz sonucu

Numune	Yüzey alanı (m ² /gr)	Tek Nokta Toplam Por Hacmi (cm ³ /g) (Por çapı<27,2 A0 için)	Ortalama Por Çapı (BET ile) (A ⁰)
Öğütülmemiş	50,1753	0,024676	19,6722
2 saat öğütme	58,0193	0,028752	19,8223
4 saat öğütme	56,3048	0,027775	19,7316
6 saat öğütme	61,6352	0,030724	19,93

Çizelge 4.13'deki sonuçlar incelendiğinde bir değer dışında öğütme süresine bağlı olarak yüzey alanında artış olmuştur. Seydişehir alüminasının geçiş alüminaları içermesi, bunların da yüksek yüzey alanına sahip olması nedeni ile yüzey alanı yüksek çıkmıştır.

4.1.6 SEM Analiz Sonuçları



Şekil 4.16. Seydişehir Alümina-Mermer Tozundan elde edilen(yukarıdan aşağıya sırasıyla) 2 saat ve 4 saat öğütmeye tabi tutulmuş, 1450 °C ve 1650°C'de 5 saat sinterlenen örneklerin mikro yapısı.(İkincil Elektron Görüntüsü)

Şekil 4.16 'da 1450 °C, 1550 °C ve 1650°C'de 2 ve 6 saat öğütme ve 5 saat sinterleme süreli Seydişehir Alümina + Mermer Tozu 10 µm sem şekilleri görünmektedir. 1450 °C'de 2 saat öğütme işleminde hibonit tanelerin az olduğu, heksagonal hibonit tanesinin 1550 °C ve 1650°C'de 5 saat sinterleme süresinde oluşmaya başladığı fakat düzensiz tanelerin çokluğu görülmüştür. 1650°C'de 2 ve 6 saat öğütme süreli 5 saat sinterlenmiş örneklerde hibonitlerin daha fazla oluşmaya başladığı dikkati çekmektedir. 1650 °C ve 6 saat öğütme süreli ve 5 saat sinterlenen Seydişehir Alümina - Mermer Tozu, örneklerinde ise 10 µm boyutlarında hibonit tanelerin fazla olduğu, büyük çoğunlukta hibonitlerin tane boyutlarının yaklaşık 10 µm civarında olduğu gözlenmiştir.

4.1.7 Üçüncü Grup Deneylerin Fiziksel Test Sonuçları

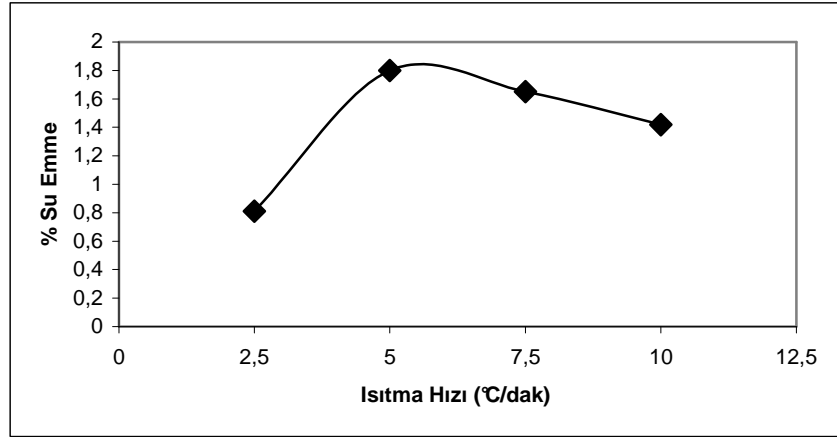
4.1.7.1 Su Emme Deney Sonuçları

Su emme yüzdesinin ısıtma hızına bağlı olarak değişimi Çizelge 4.14 ve şekil 4.17'de verilmiştir.

Çizelge 4.14. 1650 °C 'de sinterlenen numunelerin su emme yüzdesi - ısıtma hızı değişimi

Isıtma hızı (°C/dak)	2.5	5	7.5	10
Su emme	0,81	1,80	1,65	1,42

Çizelge 4.14'de verilen sonuçlar incelendiğinde ısıtma hızı arttıkça su emme yüzdesinin önce arttığı daha sonra düştüğü görülmektedir. Isıtma hızı 2.5°C/dak olan numunelerin su emme yüzdesinin daha düşük olduğu görülmektedir.



Şekil 4.17. Isıtma hızına bağlı olarak su emme değerlerinin değişimi sonuçları (%)

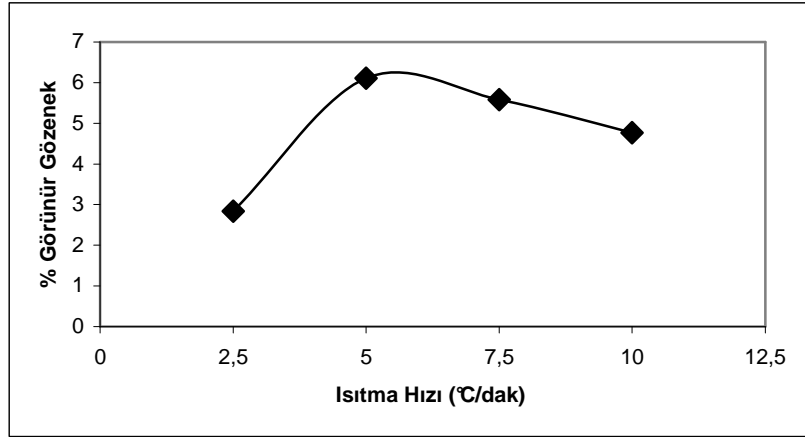
4.1.7.2 Görünür Gözenek Sonuçları

Görünür gözenek yüzdesinin Isıtma hızına bağlı olarak değişimi Çizelge 4.15 ve Şekil 4.18’de verilmiştir.

Çizelge 4.15. 1650 °C ‘de sinterlenen numunelerin görünür gözenek yüzdesi- ısıtma hızı değişimi

Isıtma hızı (°C/dak)	2.5	5	7.5	10
Görünür gözenek	2,84	6,11	5,58	4,77

Çizelge 4.15’de verilen sonuçlar incelendiğinde ısıtma hızı arttıkça görünür gözenek yüzdesinin önce arttığı daha sonra azaldığı görülmektedir. Isıtma hızı 2.5°C/dak olan numunelerin görünür gözenek yüzdesinin daha düşük olduğu görülmektedir.



Şekil 4.18. Isıtma hızına bağlı olarak görünür gözenek değerlerinin değişimi sonuçları (%)

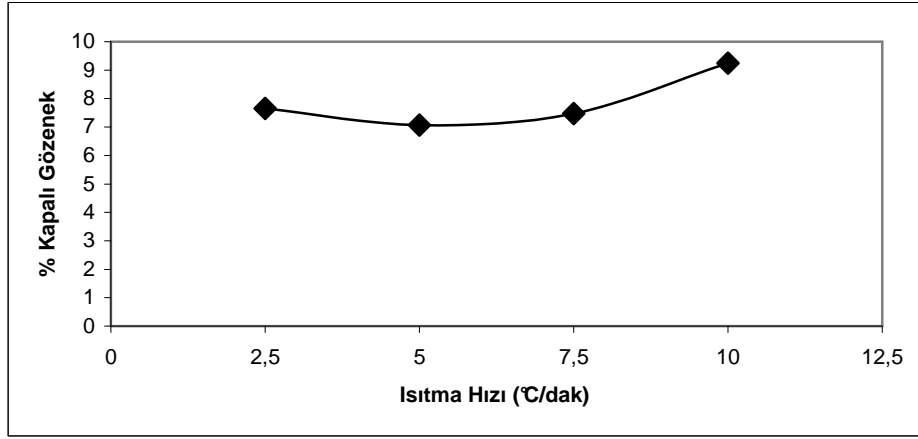
4.1.7.3 Kapalı Gözenek Sonuçları

Kapalı gözenek yüzdesinin ısıtma hızına bağlı olarak değişimi Çizelge 4.16 ve Şekil 4.19’da verilmiştir.

Çizelge 4.16. 1650 °C ‘de sinterlenen numunelerin kapalı gözenek yüzdesi - ısıtma hızı değişimi

Isıtma hızı (°C/dak)	2.5	5	7.5	10
Kapalı gözenek (%)	7,66	7,07	7,47	9,25

Çizelge 4.16’ da sonuçlar incelendiğinde ısıtma hızı arttıkça kapalı gözenek yüzdesinin ilk olarak düştüğü daha sonra arttığı görülmektedir. 10°C/dak ısıtma hızıyla sinterlenen numunelerin kapalı gözenek yüzdesinin daha yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 4.19. Isıtma hızına bağlı olarak kapalı gözenek değerlerinin değişim sonuçları(%)

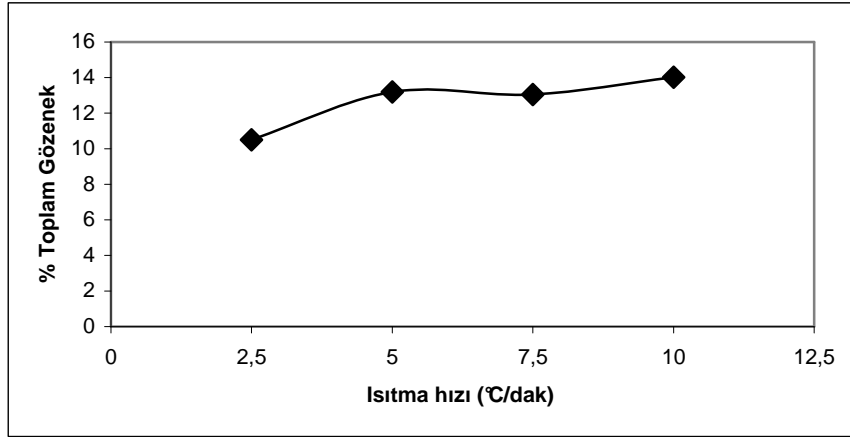
4.1.7.4 Toplam Gözenek Sonuçları

Toplam gözenek yüzdesinin ısıtma hızına bağlı olarak değişimi Çizelge 4.17 ve Şekil 4.20’de verilmiştir.

Çizelge 4.17. 1650 °C’de sinterlenen numunelerin toplam gözenek yüzdesi - ısıtma hızına bağlı olarak değişimi

Isıtma hızı (°C/dak)	2.5	5	7.5	10
Toplam gözenek (%)	10,50	13,19	13,04	14,02

Çizelge 4.17’ de sonuçlar incelendiğinde ısıtma hızı arttıkça toplam gözenek yüzdesinin arttığı, 10°C/dak ısıtma hızıyla sinterlenen numunelerin toplam gözenek yüzdesinin daha yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 4.20. Isıtma hızına bağlı olarak toplam gözenek değerlerinin değişimi sonuçları(%)

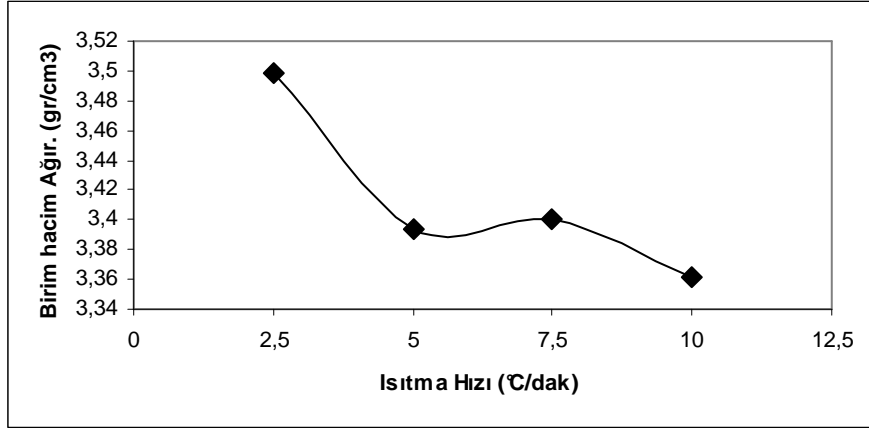
4.1.7.5 Birim Hacim Ağırlığı

Birim hacim ağırlığının ısıtma hızına bağlı olarak değişimi Çizelge 4.18 ve Şekil 4.21’de verilmiştir.

Çizelge 4.18. 1650 °C’de sinterlenen numunelerin birim hacim ağırlığının ısıtma hızına bağlı olarak değişimi

Isıtma hızı (°C/dak)	2.5	5	7.5	10
Birim hacim Ağır.(gr/cm ³)	3,499	3,394	3,400	3,362

Çizelge 4.18’de sonuçlar incelendiğinde ısıtma hızı arttıkça birim hacim ağırlığının azaldığı, en yüksek birim hacim ağırlığı ise, 2.5 °C/dak ısıtma hızıyla sinterlenen numunelerde elde edilmiştir.



Şekil 4.21. Isıtma hızına bağlı olarak birim hacim ağırlığı değerlerinin değişimi sonuçları

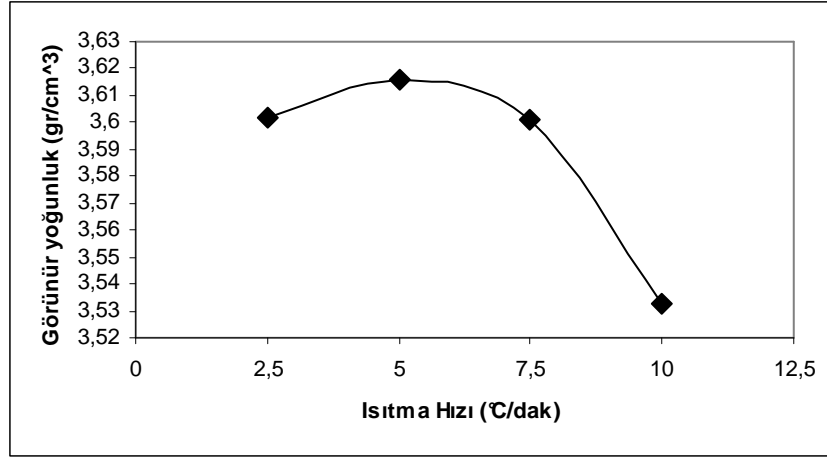
4.1.7.6 Görünür Yoğunluk

Görünür yoğunluğun ısıtma hızına bağlı olarak değişimi Çizelge 4.19 ve Şekil 4.22 'de verilmiştir.

Çizelge 4.19. 1650 °C'de Sinterlenen numunelerin görünür yoğunluk - ısıtma hızına bağlı olarak değişimi

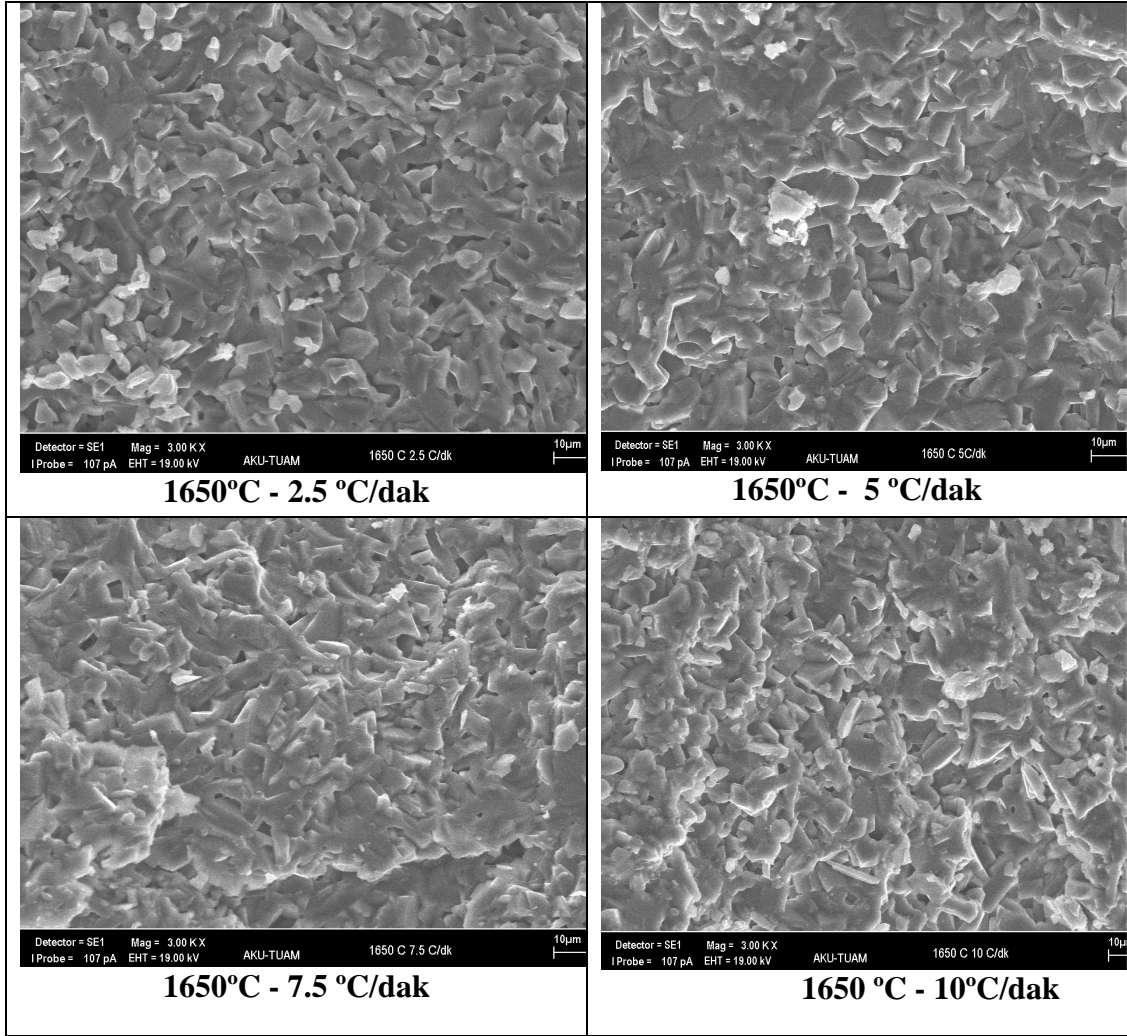
Isıtma hızı (°C/dak)	2.5	5	7.5	10
Görünür yoğunluk(gr/cm ³)	3,602	3,616	3,601	3,533

Çizelge 4.19' da verilen sonuçlar incelendiğinde ısıtma hızı arttıkça görünür yoğunluğun arttığı daha sonra azaldığı görülmektedir. En yüksek görünür yoğunluğa ise, 5 °C/dak ısıtma hızıyla sinterlenen numunelerde ulaşılmıştır.



Şekil 4.22. Isıtma hızına bağlı olarak görünür yoğunluk değerlerinin değişimi sonuçları

4.1.8 SEM Analizi



Şekil 4.23. Seydişehir Alümina-Mermer tozundan elde edilen (yukarıdan aşağıya sırasıyla) 2.5, 5, 7,5, 10 °C/dak hızla 1650°C’de 5 saat sinterlenen örneklerin mikro yapısı.(İkincil Elektron Görüntüsü)

Şekil 4.23’ de 2.5, 5, 7.5 ve 10 °C/dak ısıtma hızıyla 1650°C’de 6 saat öğütme, 5 saat sinterleme süreli Seydişehir alümina+Mermer Tozu 3000 büyütmeli SEM şekilleri görülmektedir. 1650 °C’de 2.5, 5, 7.5, 10 °C/dak ısıtma işlemlerinde ısıtma hızı artışı ile beraber daha ince yapılı hibonit taneleri oluşmuştur. Taneler birbirleriyle kaynaşmış şekilde görülmektedir.

4.1.9 Dördüncü Grup DeneYlerin Sonuçları

4.1.9.1 Kimyasal Analiz Sonuçları

Orijinal Seydişehir alüminadan üretilmiş olan CA₆'nın ve 6 saat öğütme işlemine tabi tutularak üretilmiş olan CA₆'nın kimyasal analizi aşağıda çizelge 4.20 ve çizelge 4.21'de verilmiştir.

Çizelge 4.20. Orijinal seydişehir alüminadan üretilmiş olan CA₆'nın kimyasal analizi

Bileşen	% Ağırlık
F	0.0978
Na ₂ O	0.147
MgO	0.0176
Al ₂ O ₃	89.8
SiO ₂	0.639
SO ₃	0.0061
Cl	0.0048
K ₂ O	0.0205
CaO	9.05
Fe ₂ O ₃	0.0452
Ga ₂ O ₃	0.0156
SrO	0.0024
ZrO ₂	0.0021
MoO ₃	0.0025

Çizelge 4.21. 6 Saat öğütme işlemine tabi tutularak üretilmiş olan CA₆'nın kimyasal analizi

Bileşenler	% Ağırlık
F	0.108
Na ₂ O	0.205
MgO	1.64
Al ₂ O ₃	77.8
SiO ₂	4.35
P ₂ O ₅	0.0093
SO ₃	0.0106
K ₂ O	0.0901
CaO	11.7
TiO ₂	0.0342
Cr ₂ O ₃	0.0118
Fe ₂ O ₃	0.224
Ga ₂ O ₃	0.0159
SrO	0.0057
ZrO ₂	0.0211
BaO	0.0555

Yapılan kimyasal analizlerde, hammadde kaynaklarında SiO₂ olmamasına rağmen nihai CA₆ analizinde % 4,35 oranında SiO₂ çıkması analiz hatası olarak yorumlanmıştır.

4.1.10 Beşinci Grup Deneylerin Fiziksel Test Sonuçları

Öğütme işlemine tabi tutularak ve öğütme işlemine tabi tutulmadan üretilmiş olan CA₆'nın dökümle şekillendirilmesi ve 1500 °C'de sinterleme sıcaklığında fiziksel özellikler test sonuçları Çizelge 4.20 'de verilmiştir.

Çizelge 4.22. Öğütme işlemine tabi tutularak ve öğütme işlemine tabi tutulmadan üretilmiş olan Ca_6 'nın dökümle şekillendirilmesi ve 1500 °c'de sinterleme sıcaklığında fiziksel özellikler test sonuçları

1500 °C	Su Emme (%)	Görünür Gözenek (%)	Kapalı Gözenek (%)	Toplam Gözenek (%)	Birim Hacim Ağırlığı(gr/cm^3)	Görünür Yoğunluk (gr/cm^3)
Reçete 1 (öğütülmeden) Ca_6	15,28	36,13	3,36	39,49	2,366	3,705
Reçete 2 (6 saat Öğ.) Ca_6	12,43	31,43	3,89	35,32	2,529	3,688

Çizelge 4.22'de sonuçlar incelendiğinde 6 saat öğütmeye tabi tutularak üretilmiş olan Ca_6 'nın dökümle şekillendirilmesi sonucunda su emme, görünür gözenek, görünür yoğunluk ve toplam gözenek miktarlarında öğütmeye tabi tutulmadan üretilmiş olan Ca_6 'nın dökümle şekillendirilmesi sonucundakine göre düşüşün gerçekleştiği, kapalı gözenek ve birim hacim ağırlığın arttığı görülmektedir.

4.1.11 Üç Nokta Eğme Dayanımı

Öğütme işlemine tabi tutularak ve öğütme işlemine tabi tutulmadan üretilmiş olan Ca_6 'nın dökümle şekillendirilmesi sonucundaki üç nokta eğme dayanımı değerleri Çizelge 4.21'de verilmiştir.

Çizelge 4.23. Üç nokta eğme dayanımı sonuçlarının öğütme boyutuna ve dökümle şekillendirilmesine bağlı olarak değişimi (kg/cm²)

Üç Nokta Eğme Dayanımı	1500 °C
Reçete 1 (öğütülmeden) CA ₆	5,32
Reçete 2 (6 saat öğütme) CA ₆	6,32

Çizelge 4.23’de verilen sonuçlar incelendiğinde 6 saat öğütme işlemine tabi tutularak ve öğütme işlemine tabi tutulmadan üretilmiş olan CA₆’nın dökümle şekillendirilmesi sonucunda üç nokta eğme dayanımı öğütme işlemine tabi tutulan reçetede daha yüksek olduğu görülmektedir.

4.1.12 Termal Şok Dayanımı

Termal şok dayanımında sinterlenmiş numunelere, 900 °C’de 45 dakika fırının içerisinde, 15 dakika fırının dışarısında kompresör yardımı ile basınçlı hava tutularak 23 çevrimde gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak 23 çevrim sonunda gözle muayene sonucu yüzeyde herhangi bir çatlama, pullanma, kopma gözlenmemiştir.



(a)



(b)

Resim 3.10. Termal şok öncesi(a) ve termal şok sonrası(b) deney numunelerinin yüzey görüntüleri

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Seydişehir alüminyum hidroksit/Seydişehir alümina/Alcoa alümina (α -alümina) ve kalsiyum karbonat(mermer tozu)dan CA₆ üretimi için farklı sıcaklık, tane boyutu, ısıtma süresi, bekleme süresi ve soğutma hızının kalsiyum alüminat çimento özelliklerine etkisi incelenmiştir. Sinterlenen örneklerin faz analizleri, mikro yapılar ve tüm fiziksel testleri incelenmiştir. Buna göre şu sonuçlara varılmıştır.

Birinci grup deneylerde kullanılan hammaddelere göre en iyi sonuç alcoa alümina ve mermer tozu kullanılan reçetede alınmıştır. Birim hacim ağırlık hesaplamaları sonucunda alcoa alümina kullanılan reçetede elde edilen sonuçlar porozitenin yani gözenekliliğin azalması sonucu yoğunluk artışını göstermektedir.

Sinterleme sıcaklığı arttıkça faz oluşumları daha iyi gerçekleşmiştir. İstenilen CA₆ fazına 1650 ve 1750 °C’de ulaşılmıştır. Fakat en fazla CA₆ fazı alcoa alümina kullanılan reçetede rastlanmıştır.

Mikro yapı incelemeleri sonucunda en iyi homojen yapı ve sinterleme alcoa alümina kullanılan reçetede gözlenmiştir.

Mikro yapı incelemeleri sonucunda 1450 °C’de 2 saat öğütme işleminde hibonit tanelerin az olduğu, heksagonal hibonit tanesinin 1550 °C ve 1650°C’de 5 saat sinterleme süresinde oluşmaya başladığı fakat düzensiz tanelerin çokluğu görülmüştür.

Öğütme süresinin etkisi incelendiğinde, Seydişehir alüminyumun yapısında geçiş alüminalleri bulunduğundan tane boyutu hakkında yorum yapılamamıştır.

Üçüncü grup deneylerde ise sinterleme sırasında ısıtma hızının etkisi incelenmiştir. Sinterleme sırasında ısıtma hızının artmasıyla elde edilen sonuçlar porozitenin yani gözenekliliğin artması sonucu yoğunluğun düşmesini doğrulamaktadır.

Dördüncü grup deneylere öğütme işlemine tabi tutulmadan ve 6 saat öğütme işlemine tabi tutulan reçetelerin kimyasal analizlerine bakılmıştır.

Beşinci grup deneylerde ise üretilmiş olan CA₆'nın dökülebilirliği incelenmiştir. Sinterleme sonucunda optimum üç nokta eğme dayanımı sonuçları öğütme işlemine tabi tutularak üretilmiş olan CA₆ ile şekillendirilmiş numunelerde elde edilmiştir.

Termal şok testinde ise gözle muayene sonucunda herhangi bir çatlak, pullanma, kabarma gözlenmemiştir.

Öğütmeye tabi tutularak üretilmiş olan CA₆ ile dökümle şekillendirilmiş olan numunelerde gözeneklilik daha düşük ve yoğunluk daha yüksek çıkmıştır.

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda CA₆ fazının herhangi bir hidratasyon kabiliyetinin olmadığı görülmüştür. Bu nedenle CA₆ fazının kalsiyum alüminat çimento üretimi yerine refrakter sistemlerde taşıyıcı tane olarak kullanımının daha uygun olacağı sonucuna ulaşılmıştır.

6. KAYNAKLAR

- Akbacak, H., 2005 “Kalsiyum Alüminat Tozlarının Kimyasal Sentezi” Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Seramik Mühendisliği Bölümü Bitirme Tezi
- Altun, A.,2001 “Effect Of Temperature The Mechanical Properties Of Self Flowing Low Cement Refractory Concrete” Seramik Federasyonu Dergisi may-june 2007 No:21
- Bartha, P., Södje, J., 2001, “Degradation of Refractories in Cement Rotary Kilns Fired with Waste Fuels, CN Refractories”, Special Issues Vol.5, pp 62-71.
- Buhr, A., Büchel, G., Aroni , J.M., Raymand, R. P., 2004, “BONITE-A New Raw Material Alternative For Refractory Innovations”,Stahl und Eisen, pp 205-209, October
- Büchel, G., Buhr, A., 2004, “Alkali and CO resistance of dense Calcium Hexaluminate”, Stahl und Eisen, pp 208-214, October
- Chakraborty, I.N. & Chattopadhyay, A.K., 2000 “Manufacture Of High Alumina Cement An Indian Experience”
- Criado, E., Moya, J.S. and De Aza, S., 1981, “Alkalines vapour attack on a high alumina refractory”, Ceramics International, Volume 7, Issues 1,3 January pp 19-21.
- Değerli S., 2002, “Bayer Prosesinin Ara Atık Ürünü Olan Alüminyum Hidroksit Kabuğundan Aktif Alümina Eldesi”, Y. Lisans Tezi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, YTÜ, İstanbul.

- Dominguez, J., Chevalier, J., Torrecillas, G., Fantozzi, G., 2001, "Microstructure Development in Calcium hexaluminate" Journal of the European Ceramic Society 21, pp 381-387.
- Driscoll, M., 2000 "Alumina Cements For Lining Up Againsts Steel & Sewage Industrial Materialis".
- Hallstedt. B., 1990, "Assessment of the CaO-Al₂O₃ system", Journal of the American Ceramic Society, 73, pp15-23.
- Hart, L.D., 1990, "Alumina Chemicals: Science and Tecnology Handbook", Westerville, Ohio, American Ceramic Society.
- Kockegey-Lorenz, R., Buhr, A., Reacher, R.P., 2005, "Industrial application experiences With microporous Calcium Hexaluminate Insulating materials SLA-92, 48 Int. Coll.on Refractories, pp 66-71 Aachen.
- Kohatsu, I. And Brindley G. W., 1968, "Solid state reactions between CaO and α -Al₂O₃", Zeitschrift Fur Physikalische Chemic Neue Folge, 60, pp79-89.
- Korođlu H.J., Yüzer H., Taşcıoğlu T., 1993 "Bayer Trihidrat ve Alüminasının Na₂O içeriğini Düşürebilmek için Bir Yöntem" TÜBİTAK MAM. Kimya Mühendisliği Araştırma Bölümü Proje No T4 9201 Kasım Gebze Kocaeli
- Lamour, V.H.R., Monterio P.J.M., Scrivener K.L. and Fryda H. 2001 "Mechanical Properties Of Calcium Aluminate Cement Concretes", pp 199-213, Ed. R.J. Mangabhai and F.P. Glasser, Calcium Aluminate Cements 2001, Proceedings of the International Conference on Calcium Aluminate Cement, UK
- Madono, M., 1999, Alumina Raw Materials for the Refractory Industry, CN-Refractories, Vol. 6 No. 3, pp 54-63.

- Midgley, H. G., “High-Alumina Cement in Construction—A Future. Based on Experience,” Calcium Aluminate Cements, Chapman and Hall,. New York, 1990, pp. 1-13
- Nurse, R. W., Welch, J. H. and Majumdar, A. J., 1965, “The CaO-Al₂O₃ system in a moisture-free atmosphere”, Transactions and Journal of the British Ceramic Society, 64, pp, 409-418.
- Öney, N., 1999 “Çimentonun Kimyası”, Türkiye Çimento Müst. Birliği Eğitim Müdürlüğü Ders Notları, Ankara
- Robson, T.D, 1962 “High Alumina Cements And Concretes”. F.R.I.C, M.Ins Utsunomiya, A., Tanaka, K., Morikawa, H., Marumo, F. And Korima, H., 1988, “Structure refinement of CaO.6Al₂O₃”, Journal of Solid State Chemistry, 75, pp197-200.
- Van Garsel, D., Buhr, A., Gnauck, V., Kriechbaum, G., Routschka, G., 1999, “Long Term High Temperature Stability of Microporous Calcium Hexaluminate based Insulating Material”, UNITECR’99 Berlin, Germany, pp 181-186.
- Van Garsel, D., Gnauck, V., Kriechbaum, G., Stinnessen, I., Swansinser, T.G., Routschka, G., 1998, “New Insulating Raw Material For High Temperatur Application”,41. Int. Coll. On Refractories, Aachen , pp 122-128.
- Wirsing, H., Klischat, H.J., 2003, “Wear Resistant Lining Concepts in Cement Kilns using Alternative Fuels”, Stahl Eisen Special November, pp 52-56.

İnternet Kaynakları

Erişim Tarihi

1. http://www.hca.com/cal_pdf/alumina_cements.pdf

03.04.2008

7. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Merve ALBAYRAK
Doğum Yeri : TRABZON
Doğum Tarih : 26.02.1985
Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili ve Öğrendiği Kurum

İngilizce – Orta derece – Lise eğitimi esnasında.

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Trabzon Lisesi (1999-2001)

Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi Seramik Mühendisliği Bölümü
(2002 – 2006)

Yüksek Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi Seramik Mühendisliği Bölümü
(2006 – 2008)

Üye Olduğu Dernekler/Vakıflar

Türk Seramik Derneği (2005)