

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SLİP DÖKÜM VE PRESLEME YÖNTEMİYLE
KALSİYUM HEKSALUMİNAT SERAMİKLERİN
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Berna ÖZKILIÇ

Temmuz, 2009
İZMİR

SLİP DÖKÜM VE PRESLEME YÖNTEMİYLE KALSİYUM HEKSALUMİNAT SERAMİKLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Berna ÖZKILIÇ

Temmuz, 2009

İZMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

BERNA ÖZKILIÇ, tarafından **PROF. DR. İ. AKIN ALTUN** yönetiminde hazırlanan “**SLİP DÖKÜM VE PRESLEME YÖNTEMİYLE KALSİYUM HEKSALUMİNAT SERAMİKLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

.....
Prof. Dr. İ. Akın ALTUN

Danışman

.....
Doç. Dr. Erdal ÇELİK

Jüri Üyesi

.....
Doç. Dr. Erol KAYA

Jüri Üyesi

Prof.Dr. Cahit HELVACI
Müdür
Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımda vermiş olduğu her türlü destekden ötürü tez danışmanım Prof.Dr. İ. Akın ALTUN'a ve yapılan analizlerdeki yardımları için bölümümüzde çalışan tüm öğretim üyesi ve teknisyenlere teşekkür ederim.

Ayrıca maddi manevi desteğini benden esirgemeyen ve anlayış gösteren aileme ve eşim Sunay ÖZKILIÇ'a teşekkürlerimi sunarım.

Berna ÖZKILIÇ

SLİP DÖKÜM VE PRESLEME YÖNTEMİYLE KALSİYUM HEKSALÜMİNAT SERAMİKLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZ

Bu çalışmada, kalsiyum heksalüminatın optimum üretim koşulları ve korozyon direnci istenen koşullarda kullanılabilirliği araştırılmıştır. Kalsit ve iki farklı alumina kaynağı kullanılarak, hibonit fazının en fazla olduğu koşullarda (1650°C’de 2 saat) sinterleme yapılmış, kalsiyum heksalüminat tozu elde edilmiştir. Uygun sinterleme koşulunun seçilmesinde SEM, EDS ve XRD analizleri dikkate alınmıştır. Daha sonra, iki farklı alumina kaynağı kullanılarak (kalsine alumina ve $Al(OH)_3$) elde edilen iki farklı kalsiyum heksalüminat tozundan presleme ve slip döküm ile ergitme potalarına benzer koşullar sağlamak amacı ile potaların içleri oyularak içerisine İsdemir yüksek fırın crufu koyulmuştur. Daha sonra, 1500°C’de yarım saat korozyon testine tabi tutulmuştur. Korozyon testi sonrasında, crufun sızdığı bölgelerde faz analizi ile oluşan fazlar tespit edilerek, SEM ve EDS analizleri ile mikroyapı, crufun kaç mm sızdığı incelenmiştir. Korozyon testi sonrasında, kalsiyum heksalüminattan elde edilen örneklerde çatlağın gözardı edilebilir derecede az olduğu görülmüştür. Şekillendirme yönteminin ve farklı alumina kaynağının yoğunluk, su emme, porozite değerleri üzerinde ve korozyon direnci üzerinde etkili olduğu ortaya çıkmıştır. Presleme yöntemi ile şekillendirilen örneklerde korozyon direncinin, slip dökümle şekillendirilen örneklere göre daha yüksek olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Korozyon, cruf, porozite, presleme, slip döküm

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF CALCIUMHEXALUMINATA CERAMICS BY SLIP CASTING AND PRESSING METHODS

ABSTRACT

In this study, optimum production of calcium hexaluminate (CA_6) and its corrosion resistance against to Isdemir slags have been investigated. CA_6 was prepared from different alumina raw materials (aluminium hydroxide and calcine alumina) and calcium carbonate powders. The sintering conditions (1600°C for 2h) in which maximum hibonit phase formed, have been choosen for preparing CA_6 powders. It was obtained by SEM, EDS, XRD analyses. To simulate the corrosion conditions, the test crucibles were prepared for corrosion test by carving them and were filled with Isdemir slag. Later then, treated at 1300°C and 1500°C temperatures for half an hour. After corrosion test, infiltrated areas of crucibles were observed by SEM for study of structural changes, by EDS for elemental analyses and X-ray diffraction to identify the phase structures. The influence of processing methods and using different alumina source on the value of porosity, density and water absorption was studied.

Keywords: $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$, corrosion, slag, porosity, pressing methods, slip casting

İÇİNDEKİLER

Sayfa

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU.....	ii
TESEKKÜR.....	iii
ÖZ.....	iv
ABSTRACT.....	v
BÖLÜM BİR- GİRİŞ.....	1
BÖLÜM İKİ- LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	3
2.1 Refrakter Malzemeler.....	3
2.1.1 Refrakterlerin Sınıflandırılması	3
2.1.2 Refrakterlerde bağlayıcı sistemler	3
2.1.3 Refrakter Malzemelerde Aranılan Özellikler	4
2.1.3.1 Mekanik Yükler ve Refrakterlerin Mekanik Özellikleri.....	4
2.1.3.2 Refrakterlerin Termal Özellikleri ve Yük-Basınç Altında Isıya Dayanımı	7
2.1.3.3 Kimyasal Yükler ve Refrakterlerin Korozyon Özellikleri	8
2.1.3.4 Yüksek Aluminalı Refrakterlerin Korozyon Davranışları	10
2.2 Kalsiyum Heksalüminat Üretiminde Kullanılan Hammaddeler	14
2.2.1 Alümina.....	14
2.2.1.1 Temel Alümina Ürünleri	17
2.2.1.1.1 Alüminyum Hidroksit	18
2.2.1.1.2 Aktif Alüminalar	19
2.2.1.1.3 Tabular Alümina	19
2.2.1.2 Alüminanın Sinterlenmesi ve Tane Büyümesi.....	21
2.2.1.2.1 Kalsine Alümina	22
2.2.2 Kalsit	23
2.3 Kalsiyum Heksalüminat'ın Tanımı	24
2.4 Bonite (Kalsiyum Heksalüminat esaslı malzemenin) özellikleri	27

2.5 Kalsiyum Heksalüminat'ın Ergime Davranışı	28
2.6 Kalsiyum Heksalüminat'ın Mikroyapısı	31
2.7 Alümina Matris içinde CA ₆ fazının varlığı ve mikroyapıya etkisi.....	38
2.8 Kalsiyum Heksalüminat'ın Mekaniksel, Fiziksel ve Termal Özellikleri.....	42
2.8.1 Alümina Matris İçinde CA ₆ Fazının Varlığının Fiziksel Özelliklere Etkisi	42
2.8.2 CA ₆ 'nın Termal Genleşme ve Pişme Küçülmesi Davranışı	44
2.8.3 CA ₆ fazının Termal iletkenliğe Etkisi.....	45
2.8.4 Kalsiyum Heksalüminat'ın Diferansiyel Termal ve Gravimetrik Analizleri (DTA-TGA)	46
2.8.5 Kalsiyum Heksalüminat'ın Mekaniksel Davranışı	47
2.6 Kalsiyum Heksalüminat'ın Alkali ve Korozyon Direnci.....	52
2.6.1 Alüminyum Endüstrisinde Kalsiyum Heksalüminat'ın Kullanımı	52
2.9.2 Çimento Endüstrisinde Kalsiyum Heksalüminat'ın Kullanımı	55
BÖLÜM ÜÇ- DENEYSEL ÇALIŞMA	58
3.1 Hammadelerin Temini ve Kimyasal, Fiziksel Özellikleri.....	58
3.1.1 Alüminyum Hidroksit, Alümina ve Kalsit.....	58
3.1.2 İnorganik Deflokulant (STPP) ve PVA	59
3.1.3 İsdemir Yüksek Fırın Cruflu	59
3.2 Deneysel Çalışmanın Amacı	60
3.3 Deney Örneklerinin Elde Ediliş Akış Şeması	62
3.4 Deney Prosedürü	65
3.4.1 K1, K2, K3, K4, K5, K6 Deney Örneklerinin Hazırlanması	65
3.4.1.1 Öğütme	65
3.4.1.2 Homojenlik Testi (Kızdırma Kaybı)	66
3.4.1.3 Presleme	68
3.4.1.4 Sinterleme	68
3.4.2 Numunelere Uygulanan Fiziksel Testler.....	71
3.4.2.1 Su Emme Deneyi (%).....	71

3.4.2.2 Bulk Yoğunluk (gr/cm^3).....	71
3.4.2.3 Görünür Gözeneklilik / Açık Porozite (%)	72
3.4.2.4 Bilimsel Yoğunluk (gr/cm^3).....	72
3.4.3 CA ₆ (1) ve CA ₆ (2) tozlarının elde edilmesi	73
3.4.4 Pota(A), Pota(B), Pota(C) ve Pota(D)'nin elde edilmesi	74
3.4.4.1 Alçı Kalıp Hazırlama	74
3.4.4.2 Pota (A)'nın ve (B)'nin Deneme Çalışması	74
3.4.4.3 Pota (A)'nın Hazırlanması	76
3.4.4.4 Pota (B)'nin Hazırlanması	78
3.4.4.5 Pota (C)'nin Hazırlanması	79
3.4.4.6 Pota (D)'nin Hazırlanması	79
3.5.4.7 Pota (A), (B), (C) ve (D)'nin Sinterlenmesi.....	80
3.4.5 Korozyon Testi.....	82
3.4.6 Potalara Yapılan Karakterizasyon Çalışmaları	85

BÖLÜM DÖRT- BULGULAR VE TARTIŞMA..... 88

4.1 Giriş.....	88
4.2. Hammaddelere Uygulanan Testler.....	88
4.2.1 Alüminyum Hidroksit ve Kalsit ile yapılan DTA ve TGA Sonuçları.....	88
4.2.2 Alüminyum Hidroksit, Kalsit Ve Elde Edilen Karışımın Kızdırma Kaybı Test Sonucu.....	89
4.3 Sinterlenen K1, K2, K3, K4, K5 ve K6 Numunelerine Uygulanan Deney Sonuçları	90
4.3.1 Fiziksel Özelliklerin İrdelenmesi	90
4.3.2 K1, K2, K3, K4, K5 ve K6 Numunelerine Yapılan Metalografik Çalışmalar	91
4.3.2.1 1550°C'de 2 saat Sinterlenen K1 ve K4 Örneklerin SEM Görüntüleri ve EDS Sonuçları	92
4.3.2.2 1600°C'de 1 saat Sinterlenen K2 ve K5 Örneklerinin SEM Görüntüleri ve EDS Sonuçları	95

4.3.3.3 1600°C’de 2 saat Sinterlenen K3 ve K6 Örneklerinin SEM Görüntüleri ve EDS Sonuçları	98
4.3.3.4 K1, K2, K3, K4, K5 ve K6 Örneklerinin X-Işını Difraksiyon Analiz Sonuçları	101
4.4. CA6 Slip Döküm Çamurunun Reolojik Davranışı.....	104
4.5 Isdemir Yüksek Fırın Crufunun EDS ve XRD Analiz Sonuçları	106
4.6 Potalara Uygulanan Deney Sonuçları	107
4.6.1 Potaların Fiziksel Özelliklerinin İrdelenmesi	107
4.6.2 Korozyon Testi Sonrası Potalar Üzerinde Yapılan Metalografik Çalışmalar	108
4.6.2.1 Korozyon Testi Sonrası Potaların X-Işını Difraksiyon Analiz Sonuçları	109
4.6.2.2 Korozyon Testi Sonrasında Potaların Cruflu ve Crufsuz Bölgelerinin SEM ve EDS Görüntüleri	111
BÖLÜM BEŞ- SONUÇLAR	123
KAYNAKLAR	124

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

Demir çelik endüstrisinde pota astarı yapımında kullanılan refrakter malzemeler cüruf hareketiyle kimyasal ve fiziksel olarak aşınımına uğrarlar. Bunun için bu refrakterlerin yüksek aşınma ve korozyon dirençli, yüksek sıcaklığa dayanıklı ayrıca yeterli mekanik dayanıma sahip olması istenir. Yüksek alüminalı refrakterler uzun yıllar demir-çelik endüstrisinde kullanılmıştır. Günümüzde daha üstün performans gösteren CA_6 esaslı refrakterlerin korozyon direnci istenen bölgelerde kullanılabilirliği araştırılmaktadır.

Hibonit (CA_6) fazı, ($CaAl_2O_9$ veya $CaO.6Al_2O_3$) $CaO-Al_2O_3$ sisteminin en zengin bileşenidir. Demir içeren cruflarda düşük çözünürlüğü, yüksek refrakterliği (ergimenin başlangıç noktası $1830^{\circ}C$), indirgen atmosferde (CO) yüksek karalılığı ve alkali ortamlarda yüksek kimyasal direnci ile bu malzemenin önemli bir korozyon meydana gelmeksizin cüruflarla yüksek sıcaklıklarda temas halinde olmasına izin verir. Demir çelik endüstrisinde kullanılan yüksek alüminalı refrakterlerin, ortamdaki cruflarla temas ettiğinde reaksiyon bölgesinde kalsiyum heksalüminat fazının oluştuğu ve bu fazın crufun korozyonunu önleyici bariyer bir tabaka oluşturduğu yapılan XRD çalışmalarında gözlenmiştir. Bu sebepten cürufun korozyonunu önlemek amacı ile saf kalsiyum heksalüminat refrakterinin elde edilmesi amaçlanmıştır.

Bu çalışmanın amaçlarından birisi, hibonit fazının elde edilmesi için uygun sinterleme koşullarının sağlanmasıdır. Sinterleme süresinin, sıcaklığının ve farklı iki tip alümina kaynağının (kalsine alümina ve alüminayum hidroksit) faz oluşumuna, mikroyapı ve fiziksel özellikler üzerine büyük etkileri olduğu görülmüştür. Diğer bir amacı ise, ön pişirim ile elde edilen kalsiyum heksalüminat tozundan yüksek sıcaklıklarda crufun korozyonuna karşı dayanım gösteren pota elde etmektir. Farklı alümina kaynağının ve şekillendirme yönteminin korozyon davranışı üzerine etkileri incelenmiştir.

BÖLÜM İKİ

LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1 Refrakter Malzemeler

Yüksek sıcaklıkta katı, sıvı ve gazların fiziksel ve kimyasal etkilerine karşı koyabilen malzemelere refrakter malzeme denir. Refrakter malzemeler, ergime noktası minimum 1580°C olan, sert yapıya sahip inorganik maddelerden meydana gelmiştir (Erdoğan ve Yıldız, 1995).

Refrakterler yüksek sıcaklıklarda yeterli mekanik dayanıma sahip, sıvı ve gazların kimyasal etkilerine dayanabilen, termal çevrimlere karşı hacimsel bütünlüğünü koruyabilen, ısı yalıtım yeteneğine sahip endüstriyel malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Tanımdan da anlaşılacağı gibi refrakterler başlıca 3 tip zorlamaya karşı çalışır; (i) Termal yükler (yüksek işlem sıcaklığı, termal şok v.b), (ii) Mekanik yükler (duvar yükleri, işlem yükleri v.b), (iii) Kimyasal yükler (yüksek sıcaklıkta katı, sıvı ve gazların korozyonu). Refrakterin temel yapısını oluşturan taşıyıcı tane, bağlayıcı matris, gözenekler ve bu bileşenlerin birbirleri ile olan ilişkileri refrakterin karşılaşacağı zorlamalara karşı göstereceği davranışı belirler (Başpınar, 2005).

2.1.1 Refrakterlerin Sınıflandırılması

Refrakterlerin sınıflandırılması refrakterlerin cinsi, sıcaklık, kimyasal karakter, fiziksel şekil ve kullanım yeri göz önüne alınarak yapılır. Pratikte sınıflandırma Şekil 2.1'deki gibi genellikle refrakterlerin kimyasal ve fiziksel özelliklerine göre yapılmaktadır (Erdoğan ve Yıldız, 1995).

Pota metalürjisinde kullanılan pota astarlarını 3 ana bölüme ayırmak mümkündür. Şamot astarlar, yüksek alüminalı astarlar ve bazik astarlar (Başpınar, 2005).



Şekil 2.1 Refrakter malzemelerin sınıflandırılması (Erdoğan ve Yıldız, 1995).

2.1.2 Refrakterlerde Bağlayıcı Sistemler

Refrakterlerin üretim süreçleri incelendiğinde taşıyıcı tanelerin bağlanma şekilleri temel olarak 3 ana sınıfa gruplanabilir; (i) Seramik bağ, (ii) Kimyasal bağ ve (iii) Hidrolik bağ. Seramik bağlar yüksek sıcaklık bağ tipidir. Taşıyıcı taneler arasında bağlanmayı gerçekleştirmek için gelişecek olan faz yüksek sıcaklıktaki sinterleme sırasında oluşuyorsa seramik bağ olarak adlandırılır. Bağlayıcı faz sinterleme esnasında geliştiği için çoğu zaman in-situ bağ oluşumu olarak da adlandırılır. Mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$), MA-spineli ($\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$) ve pikrokromit ($\text{MgO}.\text{Cr}_2\text{O}_3$) refrakterlerdeki seramik bağa örneklerdir. Seramik bağ oluşumu esnasında oluşan mineral fazların yanında önemli derecede camsı faz da oluşur. Refrakter karakterli kil mineralleri seramik bağ için kullanılan ilk hammaddedir. Seramik bağlar yüksek kararlılığa sahiptir ve refrakterin mukavemet davranışını etkiler. Seramik bağ oluşmadan önce düşük sıcaklıklarda taşıyıcı taneleri birarada tutan başka bir bağ mekanizmasının kullanılması gereklidir. Kimyasal bağ türü seramik bağa göre daha düşük sıcaklıklarda fakat oda sıcaklığının üstünde etkili olan bir bağ tipidir. Sodyum silikat, fosforik asit, alüminyum fosfat ve karbon bağlayıcılar (zift, katran, reçine) kimyasal bağ tipine örneklerdir. Kalsiyum alüminat çimentoları (CA çimentosu) refrakter sanayinde kullanılan hidrolik bağlayıcılara örnektir. CA çimentosu su ile temas ettiğinde kalsiyum alüminat hidrat (CAH) fazları gelişir. Gelişen bu fazların

morfolojileri yapının mukavemet kazanmasına neden olur. Yüksek sıcaklıklara çıkılmasıyla hidratlar parçalanır ve yapı seramik bağa doğru dönüşüm gösterir.

Bağlayıcı fazın reaksiyon yeteneği refrakterin üretim sıcaklığını ve teknik özelliklerini etkileyen önemli bir değişkendir. Reaksiyon sinterlemesini kolaylaştıran tüm etkenler (tane boyutu, hammaddelerin karışım miktarı, daha önceden var olan bağlar veya yeniden yapılandırılması gereken bağların enerji miktarları, tane yüzeylerinin kaplanması) bağlayıcı fazın oluşumunu yakından etkiler.

Artan fırın kapasiteleri ve yeni geliştirilen modern üretim yöntemlerine bağlı olarak refrakterlerin karşılaştığı yüklerin dereceleri de artmaktadır. Refrakterler daha yıkıcı zorlamalara maruz kalmaktadırlar. Bu zorlamaların başında ise mekanik zorlamalar, termal şok ve korozyon gelmektedir. Refrakter yapısının bu zorlamalara karşı göstereceği davranışı bilmek, refrakter kalitesini iyileştirme aşamalarında önem arz etmektedir (Başpınar, 2005).

2.1.3 Refrakter Malzemelerde Aranılan Özellikler

2.1.3.1 Mekanik Yükler ve Refrakterlerin Mekanik Özellikleri

Refrakterler işletim esnasında farklı şekillerde mekanik yüklere maruz kalırlar. Basınç yükleri, darbe yükleri, erozyon ve sürünme bu yüklerin önemli olanlarıdır. Mekanik yüklerin bir kısmı fırın yapısıyla ilgiliyken bazıları fırın içerisinde gerçekleşen işlemle ilgilidir. Duvar yükleri fırın yapısı ile ilgili yüklerin başında gelir. Günümüzde enerji verimliliği arttırmak nedeniyle fırın sistemlerinin kapasiteleri gün geçtikçe artmaktadır. Bu nedenle fırın sistemlerinde refrakter üzerine etkiyen duvar yapı yükleri gün geçtikçe artmaktadır. Buna bağlı olarak refrakterlerden beklenen özellikler değişmektedir (Başpınar, 2005).

Genel olarak refrakterlerin oda sıcaklığı mukavemet değerleri (basınç ve eğme mukavemetleri) fırın yapım aşaması ile ilgilidir. Yüksek sıcaklık mukavemet özellikleri ise fırının işletimi ile ilgilidir. Refrakterlerin oda sıcaklığı mukavemetini etkileyen temel özellik kullanılan taşıyıcı tanelerin özellikleri ve refrakterin gözenek

yapısıdır. Refrakterlerin yüksek sıcaklık mekanik özellikleri ise bunların dışında birçok değişkene bağlıdır. Endüstriyel fırın sistemleri yüksek sıcaklıklarda çalıştıkları için kullanılan hammaddelerin kimyasal ve mineralojik özellikleri yüksek sıcaklık mekanik özelliklerini yakından etkiler. Yüksek işletim sıcaklıklarında refrakter içinde oluşan sıvı fazlar ve bunların özellikleri refrakterin yüksek sıcaklık performansını etkiler. Bu nedenle refrakterin kullanım sıcaklığındaki davranışını tespit etmek için yüksek sıcaklık mekanik özelliklerini tespit etmek doğru yöntemdir. Bu yöntemlerin başında yüksek sıcaklık eğme mukavemeti (HMOR-hot modulus of rupture) ve yük altında refrakterlik (RUL-refractoriness under load) testleri gelir. Refrakterlerin yüksek sıcaklıktaki sürünme davranışının belirlenmesi önem kazanmaktadır. Yük altında refrakterlik testinin sabit sıcaklıkta, sabit yükte devam ettirilmesi yoluyla refrakterlerin sürünme davranışı belirlenir. Refrakterlerde gözeneklilik ve yüksek sıcaklıkta oluşan eriyik fazın karakteri sürünme davranışını belirleyen temel değişkenlerdir. Refrakterin sinterlenmesi esnasında tamamlanmamış reaksiyonlar, taşıyıcı tane cinsi (sinter veya eriyik tane) ve refrakter fazın yapısal özellikleri (tane morfolojisi) sürünme davranışı üzerinde etkili olan diğer değişkenlerdendir (Başpınar, 2005).

Soğukta basma mukavemet değeri malzemenin sinterleşme derecesini gösterir. Numunelerin üretimi sırasında maruz bırakıldıkları basınç (presleme), iyi pişirilme ve numune kalitesi ile yakından ilgilidir. Hammaddenin karakteristiği, hammaddenin tane dağılımı ve pişme sıcaklığı soğukta basma mukavemet değerini etkiler. Döner fırınlarda kullanılan şamot ve yüksek alüminalı refrakterlerde istenen soğukta basma dayanımı en az $250-300 \text{ kg/cm}^2$ 'dir (Erdoğan ve Yıldız, 1995).

Döner fırının dönmesi esnasında fırın refrakter örtüsü üstünde kayan pişirme maddesi, ateşe dayanıklı refrakter malzemenin aşınmasına yol açar. Aşınmaya karşı dayanıklılık refrakterin basınç altındaki ısıya dayanıklılık mukavemetine bağlıdır (Erdoğan ve Yıldız, 1995).

Tüm seramik malzemelerde olduğu gibi refrakterlerde de mukavemet davranışını belirleyen en önemli değişken yoğunluk ve gözenekliliktir. Fakat esas olarak bir

refrakter sistemin oda ve yüksek sıcaklıktaki mekanik davranışını taşıyıcı taneler arasındaki bağı sağlayan bağlayıcı matris belirler. Taşıyıcı tane tipine bağlı olarak bağlayıcı matris/taşıyıcı tane arasında gelişecek bağların özellikleri değişir (Başpınar, 2005).

Numune içindeki hücre veya gözenek hacminin numune hacmine oranına porozite adı verilir. Bünyede iki türlü gözenek vardır. Biri açık gözenek, diğeri kapalı gözenektir. Dışarıyla bağlantısı olan hücreye açık gözenek, bağlantısı olmayana kapalı gözenek denilir. Her gözenek bir hacim ihtiva eder. Açık ve kapalı gözenekler gerçek gözeneği verir.

$$\text{Gerçek porozite \% 'si} = \frac{\text{Özgöl ağırlık} - \text{Hacim ağırlığı}}{\text{Özgöl Ağırlık}} \times 100$$

Porozite, numunenin ısı geçirgenliği ve soğukta basınç dayanımı ile ilgilidir. Bilhassa ısı izolasyonunun önemli olduğu yerlerde kullanılacak refrakter tuğla ve malzemelerin poroziteleri daha da önemlidir.

Yüksek mekanik direnç, tuğla harmanının çok iyi sıkıştırılması sonucu düşük porozite ile elde edilir. Ayrıca düşük porozite refrakter malzemelerin diğer özelliklerini de olumlu yönde etkiler. Özgöl ağırlık, porozite, su absorpsiyonu, hacim ağırlığı gibi özellikler; malzemenin ısıl özellikleri, cruf sızdırma direnci, aşınma direnci ile yakından ilgilidir.

Poroziteye etki eden faktörler şunlardır;

- Hammaddenin kendi porozitesi,
- Tane dağılımı
- Harmanın nem ve bağlama kili miktarı
- Şekillendirme basıncı
- Pişme sıcaklığı'dır.

2.1.3.2 Refrakterlerin termal özellikleri ve yük-basınç altında ısıya dayanımı

Refrakterlerin yüksek sıcaklıklardaki işlem sıcaklıklarına dayanması istenir. 1600°C ve üzerindeki sıcaklıklara kadar ulaşabilen işlemlere oksit seramik hammaddeler iyi bir dayanım gösterir. Fakat sadece yüksek sıcaklığa dayanım refrakter amaçlı kullanım için yeterli olmamaktadır. Çünkü refrakterlerin birçoğu termal şoklara maruz kalırlar. Refrakterlerin elastik modülü, yoğunluğu, termal genleşme ve iletkenlik davranışı termal şok davranışını belirleyen önemli değişkenlerdir. Bunların yanında refrakteri oluşturan taşıyıcı tane ve matristeki mineral fazların cinsi ve morfolojik şekilleri de termal şok davranışında etkilidir. Bağlayıcı matris ve taşıyıcı tane arasında gelişen bağ ise termal şok davranışını etkileyen bir diğer değişkendir (Başpınar, 2005).

Döner fırınlarda refrakter malzemenin sürekli sıcaklık değişimine dayanabilmesi için ısı değişimine karşı dayanımı olması gerekir.

Termal şok direncini etkileyen faktörler ;

- Refrakter yapısındaki bağların zayıflığı,
- Hammaddenin özellikleri,
- Refrakterdeki değişik ısı genleşme gösteren tabakaların olması,
- Pişme sıcaklığı'dır (Erdoğan ve Yıldız, 1995).

Isı iletkenliği ise büyük ölçüde ateşe dayanıklı malzemelerin porozitesine bağlıdır. Porozite arttıkça, diğer bir ifadeyle malzemenin bulk yoğunluğu azaldıkça, refrakterin ısı iletkenlik katsayısı düşer. Isı iletkenlik sabiti sıcaklığa ek olarak, hammaddenin kimyasal bileşimi, refrakterin minerolojik bileşimi, gerçek porozite ve porların büyüklüğü ile tanecik boyutları ve pişirme sıcaklığına bağlıdır. Refrakterin ısı iletkenlik katsayısı yüksekse, fırındaki ısı kayıpları artar. Dolayısıyla normalden daha fazla yakıt tüketimi olur (Erdoğan ve Yıldız, 1995).

Malzemenin yük altında yumuşaması ve aynı yükte yumuşamanın başladığı sıcaklığa yük altında refrakterlik değeri (T_a) denir. Yüksek sıcaklık çalışmalarında yük altında refrakterlik değerinin göz önünde tutulması gerekir. Yük altında refrakterlik özellikle erime ve yumuşama noktaları birbirinden farklı refrakterlere uygulanır. Yük altında refrakterliğe etki eden faktörler:

- Hammadde özelliği
- Hammaddeki tane dağılımı
- Malzemenin pişme sıcaklığıdır.

Refrakterlik değeri, refrakter malzemenin yumuşamaya ve deformasyona başladığı sıcaklığı gösterir. Döner fırnlarda pişmenin gerçekleştiği sinter bölgesinde sıcaklık 1500-1600°C'dir. Sinter bölgesinin yüksek sıcaklık içermesi bu bölgeye örülecek refrakter tuğlanın daha yüksek bir ısıya sahip olması gerekir. Alman normlarında Seger-Kegel (SK) ile numaralandırılmış cetveller kullanılır. SK numaralarının karşılarında numaranın ergime derecesi verilir (Erdoğan ve Yıldız, 1995).

2.1.3.3 Kimyasal Yükler ve Refrakterlerin Korozyon Özellikleri

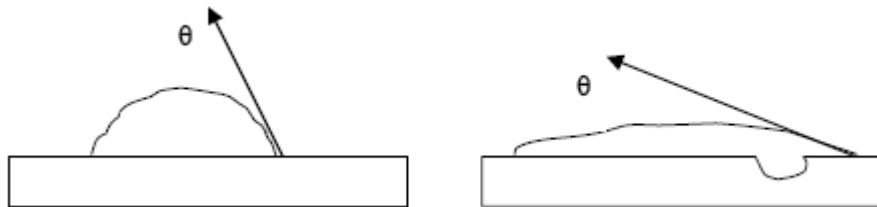
Refrakterler kullanıldıkları fırın sistemlerinde gerçekleşen işlemlere bağlı olarak sıvı ve gazların kimyasal etkilerine maruz kalırlar. Yüksek sıcaklıkta refrakter ve ortam arasında meydana gelen reaksiyonlar sonucu refrakter malzeme korozyona uğrar. Refrakterin uğradığı korozyonun şiddeti refrakterin ömrünü belirleyen en önemli değişkendir. Refrakterlerin sınıflandırma yöntemlerinden bir tanesi de kimyasal karaktere göre sınıflandırmadır. Refrakterler kimyasal karakterlerine göre asidik, bazik ve nötr olmak üzere 3 ana grup altında toplanır. Herhangi bir endüstriyel fırın için refrakter seçimi yapılırken, işlem ortamının ve kullanılacak refrakterin kimyasal karakterinin birbirine benzer olması istenir. Farklı kimyasal karakterli ortamlar arasında reaksiyon gerçekleşmesi sonucunda refrakterler hızlı bozunuma uğrarlar (Başpınar, 2005).

Çimento yapımında kireç, silis, alüminyum oksit ve demir oksit içeren mineraller hammadde olarak, kömür, fuel-oil, tabii gaz gibi maddeler de yakıt olarak kullanılır.

Bu maddeleri ihtiva eden komponentlerin öğütölmeleri neticesinde farin elde edilir. %65-78 CaCO_3 ihtiva eden farin bazik karakter gösterir. Yüksek bazik karakter gösteren bu maddeler karışımı yüksek sıcaklık içeren sinter giriş ve sinter bölgelerinde refrakter örtüsüne karşı kuvvetli bir kimyasal etki gösterir. Bu bölgelerde bazik karakterli tuğlalar kullanılmalıdır aksi takdirde refrakter yıpranarak zarar görür (Erdoğan ve Yıldız, 1995).

Refrakterlerde gerçekleşen korozyon refrakterin kimyasal bileşenine, yapısal özelliklerine (gözeneklilik, gözenek şekli), bağlayıcı fazın karakterine, korozyona neden olan ortamın özelliklerine (kimyasal bileşimi, akışkanlığı v.b.) ve eriyiğin refrakteri ıslatma davranışına bağlıdır. Taşıyıcı tanelerin yapısında bulunan birincil tane büyüklükleri korozyon miktarına etki eder. İri birincil kristallere sahip eriyik tip taşıyıcı taneler, daha küçük kristallere sahip sinter tip taşıyıcı tanelere göre daha iyi korozyon davranışı gösterirler. Bağlayıcı fazın ise refrakterlerdeki korozyon davranışına olan etkisi daha büyüktür. Bağlayıcı faz ile tane arasındaki bağlanma, bağlayıcı fazdaki kristal ve eriyik fazlar korozyon miktarını etkiler.

Genel olarak sıvı metaller seramik malzemeleri ıslatmazlar. Fakat eriyik haldeki bütün curuflar ve camlar refrakterleri ıslatarak temas yüzeylerinden başlayarak atağa neden olurlar. Refrakterlerin ıslanma davranışları korozyonu belirleyen bir diğer değişkendir. Korozyona neden olan eriyiklerin ıslatma davranışı eriyiğin kimyası, işlem sıcaklığı, süresi ve refrakterin yüzey pürüzlülüğüne yakından bağlıdır. Şekil 2.2'de yüzey pürüzlülüğü yüksek olan refrakter malzemede temas açısının değişimi ve ıslatma davranışı gösterilmiştir. Yüzeydeki gözeneklerdeki sızmaya bağlı olarak eriyiklerin refrakteri ıslatması artmaktadır (Başpınar, 2005).



Şekil 2.2 Refrakterlerde yüzey pürüzlülüğünün ıslatma davranışına olan etkisi (Başpınar, 2005)

Refrakterlerin korozyonu sadece refrakteri oluşturan bileşenlerin eriyik faz içinde çözünmesi ile gerçekleşmez. Eriyiğin refraktere sızması ve refrakter-eriyik reaksiyonu sonucunda meydana gelen yeni fazların ötektik sıcaklığı refrakterin kullanım sıcaklığından düşük olabilir. Bu nedenle, sızma sonrasında taşıyıcı taneler arasında işletim sıcaklığında oluşan sıvı faz taneler arasındaki bağın kaybolmasına ve eriyik banyonun hareketiyle taşıyıcı tanelerin eriyiğe geçmesine neden olur. Refrakter-eriyik arasında meydana gelen yeni fazların ötektik sıcaklığı düşük olmayabilir. Fakat refrakter ve yeni oluşan reaksiyon ürünü fazların termal davranışları arasında uyumsuzluk olabilir. Fazlar arasında meydana gelen termal genişleme uyumsuzluğu mikro çatlakların oluşmasına neden olur. Fırın sisteminin işletimine bağlı olarak uygulanan ısıtma-soğutma rejimleri sonunda kabuklanma yoluyla malzeme kaybı gerçekleşir. Refrakterlerin korozyona uğraması sadece sıvı eriyikler tarafından gerçekleşmez. Fırın atmosferi içinde oluşan gazların da refrakterlerin korozyonunda önemli payı vardır. Özellikle çimento ve cam sanayinde kullanılan fırın sistemlerinde gazların neden olduğu refrakter korozyonu önemlidir. Refrakterlerde genel olarak iki tip gaz korozyonu önemlidir. Kullanılan hammaddelere bağlı olarak fırın içinde oluşan alkali buharları refrakter için yıkıcı etkiye sahiptir. Refrakter ve alkali buharı reaksiyonu genelde genişleme işlemidir. Özellikle yakıt ile ısıtılan endüstriyel fırınlarda karbon monoksit (CO) emisyonu yüksek sıcaklıkta oksit hammaddelerin indirgenmesine neden olarak refrakteri oluşturan malzemelerin bozunmasına neden olur. Gazların neden olduğu korozyon sıvılara göre daha yıkıcıdır. Bunun nedeni gazların sahip olduğu yüksek reaksiyon kabiliyeti ve sızma potansiyelindeki artıştır (Başpınar, 2005).

2.1.3.4 Yüksek Aluminalı Refrakterlerin Korozyon Davranışları

Alumina miktarı arttıkça refrakterlerin kullanım sıcaklıkları yükselir. Fakat yüksek alumina içeriğine doğru gidildikçe refrakterin termal şok direnci azalır. Alumina oranı azaldıkça refrakter gruplarında önemli miktarda eriyik faz bulunur. Düşük alumina içerikli refrakterlerde ise sürünme ve refrakterlik problemdir. Düşük aluminalı gruplarda yüksek orandaki camsı faz nedeniyle oda sıcaklığı mukavemet

değerleri yüksektir. Fakat yüksek sıcaklık mukavemet değerleri düşüktür (Başpınar, 2005) .

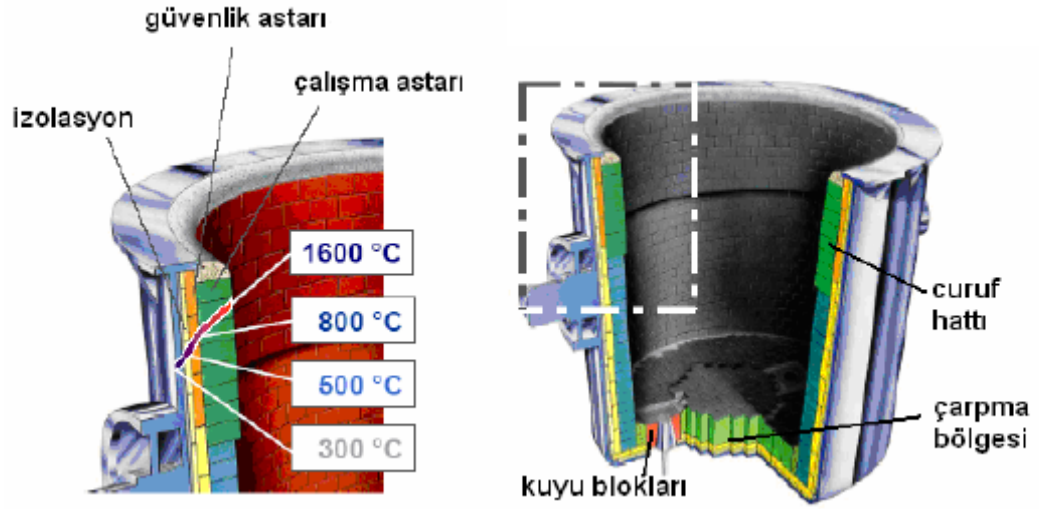
Korozyona doğrudan maruz kalan refrakterlerde korozif malzeme ile temas yüzeyini azaltmak diğer bir deyişle gözenek miktarını azaltmak gerekir. Yüksek alüminalı refrakterlerin geleneksel şamot refrakterlerin yerini almasındaki temel nedenlerden bir tanesi daha iyi korozyon dirençleridir. Yüksek alüminalı refrakterler üretiminde kullanılan hammaddelere bağlı olarak çok geniş bir aralıkta değişen korozyon davranışları sergilemektedir. Yüksek alüminalı refrakterler demir-çelik endüstrisinde var olan curuflarla temas ettiğinde reaksiyon bölgesi anortit, ikincil korund ve mullit, spinel benzeri hersinit (FeAl_2O_4) ve kalsiyum hegza-alüminat ($\text{CaO} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3$) fazlarından oluşur. Temiz çelik üretimi için refrakter malzemelerin sıvı çelik ile teması sırasında meydana gelen reaksiyonlar önemlidir. Çeliğin oksit temizliği metalürjik işlem değişkenleri ile ilişkili olduğu kadar refrakterin (oksidin) kararlılığı ile de yakından ilgilidir. Refrakterin sıvı çelik içinde çözünmüş olarak bulunan alüminyum ile reoksidasyon reaksiyonuna ($3\text{SiO}_2 + 4\text{Al} \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Si}$) girmemesi gereklidir. Magnezya-kromit ve zirkon refrakterler deoksidant elementi olan alüminyum ile indirgenmeye en fazla yatkın olan gruplardır. Sıvı çelik içindeki alüminyum metalinin deoksidasyonu ile ilgili farklı grup refrakterler üzerinde yapılan çalışmalarda dolomit, magnezya ve saf alümina gruplarının en iyi sonuçları verdikleri gözlenmiştir (Başpınar, 2005).

Genel olarak karşılaştırıldığında andalusit refrakterler daha yüksek saflık derecesi nedeniyle boksit refrakterlere göre daha iyi termomekanik özelliklere sahiptir. Fakat andalusit refrakterlerin sahip olduğu yaklaşık %37 SiO_2 miktarı nedeniyle bazik curuf kompozisyonuna karşı dayanımı zayıftır. Boksit refrakterler yüksek alümina içeriği nedeniyle bazik curuflara karşı daha avantajlıdır. Fakat silika miktarı %10 gibi yüksek seviyededir ve yüksek miktarda alkali, Fe_2O_3 ve TiO_2 içermektedir. Sentetik alümina (tabular alümina, eriyik ve kalsine alümina) içeren refrakterler ise bazik curufa karşı daha üstün performansa sahiptir. Yüksek alüminalı refrakterlerde Al_2O_3 miktarı arttıkça alkali oksitlerin atağı sonucu oluşacak hasarlar artar. Reaksiyon sonucu oluşan kristal alkali alümina silikatlar (örneğin nefelin NaO .

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ veya kalsilit- $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) ve beta-alumina ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$) fazlarının yarattığı genleşme etkisi yıkıcı etkilere neden olur. Karnegit/sodyum aluminat karışım kristalleri de oluşabilmektedir. Andalusit ve silimanit refrakterler en iyi alkali oksit atağına karşı dirence sahiptir. Daha sonra mullit refrakterler gelmektedir (Başpınar, 2005).

Son yıllarda elektrik ark ocakların potalarında monolitik malzemelerin uygulanmasında çok değişik metodlar denenmiştir (slinger metodu, ramming metodu, gunning ve casting metodu). Casting metodu çok iyi dayanım ve üniform yapı göstermektedir. Monolitik pota uygulamaları enerji sarfiyatını, işçiliği azaltmakta ve kaynak korunumunu sağlamaktadır. Diğer taraftan arıtma işleminin potalarda yapılmasıyla yüksek kaliteli çelik üretiminin arttığı görülmektedir. Bu işlem için kullanılan pota tuğlalarında sadece yüksek sıcaklıklarda çalışma özelliği değil aynı zamanda uzun bekletme zamanı ve güçlü karışıma mukavemet gösterecek özellikler aranır. Yüksek kaliteli çelik üretimi için potalarda korozyona karşı dirençli ve yüksek dökülme dirençli yüksek alüminalı pota tuğlası, bazik pota tuğlası kullanılır. Saf çelik üretilirken silika safsızlıkları ortamda istenmediğinden, silika içerikli tuğlalar bu amaç için kullanılmazlar. Arıtma prosesi günümüzde çok çeşitli olarak uygulanmaktadır. Elektrik ark ocaklarında eriyik halde alınan çelik, dökümden önce potalarda arıtma işlemine tabii tutulur. Pota yan duvar tuğlaları cruf kısmındaki eriyik haldeki çeliğin hareketiyle kimyasal ve fiziksel olarak çok fazla aşınırlar. Crufla temasın olduğu kısımlar refrakterler için çok zor şartlarda çalışma gerektiren kısımlardır (Erdoğan ve Yıldız, 1995).

Çelik taşıma potalarındaki sıcaklık dağılımı ve refrakterlerin kullanım bölgeleri şekil 2.3’de gösterilmiştir (Başpınar, 2005).



Şekil 2.3 Çelik taşıma potası (Başpınar, 2005).

Cruf atağına etki eden faktörler şunlardır;

- Hammedde orjini (genel olarak cruf karakterine göre fırın astarı seçmek şarttır.)
- Refrakterlerin porozitesi ne kadar düşük ise cruf atağı o kadar azdır.
- Refrakterlerin bünyesindeki zayıf bağlar cruf atağını arttırır
- Cruf karakteri korozyon ve erozyon olarak aşındırmasını önlemek için refrakter astarın ıslatılmaması gereklidir. Böylece crufa dayanıklılığı artar. Ayrıca refrakterin yüzü cruflla kaplanmasıyla cruf atağı azalmış olur.
- Sıcaklık arttıkça cruf atağı da artmaktadır. Dolayısıyla refrakter ile cruf arasındaki reaksiyon hızlanmaktadır ve de crufun viskozitesi düşerek aşındırması da artmaktadır (Erdoğan Yıldız, 1995).

2.2 Kalsiyum Heksalüminat Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

2.2.1 Alümina

Ergime noktası $2000\pm 30^{\circ}\text{C}$ olan alüminyum oksit, vasat sıcaklıklarda kimyasal maddelere ve mekanik yüklere karşı en dayanıklı refrakter malzemelerden bitanesidir. Alümina, suda ve gayet iyi kalsine edilmişse hem mineral asitlerde hem de bazlarda çözünmez. Alümina HF karşı da dayanıklıdır. Sodyum karbonat, kostik soda ve sodyum peroksit, saf alüminyum potalarda çok az tahribatla eritebilir. $1700-1880^{\circ}\text{C}$ gibi yüksek sıcaklıklarda, flor gazı dışında bütün gazlara karşı direnç gösterir. Alümina, oksitleyici ve redükleyici atmosferde 1900°C 'ye kadar kullanılabilir. Genel olarak alüminanın gerçek yoğunluğu $3,45-3,60\text{ gr/cm}^3$ olup, tipik olarak bu değer $3,55\text{ gr/cm}^3$ 'tür (Geçkinli, 1991).

Doğal alümina, korundum halinde fakat feldspat ve killerde olduğu gibi genellikle silikatlarla birlikte bulunur. Alümina aynı zamanda, boksit, diaspor, kriyolit, silimanit, kyanit, nefelit ve diğer birçok mineralin bileşiminde yer almaktadır (Geçkinli, 1991).

Seramik yapıları malzemelerde birçok avantajı olan alüminanın başlıca özellikleri ve ileri teknoloji seramik ürünlerin üretiminde tercih edilmesinin başlıca nedenlerini şu şekilde belirtmek mümkündür:

- Kimyasal kararlılığın yüksek olması,
- Yüksek sıcaklıklara dayanıklılık,
- Yüksek termal iletkenlik,
- Refrakterlik özelliğini iyi olması,
- Çok sert olmaları,
- Metallerden hafif olmaları,

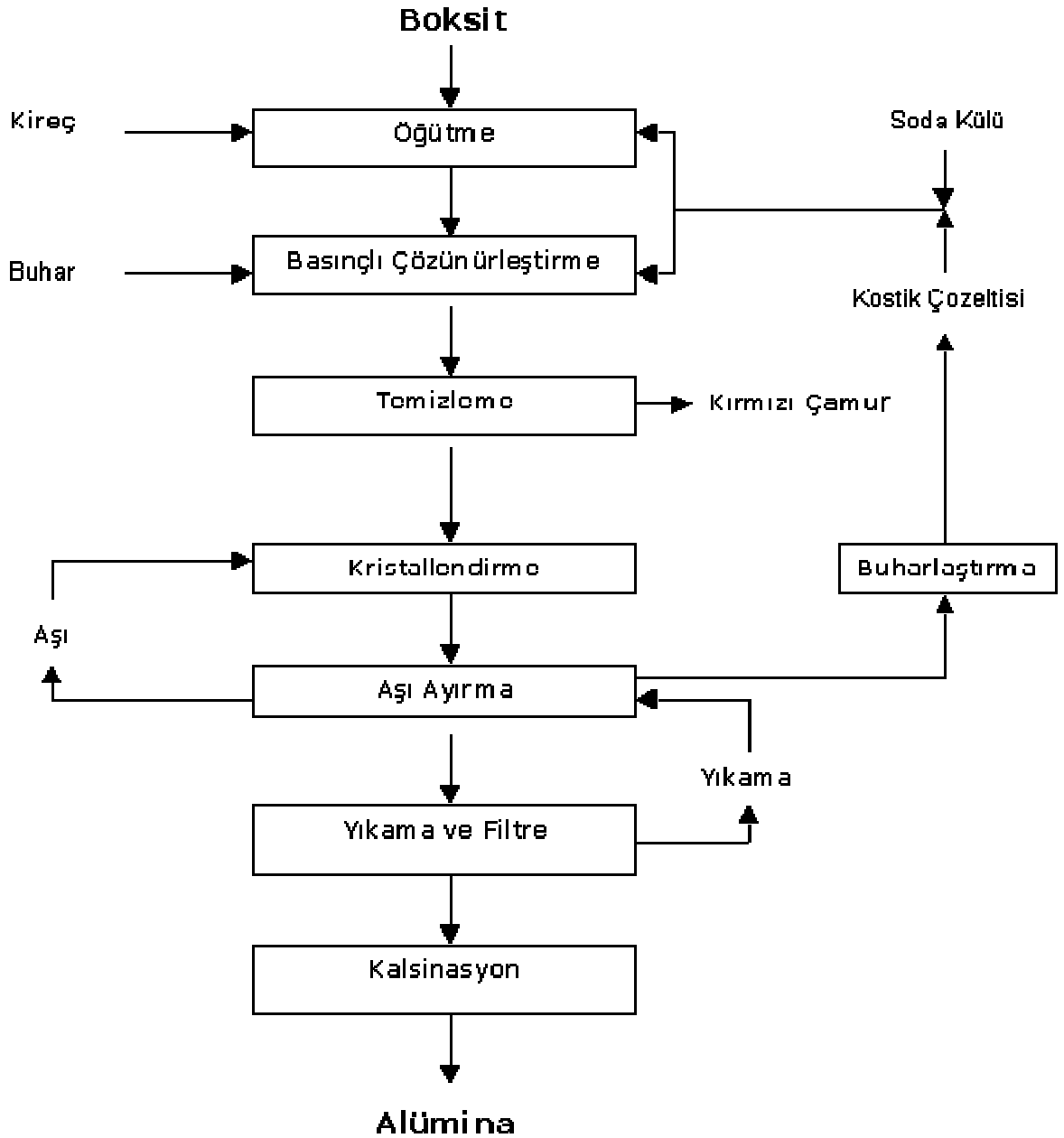
- Ham madde olarak bol miktarda bulunup metallere kıyasla daha ucuz olması,
- Erozyon ve aşınmaya karşı dayanıklı olması,
- Yüksek dielektrik mukavemeti,
- Mikrodalga radyo frekanslarına açık,
- Oksitlenmeye karşı dirençlerinin yüksek olması,
- Sürtünme katsayılarının yüksek olması,
- Pahalı ve stratejik metallere ihtiyaç göstermemesi (Geçkinli, 1991).

Alümina ürünler, slip-dökümle, ekstrüzyonla, injeksiyon kalıbı, soğuk ve sıcak presle şekillendirilmektedir. Şekillendirmede, un, polivinil alkol, mum, lastik lateks, doğal reçine gibi organik bağlayıcılar ve yağlayıcılar kullanılmaktadır. Şekillendirmede, $\text{Al}(\text{OH})_3$ gibi inorganik bağlayıcılarda kullanılmaktadır. Alümina, ısıtılmış termoplastik reçine ile karıştırılarak injeksiyonla şekillendirildiğinde, yüzeyi çok düzgün, hassas ölçülerde parçalar üretmek mümkündür.

Alümina, asit veya baz ilavesi ile defloküle sulu süspansiyon halinde slip-dökümle şekillendirilebilir. Ergimiş alümina, öncelikle öğütülerek 0.5-1.0 μm toz boytuna getirilir. Daha sonra, empüritelerden temizlenir ve gerekiyorsa HCl, NaOH veya $(\text{OH}_3)_4\text{NOH}$ ile defloküle edilir. Asidik çamur, oldukça sabit döküm özellikleri gösterir fakat alçı kalıbı tahrip eder (Geçkinli, 1991).

Boksit alümina üretiminde kullanılan en önemli cevherdir. % 40-60 oranında alümina ile birlikte daha az miktarlarda silisyum, titanyum ve demir oksitleri içerir. Çok az miktarda diğer bazı safsızlıklar da bulunabilir. Alümina, boksitte genel olarak hidrat şeklinde bulunur. Alümina üretmek için boksitin bir takım kimyasal işlemlerden geçmesi gerekir. Prensip olarak ya alümina, ya da boksitteki diğer oksitler birbirinden tercihli olarak ayrıştırılabilir ancak alüminyum iyonlarının sulu

çözeltiler içindeki amfoterik davranışı yüzünden ikinci yol, yani diğer oksitlerin boksitten ayrılması işlemi pratikte oldukça zor bir iştir. Bayer prosesi alüminanın tercihli olarak çözündürülmesi esasına dayanır (http://quarters.blogcu.com/alumina_1525173.html).



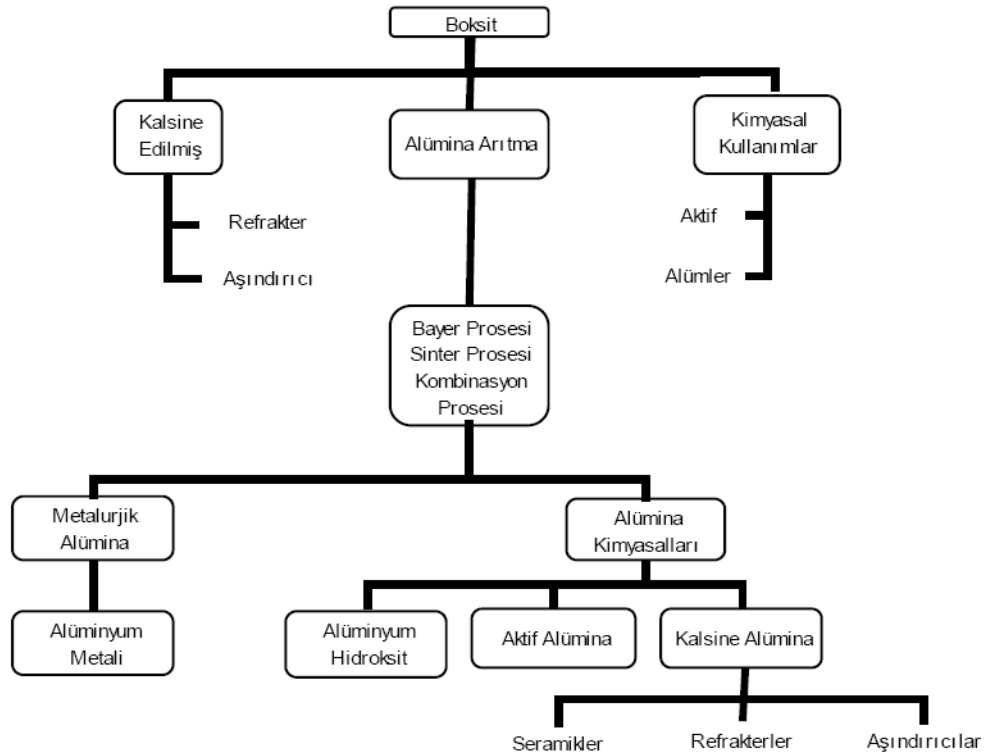
Şekil 2.4 Bayer prosesi (http://quarters.blogcu.com/alumina_1525173.html)

Alüminadan, poroz ve yoğun ürünler yapılır. Poroz ürünler genellikle, ergimiş alüminadan yapılır ve bunlar, 1900°C'ye kadar çıkan, yüksek sıcaklık fırınlarının astarı olarak kullanılır. Ergimiş alümina % 99,8 Al_2O_3 ihtiva eder. Safiyet yükseldikçe, sıcak mukavemet, elektrik ve aşınma direncinde artış kaydedilir. Diğer taraftan, saf alümina tamamen saydam olarak bazı cihazlarda kullanılmaktadır (Geçkinli, 1991).

Yeniden kristalleşmiş, poroz olmayan alümina ergimiş alüminadan daha saftır. Yüksek sertliği ve aşınmaya karşı direnci nedeniyle, iplik mekiklerinde, sprej nozullarında ayrıca, öğütme bilyası ve laboratuvar malzemesi olarak kullanılmaktadır. Yoğun alümina, buji üretiminde de kullanılmaktadır (Geçkinli, 1991).

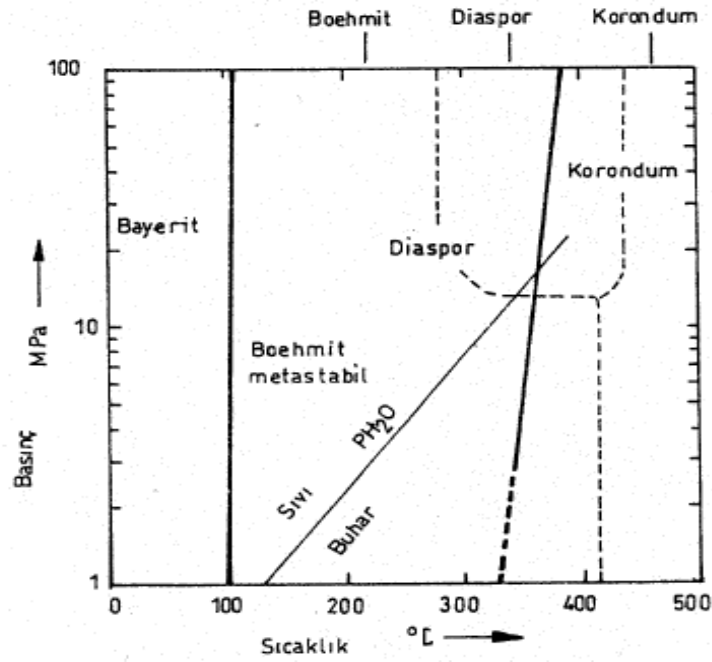
2.2.1.1 Temel Alümina Ürünleri

Boksitten üretilen alümina ürünleri Şekil 2.4'de verilmiştir.



Şekil 2.5 Temel Alümina Ürünleri (Sarıdede ve Birol, 2005)

2.2.1.1.1 Alüminyum Hidroksit. Alüminyum hidroksit $\text{Al}(\text{OH})_3$ kimyasal formülüne sahiptir. Uzun dayanım ömrüne, mikron altı, yüksek saflığa sahip beyaz trihidratlar gerçekten ileri teknoloji ürünleri olup, kullanılacağı yerdeki özelliklerine ve proses gerekliliklerine göre üretilmektedir. Alüminyum hidroksitler, trihidrat (gibsit, bayerit, nordstandit), monohidrat (böhmit, diaspor) ve alümojel şeklinde bulunabilir. Alüminyum hidroksitler amfoterik özelliklere sahip olup, genellikle pH değerleri 4 ile 9 arasında bulunmayan çözeltilerde çözünmektedir. Ticari ürün olarak piyasaya sürülen alüminyum hidroksitin nemi % 0,4 civarında olup, tane boyut dağılımı 0,3-80 μm arasındadır. Yoğunluğu 2.42 gr/cm^3 'tür (Saridede ve Birol, 2006).



Şekil 2.6 Alüminyum hidroksitin sıcaklık ve basınca göre faz değişimleri (Saridede ve Birol, 2005).

Şekil 2.6'da çeşitli başlangıç hidroksitlerinin sıcaklığa göre çi (), gama (), delta (δ), kapa (κ), eta (η) ve teta (θ) alümina fazları ile $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (korondum)'ya dönüşümü görülmektedir. Bu dönüşümler alüminyum hidroksitlere ısı verilerek

oluşturulmaktadır. Burada da görüldüğü gibi tüm geçiş alüminalleri gibsitte elde edilebilmektedir (Sarıdede ve Birol, 2005).

Alümina Hidrata ısı işlem uygulandığında, hidroksil iyonlarını kaybeder ve geçiş alüminası formuna geçer daha sonra da α -alümina oluşur. Alüminyum oksidin termodinamik olarak kararlı tek formu α -alüminadır. Alfa-alümina kristalleri 1200 K sıcaklığında oluşmaya başlar ve tamamen dönüşüm 1475 K (1200°C) sıcaklıkta gerçekleşir. Alümina hidratın α -alüminaya dönüşümü sırasında yapılan işleme kalsinasyon adı verilir. α -alümina'nın BET spesifik yüzey alanı 50-80 m²/gr arasındadır. Al(OH)₃ hidrat formundan α -alümina formuna geçişte %35 ağırlık kaybı meydana gelir ve yoğunluk 2.42'den 3.98 gr/cm³'e yükselir (Madono, 1999).

2.2.1.1.2 Aktif Alüminalar. Alüminyum hidroksitlerin termal dehidroksilasyonları sonucu (250-1150°C) aktif alümina oluşmaktadır. Aktif alüminalar, adsorpsiyon ve kataliz işlemlerinde giderek artan kullanıma sahiptir ki bu kullanım şeklinde aktif alüminanın büyük yüzey alanı, poroz yapısı ve özel yüzey kimyası büyük rol oynamaktadır. Alüminyum hidroksitlerin kontrollü olarak ısıtılıp bünyesindeki suyun büyük bölümü alınarak aktif alümina elde edilmektedir. Kristal yapıları, düşük sıcaklıklarda (250-900°C), χ (çi), η (eta), γ (gama), ρ (ro), yüksek sıcaklıklarda (900-1150°C), δ (delta), κ (kapa), θ (teta) alüminadır. Bu iki sıcaklık aralığı genel olarak geçiş alüminalleri olarak bilinen yapıları oluştururlar. Bugün tüm geçiş serileri aktif alümina olarak adlandırılmaktadır (Sarıdede ve Birol, 2006).

Bu geçiş fazlarının sinterlenebilirliği ve öğütülebilirliği oldukça kötüdür. Bu fazlar ayrıca sinterlenme esnasında laminasyona ve çarpılmalara neden olmaktadır (Tambaş ve Özgen, 2007).

2.2.1.1.3 Tabular Alümina. Tabular alümina α -alümina'nın sinterlenmesi ve rekristalizasyonu sırasında hiçbir katkı maddesi katılmadan oluşan, tamamen densifikasyona uğramış, yüksek saflıkta sentetik-korund malzemesidir. α -alümina'nın 2073 K'i geçen sıcaklıklarda sinterlenmesiyle oluşur. 'Tabular taneleri' iyi gelişmiş (40-400µm), tablet şekilli iri taneli α -alümina kristalleri (korundum) şeklinde tanımlanır (Madono, 1999).

Korund, tabular alümina oluşumunun gösterdiği karakteristik özellikler;

- Nihai korund kristalleri çok yüksek sertliğe sahiptir (Mohs sıkalasına göre 9),
- Yüksek ergime noktasına sahiptir ($2323\text{ K} = 2050^\circ\text{C}$),
- Kimyasal inertlik; alkalilere ve mineral asitlerine karşı direnç göstermesi ve
- Yüksek termal iletkenlik ve elektriksel direnç göstermektedir (Madono, 1999).

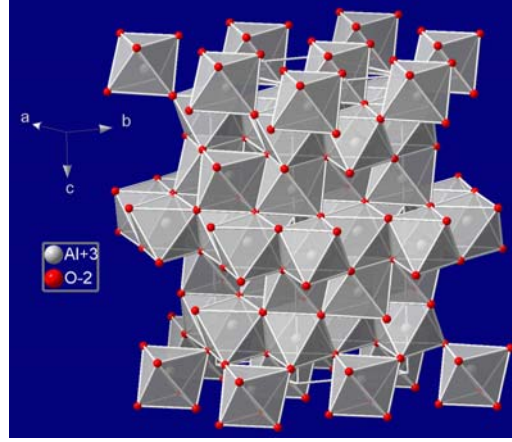
İyi bir ısı geçirici, ısı şoklarına dayanıklı ve yüksek ısıda dielektrik gücüne sahip bir maddedir. Büyük tonajlı yüksek alüminalı tuğlalar, monolitler, metal ve cam ergitme fırınlarında kullanılan sanayi refrakterleri üretiminde kullanılmaktadır (Akbaş, 2008).

Tabular alüminada ağırlıkça % 0,5-0,4 Na_2O , $<0,06\%$ SiO_2 ve $0,04\%$ 'den az Fe_2O_3 empürileri bulunmaktadır.

Tabular alümina taneleri karakterize edilmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

- Yüksek saflıktadır ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 99,5\%$),
- Geniş, iri korund kristalleri ($40\text{-}400\text{ }\mu\text{m}$)'ne sahiptir,
- Genellikle kapalı porozite görülmektedir ($5\text{-}10\text{ }\mu\text{m}$ çapında küresel gözenekler),
- Çok az poroziteye sahiptir ($2\text{-}3\%$) ve sonuç olarak düşük su absorpsiyonuna ($< 1,5\%$) sahiptir,
- Mikroçatlakları bulunmamaktadır ve

- Yüksek tane mukavemetine ve termal şok direncine sahiptir (Madono, 1999).



Şekil 2.7 Korundun kristal yapısı

(<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/cc/corundum-3d-balls.png>, 2009).

2.2.1.2 Alüminanın Sinterlenmesi ve Tane Büyümesi

Alüminanın sinterlenmesi başlıca üç aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşamada, alümina tozları arasında sadece boyun teşekkülü yer almakta ve yoğunluk %10 kadar artmaktadır. Sinterlemenin ara kademesi tane büyümesi ile başlamakta ve üç tanenin kenarları boyunca oluşan silindirik kanallar birbiri ile bağlanmaktadır. Nihai aşama ise, %95 poroziteden sonra başlamaktadır. Bu aşamada, silindirik porlar, küresel boşluklara dönüşerek, dört tanenin birleştiği köşelerde, birbiri ile bağlantısız porlar yer almaktadır (Geçkinli, 1991).

Tane boyut dağılımı alümina sinterlenmesindeki en önemli parametrelerden birisidir. Ortalama tane boyutu 0,4 μm olan alüminayla yapılan sinterleme çalışmalarında yoğunluk %99,5'in üzerine çıkarılabilmektedir. Sinterlemedeki bir diğer önemli faktör ise paketlenme karakteristikleridir. Partiküller küresel, eşeksenli, iğnesel veya tabaka şeklinde olabilmektedir. Gelişigüzel bir tane boyut dağılımında en yüksek paketlenme küresel partiküllerle sağlanabilmektedir (Tambaş ve Özgen, 2007).

2.2.1.2.1 Kalsine Alümina . > %99 Al_2O_3 saflığında, ağırlıkça % 90'dan fazla alfa fazı ve ağırlıkça % 0,3'den az soda içermektedir. Kalsine alüminaları soda içeriklerine ve birincil kristal boyutlarına göre nitelendirilmektedir. Soda elektronik alümina seramiklerinin dielektriksel ve elektriksel özelliklerini etkiler (Madono, 1999).

Kalsine alüminalar, soda içeriklerine ve toplam empüritelere göre üç ana gruba ayrılırlar. Normal sodalı ve düşük sodalı (termal reaktif) kalsine alüminalar Bayer Prosesi ile üretilirken, yüksek saflığa sahip alüminalar ise alüminyum esaslı tuzların parçalanmasıyla elde edilirler. Kalsine alüminalar, aşındırıcılarda, parlatmada, elektronik ve mekanik seramiklerde, camlarda, beyaz eşyada ve refrakterlerde olmak üzere geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Yüksek saflıktaki kalsine alümina dışında tüm kalsine alüminalar, Bayer Prosesi ile boksitin arıtılmasıyla elde edilen alüminyum hidroksit (gibsit)'in ısıtılmasıyla elde edilir (Sarıdede ve Birol, 2005).

Kalsine alüminanın dört büyük kullanım alanı şunlardır;

- Erimiş alümina üretimi,
- Yüksek alüminalı seramik üretimi,
- Refrakter, beyaz seramik, yıldız emaye ve camlar gibi seramik maddelerde katkı maddesi olarak (Akbaş, 2008).

Tablo 2.1 Kalsine alüminaların tipik özellikleri (Sarıdede ve Birol, 2005).

Partikül Boyut Dağılımı (% ağı.)	
+ 100 mesh	< 5
+ 325 (44 µm.)	> 92
- 325	< 8
Yığın Yoğunluğu (kg./t.)	
Serbest	0,95 – 1,00
Paketlenmiş	1,05 – 1,10
Özgül Yüzey Alanı (m²/gr.)	50 – 80
Nem (573 °K'e kadar) (% Ağı.)	< 1,0
Kızdırma Kaybı (573 – 1473 °K) (% Ağı.)	< 1,0
α - Al₂O₃ içeriği (Optik veya X ışını metodu) (%)	< 20
Kimyasal Analiz	% Ağı.
Fe ₂ O ₃	< 0,020
SiO ₂	< 0,020
TiO ₂	< 0,004
CaO	< 0,040
Na ₂ O	< 0,500

2.2.2 Kalsit

Kalsit, bir mineral adı olup karbonatlı kayaçları oluşturan bu mineralin kimyasal yapısı CaCO₃' dür. Çeşitli şekillerde kristal halde bulunan (rombaeder, sklenoeder şeklinde kristallenir) camsı parlaklıkta, renksiz saydam yapıdadır. Kolay öğütülür ve beyaz renkli bir toz elde edilir, sertliği Moh's skalaya göre 3, yoğunluğu ise 2,6 - 2,7 civarındadır. Ülkemizde kalsit adı ile üretilen mineral karbonatlı kayaçların (kireç taşları, mermer, tebeşir) ana mineralidir (Güngören, 2006).

Bu formasyonlar:

- Kireç taşları (Metamorfizma geçirmemiş) birincil kayaçlardan beyaz renkli olanlar Fransa, Mısır gibi ülkelerde öğütülerek değerlendirilir.
- Mermerler (kireç taşlarının metamorfizmayla yeniden kristalleşmesi ile oluşur) ülkemizde mermer olarak yapı sektöründe ve beyaz renkli ve iri kristalli olanlar mikronize dolgu sanayiinde kullanılır.

- Kristal kalsitler (kireç taşı formasyonu arasında çatlak dolgularında saf saydam kristaller şeklinde oluşur) genellikle ticari olarak üretim yapılamamaktadır.
- Tebeşir (organik fosiller olup İngiltere'de, Avrupa'nın bazı yörelerinde bulunur) beyazlık derecesi 87-88 civarında olup öğütülmesi kolaydır. Fakat ülkemizde üretimi yapılmamaktadır.

Mikronize boyutlarda kuru ve yaş sistemde öğütülmüş kalsitlerin kullanım alanları:

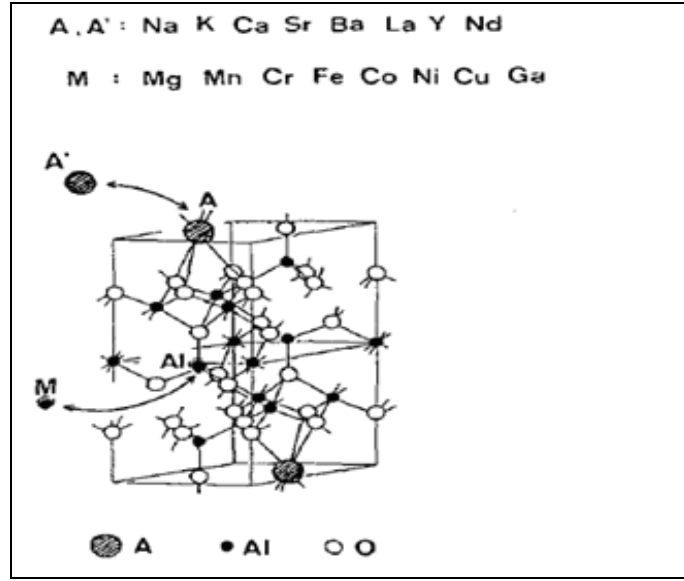
- Kağıt Sektörü,
- Boya Sektörü,
- Plastik Sektörü,
- İnşaat Sektörü, sıva, macun, yer dolgusu üretimi,
- Yapıştırıcılar,
- Gıda ve yem sektörü,
- Seramik Sektörü,
- Halı tabanı ve muşamba (Güngören, 2006).

2.3 Kalsiyum Heksalüminat'ın Tanımı

Kalsiyum heksalüminat (CaAl_2O_9 veya $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$) genellikle CA_6 olarak tanımlanır ve doğada hibonit minerali olarak meydana gelir (Dominguez, Chevalier, Torrecillas ve Gilbert, 2001).

$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ sisteminin en zengin alüminalı fazıdır ve en mükemmel termal özellikler gösteren fazıdır.

Peritektik noktaya kadar, 1875°C üzerinde (bazı yazarlara göre 1820 ve 1883°C arasında) termodinamiksel kararlılık gösterir. Peritektik sıcaklıkta CA_6 alümina ve sıvı faza ayrışır. CA_6 'nın teorik yoğunluğu 3,79 gr/cm³'tür. Kristalik yapısı hegzagonal sistemdir, ve magnetoplumbite yapısını gösterir (Dominguez, Chevalier, Torrecillas ve Gilbert, 2001).



Şekil 2.8 CA_6 'nın magnetoplumbite hegzagonal yapısı (Belmonte, Sanchez-Herenica, Moreno, Miranzo, Moya ve Tomsia, 1993).

Bonite, minerolojik faz kalsiyum heksalüminat (CA_6) esaslı, yeni sentetik yoğun bir refrakter agrega olarak tanımlanır. Alüminyuma karşı direnci, termomekanik özellikleri, termal iletkenliği, karbonmonoksit atmosferdeki direnci ve mikroporozitesi üzerine incelemeler yapılmıştır (Büchel, Buhr ve Gierish, 2004).

Sentetik alümina bazlı malzemeler yüksek performans gösteren refrakterler için elde edilmiştir. Tabular alümina (T60/T64) on yıldır kullanılmaktadır ve ayrıca sinter alümina zengin spineller (AR78 / AR90) uzun yıllardır bilinir. Kalsine reaktif alümina, kalsiyum alümina çimentoları ve disperse alüminaları gibi iyi matris bileşenleri ile kombinasyonda, yüksek performansta dökülebilir refrakterler elde edilebilir. Bonite yüksek sıcaklık ve termal şok dirençli ve düşük termal iletkenliğiyle yüksek saflıkta yoğun agrega olarak tanımlanmıştır (Gmb, Büchel, Buhr ve Gierish, 2004)

Bonite ön tepkimeyle elde edilen agrega olduğu için, sıcaklık artışıyla yeni fazların oluşması ile meydana gelen hacim artışı göstermez (Büchel, Buhr ve Gierish, 2004).

Kalsiyum heksalüminat refrakter malzeme olarak şu şekilde tanımlanmıştır;

- Çok yüksek refrakterlik (ergimenin başlangıç noktası 1830°C),
- Demir içeren curuflarda düşük çözünürlük,
- İndirgen atmosferde (CO) yüksek karalılık,
- Alkali ortamlarda yüksek kimyasal direnç,
- Ergimiş metal ve curuflarda (demir ve demir dışı) düşük ıslatılabilirlik,
- Korunda benzer termal genleşme katsayısı. CA_6 'nın 20-1000°C'de termal genleşme katsayısı $8.0 \times 10^{-6} K^{-1}$ dir. Korund (Al_2O_3) ile benzerdir, bu da iki malzeme arasında termal genleşme uyumsuzluğunu ortadan kaldırır. Bu özellik de alümina ve CA_6 ile istenilen oranda hammadde karışımı hazırlanmasına olanak sağlar (Büchel, Buhr ve Gierish, 2004).

Yoğun kalsiyum heksalüminat (Bonite)'nin özellikleri;

- Yüksek kimyasal saflık,
- Yüksek refrakterlik,
- Yüksek termal şok direnci ve
- Ergimiş alüminyuma yüksek korozyon direnci. (Büchel, Buhr ve Gierish, 2004).

2.4 Hibonit fazının özellikleri

Bonite, kalsiyum heksalüminat esaslı, Almatis firması tarafından üretilen sinter prosesi ile üretilmiş sentetik yoğun bir ticari agregadır. Yaklaşık %90 kalsiyum heksalüminattan (CA_6), korundum ve az miktarda kalsiyum dialüminat (CA_2)'dan oluşmaktadır. Bonite %90 Al_2O_3 , %8,5 CaO ve % 0,9'dan daha az SiO_2 ve az miktarda metalik demir gibi (% 0,02'den az) safsızlıkları içermektedir. 3,0 gr/cm³ bulk yoğunluğa sahiptir. (CA_6 'nın teorik yoğunluğunun yaklaşık %90'ı), düşük görünür poroziteye (%8,5) sahiptir ve %2,7 suyun absorpsiyonuna müsade eder (Büchel, Buhr ve Gierish, 2004).

Tablo 2.2 Bonite'nin verileri ve tabular alümina, spinellerle karşılaştırılması (Büchel, Buhr ve Gierish, 2004).

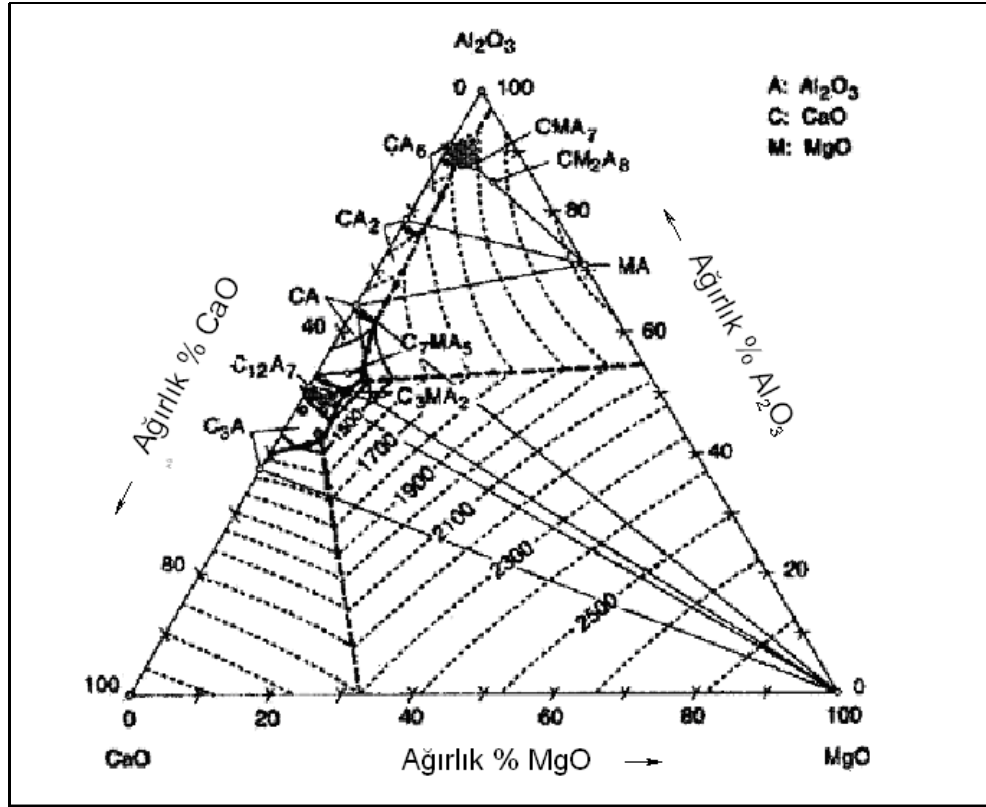
Kimyasal Analiz %	Bonite	Tabular T-	Spinel	Spinel	Spinel
Al_2O_3	90	> 99,4			
MgO			22,5	9,5	33
CaO	8,5		0,24	0,14	0,39
Na_2O			0,09	0,15	0,03
SiO_2	0,9	0,09		0,05	0,09
Fe	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Fiziksel Özellikler					
Bulk Yoğunluk	3,0	> 3,5	> 3,2	> 3,3	> 3,2
Açık Porozite %	8,5	5	2,6	3,0	2,9
Su absorpsiyonu %	2,7	1,5	0,8	0,9	0,9

Burada reaksiyon sıcaklıkları tane boyutunun, toz dağılımının, şekillendirme metodunun fonksiyonu olarak değişiklikler gösterir (Dominguez, Chevalier, Torrecillas ve Gilbert, 2001).

CA₆, peritektik ergime davranışı gösterir. Bu yoğun CA₆ agrega üretimi için önemlidir. Çünkü bu faz kompozisyonuna bağlı olarak homojen hammaddeleri elde edebilmek için ergime prosesini sağlamaktadır. Eğer tamamen ergimiş CA₆ kompozisyonu soğutulursa, yaklaşık 1980°C'de kristallenmeye başlayacak ilk faz korund olur. Daha fazla soğutma ile 1830°C'de denge durumuna ulaşıldığında, bu korund (yaklaşık ağırlıkça % 45) CA₆'yı oluşturmak için kalan likid fazla tamamen tepkimeye girecektir (Şekil 2.9, 2. adım) (Büchel, Buhr ve Gierish, 2004).

Ancak, buna benzer denge koşulları endüstriyel ergitme proseslerinde (örneğin ergimiş alümina agrega üretiminde) elde edilememektedir. Kristalize olmuş korundun sadece çok az bir miktar sıvı ile reaksiyona girerek CA₆'yı oluşturur, fakat geriye kalan CaO'ca zengin sıvı faz kristalleşerek CA₆ (3. adım), CA₂ (4. adım) ya da soğutma esnasında sıcaklık gradyanına bağlı olarak, homojen CA ve C₁₂A₇ (5. adım) fazlarını oluşturur. Ergimiş bloktaki sıcaklık gradyanına bağlı olarak, homojen olmayan CA₆ ürünüyle birlikte çok az miktarda arzu edilen CA₆ elde edilecektir.

Bu nedenle AR78 ve AR90 spinelleri ve tabular alümina için kullanılan yüksek sıcaklık sinterleme prosesi, yoğun CA₆ agregası (Bonite) üretimi için kullanılmaktadır. Sinterleme prosesine bağlı olarak denge durumuna ulaşılması, uygun hammadde beslemesi ve uygun proses koşulları ile elde edilmektedir. Bu proses sonucunda, faz kompozisyonuna bağlı olarak ve belirtilen fiziksel özellikteki homojen ürün elde edilmektedir (Büchel, Buhr ve Gierish, 2004).



Şekil 2.10 Al_2O_3 -CaO-MgO denge diyagramı (Madias ve Genzano, 2000).

Tablo 2.3 Örneklerin farklı sinterleme sıcaklıklarında x-ışını kırınımı ile saptanan fazları (Altun, Emrullahoğlu, Çiçek, Gürel, Yenişen, Akpınar, Önel ve diğer 2007)

$\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{CaCO}_3$	1550 °C 3 saat sinterleme	CA_6 , C_{12}A_7 , CA_2 , A
	1650°C 3 saat sinterleme	CA_6 , C_{12}A_7 , CA_2 , A
	1650°C 5 saat sinterleme	CA_6 , C_{12}A_7 , A
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$	1500°C 2 saat sinterleme	CA_6 , CA_2 , A
	1600°C 2 saat sinterleme	CA_6 , CA_2

Aluminyum hidroksit, alümina ve kalsitin sinterlenerek elde edilen örneklerde CA_6 fazı saptanmıştır. 1550 ve 1650°C’de 3 saat sinterlenen örneklerde hibonit ($CaAl_{12}O_{19}$), korund α -(alfa) Al_2O_3 , mayenit $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$, grossit $CaAl_4O_7$ fazları belirlenmiştir. 1650°C’de 5 saat sinterlenen örneklerde hibonit ($CaAl_{12}O_{19}$), korund ($\alpha-Al_2O_3$) ve mayenit $Ca_{12}(Al_{14}O_{33})$ fazları tesbit edilmiştir. 1650°C’de 7 saat sinterlenen örnekte hibonit ve korund fazları saptanmıştır. Örneklerin x-ışınları difraksiyon sonuçları tablo 2.3’de verilmiştir (Altun, Emrulloğlu, Çiçek, Gürel, Yenişen, Akpınar, Önel ve diğer 2007).

Tablo 2.4 Kalsiyum alüminatların özellikleri (Madias, Genzano, 2000).

Faz	Kristal Yapısı	Yoğunluk (gr/cm ³)	Ergime noktası °C	Sertlik Vickers	Termal Genleşme katsayısı 10 ⁻⁶ °C ⁻¹
CA6	Hegzagonal	3,38	1850	2200	9
CA2	Monoklinik	2,91	1750	1100	
CA	Monoklinik	2,98	1605	930	7
C12A7	Kübik	2,83	1455		8

2.6 Kalsiyum Heksalüminat’ın Mikroyapısı

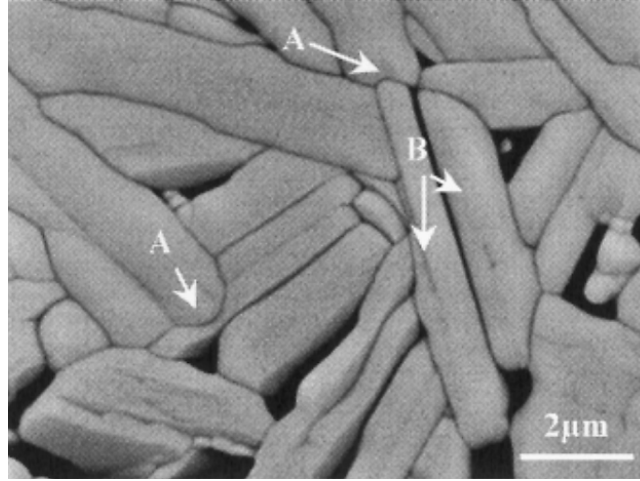
CA_6 , alümina ve kalsiyum karbonat tozlarından hazırlanmıştır. İşlem prosesinin ve pişme sıcaklığının tane morfolojisine yaptığı etkiler üzerine çalışma yapılmıştır. Tane morfolojisi, yeşil yoğunluk, gözenek dağılımı ve aglomerasyonun varlığı arasında önemli bağlantılar olduğu bulunmuştur. Eş eksenli taneler var olduğunda yüksek yeşil (ham) yoğunluk gözlenirken, plakalı tanelerin varlığında ise düşük yeşil (ham) yoğunluk ve geniş porların (gözeneklerin) varlığı gözlenmiştir (Dominguez, Chevalier, Torrecillas ve Gilbert, 2001).

Başlangıç malzemesi olarak kalsiyumca zengin toz olan $CaCO_3$ kullanıldığında, CA_6 taneleri plakalı morfoloji göstermiştir. Fakat başlangıç malzemesi olarak CaO kullanıldığında ise, CA_6 taneleri eşeksenli (equiaxed) morfoloji gelişimini göstermiştir (An, Chan ve Soni, 1996).

CA₆ tanelerinin morfolojisi bazal düzlemleri boyunca tercihli bir büyüme gösterir. CA₆ oluşumunun, Ca²⁺ iyonlarının ve O²⁻ iyonlarının kalsiyumca zengin fazdan alüminyumca zengin faza doğru difüzyonu ile gerçekleştiği düşünülür CA₆'nın reaksiyon sinterlemesiyle elde edildiğinde tanelerin anizotropik davranış göstermesi, reaksiyon öncesinde CA₆ tanelerinin tercihli olarak yönlenmesinden ve tanelerin plakalı şeklinden kaynaklanır (Fantozzi, Dominguez, Chevalier, Torrecillas ve Gilbert, 2001).

Aksine, CA₆ presleme ve sinterleme öncesinde sentezlendiğinde ve öğütüldüğünde, taneler her zaman eş eksenli yapı gösterir. Bazen reaksiyon sinterlemesiyle elde edilen CA₆ da ayrıca eş eksenli morfoloji gösterebilir (Dominguez ve diğer., 2001).

CA₆ oluşum sırasında ve oluşumdan sonra meydana gelen yeni gelişim arasındaki farklılıkları ayırt etmek gerekir. İki proses de sonuç olarak textür gelişimine katkıda bulunmaktadır. CA₆ tanelerinin morfolojisi, CA₆ oluşumu sırasında gelişen serbest yüzeylerle ilgilidir. Çünkü bu tanelerin düzlem boyunca büyümesi diğer tanelerin varlığı ile sınırlanır. Düzlemler diğerlerini etkilediğinde tane büyümesi daha düşük oranda olur ve düz tane sınırları eğrilir. Bu yüzden reaksiyon sinterlemesiyle elde edilen CA₆ eş eksenli morfolojiyi gösterir. CA₆ oluşumundan sonra, tane büyümesine başlıca etki eden faktör; komşu plakalı tanelerinin tane sınırlarına yerleşirken kaynakarak paralel bir düzlem oluşturmalarıdır. Bu yüzden pişme sıcaklığı arttıkça plakalı taneler daha eş eksenli duruma gelirler. Taneler eş eksenli duruma geldiğinde, basal paralel düzlemler tanelerin miktarı düşük olur, bu yüzden pişirim sıcaklığındaki artış tane granulometresini çok fazla etkilemez. Şekil 2.11 iki mekanizmayı da örneklemektedir (Fantozzi ve diğer., 2001).



Şekil 2.11 Tanelerin etkileşimi ve düzlemlerin kaynaması
(Fantozzi ve diğer., 2001).

Son zamanlarda, yapıları plakalı morfoloji gösteren seramiklere ilgi duyulmaktadır. Uzamış taneler çatlağın ardından bağlanmada rol oynayarak mekaniksel davranışları iyileştirir. Magnetoplumbiteler bu tarzda morfolojiyi gösterirler. Oluşan bu morfolojiden dolayı, hem alümina ile kimyasal uyumluluğu hem de mekaniksel ve termal genleşme özelliklerinden özelliklerinden dolayı CA_6 alümina kompozitlerinde sağlamlaştırıcı malzeme olarak seçilmiştir (Dominguez ve diğer., 2001).

Aglomerasyonların varlığı şu sebeplerle mikroyapıyı etkiler;

- $CaCO_3$ ve Al_2O_3 arasındaki temas yüzeylerinin uzamasındaki farklılıklardan kaynaklanan sebep; CA_6 taneleri temas yüzeylerinde oluşmaya başlar, aglomerasyonların varlığı temas yüzeylerini azaltır ve sonuç olarak birim hacim başına düşen oluşan tane sayısı azalır.
- Porozitedeki farklılıktan veya taneler arasındaki serbest yüzeyden dolayı; aglomerasyon yapıda düşük ham yoğunluk oluşturma eğilimindedir. Eğer yeterli miktarda alan yoksa tanelerin büyümesi malzemedeki diğer tanelerin varlığıyla engellenir.

Reaksiyon hızındaki farklılıklardan dolayı; bu reaksiyon sıcaklığını etkileyebilir ve bu yüzden geçici sıvı fazın görülmesine neden olur (Dominguez ve diğer., 2001).

CA₆, ağırlıkça %85,9 alümina ve %14,1 kalsiyum karbonat tozlarının karışımının reaksiyon sinterlemesiyle elde edilmiştir. Farklı aglomerasyon dereceleri elde etmek için farklı şekillendirme metodları uygulanmıştır. Deiyonize su içinde alümina ve kalsiyum karbonat tozlarının 5 saat mekanik karıştırıcıyla veya 3 mm'lik zirkonya bilya kullanılarak atritör değirmende ½ saat öğütülmesiyle iki farklı sulu çamur hazırlanmıştır. İki sulu çamur 63 µm altına elenmiş ve kurutulmuştur. Kurutulmuş tozlar 200 MPa'da soğuk izostatik preslenmiş ve bu şekilde SP (stir-çalkalama+pres) ve AP (attrition+pres) numuneleri elde edilmiştir. Üçüncü numune ise AC (attrition+slip casting) attritasyon değirmende öğütülmüş ve slip dökümle şekillendirilmiştir. Ham numuneler 1650 ve 1750°C'de 5 saat pişirilmiştir. Farklı proseslerle farklı alümina ve kalsiyum karbonat dağılımlı malzemeler üretilmiştir. Örneğin mekanik stirring(çalkalama) yoluyla üretilen tozlar iyi bir dağılım göstermemiştir. Diğer yandan atritör değirmen (aşındırma) ile öğütmede iyi dağılım gösteren tozlar oluşmuş ve aglomerasyonu önemli ölçüde azaltmıştır (Dominguez ve diğer., 2001).

Farklı yoğunluktaki ve mikroyapıdaki numuneler farklı proseslerle hazırlanmıştır. Bunlar Tablo 2.5 ve Şekil 2.12'de gösterilmiştir (Fantozzi ve diğer., 2001).

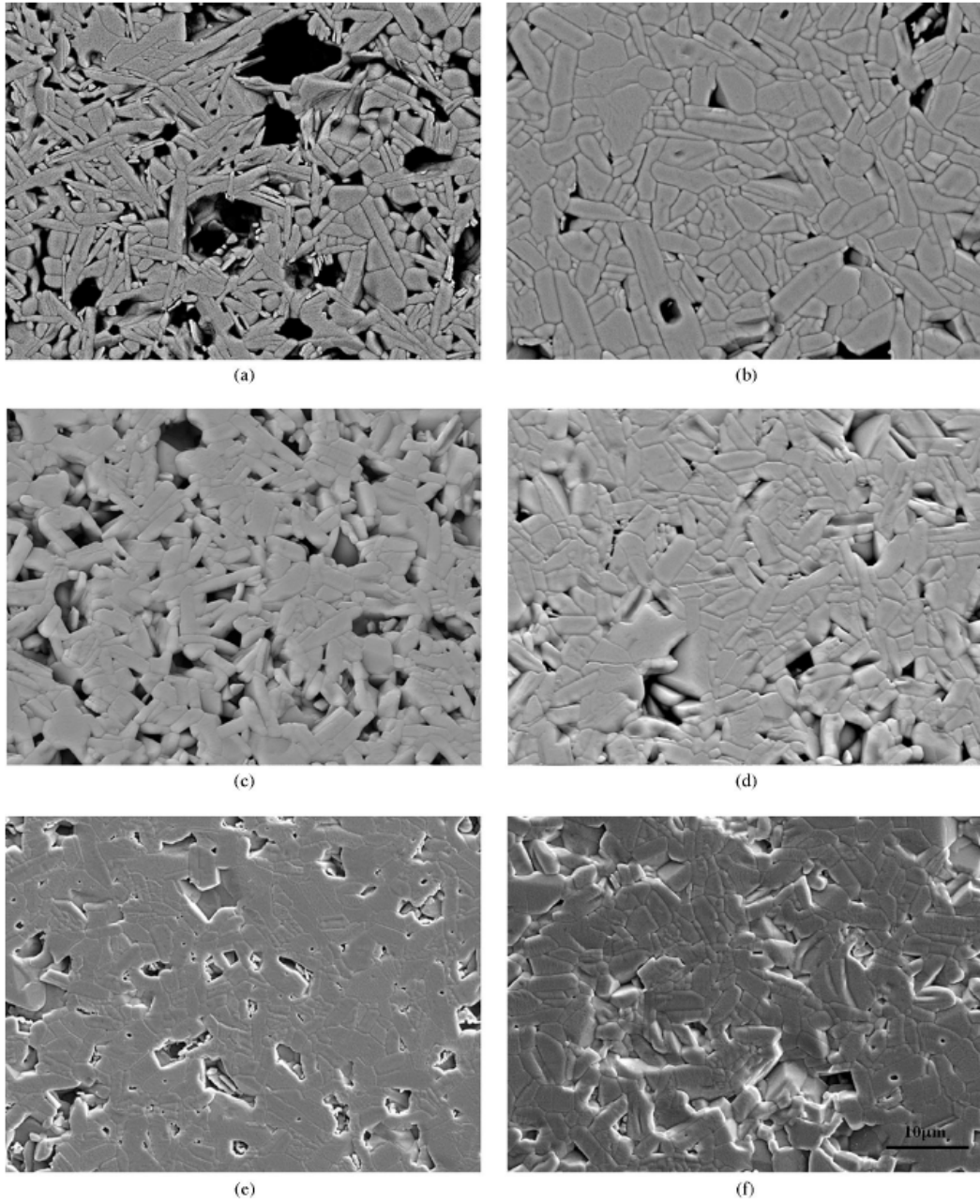
Tablo 2.5 Farklı proseslerle ve sıcaklıkta üretilen numunelerin bulk yoğunluğu ve tane boyutu (Dominguez ve diğer., 2001).

	Karıştırma metodu	Şekillendirme metodu	Sinterleme Sıcaklığı	Bulk yoğunluk	Açık porozite	Aspect oranı (uzunluk/ genişlik)
SP	Çalkalama	Soğuk izostatik pres	1650	73,5	18,1	4,3
			1750	86,2	2,8	2,9
AC	Atritör değirmen	Slip döküm	1650	76,5	15,6	2,6
			1750	94,6	0,1	2,6
AP	Atritör değirmen	Soğuk izostatik pres	1650	89,3	0,6	2,7
			1750	96,4	0,1	2,2

Mekanik stirring (çalkalama) karıştırıcı ile öğütülen SP numuneleri atritör değirmende öğütülen AC ve AP numunelerine göre daha düşük yoğunluklar gösterir. Sinterleme sıcaklığının fonksiyonu olan yoğunluk gelişimi proses metoduna bağlıdır. Porozite dağılımındaki farklılıklardan dolayı, atritör değirmende öğütülmüş ve slip döküm ile üretilmiş AC numunesinde pişme sıcaklığıyla yoğunluktaki artış diğer malzemelerden daha fazladır. Düşük yoğunluktaki numunelerde (SP), gözenekler geniş boyut dağılımına sahiptir ve gözenek boyutu 50 μ m'a kadar ulaşır. Büyük gözenekler %12,8'lik porozite sağlayarak mikroyapı içinde kalırken (tablo 2.5'e bakınız) küçük gözenekler azalır ve buna bağlı olarak pişme sıcaklığıyla yoğunlukta artış meydana gelir. AC ve AP numunelerinde porlar açıkça küçülür ve daha homojen bir dağılım gösterir. Geniş porların olmamasından dolayı porozite 1750°C'de pişirmeden sonra % 5.4'e düşer. Bu da AC numunesinin SP numunesine göre daha iyi sinterlenebilirlik göstermesinden kaynaklanır (Dominguez ve diğer., 2001).

Düşük yoğunluktaki numunelerin (SP) porlarının geniş bir boyut dağılımı gösterdiği görülmüştür. Densifikasyon prosesi sırasında, küçük porlar küçülme ve yok olma eğilimi gösterirken, geniş porlar büyüme eğilimindedir. SP malzemelerinde sinterleme sıcaklığındaki artışla yoğunlukta az bir yükselme, büyük porların mikroyapı içinde kalarak küçük porların küçülmesinden kaynaklanır (Fantozzi ve diğer., 2001).

Şekil 2.12'de görüldüğü gibi yalnızca mekanik çalkalama metoduyla karıştırılan numuneler büyük boyutlu aglomerasyon göstermektedir ve plakalı yapıya sahiptirler. 1650°C'de pişirilmiş SP numunesinin taneleri düz sınırlara ve plakalı yapı göstererek yüksek aspect oranına sahiptir. AC ve AP taneleri daha düzensiz tane sınırlarına sahiptir ve eş eksenli morfoloji göstererek düşük aspect oranı gösterir (Dominguez ve diğer., 2001).

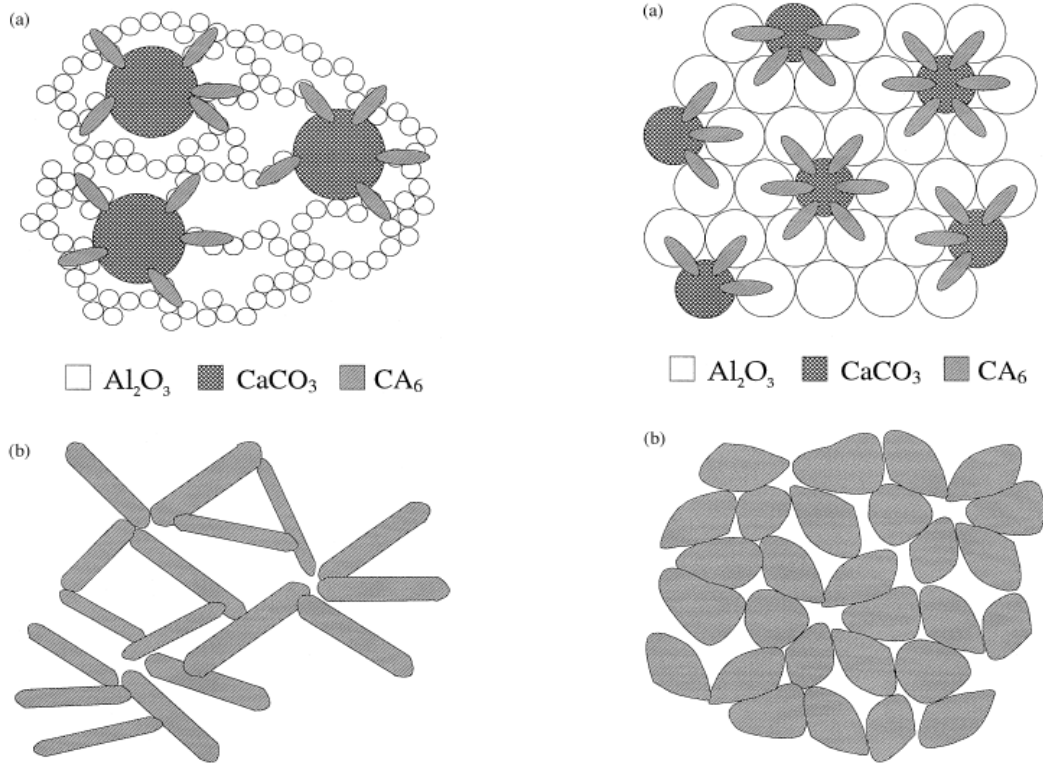


Şekil 2.12 1650°C’de pişmiş (a) SP, (c) AC,(e) AP numunelerini, 1750°C’de pişirilen (b) SP, (d) AC ve (f) AP numunelerinin SEM’deki mikroyapı görüntüleri (Dominguez ve diğer., 2001).

1650°C’de pişmiş tüm numuneler aynı tane genişliğine, boyutuna ve aspect oranına sahiptirler. 1750°C’de pişmiş malzemelerde tane boyutu ne kadar geniş olursa, yoğunluk da o kadar düşer. Tablo 2.5’de görüldüğü gibi sinterleme sıcaklığı 1650°C’den 1750°C’ye çıkarıldığında atritör değirmende öğütülmüş malzemelerin

tane boyutunda bir değişim olmamıştır. Bununla birlikte, stirring metoduyla öğütölmüş numunelerde, sıcaklık artışıyla daha eş eksenli mikroyapı gösteren tane büyümesi meydana gelmiştir (Dominguez ve diğer., 2001).

Aglomerasyon sonucunda oluşan, plakalı yapıdaki taneler yalnızca düşük yoğunlukta ve geniş gözenekli numunelerde meydana gelir. Bunun yanında, önemli tane kabalaşması meydana gelmeksizin eş eksenli CA_6 malzemelerinin densifikasyonu çok yüksek sıcaklıklarda mümkündür. Bu sonuçlar numunelerin reaksiyon mekanizmasıyla açıklanabilir. Bu oluşum mekanizması, alümina ve kalsiyum karbonat tozlarından meydana gelen CA_6 tanelerinin büyümesi Şekil 2.13’de solda şematik olarak gösterilmiştir. Şekil 2.13’de solda aglomerasyon gösteren taneleri, Şekil 2.13’de sağda ise iyi disperse olmuş taneleri göstermektedir.

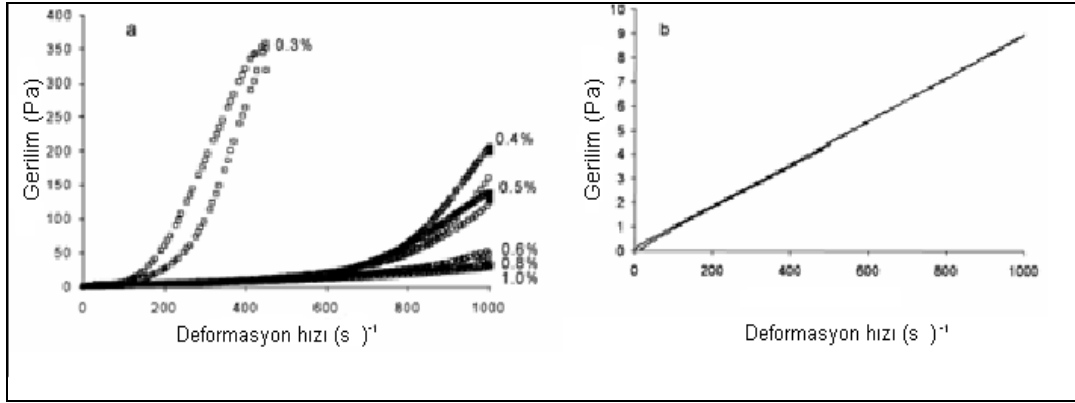


Şekil 2.13 Hammaddeler aglomerasyona uğradığında reaksiyon sinterlemesiyle elde edilen CA_6 tanelerinin textür gelişiminin şematik olarak görüntüsü (solda), hammaddeler iyi disperse olduğunda reaksiyon sinterlemesiyle elde edilen CA_6 tanelerinin textür gelişiminin şematik olarak görüntüsü (sağda) (Dominguez ve diğer., 2001).

Hammaddeler arasındaki reaksiyondan kalsiyum dialüminat oluşumundan sonra, kalsiyum dialüminat-alümina ara yüzeylerinde hibonit çekirdeği meydana gelir. Aglomerasyon alümina ve kalsiyum karbonat taneleri arasındaki temas yüzeylerini azaltır ve bu yüzden alümina ve kalsiyum dialüminat arasında birim hacim başına düşen oluşan CA_6 çekirdeklerinin sayısı da azalır. Reaksiyon devam ederken, hibonit taneleri bazal düzlemleri boyunca büyür ve bu düzlemler reaksiyon yüzeyine dikey olarak yönelir. Bu büyüme plakalı taneler birbirini etkileyene kadar devam eder. Birim hacim başına düşen tane sayısı düştüğünde, numune porozitesi ve porların boyutları artar (Şekil 2.13 solda bakınız), hibonit taneleri yüksek aspect oranı ile gelişmek için yeterli miktarda alana sahip olurlar. Diğer taraftan, hammaddeler iyi disperse olduğunda, numuneler daha yüksek yoğunlukta ve küçük porlara sahip olurlar (Şekil 2.13 sağda bakınız) (Dominguez ve diğer., 2001).

2.7 Alümina Matris içinde CA_6 fazının varlığı ve mikroyapıya etkisi

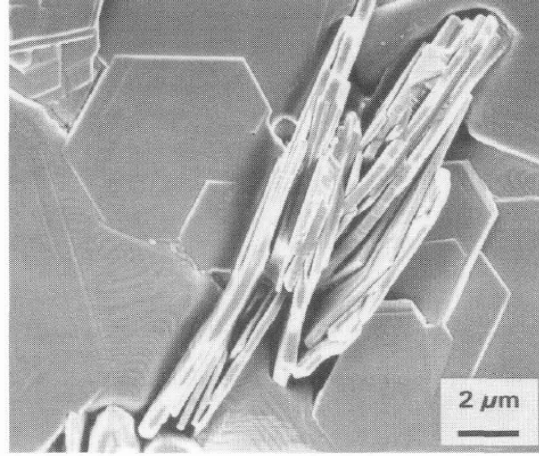
Kalsiyum heksalüminat, alümina ve kalsiyum karbonat (% 99 saflıkta) tozlarının yüksek sıcaklıktaki reaksiyonu ile elde edilmiştir. Stakiyometrik konsantrasyonlar 4 saat isopropanol ve alümina bilyalar ile attritör değirmende öğütülmüştür. Tamamen homojenizasyon sağlandıktan sonra kurutulmuş ve daha sonra da 60µm altına elenmiştir. Kurutulmuş karışım 200 MPa'da izostatik preslenmiş ve daha sonra 1600°C'de 3 saat ve 1650°C'de 3 ve 4 saat kalsine edilmiştir. Daha sonra CA_6 kompaktları ezilerek, attritör değirmende alümina bilyalar ile isopropanol içinde öğütülmüştür. CA_6 için 3,69 gr/cm³, alümina için 3,88 gr/cm³'tür. Al_2O_3 ve CA_6 slip çamurları ağırlıkça %70 katı oranında(hacimce %38-39), deiyonize su içinde ve farklı konsantrasyonlarda deflokulantlar ile (Dolapix CE64, Zschimmer) hazırlanmıştır ve slip için dispersiyon şartları ölçülmüştür. Önce su içinde yeterli miktarda dispersant çözülüş, CA_6 tozu eklenerek homojenlik sağlanmıştır. Daha sonra da Al_2O_3 tozu eklenmiştir. Bu karışım bilyalı değirmende karıştırılmıştır. Reolojik davranışı rheometer ile 25°C sabit sıcaklıkta ölçülmüştür (Sanchez-Herenica, Moreno ve Baudin, 2000).



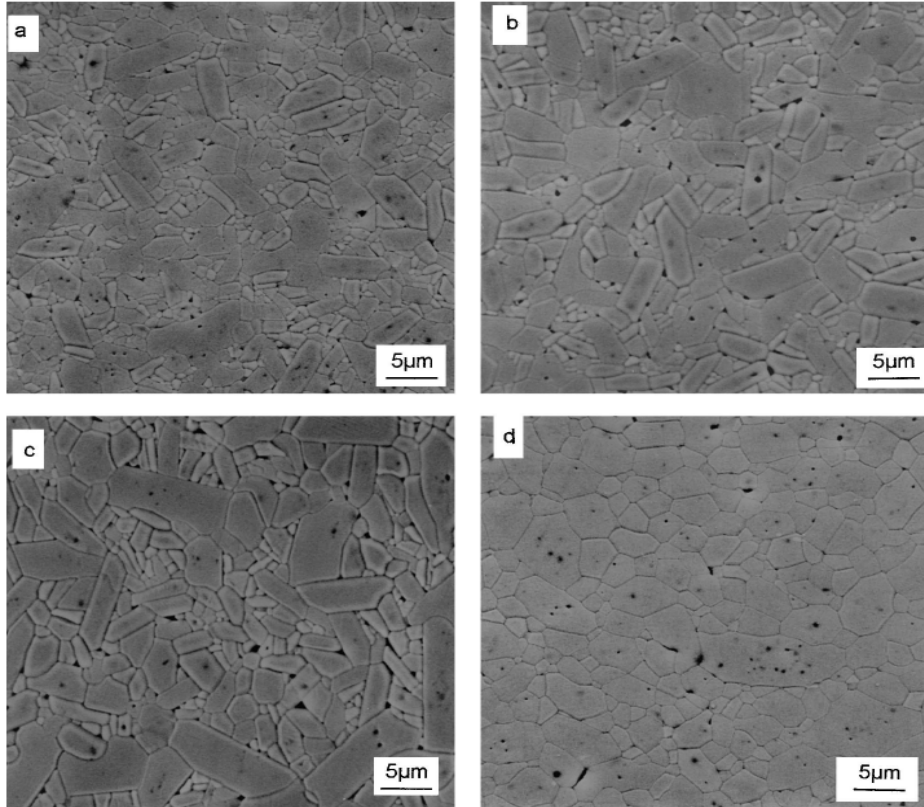
Şekil 2.14 Sliplerin akış eğrileri: (a) Dispersant konsantrasyonuna bağlı olarak CA6'nın akış eğrileri; (b) alümina+ hacimce %10 CA6 + ağırlıkça %0.6 dispersant (Sanchez-Herenica, Moreno ve Baudin, 2000).

Ağırlıkça %70 katı oranında hazırlanan sliplere ağırlıkça % 0,2-1 arasında deflokulant ilavesi yapılmıştır. Şekil 2.14 (a) CA6 slip çamurunun akış eğrilerini göstermektedir. En yüksek share rate'de dilatant davranış göstermiştir. Ağırlıkça % 0,7 oranında dispersant ilavesiyle dilatant özelliğinde önemli bir düşüş gözlenmiştir. Ağırlıkça % 0,8 oranında ve katkı ile viskozite azalmıştır ve daha fazla ilave ile önemli bir azalma meydana gelmemiştir. Alümina için ağırlıkça % 0,6 deflokulant ilavesi ile iyi dağılım gösteren slip elde edilmiştir ve konsantrasyondaki farklılıkla çok fazla değişimin olmadığı görülmüştür. Slip çok düşük viskozitesiyle (< 10 MPas) neredeyse Newton davranış göstermiştir. Alümina slip çamuru için optimum dispersant miktarı CA6'nın optimum dispersant miktarı ile aynı orandadır. Fakat grafikte belirtildiği gibi tozların karakteristik özelliklerindeki farklılıklardan dolayı (shape; biçim, spesifik yüzey alanı) dispersantlar tercihi olarak adsorbe olur. Dispersantın (ağırlıkça % 0,6) CA6 tanelerinin yüzeylerini tamamen kaplamasını sağlamak için slip çamuru iki adımda hazırlanmıştır. İlk olarak yeterli miktarda deflokulant içeren suya CA6 tozu eklenmiş daha sonra alümina eklenmiştir ve bilyalı milde homojenize edilmiştir. Figür 2.14(b) alümina+ hacimce %10 CA6 + ağırlıkça %0,6 dispersant slipinin akış eğrisini göstermektedir. İyi disperse olmuş bu slipin dökümü yapılarak ham bünyeler elde edilmiştir ve 48 saat havada kurumaya bırakılmıştır. Daha sonra 1500-1600°C aralığında 2 saat sinterlenmiştir (5°C/dk

ısıtma ve soğutma hızı ile). Slip dökülmüş numunelerin ham yoğunlukları 2.61 gr/cm^3 'tür (Sanchez-Herenica, Moreno ve Baudin, 2000).



Şekil 2.15 Slip dökümle elde edilen CA_6 plakalı formu Al_2O_3 matrisi içindeki SEM görüntüsü (Belmonte ve diğer.,1993).



Şekil 2.16 (a) 1500°C; (b) 1550°C; (c) 1600°C’de sinterlenmiş alümina- CA_6 kompozitlerinin, (d) 1650°C 1 saat sinterlenmiş monofazlı alümina malzemesinin SEM görüntüsü (Sanchez-Herenica, Moreno ve Baudin, 2000).

Bu üç malzeme de aynı mikroyapıyı göstermektedir. Eş boyutlu ve küçük CA₆ taneleri (<2µm), daha geniş tabular taneleri barındıran alümina matris içinde yerleşmiştir. Mikroyapı gelişimi üzerinde sinterleme sıcaklığının önemli etkisi vardır. En önemlisi, alümina tanelerinin boyutu ve biçimi ile ilgilidir (Sanchez-Herenica, Moreno ve Baudin, 2000).

Tablo 2.6 Üç farklı sıcaklıkta sinterlenmiş kompozit numunelerin ortalama tane boyut dağılımı, biçim faktörü.

Sinterleme sıcaklığı	Ortalama tane boyutu µm	CA ₆ tane boyut aralığı µm	Tabular alümina tanelerinin boyutu µm	Tabular alümina tanelerinin biçim faktörü
1500	3,3 +/- 0,3	0,8-2	3-8	2,0 +/- 0,2
1550	3,4 +/- 0,3	1-2	3-10	3 +/- 0,3
1600	5 +/- 0,3	1-2,5	5-10	1,2 +/- 0,1

Düşük sıcaklıklarda (1500-1550°C) işlem görmüş numunelerde, ortalama alümina tane boyutu (D=3,3-3,4µm) ile en küçük tane boyutu (D=0,8-2 µm) arasında büyük fark vardır. Fakat 1600°C’de (şekil 2.16(c)) işlem görmüş numunede iki parametrede (D=5 µm, D=1-3 µm) açıkça bir artış görülmektedir. 1500°C-1550°C’de alümina tanelerinin tabular büyümesi söz konusu iken (biçim faktörü=2-3), 1600°C’de aspect (biçim) faktörü (1-2) daha düşüktür ve içeride boşluk kalmakta, aşırı tane büyümesi meydana gelmektedir (şekil 2.16-c). Monolitik alüminanın taneleri genellikle eş boyutludur (şekil 2.16-d) ve ortalama tane boyutu 1600°C’de 5 µm ölçülmüştür (Sanchez-Herenica, Moreno ve Baudin, 2000).

Seramiklerde faset tanelerin gelişimi genellikle ıslatıcı bir fazın varlığıyla ilgilidir, bu da anizotropik büyümeden kaynaklanan yavaş büyüme hızına yol açar. Fakat burada çalışılan yüksek sıcaklıkta, malzemelerin sinterleme sıcaklıklarında likid faz oluşumu beklenmemektedir. Çünkü çift fazlı alümina-CA₆ kompozitlerinde 1800°C'nin üstüne çıkılmadan böyle bir sıvı faz oluşumu söz konusu olamaz (Sanchez-Herenica, Moreno ve Baudin, 2000).

2.8 Kalsiyum Heksalüminat'ın Mekaniksel, Fiziksel ve Termal Özellikleri

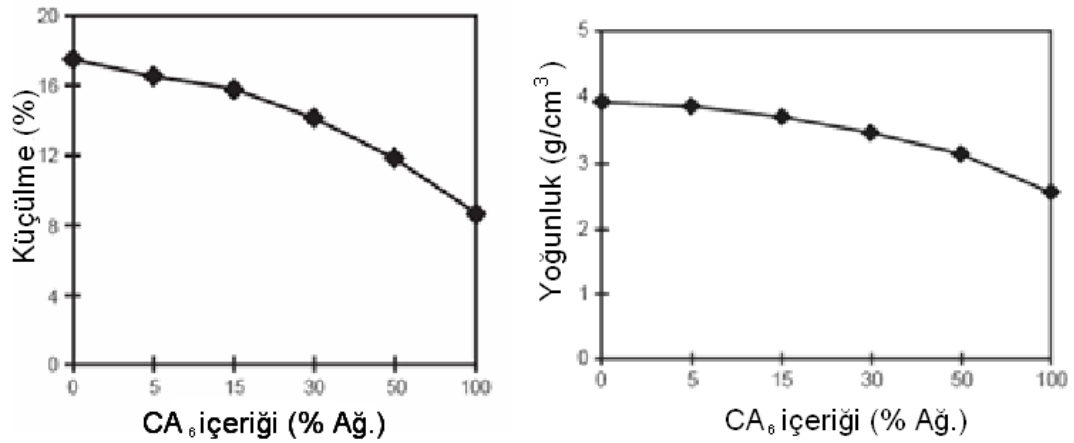
2.8.1 Alümina Matris İçinde CA₆ Fazının Varlığının Fiziksel Özelliklere Etkisi

Tablo 2.7 Alümina ve alümina/CA₆ kompoziti için sinterleme sonrası infiltrasyona bağlı olarak küçülme, yoğunluk, porozite ve kütledeki karşılaştırılabilir değerler görülmektedir (Asmi ve Low, 2008).

Numune	Δm %	Yoğunluk (p) gr/cm ³	Porozite (P) %	Küçülme (Sv) %
Alümina numunesi	- 0,8	3,92	1,7	45,3
Alümina/CA ₆ kompoziti	8,7	3,86	3,6	38,2

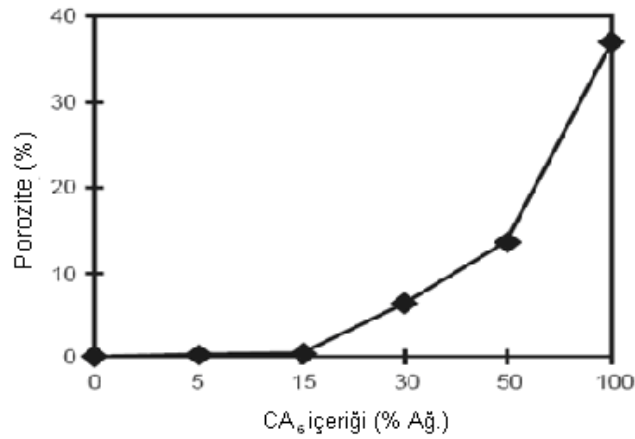
Δm (%); sinterleme ve infiltrasyon sonrasında kompozit bünyede ve alüminada meydana gelen ağırlık artışını gösterir. Daha önceki araştırmalarda kristolografik yoğunluk değerleri, CA₆ için 3,786 gr/cm³, α - Al₂O₃ için 3,986 gr/cm³ bulunmuştur. Tabloda görüldüğü gibi sinterlenmiş alümina ve kompozit malzemeleri için bulunan değerler 3,92 gr/cm³ ve 3,86 gr/cm³'tür. Bu da teorik yoğunluğun % 98,3'ü ve % 97,5'idir. Buna göre iki numune de iyi sinterlenmiş ve neredeyse tam yoğunluğa

ulaşılmıştır. Kompozit malzemenin alüminaya göre daha düşük yoğunluğunun olması densifikasyon prosesini engelleyen CA_6 fazının varlığıyla açıklanabilir. Porozite sonuçları, kompozit malzemenin alüminaya göre daha poroz olduğunu gösterir. $1650^\circ C$ 'de 2 saat sinterlemeden sonra meydana gelen hacim küçülmesi kompozit malzeme için (graded alümina/ CA_6) % 38, alümina (control) numunesi için % 45,3'tür (Asmi ve Low, 2008)



Şekil 2.17 Alümina- CA_6 kompozitinin küçülme davranışı (solda) ve yoğunluk değişimi (sağda)

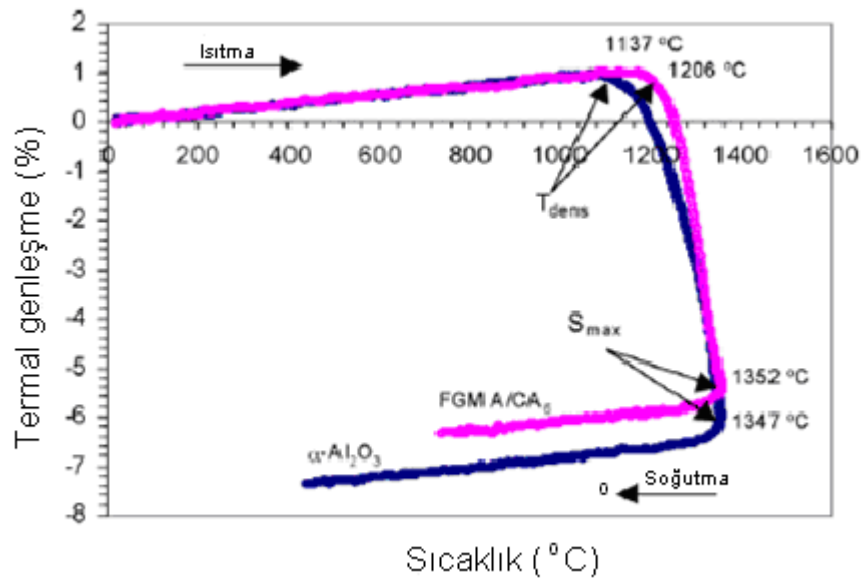
(Low ve Asmi, 1998).



Şekil 2.18 Sinterlenmiş alümina- CA_6 kompozitinin CA_6 içeriği ile porozite değişimi (Low ve Asmi, 1998).

Şekil 2.17’de görüldüğü gibi CA_6 içeriği arttıkça, numunelerin % küçülmesi azalmaktadır. Alümina- CA_6 kompozit malzemesinde CA_6 miktarı arttıkça porozite değerleri hızlı bir şekilde artmaktadır ve ağırlıkça % 50 ve % 100 CA_6 içeriği ile sırasıyla, % 14, % 37 porozite değerlerine ulaşmıştır. Ürünlerin bulk yoğunluğu da aynı eğilimi göstermiş ve CA_6 içeriği arttıkça daha zayıf densifikasyon görülmüş ve sonuç olarak bulk yoğunlukta azalma meydana gelmiştir (Low ve Asmi, 1998).

2.8.2 CA_6 ’nın Termal Genleşme ve Pişme Küçülmesi Davranışı



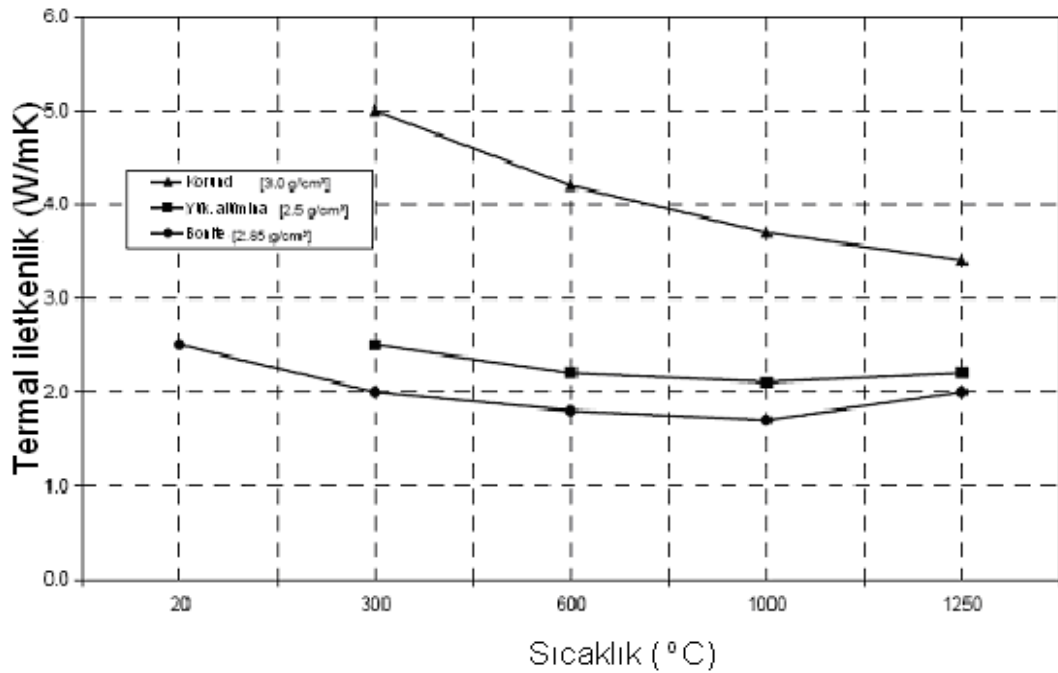
Şekil 2.19 A/ CA_6 kompozitinin ve alüminanın 20-1500°C sıcaklıkları arasında termal genleşme ve küçülme davranışlarını göstermektedir. T_{dens} densifikasyon başlangıç sıcaklığını, S_{max} maksimum küçülmeyi gösterir (Low ve Asmi, 1998).

Alümina için densifikasyon (yoğunlaşma) başlangıç sıcaklığı yaklaşık 1137°C, A/ CA_6 kompozit malzeme için 1206°C’dir. A/ CA_6 için maksimum küçülme sıcaklığı 1347°C’den daha yüksektir. Bu sonuç kompozit malzemede CA_6 oluşumunun sinterleme ve densifikasyon prosesini engellediğini gösterir. Ortalama termal genleşme katsayısı A/ CA_6 kompozit malzeme için $9.11 \times 10^{-6} C^{-1}$, alümina için $8.63 \times 10^{-6} C^{-1}$ ’dir (Low ve Asmi, 1998).

CA₆ alümina ile termodinamik açıdan uyumlu ve ortalama aynı termal genleşme katsayısına sahiptir ($\sim 8.5 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$). Fakat termal genleşme davranışı yüksek oranda anizotropiktir ($\alpha_a=7.3 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, $\alpha_c=11.8 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$). Bu yüzden alümina ile CA₆ partikülleri arasında termal genleşme uyumsuzluğu beklenebilir (Sanchez-Herenica, Moreno ve Baudin, 2000).

2.8.3 CA₆ fazının Termal iletkenliğe Etkisi

Genellikle alüminanın CA₆'dan daha iyi termal şok direnci vardır. Bunun başlıca nedeni, CA₆'nın termal iletkenliğinin düşük olmasıdır; oda sıcaklığında alüminadan 6-8 kat daha düşüktür. Gözenekli, düşük termal iletkenliği veya yüksek çatlak büyüme direnci istenen uygulamalarda bu malzemeyi kullanmak alüminadan daha uygun olacaktır. Monolitik CA₆, filtreler, termal izolasyon ve izolasyon fiber gibi alanlarda kullanılabilir (Fantozzi, Dominguez, Chevalier, Torrecillas ve Gilbert, 2001).



Şekil 2.20 Bonite'nin (CA₆ esaslı malzeme) ve diğer alümina dökülebilir refrakterlerin termal iletkenliği (Büchel, Buhr ve Gierish, 2004).

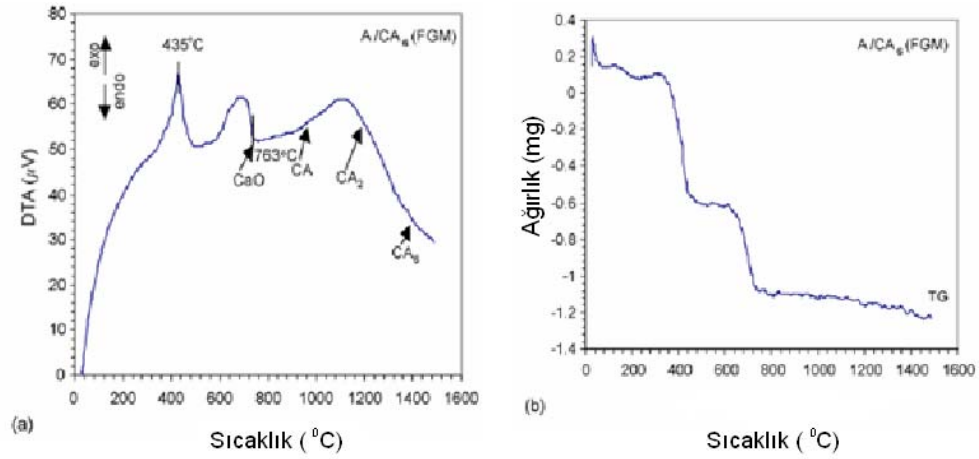
3,0 gr/cm³ bulk yoğunluktaki korund bazlı dökülebilir refrakterle karşılaştırıldığında Bonite'nin termal iletkenliğinin çok daha düşük olduğu görülmüştür. 2,5 gr/cm³ yoğunlukta alüminalı malzemelerle karşılaştırıldığında ise, daha yüksek bulk yoğunluğa sahip olmasına rağmen (2,85 gr/cm³) Bonite'nin daha düşük termal iletkenliğe sahip olduğu görülmüştür (Büchel, Buhr, Gierish, 2004).

1000°C'de Bonite'nin (yoğunluğu 2,85 gr/cm³) termal iletkenliği yalnızca 1,7 W/mk'dır. Bu düşük termal iletkenlik yüksek aşınma direnci ile sonuçlanır (Gmb, Büchel, Buhr ve Gierish, 2004).

Bonite'nin düşük termal iletkenliğinin olması, aşınma direnci ve izolasyon davranışı arzu edilen uygulamalarda kullanımı için Bonite'ye ilgi duyulmasına sebep olmuştur. Örneğin çelik kepçelerin kalıcı astarlarında ve alüminyum ergitme fırınlarının astarlarında kullanımı için ilgi duyulmuştur. Bonite dökülebilir malzemeleri ya da tuğlaları aşınma direnci sağlar ve izolasyon astarlarının kalınlığını düşürebilir (Gmb, Büchel, Buhr ve Gierish, 2004).

2.8.4 Kalsiyum Heksalüminat'ın Diferansiyel Termal ve Gravimetrik Analizleri (DTA-TGA)

Şekil 2.21, A/CA₆ kompozit malzeme için 20-1500°C sıcaklıkları arasında eş zamanlı DTA ve TGA sonuçlarını göstermektedir. Absorbe edilen suyun uzaklaşmasıyla, artakalan hidroksil gruplarıyla ve organik malzemelerle ve kalsiyum asetatın ayrışmasıyla ~435°C'de egzotermik pik görülmektedir. TGA eğrilerinde önemli ağırlık kayıpları ile ilgili olarak ~763°C'de endotermik pik görülmektedir (Şekil 2.21b). Bu da kalsiyum karbonatın kalsiyum okside ayrışmasını belirtir. Enteresan bir şekilde, yaklaşık 1350°C'de CA₆ fazının oluşumundan dolayı ekzotermik ve endotermik pikler oluşmamıştır. Bu da şu sonucu göstermiştir ki, kalsiyum alüminat fazlarının (CA, CA₂ ve CA₆) oluşum hızı çok yavaştır ve kalsiyum alüminatın büyümesi kontrollü difüzyonla ve zamana bağlı olarak gerçekleşmektedir.



Şekil 2.21 Alümina/CA₆ kompozit numunesi için 20-1000°C arasında a) DTA ve b) TGA eğrileri görülmektedir (Asmi ve Low, 2008).

2.8.5 Kalsiyum Heksalüminat'ın Mekaniksel Davranışı

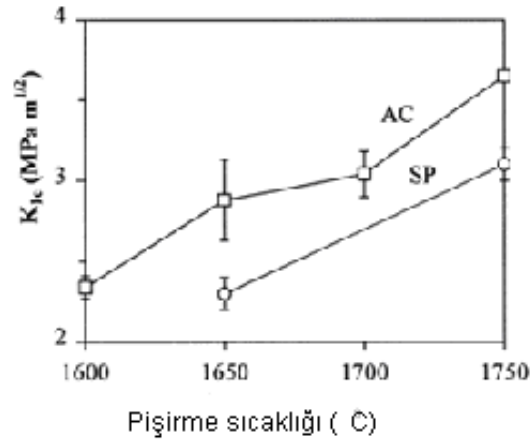
Alümina yüksek sertliği, korozyon direnci, oksidasyon direnci ve kimyasal kararlılığından dolayı seramik oksit endüstri malzemelerinde geniş uygulama alanı bulur. Fakat düşük kırılma tokluğu ve düşük termal direncinden dolayı yapısal seramiklerde sınırlı bir uygulaması vardır. Mekanik özellikleri iyileştirmek için fiber ve plakalı yapılar alümina matrisle dağılarak alüminanın çatlak kusurlarını ve tane bağlanma mekanizmalarını iyileştirir. Bu bakış açısıyla, plakalı tane yapısı gösteren mikro yapılara sahip seramiklerin tokluğu yüksektir. Bu plakalı yapının varlığı, kırılma direncini arttırarak çatlak oluşumundan sonra bağlanma mekanizmasında rol oynar. Bu çalışmaları silikon nitrid (Si₃N₄), silikon karbid (SiC) ve son zamanlarda alümina seramikleri kanıtlamıştır. Matris içinde uzamış tanelerin büyümesi kırılma tokluğunu geliştirmiştir. Katkılı silikon nitrid seramiklerinde, α - Si₃N₄ matrisi içinde uzamış β - Si₃N₄ tanelerinin çekirdekleri 1 GPa'dan büyük mukavemet değerlerine ve 10,0 MPa m^{1/2} den büyük tokluk değerlerine sebep olabilir. Benzer gelişmeler katkı alümina seramiklerinde görülmüştür. CaO katkısıyla, uzamış tane yapısı gösteren kalsiyum heksalüminata dönüşmüş ve alümina matris içinde CA₆ tanelerinin bulunması kırılma tokluğunu arttırmıştır (Asmi, Low, 2008).

Tablo 2.8 Farklı içerikli alümina-CA₆ kompozitindeki Vickers Sertliğindeki ve kırılma tokluğu değerlerindeki değişim (Low ve Asmi, 1998).

Numune	Alümina ağı.%	CA ₆ ağı.%	Sertlik GPa	Kırılma tokluğu MPa
CA0	100	0	16,4	3,9
CA5	95	5	15,0	7,1
CA15	85	15	11,3	6,4
CA30	70	30	9,5	5,5
CA50	50	50	4,4	-
CA100	0	100	1,4	-

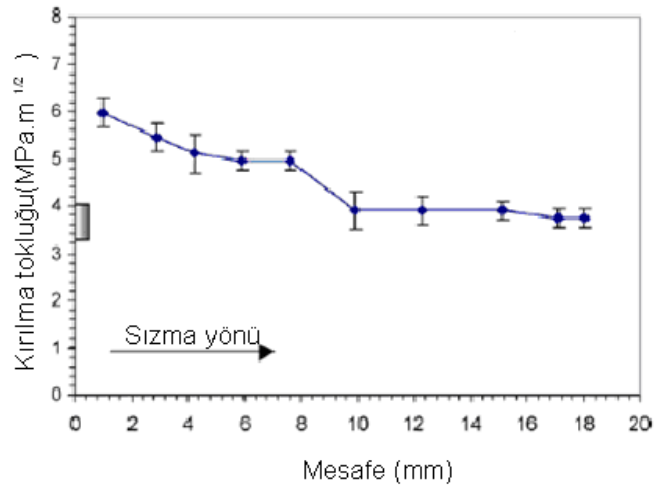
Yapılan çalışmalarda, CA₆ oda sıcaklığında şu eğme mukavemeti ve tokluk değerlerini göstermiştir; basınçsız sinterlemede 159-289 MPa ve 3,2-4,5 MPa $\sqrt{m}$, sıcak preslenmiş malzeme için 593-612 MPa ve 3,0-3,4 MPa $\sqrt{m}$ 'dir (Fantozzi, Dominguez, Chevalier, Torrecillas ve Gilbert, 2001).

Aynı tane boyutunda alümina ile karşılaştırıldığında, kompozit malzemeye (alümina-CA₆) çatlak oluşmadan daha fazla yük uygulanabilir. Kompozit malzemede alüminaya göre daha yüksek tokluk değerleri elde edilmiştir (Sanchez-Herenica, Moreno ve Baudin, 2000).



Şekil 2.22 Tokluğun sinterleme sıcaklığı ile değişimi
(Fantozzi ve diğer., 2001).

Şekil 2.22, tokluğun (K_{IC}), piştirme sıcaklığının fonksiyonu olarak değişimini göstermektedir. Piştirme sıcaklığındaki artışla malzemenin porozitesi düşmüş ve buna bağlı olarak K_{IC} değeri artmıştır. SP malzemesi, AC'den daha düşük tokluk değerleri göstermektedir. Bu da malzemenin bağlanma mekanizmasının zayıf olmasından veya düşük yoğunluğundan kaynaklanmaktadır (Fantozzi ve diğer., 2001).

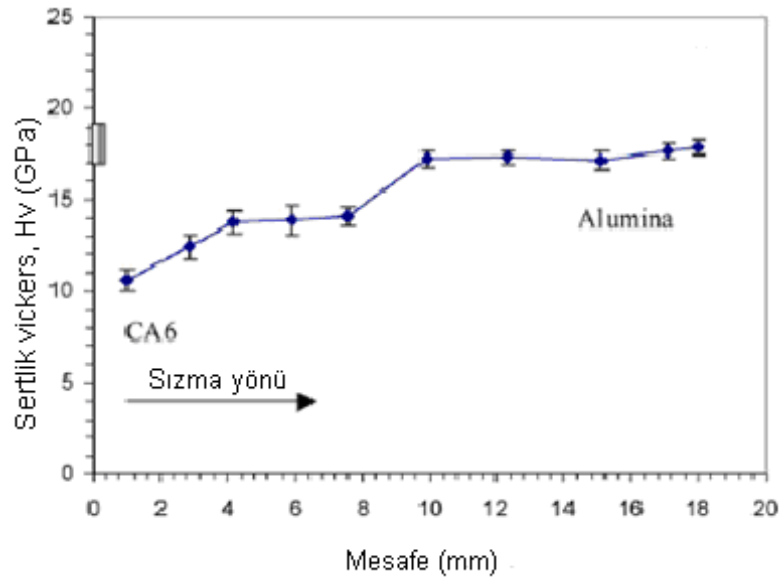


Şekil 2.23 98 N yükü test edilen Alümina/CA₆ kompozitinin mesafenin fonksiyonu olarak kırılma tokluğundaki değişim görülmektedir (Asmi ve Low, 2008).

Şekil 2.23’de görülen gölgeli kutucuk alümina numunesinin ortalama kırılma tokluğunu göstermektedir. Mesafe graded numune alanından (A/CA₆ kompoziti), alümina numunesinin alanına (non-graded) doğru gitmektedir. Kompozit alanlarında non-graded (alüminalı bölge) alanlarına göre daha yüksek kırılma tokluğu değerlerinin görülmesi uzayan CA₆ tanelerinin varlığından dolayıdır (Asmi ve Low, 2008).

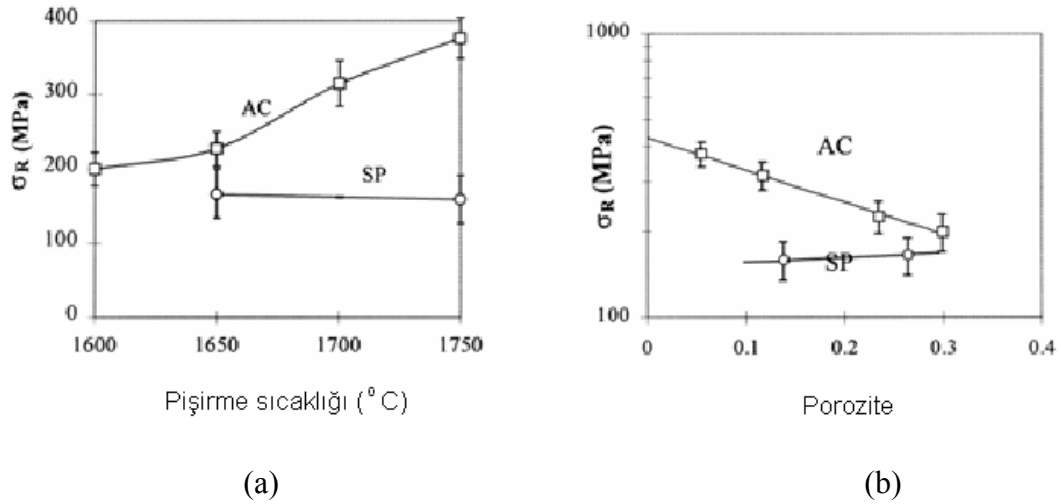
CA₆ tanelerinin oranı arttıkça çatlak büyüme direncinin de arttığı görülmüştür. CA₆ taneleri eş eksenli olduğunda çatlak morfolojisi düzlemseldir, taneler yassı şekilde ise çatlak morfolojisinin karmaşık şekilde olduğu görülmüştür. CA₆ hem kimyasal uyumluluğu ayrıca mekanik ve termal genleşme özelliklerinden dolayı alümina kompozitlerinde sağlamlaştırıcı malzeme olarak tercih edilmektedir (Fantozzi, Dominguez, Chevalier, Torrecillas ve Gilbert, 2001).

Kompozit bölgede sertlik 17,5 GPa iken alümina bölgesinde daha yüksek sertlik değeri (17,8 GPa) ölçülmüştür (Asmi ve Low, 2008).



Şekil 2.24 98 N yük ile test edilen alümina/CA₆ numunesinin mesafenin fonksiyonu olarak Vickers sertliğindeki değişim. Gölgeli kutucuk alümina-nın sertliğini göstermektedir (Asmi ve Low, 2008).

Şekil 2.24’de görüldüğü gibi Alümina/CA6 kompoziti, alüminadan daha düşük sertlik değerleri göstermektedir (Asmi ve Low, 2008). Şekil 2.25(a), SP ve AC numunelerinin pişirme sıcaklığının fonksiyonu olarak oda sıcaklığında, eğme mukavemetlerini (σ_R) göstermektedir.



Şekil 2.25 (a)Pişme sıcaklığının fonksiyonu ile oda sıcaklığında eğme mukavemetindeki değişim (b)Porozitenin fonksiyonu olarak eğme mukavemetindeki değişim (Fantozzi, Dominguez, Chevalier, Torrecillas ve Gilbert, 2001).

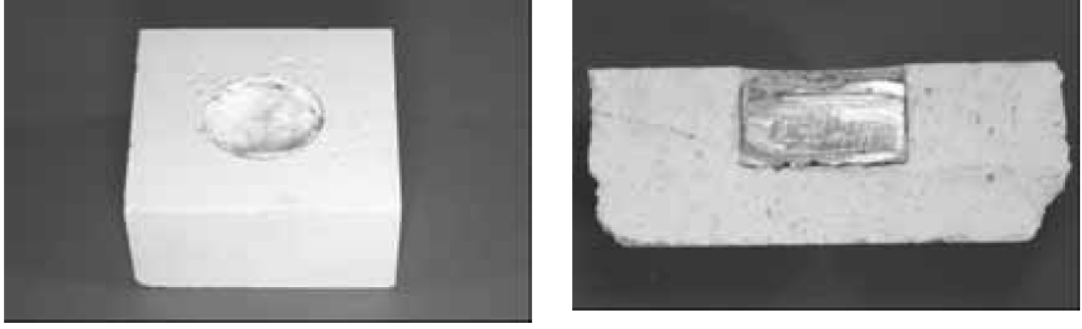
Seramik malzemenin eğme mukavemeti, malzemenin yoğunluğuna ve porozite morfolojisine bağlıdır. Genellikle pişirme sıcaklığındaki artış yoğunlukta artışa ve bununla ilgili olarak eğme mukavemetindeki artışa yol açacaktır. Şekil 2.25(b)’de toplam poroziteye bağlı olarak σ_R ’nin (eğme mukavemetindeki) değişim görülmektedir. Aynı porozite değerleri için SP numuneleri, AC numunelerinden daha düşük eğme mukavemeti değerleri göstermektedir. Başka bir deyişle, porozite oranının artmasıyla, eğme mukavemetinde düşüş görülmektedir. Tane morfolojisinin CA₆’nın eğme mukavemeti üzerinde rol oynamadığı görülmüştür. Çünkü eğme mukavemeti başlıca yoğunluk ve porların boyutuyla kontrol ediliyor (Fantozzi, Dominguez, Chevalier, Torrecillas ve Gilbert, 2001).

2.6 Kalsiyum Heksalüminat'ın Alkali ve Korozyon Direnci

2.6.1 Alüminyum Endüstrisinde Kalsiyum Heksalüminat'ın Kullanımı

CA₆'nın belirtilen karakteristik özellikleri alüminyum endüstrisinde (ergimiş alüminyum ile düşük ıslanabilirlik), çimento endüstrisinde (alkali ortamlarda yüksek kimyasal direnç), çelik endüstrisinde (yüksek refrakterlik ve demir içeren curuflarda düşük çözünürlük ile) ve petrokimya endüstrisinde (indirgen atmosferde kararlılık) avantaj sağlamaktadır. Şimdiye kadar alüminyum endüstrisinde alümina-silikat veya boksit refrakter agregaları gibi yüksek alümina esaslı malzemeler kullanılmaktaydı. Sıklıkla, BaSO₄ veya CaF₂ gibi ıslatmayı önleyen katkılar ergimiş metalin veya curufların sızmasını önlemek amacıyla katılırdı. Sıvı alüminyumun sıcaklığı 900°C altında olmasına rağmen, ortam sıcaklığı, sıcak yerler ile 1200°C'ye kadar yüksek olabilmektedir. Islatmayı önleyici katkılar (BaSO₄ veya CaF₂) bu yüksek sıcaklıklarda (900-1100°C üstünde) ayrışma veya refrakter oksitleriyle reaksiyona girmelerinden dolayı etkilerini yitirirler. Kalsiyum heksalüminatlar yüksek sıcaklıklarda hatta 1200°C'nin üstünde bile ergimiş alüminyum ile düşük ıslanabilirlik özelliği gösterir (Fantozzi ve diğer., 2001).

Alüminyum ergitme fırınlarında, Na ve K (potasyumun) floridi ve kloridi refrakter astarıyla etkileşime girer. Bu koşulların benzerini yapmak için, 80x80x80mm ölçülerinde bir pota test malzemesi ile kaplanmış 1000°C'de ön pişirim uygulanmıştır. Çapı 54 mm, derinliği 45 mm olan delik %45 NaCl, %45 KCl ve %10 NaF den oluşan karışım tuzu ile kaplanmış ve alüminyum alaşımı ile doldurulmuştur (A28GU). Test potası 950°C'de 72 saat ısıtılma tabi tutulmuştur. Bonite alüminyum ile infiltrasyon ve reaksiyon göstermemiştir. Ayrıca tuzlarla da reaksiyon göstermemiştir (Şekil 2.26) (Gmb, Büchel, Buhr ve Gierish, 2004).

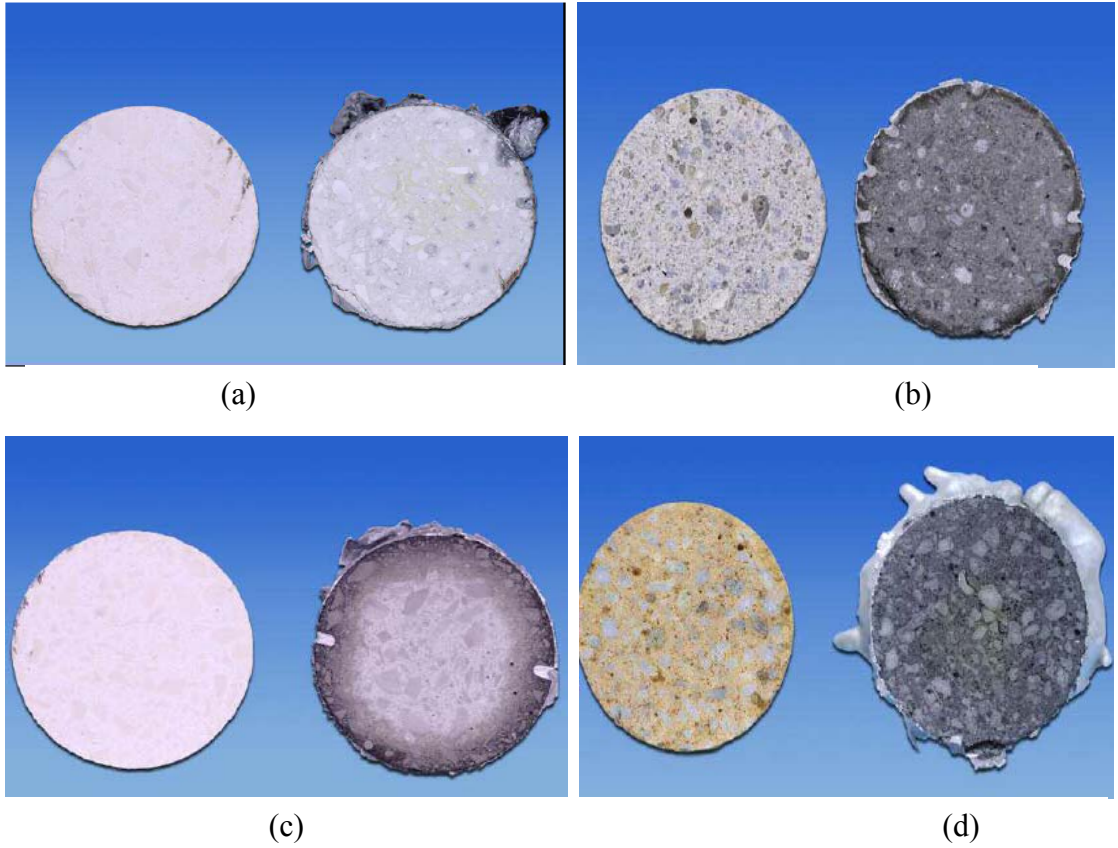


Şekil 2.26 Alkali tuzlara ve alüminyuma direnç testi sonrası bonite test potasının görüntüsü (Gmb, Büchel, Buhr ve Gierish, 2004).

Bazı alkali infiltrasyonun farkedilmesine rağmen, bu infiltrasyon ne çatlak oluşumuna ne de test potasının zarar görmesine yol açmamıştır. Bu da Bonite'nin alüminyuma ve alkalilere karşı yüksek direnç gösterdiğini ispatlar (Gmb, Büchel, Buhr ve Gierish, 2004).

Genellikle alüminyum fırınlarında kullanılan iki ticari dökülebilir malzeme Bonite ile karşılaştırılmıştır. Ticari dökülebilir refrakterler boksit, silika füme ve BaSO_4 (BX1) veya boksit, yüksek saflıkta reaktif alümina ve BaSO_4 (BX2)'den oluşmuştur. Şekil 2.27 a-d numunelerin alüminyum direncini göstermektedir. Saf Bonite esaslı dökülebilir refrakter 800°C 'de pişirilmiştir ve test öncesi haline göre renginde neredeyse bozulma meydana gelmemiştir. Aksine, boksit/silika füme castable malzemesinde ise aynı şartlarda ısıtma işlemi ile BaSO_4 (ısıtma önleyici malzeme)'nin katılmasıyla bile renginde bozulma meydana gelmiştir. (BX1) iki çeşit infiltrasyon bölgesi elde edilmiştir, ince bir siyah dıştaki çember diğeri ise test parçasının merkezinde geriye dönük bir renk bozulması meydana gelmiştir (Büchel, Buhr ve Gierish, 2004).

Alüminyum ergitme fırınlarındaki ortama benzer koşullarda 1400°C 'de (BX1) ve (BON1) malzemelerinin pişirimi, Bonite malzemesinde az miktarda renk bozulması meydana gelirken, boksit numunesinde koyu renk bozulması meydana gelmiştir (Şekil 2.27c-d) (Büchel, Buhr ve Gierish, 2004).



Şekil 2.27 (a) 800°C'de CA_6 esaslı Bonite'nin alüminyum direnci testi öncesi (solda) ve sonrası (sağda) görüntüsü, (b) 800°C'de Boksit dökülebilir malzemesinin (BX1) alüminyum direnç testi öncesi (solda) ve sonrası (sağda) görüntüsü, (c) 1400°C'de Bonite (BON1)'nin (d) 1400°C'de Boksit (BX1) test numunesinin alüminyum direnci testi öncesi (solda) ve sonrası (sağda) görüntüsü (GmbH, Büchel, Buhr ve Gierish, 2004).

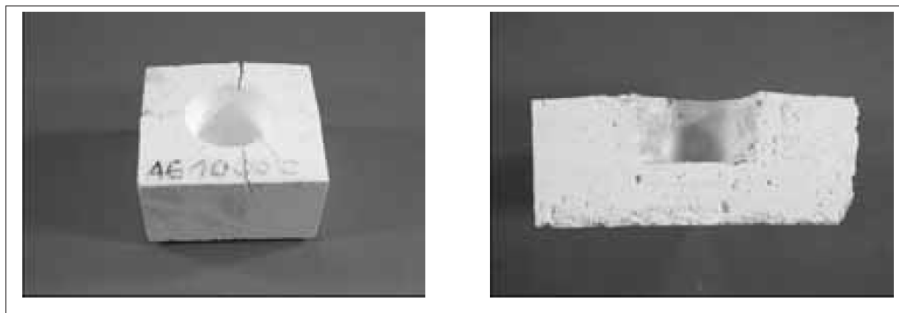
Bonite'nin veya boksit /silika füme/ $BaSO_4$ 'ün alüminyum direncinin yüksek olması, dökülebilir refrakter malzemelerin gözenek boyut dağılımı ile ilgilidir. Düşük ıslanabilirliğin yanında, Bonite'nin mikroporozitesi yüksek alüminyum direncine katkıda bulunmaktadır. Alüminyum sızmasını azaltmak için dökülebilir refrakterlerin mikroporozitesi önemlidir. 1-2 μm altında gözenek çapıyla, sıvı alüminyum sızması engellenebilir. Bu yüzden bonite ıslanmayı önleyici malzemelere alternatif olarak yüksek sıcaklıkta kullanılabilir. Bonite'nin 900°C'de gözenek çapı 0,3 μm iken BX1= 0,6 μm ve BX2=1,2 μm 'dur. Fakat sıcaklık 1400°C'ye çıktığında boksit esaslı ve ıslanmayı önleyici katkıları ile hazırlanan dökülebilir refrakterler gözenek boyut çapında inanılmaz bir artış meydana gelmiştir. (BX1 için 4,4 μm , BX2 için 16,0 μm),

oysa Bonite esaslı malzemede hala gözenek çapı boyutu 1 μm 'dur (GmbH, Büchel, Buhr ve Gierish, 2004).

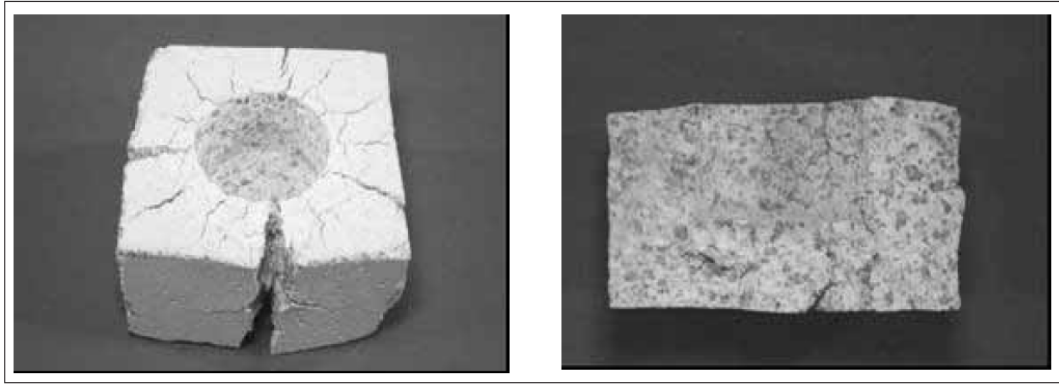
2.9.2 Çimento Endüstrisinde Kalsiyum Heksalüminat'ın Kullanımı

Alkali direnci; yüksek termal şok direnci, yüksek aşınma direnci ve düşük termal iletkenliği özelliklere sahip olmasından dolayı Bonite çimento astarlarında kullanılabilir. Bonite çeşitli alanlarda test edilmiştir; fırın çıkışlarında, brülörlerde ve termal tuğlalarda.

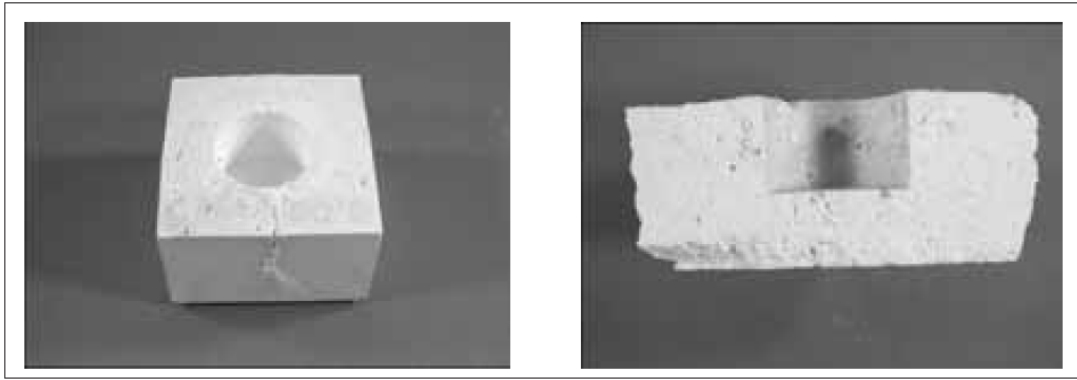
Çimento fırınlarındaki refrakter astar, alkaliler tarafından meydana gelen kimyasal saldırılara, sıcaklığa ve aşınmaya maruz kalır. Buraya kadar astar kavramı alkali direnci, refrakterlik ve aşınma direnci (korund bazlı malzemeler) ile anlaşılmıştır. Bonitenin çimento fırınlarındaki uygulamalarını test etmek için, üç dökülebilir malzeme, Bonite (BON), tabular (TAB) ve andolisite (AND) karşılaştırılmıştır. 70x70x70mm ölçülerinde test malzemesi ile kaplı bir pota, 1000°C'de ön pişirimi yapılmış daha sonra $\phi 50\text{mm}$, 45mm derinliğinde bir delik açılarak K_2CO_3 ile doldurularak 5 saat 1100°C'de ısıtılma işlemi tabi tutulmuştur. Şekil 2.28a-b-c K_2CO_3 etkisine maruz kalan test potalarını göstermektedir. Tabular test potası çatlamıştır ve tuz yaklaşık 11-12 mm pota içine doğru sızmıştır. Andalusit test potası içine ise tamamen sızmıştır (>20mm) ve pota zarar görmüştür. Bonite test potasında ise neredeyse hiç sızma görülmemiştir (4-5mm), ki buda Bonite'nin yüksek alkali direncini göstermektedir. Alkali infiltrasyonu (sızma) semi-quantitative SEM-EDX ile gözlenmiştir (GmbH, Büchel, Buhr ve Gierish, 2004).



Şekil 2.28-a K_2CO_3 direnç testinden sonra tabular pota'nın görüntüsü

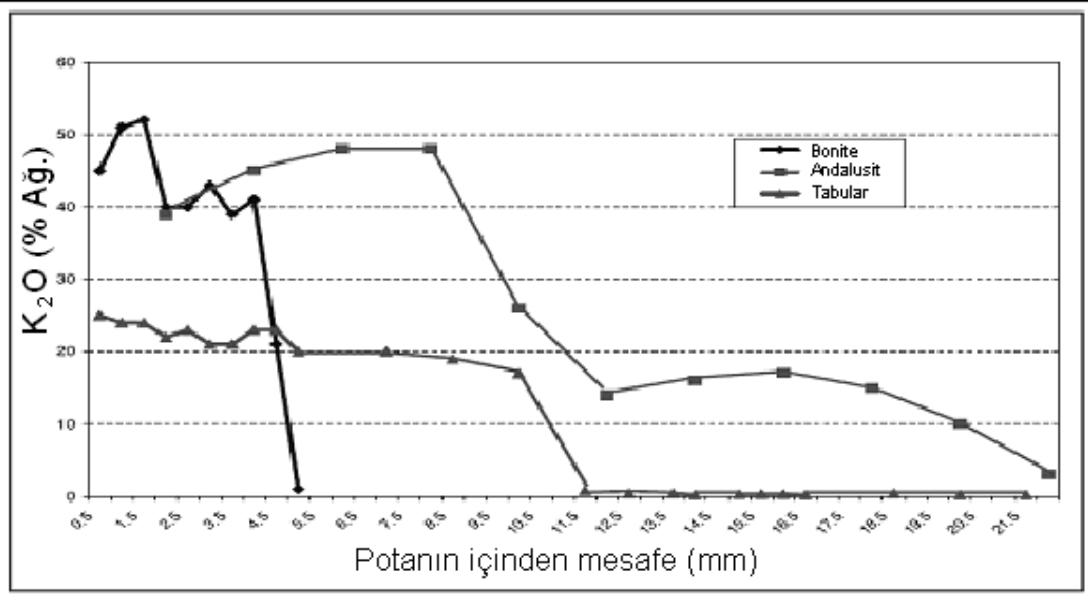


Şekil 2.28-b K_2CO_3 direnç testinden sonra andalusit pota'nın görüntüsü



Şekil 2.28-c K_2CO_3 direnç testinden sonra bonite pota'nın görüntüsü

Alkali infiltrasyonu (sızması) semi-quantitative SEM-EDX analizleri ile gözlenmiştir (Şekil 2.29). Tabular test numunesinde 11-12 mm derinliğinde K_2O içeriği %20 seviyesinden %1'den daha aza inmiştir. Andalusit test numunesi tamamen tuz (K_2O) tarafından infiltrasyona uğramıştır. Şekil 2.29'da görüldüğü gibi K_2O konsantrasyonu %50'den %3'e ancak 20 mm içeride düşmüştür. Bonite test numunesinde ise, hemen 4.5 mm'de K_2O konsantrasyonunda %50'den %1'e düşüş gözlenmiştir (GmbH, Büchel, Buhr ve Gierish, 2004).



Şekil 2.29 K₂O'nun refrakter malzemelere infiltrasyonu(GmbH, Büchel, Buhr ve Gierish, 2004).

İnfiltrasyon bölgelerindeki faz kompozisyonları X-Ray difraksiyonu ile analiz edilmiştir. İlgili refrakterlerle potasyum oksidin reaksiyonu ile oluşan fazlar aşağıda belirtilmiştir.

-Tabular : "β-alümina" ($K_2Al_{22}O_{34}=KA_{11}$), ve $KAlO_2=KA$

-Andalusit : Kalsilite ($KAlSiO_4$) ve korund

-Bonite : "β-alümina" ($K_2Al_{22}O_{34}=KA_{11}$)

Refrakterlerdeki orjinal fazlarla kıyaslandığında reaksiyon ürünlerinin yoğunluğu daha düşüktür ve buda olağanüstü hacim genişlemesine yol açar. Bu genişlemeler refrakterlere zarar verebilir ve alkali dirençli malzemeler sadece küçük miktarda genişleme gösterirler. Bonite refrakterlerinde çok daha az genişleme ve daha az çatlak oluşumu meydana gelmiştir. Bonite esaslı refrakterler diğer yüksek alümina içeren refrakterlerle karşılaştırıldığında alkali etkileri altında daha yüksek hacimsel kararlılık gösterir. Bonite ayrıca yüksek CO (karbonmonoksit) direnci göstermektedir, bu da petrokimya endüstrisinde ve izolasyon astar uygulamalarında önemlidir (GmbH, Büchel, Buhr ve Gierish, 2004).

BÖLÜM ÜÇ

DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1 Hammaddelerin Temini ve Kimyasal, Fiziksel Özellikleri

Bu çalışmada yüksek refrakterlikte, yüksek kimyasal saflıkta ve yüksek korozyon direncine sahip Kalsiyum Hekzalümat (Ca_6) tozunun ön pişirim ile hazırlanması ve ardından elde edilen bu Ca_6 tozundan slıp döküm ile yüksek fırın crufuna dirençli bir pota elde edilmesi amaçlanmıştır.

3.1.1 Alüminyum Hidroksit, Alümina ve Kalsit

Yapılan çalışmalarda, ETİ Alüminyum A.Ş.'den tedarik edilen kalsine alümina, Seydişehir alüminyum hidroksiti ve kalsit kullanılmıştır. Hammaddelerin kimyasal bileşimi (%) tablo 3.1'de gösterilmiştir.

Tablo 3.1 Hammaddelerin kimyasal analizi (%)

	Kalsine Alümina	Alüminyum Hidroksit	Kalsit
Al_2O_3	98,5	64-65	-
SiO_2	0,03	0,015	0,2 max
Fe_2O_3	0,035	0,015	0,2 max
Na_2O_3	0,5	0,3	-
$CaCO_3$	-	-	98-99
MgO	-	-	2 max



(a)

(b)

Şekil 3.1 (a) Alüminyum hidroksit (b) Al_2O_3 görüntüsü (www.etialuminyum.com, 2009)

3.1.2 İnorganik Deflokulant (STPP) ve PVA

Slip dökümde kullandığımız dispersanttır. Kimyasal adı Sodyum Tripolyfosfat ($Na_5P_3O_{10}$), ergime noktası $622^{\circ}C$, molekül ağırlığı 367,86 gr/mol'dür. Bu malzeme literatürden bilinen suda kolay çözünebilirliği, ıslatıcı özelliği ve dispersant özelliği, taneleri askıda tutarak çökmeyi engelleyici özelliği için slip döküm çalışmalarında tercih edilmiştir. Slip dökümde ayrıca bağlayıcı olarak PVA (polivinil alkol) kullanılmıştır. Yanma sıcaklığı $400-500^{\circ}C$ 'dir. Ham mukavemeti sağlamak için slip çamurunda kullanılmıştır.

3.1.3İsdemir Yüksek Fırın Crufu

Yapılan çalışmalarda korozyon testlerinde İsdemir Yüksek Fırın Crufu kullanılmıştır. Literatürde yüksek fırınlardan çıkan cürufların ortalama %40 SiO_2 , %35 CaO , %12 Al_2O_3 , % 0,20 FeO , %8 MgO , %0,70 S , %1,5 MnO , %0,80 K_2O ve %0,58 TiO_2 içerdiği; Çelikhaneden çıkan cürufların ortalama %13,5 SiO_2 , %1,15 Al_2O_3 , %58 CaO , %11 FeO , %4 MgO , %5,15 MnO , %1,39 P_2O_5 ve %0,34 S içerdiği, bildirilmektedir (Anıl, Yüceer ve Abacı, 1999).

Yüksek fırın cürufları başlıca kireç, alümina ve silisten ibarettir. Ayrıca küçük miktarlarda magnezit, mangan oksit, demir oksit ve kalsiyum sülfür içerir (Yeğen, 2000).

Kimyasal bileşimleri bu sınırlar içinde olan cüruf lar 1300 – 1400°C civarında erirler. İyi bir cüruf mümkün olduğunca düşük ısıda erimeli ve demir damlalarının cüruf tabakası içinden rahatça süzülebilmesi için yeter derece akışkan olmalıdır. Bu iki özellikte uygun kimyasal bileşimle sağlanır. Genel olarak yüksek fırında her dökümde iki defa cüruf alınır ve bir ton sıcak metalde karşılık 0,2 – 0,4 ton cüruf ele geçer (Yeğen, 2000).

Yüksek fırın cüruflarında Al_2O_3 her zaman vardır ve AlO_4 grupları SiO_4 gruplu polimer üniteleri oluştururlar. CaO - MgO , SiO_2 ve Al_2O_3 ihtiva eden cüruflarda Al_2O_3 SiO_2 'nin yaptığı gibi viskositeyi arttırmalıdır. Diğer bir taraftan ise, oksijen kaynakları olan kireç ve MgO viskositeyi azaltır.

Tablo 3.2 Farklı cürufların kimyasal bileşimi, kristalleşme sıcaklığı ve baziklik oranı (Yeğen, 2000)

Cüruf No.	% SiO_2	% Al_2O_3	% CaO	% MgO	% FeO	% MnO	% S	Ergime sıcaklığı °C		Baziklik oranı
1	30.4	26.1	35.5	6.4	0.4	0.3	1.4	1450	1470	0.74
2	34.1	18.7	40.6	3.4	0.7	--	0.97	1445	1460	0.83
3	17.0	35.6	44.8	0.6	--	--	--	1515	1530	0.86
4	36.0	15.2	38.5	5.1	1.0	0.7	0.79	1390	1400	0.89
5	32.2	15.2	45.1	3.5	0.8	1.3	--	1500	1500	1.02
6	33.4	13.5	45.2	3.4	0.5	0.4	--	1480	1470	1.04
7	29.7	14.8	41.6	11.9	0.3	0.8	1.4	1460	1470	1.20

$$B = \text{basicity} = (CaO + MgO) / (SiO_2 + Al_2O_3)$$

Yüksek fırın gazının yaklaşık yüzde bileşimi %13-16 CO_2 , % 22-27 CO , % 3-5 H_2 , % 56-57 N_2 'dir (Yeğen, 2000).

3.2 Deneysel Çalışmanın Amacı

Kalsiyum heksalüminat, alümina ve alümina-spinel dökülebilir malzemelerinde onların sığağa dayanımlarını arttıran bir reaksiyon ürünüdür. CaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3 sisteminde geniş kristalizasyon alanı gösterir, bu da demir içeren cüruflarda düşük çözünürlülük anlamına gelir. Bunun yanında, indirgen atmosferde yüksek kararlılık

demektir. Bu özellikler CA_6 'nın seramik malzemede önemli bir korozyon davranışı göstermeden, demir ve çeliklerle yüksek sıcaklıklarda temas halinde olmasına izin vermektedir (Dominguez, Chevalier, Torrecillas ve Gilbert, 2001).

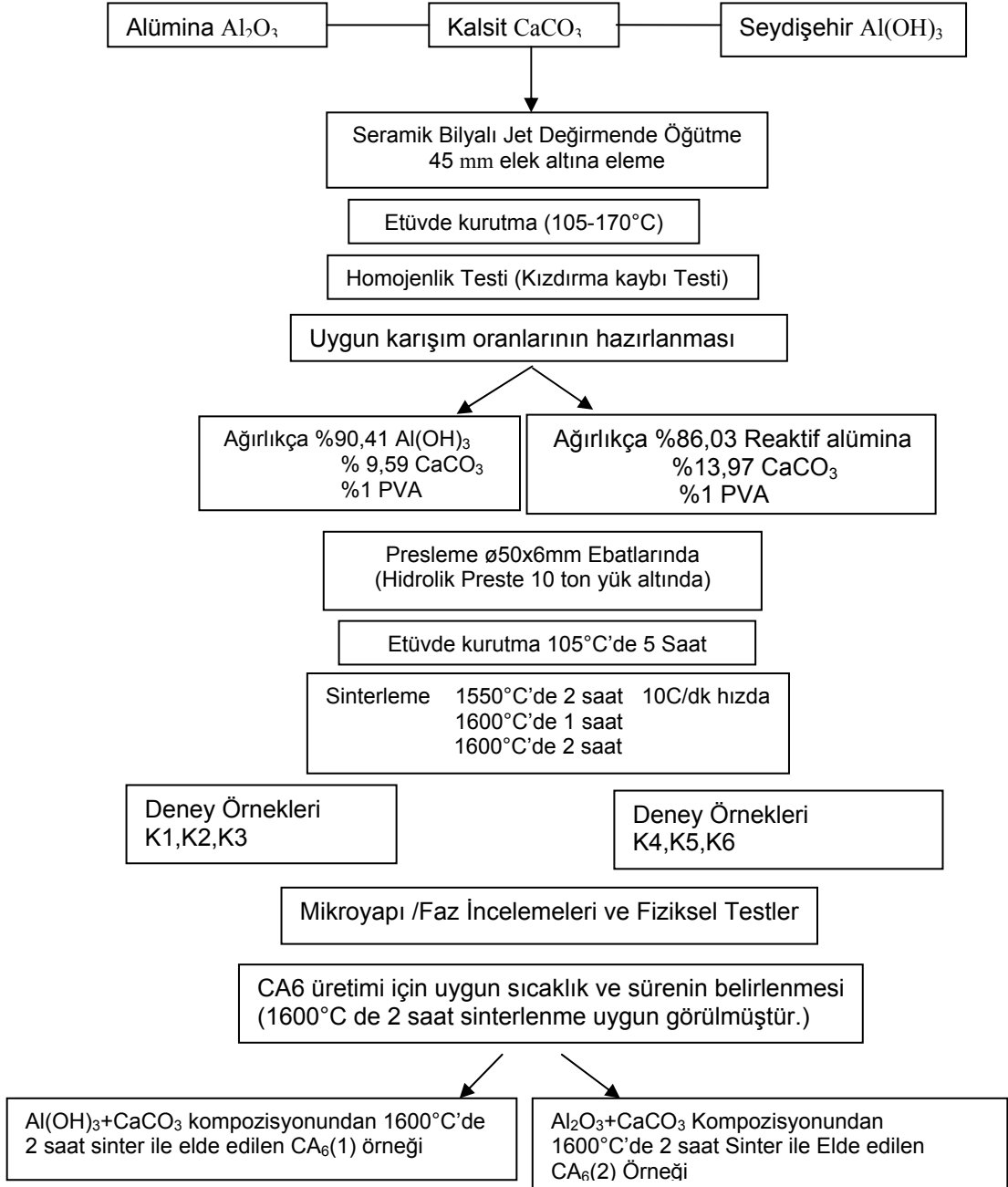
Elektrolitik redüksiyon hücrelerinin tabanı elektrolitik redüksiyonda katot görevi gören karbon blokları ile döşenir. Potanın ısı dengesini sürdürmek için, düşük termal iletkenliğe sahip olan dökülebilir refraktere veya tuğla blokları katod karbon yerine kullanılır. Bu malzemeler ayrıca çelik yüzeyini alüminyum sızmasına karşı korumalı ve floridin sızmasına karşı yüksek kimyasal direnç göstermeli ve termal kararlılığa, mekaniksel mukavemete sahip olmalıdır. Ayrıca transfer kepçesi içinde bulunan refrakter malzemeler operasyon sırasında ısı enerjisini korumalı, tabanda bulunan izolasyon malzemesini ergimiş metalin infiltrasyonundan korumalı ve çelik dökümünü yüksek sıcaklıktan ve ergimiş metalden korumalıdır. Bonite düşük termal iletkenlik ve yüksek aşınma direnci göstererek buralarda güvenli bir şekilde kullanılabilir (GmbH, Büchel, Buhr ve Gierish, 2004).

Ergitme fırınları, yüksek sıcaklık gerektiren hurda ve geri kazanılmış alüminyumu ergitmede kullanılır. Bu yüzden, tavan sıcaklığı 1100°C'yi aşabilir. Florid ve Klorid gibi alkali tuzlar akışkanlaştırıcı olarak katılabilir. Bu akışkanlaştırıcılar oksit tabakasını ve hurdadan safsızlıkları uzaklaştırır ve alüminyum alaşımını daha fazla oksidasyondan korur. Refrakter astar alüminyum geri kazanılmasından gelen yağa ve bu bileşiklerin kimyasal hucuma karşı direnç göstermelidir. Ergitme fırınlarını şarj etme sırasında, astarların yüksek termal şok direnci kadar yüksek mekaniksel mukavemete sahip olması gerekir (GmbH, Büchel, Buhr ve Gierish, 2004).

Amacımız bu sıcaklıklarda hurdanın geri kazanılması sırasında oluşan kimyasal bileşiklerin hücumuna karşı direnç gösteren refrakter fırın astarı elde etmektir. Elde ettiğimiz refrakter fırın astarına sinterleme sıcaklığının ve süresinin, fiziksel özelliklerin, reçetenin, mikroyapının ve şekillendirme prosesinin etkileri araştırılmıştır.

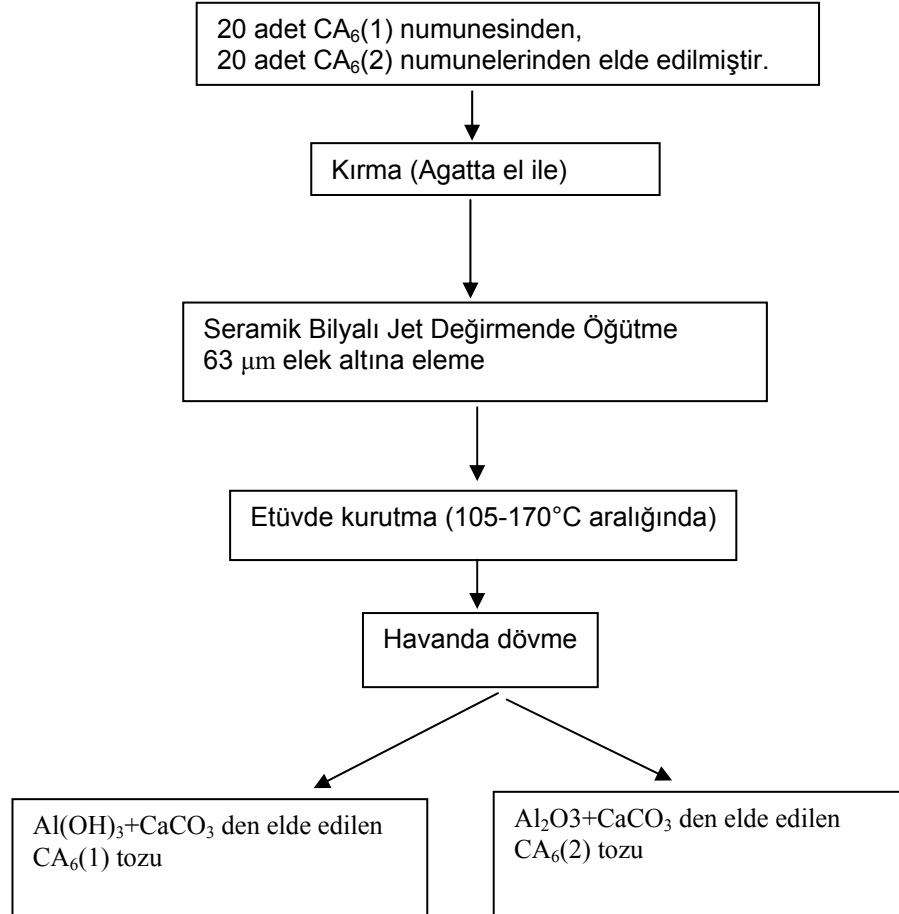
3.3 Deney Örneklerinin Elde Ediliş Akış Şeması

İlk aşama; CA_6 tozunun üretimi için uygun sinterleme sıcaklığının ve süresinin belirlenmesidir.



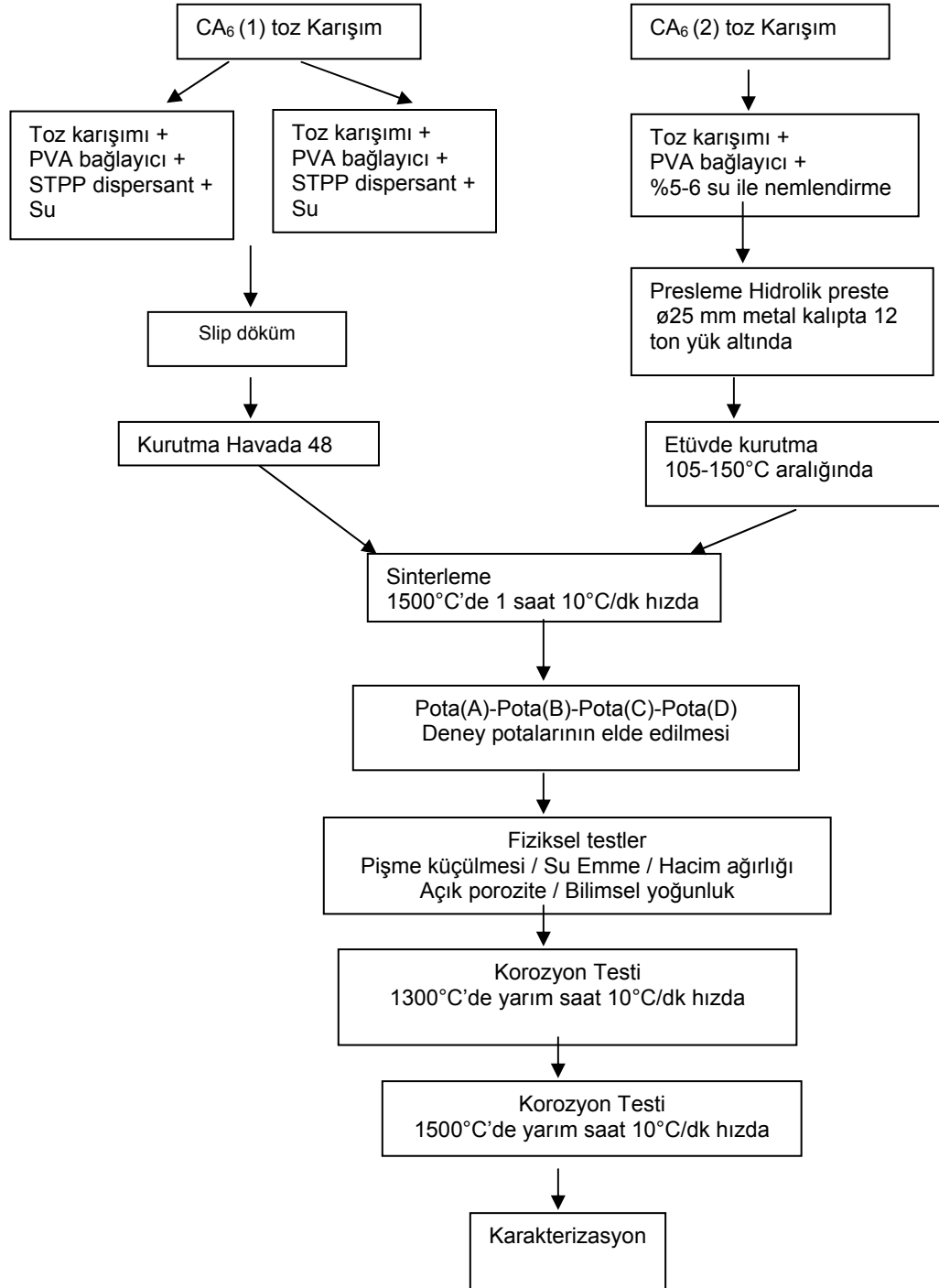
Şekil 3.2 CA_6 (1) ve CA_6 (2) örneklerinin elde ediliş akış şeması

2. aşamada uygun sinterleme sıcaklığı (1600°C) ve süresi (2 saat) belirlendikten sonra $\varnothing 50 \times 6 \text{ mm}$ ebatlarında deney örneklerinden 20'şer adet preslenmiştir ve iki farklı CA_6 tozu üretilmiştir.



Şekil 3.3 CA_6 (1) ve CA_6 (2) tozlarının elde ediliş akış şeması

3.Aşama: Elde edilen iki farklı CA₆ (1) ve CA₆ (2) tozu ile yapılan slip döküm ve presleme çalışmaları ile dört farklı deney potasının elde edilmesi



Şekil 3.4 Pota örneklerinin elde ediliş akış şeması

3.4 Deney Prosedürü

Öncelikle Seydişehir $\text{Al}(\text{OH})_3$ ve kalsitten ayrıca alümina ve kalsitten farklı sıcaklıklarda ve sürelerde 1550°C 'de 2 saat, 1600°C 'de 1 saat, 1600°C 'de 2 saat sinterlenmeleriyle elde edilen kalsiyum hekzalümantların sıcaklığa ve süreye bağlı olarak mikroyapılarındaki ve fiziksel özelliklerindeki değişimler gözlenmiştir ve buna bağlı olarak elde edilecek kalsiyum hekzalümat için uygun sıcaklık ve süre belirlenmiştir. Daha sonra belirlenen bu sinterleme sıcaklığı ve süresi (1600°C 'de 2 saat) ile 200 gr $\text{Al}(\text{OH})_3$ ve kalsitten, 200 gr kalsine alümina ve kalsitten kalsiyum hekzalüminat tozu hazırlanmıştır. Ön pişirim ile elde edilen iki farklı CA_6 tozu (CA_6 (1) toz karışımı; $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{CaCO}_3$ ve CA_6 (2) toz karışımı; $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$ ile farklı şekillendirme prosesleri (presleme ve slip döküm) ile potalar hazırlanmıştır. Slip döküm ve presleme ile yapılan çalışmalarda ergitme fırınındaki koşulları sağlamak amacı ile test potaları hazırlanmıştır. Daha sonra potalar 1500°C 'de 1 saat ön pişirime tabi tutulduktan sonra içleri İsdemir yüksek fırın crufu ile doldurulmuştur. Daha sonra korozyon testi için 1300°C 'de yarım saat, 1500°C 'de yarım saat ısıtılma tabi tutulmuştur ve karakterizasyon testleri ile crufun sızdığı bölgeler incelenmiştir.

3.4.1 K1, K2, K3, K4, K5 ve K6 Deney Örneklerinin Hazırlanması

3.4.1.1 Öğütme

Kullanılan hammaddelerden presleme sonrası yüksek yoğunlukta bir sinter malzemesi elde edebilmek için yüksek saflıkta ve ince taneli toz kullanılması amaçlanmış ve alümina, alüminyum hidroksit hammaddelerinin $45\ \mu\text{m}$ altına öğütülmesi sağlanmıştır. Bu işlem için 1 kg'lık hazneye sahip olan TJD2-1000 model seramik bilyalı jet değirmende 75 devir/dk dönüş hızı ayarlanarak öğütme yapılmıştır. Şekil 3.5'de hammaddelerin öğütüldüğü jet değirmen görülmektedir. Bilyalardan ve öğütücü iç haznesinden kopacak parçalar seramik hammaddeleri kirleteceği düşünüldükçe, değirmen öğütücü haznesi ve bilyaları porselen olan bu değirmen kullanılmıştır.



Şekil 3.5 Seramik bilyalı jet değirmen

Verimli bir öğütme için değirmen hacminin $1/3$ 'ü bilya, $1/3$ 'ü karışım ve $1/3$ 'ü boşluk olacak şekilde ayarlanmıştır. Değirmen iç hacmini $1\text{kg}=1000\text{ ml}$ kabul edip, yaklaşık 300 ml bilya, 300 ml karışım ve 300 ml boşluk olacak şekilde ayarladık. Karışımı da 150 ml su ve 150 ml katı hammadde olarak % 50-50 yani yarı yarıya ayarladık. Bu hesaplamalar içeriye beslenen tüm bileşenlerin yoğunlukları 1gr/lt olarak düşünüldüğünde bu şekilde hesaplanmıştır. Hammaddelerin yoğunlukları çoğu zaman 1 den büyük olduğundan 150ml hammaddenin yaklaşık 100 gr civarında olacağı ve bunu daha önceki çalışmalarda denenerek en iyi öğütme koşullarını sağladığından en ideal hammadde besleme miktarı olarak kabul edilmiştir ve sonuç olarak değirmene 100 gr hammaddeye 150 gr su şarj edilmiştir. Öğütme sonucunda kalsine alümina ve alüminyum hidroksit Al(OH)_3 105°C 'de etüvde kurutulmuş daha sonra $45\text{ }\mu\text{m}$ altına elenmiştir.

3.4.1.2 Homojenlik Testi (Kızdırma Kaybı)

Malzemelerin yaklaşık 1000°C 'ye kadar kızdırılması sonucunda meydana gelen ağırlık kaybını, bununla beraber malzeme içindeki nem (H_2O) ve CO_2 miktarının belirlenmesi için kızdırma kaybı testi yapılmıştır. Bu şekilde, hammaddelerin pişmeden kalan miktarının kütlece hesabı şu fomüle göre hesaplanmıştır.

$$\%KK = \frac{B-C}{B-D} \times 100$$

KK: % Kızdırma kaybı

D : Krozenin kütlesi (gr)

B : Kroze+Deney numunesinin deneyden önceki kütlesi (gr)

C : Kroze+Deney numunesinin deneyden sonraki kütlesi (gr)

Boş kroze ağırlıkları tartımı yapılmıştır ve numune koyulduktan sonraki tartımları yapılmıştır. Bu şekilde 700'den 1000°C'ye kadar kutu fırında 1 saat ısıtılma tabi tutulmuş ve tekrar tartımları yapılmıştır. Yukarıda belirtilen formüle göre kızdırma kayıpları ölçülmüştür. Kalsit CaCO_3 için $\%KK=44,8$ (CO_2) ve Alüminyum hidroksit $\text{Al}(\text{OH})_3$ için $\%KK=35,08$ (H_2O) değerleri bulunmuştur.

Kızdırma kaybı testi için şekil 3.6'daki Heraus KR170 model max 1150°C kullanım sıcaklığı olan ısıtma hızı ortalama 9°C/dak, soğuma hızı ise ortalama 2°C/dak. kutu fırın kullanılmıştır.



Şekil 3.6 Kutu fırın

3.4.1.3 Presleme

Öğütme sonucu elde edilen hammadeler ağırlıkça % 90,41 $\text{Al}(\text{OH})_3$ + %9,59 CaCO_3 + %1 PVA ve ağırlıkça %86,03 Al_2O_3 + %13,97 CaCO_3 + %1 PVA oranlarında hazırlanarak homojen bir şekilde karışması sağlanmış ve %3 nemlendirme ile 10 ton yük uygulanarak hidrolik preste preslenmiştir. Presleme işlemi 5 mm çapında silindirik metal kalıp kullanılarak yapılmıştır. Şekil 3.7’de hammaddelerin preslendiği Dirinler CDHH 1000–400 H-Tipi Hidrolik Pres cihazı görülmektedir.



Şekil 3.7 Hidrolik pres

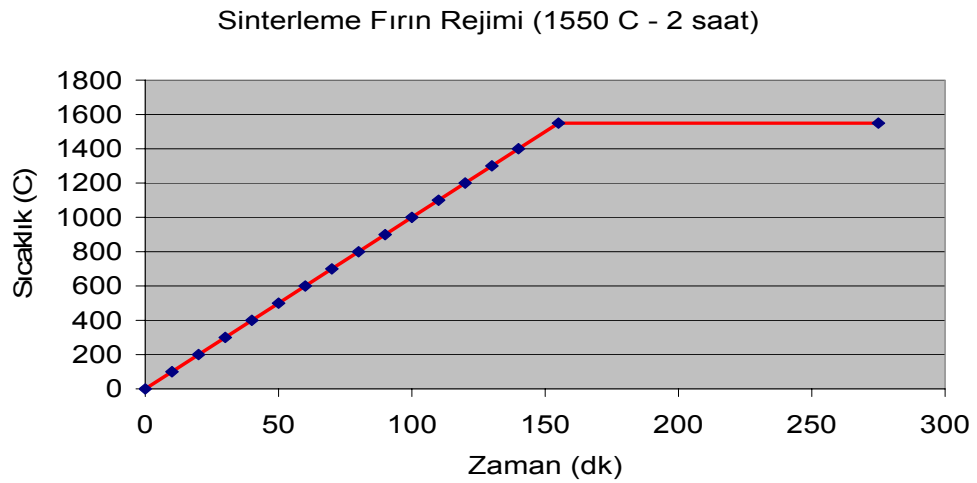
3.4.1.4 Sinterleme

CA_6 Hibonit fazının elde edilebilmesi için ağırlıkça verilen oranlarda hazırlanmış olan Al_2O_3 + CaCO_3 ve $\text{Al}(\text{OH})_3$ + CaCO_3 kompozisyonlarından oluşan iki ayrı karışım tozundan üçer adet preslenmiş örnekler (K1, K2, K3, K4, K5 ve K6) Şekil 3.8’de görülen HERAEUS-baseloader BL1801 marka yüksek sıcaklık fırınında 1550°C ’de 2 saat, 1600°C ’de 1 saat ve 1600°C ’de 2 saat sinterlenmiştir. Sinterlenen örneklerin mikro yapı analizi SEM’de yapılmış, X ışınları difraktometresinde incelenmiş ve Hibonit fazı nın en fazla oluştuğu ve yapılan fiziksel testlerde su emmesi en düşük, yoğunluğu yüksek olan örneklerin sinterlendiği sıcaklık 1600°C ’de 2 saat CA_6 tozu üretimi için uygun görülmüştür.

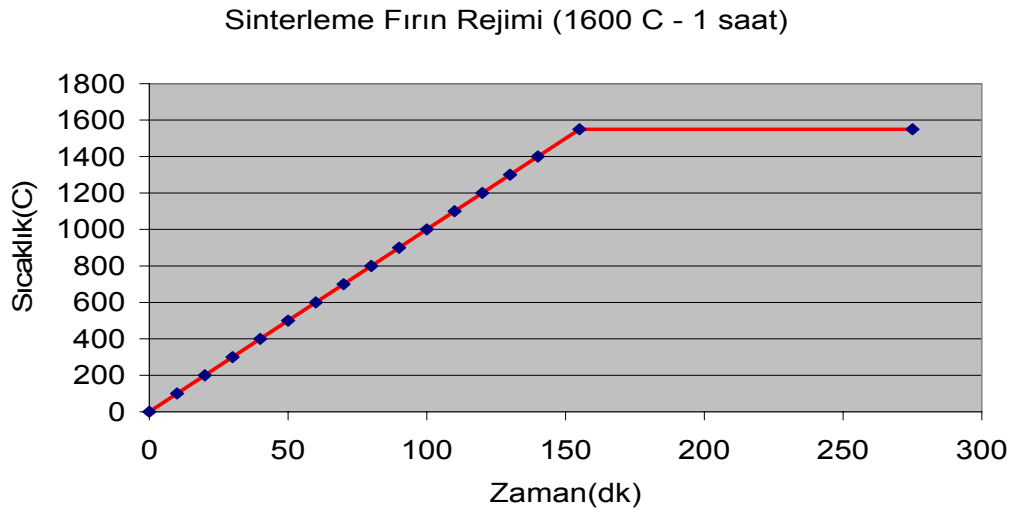
1600°C’de 2 saat sinterlenmiş, kompozisyonunda alüminyum hidroksit $Al(OH)_3$ hammaddesi kullanılan örnek CA₆ (1), kalsine alümina (Al_2O_3) kaynağı kullanılan örnek CA₆ (2) olarak isimlendirilmiştir. CA₆ tozu üretimi için bu sıcaklık ve süre yapılan karakterizasyon incelemeleri ile uygun görülmüştür.



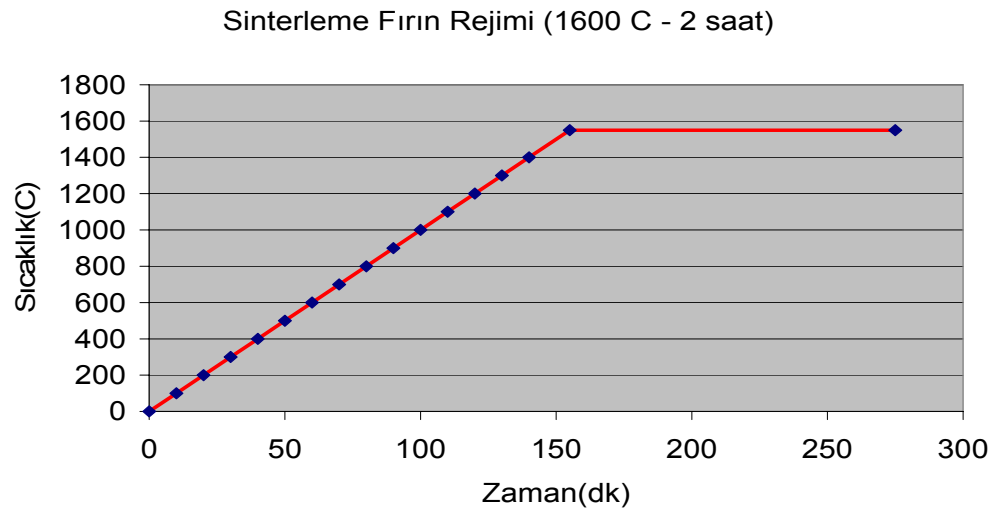
Şekil 3.8 Yüksek sıcaklık fırını



Şekil 3.9 1550°C’de 2 Saat sinterleme için fırın rejimi



Şekil 3.10 1600°C’de 1 saat sinterleme için fırın rejimi



Şekil 3.11 1600°C’de 2 saat sinterleme için fırın rejimi

3.4.2 Numunelere Uygulanan Fiziksel Testler

3.4.2.1 Su Emme Deneyi (%)

- Üç farklı sıcaklık ve sürelerde pişmiş iki ayrı karışımdan hazırlanmış toplam 6 adet örnek 110+/-5°C sabit kütleye gelinceye kadar kurutulur.
- Desikatörde oda sıcaklığına kadar soğutulur.
- Numunelerin kuru tartımları alınır (M) ve sonuçlar kaydedilir.
- Tartımları alınan numuneler birbirine temas etmeyecek şekilde deiyonize su içinde altta ve üstte 5 cm su olacak 2 saat şekilde kaynatılır, düzenek kapatılarak 12 saat numuneler su içerisinde bekletilir.
- Sudan çıkan numunelerin ıslak bir bez yardımı ile suyu alınır ve yağ tartımları (Wa) yapılır.
- Her numune için su emme, kuru kütlenin yüzdesi olarak şu formülle hesaplanır :

$$\% \text{Su Emme} = [W_a - M / M] \times 100 \text{ (vcin, 2004).}$$

Bu çalışmada elde edilen su emme sonuçları Tablo 4.3’de verilmiştir.

3.4.2.2 Bulk Yoğunluk (gr/cm^3)

Sinterlenmiş 6 farklı numunenin bulk yoğunluğu Archimed prensibine göre hesaplanmıştır:

$$\text{Bulk yoğunluk} = [W_a / (W_a - W_{fl}) \cdot D]$$

Wa: 2 saat kaynatılarak su emdirilmiş numunenin havadaki ağırlığı(gr)

Wfl: 2 saat kaynatılarak su emdirilmiş numunenin su içindeki ağırlığı(gr)

D : Suyun oda sıcaklığındaki yoğunluğu (gr/cm^3)

Bu çalışmada elde edilen bulk yoğunluk sonuçları Tablo 4.3’de verilmiştir.

3.4.2.3 Görünür Gözeneklilik / Açık Porozite (%)

Sinterlenmiş numunelerin görünür /açık poroziteleri Archimed prensibine göre hesaplanmıştır:

$$\% \text{Açık porozite} = (W_a - M) / (W_a - W_{fl}) \times 100$$

W_a : 2 saat kaynatılarak su emdirilmiş numunenin havadaki ağırlığı(gr)

W_{fl} : 2 saat kaynatılarak su emdirilmiş numunenin su içindeki ağırlığı(gr)

M : Numunelerin kuru tartımları (gr)

Bu çalışmada elde edilen açık porozite sonuçları Tablo 4.3’de verilmiştir.

3.4.2.4 Bilimsel Yoğunluk (gr/cm³)

$$\rho = \left[\left[W_a \cdot (\rho_{(fl)} - \rho_{(a)}) \right] / \left[0.99983 \times G \right] \right] + \rho_{(a)}$$

ρ(a) : Standart şartlar altında yani 20°C sıcaklık ve 101,325 kPa basınç altında havanın yoğunluğudur (0.0012 gr/cm³).

ρ(fl): Suyun tartım sırasında ölçülen sıcaklıktaki yoğunluğudur. Bu değer preslenmiş örnekler için 0,99768 ölçülmüştür.

$$G : W_a - W_{fl}$$

Bilimsel yoğunluk ile yapılan hesaplama sonuçları bulk yoğunluk sonuçlarını vermektedir.

3.4.3 CA6(1) ve CA6(2) tozlarının elde edilmesi

Bundan sonraki aşamada tekrar aynı reçeteler hazırlanarak 10 ton yük altında, 50 mm çapında metal kalıplarda CA₆ (1)'dan 20 adet, CA₆ (2)'dan 20 adet preslenmiş örnekler hazırlanmıştır.

CA₆ (1) örnekleri için ;

Ağırlıkça %90,41 Al(OH)₃

% 9,59 CaCO₃

% 1 PVA

% 3 nemlendirme

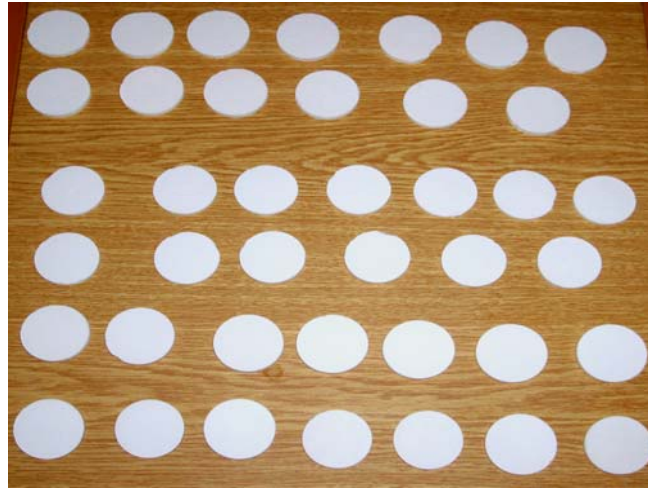
CA₆ (2) örnekleri için;

Ağırlıkça % 86,03 Al₂O₃

%13,97 CaCO₃

%1 PVA

% 3 nem



Şekil 3.12 Preslenmiş numuneler

Preslenmiş Al(OH)₃ + CaCO₃ kompozisyonundan elde edilen CA₆ (1) ve Al₂O₃+ CaCO₃ kompozisyonundan elde edilen CA₆ (2) örnekleri, 1600°C'de 2 saat sinterlenerek havanda kırma ve daha sonra 63µm altına sulu öğütme işlemlerinden geçirilmiştir. Malzemeler sert olduğu için agat havanda ezilerek kırılmıştır. Sulu öğütmeden sonra etüvde sabit ağırlığa gelinceye kadar 105°C'de kurutulmuştur. Kurutma sonrasında tekrar havanda dövülerek CA₆ (1) ve CA₆ (2) tozları elde edilmiştir.

3.4.4 Pota(A), Pota(B), Pota(C) ve Pota(D)'nin elde edilmesi

3.4.4.1 Alçı Kalıp Hazırlama

Alçı kalıp hazırlanması için, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$, bünyesinde CaSO_4 % 93.8 ve su H_2O %6.2 bulunduran alçı kullanılmıştır. 100 gr alçıya, 90 gr su (%47,36 su ve %52,63 alçı) ilavesi ile döküm çamuru için alçı kalıp hazırlanmıştır. Öncelikle belirtilen oranda alçı tartımı yapıldı ve içinde pas olmayan temiz bir kaba alındı. Üzerine belirlenen miktarda su eklenerek 2-5 dakika alçının oturması için bekletildi. Daha sonra pervaneli karıştırıcıda pervane tabandan 1-2 inç aralık olacak şekilde sıvıyı aşağıya zorlayarak karıştırma işlemi 5-8 dakika yapıldı. Hazırlanan alçı plastik bir kalıba döküldü. Alçının donması için yarım saat bekletildi ve plastik kalıp yırtılarak donmuş olan alçı ortam sıcaklığı 45°C 'yi geçmeyen hafif rutubetli ortamda kurutma işlemi yapıldı.

Alçı kalıbın düzenli bir emilim yapmasını sağlamak için homojen bir karışım sağlanmıştır ve bu şekilde düzensiz porozite oluşumu engellenmiştir. Aksi takdirde alçı kalıp tarafından farklı hızlarda su emilir, dökümde kalınlıkta ve çekme sırasında eşitsizlikler oluşacaktır ve buda döküm çamurunda büzölmeleri ve çatlakların meydana gelmesini sağlayacaktır. Bununla beraber alçı kalıp her kullanım sonrasında dökümde hataların meydana gelmemesi için iyice kurutulmuştur.

3.4.4.2 POTA (A) 'nın ve (B) 'nin Deneme Çalışması

İyi bir döküm çamuru için maksimum katı madde miktarı ve yüksek akışkanlık istendiği bilinmektedir. Bunun için katı madde miktarını akışkanlığın uygun olduğu kadar yüksek tutmayı ve çamurun disperse olabilmesi için uygun oranda deflokulasyon/ dispersant miktarı birkaç viskozite ölçümü ile ayarlanmıştır. Bunu yanında çok ince taneli malzeme kullanıldığında çamurdan alçı kalıba su emilimi zorlaşacağı için hem yeşil mukavemetin yüksek olduğu hem de su emiliminin fazla olduğu uygun tane boyutu, döküm hammaddesi için $63 \mu\text{m}$ altı seçilmiştir. Alümina esaslı bu malzemelerin deflokule olabilmesi için uygun görölen PH 3-6 arasında çalışılmıştır. Yaklaşık PH 11 olan değeri kuvvetli asit olan HCl ilavesi ile

düşürülmüştür ve çok düştüğünde ise NH_3 ilavesi ile PH değeri artırılarak dengeye getirilmiştir.

Yapılan ilk denemede 100 μm altına elenen $\text{Al}(\text{OH})_3$ esaslı CA_6 (1) karışım tozu ile hazırlanan döküm çamurunda çatlak meydana gelmiştir.

Reçete olarak; %40 saf su+ 100 μm altı %60 CA_6 toz karışımı +Ağırlıkça CA_6 toz karışımının % 0,3'ü PVA bağlayıcı+ Ağırlıkça CA_6 toz karışımının % 0,1'i STPP dispersant kompozisyonlarından oluşan döküm çamuru alçı kalıba dökülmüştür. Bunun sonucunda şekil 3.13'de görüldüğü gibi slip dökümde çatlak meydana gelmiştir.



Şekil 3.13 $\text{CA}_6(1)$ tozu ile yapılan slip döküm denemesi

İkinci deneme % 40 saf su, tane boyutu 63 mikron altına düşürülmüş Al_2O_3 esaslı CA_6 (2) tozu % 60 oranında ve katının ağırlıkça % 0,2'si bağlayıcı ve aynı oranda dispersant kullanılmıştır. Bu deneme sonucunda ise döküm çamuru 24 saat sonunda kalıptan çıkmakta zorlanmış ve dış yüzeyleri dağılmıştır. Yani ham mukavemetin düşük olduğu gözlenmiştir. Bunun üzerine bağlayıcı oranının düşük olduğu düşünülerek bağlayıcı oranı %0,3'e yükseltilerek ve katı oranı da %70'e yükseltilerek çalışmalara devam edilmiştir. Şekil 3.14'de CA_6 (2) tozu ile yapılan kalıptan çıkarken dağılan slip döküm denemesi görülmektedir.



Şekil 3.14 CA₆(2) tozu ile yapılan slip döküm denemesi

Meydana gelen çatlak göz önüne alındığında çatlak tane boyutunun yüksek olduğu ve bundan dolayı su emiliminin çok hızlı olduğundan ve su miktarının fazla olduğundan kaynaklandığı düşünülerek bundan sonraki çalışmalarda su miktarı %40'dan %30'a düşürülmüş ve toz karışımının tane boyutu da 100 μm 'dan 63 μm altına öğütülmüştür. Bunun yanında dispersant oranı da katının % 0,8'ine çıkarılmıştır.

3.4.4.3 POTA (A)'nın Hazırlanması

Pota (A)'nın hazırlanması için ikinci denemede reçete olarak katı madde miktarı %70 CA₆ (1) tozu, %30 deiyonize su, katı madde miktarının % 0,3 bağlayıcı olarak PVA ve yine katı madde miktarının % 0,8'i oranında dispersant olarak STPP kullanılmış ve bu oranlarda slip çamuru hazırlanmıştır.

Öncelikle 0,3 gram PVA bağlayıcı mekanik karıştırıcıda 42,85 gram deiyonize su içinde sıcaklık artışı ile yaklaşık 2 saat karıştırılarak çözülmüştür. Bu işlem sırasında ağzı kapatılarak suyun buharlaşması engellenmiştir. Daha sonra 0,8 gr STPP deflokulant ilavesi yapılmıştır ve 5 dakika bu malzemenin de çözülmesi sağlanarak üzerine 100 gram 63 μm altına elenmiş CA₆ (1) tozu ilave edilmiştir. Yapılan işlemler mekanik karıştırıcı üzerinde yapılarak homojen bir karışım sağlanmaya çalışılmıştır. Homojen bir karışım sağlandıktan sonra alçı kalıp içine slibin dökümü yapılmıştır.

STPP dispersant özelliği ile tanelerin çökmemesi amaçlanmış ve bağlayıcı PVA kullanımında ise döküm sonrasında ve pişme öncesinde iyi bir ham mukavemet göstermesi amaçlanmıştır. Yani yeşil yoğunluğu (ham mukavemeti) yüksek tutabilmek amacı ile belirli oranda bağlayıcı ilavesi yapılmıştır. Slip dolu döküm işleminden sonra kalıpta 24 saat bekletilmiş ve 24 saat sonunda kalıptan başarı ile çıkarılmış ve havada 48 saat kurumaya bırakılmıştır. Şekil 3.15 (a)'de solda alçı kalıba CA₆ (1) tozunun dökümü ve sağda ise alçı kalıptan çıkarılan örnek görülmektedir.



Şekil 3.15 (a) Pota (A)'nın slip döküm çalışması



Şekil 3.15 (b) Rötuşlanarak elde edilen pota (A) örneği

3.4.4.4 Pota (B) 'nin Hazırlanması

Bu çalışmada ise 63 μm altına elenmiş CA_6 (2) tozu kullanılmıştır. Reçete olarak ağırlıkça %30 saf su (deiyonize), %70 CA_6 (2) tozu, ağırlıkça katının %0,3'ü kadar PVA ve katının % 0,8'i kadar STPP kullanılmıştır. Aynı bağlayıcı, dispersant, katı madde miktarı ve su oranlarında kompozisyon kullanılarak alüminanın ve alümina hidrattan elde edilen kalsiyum heksalüminatın slip döküm çalışmalarından sonra korozyon testindeki farklı etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

42,85 gram saf su içinde 0.3 gram PVA bağlayıcı mekanik karıştırıcı ile sıcaklık artırılarak çözülmüştür. Daha sonra 0,8 gram dispersant STPP ilavesi yapılmıştır ve 5 dakika karıştırılarak çözülmüştür. Karıştırma esnasında yavaş yavaş 100 gr CA_6 (2) tozu eklenerek homojen bir karışım sağlanmıştır. Yine tüm bu işlemler mekanik karıştırıcı üzerinde gerçekleşmiştir. Homojen karışım daha sonra alçı kalıba dökülmüştür. 24 saat bekletilerek ertesi gün alçı kalıp içerisinden çıkarılmış ve 48 saat havada kurumaya bırakılmıştır. Hazırlanan iki pota da korozyon testi için desikatörde bekletilmiştir. Şekil 3.16'da Pota (B)'nin solda alçı kalıba dökümü ve sağda ise kalıptan çıkarılmış hali görülmektedir.



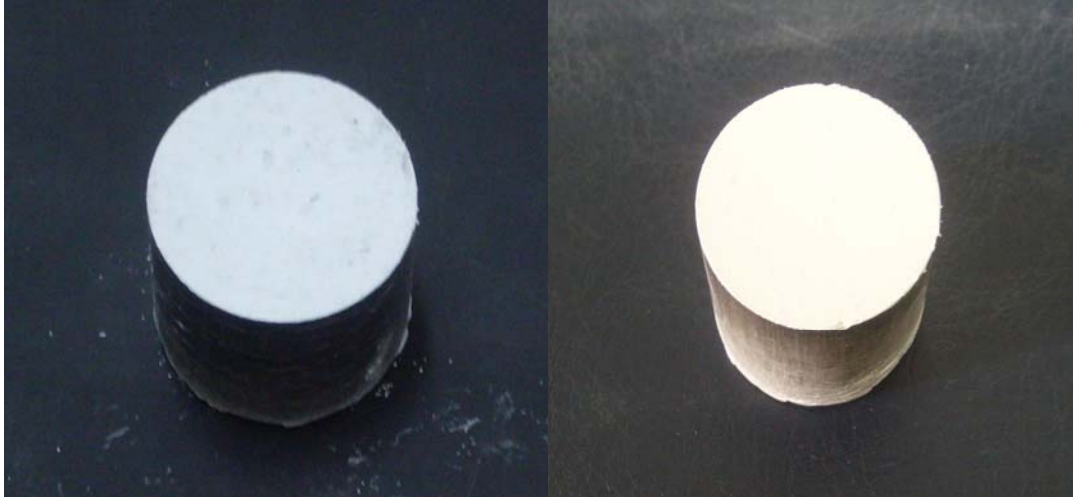
Şekil 3.16 Pota (B)'nin slip döküm çalışması

3.4.4.5 Pota (C)'nin Hazırlanması

Ağırlıkça %95 CA₆ (1) tozu, % 5 saf su ve %1,81 PVA bağlayıcı oranlarında reçete hazırlanarak presleme işlemi yapılmıştır. Bunun için 63µm altına elenmiş 55 gram CA₆ (1) tozuna 1 gr bağlayıcı katılarak homojen bir şekilde beherde el ile karıştırılmıştır 5,50 gr saf su püskürtülerek nemlendirilmiş ve karışım tozu granül haline getirilmiştir. Hazırlanan karışım 12 ton yük uygulanarak hidrolik preste 25 mm çapında iç kısmı yağlanmış metal kalıpta preslenmiştir. Preslenen örnek 105°C'de 5 saat etüvde kurutulmuştur ve ardından desikatörde korozyon testi için beklemeye alınmıştır. Şekil 3.17'de presleme sonucu elde edilen Pota (C)'nin görüntüsü verilmiştir

3.4.4.6 Pota (D)'nin Hazırlanması

Ağırlıkça %95 Al₂O₃ esaslı olan CA₆ (2) tozu, % 5 saf su ve %1,81 PVA bağlayıcı oranlarında reçete hazırlanarak presleme işlemi yapılmıştır. Bunun için 63µm altına elenmiş 55 gram CA₆ (2) tozuna 1 gr bağlayıcı katılarak homojen bir şekilde beherde el ile karıştırılmıştır 5,50 gr saf su püskürtülerek nemlendirilmiş ve karışım tozu granüle edilmiştir. Hazırlanan karışım 12 ton yük uygulanarak hidrolik preste 25 mm çapında metal kalıpta preslenmiştir. Karışım tozu metal kalıp içine doldurulmadan önce iç kısmı yağlanmıştır bu şekilde preslenen numune kalıptan kolay şekilde çıkması sağlanmıştır. Preslenen örnek 105°C'de 5 saat etüvde kurutulmuştur ve ardından desikatörde beklemeye alınmıştır. Şekil 3.17'de presleme sonucu elde edilen Pota (D)'nin görüntüsü verilmiştir.



Şekil 3.17 Pota(C)'nin solda ve sağda pota (D)'nin görüntüsü

Tablo 3.3 Elde edilen deney örneklerinin reçetesi ve şekillendirme prosesi

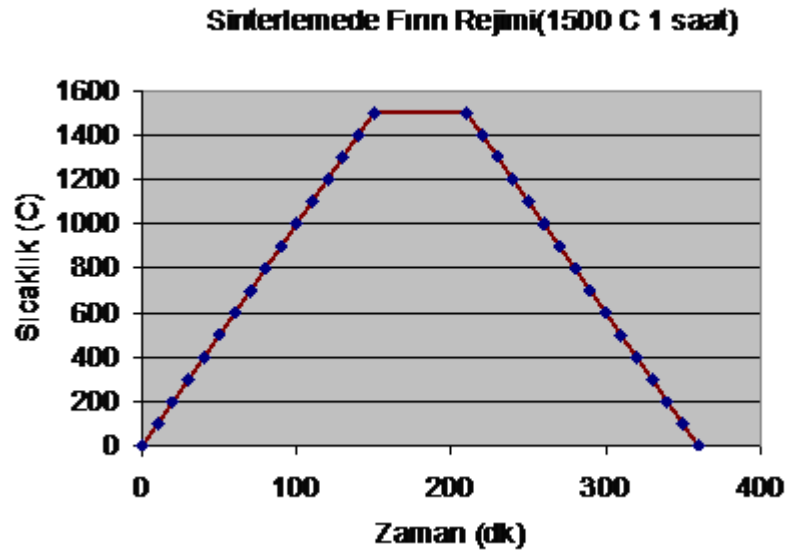
Deney Örnekleri	Toz karışım %	Bağlayıcı PVA %	Dispersant STPP %	Saf Su %	Şekillendirme Prosesi
POTA (A)	CA ₆ (1) toz karışım Ağırlıkça %70	Ağırlıkça katının %0,3	Ağırlıkça katının %0,8	%30	Slip döküm
POTA (B)	CA ₆ (2) toz karışım Ağırlıkça %70	Ağırlıkça katının %0,3	Ağırlıkça katının %0,8	%30	Slip döküm
POTA (C)	CA ₆ (1) toz karışım Ağırlıkça %95	Ağırlıkça katının%1,81	—	%5-6	Presleme
POTA (D)	CA ₆ (2) toz karışım Ağırlıkça %95	Ağırlıkça katının%1,81	—	%5-6	Presleme

3.5.4.7 Pota (A),(B),(C) ve,(D)'nin Sinterlenmesi

Slip döküm ve presleme yöntemleri ile elde edilen potalar 10°C/dk hızda şekil 3.18'de görülen PROTHERM- PTF/16 model tüp fırınında 1500°C'de 1 saat sinterlenmiştir. Isıtma rejimi şekil 3.19'da görülmektedir.

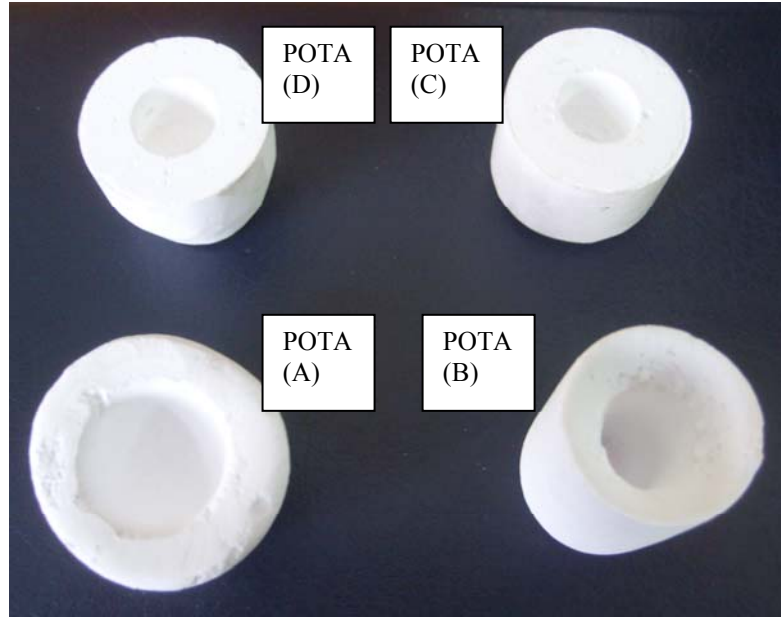


Şekil 3.18 PROTHERM- PTF/16 Model Tüp Fırını



Şekil 3.19 1500°C’de sinterlemede kullanılan fırın rejimi

1500°C’de 1 saat sinterleme ile elde edilen preslenmiş Pota(C) ve Pota(D) deney örneklerinin içleri tornada $\varnothing 15 \times 20$ mm ölçülerinde oyularak pota şekline getirilmiştir. Şekil 3.20’de sinterleme sonucu elde edilmiş deney potalarının görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 3.20 1500°C’de 1 saat sinterleme ile elde edilen potalar

Hazırlanan dört potanın tekrar su emme yüzdesi, görünür porozite yüzdesi, bulk yoğunluğu ve bilimsel yoğunluğu daha önce verilen formüllere göre hesaplanmıştır. Ayrıca pişme küçülmesi de hesaplanmıştır. Elde edilen deney sonuçları Tablo 4.4’de verilmiştir.

3.4.5 Korozyon Testi

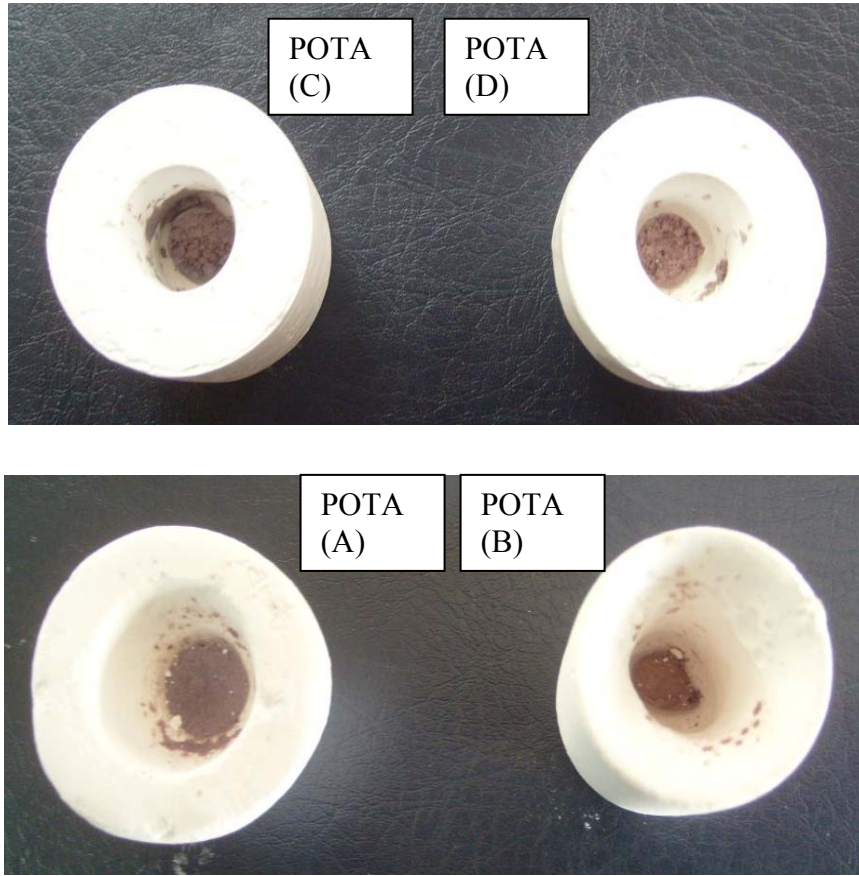
Korozyon testi 1500°C’de 1 saat sinterleme ile ve farklı şekillendirme prosesi (slip döküm ve presleme) ile elde edilen Pota (A), Pota(B), Pota(C) ve Pota(D) üzerinde yapılmıştır. Öncelikle İsdemir yüksek fırın crufu elde çekiç ile kırılmıştır ve ardından 9 Eylül Maden Mühendisliğinde boyut küçültme ve sınıflandırma laboratuvarında bulunan halkalı öğütücü ile 2 dakika öğütülerek 63 µm altına elenmiştir. Elde edilen isdemir yüksek fırın crufunun XRD ile faz analizi ve EDS ile yapıda bulunan element analizi yapılmıştır. XRD ve EDS analiz sonuçları Şekil 4.17-4.18’de verilmiştir.

Potalar içerisine yüksekliğin üçte biri kadar 63µm altına elenmiş isdemir yüksek fırın crufu yerleştirilmiştir (Şekil 3.21’e bakınız). Daha sonra tüp fırında 1300°C’ ye 10°C/dk hızda yarım saat ısıtılmıştır. Elde edilen sonuç gözle muayene edilmiştir

(Şekil 3.22'e bakınız). Bu sıcaklıkta elde edilen sonuç yüksek fırın crufunun erimediği gözlemlendiği için karakterize edilmemiştir.

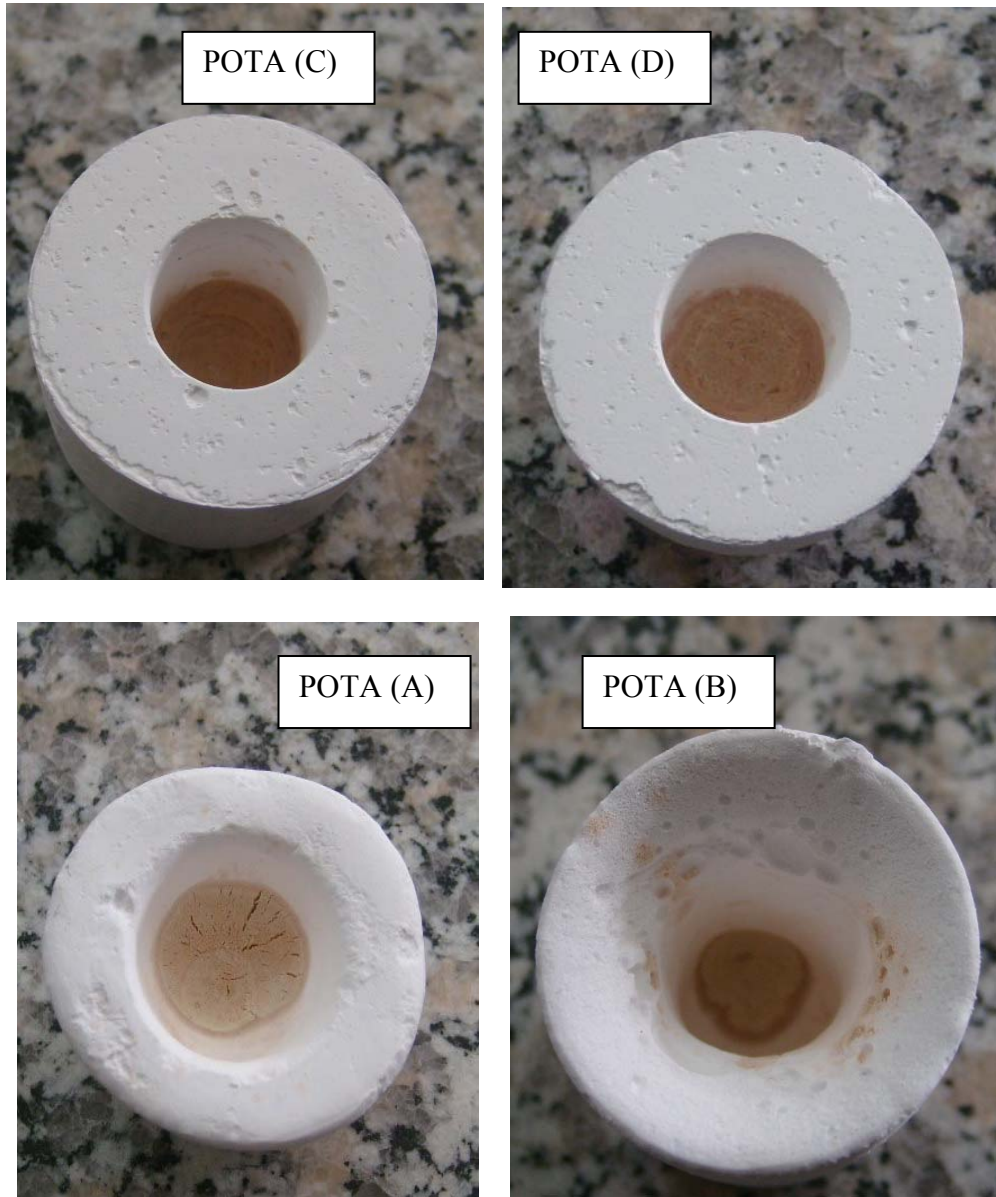


Şekil 3.21 İçerisine cruf yerleştirilmiş potalar

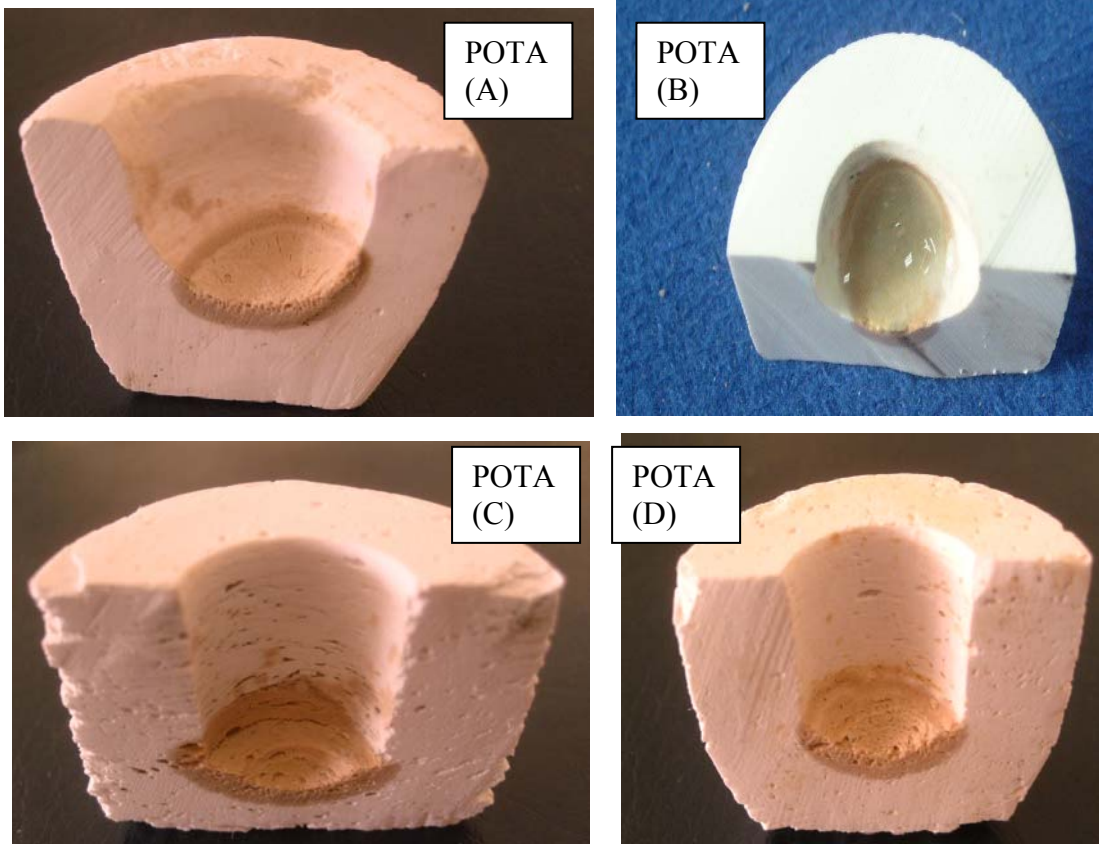


Şekil 3.22 1300°C'de 30 dk yapılan korozyon testi

İsdemir fırın curufunun fırına zarar vermemesi için potaların ağızları fiber bir plaka ile kapatılarak tekrar tüp fırına yerleştirilmiştir ve 1500°C’de yarım saat ısıtıl işlem görmüştür. Yüksek fırın curufu literatürden bilindiği gibi 1300-1400°C aralığında ergime sıcaklığına sahip olduğu için korozyon testleri 1300 ve 1500°C sıcaklıklarında uygulanmıştır. Şekil 3.23’de 1500°C’de yarım saat ısıtıl işleme tabi tutulmuş test potalarının korozyon testi sonrası görüntüleri görülmektedir.



Şekil 3.23 1500°C’de 30 dk yapılan korozyon testi



Şekil 3.24 1500°C’de 30 dk yapılan korozyon testi sonrası potaların kesit görünümü

Şekil 3.24’de korozyon testi sonrası potaların kesit görünümü verilmiştir. Pota A’de en fazla pişme sonrası gerilmelerden kaynaklanan çatlaklar meydana gelmiştir. En fazla pişme küçülmesi slip dökümle ve alüminyum hidroksit kaynağı ile elde edilen pota A’de görülmüştür. Bu da, çatlak oluşumuna yol açmıştır. Pota C ve pota D’de meydana gelen çatlaklar kesim sonrasında oluşmuştur.

3.4.6 Potalara Yapılan Karakterizasyon Çalışmaları

1500°C’de cruf ile etkileşime giren potaların SEM’de ve XRD’de görüntülerini elde edebilmek için numunelerden cruflu ve crufsuz bölgeyi barındıran kesitler alınmıştır. Alınan parçalar Sputter Coater SC7620 model kaplama cihazı ile altın-paladyum ile kaplanmıştır.

Korozyon testi sonucunda 1500°C’de kalsiyum heksalüminat tozundan farklı şekillendirme prosesi ile hazırlanmış dört farklı potaya isdemir yüksek fırın crufunun infiltrasyonu Şekil 3.24’de görülen Jeol JSM-6060 model taramalı elektron mikroskobu ile, oluşan fazlar ise Rigaku model X ışınları difraktometresi ile incelenmiştir. yapılan analizler sonrasında dört farklı pota birbiri ile karşılaştırılmıştır.



Şekil 3.24 Taramalı elektron mikroskobu ve X ışınları difraktometre cihazı

BÖLÜM DÖRT

BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Giriş

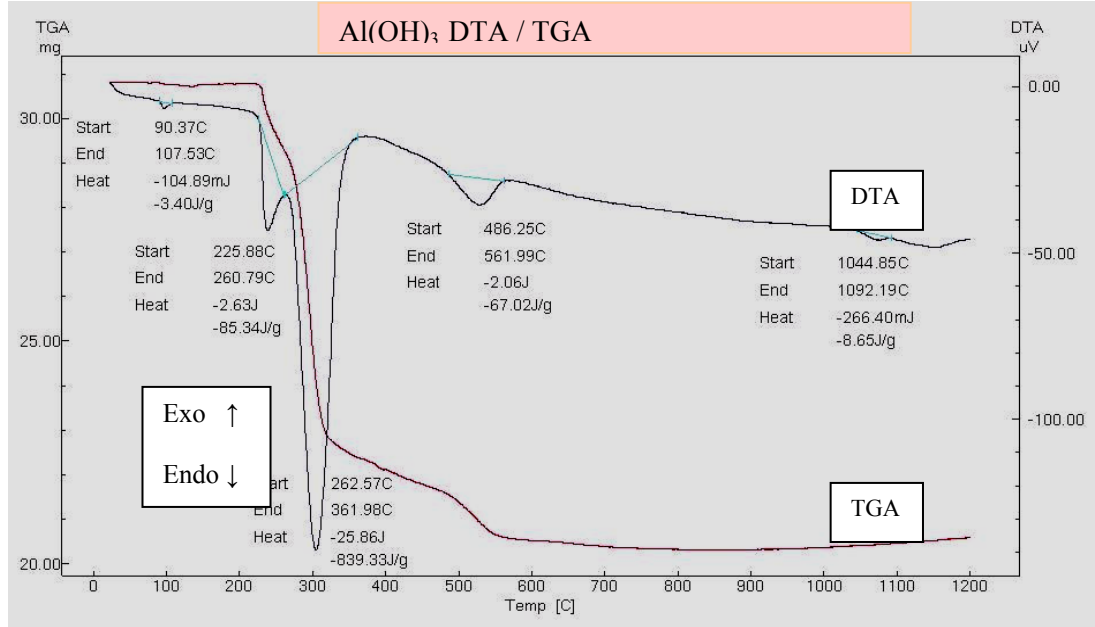
Literatürde belirtildiği gibi, CA₆ demir içeren curuflarda düşük çözünürlük gösterir ve ayrıca ergimiş demir ve demir dışı metallerle düşük ıslanabilirlik özelliği gösterir. Bu da kalsiyum heksalüminatı alüminyum ergitme fırınlarında kullanım için çok uygun bir malzeme yapar. İndirgen atmosferdeki (örneğin CO) yüksek kararlılığı ve alkali ortamlara karşı yüksek kimyasal direnci CA₆'yı kimya, petrokimya ve çimento endüstrisi için önemli bir malzeme yapar (Büchel, Buhr, Gierish, 2004).

Bu amaca yönelik, öncelikle Al₂O₃ kaynağı olarak Seydişehir alüminyum hidroksiti/kalsit ve kalsine alümina/kalsit tozlarından istenen özellikte iki tip CA₆ tozu (CA₆ (1) ve CA₆ (2)) üretimi için uygun sıcaklık ve süre belirlenmiş daha sonra korozyon direncini gözlemlemek için farklı şekillendirme prosesi ile ve iki tip alümina kaynağı olarak elde edilen CA₆ tozlarından dört farklı pota elde edilmiştir. Şekillendirme prosesinin ve farklı alümina hammaddelerinin nihai mikroyapı üzerine etkileri ve korozyon davranışına etkisi incelenmiştir.

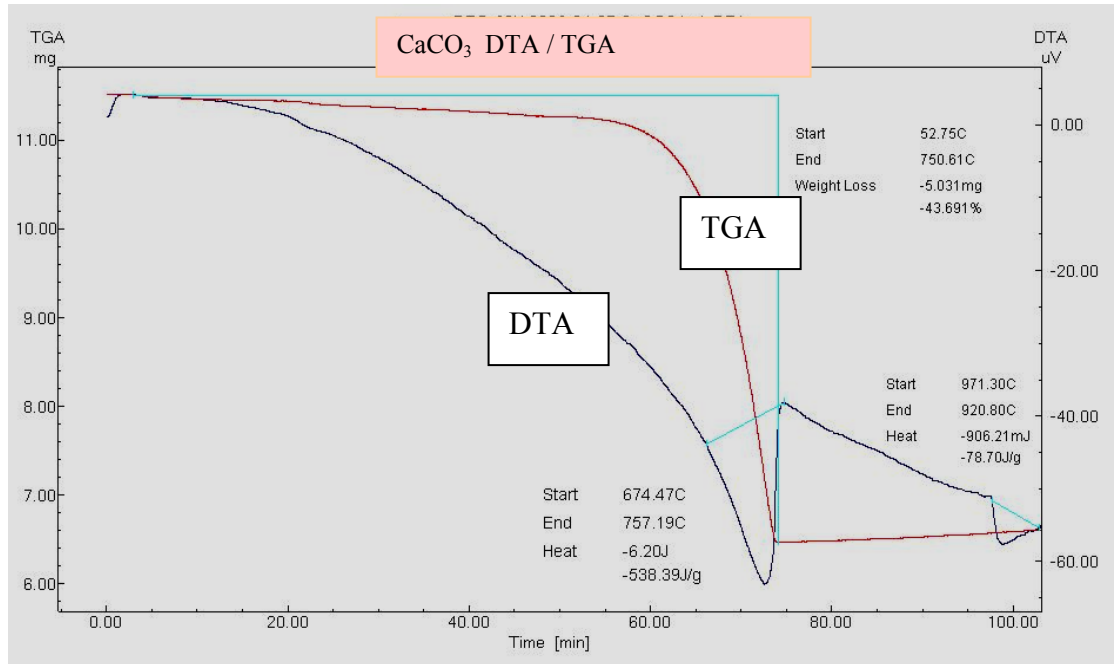
Bu bölümde, ilk aşamada presleme sonrasında elde edilen örneklerin fiziksel test sonuçları ve örnekler üzerine yapılan karakterizasyon çalışmaları ve sinterleme sıcaklığı ve sürenin mikroyapı üzerindeki etkisi incelenmiş ve bulgular üzerine yapılan nedenlerine ilişkin tartışmalar yer almaktadır. İkinci aşamada ise elde edilmiş potalar üzerine yapılan fiziksel test ve korozyon deneylerinin sonuçları ve karakterizasyon çalışmalarına yer verilmiştir.

4.2 Hammaddelere Uygulanan Testler

4.2.1 Alüminyum Hidroksit ve Kalsit ile yapılan DTA ve TGA Sonuçları



Şekil 4.1 Alüminyum hidroksit için DTA ve TGA analiz sonuçları



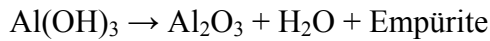
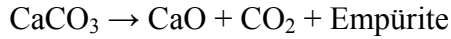
Şekil 4.2 Kalsit için DTA ve TGA analiz sonuçları

Şekil 4.1’de görüldüğü gibi $\text{Al}(\text{OH})_3$ ’ün Al_2O_3 ’e kalsinasyon dönüşümü yaklaşık 361°C ’lerde önemli kütle kaybı ile başlamış ve 1100°C ’lerde sona ermiştir. Bu dönüşüm sırasında ΔH (kkal/mol) reaksiyon ısısı artıdır yani ısı alan endotermik reaksiyon meydana gelmiştir. Bundan alüminyum hidroksitin ayrışma reaksiyonu gösterdiği anlaşılmaktadır. Oluşan reaksiyon şu şekildedir; $2\text{Al}(\text{OH})_{3(k)} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_{3(k)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(g)}$

Şekil 4.2’de görüldüğü gibi yaklaşık 800°C ’lerde endotermik pik oluşmuştur. Bu da kalsiyum karbonatın kalsiyum okside ayrıştığını gösterir. Oluşan reaksiyon şu şekildedir; $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ ayrışımından meydana gelmiştir ve buna bağlı olarak TGA eğrisinde önemli kütle kaybı olduğu görülmüştür. 800°C ’lerden sonra ayrışma bittiği için çok fazla kütle kaybı meydana gelmemiştir.

4.2.2 Alüminyum Hidroksit, Kalsit Ve Elde Edilen Karışımın Kızdırma Kaybı Test Sonucu

Kalsit CaCO_3 için %KK= 44,8 (CO_2) ve Alüminyum hidroksit $\text{Al}(\text{OH})_3$ için %KK= 35,08 (H_2O) değerleri bulunmuştur.



Tablo 4.1 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ve kalsit için kızdırma kaybı test sonucu

CaO+Empürite	CO_2	Al_2O_3 +Empürite	H_2O
% 55,2	% 44,8	% 64,92	% 35,08

CA_6 üretimi için ağırlıkça % 9,59 kalsit ve % 90,41 $\text{Al}(\text{OH})_3$ kullanılmıştır. Toplam 100 gr hammadde kullanıldığı düşünülürse, bunun 4,29 ($9,59 \times 0,448$) gramı CO_2 olarak 31,71 ($90,41 \times 0,35$) gramı H_2O olarak uçacaktır. Elimizde 63,99 gr CA_6 tozu+ empürite kalacaktır.

4.3 Sinterlenen K1, K2, K3, K4, K5 ve K6 Numunelerine Uygulanan Deney Sonuçları

4.3.1 Fiziksel Özelliklerin İrdelenmesi

Sinterlenen K örneklerinin ayrı ayrı su emmesi, bulk yoğunluğu ve açık (görünür) porozite değerleri literatürde verilen formüllere göre hesaplanmıştır. Tablo 4.3’de fiziksel testlerin sonuçları gösterilmiştir.

Tablo 4.2 K1, K2, K3, K4, K5 ve K6 numunelerinin kimyasal bileşimleri

Örnek	Bileşen		Sıcaklık	Sinterleme Süresi
K1	%90,41 Al(OH) ₃	% 9,59 CaCO ₃	1550°C	2 saat
K2	%90,41 Al(OH) ₃	% 9,59 CaCO ₃	1600°C	1 saat
K3	%90,41 Al(OH) ₃	% 9,59 CaCO ₃	1600°C	2 saat
K4	%86,03 Al ₂ O ₃	%13,97 CaCO ₃	1550°C	2 saat
K5	%86,03 Al ₂ O ₃	%13,97 CaCO ₃	1600°C	1 saat
K6	%86,03 Al ₂ O ₃	%13,97 CaCO ₃	1600°C	2 saat

Tablo 4.3 K1, K2, K3, K4, K5 ve K6 numunelerinin fiziksel özellikleri

	K1	K2	K3	K4	K5	K6
Su Emme (%)	28,87	26,18	22	23,08	20,93	17,90
Bulk Yoğunluk (gr/cm³)	2,21	2,27	2,34	2,26	2,32	2,40
Açık porozite (%)	49,70	45,80	42,97	42,41	40,29	36

Tablo 4.3’de görüldüğü gibi alüminyum hidroksitten elde edilen ürünlerin açık porozite değerleri ve buna bağlı olarak da su emme değerleri daha yüksek çıkmıştır. Bunun nedeni alüminyum hidroksittin bünyesindeki suyun atılmasıyla meydana gelen gözenekler olduğu düşünülmektedir. Bunun sonucu olarak da, alüminyum oksitle elde edilen yoğunluk değerleri daha yüksektir. Sinterleme ile elde edilen alüminyum oksit ürünleri (K4,K5,K6) daha yoğundur. Alumina kaynağının yanısıra, sinterleme süresinin ve sinterleme sıcaklığının da mikroyapı ve fiziksel özellikler üzerinde önemli etkileri bulunmaktadır. Sinterleme sıcaklığının 1550°C’den 1600°C’ye çıkması densifikasyonu arttırır ve sonuç olarak daha yoğun, su emme değerleri düşük numuneler elde edilmiştir.

4.3.2 K1, K2, K3, K4, K5 ve K6 Numunelerine Yapılan Metalografik Çalışmalar

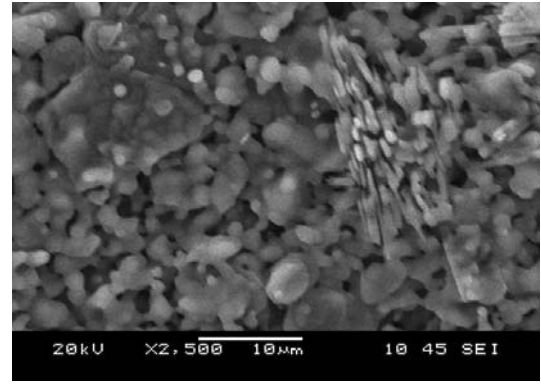
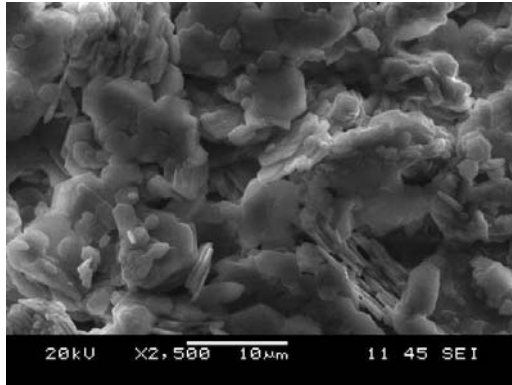
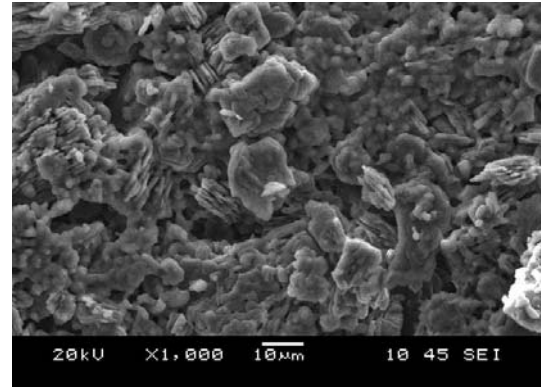
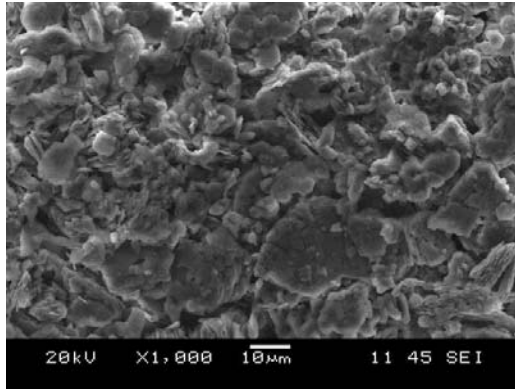
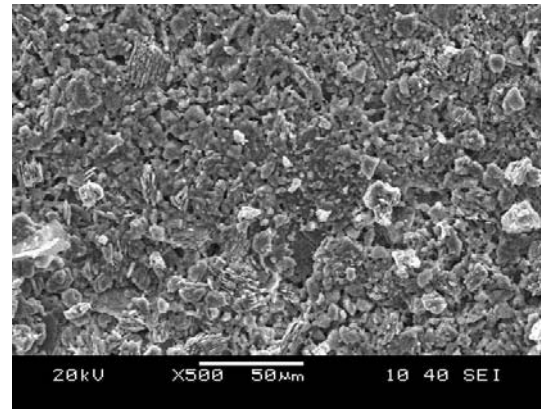
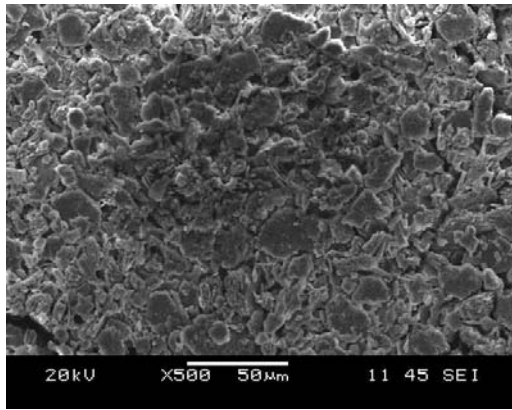
Malzemelerin tüm fiziksel, kimyasal, elektronik ve mekanik özellikleri bileşimlerinin yanısıra iç yapıları ile doğrudan ilgilidir. Bu nedenle, üretimde kalite kontrolü, yeni malzemelerin geliştirilmesi, dayanıklılık, hasar ve kazaların sebebini araştırma gibi olaylarla karşılaşıldığında malzemenin iç yapısının etüdü gerekmektedir. Malzemelerin iç yapısını inceleyen bilime genel olarak “Metalografi” denir.

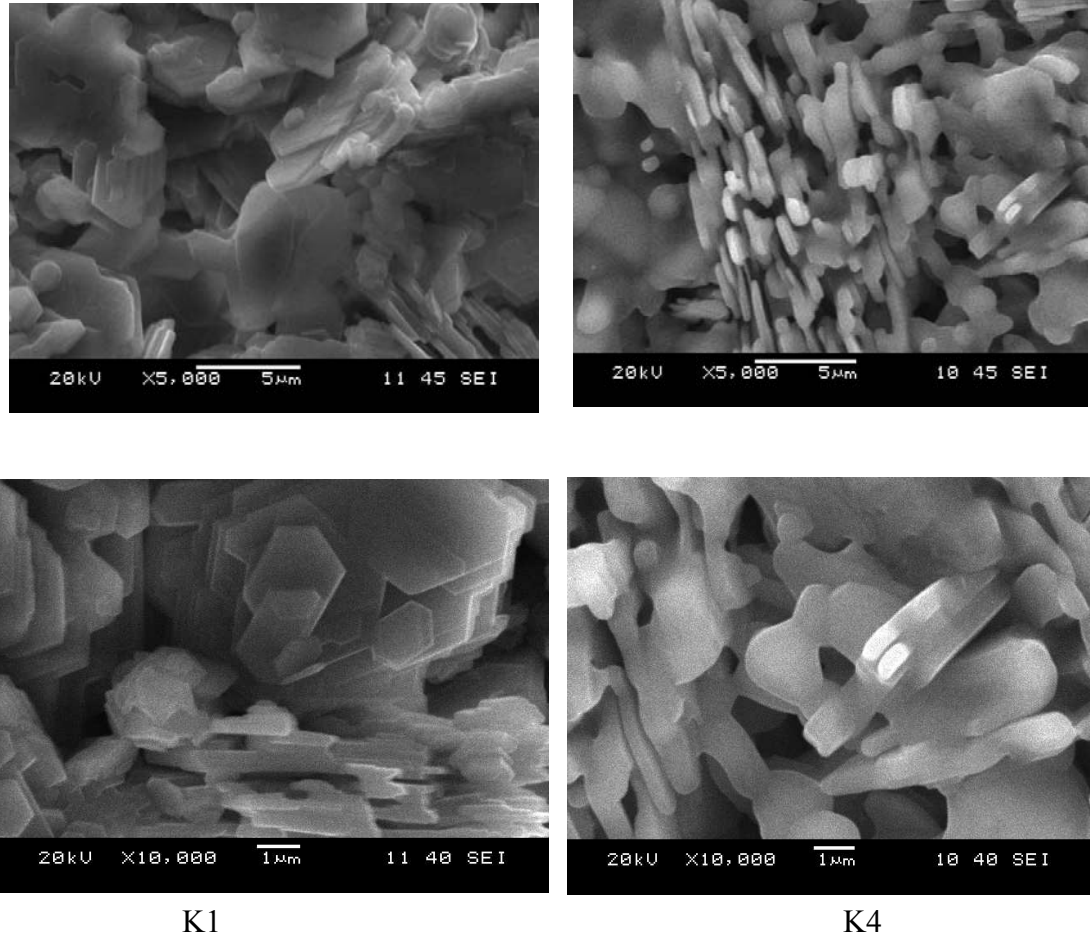
Malzemelerin iç yapısını incelemedeki amaç;

- a) Malzemede mevcut fazları, miktarını ve dağılımını
- b) Tane boyutu, şekli ve dağılımını
- c) Genel olarak yapı kusurlarının (çatlak, porozite, segragasyon, kalıntılar v.s.) cinsini ve miktarını saptamaktır (Yılmaz, 2003).

4.3.2.1 1550°C'de 2 saat Sinterlenen K1 ve K4 Örneklerin SEM Görüntüleri ve EDS Sonuçları

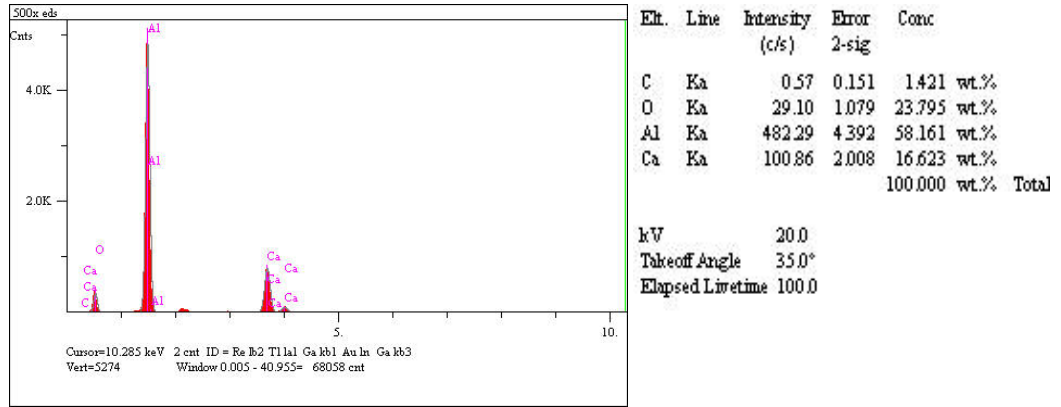
Sinterleme sıcaklığının ve süresinin tane morfolojisi üzerine inceleme yapmak için tüm örnekler (K1, K2, K3, K4, K5 ve K6) SEM cihazında karakterize edilmiştir. Tane yapısı ve gözenek dağılımı ve buna bağlı olarak pişmiş yoğunluk arasında bağlantılar olduğu görülmüştür.



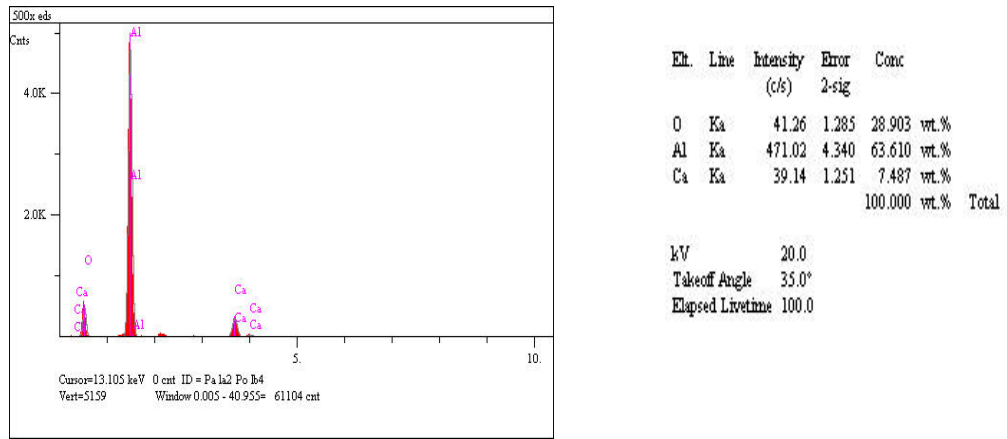


Şekil 4.3 1550°C’de 2 saat sinterlenmiş sol tarafta K1 ve sağ tarafta K4 örneklerinin SEM görüntüleri.

Şekil 4.3’de 1550°C’de sinterlenmiş örneklerin mikroyapıları gösterilmiştir. Tanelerin tamamen birbirine bağlanmadığı, gözeneklerin çok fazla olduğu görülmüştür. Buna göre sıcaklık arttırılarak 1600°C’de tekrar pişirim yapılmıştır.



(K1)

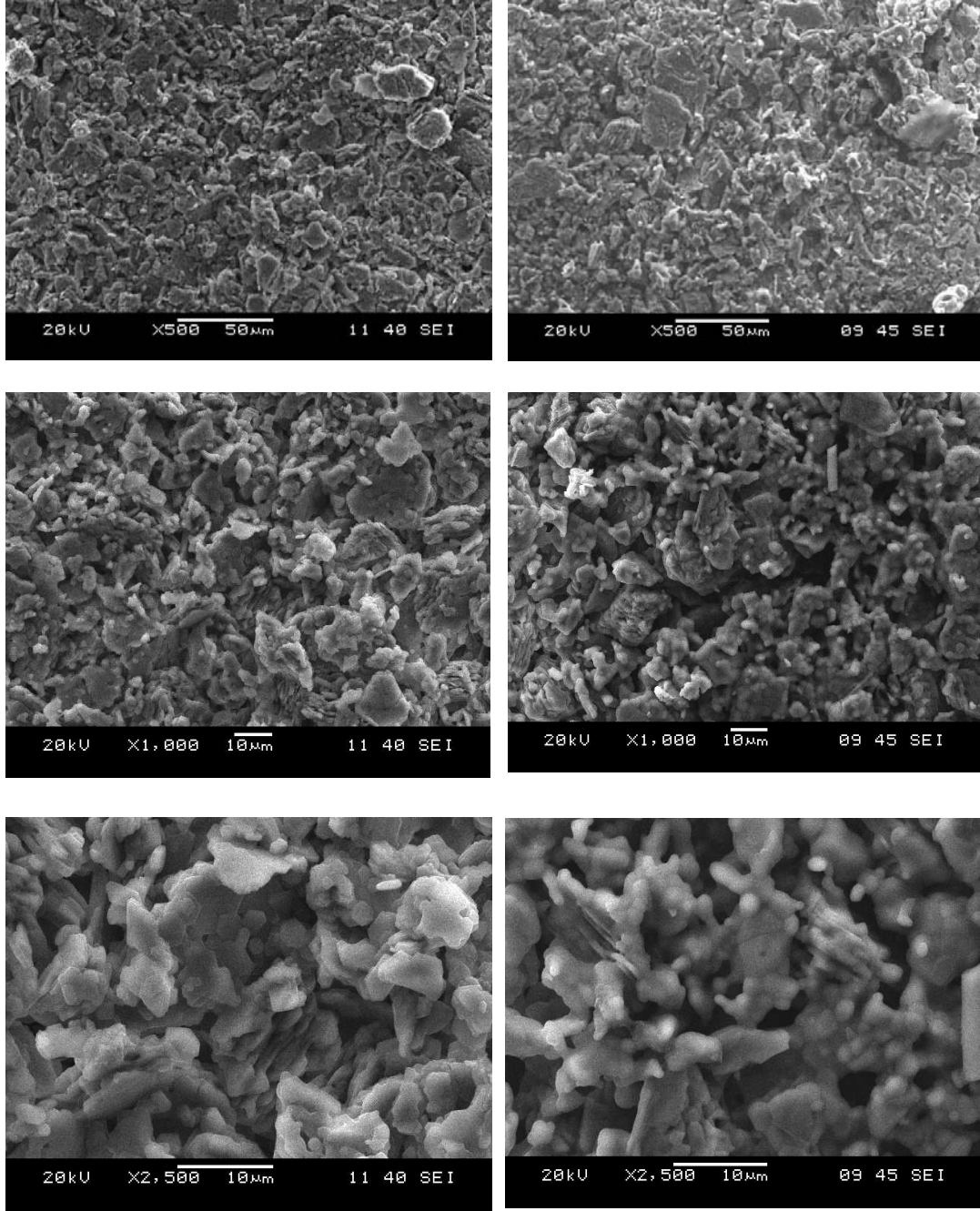


(K4)

Şekil 4.4 K1 ve K4 örneklerinin EDS analiz sonuçları

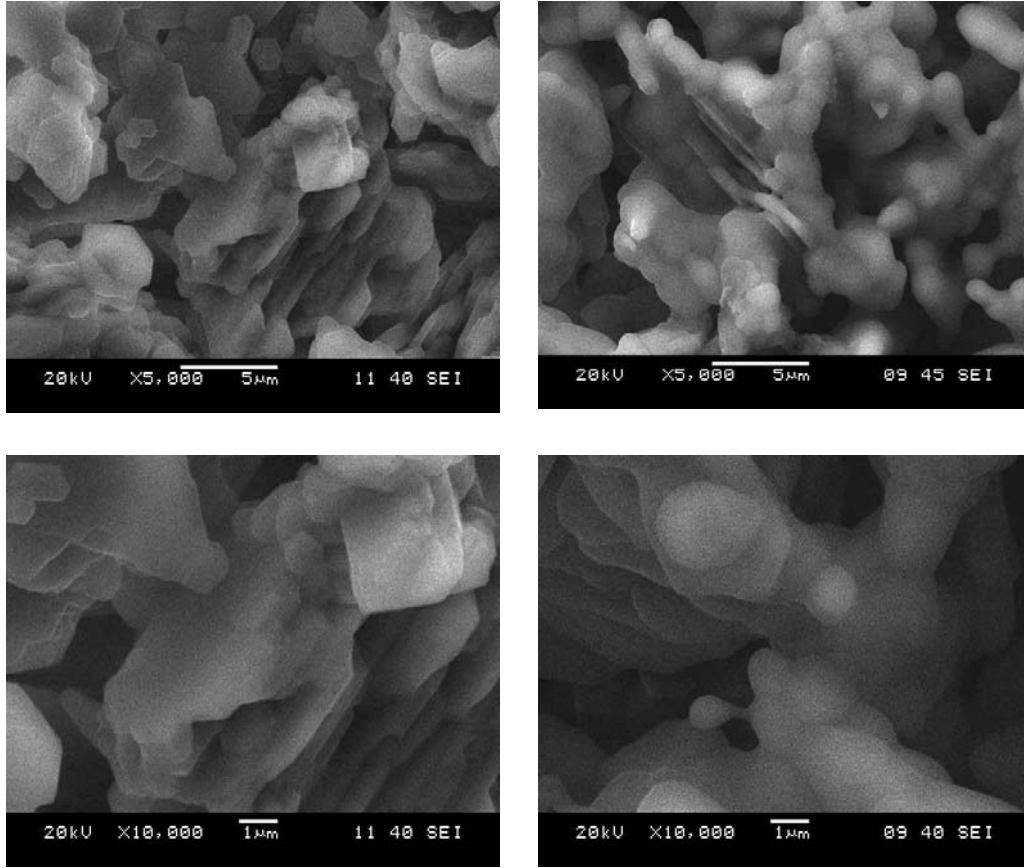
4.3.2.2 1600°C'de 1 saat Sinterlenen K2 ve K5 Örneklerinin SEM Görüntüleri ve EDS Sonuçları

Sıcaklık 1600°C'ye çıkarılarak tekrar pişirim yapılmış ve Şekil 4.5'de sıcaklığın artışı ile mikroyapıdaki değişim incelenmiştir.



(K2)

(K5)



(K2)

(K5)

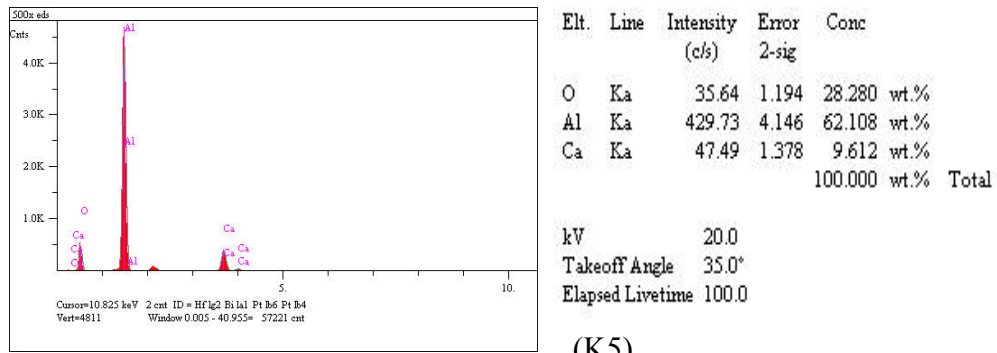
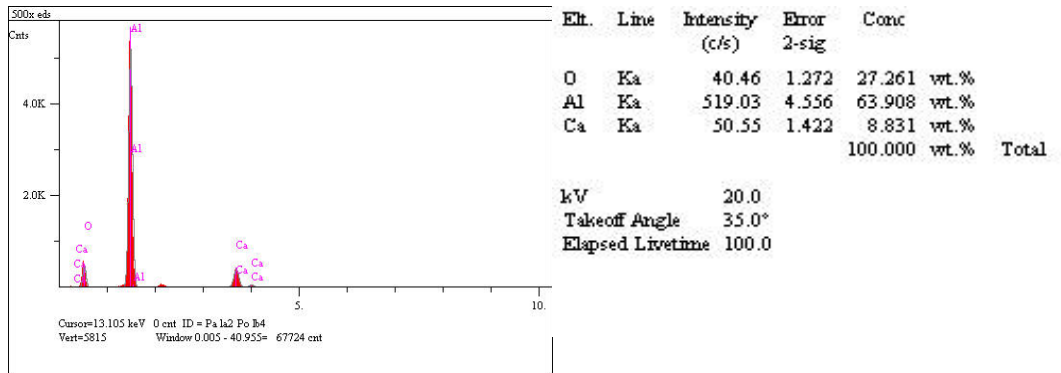
Şekil 4.51600°C’de 1 saat sinterlenmiş sol tarafta K2 ve sağ tarafta K5 örneklerinin SEM görüntüleri.

Literatürde belirtildiği gibi, eş eksenli taneler var olduğunda yüksek yoğunluk gözlenirken, plakalı tanelerin varlığında ise düşük yoğunluk ve geniş porların varlığı gözlenmiştir (Dominguez, Chevalier, Torrecillas ve Gilbert, 2001).

Bu bağlamda, alüminyum hidroksitten elde edilen K1, K2, K3 örneklerinin, alüminyum oksitten elde edilen K4, K5, K6 ürünlerinden farklı olarak plakalı yapıya sahip olduğu SEM görüntülerinden elde edilmiştir. Alüminyum oksitten elde edilen CA₆ ürünlerinin ise daha eş eksenli yapı gösterdiği görülmüştür buna bağlı olarak da taneler arasında temas yüzeyleri artmıştır, dolayısıyla tane gelişimi daha elverişli hale gelmiştir. Kalsine alüminadan elde edilen ürünlerde (K4, K5, K6) sıcaklığın

1550°C'den 1600°C'ye çıkmasıyla tanelerin daha da eş eksenli duruma geldiği görülmüştür. Alüminyum hidroksit ürünlerinin ise sıcaklığın artmasıyla daha plakalı yapı gösterdiği ortaya çıkmıştır. Dolayısıyla, alüminyum hidroksitten elde edilen plakalı yapıya sahip olan kalsiyum heksalüminat (CA₆-1 örnekleri), Al₂O₃'ten elde edilen CA₆(2) ürünleriyle karşılaştırıldığında daha düşük yoğunluğa sahip olduğu görülmüştür. SEM görüntülerinde ayrıca Al(OH)₃'den elde edilen örneklerin daha büyük gözenek çapına sahip olduğu görülmüştür. Alüminadan elde edilen örneklerde ise daha küçük çaplı ve daha çok gözeneklerin var olduğu görülmüştür. Bu yüzden alüminyum hidroksitten elde edilen CA₆(1) örneklerinin yoğunlukları kalsine alüminadan elde edilen CA₆(2) örneklerinin yoğunluklarından düşüktür.

(K2)

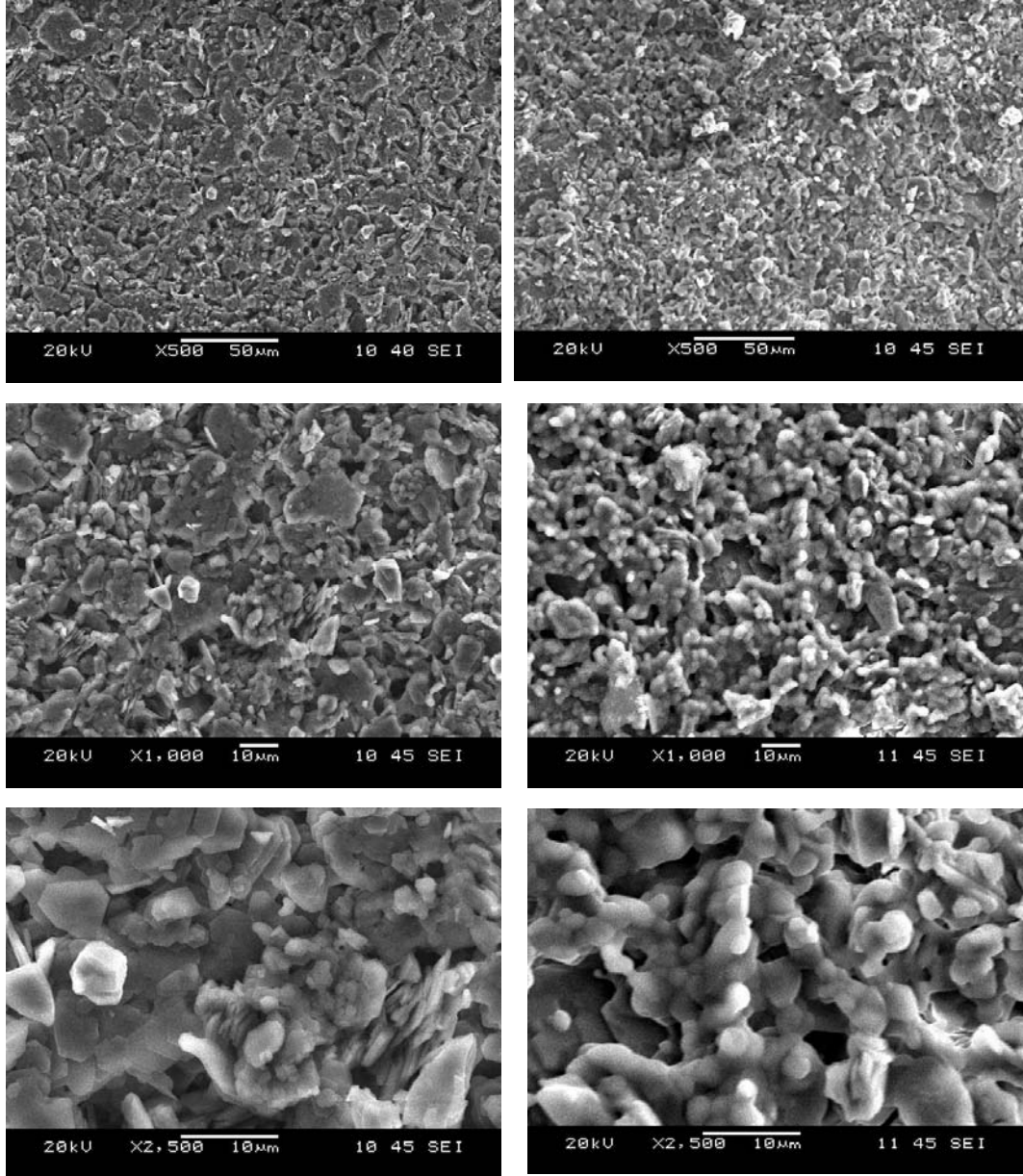


(K5)

Şekil 4.6 K2 ve K5 örneklerinin EDS analiz sonuçları

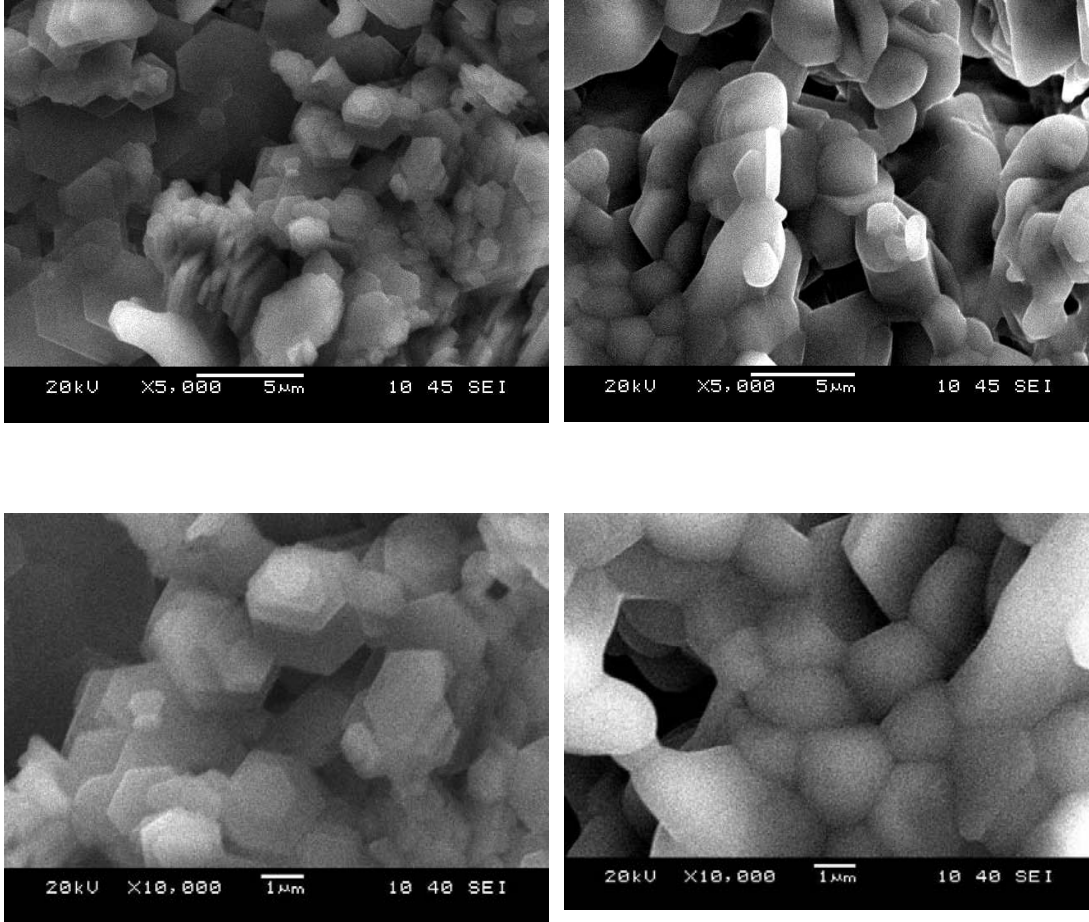
4.3.3.3 1600°C’de 2 saat Sinterlenen K3 ve K6 Örneklerinin SEM Görüntüleri ve EDS Sonuçları

Literatürden bilindiği gibi sıcaklık artışıyla plakalı taneler daha eş eksenli duruma gelirler (Fantozzi, Dominguez, Chevalier, Torrecillas ve Gilbert, 2001).



K3

K6

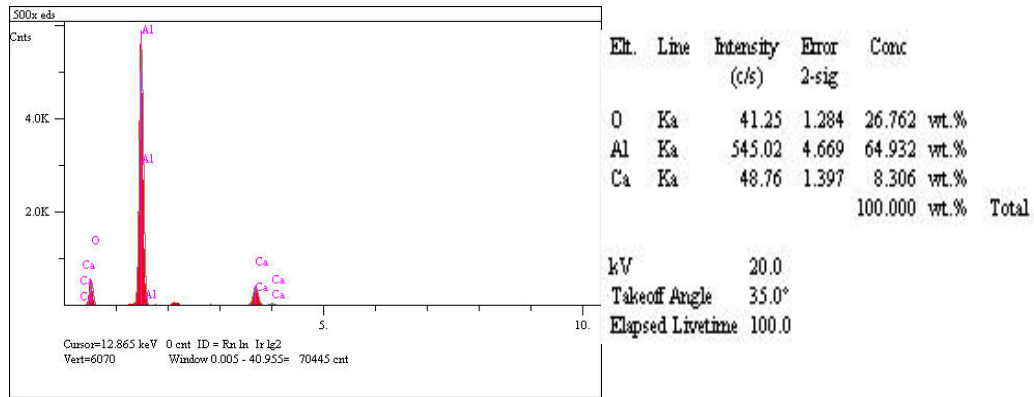


(K3)

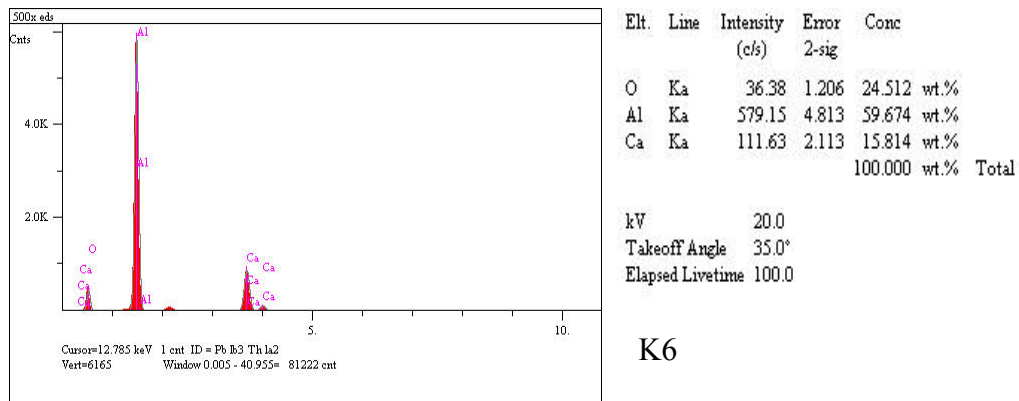
(K6)

Şekil 4.7 1600°C’de 2 saat sinterlenmiş sol tarafta K3 ve sağ tarafta K6 örneklerinin SEM görüntüleri.

SEM görüntülerinden elde ettiğimiz verilere göre, sıcaklık ve sürenin 1550°C’den 1600°C’ye çıkması ile tane morfolojisinin değiştiğini, her iki farklı hammaddeden elde edilen ürünlerinde uzayan tane durumundan, daha eş boyutlu tane durumuna geçtiği görülmüştür. 1550°C’de elde edilen ürünlerin gözeneklerinin çok az açıldığı görülmüştür ve sıcaklık 1600°C’e çıktığında gözeneklerin maximum oranda büyüdüğü sürenin 2 saate çıkması ile gözeneklerin tekrar kapanmaya başladığı görülmüştür. Buna bağlı olarak da, minimum gözenek çapı ile malzemenin reaktivitesinin düşeceği düşünülmüş ve bu yüzden 1600°C’de 2 saat sinterleme uygun görülmüştür. 1600°C’de iki saat sinterlenen ürünlerin tane çapı yaklaşık 3-4 µm’dur. Sıcaklık arttıkça tane çapının 5-7 µm’dan 3 µm’a düştüğü görülmüştür.



K3



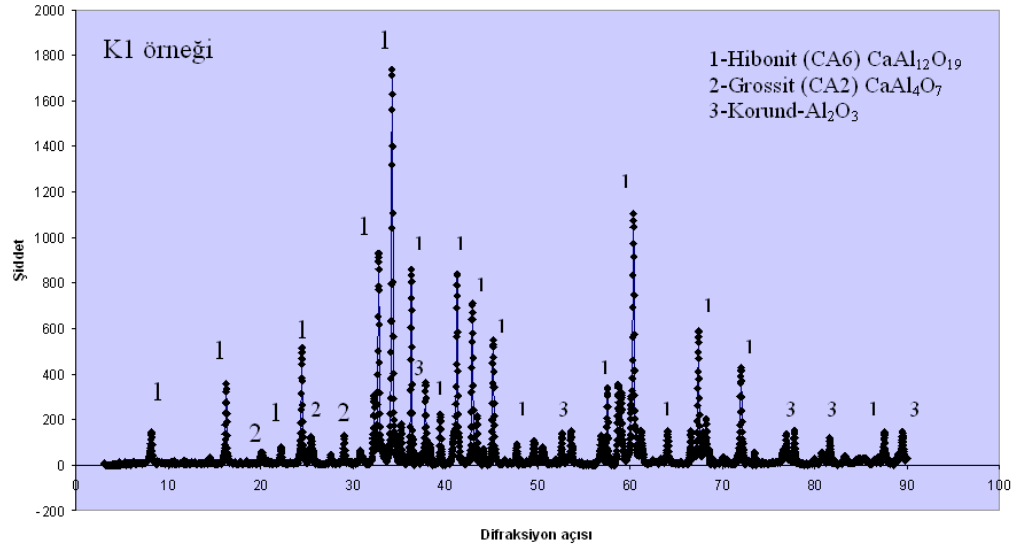
K6

Şekil 4.8 K3 ve K6 Örneklerinin EDS Analiz Sonuçları

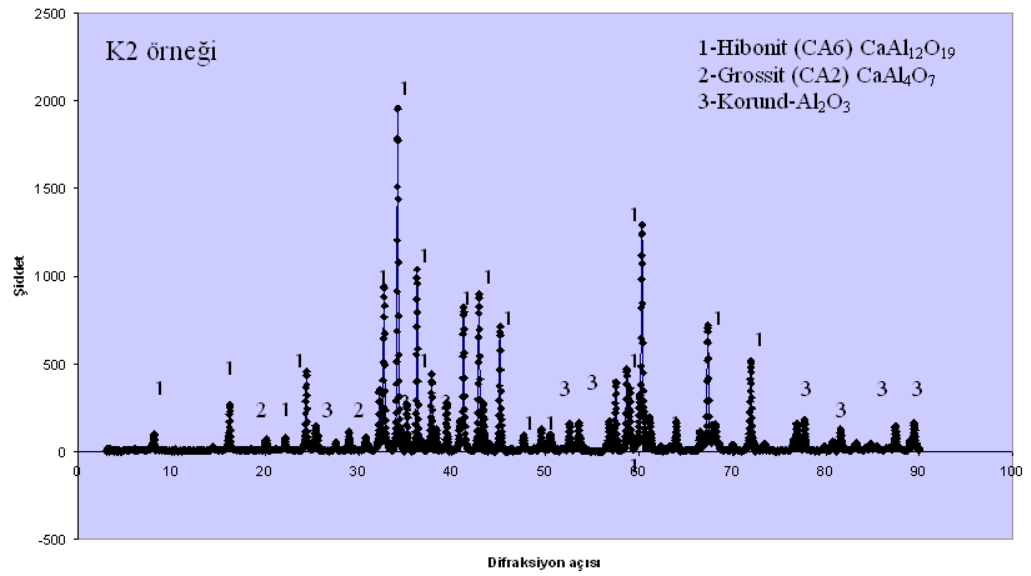
Farklı iki alumina kaynağından elde edilen her iki kalsiyum heksalüminat malzemesinin pişmiş yoğunlukları da yaklaşık $3,0 \text{ gr/cm}^3$ yoğunluktaki korund bazlı dökülebilir refrakterlerle karşılaştırıldığında yoğunluğun düşük olduğu görülmüştür. Bu da kalsiyum heksalüminattan elde edilen ürünlerin poroz olmasından kaynaklanmaktadır.

Gözenekli olmasına rağmen ham mukavemeti ve pişmiş mukavemetinin yüksek olması literatürden bilindiği gibi CA_6 'nın plakalı yapısından kaynaklandığı ve çatlak direncini arttırdığı bilinmektedir (Fantozzi, Dominguez, Chevalier, Torrecillas ve Gilbert, 2001).

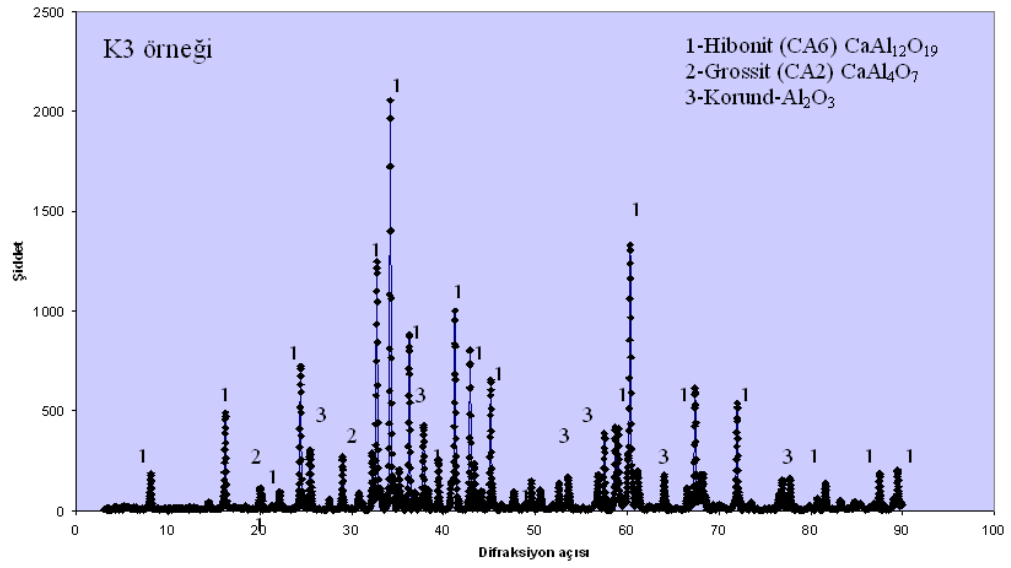
4.3.3.4 K1,K2,K3,K4,K5,K6 Örneklerinin X-Işını Difraksiyon Analiz Sonuçları



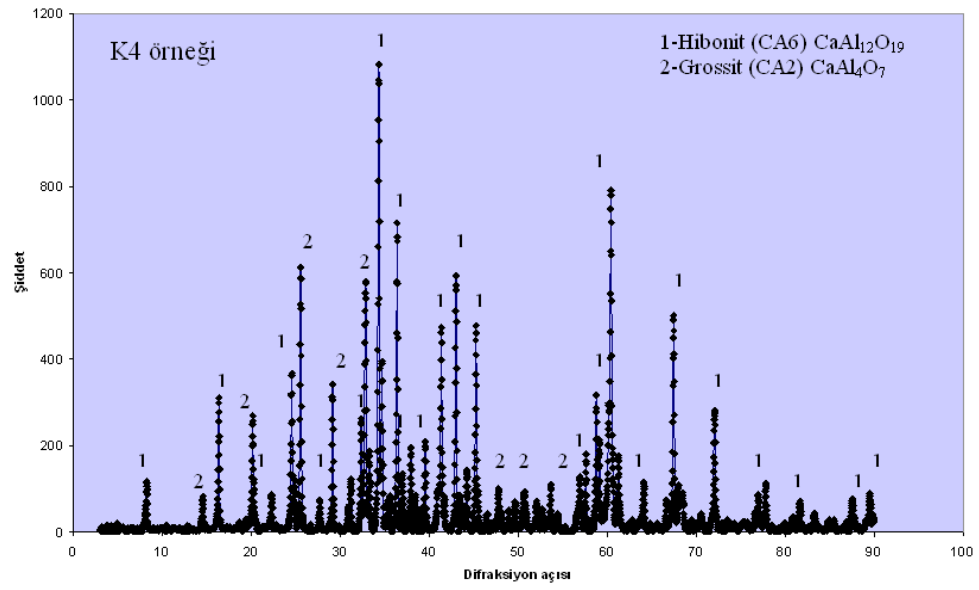
Şekil 4.9 K1 örneğinin X-ışını difraksiyonu analiz diyagramı



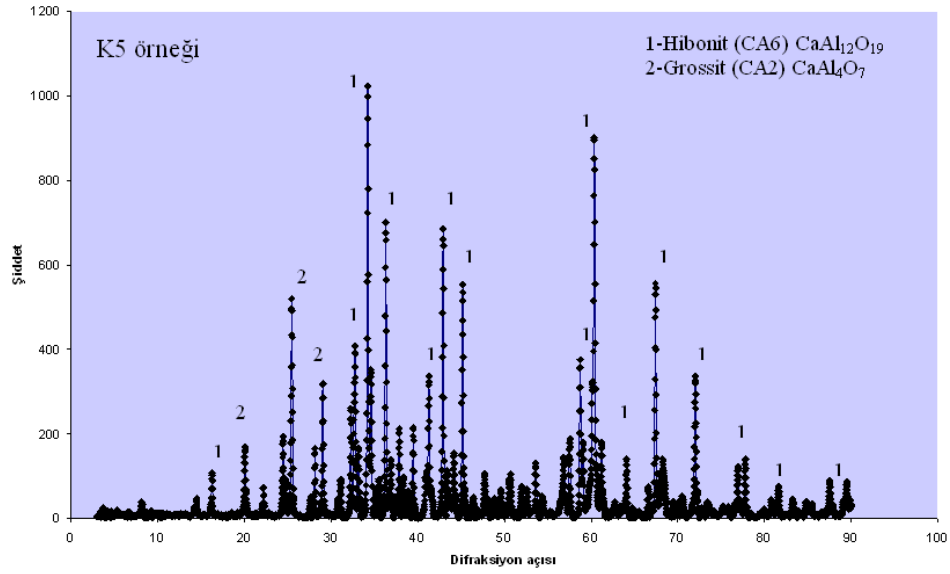
Şekil 4.10 K2 örneğinin X-ışını difraksiyonu analiz diyagramı



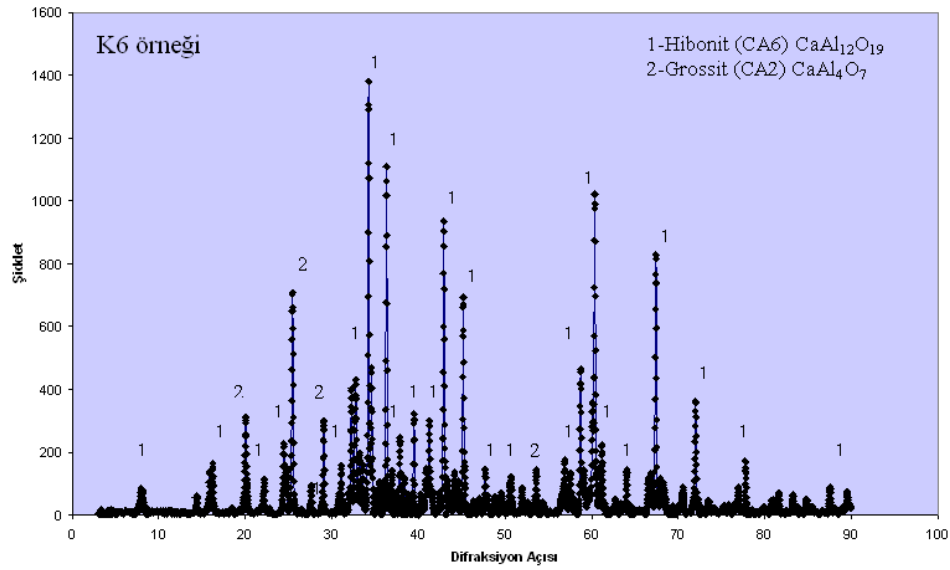
Şekil 4.11 K3 örneğinin X-ışını difraksiyonu analiz diyagramı



Şekil 4.12 K4 örneğinin X-ışını difraksiyonu analiz diyagramı



Şekil 4.13 K5 örneğinin X-ışını difraksiyonu analiz diyagramı

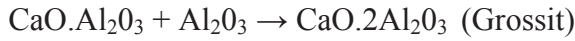


Şekil 4.14 K6 örneğinin X-ışını difraksiyonu analiz diyagramı

X-ışını difraksiyon analizi sonuçlarına göre, her iki alumina kaynağından elde edilen ürünlerde ve tüm sıcaklıklarda istenen hibonit fazına rastlanmıştır. Fakat sıcaklık arttıkça hibonit fazının pik şiddetleri artmıştır, dolayısıyla sıcaklık arttıkça hibonit fazına dönüşüm artmıştır. 1600°C’de 2 saat sinterleme sonucunda elde edilen hibonit piklerinde en yüksek şiddet elde edildiğinden, alüminadan CA_6 fazına en fazla dönüşüm bu sıcaklıkta elde edildiği sonucuna varılmıştır.

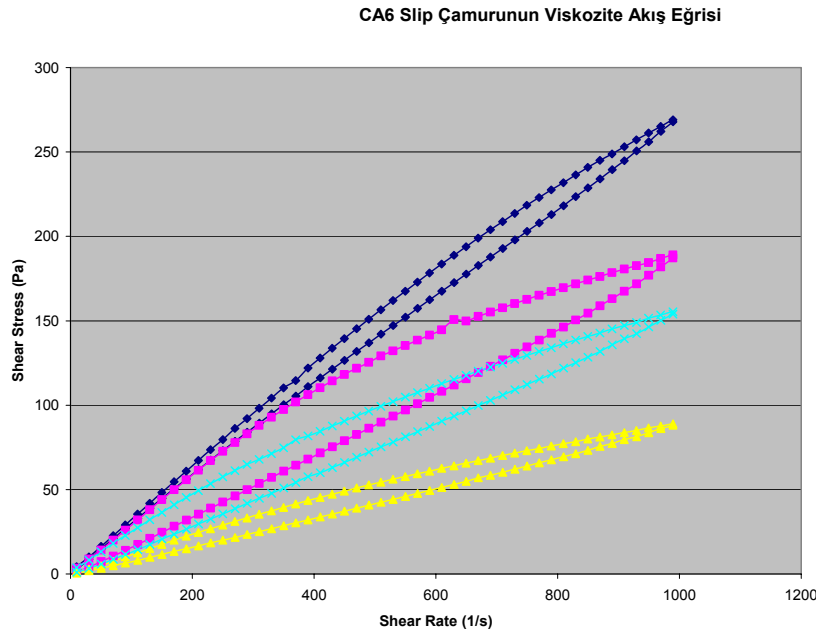
Alüminyum hidroksit ve kalsitten elde edilen K1, K2 ve K3 örneklerinde hibonit fazının yanında grossit (CA_2) ve korund fazlarına rastlanmıştır. Bu da tamamen CA_6 fazının oluşmadığını gösterir. Kalsine alüminanın, alüminyum hidroksitten daha reaktif olduğu düşünülmüştür ve K4, K5 ve K6 ürünlerinde tam bir dönüşüm gerçekleşmiştir. Dolayısıyla, bu örneklerde korund fazı görülmemiştir.

Tüm örneklerde istenen hibonit fazının pik şiddeti grossit fazından daha fazladır. Bu yüzden hibonit fazının miktarı grossit fazından daha fazladır. Literatürde belirtildiği gibi CA_6 (hibonit) fazı oluşmu sırasında şu reaksiyonlar meydana gelmekteydi;



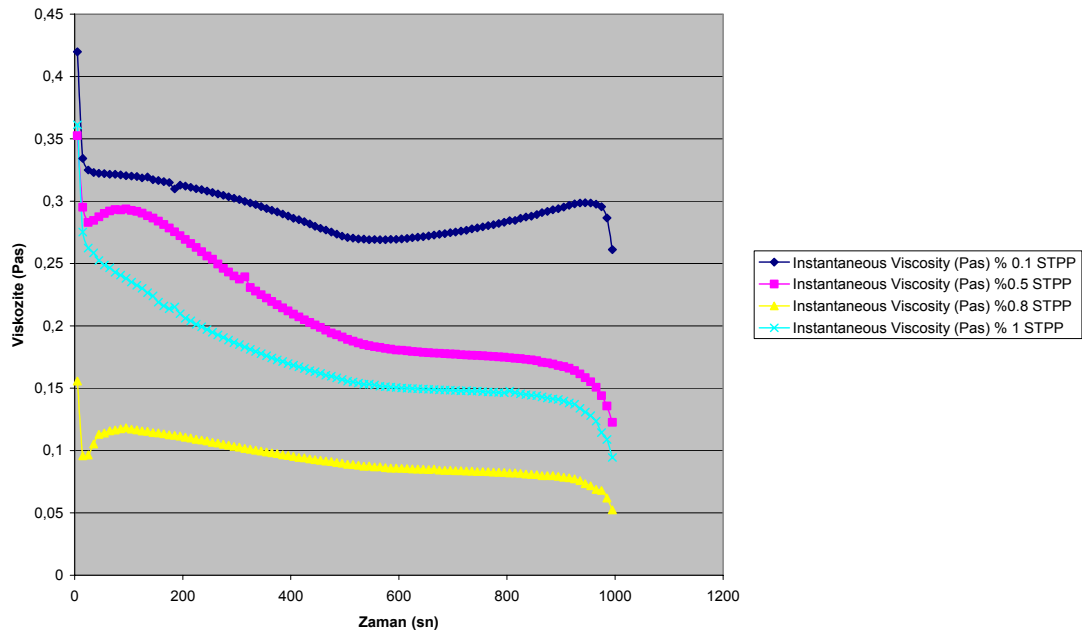
(Dominguez, Chevalier, Torrecillas, Gilbert, 2001).

4.4. CA6 Slip Döküm Çamurunun Reolojik Davranışı



Şekil 4.15 CA6 slip döküm çamurunun viskozite akış eğrisi

Şekil 4.15’de görülen shear rate deformasyon hızını, shear stress ise sıvıya uygulanan gerilimi belirtmektedir. Viskozite shear stress değerinin shear rate değerine oranı olduğu bilinmektedir (Pas). % 70 katı oranına sahip sliplere, katı madde miktarının % 0,1-0,5-0,8 ve 1 oranlarında dispersant katılarak elde edilen slip çamurlarının viskozitelerindeki değişim gözlenmiştir. Şekil 4.16, sip çamurlarının viskozite akış eğrilerini göstermektedir. Deflokulant miktarı ağırlıkça %0,1’den 0,8’e yükseldiğinde slip çamurun dilatant özelliğinde düşüş gözlenmiştir ve daha fazla dispersant ilavesiyle (ağırlıkça % 1) viskozitede artış gözlenmiştir. Dilatant özellik, slip çamurunun kuvvet etki ettirildiğinde katılaşma özelliği göstermesidir. Bilindiği gibi, historize alanı en yüksek olan slip çamur tiksotropi (katılaşma) özelliğini en fazla gösterir. Bu da seramik sliplerinde istenmeyen bir durumdur. Buna göre viskozite değeri ve historize alanı en düşük olan deflokulant oranı ağırlıkça % 0,8 seçilerek slip çamurları hazırlanmıştır.

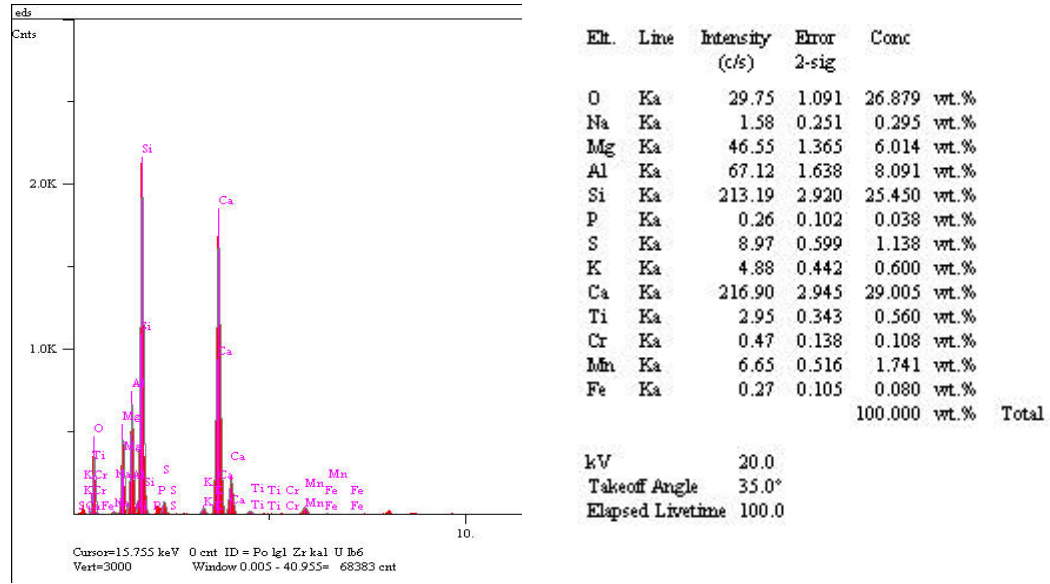


Şekil 4.16 CA6 slip döküm çamurunun zamana bağlı viskozite değişimi

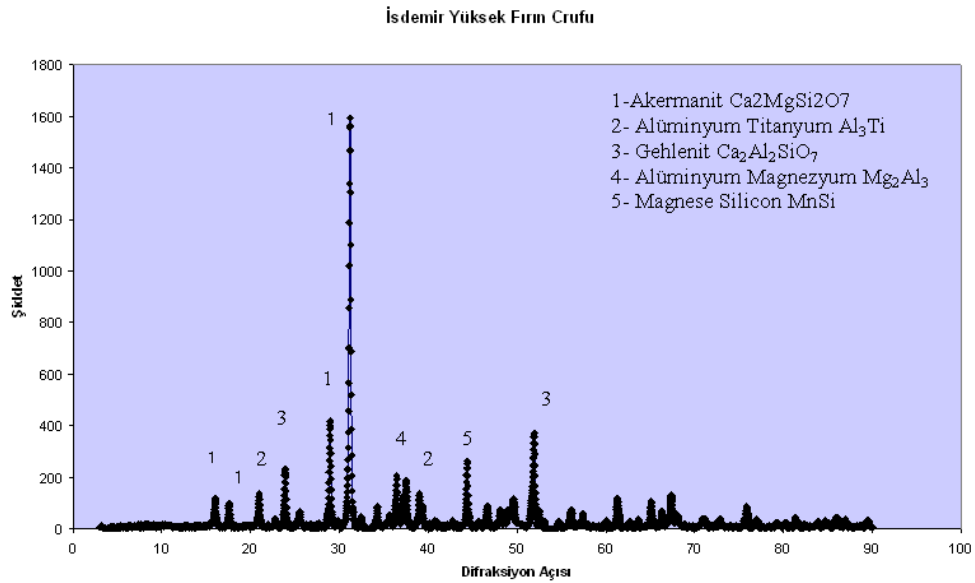
İlave edilen elektrolit miktarı slip çamurda sadece akışkanlığı değil aynı zamanda süspansiyonun tiksotropi özelliğini de etkiler, dolayısıyla döküm esnasında tabaka oluşumunu da etkiler. Tiksotropinin yüksek olması tabaka oluşumunu olumsuz

etkiler. En düşük tiksotropi değerleri optimal elektrolit miktarlarının az altındaki miktarlarda gerçekleşmektedir. Optimal elektrolit miktarının az üstündeki değerlerde ise, en düşük tabakalaşma olduğu tespit edilmiştir (Kartal, 2003).

4.5 İsdemir Yüksek Fırın Crufunun EDS ve XRD Analiz Sonuçları



Şekil 4.17 İsdemir yüksek fırın crufunun EDS analiz sonucu



Şekil 4.18 İsdemir yüksek fırın crufu XRD analiz diyagramı



Şekil 4.19 İsdemir Yüksek Fırın Crufu (-63 µm)

Şekil 4.17’de görüldüğü gibi İsdemir yüksek fırın crufunda yüksek oranda Si, Mg, Al ve az miktarda Ti, Mn, K, Na, S elementleri bulunmaktadır. İçinde bulunan fazlar şu şekildedir;

- Akermanit $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$,
- Alüminyum Titanyum Al_3Ti ,
- Gehlenit $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$,
- Alüminyum Magnezyum Mg_2Al_3 ve
- Magnese Silicon MnSi

4.6 Potalara Uygulanan Deney Sonuçları

4.6.1 Potaların Fiziksel Özelliklerinin İrdelenmesi

Bu kısımda, elde edilen pota örneklerine korozyon testi öncesi uygulanan fiziksel testlerin sonuçları verilmiştir (Tablo 4.4’e bakınız).

Tablo 4.4 Potaların Fiziksel Özellikleri

	POTA-A	POTA-B	POTA-C	POTA-D
Hammadde Bileşimi	CA ₆ (1) tozu (Al(OH) ₃ + CaCO ₃)	CA ₆ (2) tozu (Al ₂ O ₃ + CaCO ₃)	CA ₆ (1) tozu (Al(OH) ₃ + CaCO ₃)	CA ₆ (2) tozu (Al ₂ O ₃ + CaCO ₃)
Şekillendirme Prosesi	Slip Döküm	Slip Döküm	Presleme	Presleme
Su Emme (%)	28,75	32	20	22
Bulk Yoğunluk (gr/cm³)	2,35	2,23	2,55	2,44
Açık porozite (%)	52	55	43	44
Pişme Küçülmesi (%)	5,1	2,6	2,5	2,2

Tablo 4.4’de görüldüğü gibi presleme yöntemi ile şekillendirilen potaların yoğunluğu daha fazladır. Bu da şekillendirme prosesinin yoğunluk üzerinde önemli etkisi olduğunu gösterir. Hammadde olarak alüminyum hidroksit kullanılarak elde edilen CA₆ (1) tozundan elde edilen potaların yoğunluğu, CA₆ (2) tozundan elde edilen potaların yoğunluğundan yüksek çıkmıştır. Aynı zamanda açık porozite ve su emme değerleri de daha düşüktür. Al(OH)₃ ile üretilen potalar daha sık yapı göstermiştir.

Al(OH)₃’den elde edilen potaların pişme küçülmesinin CA₆ (2) tozundan elde edilen potalara göre çok daha fazla olduğu görülmektedir. Bu nedenle, Şekil 3.23’de görüldüğü gibi korozyon testi sonrasında Al(OH)₃’den elde edilen Pota A’da cufun sızdığı bölgede çatlaklar meydana gelmiştir.

4.6.2 Korozyon Testi Sonrası Potalar Üzerinde Yapılan Metalografik Çalışmalar

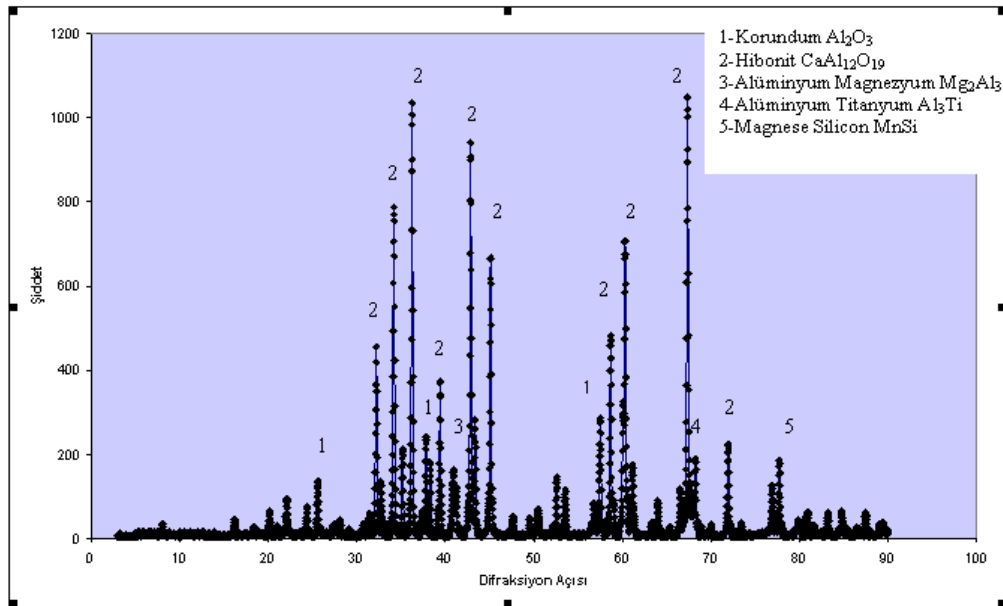
Crufun sızdığı bölgelerde, yani infiltrasyon bölgelerindeki faz kompozisyonları X-ışını difraksiyonu ile analiz edilmiştir. Kalsiyum heksalüminat refrakteri ile etkileşime gireceği düşünülen isdemir yüksek fırın crufunun oluşturduğu, ya da cruf içinde

bulunan ve refrakter yapı içinde ortaya çıkan fazlar Şekil 4.20’de görülmektedir. Bu fazlar aşağıda belirtilmiştir;

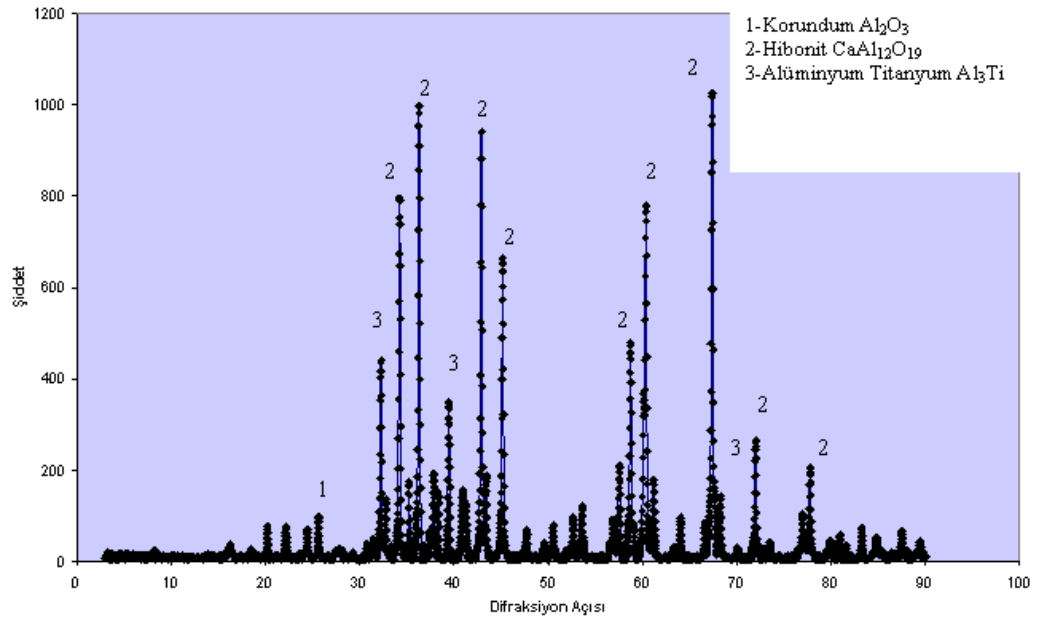
- Alüminyum Magnezyum Mg_2Al_3
- Alüminyum Titanyum Al_3Ti
- Magnese Silicon $MnSi$
- Gehlenit $Ca_2Al_2SiO_7$

Genellikle elde edilen fazlar, cruf içinde ve refrakter CA_6 yapısı içinde bulunduğu görülmüştür. Bu sebepten dolayı, cruf ile kalsiyum heksalüminatın reaksiyonla etkileşime girmediği, sadece sızma gösterdiği düşünülebilir.

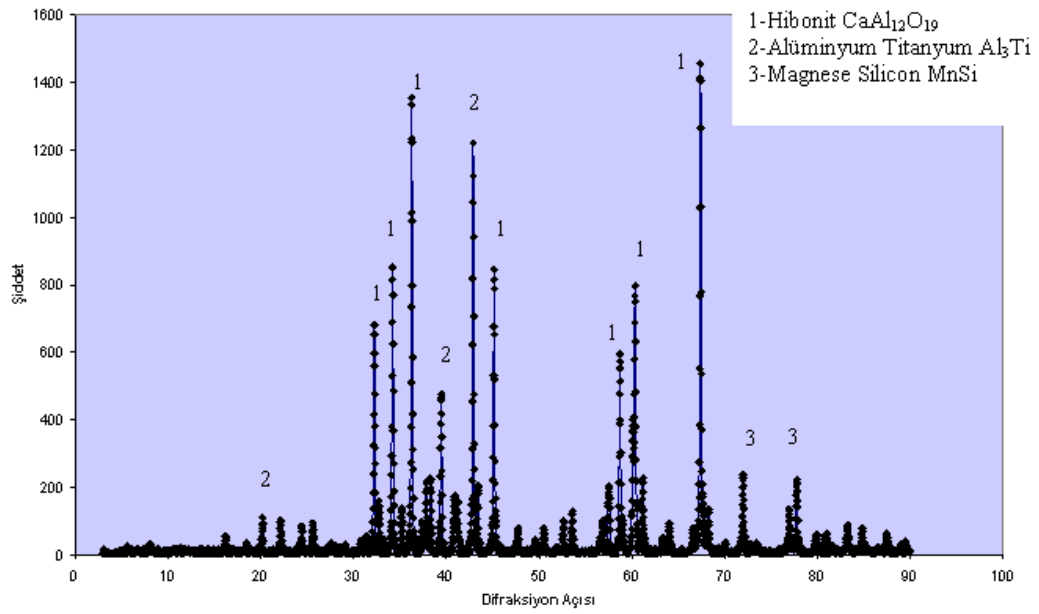
4.6.2.1 Korozyon Testi Sonrası Potaların X-Işını Difraksiyon Analiz Sonuçları



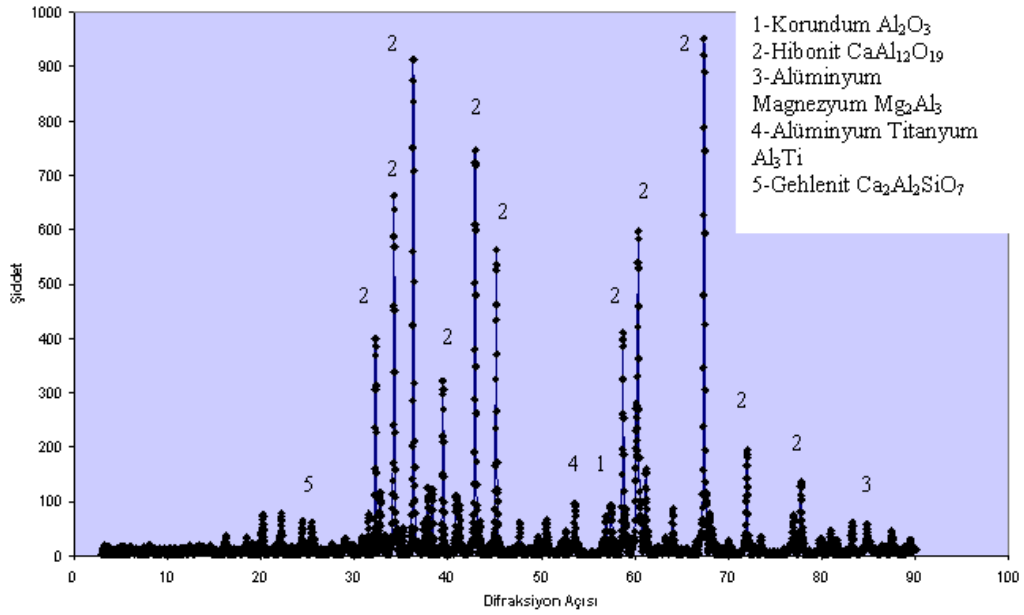
Şekil 4.20 Pota A’da crufun sızdığı bölgenin X-ışını difraksiyonu analiz diyagramı



Şekil 4.21 Pota B'nin X-ışını difraksiyonu analiz diyagramı



Şekil 4.22 Pota C'nin X-ışını difraksiyonu analiz diyagramı

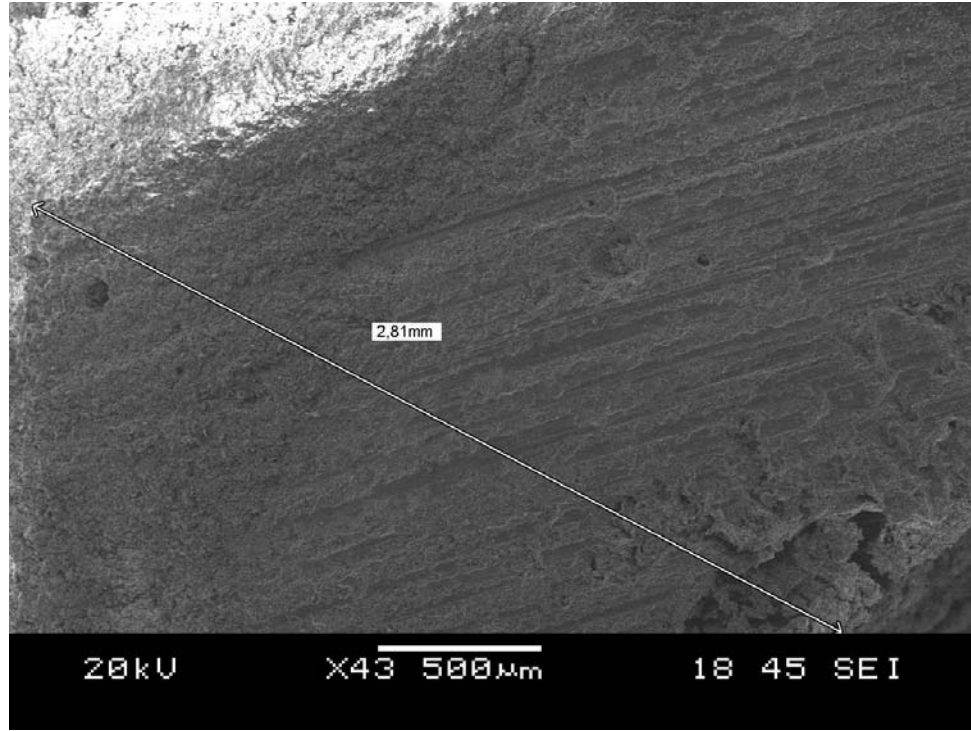


Şekil 4.23 Pota D'nin X-ışını difraksiyonu analiz diyagramı

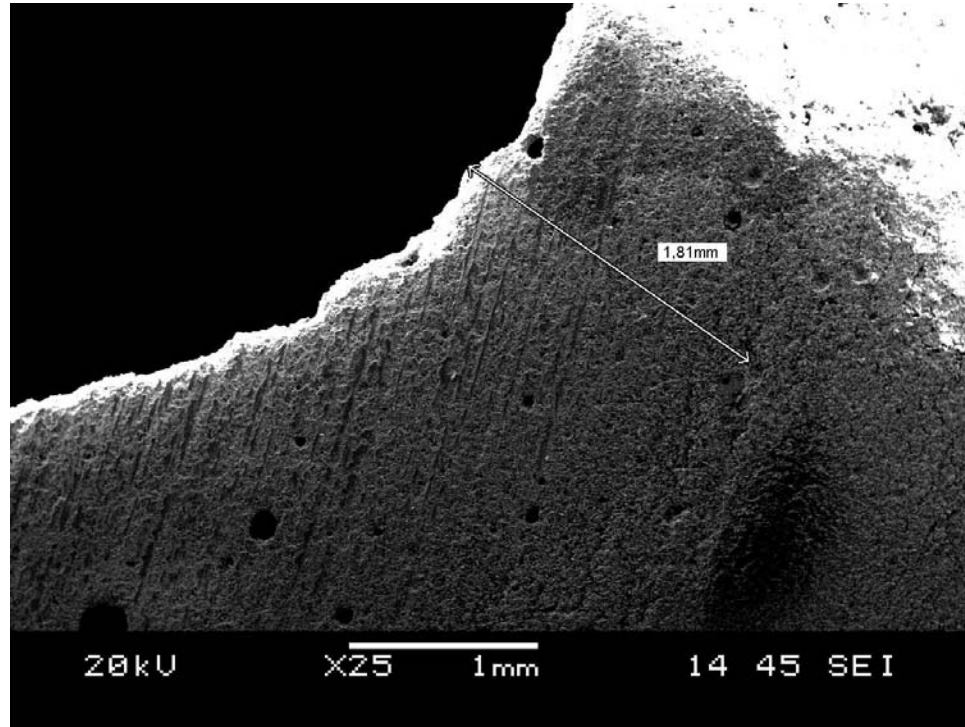
Tüm XRD verilerinde hibonit fazı bulunmaktadır. Bu faz bilindiği gibi kalsiyum heksalüminat refrakter bünyesinden gelmektedir.

4.6.2.2 Korozyon Testi Sonrasında Potaların Cruflu ve Crufsuz Bölgelerinin SEM ve EDS Görüntüleri

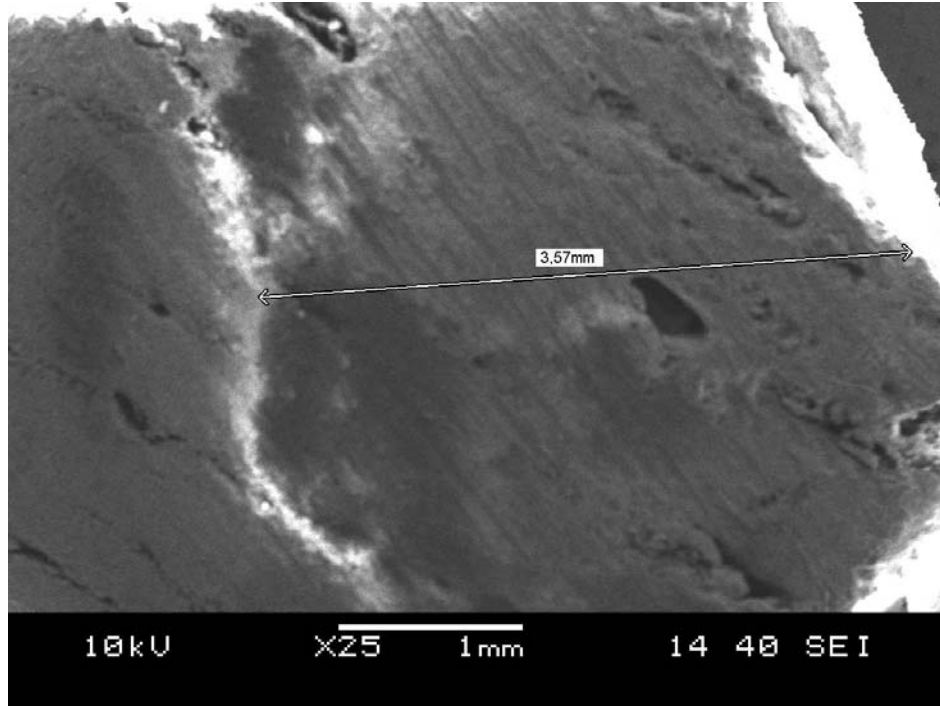
Korozyon deneyi sonrasında potalardan alınan kesitler SEM çalışmaları için hazırlanmıştır. Kesitlerin üzerinde cruflu bölge sınırı cihaza girmeden önce kalemle belirlenerek, SEM cihazından görüntü alınmıştır ve buna göre crufun kaç mm pota içine sızdığı belirlenmiştir (Şekil 4.24 ve 4.27'e bakınız). Tekrar cruflu, crufun sızmadığı bölge ve orta kısım ayrı ayrı işaretlenmiş, bu bölgelerin EDS analizleri yapılmıştır. Çalışmaların sonuçları Şekil 4.28 ve 4.42'de gösterilmiştir.



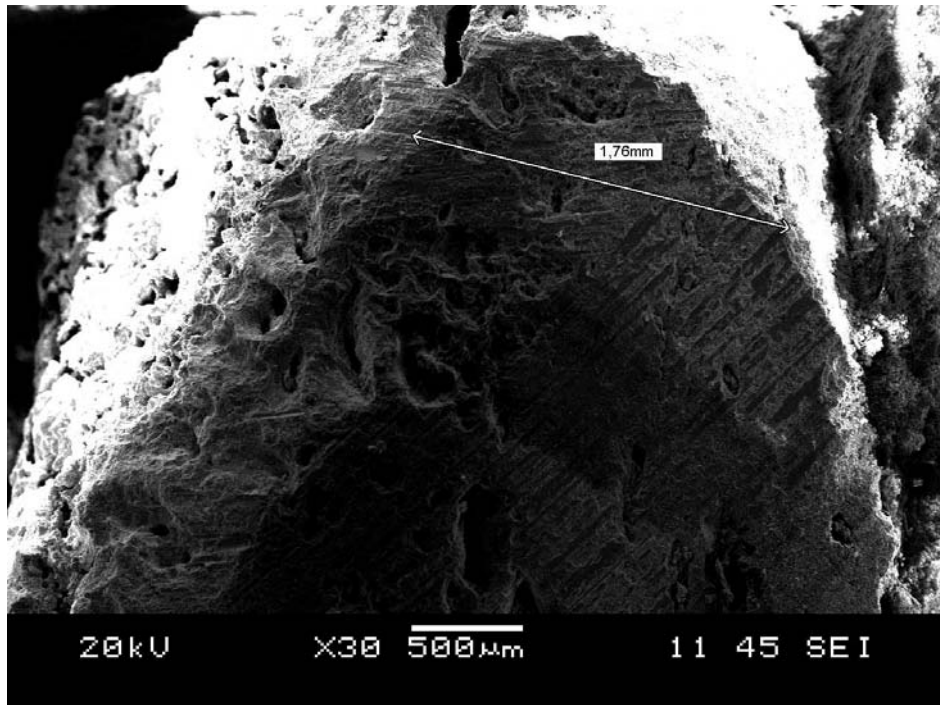
Şekil 4.24 Pota A'da crufun sızdığı bölgenin SEM görüntüsü



Şekil 4.25 Pota B'de crufun sızdığı bölgenin SEM görüntüsü

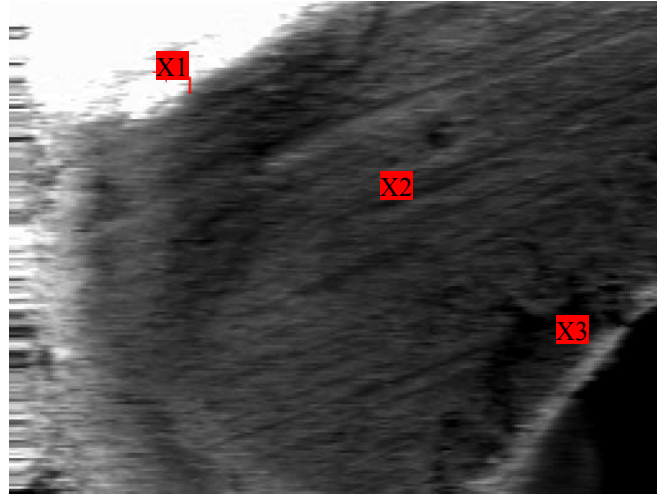


Şekil 4.26 Pota C’de crufun sızdığı bölgenin SEM görüntüsü

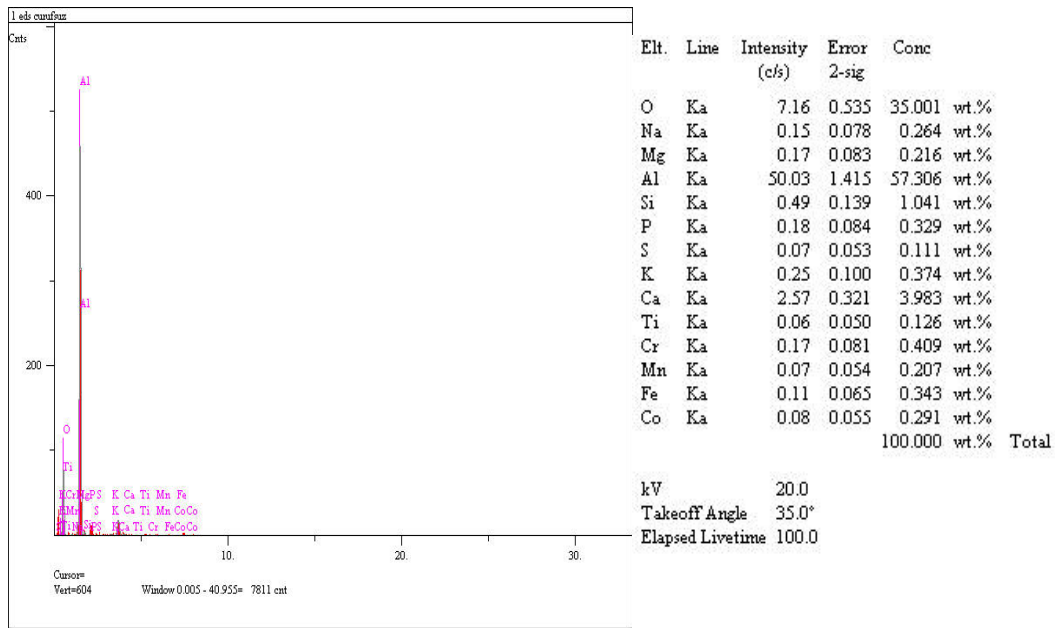


Şekil 4.27 Pota D’de crufun sızdığı bölgenin SEM görüntüsü

Şekil 4.24 ve 4.27’de görülen SEM örneklerinde, Al_2O_3 ’den elde edilen $CA_6(2)$ tozundan üretilen Pota B ve Pota D’de gözenekli yapının oluştuğu görülmüştür. Bu daha önce de belirtildiği gibi yoğunluk değerlerinin daha düşük olmasını beraberinde getirir. SEM görüntülerinden elde edilen verilere göre, crufun en az infiltre olduğu numune Pota D’dir. Pota D kalsine alüminadan elde edilen $CA_6(2)$ tozu ile ve presleme yöntemi ile üretilmiştir. Presleme bu örnekte korozyona karşı dayanımı arttırmıştır. Fakat aynı durum $Al(OH)_3$ ’den elde edilen pota A ve C’de geçerli değildir. Bu örneklerde dökümle şekillendirme korozyon dayanımını arttırmıştır. Fakat slip dökümle elde edilen pota A’da Şekil 3.23’de görüldüğü gibi, korozyon testi sonrası çatlak meydana gelmiştir. Çatlak hacim pişme sonrasında meydana gelen hacim değişiminden kaynaklanan gerilimden meydana gelmiştir. Pota A’nın yüksek hacim değişimi gösterdiği pişme küçülmesi sonuçlarından anlaşılmaktadır. Pişme küçülmesi değerlerine göre en fazla küçülme gösteren örnek pota A olmuştur. Her iki şekillendirme yönteminde de Al_2O_3 kaynağı olarak kalsine alüminadan elde edilen potalarda korozyon dayanımının daha yüksek olduğu görülmüştür.

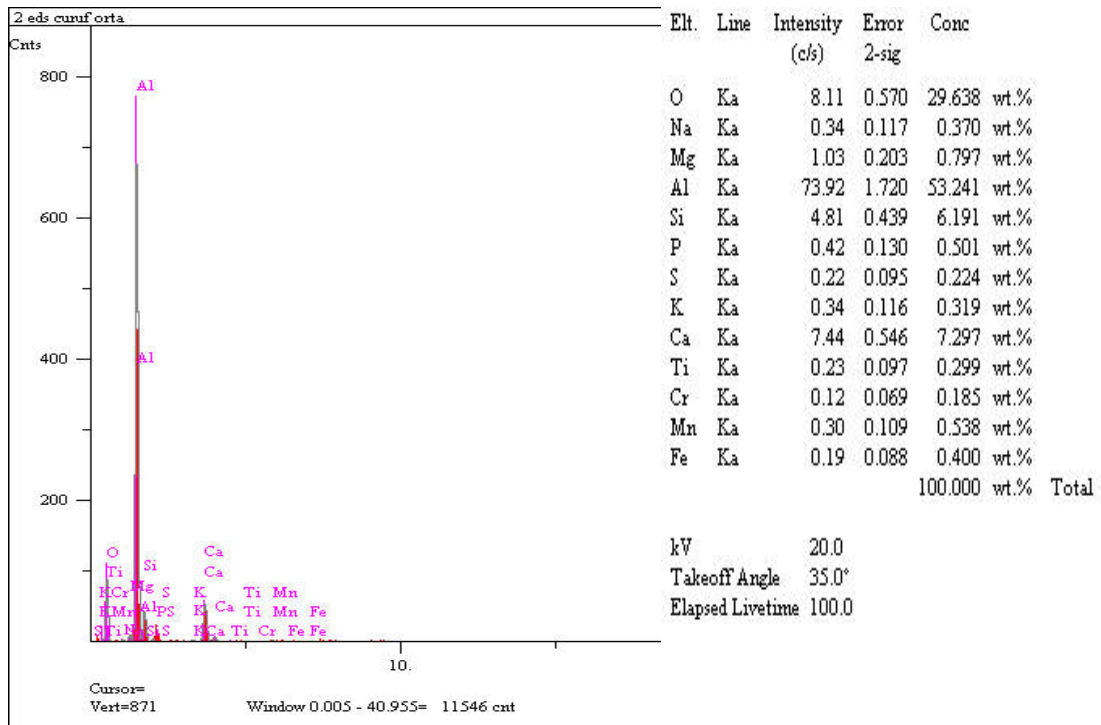


Şekil 4.28 Korozyon testi sonrası Pota A numunesinin kesit görüntüsü

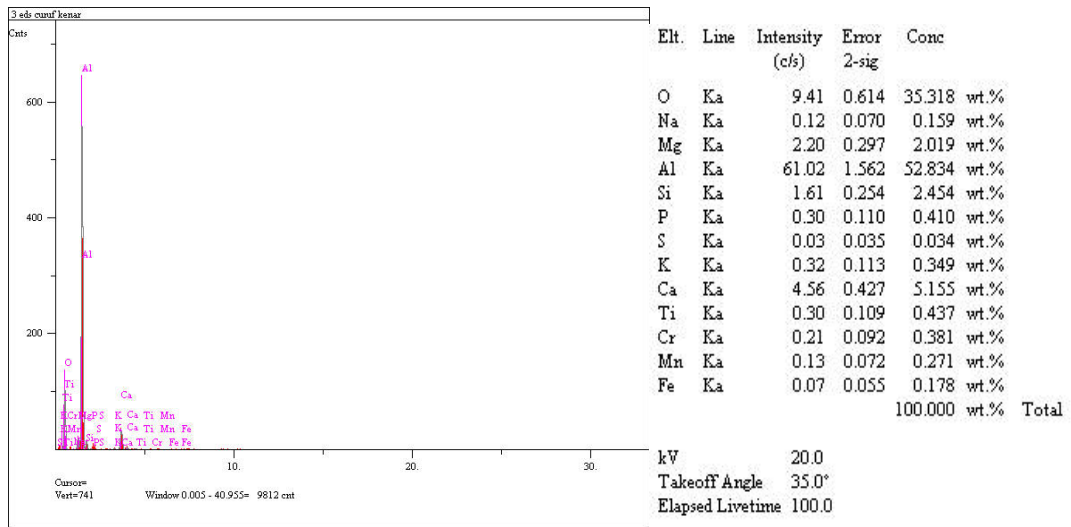


Şekil 4.29 Pota A’da crufszuz bölgeden (X1) alınan EDS analiz sonucu

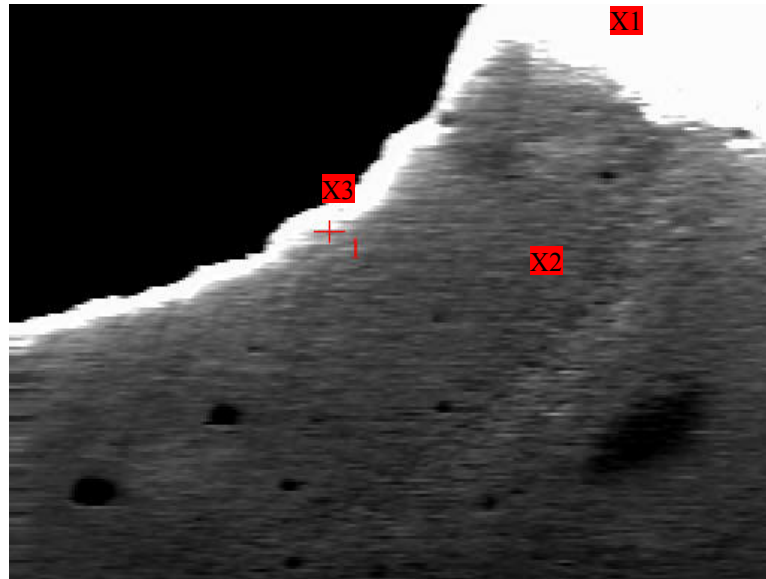
Açık ve parlak olan bölgeler crufun sızmadı, koyu renkteki bölge ise crufun sızdığı bölgedir. Cruf bileşenleri x1 bölgesine doğru gidildikçe azalmaktadır.



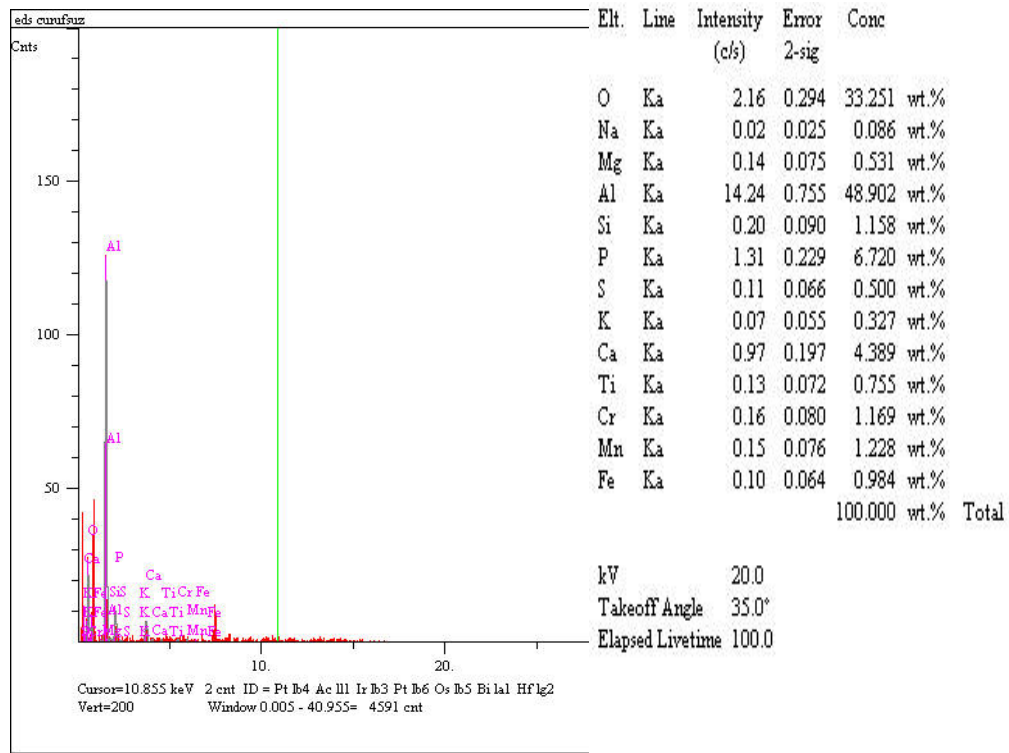
Şekil 4.30 Pota A’da crufun sızdığı bölgeden (X2) alınan EDS analiz sonucu



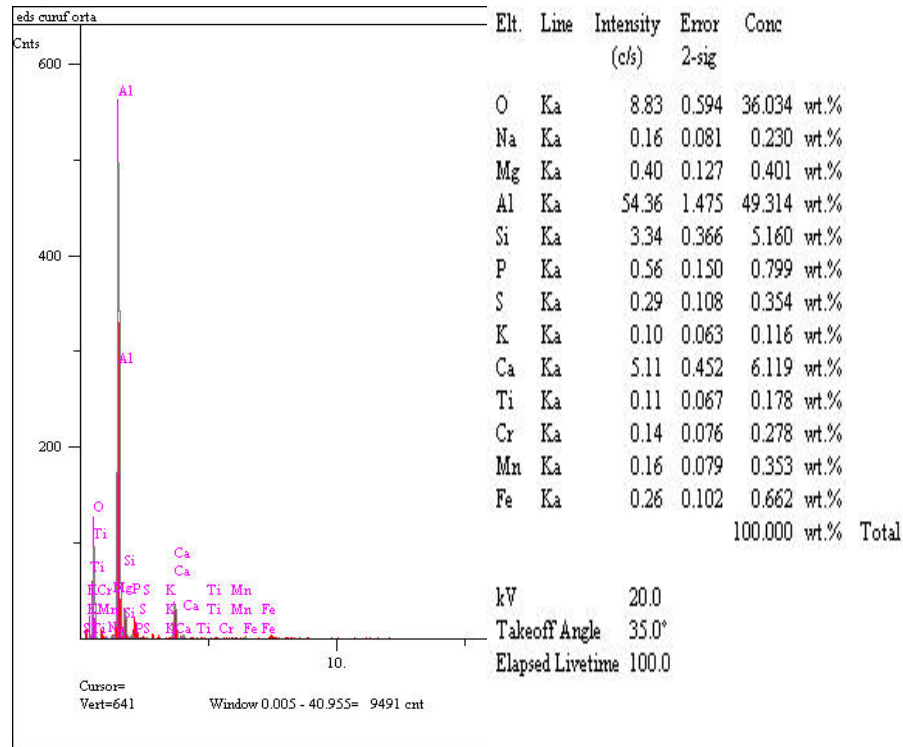
Şekil 4.31 Pota A’da crufun sızdığı en dış bölgeden (X3) alınan EDS analiz sonucu



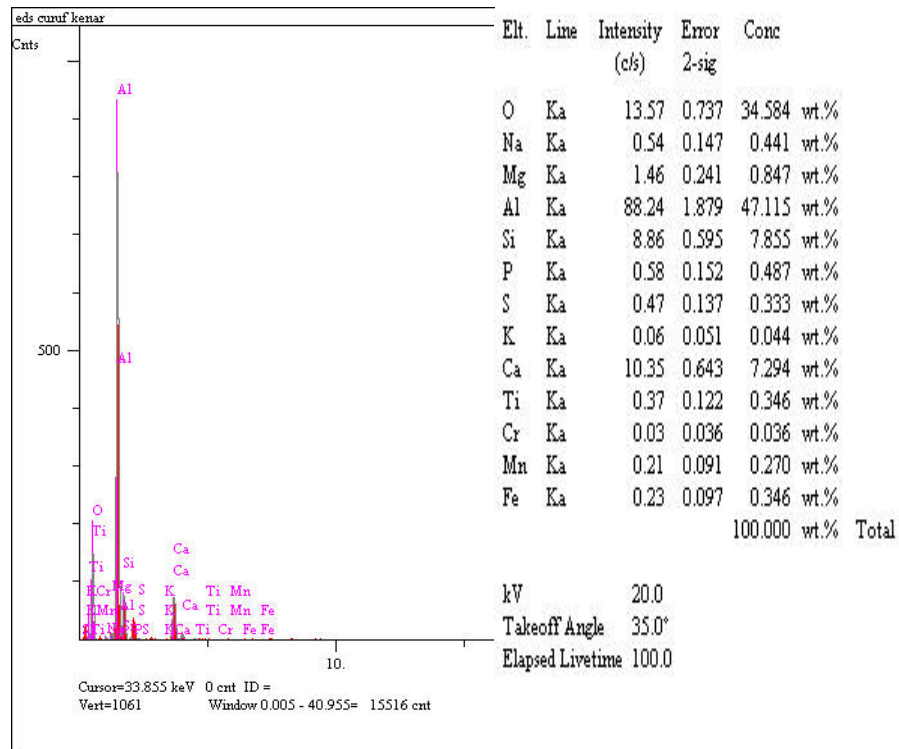
Şekil 4.32 Korozyon Tesi Sonrası Pota B Numunesinin Kesit Görüntüsü



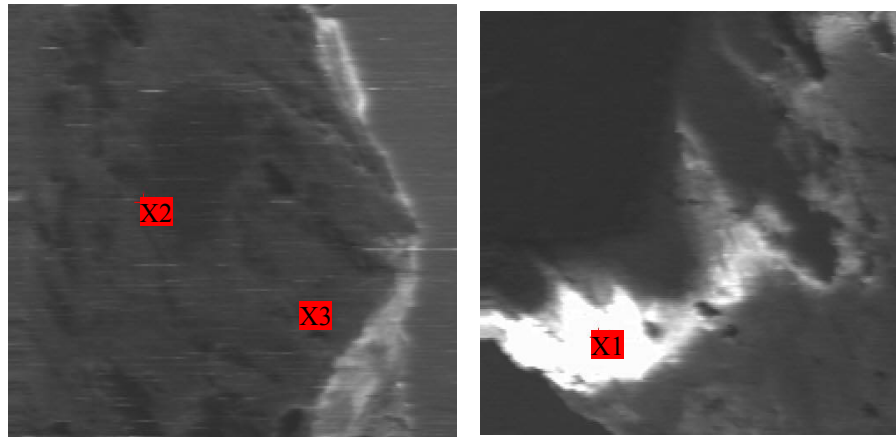
Şekil 4.33 Pota B’de crufsuz bölgeden (X1) alınan EDS analiz sonucu



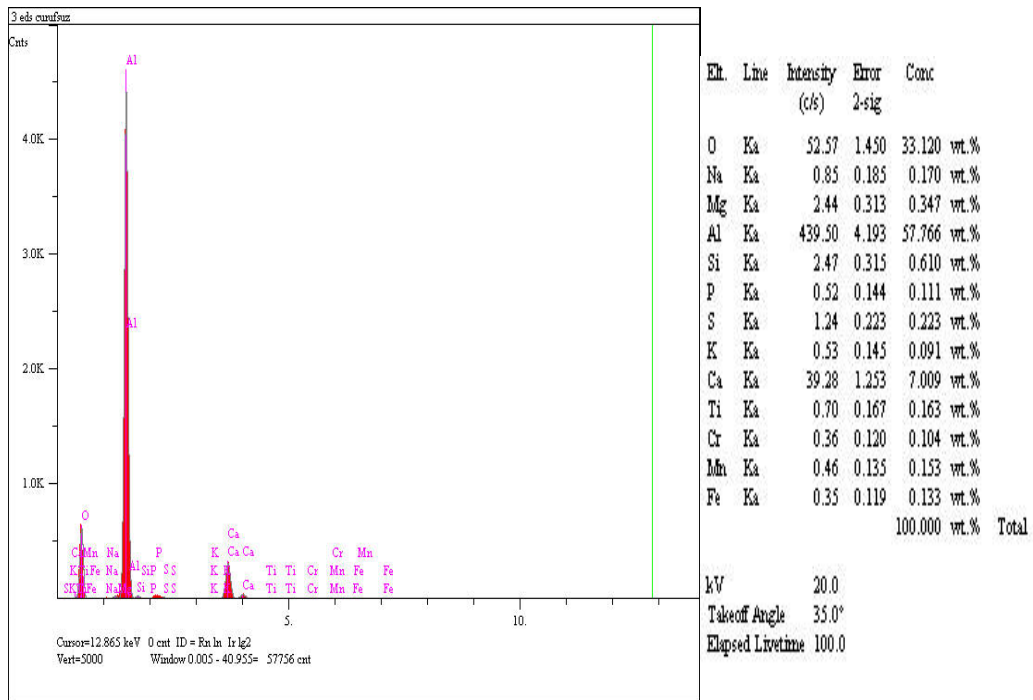
Şekil 4.34 Pota B’de crufun sızdığı bölgeden (X2) alınan EDS analiz sonucu



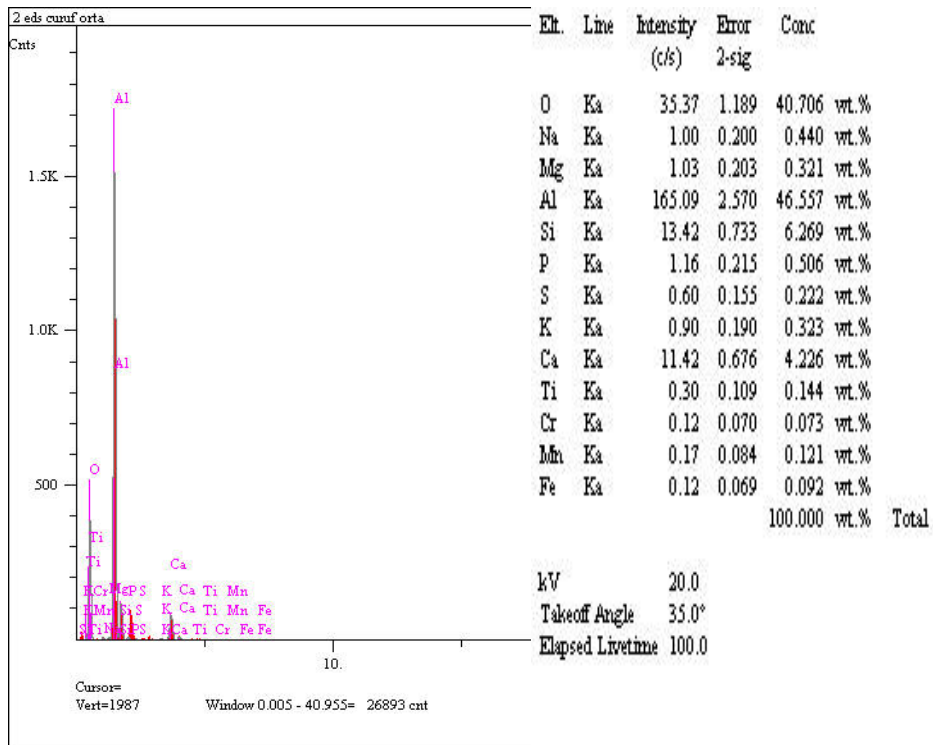
Şekil 4.35 PotaB’de crufun sızdığı en dış bölgeden (X3) alınan EDS analiz sonucu



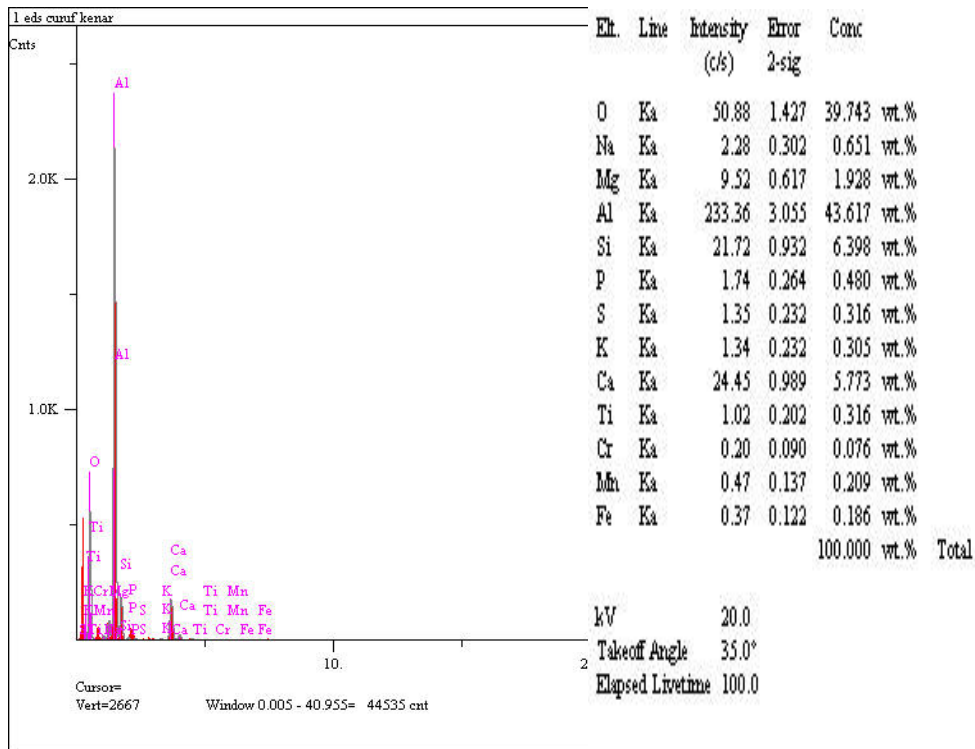
Şekil 4.36 Korozyon testi sonrası Pota C numunesinin kesit görüntüsü



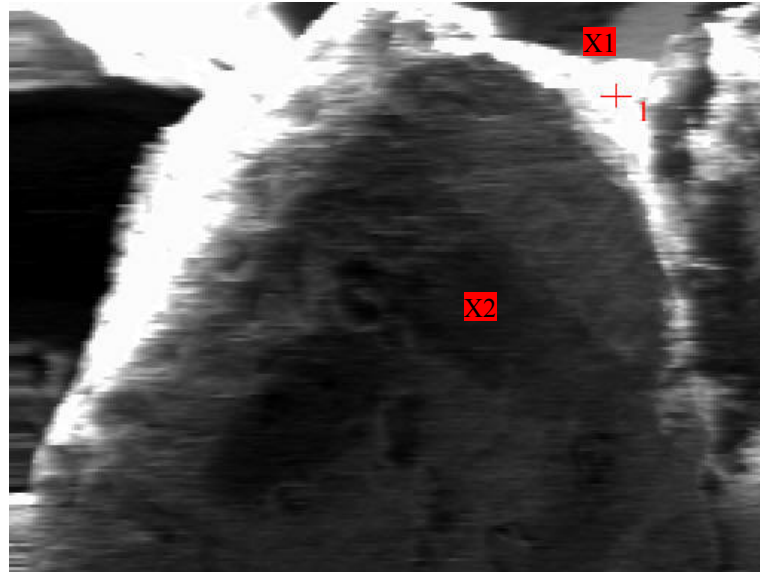
Şekil 4.37 Pota C’de crufsuz bölgeden (X1) alınan EDS analiz sonucu



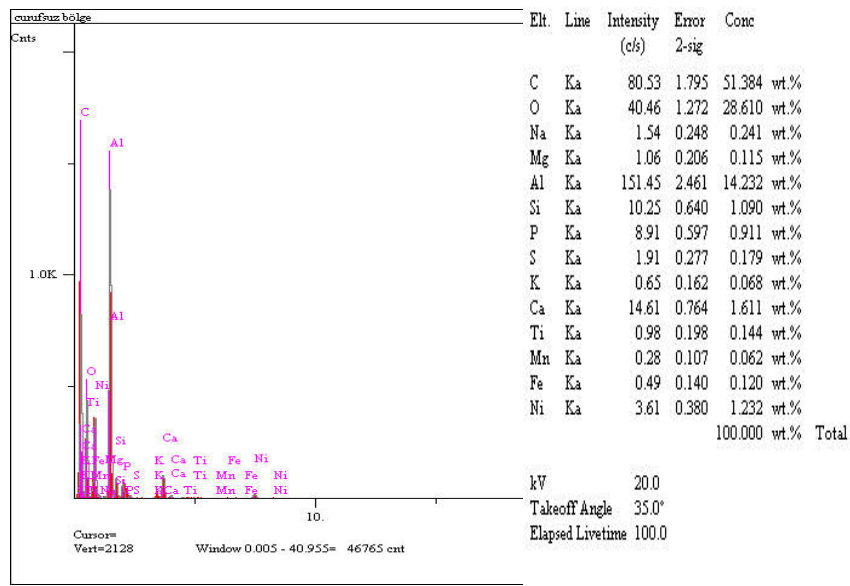
Şekil 4.38 Pota C’de crufun sızdığı bölgeden (X2) alınan EDS analiz sonucu



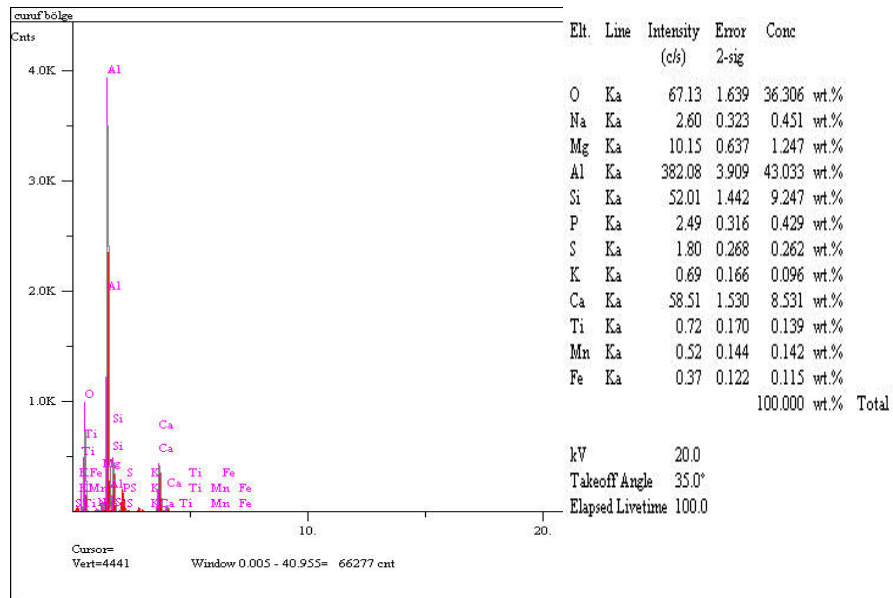
Şekil 4.39 Pota C’de crufun sızdığı en dış bölgeden (X3) alınan EDS analiz sonucu



Şekil 4.40 Korozyon testi sonrası Pota D numunesinin kesit görüntüsü



Şekil 4.41 Pota D’de cürufsuz bölgeden (X1) alınan EDS analiz sonucu



Şekil 4.42 Pota D’de cürufun sızdığı bölgeden (X2) alınan EDS analiz sonucu

Şekil 4.28 ve 4.42’den elde edilen EDS verilerine göre crufun sızdığı bölge, sızmadığı ve ara bölge olarak üç farklı bölgede, yapıda bulunan elementlerin miktarı görülmektedir. Curufllu bölgelerde yüksek miktarda Al elementine ve az miktarda Ca, Si, Mg, K, Na, Ti elementlerine rastlanmıştır. Curufsuz bölgelerde Al element değeri düşmüştür.

BÖLÜM BEŞ

SONUÇLAR

Bu çalışmada elde edilen önemli sonuçlar şu şekildedir;

- Benzer koşullarda, kalsiyum heksalüminat üretiminde alumina kaynağı olarak reaktif alumina ve alüminyum hidroksitin kullanılması oluşan hibonit fazının mikroyapısı üzerinde önemli etkileri bulunmaktadır. Tane yapısı, gözenek dağılımı ve buna bağlı olarak pişmiş yoğunluk arasında bağlantılar olduğu görülmüştür. Kalsine alüminadan elde edilen örneklerde eş eksenli yapı gözlenirken, alüminyum hidroksitten elde edilen örneklerde düşük yoğunluğa sebep olan plakalı yapı gözlenmiştir. Bu da pişmiş yoğunluğun alüminyum hidroksit ürünlerinde daha düşük olmasına sebep olduğu düşünülmüştür.
- Sinterleme süresinin ve sıcaklığının kalsiyum heksalüminatın mikroyapısı ve fiziksel özellikleri üzerinde etkisi bulunmaktadır. Sürenin ve sıcaklığın artması ile yoğunluk değerleri artmış ve buna bağlı olarak gözenekler küçülerek su emme değerleri azalmıştır.
- Kalsiyum heksalüminat ön pişirim ile alumina ve kalsitden elde edilmiş daha sonra elde edilen CA_6 tozu ile korozyon testi için potalar hazırlanmıştır. Kalsiyum heksalüminatın ön pişirim ile elde edilmesi, onun ön tepkimeye girip pota üretiminde fazla bir hacim değişmesi görülmemesini sağlamıştır. Bu şekilde yapı içinde yeni fazların oluşması ve buna bağlı olarak pişme ve korozyon testi sonrası hacim genişlemesinden meydana gelebilecek çatlakların ortaya çıkması engellenmiştir.
- En fazla curuf infiltrasyonu, alüminyum hidroksitten ve presleme yöntemi ile elde edilen pota C’de gözlenmiştir. En az curuf sızması ise kalsine alüminadan elde edilen potalarda gözlenmiştir (pota B ve pota D). Presleme ile şekillendirme yönteminin kalsine alüminadan elde edilmiş potaların korozyon davranışı üzerinde olumlu etkileri olduğu gözlenmiştir. Aksine,

alüminyum hidroksitten elde edilmiş örneklerde ise, slip döküm ile şekillendirmenin korozyon davranışı üzerinde olumlu etkisi olduğu görülmüştür.

- Kalsiyum heksalüminatın alkaliler, ergimiş alüminyum metali gibi farklı bilşenlere karşı korozyon direnci araştırılmasında fayda vardır.
- Kalsiyum heksalüminatın termal davranışı ve kırılma tokluğu, çatlak direnci gibi özelliklerin araştırılmasında fayda vardır.

KAYNAKLAR

- Akbaş, S. (2008). *Alümina ile slip döküm yöntemiyle seramik malzeme üretimi*. Lisans Bitirme Tezi. İzmir: Dokuz Eylül Üniversitesi.
- Altun, A., Emrullahoğlu, Ö. F., Çiçek T., Gürel, B., Yenişen, H., Akpınar, S., Önel, K., ve diğer (2007). Kalsiyum Heksaluminat seramiklerin üretimi ve karakterizasyonu. *Bilim-Teknoloji*. (21), 118-127.
- Alümina, (b.t).2009, http://quarters.blogcu.com/alumina_1525173.html
- An, L., Chan, H.M. & Soni, K.K. (1996). Control of calcium hexaluminate grain morphology in in-situ toughened ceramic composites. *Journal of Materials Science*. (31), 3223-3229.
- Anıl, M., A. Yüceer, ve Ş. Abacı, (1999). *Evaluation Report on Remnant Slag of İsdemir A. Ş. throw out Convenient area*. Ç.Ü. Müh. ve Mim. Fak., Adana
- Asmi, D. & Low, I. M. (2008). Self-reinforced Ca-hexaluminate/alumina composites with graded microstructures. *Ceramics International*. (34), 311-316.
- Alüminyum oksit- Alüminyum hidroksit., (b.t), 2009 www.etialuminyum.com
- Başman, G., Atar, E. ve Kayalı, E. S. (2001). Seramik malzemelerin aşınma davranışı. *Metalurji Dergisi*. (127), 39-44.
- Başpınar, M.S. (2005). *Mullit refrakterlerde bağlayıcı fazın optimizasyonu*. Doktora Tezi. İzmir: Dokuz Eylül Üniversitesi.
- Belmonte, M., Sanchez-Herenica, A. J., Moreno, R., Miranzo, P., Moya, J.S. & Tomsia, A.P. (1993). In situ formation of CA_6 platelets in Al_2O_3 and Al_2O_3/ZrO_2 matrices. *Journal de Physique IV*. (3), 1443-1447.

- Büchel, G., Buhr, A. & Gierish, D. (2004) Bonite – A new material alternative for refractory innovations. *Stuhl Und Eisen*, 205-209
- Dominguez, C., Chevalier, J., Torrecillas, R. & Gilbert, F. (2001). Microstructure development in calcium hexaluminate. *Journal of the European Ceramic Society*. (21), 381-387.
- Erdoğan, N. ve Yıldız R. (1995). *Magnezit ve Bazik Refrakter Malzeme Teknolojisi*. Kütahya: Lale Ofset
- Evcin, A. (2004). *Seramik mamül standartları*. Lisans ders notları.
- Fantozzi, G., Dominguez, C., Chevalier, J., Torrecillas, R. & Gilbert, F. (2001). Thermomechanical properties and fracture mechanisms of calcium hexaluminate. *Journal of the European Ceramic Society*. (21), 907-917.
- Geçkinli, A. E. (1991). *İleri Teknoloji Malzemeleri*. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Girgin, İ. (1984). Boksit dışı kaynaklardan alümina üretimi. *Madencilik Dergisi*. 23 (3), 714.
- GmbH, Büchel, Buhr ve Gierish, (2004) Alkali-and CO- resistance of dense calcium hexaluminate bonite. *Stuhl Und Eisen*. 208-214
- Güngören, A. (2006). *Seydişehir alüminası ve alüminyumhidroksit ile mikronize kalsitten kalsiyum heksalüminat üretimi*. Lisans Bitirme Tezi. İzmir: Dokuz Eylül Üniversitesi.
- Kartal, A. (2003). *Seramik Süreçleri Ders Notları*. Afyon: Afyonkocatepe Üniversitesi.

- Korund, (b.t) 2009, <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/cc/corundum-3d-balls.png>
- Low, I. M. & Asmi, D. (1998). Physical and mechanical characteristics of in-situ alumina/calcium hexaluminata composites. *Journal of the European Ceramic Society*. (17), 1735-1738.
- Madias, G. & Genzano, C. (2000). Industrial application of a thermodynamical model to predict inclusion composition. *Scandinavian Journal of Metallurgy*. (29), 121-126.
- Madono, M. (1999). Alumina raw materials for the refractory industry. *Cn Refractories*. 6 (3), 54-61.
- Sanchez-Herenica, A. J., Moreno, R. & Baudin, C. (2000). Fracture behaviour of alumina-calcium hexaluminate composites obtained by colloidal processing. *Journal of the European Ceramic Society* (20), 2575-2583.
- Sarıdede, M. N. ve Birol, B. (2006). Alüminyum hidroksit ve aktif alüminalar. *Metallurji Dergisi*. (144), 25-30.
- Sarıdede, M. N. ve Birol, B. (2005). Kalsine alüminalar. *Metallurji Dergisi*. (141), 25-30.
- Sümer, G. (1992). *Endüstriyel seramikler*. Anadolu Üniversitesi Uygulamalı Güzel Sanatlar Fakültesi Yayınları. 654(3), 804-808.
- Tambaş, T. ve Özgen, S. (2007). Seydişehir alüminasının slip döküm parametrelerinin belirlenmesi. *İTÜ dergisi/d mühendislik*. 6(2), 83-94.

- Tuncer, M. (2007). *Kalsium heksalüminatın mikroyapısı ve korozyon dayanımı*. Lisans Bitirme Tezi. İzmir: Dokuz Eylül Üniversitesi.
- Yeğen,H., (2000). Demir çelik metalurjisi ders notları.<http://alapli.karaelmas.edu.tr/~hyegen>
- Yılmaz, A. (2003). *İndüksiyon ve kupol fırınlarında kullanılan refrakter malzemelerin üretiminin optimizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi. İzmir: Dokuz Eylül Üniversitesi.

EKLER LİSTESİ

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1	Kalsine alüminaların tipik özellikleri
Tablo 2.2	Bonite'nin Verileri ve Tabular Alümina, Spinellerle Karşılaştırılması (Büchel, Buhr ve Gierish, 2004).
Tablo 2.3	Örneklerin farklı sinterleme sıcaklıklarında x-ışını kırınımı ile saptanan fazları
Tablo 2.4	Kalsiyum alüminatların özellikleri (Madias, Genzano, 2000).
Tablo 2.5	Farklı proseslerle ve sıcaklıkta üretilen numunelerin bulk yoğunluğu ve tane boyutu (Dominguez, Chevalier, Torrecillas ve Gilbert, 2001).
Tablo 2.6	Üç Farklı sıcaklıkta sinterlenmiş kompozit numunelerin ortalama tane boyut dağılımı, biçim faktörü.
Tablo 2.7	Alümina ve alümina/CA ₆ kompoziti için sinterleme sonrası infiltrasyona bağlı olarak küçülme, yoğunluk, porozite ve kütledeki karşılaştırılabilir değerler görülmektedir (Asmi ve Low, 2008).
Tablo 2.8	Farklı içerikli alümina-CA ₆ kompozitindeki Vickers Sertliğindeki ve kırılma tokluğu değerlerindeki değişim (Low ve Asmi, 1998).
Tablo 3.1	Hammaddelerin Kimyasal Analizi (%)
Tablo 3.2	Farklı Crufların Kimyasal Bileşimi, Kristalleşme Sıcaklığı ve Baziklik Oranı (Yeğen, 2000).
Tablo 3.3	Elde Edilen Deney Örneklerinin Reçetesi ve Şekillendirme Prosesi
Tablo 4.1	Al(OH) ₃ ve kalsit için kızdırma kaybı test sonucu
Tablo 4.2	K1, K2, K3, K4, K5 ve K6 Numunelerinin Kimyasal Bileşimleri
Tablo 4.3	K1, K2, K3, K4, K5 ve K6 Numunelerinin Fiziksel Özellikleri
Tablo 4.4	Potaların Fiziksel Özellikleri

ŞEKİLLER LİSTESİ

- Şekil 2.1 Refrakter malzemelerin sınıflandırılması
- Şekil 2.2 Refrakterlerde yüzey pürüzlülüğünün ıslatma davranışına olan etkisi
- Şekil 2.3 Çelik taşıma potası
- Şekil 2.4 Bayer prosesi
- Şekil 2.5 Temel Alümina Ürünleri
- Şekil 2.6 Alüminyum hidroksitin sıcaklık ve basınca göre faz değişimleri
- Şekil 2.7 Korundun kristal yapısı
- Şekil 2.8 CA_6 'nın Magnetoplumbite hegzagonal yapısı
- Şekil 2.9 Al_2O_3 -CaO Faz Diyagramı (Büchel, Buhr ve Gierish, 2004).
- Şekil 2.10 Al_2O_3 -CaO-MgO Denge Diyagramı (Madias ve Genzano, 2000).
- Şekil 2.11 Tanelerin Etkileşimi ve Düzlemlerin Kaynaması
- Şekil 2.12 1650°C'de pişmiş (a) SP, (c) AC_6 , (e) AP numunelerini, 1750°C'de pişirilen (b) SP, (d) AC ve (f) AP numunelerinin SEM'deki mikroyapı görüntüleri
- Şekil 2.13 Hammaddeler aglomerasyona uğradığında reaksiyon sinterlemesiyle elde edilen CA_6 tanelerinin textür gelişiminin şematik olarak görüntüsü (solda), hammaddeler iyi disperse olduğunda reaksiyon sinterlemesiyle elde edilen CA_6 tanelerinin textür gelişiminin şematik olarak görüntüsü (sağda).
- Şekil 2.14 Sliplerin akış eğrileri: (a) Dispersant konsantrasyonuna bağlı olarak CA_6 'nın akış eğrileri; (b) alümina+ hacimce %10 CA_6 + ağırlıkça %0.6 dispersant (Sanchez-Herenica, Moreno ve Baudin, 2000).
- Şekil 2.15 Slip dökümle elde edilen CA_6 plakalı formun Al_2O_3 matrisi içindeki SEM görüntüsü
- Şekil 2.16 (a) 1500°C; (b) 1550°C; (c) 1600°C'de sinterlenmiş alümina- CA_6 kompozitlerinin, (d) 1650°C 1 saat sinterlenmiş monofazlı alümina malzemesinin SEM görüntüsü
- Şekil 2.17 Alümina- CA_6 kompozitinin küçülme davranışı (sağda) ve yoğunluk değişimi

- Şekil 2.18 Sinterlenmiş Alümina-CA₆ Kompozitinin CA₆ İçeriği ile Porozite Değişimi
- Şekil 2.19 A/CA₆ kompozitinin ve alüminanın 20-1500°C sıcaklıkları arasında termal genleşme ve küçülme davranışlarını göstermektedir. Tdens densifikasyon başlangıç sıcaklığını, Smax maksimum küçülmeyi gösterir (Low ve Asmi, 1998).
- Şekil 2.20 Bonite'nin (CA₆ esaslı malzeme) ve Diğer Alümina Dökülebilir Refrakterlerin Termal İletkenliği (Büchel, Buhr ve Gierish, 2004)
- Şekil 2.21 Alümina/CA₆ kompozit numunesi için 20-1000°C arasında a) DTA ve b) TGA eğrileri görülmektedir (Asmi ve Low, 2008).
- Şekil 2.22 Tokluğun Sinterleme Sıcaklığı ile Değişimi (Fantozzi, Dominguez, Chevalier, Torrecillas ve Gilbert, 2001).
- Şekil 2.23 98 N yükle test edilen Alümina/CA₆ kompozitinin mesafenin fonksiyonu olarak kırılma tokluğundaki değişim görülmektedir (Asmi ve Low, 2008).
- Şekil 2.24 98 N yük ile test edilen alümina/CA₆ numunesinin mesafenin fonksiyonu olarak Vickers Sertliğindeki değişim. Gölge kutucuk alüminanın sertliğini göstermektedir (Asmi ve Low, 2008).
- Şekil 2.25 (a)Pişme sıcaklığının fonksiyonu ile oda sıcaklığında eğme mukavemetindeki değişim (b)Porozitenin fonksiyonu olarak eğme mukavemetindeki değişim (Fantozzi, Dominguez, Chevalier, Torrecillas ve Gilbert, 2001).
- Şekil 2.26 Alkali Tuzlara ve Alüminyuma Direnç Testi Sonrası Bonite Test Potasının Görüntüsü (Gmb, Büchel, Buhr ve Gierish, 2004).
- Şekil 2.27 (a) 800°C'de CA₆ esaslı Bonite'nin alüminyum direnci testi öncesi (solda) ve sonrası (sağda) görüntüsü, (b) 800°C'de Boksit dökülebilir malzemesinin (BX1) alüminyum direnç testi öncesi (solda) ve sonrası (sağda) görüntüsü, (c)1400°C'de Bonite (BON1)'nin (d)1400°C'de Boksit (BX1) test numunesinin alüminyum direnci testi öncesi (solda) ve sonrası (sağda) görüntüsü (GmbH, Büchel, Buhr ve Gierish, 2004).

- Şekil 2.28-a K_2CO_3 direnç Testinden Sonra Tabular Pota'nın Görüntüsü
- Şekil 2.28-b K_2CO_3 Direnç Testinden Sonra Andalusit Pota'nın Görüntüsü
- Şekil 2.28-c K_2CO_3 Direnç Testinden Sonra Bonite Pota'nın Görüntüsü
- Şekil 2.29 K_2O 'nun Refrakter Malzemelere İnfiltrasyonu
- Şekil 3.1 (a) Alüminyum Hidroksit (b) Al_2O_3 Görüntüsü
- Şekil 3.2 CA_6 (1) ve CA_6 (2) Örneklerinin Elde Ediliş Akış Şeması
- Şekil 3.3 CA_6 (1) ve CA_6 (2) Tozlarının elde ediliş akış şeması
- Şekil 3.4 CA_6 (1) ve CA_6 (2) Örneklerinin Elde Ediliş Akış Şeması
- Şekil 3.5 Seramik Bilyalı Jet Değirmen
- Şekil 3.6 Kutu Fırın
- Şekil 3.7 Hidrolik Pres
- Şekil 3.8 Yüksek Sıcaklık Fırını
- Şekil 3.9 $1550^{\circ}C$ 'de 2 Saat Sinterleme için Fırın Rejimi
- Şekil 3.10 $1600^{\circ}C$ 'de 1 Saat Sinterleme İçin Fırın Rejimi
- Şekil 3.11 $1600^{\circ}C$ 'de 2 Saat Sinterleme İçin Fırın Rejimi
- Şekil 3.12 Preslenmiş Numuneler
- Şekil 3.13 CA_6 (1) Tozu ile Yapılan Slip Döküm Denemesi
- Şekil 3.14 CA_6 (2) Tozu ile Yapılan Slip Döküm Denemesi
- Şekil 3.15 (a) Pota (A)'nın Slip Döküm Çalışması
- Şekil 3.15 (b) Rötuşlanarak Elde Edilen POTA (A) Örneği
- Şekil 3.16 Pota (B)'nin Slip Döküm Çalışması
- Şekil 3.17 Pota(C)'nin Solda ve Sağda Pota (D)'nin Görüntüsü
- Şekil 3.18 PROTHERM- PTF/16 Model Tüp Fırını
- Şekil 3.19 $1500^{\circ}C$ 'de Sinterlemede Kullanılan Fırın Rejimi
- Şekil 3.20 $1500^{\circ}C$ 'de 1 Saat Sinterleme ile Elde Edilen Potalar
- Şekil 3.21 İçerisine Cruf Yerleştirilmiş Potalar
- Şekil 3.22 $1300^{\circ}C$ 'de 30 dk Yapılan Korozyon Testi
- Şekil 3.23 $1500^{\circ}C$ 'de 30 dk yapılan korozyon testi
- Şekil 3.24 $1500^{\circ}C$ 'de 30 dk yapılan korozyon testi sonrası potaların kesit görünümü
- Şekil 4.1 Alüminyum Hidroksit için DTA ve TGA Analiz Sonuçları

Şekil 4.2	Kalsit için DTA ve TGA analiz Sonuçları
Şekil 4.3	1550°C’de 2 saat sinterlenmiş sol tarafta K1 ve sağ tarafta K4 örneklerinin SEM görüntüleri.
Şekil 4.4	K1 ve K4 Örneklerinin EDS Analiz Sonuçları
Şekil 4.5	1600°C’de 1 saat sinterlenmiş sol tarafta K2 ve sağ tarafta K5 örneklerinin SEM görüntüleri
Şekil 4.6	K2 ve K5 örneklerinin EDS analiz sonuçları
Şekil 4.7	1600°C’de 2 saat sinterlenmiş sol tarafta K3 ve sağ tarafta K6 örneklerinin SEM görüntüleri.
Şekil 4.8	K3 ve K6 Örneklerinin EDS Analiz Sonuçları
Şekil 4.9	K1 örneğinin X-Işını Difraksiyonu analiz diyagramı
Şekil 4.10	K2 örneğinin X-Işını Difraksiyonu analiz diyagramı
Şekil 4.11	K3 örneğinin X-Işını Difraksiyonu analiz diyagramı
Şekil 4.12	K4 örneğinin X-Işını Difraksiyonu analiz diyagramı
Şekil 4.13	K5 örneğinin X-Işını Difraksiyonu analiz diyagramı
Şekil 4.14	K6 örneğinin X-Işını Difraksiyonu analiz diyagramı
Şekil 4.15	CA6 slip döküm çamurunun viskozite akış eğrisi
Şekil 4.16	CA6 slip döküm çamurunun zamana bağlı viskozite değişimi
Şekil 4.17	İsdemir yüksek fırın crufunun EDS analiz sonucu
Şekil 4.18	İsdemir yüksek fırın crufu XRD analiz diyagramı
Şekil 4.19	İsdemir Yüksek Fırın Crufu (-63 µm)
Şekil 4.20	Pota A’da crufun sızdığı bölgenin X-Işını Difraksiyonu analiz diyagramı
Şekil 4.21	Pota B’nin X-Işını Difraksiyonu analiz diyagramı
Şekil 4.22	Pota C’nin X-Işını Difraksiyonu analiz diyagramı
Şekil 4.23	Pota D’nin X-Işını Difraksiyonu analiz diyagramı
Şekil 4.24	Pota A’da crufun sızdığı bölgenin SEM görüntüsü
Şekil 4.25	Pota B’de crufun sızdığı bölgenin SEM görüntüsü
Şekil 4.26	Pota C’de Crufun Sızdığı Bölgenin SEM Görüntüsü
Şekil 4.27	Pota D’de Crufun Sızdığı Bölgenin SEM Görüntüsü
Şekil 4.28	Korozyon Tesi Sonrası Pota A Numunesinin Kesit Görüntüsü

- Şekil 4.29 Pota A’da Crufsuz Bölgeden (X1) Alınan EDS Analiz Sonucu
- Şekil 4.30 Pota A’da Crufun Sızdığı Bölgeden (X2) alınan EDS Analiz Sonucu
- Şekil 4.31 Pota A’da Crufun Sızdığı en dış Bölgeden (X3) alınan EDS Analiz Sonucu
- Şekil 4.32 Korozyon Tesi Sonrası Pota B Numunesinin Kesit Görüntüsü
- Şekil 4.33 Pota B’de crufsuz bölgeden (X1) alınan EDS Analiz Sonucu
- Şekil 4.34 Pota B’de crufun sızdığı bölgeden (X2) alınan EDS Analiz Sonucu
- Şekil 4.35 PotaB’de crufun sızdığı en dış bölgeden (X3) alınan EDS Analiz Sonucu
- Şekil 4.36 Korozyon Tesi Sonrası Pota C numunesinin kesit görüntüsü
- Şekil 4.37 Pota C’de crufsuz bölgeden (X1) alınan EDS Analiz Sonucu
- Şekil 4.38 Pota C’de crufun sızdığı bölgeden (X2) alınan EDS analiz sonucu
- Şekil 4.39 Pota C’de crufun sızdığı en dış bölgeden (X3) alınan EDS analiz sonucu
- Şekil 4.40 Korozyon Tesi Sonrası Pota D numunesinin kesit görüntüsü
- Şekil 4.41 Pota D’de crufsuz bölgeden (X1) alınan EDS analiz sonucu
- Şekil 4.42 Pota D’de crufun sızdığı bölgeden (X2) alınan EDS analiz sonucu