

67696

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK DEMİRLİ BOKSİTLERİN REFRAKTER ÜRETİMİNDE KULLANILMASI

Yürütücü :Doç.Dr. Cemalettin YAMAN

Prof.Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU

Prof.Dr. Sabriye PİŞKİN

Hyenif

→

SPiay

Metalurji Müh. Tanla ABKAN

F.B.E. Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Bilim Dalında

Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Cemalettin YAMAN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
1. GİRİŞ	1
2. KALSİYUM ALUMİNAT ÇİMENTOSU	3
2.1. YAÇ üretimi	3
2.2. Ticari YAÇ mineralleri	4
2.2.1. Alüminatlar ve Silikatlar	4
2.2.1.a. C_2A_7	5
2.2.1.b. CA	5
2.2.1.c. CA_2	5
2.2.1.d. βC_2S	6
2.2.1.e. C_2AS (Gehlenite)	6
2.2.2. Demir İçerikli Bileşimler	6
2.2.3. Diğer Bileşikler	7
2.2.4. Kimyasal Analiz	7
2.2.5. Fiziksel Özellikler	8
2.2.5.a. Renk	8
2.2.5.b. Yoğunluk	9
2.2.6. Dökülebilir Refrakterler de Termal Genleşme ve Pişme Küçülmesi	9
3. $CaO-Al_2O_3$ SİSTEMİ	11
3.1. Termodinamik Modeller	11
3.2. Faz Diyagramları	13
3.3. Katı Fazlar	13
3.4. Sıvı Fazlar	14
3.5. Değerlendirme	14
3.6. Sıvı Faz Değerlendirmeleri	25
3.7. $CaO-6Al_2O_3$ Fazı	26
3.8. $12CaO-7Al_2O_3$	27

4. YAÇ HİDRATASYONU	28
4.1. C - A - H Sistemi	28
4.2. CA Hidratasyonu	29
4.3. Monokalsiyum Aluminatın Hidratasyon Kinetiği	31
4.4. CA ₂ Hidratasyonu	35
4.5. C ₁₂ A ₇ Hidratasyonu	36
4.6. YAÇ ‘dan Oluşmuş Hidratların Özeti	37
4.7. Hidratasyon Sıcaklığı	38
4.8. YAÇ ‘lar da Mukavemet Özellikleri	38
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	40
5.1. Numune Hazırlanması	40
5.2. Karıştırılması ve Hazırlanması	46
5.3. Mekanik Muayene	48
5.4. Basma Dayanımının Çimento Oranına Bağlı Değişimi	53
5.5. Refrakter “A” ‘nın Termal Genleşme Eğrisi	55
6. SONUÇLAR	57
KAYNAKLAR	58
ÖZGEÇMİŞ	60

TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanması esnasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Cemalettin YAMAN 'a, çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU 'na, Sayın Doç. Dr. Tarık BAYKARA 'ya, Çanakkale Seramik'ten Sayın Süleyman CANER 'e, Haznedar Tuğla Fabrikasından Sayın İbrahim BÜYÜKÇAYIR 'a ve RAMSAN 'dan Sayın Faik IŞIKÇI 'ya teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tezimin oluşmasında bana yardımlarını esirgemeyen çok değerli arkadaşlarım Murat DEMİRÖRS 'e, Mustafa KARAKAŞ 'a ve İ. Erkan ATAKER 'e teşekkürü bir borç bilirim.

Bütün Öğrenim hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteğini esirgemeyen Anneme de çok teşekkür ederim.

İstanbul, 1997

Tanla ABKAN

KISALTMALAR LİSTESİ

YAÇ	Yüksek Alüminalı Çimento
C	CaO
F	Fe_2O_3
T	TiO_2
A	Al_2O_3
f	FeO
M	MgO
H	H_2O
S	SiO_2



ÖZET

Japonya ve Amerika Birleşik Devletlerin de uygun agregâ oranlı yüksek alüminalı çimentonun kullanımı toplam agregâ refrakter tüketiminin yarısını aşmaktadır.

Uygun Agregâ oranlı yüksek alüminalı çimento problemsiz olarak depolanabilir. Dökülebilir refrakterlerde ki en önemli mineraller CA , $C_{12}A_7$, CA_2 ve CA_6 'dır. Çimeno tedarikçilerinin çoğu düşük çimento sistemlerini kullanarak dayancının ve diğer başka özelliklerinin iyileştirilmesi üzerine çalışmaktadırlar.

Fondu çimentosu ilk kez Fransa 'da geliştirilmiştir. Bu malzeme Portlant Çimentosundan daha yüksek alümina içerir bu yüzden "YÜKSEK ALÜMINALI ÇİMENTO" olarak isimlendirilir. Kalsiyum alüminat refrakterler daha yüksek alümina içerdiğinden dolayı ötektik etki sıcaklığı arttırabilir. Yüksek alüminalı çimento su ile karıştırıldığı zaman hidrasyon oluşur, oluşum süresi 6-8 saattir ve mukavemet kazanır.

Bu çalışmada, agregâ olarak Güllük boksiti kullanılmış ve kalsiyum alüminat çimentosuyla homojen olarak karıştırılmıştır. Boksitlerin bazıları $750^{\circ}C$, $1000^{\circ}C$, $1250^{\circ}C$, $1350^{\circ}C$ 'de kalsine edilmiştir, bazıları ise kalsine edilmemiştir. Hem kalsine edilmiş hem de kalsine edilmemiş boksitler agregâ olarak bu çalışmada kullanılmıştır. Bunu ispatlamak için sırasıyla ilk başta çimentodan Flint Clay alınmış sonra boksitle karıştırılmıştır. Kullanılmış olan su miktarı %12 lt/kg dır.

220 mm çapa sahip olan numuneler elde hazırlanmıştır. Numuneler $150^{\circ}C$ 'de etüvde kurutulmuşlar ve $1250^{\circ}C$ 'de pişirilmiştirlerdir. Dökülebilir refrakterlerin basma dayançları saptanmış ve birbirleri ile mukayese edilmiştir. Dökülebilir refrakterin termal genleşmesi de elde edilmiştir.

ABSTRACT

The usage of high alumina cement with a suitable aggregate has exceeded the half of the total aggregate refractory consumption in USA and Japan.

High alumina cements with a suitable aggregate can be stored without problems. In castable refractories the most important minerals are CA , $C_{12}A_7$, CA_2 and CA_6 . Most of the cement suppliers are working on developing cements for using with low-cement systems to strengthen and to improve the other properties.

Ciment fondu was first developed in France. This material contains high alumina than Portland cement so it is called as "HIGH ALUMINA CEMENT". Because of calcium aluminate refractories contain higher alumina, the temperature which effect the eutectic may increase. When high alumina cement mixed water, hydration occurs and its period is 6 to 8 hours and enhances its strength.

In this study, calcium aluminate cement with a Güllük bauxites as a aggregate were mixed homogenously. Some of the bauxites were calcinated respectively $750^{\circ}C$, $1000^{\circ}C$, $1250^{\circ}C$, $1350^{\circ}C$ and some of them were not calcinated. Both calcinated or non-calcinated bauxites were used in this study as a aggregate. In order to proof this firstly we obtained the flint clay from the cement and then we replaced it with bauxites. The amount of water is 12% lt/kg.

The specimens, which has 220 mm radius value were hand made. They were dried at $150^{\circ}C$ in dry oven and fired at $1250^{\circ}C$. The compressive strengths of the castable refractories have been determined and compared with each other. The thermal expansion of castable refractory was obtained.

1. GİRİŞ

Boşaltmak sureti ile yerleştirilen tüm monolitik refrakterlere geleneksel dökülebilir refrakterler denir. Geleneksel dökülebilir refrakterler %15-30, düşük çimentolular, %4-8, çok düşük çimentolular, %4'ten az ve çimentosuzlar da %1'den az kalsiyum aluminat içermektedir.

Yüksek alüminalı çimento $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ bileşiklerini içermektedir ve diğer adlarında alüminalı çimento, kalsiyum aluminat, refrakter betondur. Böyle adlandırılmasının nedeniyse içerdiği alumina oranının yüksekliğidir.

Kalsiyum aluminatı ilk olarak 1876 'da Vicat keşfetmiştir fakat refrakter olarak kullanılması son zamanlarda gerçekleşmiştir. İlk ticari yüksek alüminalı çimentoysa 1913 'te Lafarge tarafından piyasaya sürülmüştür.

Dökülebilir refrakterlerde ki agrega genelde aluminadır. Çünkü oluşturduğu fazların erime derecesi yüksektir. Sınıflandırılmış agregalar (%50 kaba, %40 ince, %10 orta) çimentoyla karıştırılarak %22 gözenekliliğe sahip YAÇ 'ı oluştururlar. Yaş agreganın kaliteyi olumsuz etkilemesi ki bunun nedeni de reaksiyonların hemen başlamasıdır, nedeniyle kuru agrega tercih edilir. (Yaman, 1994)

Geleneksel dökülebilir refrakterler %15-30 kalsiyum aluminat ile %3-11 CaO içermektedirler ve CaO 'te SiO_2 ve Al_2O_3 ile anortit ve/veya gehlenit fazlarını meydana getirmektedirler. Bunların en önemli özelliği de ergime derecelerinin düşük olmasıdır. Bu da bağ mukavemetini, korozyon direncini olumsuz yönde etkilemektedir. Düşük sıcaklıkta ergiyen fazların tür ve oranları düştüğünde sıcakta ki mukavemette artış görülmektedir. (Weaver, 1985)

Yüksek teknoloji refrakterlerindeki oranlarsa %0-5 kalsiyum aluminat ile %1.5 CaO 'tir Buradanda görüldüğü gibi çimento oranı düşmüştür bu da su oranını düşürerek (%4-6) poroziteyi düşürmüştür. Böylelikle mukavemette artış görülmüştür. Son yıllarda çok düşük çimento oranlı dökülebilir refrakterler geliştirilmiştir. Ve bazılarıda orta saflıkta kalsiyum aluminat ve boksit kullanılarak hazırlanmıştır. Tanelerin çok ince olması nedeni ile %5-8 çimento yeterli olmaktadır. (Myhre, 1991)

Refrakterler için doğal ya da yapay alumina hammadesi kullanılabilir. Doğal hammadde genellikle hidrat halinde çıkarılır ve en tipik örneğinde boksittir. Alüminalı hammadeler refrakter üretiminde nadiren hidrat olarak kullanılır ve kullanmadan önce kalsine edilirler.

Agrega 1540 °C 'de pişirildiğinde pişme küçülmesi azalmakta böylece de iç gerilmeler azalmaktadır. Bu da 1980 sonrası kullanıma sunulan agregaya ile hazırlanan refrakterlerin mukavemetinin artmasına neden olmaktadır. (Krietz, 1990) Hidratlar ısıtıldıklarında kimyasal bağlı sularını kaybederler ve temel olarak kararlı α -alumina oluşmaktadır. Buna korund denir. Isınma sırasında meydana gelen faz dönüşümleri çok büyük özgül yüzey alan ile yüksek kimyasal aktivite oluşturmaktadır. Fazlar içinde sadece diyaspor 550 °C de doğrudan doğruya korunda dönüşmektedir. Diğerleri çok daha yüksek sıcaklıklarda dönüşmektedir. Örneğin ; Gibsit 1200 °C de dönüşür

Boksit değişik oranda değişik mineral içermektedir. Yüksek demirli boksitler fondu çimentosu üretiminde kullanılabilir. Boksitler

Kalsiyum aluminat esaslı dökülebilir refrakterlerin kullanım alanlarıysa

- Petrol Rafinasyon Kuleleri
- Isıl İşlem Fırınları
- Cam Üretim Fırınları
- Tuğla Üretim Fırınları
- Fırınlara Kapak Kısım
- Yüksek Fırının İç Cidarları
- İzolasyon malzemesi olacak fırınların değişik bölgeleri

Dökülebilir refrakterlerde ki en önemli gelişmeler 1980-1990 yılları arasında geçen 10 senede gerçekleştirilmiştir. Bu 10 yılda hem yeni hem de kalitesi yükseltilmiş hammadde kullanılmıştır. Bir başka geliştirilen konuda agregaların tane büyüklüğü hassasiyetinin önemine varılmasıdır.

Bu tezde ki amaç yüksek demirli boksitimizi yüksek alüminalı çimentoda agregaya olarak kullanarak uygun mukavemeti sağlamak ve böylece daha ucuz agregaya kullanmaktır. Yani aynı mukavemete sahip fakat daha ucuz agregalı refrakter üretmiş olacağız.

2. KALSİYUM ALUMİNAT ÇİMENTOSU

2.1 YAÇ ÜRETİMİ

İki şekilde üretilmektedir. Bunlar ergitme ya da pişirmedir. Fırın olarak ergitmede yüksek fırın, uzun alevli fırın, döner fırın ve elektrikli fırın, pişirmedeyse döner fırın kullanılmaktadır. (Nishikawa, 1984)

Hammade olarak boksit ile kireç taşı kullanılmaktadır ayrıca ucuz olduğu için genelde yüksek oranda demiroksit içeren boksitler tercih edilmektedir. Bu yüzden ki Avrupa 'da, Almanya hariç, yüksek demirli Fondu tipi kullanılmaktadır. (Tablo 2.1) Fondu çimentosu CA ve alumina-ferrit karışımıdır. Hidratasyon sırasında $C_2(A,F)H_8$, CAH_{10} fazları oluşur. (Chatterji, 1968)

Tablo - 2.1 Değişik ülkelerde üretilen YAÇ 'nın tipik bileşimleri

ÜLKE	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	CaO (%)	Fe_2O_3 (%)	FeO (%)
Almanya	5 - 8	48 - 51	39 - 42	0.1	< 1
Çekoslovakya	8 - 9	40 - 41	36 - 37	5.6	5 - 6
ABD	6 - 8	40 - 45	37 - 42	12 - 14	-
Yugoslavya	6 - 8	38 - 40	36 - 39	8 - 10	4 - 7
İspanya	4 - 5	36 - 38	39 - 42	10 - 12	4 - 5
İngiltere	4 - 5	38 - 40	36 - 39	8 - 10	5 - 7
Fransa	3.5 - 4.5	38 - 40	36 - 39	9 - 11	4 - 6

Yılda yaklaşık 80.000 ton boksit, Muğla-Milas 'tan ABD 'e 50.000 ton da Fransaya ihraç edilmektedir. Buna karşılık ihraç fiyatı 24 dolar/ton iken ithal ettiğimiz düşük demirli boksitin fiyatıysa 140 dolar/ton 'dur (Yaman, 1994)

Boksit ve kireçtaşı kırılıp 100 mm altındaki tozlar paketlenerek kullanılır. Pişirme için toz kömürü kullanılır ve miktarıda YAÇ 'nın %20 'si kadardır. Pişirme sırasında çıkan buhar ve karbondioksitin etkisiyle $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'e kadar ısınır. Ergime fırındaki karnın düşük kenarlarında oluşur ve sıvı malzeme uzun alevli fırında döküldükten sonra çelik tavalara dökülür, ve katılaştırılırlar. Soğutulmalarıysa döner soğutucu tarafından gerçekleştirilmektedir. Parçalar tüp değirmende öğütülürler. Tane büyüklüğü $250\text{-}320\text{ m}^2/\text{kg}$ olan oldukça siyah-gri tozlar elde edilir.

Türkiye’de ki boksitlerin içeriği ise Tablo 2.2 ‘de verilmiştir.

Tablo 2.2 - Türk Boksitlerinin Bileşimi

İçerik	%
Al_2O_3	55 - 67
Fe_2O_3	13 - 18
SiO_2	4 - 8

Tablo 2.3 - Bazı ticari YAÇ kimyasal bileşikleri

Bileşim	A	B	C	D	E
SiO_2	3.1 - 8.3	4.7 - 4.6	2.5 - 3.4	0.2	0.1 - 0.2
TiO_2	2 - 2.1	2.2 - 2.1	3.2 - 2.1	-	-
Al_2O_3	42.1 - 41.3	47.6 - 52.3	56.7 - 56.2	73.4 - 71.1	80.2 - 79.5
Fe_2O_3	15.6 - 11.3	9.5 - .5.3	0.9 - 1.9	0.4 - 0.1	0.2
CaO	37.5 - 35.2	34.8 - 35.3	35.7 - 35.3	24.5 - 23.5	17.6 - 17.4

Tablo 2.3 ‘den de görüldüğü üzere YAÇ ‘lar kimyasal analizlere göre beşe ayrılmaktadır. “A” grubunda demiroksit oldukça yüksektir adıyla Fondudur. “B” grubu biraz daha düşük demirlidir. “C” grubu yaklaşık %70 alumina içermektedir ve Lafarge tarafından Secar 71 adıyla satışa sunulmuştur. “E” grubuysa %80 alumina içermektedir ve saflığı yüksektir. (Nishikawa, 1984)

2.2. TİCARİ YAÇ ‘LARIN BİLEŞİK YAPISI

2.2.1. ALUMİNATLAR VE SİLİKATLAR

C_3A bileşeni Portlant çimentosunda olmasına rağmen yüksek alüminalı çimentoda görülmez. CA_6 YAÇ ‘da bulunmaz fakat çimento yüksek sıcaklıkta ısıtılmış korundum agregalar ve YAÇ ‘dan meydana gelmişse oluşabilmektedir. Korundum agrega yoksa, YAÇ ‘ta CA_6 oluşamamaktadır.

CA_2 oluşumu, yüksek Al_2O_3 / CaO oranlı YAÇ 'da ya da füzyon işlemi esnasında tamamen homojenitenin oluşmadığı durumlarda saptanabilmektedir. (Hallstedt, 1990)

2.2.1.a. $C_{12}A_7$

Genelde YAÇ 'larda düşük oranlarda bulunur fakat $C_{12}A_7$ miktarı, çimentodaki CaO / Al_2O_3 oranının artmasıyla artmaktadır. Bileşimin hidratasyonu çok hızlı olmaktadır, eğer miktar belli bir değerin üzerindeyse, çimento hızlı bir şekilde çökmeye meyledebilmektedir. Eğer çimento normalden fazla alkali içeriyorsa bu işlemin şiddeti artabilmektedir. Bu nedenlerle, $C_{12}A_7$ ayrıca üretilip YAÇ 'a özel olarak katılmaktadır. Böylece dökülebilirlerin katılma süresini düşürmektedir. (Singh, 1980, 1982)

$C_{12}A_7$ Renkin ile Wright tarafından ilk olarak C_5A_3 olarak ortaya konmuştur. Daha sonra bunun C_3A_2 veya C_9A_5 'e doğru yöneldiği ve sonuçta $C_{12}A_7$ olduğu gösterilmiştir.

2.2.1.b. CA

YAÇ 'daki en önemli bileşiktir. Nedeniyse malzemeyi dayanıklı yapmasıdır. Özellikle, çökmesi yavaş olup eriyik halde soğutulması hızlıdır fakat sonradanda çok büyük hızla sertleşmektedir. Eriyik çimento bileşimin yavaşça soğutulmasıyla CA kristallerinin oluşmasını sağlayan erken safhalardaki maksimum hidrolik oluşumu elde edilir.

YAÇ lar çok hızlı soğutulurlar böylelikle ürün tamamen cam yapı oluyor, son ürün çimento hidratasyonuna uğrar ve çok yavaş sertleşir fakat eğer suda tutulmuşsa kopma mukavemeti normale yaklaşır.

2.2.1.c. CA_2

Saf bileşik düşük sıcaklıklarda su ile çok yavaş reaksiyona girer fakat hidratasyon ve dayanıklılık artışı yüksek pH ağırlıklı solusyonlarla yada kireç-su ile

hızlandırılabilir. Saf CA_2 'nin hidratasyonunun bir kere başlamasıyla hızda buna bağlı olarak hidratasyon sonuçlarının artan konsantrasyonuyla artar. Aynı nedenden dolayı monokalsiyum aluminat mevcudiyetiyle uygun hızlarda hidratasyon olur.

2.2.1.d. $\beta - C_2 S$

Bileşik çoğu kez küçük dairesel taneler veya YAÇ 'nın ötektik kısımlarındaki curufları olarak meydana getirilmiştir, özellikle %5 'ten fazla SiO_2 içermezler. Yüksek silikalı curuflarda gehlenitin ($C_2 AS$) gittikçe artan bir miktar olasılığının yüksekliği farkedilmiştir.

2.2.1.e. $C_2 AS$ (Gehlenite)

CAS sisteminde en önemli kristal fazlar CA , CA_2 , $C_{12}A_7$, $C_2 AS$ ve $C_2 S$ 'dir. (Sourie, 1991) YAÇ 'da gehlenite yüksek silika durumlarında yapı olarak ortaya çıkar. Saf gehlenite oldukça yavaş reaksiyona girer. (eğer suyla beraberse hiç gerçekleşmez) Bununla beraber, cam halindeyken daha fazla hidrolik oluşumuna sahip olduğu gözlemlenmiştir ve kireç-su ile hidrate olur.

Gehlenite melilit serilerinin bir üyesi olup magnezyum oksit, manyetit ve hematit içermektedir. Bundikov ve Tcherkasova gehlenite aktivasyon enerjisinin kristal yapı modifikasyonu ile olduğunu ortaya koymuşlardır. Böylece YAÇ 'da bulunması hidratasyon ve dayanım artışına neden olmaktadır. (Robson, 1962)

Bununla beraber bazı hidrolik aktiviteler çok yavaş olur ve YAÇ 'da yüksek miktarlarda bulunması hemen hemen kaçınılmaz olarak normal bir çimentonun karakteristiği olan hızlı katılaşma özelliklerinde bir seri redüksiyona neden olur. Bu yüzden ki YAÇ 'daki silis miktarı düşük tutulur.

2.2.2. DEMİR İÇERİKLİ BİLEŞİMLER

Bir çok YAÇ 'nın demir oksit miktarları yüksektir. (%18 'e kadar) Akiyama, demir ve serbest çimento ile fazlardan etkilenmiş hematitin etkileri üzerinde çalışmış ve

%10 Fe_2O_3 'e kadar çimentonun hidrolik dayanımının arttığını ortaya koymuştur. (Robson, 1962)

Yüksek demir içerenler diğerleriyle aynı mukavemet özelliği göstermektedir. Hematitin YAÇ da bulunabilen CF ve C_2F 'i oluşturduğu ihtimali yüksektir. C_2F ile C_2A arası katı çözülmesi C_6AF bileşiğine kadar büyür ve YAÇ 'daki hematit C_6AF_2 ve $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ arası bileşikleriyle CAF şeklinde birleşir Mori ve Tagani, bu katı bileşiklerin 20° C de ki hidratasyon sonuçlarını ortaya çıkarmıştır.

Manyetit oluşum kombinasyonları biraz daha belirsizdir fakat bir kısım YAÇ larda Wüstit olarak serbestçe oluşabilir ve Fe_2O_3 ile birleşmesiyle curuftaki cam kısımların en önemli elemanını sağlar. Fe_3O_4 mevcudiyetinin belirtilmesi camın magnetik doğasıyla yapılmaktadır.

Manyetit, belirli imal ve bileşik oluşum koşulları altında fazla miktarda ara sıra üretilebilen ve bazı YAÇ 'larda büyüme için mevcut olan lifli malzeme diye isimlendirilen bileşimin içine girer.

Sundins 1938 'te YAÇ larda lifli malzemenin kireç ve alumina dışı diğer oksitleri içerdiğini açıklamıştır. Demirce zengin YAÇ 'larda C_4AF önemli bir bileşiktir. Üçlü denge diyagramına göre geniş bir aralıkta karışık kristal göstermesi nedeniyle saf bileşik olarak bulunmamaktadır ve kalsiyum aluminat, hidrat ve kalsiyum ferrit ya da iki hidratın katı çözeltilisi oluşturabilmektedir. C_{12}A_7 'ye benzer bir katılaşma hızı göstermektedir. (Singh, 1980)

2.2.3. DİĞER BİLEŞİKLER

YAÇ da kullanılan bositteki TiO_2 oranı %1-3 'tür. Genelde TiO_2 , kalsiyum titan olarak ortaya çıkar fakat demirli zengin bileşiklerde titanyumun bir kısmı kalsiyum ferro titanat olarak oluşabilmektedir.

2.2.4. KİMYASAL ANALİZ

Berl ve Löblein 'in en kaliteli çimento için vermiş olduğu oranları Tablo 2.4 'de verilmiştir.

Tablo 2.4 - Kaliteli çimentoların bileşim aralığı

Bileşimi	%
SiO_2	0 - 12
Al_2O_3	45 - 70
CaO	28 - 47

Tablo - 2.5 - Biehl'in CA çimentosu için verdiği bileşim aralığı

Bileşimi	%
SiO_2	5 - 10
Al_2O_3	35 - 55
CaO	35 - 45
Fe_2O_3	5 - 15
TiO_2	1 - 3

Richter ise SiO_2 oranının %6 ve Fe_2O_3 oranının da %15 'den fazla olmaması gerektiğini savunmuştur.

Endell, Agde ve Klemn ile birçok yardımcıları yüksek dayanımlı YAÇ 'suna benzer bileşimlerin oranlarını Rankin diyagramında yerleştirmeye gayret etmişlerdir.(Robson, 1962)

Pratikte YAÇ nun silis oranı %5 'den düşük olduğunda yaklaşık %60 CA, %10 C_2S ve çok düşük miktarlardada C_2AS içerdiğini görürüz. Silikası yüksek çimentolarda %15-25 C_2AS ve birazda C_2S genelde üçlü öteklik CA - C_2AS - C_2S de bulunur.

2.2.5. FİZİKSEL ÖZELLİKLER

2.2.5.1. RENK

İçerdiği boksit tipine göre renklere değişiklik görülmektedir.

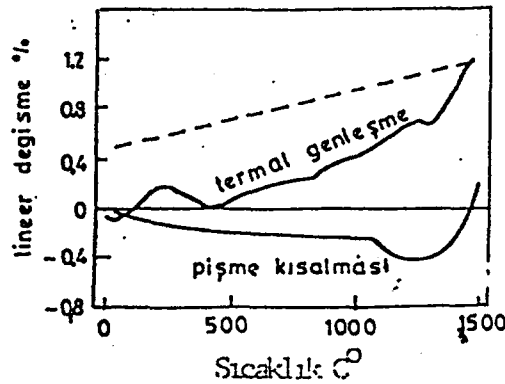
Çimento tozunun rengini, içerdiği demir bileşimlerinin oksidasyon durumu ve miktarı belirlemektedir. Düşük demir içeriklilerin rengi açıktır. YAÇ 'nın potansiyel dayanımıyla renginin alakası yoktur. (Robson, 1962)

2.2.5.2. YOĞUNLUK

YAÇ 'da yoğunluk 3-3.25 arası değişmektedir. Demir içeriklilerin yoğunluğu yaklaşık 3.7 'den 4 'e kadar değişmektedir fakat alumina ve silis oranı 3 'den düşük olmalıdır ve YAÇ ların yoğunlukları içerdikleri demir oksitlerle yakinen ilgilidir. Termal iletkenlik yoğunluğa bağlı olarak artar. Bu değişim genellikle paraboliktir. (Wallace, 1968)

2.2.6. DÖKÜLEBİLİR REFRAKTERLERDE TERMAL GENLEŞME VE PİŞME KÜÇÜLMESİ

Geleneksel dökülebilir refrakterler de %15-30 çimento, %14 oranında da su kullanılmaktadır. Yani çimentonun yarısına yakın oranda su kullanılmaktadır. Nishikawa (1984) 'e göre 1000 °C 'ye kadar hidrate çimentonun kuruması sırasında %18 'e varan oranda lineer küçülme meydana gelmektedir. Tekrar ısınması ve soğuması sırasında doğrusal termal genleşme göstermektedir. YAÇ agregası ile karıştırıldığı zaman yani dökülebilir refrakter üretildiği zaman karakteristik özellikler değişir.



Şekil 2.1 - Kurutulmuş dökülebilir refrakterlerin termal genleşmesinin sıcaklığa bağlı değişimi (Nishikawa, 1984)

Yaklaşık 200°C 'den sonra kristal bağlı suyun atılması ile büzülme başlar. Hemen hemen ilk boyutuna eriştikten sonra genişlemeye devam eder. Yaklaşık 1300°C 'de görülen geçici büzülmenin nedeni literatürde verilmemiştir. Ancak literatürde belirtilen anortit ve gehlenit 'in ergime sıcaklığı düşüktür. Bunları veya enpüritelerinin meydana getirdiği cam fazların gözenekleri doldurmasıyla genişleme geçici olarak durmaktadır. Bundan sonra tekrar artmaktadır. Yaklaşık 1460°C 'ye kadar pişme küçülmesi negatiftir yani büzülme meydana gelmektedir. Bu büzülme, diğer refrakterlerde görülen genişleme problemlerinin bu refrakterler de görülmemesine neden olmaktadır. Genleşme boşluğu, çoğu konstrüksiyonlarda gerekmemektedir.



3. CaO - Al₂O₃ SİSTEMİ

CaO - Al₂O₃ sisteminin termodinamik özelliklerinin bilinmesinin, metalurjik curuflar, seramik malzemeler, çimento ve refrakter gibi bir çok uygulamalar için önemi çok büyüktür. Sistemin yüksek ergime derecesine sahip olması deney koşullarını zora sokmuştur. Faz diyagramlarının bazı bölümleri ve bazı termodinamik özellikleri hala tam olarak bilinmemektedir.

Faz diyagramlarının ilk çalışmaları 1909 'da Shephers, Raslein ve Wright tarafından gerçekleştirilmiştir. Bundan beri de Nurse ve diğerleri, Filoranka ve Lavour, Wisnys ve Robin ve Pham tarafından çalışmalar yapılmıştır.

King, kalsiyum aluminatların (CA₆ hariç) düşük sıcaklıklardaki ısı kapasitelerini ve 298 K 'deki entropilerini hesaplamıştır. Aynı bileşiklerin yüksek sıcaklıklardaki ısı hacmini Bonnickson 298 K'e bağlı olarak hesaplamıştır. Gronow ve Schwiete ise bazı ısı muhtevası hesaplamalarında bulunmuştur. Caughlin, Koehler ve diğerleri, Geiger ve diğerleri ve Navrotsky ve diğerleri kalsiyum aluminatın oluşumunun entalpisi üzerinde çalışmışlardır. Bunların hepsi de çözelti kalorimetresini kullanmışlardır. (Hallstedt, 1990)

Yüksek sıcaklıklarda Gibbs oluşum enerjileri katı hal emf ölçümleriyle ortaya Alliberte ve diğerleri ve Kuma ve Kay tarafından konmuştur.

Yapılan çalışmaların asıl önemli kısmı faz diyagramlarıyla termodinamik deneyler arası ilişki olmaktadır.

3.1. TERMODİNAMİK MODELLER

Saf katı ve sıvı oksitlerin tanımlanması Dinsdals tarafından gerçekleştirilmiştir ve tanımlamasıysa,

$${}^0 G-H^{SER}=A+BT+CT \ln T+DT^2+ET^3+FT^{-1} \quad (3.1)$$

Bütün ${}^0 G$ değerler 298,15 K 'deki elementler için seçilmiştir. SER, stabil referans elementinin ingilizce kısaltılmış halidir. Katı kalsiyum aluminatlar stokiyometrik bileşikler olarak tahlil edilmişlerdir ve oluşum Gibbs enerjileri saf oksitlere nazaran şu şekilde ifade edilmiştir,

$${}^0 G^{CaO} = X {}^0 G^{CaO} + Y {}^0 G^{Al_2O_3} + A + BT + CT \ln T \quad (3.2)$$

Sıvı faz, iki subletis çözelti maddesiyle açıklanmıştır. Bunlardan biri katyon diğeri ise anyon ve nötral partiküllerdir. Şu an ki, sistemde sıvı faz, 'P' ile 'θ' nun her bir sublatisinin kenar sayılarının belirttiği şu formül geçerlidir,

$$(Al^{3+}, Ca^{2+})_P (O^{2-})_Q \quad (3.3)$$

Bu durumda;

$$P=2 \text{ ve } Q=2Y_{Ca^{2+}} + 3Y_{Al^{3+}} \quad (3.4)$$

olup

y = her bir sublatisteki partikülasyon mol kesiridir.

Sıvı fazların Gibbs enerjisiye,

$$G_m = y_{Al^{3+}} {}^0 G_{Al^{3+}O^{2-}} + y_{Ca^{2+}} {}^0 G_{Ca^{2+}O^{2-}} + 2RT(y_{Al^{3+}} + \ln y_{Al^{3+}} + y_{Ca^{2+}} + \ln y_{Ca^{2+}}) + {}^E G_m \quad (3.5)$$

şeklinde ifade edilmektedir.

Fazla Gibbs enerjisi, ${}^E G_m$, burada katyon sublatisindeki Al^{3+} ve Ca^{2+} partikülleri arasındaki etkileşime dayanır. Bu etkileşimde Redlich-Kister polinomuyla açıklanmıştır. (Hallstedt, 1990)

$${}^E G_m = y_{Al^{3+}} y_{Ca^{2+}} [{}^0 L + {}^1 L (y_{Al^{3+}} - y_{Ca^{2+}})] \quad (3.6)$$

L , sıcaklık parametrelerini temsil etmektedir. Bu durumda da, ${}^0 L$ 'de lineer sıcaklıklarını, ${}^1 L$ 'de ise sıcaklıktan bağımsız olan parametreleri kullanmak uygundur.

3.2. FAZ DİYAGRAMLARI

Faz diyagramlarının ilk çalışmasını, Shepherd, Rankin ve Wright 1909 'da gerçekleştirmiştir. Rankin ve Wright daha sonra sabit sıcaklıklarla ilgili bazı düzeltmeler yapmışlardır. Bunlar, C_3A , C_5A_3 , CA ve C_3A_5 olmak üzere dört tane ara fazı ortaya çıkarmıştır. C_5A_3 ve C_3A_5 fazları daha sonra $C_{12}A_7$ ve CA_2 formüllerini atamışlardır.

Nurse ve diğerleri nemli serbest atmosferdeki faz diyagramını tanımlayıp, tam anlamıyla anhidrat koşullar altında $C_{12}A_7$ 'nin stabil olmadığını belirtmişlerdir. CA_6 içeren bütün dengeler belirsizdir ve Rolin ile Pham 2176 K 'de CA_6 'nın allotropik dönüşümünü ileri sürmüşlerdir. Bundan başka CA ve CA_2 'nin ergimelerinin uyumlu mu, uyumsuz mu olduğu belirsizdir. Nurse ve diğerlerine göre uyumsuz, Rolin ve Pham 'e göre de ergimleri uyumludur.

3.3. KATI FAZLAR

Katı fazların termodinamik özellikleri üzerinde iki tip veri vardır. Oluşum ve reaksiyon ısıları, entalpi ve ısı kapasitelerinin ölçümleri geleneksel kalorimetrik yöntemlerdir. Bunun CA_6 dışındaki diğer bütün fazlar için doğruluğu kabul edilmiştir. Buna karşılık, katı faz emf ölçülerinin kullanılmasında iki faz arasında Gibbs enerjilerinde ki farklılıkları tayin edilmiştir. 900-1500 K 'ini içeren iki yeni ölçüm şeklide mevcuttur. Bunlar için farklı katı elektrolitler kullanılmaktadır ve CA 'dan $\alpha-Al_2O_3$ 'e oldukça yakın bir yaklaşım elde edilmiştir. Allibert 'in kullandığı elektrolit bir kısım C_2A_7 'de dağılmıştır fakat CaO 'ten CA 'a kadar bölgesindeki ölçümleri etkilemektedir. Kinmar ve Kay bir başka elektrolit kullanmıştır ve hiçbir çözülme görülmemiştir

3.4. SIVI FAZLAR

Çok yüksek erime noktasına sahip saf oksitler sınıfının özelliklerinin direkt belirlenmesini zora sokmaktadır. Fakat, ölçümlerin aktivitesi saf oksitlerin erime noktasının altında belirlenmiş kompozisyon aralıklarında yapılmaktadır. En mükemmeli 2060 K 'de Allibert tarafından gerçekleştirilmiştir. Hem CaO hemde Al_2O_3 'in aktivitelerini Knudsen - hücre ağırlık spektrometresi kullanarak hesaplamışlardır. Ayrıca CaO aktivitesini düşük sıcaklıklarda da hesaplanmaları mümkündür fakat buda sülfürlerin kapasitesine bağlı olarak yapılmaktadır.

Zan 1873 K'de hem CaO hem de Al_2O_3 'in aktivitelerini hesaplayarak oksitlerin erimesiyle Sn ve Cu 'ın dengeye getirilmesiyle gerçekleştirmiştir. Aralarındaki çok büyük farklılıklardan dolayı bunlardan hiçbiri optimizasyonda kullanılmamıştır.

3.5. DEĞERLENDİRME

3.1 'den 3.4 'e kadar olan şekillerde faz diyagramları deneysel sonuçlarla verilmiştir. Tablo 3.2 'de de sabit dengeler verilmiştir. Deneysel dengelerin uygulanışı, Nurse ve diğerlerinin sonuçlarından 50 K daha yüksek sıcaklıklarda bulunan $CA_6 - Al_2O_3$ sıvı dengesi dışındakiler için çok iyidir. Tablo 3.2 'de iki yeni denge verilmiştir. Bu yeni düzenlemeye göre C_3A ve CA_2 çok düşük sıcaklıklarda kararsızdır. Bunlar deneysel olarak gösterilmemiştir fakat Allibert tarafından da emf ölçümleriyle de desteklenmiştir.

Tablo 3.1 $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ sisteminin termodinamik özellikleri

Element	Element_Referansı	Ağırlık	$H_{298} - H_0$	S_{298}
Al	Al-kym	26.98	4577.3	28.321
Ca	Ca-kym	40.08	6196.5	41.589
O	0.5mol O_2	16.00	4341	102.520

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

$$^{\circ}G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} - 2H_{\text{Al}}^{\text{SER}} - 3H_0^{\text{SER}}$$

298.15 < T < 600.00

$$-1707351.3 + 448.021092T - 67.4804T \ln T - 0.06747T^2 + 1.4205433 \times 10^{-5}T^3 + 938780T^{-1}$$

600.00 < T < 3000.00

$$-1724886.06 + 754.856573T - 116.258T \ln T - 0.0072257T^2 + 2.78532 \times 10^{-7}T^3 + 2120700T^{-1}$$

1500.0 < T < 3000.00

$$-1772163.19 + 1053.4548T - 156.058T \ln T + 0.00709105T^2 - 6.29402 \times 10^{-7}T^3 + 12366650T^{-1}$$

Katı CaO

$$^{\circ}G_{\text{CaO}}^{\text{Katı}} - H_{\text{Ca}}^{\text{SER}} - H_0^{\text{SER}}$$

298.15 < T < 3172.00

$$-653631.356 + 315.221233T - 51.8583T \ln T - 0.0012193T^2 - 2.4 \times 10^{-11}T^3 + 468306T^{-1}$$

3172.0 < T < 6000.00

$$81436.321 - 2001.82115T + 227.015259T \ln T - 0.045385463T^2 + 1.171193 \times 10^{-6}T^3$$

$$-3.4861455 \times 10^8 T^{-1}$$

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

$$^{\circ}G_{\text{C}_3\text{A}} = 3^{\circ}G_{\text{CaO}}^{\text{Katı}} + ^{\circ}G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} - 4530 - 55.4T + 2.3T \ln T$$

$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

$$^{\circ}G^{\text{CA}} = ^{\circ}G_{\text{CaO}}^{\text{Katı}} + ^{\circ}G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} - 14630 - 44.2T + 2.84T \ln T$$

$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$

$$^{\circ}G^{\text{CA}_2} = ^{\circ}G_{\text{CaO}}^{\text{Katı}} + 2^{\circ}G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} - 10800 - 60.9T + 3.46T \ln T$$

$\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$

$$^{\circ}G^{\text{CA}_6} = ^{\circ}G_{\text{CaO}}^{\text{Katı}} + 6^{\circ}G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} - 22200 - 35.7T$$

İyonik Sıvı

2 sublatis,

$Al^{3+}, Ca^{2+} : O^{2-}$

$$^o G_{Al^{3+}O^{2-}}^{IyonikSivi} - 2H_{Al}^{SER} - 3H_0^{SER}$$

$$298.15 < T < 600.00$$

$$-1607850.8 + 405.559491T - 67.4804T \ln T - 0.06747 T^2 + 1.4205433 \times 10^{-5} T^3 + 938780 T^{-1}$$

$$600.00 < T < 1500.00$$

$$-1625385.57 + 712394972T - 116.258T \ln T - 0.0072257 T^2 + 2.78532 \times 10^{-7} T^3 + 2120700 T^{-1}$$

$$1500.00 < T < 1912.00$$

$$-1672662.69 + 1010.9932T - 156.058T \ln T + 0.00709105 T^2 - 6.29402 \times 10^{-7} T^3 + 12366650 T^{-1}$$

$$1912.00 < T < 2327.00$$

$$29178041.6 - 168360.926T + 21987.1791T \ln T - 6.99552951 T^2 + 4.10226192 \times 10^{-4} T^3$$

$$-7.98843618 \times 10^9 T^{-1}$$

$$2327.00 < T < 4000.00$$

$$-1757702.05 + 1344.84833T - 192.464T \ln T$$

$$0.5 ^o G_{Ca^{2+}O^{2-}}^{IyonikSivi} - H_{Ca}^{SER} - H_0^{SER}$$

$$298.15 < T < 1830.00$$

$$-585630.854 + 300.654841T - 52.862T \ln T - 1.5545 \times 10^{-4} T^2 - 1.89185 \times 10^{-7} T^3 + 489415 T^{-1}$$

$$1830.00 < T < 2880.00$$

$$-793806.269 + 1510.9933T - 212.686T \ln T + 0.0549185 T^2 - 3.789867 \times 10^{-6} T^3 + 51730500 T^{-1}$$

$$2880.00 < T < 3172.00$$

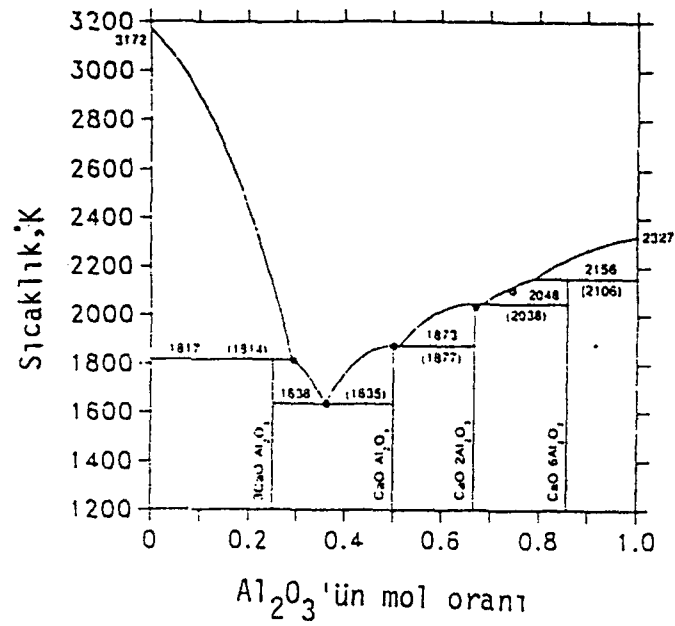
$$-4191941.74 + 15458.9937T - 1961.24T \ln T + 0.4554355 T^2 - 2.1019333 \times 10^{-5} T^3 + 1.291855 \times 10^9 T^{-1}$$

$$3172.00 < T < 6000.00$$

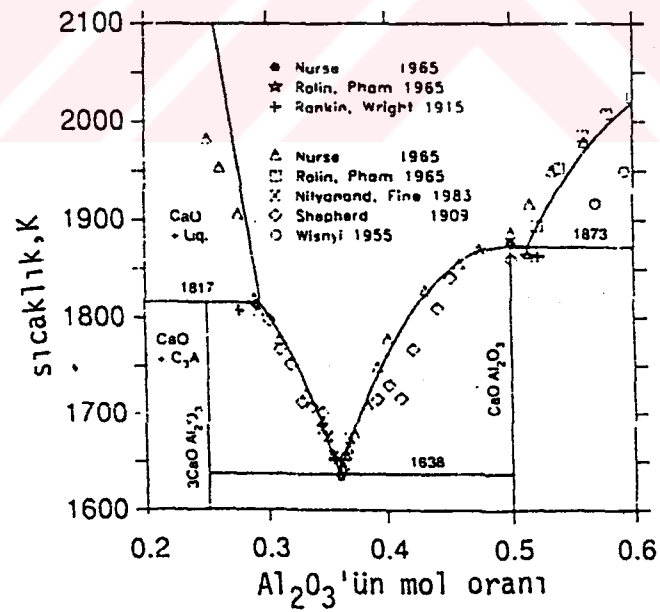
$$-663523.922 + 573.648795T - 84T \ln T$$

Bütün parametrik değerler SI brimlerinde verilmiştir.

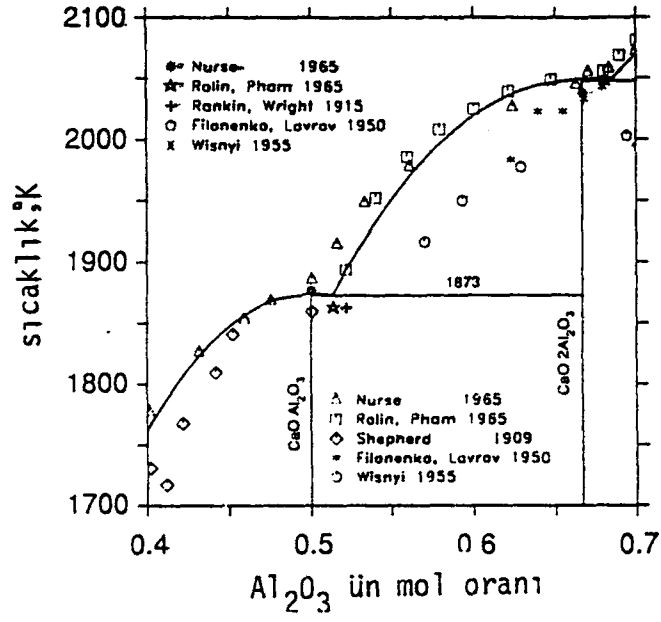
(J, mol, K; R=8.31451 J/(mol.K))



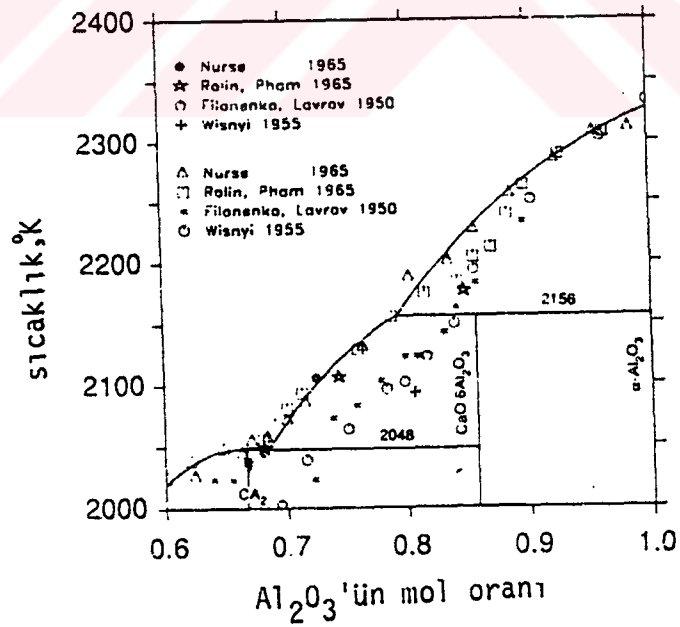
Şekil 3.1 - Yeni düzenlemeye göre Al_2O_3 - CaO faz diyagramı. Parantez içindeki sıcaklık değerleri Nurse ve diğerlerine göre 3 'lü faz dengesidir.



Şekil 3.2 - %20 - 60 Al_2O_3 içeren kısmın faz diyagramı bölümü.



Şekil 3.3 - %40-70 Al_2O_3 içeren bölgenin faz diyagramı



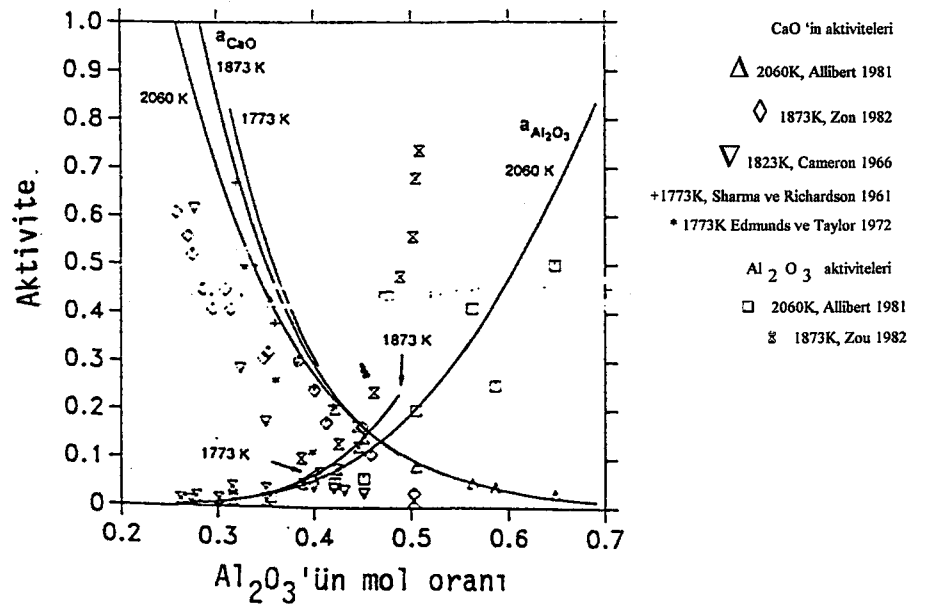
Şekil 3.4 - %60-100 Al_2O_3 içeren bölgenin faz diyagramı

Tablo 3.2 - Değişik kaynaklardaki sabit dengeler ile yeni çalışmalarda ölçülen sabit dengeler.

Denge	Kaynak	Sıcaklık K	Sıvı içindeki Al_2O_3 mol oranı
Sıvı+CaO+C ₃ A(Peritektik)	Hallstedt	1817	0.294
	Nurse	1814	0.292
	Rankin, Wright	1808	
	Chatterjee, Zhmoidin	1808	
	Imlach, Glasser	1808	
	Muan, Osborne	1808	
Sıvı+ C ₃ A+CA(Ötektik)		1638	0.360
	Nurse	1635	0.361
Sıvı+CA+CA ₂		1873(Öt.)	0.513
	Nurse	1877(Perit.)	0.500
	Rolin, Pham	1863(Öt.)	0.514
	Rankin, Wright	1863(Öt.)	
	Wisnyi	1870(Öt.)	
	Chatterjee, Zhmoidin	1873(Perit.)	
	Imlach, Glasser	1881(Perit.)	
	Muan, Osborne	1868(Öt.)	
CA 'nın ergime noktası		1874	(0.500)
	Rolin, Pham	1873	
	Rankin, Wright	1873	
	Muan, Osborne	1878	
Sıvı+ CA ₂ +CA ₆		2048(Öt.)	0.684
	Nurse	2038(Perit.)	0.667
	Rolin, Pham	2048(Öt.)	
	Rankin, Wright	1973(Öt.)	
	Wisnyi	1995(Öt.)	0.701
	Chatterjee, Zhmoidin	2038(Perit.)	
	Imlach, Glasser	2043(Perit.)	
	Muan, Osborne	2003(Öt.)	

Denge	Kaynak	Sıcaklık K	Sıvı içindeki Al_2O_3 mol oranı
CA_2 'nin ergime noktası		2050	(0.667)
	Rankin, Wright	1993	
	Wisnyi	2018	
	Muan, Osborne	2023	
Sıvı+ CA_6 + Al_2O_3 (Perit.)		2156	0.792
	Nurse	2106	0.143
	Rolin, Pham	2106	0.743
	Wisnyi	2093	0.806
	Chatterjee, Zhmoidin	2148	
	Imlach, Glasser	2133	
	Muan, Osborne	2023	
Sıvı+ CA_6 + Al_2O_3	Rolin, Pham	2176	0.848
$\text{CaO} + \text{C}_3\text{A} + \text{CA}$		686	
$\text{CA} + \text{CA}_2 + \text{CA}_6$		483	

Şekil 3.5 'de sıvıdaki aktivite­lerin yerleştirilmiş olduğu görülmektedir. Allibert 'in aktivite değerlerine uygunluğu tam olduğu halde Al_2O_3 aktivite­lerinin dağılımı çok geniştir.



Şekil 3.5 - 1773 - 1873 ve 2060 K 'de sıvıdaki aktivite­ler (Hallstedt, 1990)

Daha öncede belirtildiği gibi, kükürt kapasitesine bağlı olan değişik ölçümler arası farklılık çok fazladır.

Entropiler, ısı kapasiteleri ve 298.5 K deki oluşum ısıları Tablo 3.3 'de verilmiştir.

Tablo 3.3 - Kalsiyum Aluminatların Entropi, ısı kapasitesi ve 298.15 K 'deki oluşum ısıları

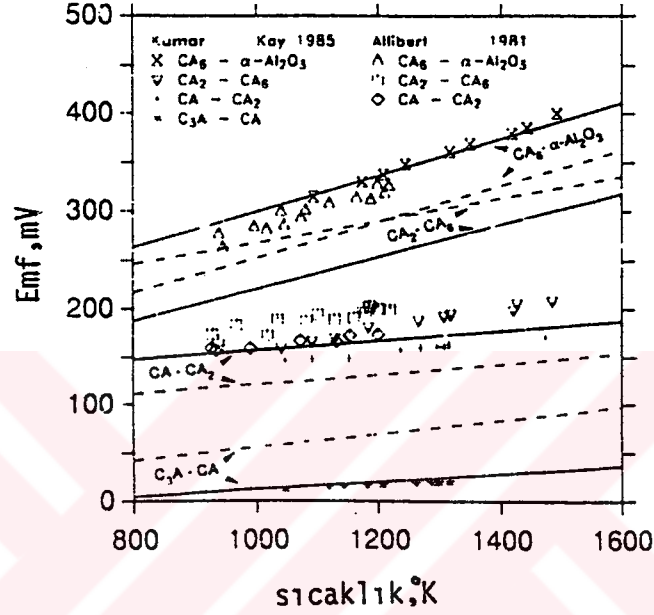
	Faz			
	3CaO. Al ₂ O ₃	CaO. Al ₂ O ₃	CaO. 2Al ₂ O ₃	CaO. 6Al ₂ O ₃
	Entropi(J/(mol.K))			
King	205.4	114.2	177.8	
Hemingway				432.0
Eliezer				424.0
	Isı kapasitesi(J/(mol.K))			
King	209.8	120.6	199.6	
	Oluşum Isısı(J/(mol.K))			
Coughlin	-6.7	-15.4		
Koehler	-7.2	-15.9	+6.4	
Geiger			-20.9	-33.0
Navrotsky		17.0		
Kubaschewski	-8.4	-15.1	-12.6	
Hemingway			-37.3	-123.7
Elizer	-6.8	-15.5	-8.7	+84.1

Deneysel entropilerle ısı kapasiteleri çok iyi tanımlanmıştır. Isı kapasiteleri entropilerde daha düşük değerler vermektedir. CA₆ için verilen değerlerde kararlı değildir. Geiger entropi hesabını 1100 K 'de oluşan ısıların ölçülmesinde gerçekleştirmiştir ve bileşiklerin oksitleri için verilmiş olan değerde yalnızca %2 daha fazla olduğunu bulmuşlardır ve 298 K 'deki entropinin 343.7 J/(mol.K) değerinden çok az yüksek olacağına karar vermişlerdir.

Geiger 'in CA₂ ve CA₆ 'nın 1063 K 'deki oluşum ısılarının deneysel değerleri Tablo 3.4 'te verilmiştir. Ayrıca Adamkovicova 'nın da C₃ A 'nın kararsız ergime ısısı değeri de yeni değerlerle karşılaştırılmıştır. Ölçülüp hesaplanmış emf verileri arası karşılaştırma Şekil 3.6 'da verilmiştir.

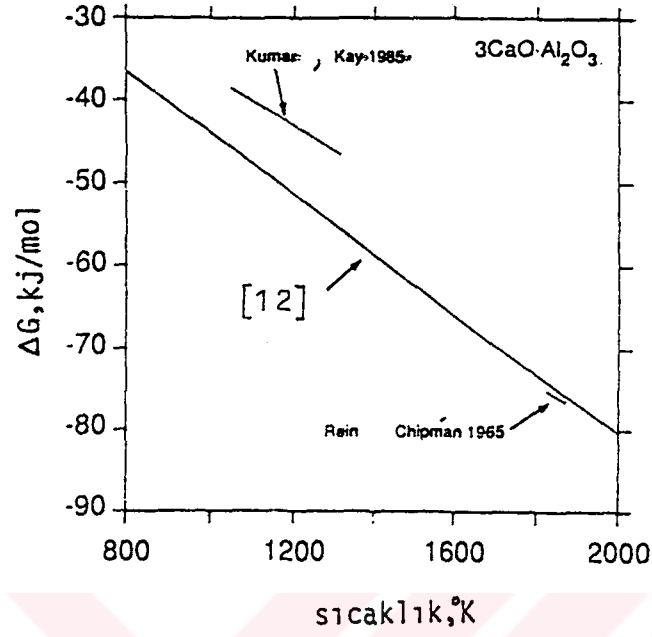
Tablo 3.4 - Termodinamik Veriler

	Oluşum Isısı (KJ/mol)	
Bileşikler	CA ₂	CA ₆
Son Çalışma	-14.5	-22.2
Geiger 'e göre	-25.6	-3.3

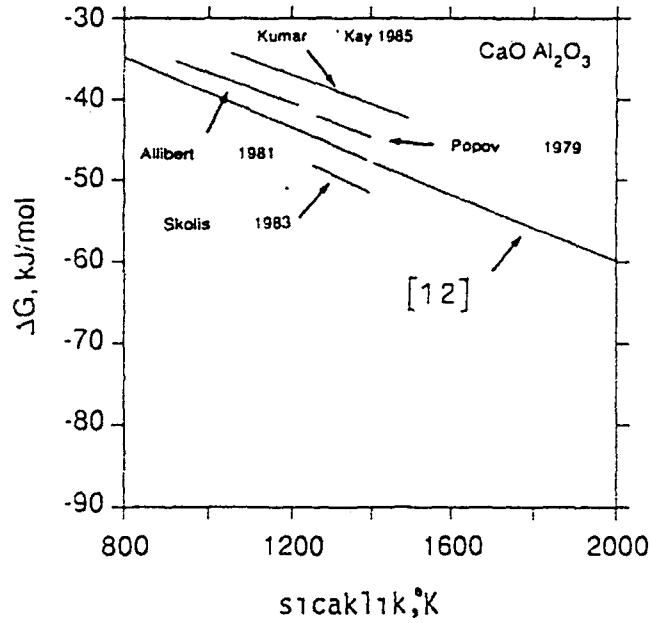


Şekil 3.6 - Katı fazların emf dengeleri 2 faz dengedeyken emf lineer olarak CaO aktivitesine bağlıdır.

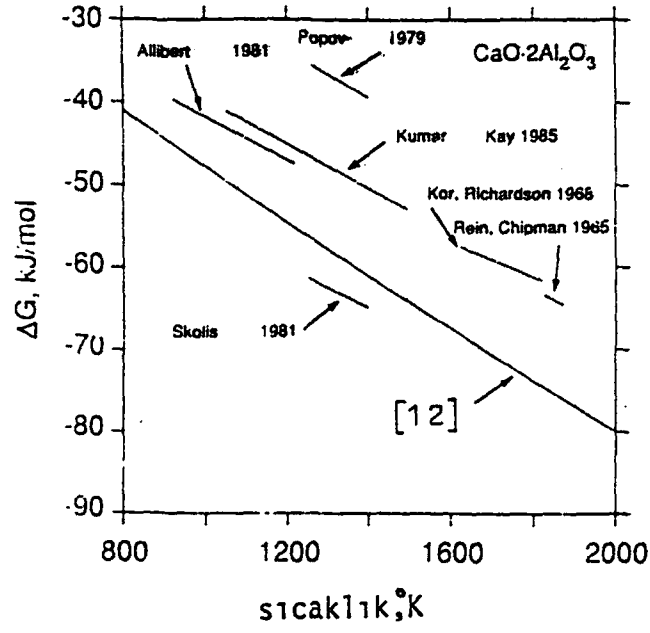
CA₂ ve CA₆ hariç bütün dengeler şu an ki çalışmalarla tekrar gerçekleştirilmiştir. (Blander ve Pelton tarafından gerçekleştirilmiş çalışmalar ki oluşum Gibbs enerji değerleride buradadır) Fakat şu da gerçektir ki CA₂ ve CA₆ 'nın deneysel verilerinin değerlendirilmesi gerçekleştirilememiştir. Kalsiyum aluminatların oluşumu Gibbs enerjilerinin yeni çalışmaları Şekil 3.7, 3.8, 3.9 ve 3.10 'da verilmiştir.



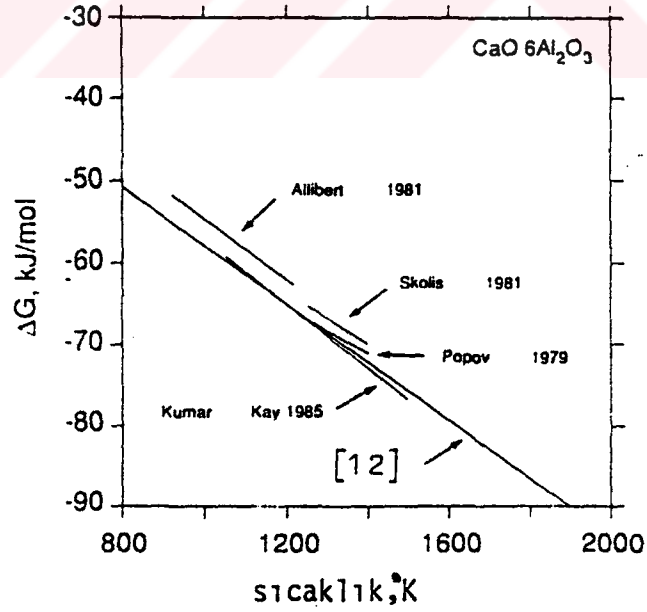
Şekil 3.7 - Oksitlerden $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 'ün oluşumu için Serbest Enerjisi
(Gibbs Enerjisi)



Şekil 3.8 - $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 'ün oksitlerden oluşumu için Serbest Enerjisi
(Gibbs Enerjisi)



Şekil 3.9 - $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 'ün oksitlerinden oluşumu için Serbest Enerjisi
(Gibbs Enerjisi)

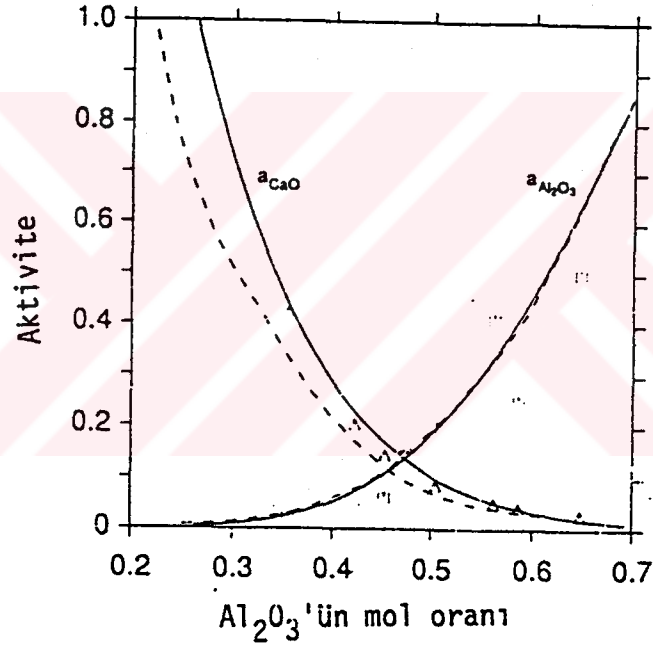


Şekil 3.10 - $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 'ün oksitlerden oluşumu için Serbest Enerjisi
(Gibbs Enerjisi)

3.6. SIVI FAZ DEĞERLENDİRMELERİ

$\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ sisteminin diğer değerlendirmeleri Blander ve Pelton, Bermon ve Brown Kaufmon, Elizer tarafından gerçekleştirilmiştir ve bunların hepside sıvı faz üzerine dikkatlerini vermişlerdir. Blander ve Pelton modifiye edilmiş kimyasal model kullanarak ergiğin termodinamik özelliklerini tanımlamışlardır.

Şekil 3.11 'den 2060 K 'deki hesaplamış oldukları aktivitelerin Allibert 'in deneysel verileriyle karşılaştırılması görülmektedir.



Şekil 3.11 - 2060 K 'de sıvıdaki aktiviteler. Kesikli çizgiler Blander ve Pelton 'a sürekli ise son çalışmalara aittir.

Yapılan çalışmalardaki Al_2O_3 aktivitelerinin değerlendirilmesi pratikte benzer olsada CaO aktiviteleri bazı farklılıklar göstermektedir.

Farklılık CaO ergiyeğinin değişik durumlarına bağlıdır, sırayla en azından bazı dereceler, saf CaO için değişik ergime noktalarının kullanılmasına bağlıdır. Bununla beraber Blander ve Pelton faz diyagramı uygunluğu için Allibert tarafından öne sürülen oluşum Serbest enerjisinin açıklayıcı entalpi terimlerine dair düzeni hariç katı kalsiyum aluminatları değerlendirmemiştir. Bunu Şekil 3.6 da görebilmekteyiz, emf dataları Serbest enerjilerinden bulunmuştur ve deneysel datalarla (şekillendirilip) işaretlenir ve şu an ki işlemlerde datalarla hesaplanmıştır.

3.7. $CaO \cdot 6Al_2O_3$ Fazı

Bu sistemdeki birçok kararsızlık CA_6 fazından gelmektedir. CA_6 'nın geç keşfedilmesi nedeniyle hala onunla ilgili verilerin yetersizliği söz konusudur. Yüksek sıcaklıkla hemen şekillenir ve yeni araştırmalardaki sıvı kararlılığı için kullanılır maddelerde bulunması şaşırtıcıdır. Sıvının kompozisyonu tamamen uygun olduğunda bileşik oksitlerinden CA_6 oluşum Gibbs enerjisi sabit dengeli CA_2 - CA_6 - sıvı ve CA_6 - α - Al_2O_3 - sıvı için Nurse tarafından verilmiştir ki bu da tamamen hayali olan yaklaşık $-42600 + 159 \text{ TJ/mol}$ olabilmektedir. Şu an ki çalışmalar için Tablo 3.1 'de verilmiş olan $22200 - 35.7 \text{ TJ/mol}$ 'la karşılaştırılabilir. Gibbs enerji eğrisinden doğru bir eğim elde edebilmek için ya CA_6 'nın fazla Al_2O_3 içerenler doğru taşınmalı ya da 3 faz dengeli CA_6 - Al_2O_3 - sıvı yüksek sıcaklıkları taşınmalıdır. Sıvının pozisyonu farklı iki araştırmayla desteklenmiştir. Oysa 3 fazın sıcaklığındaki birçok farklı sonuçlar alınmıştır. (Tablo 3.2) Üç faz sıcaklıkları düşük ağırlıktaki deneyler için verilmiştir.

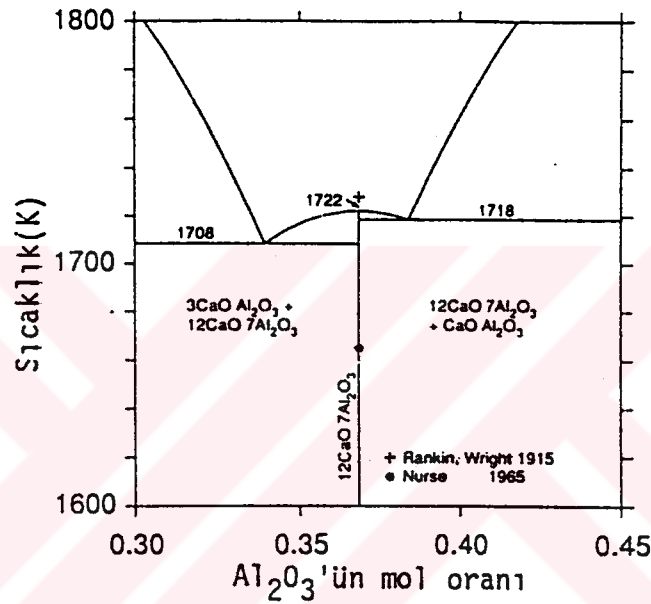
Sıvının özelliklerini değiştirmek imkansızdır ve hem Al_2O_3 hem de CA_2 sıvılarının verileri gerekmektedir.

Düşük Al_2O_3 içerenlere doğru CA_6 fazlarının kompozisyonlarının değiştirilmesi sayesinde tüm verilerle beraber daha uygun faz diyagram verileri elde edilebilmektedir. Önemli bir ilerleme için bu gelişimin daha büyük miktarlarda olması gerekmektedir. Son çalışmalarda Al_2O_3 diyagramının çok geniş kısmı daha

komplike olduğu görülecektir ve CA_6 birçok sıralanmış fazlarla değiştirilebilir ve ya geniş kompozisyon alanı verilebilir.

3.8. $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ Fazı

$C_{12}A_7$ fazı anhidrat $CaO - Al_2O_3$ sisteminde kararsız olmasının gösterilmesi kadar esas düzenlemede yer almamaktadır. Faz diyagramının uygun bölümü Şekil 3.12 'de verilmiştir. Ergime noktasıyla, ötektik sıcaklığı anlaşılabilir durumda değildir.



Şekil 3.12 - $C_{12}A_7$ 'nın yapısını içeren diyagram kesiti

$C_{12}A_7$ ergimesi düzenlidir ve her iki köşede ötektiğe sahiptir. Kararlı sistemde (1638K) ergime noktası $C_3A - CA$ ötektiğinin üzerinde olmalıdır ve $C_{12}A_7 - CA$ ötektiği $C_{12}A_7$ ergime noktasına çok yakın olmalıdır.

4. YAÇ HİDRATASYONU

Çimentonun suyla reaksiyona girmesiyle hem kimyasal hem de fiziksel değişimler oluşmaktadır. (Parker, 1988) Hidratasyon anhidrat çimento tozlarını bir çok hidrat fazlarına dönüştürür. Pişirme esnasında kalsiyum aluminatlar rekristalizeye uğratmak için dönen çok reaktif ürünler bırakarak bu hidratlar kısımlara ayrılır. Bu kristalizasyon kalsiyum aluminat tozlarını sinterlenmesinde ihtiyaç duyulandan daha düşük sıcaklıklarda sinterlenmiş malzemenin iskeletini oluşturur.

Kalsiyum aluminatların hidrat olarak çökmesiyle CAH_{10} , C_2AH_8 , C_3AH_6 , AH_3 jel ve gibbsite fazları ortaya çıkar. Bütün bunların türü ve miktarı hidratasyon sıcaklığına bağlıdır.

4.1. C - A - H SİSTEMİ

1951 'de Steinour ilk çalışmalara başladı ve devamını da Lhopitallie ile Jones getirdi. Çeşitli hidratların denge eğilimlerinin çalışmaları $1^\circ C$ 'den $250^\circ C$ 'e değişen sıcaklıklarda gerçekleştirildi fakat kısaca, uygun sıcaklıklarda en uygun hidratların tamamen kristalleşmiş Gibsit veya $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, kalsiyum hidroksit ve kübik trikalsiyum aluminat hidrat $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ (C_3AH_6) olduğu söylenebilir. (Robson, 1962)

Hidratasyon esnasında metastabil kalsiyum aluminatın hidratasyonu hemen ortaya çıkar ve bir kere oluşmalarıyla yüksek sıcaklıkların haricinde azimle kalırlar.

Uzun bir süre YAÇ 'dan üretilen esas hidratın $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$ (C_2AH_8) olduğu düşünülmüştür fakat artık bu hidrat oluşumunun belirli koşullarda ortaya çıktığı halde normal hidratasyonun en önemli ürünün $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$ (CAH_{10}) olduğu bilinmektedir. Bu ilk olarak Assarson tarafından 1935 'de ortaya atılmıştır ve düşük sıcaklıklardaki çözünürlük eğrisinde Carlson ve Buttle tarafından ortaya çıkarılmıştır.

En temel hidrat olan $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$ (C_4AH_{13}) hidrate olmuş YAÇ 'da bulunabilir ve iki şeklinin C_4AH_{19} 'dan bir kısım su kaybıyla meydana geldiği tanımlanmıştır. FARRAN 'da bu hidratın kalsit agregası ve YAÇ 'nın yüzeylerinin arasındaki reaksiyonla oluştuğunu belirtilmiştir.

CAH_{10} , C_2AH_8 ve C_4AH_{13} (veya C_4AH_{19}) bunların hepsi metastabil hekzagonal hidratlardır ve geniş bir sıcaklık alanı üzerinde bulunan tek stabil aluminat hidratı olan kübik hidrat C_3AH_6 'a dönüşme eğilimleri vardır. Fakat bu en sonuncusunun $1^\circ C - 5^\circ C$ 'de C_4AH_{13} 'e karşı kararsız olabilir. İyi kristallenmiş alumina hidratın yokluğuyla CAH_{10} 'un C_3AH_6 'a karşı kararlı olabileceğini ortaya çıkarılmıştır.

Brocard 'ın C_3A 'nın direk hidratasyonu ile hazırlandığını iddia ettiği bir başka hekzagonal hidrat $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10-12 H_2O$ 'da ortaya çıkarılmıştır ve Brocard C_3A 'nın direkt hidratasyonu ile hazırlandığını iddia etmiştir. Govoroff $80^\circ C$ 'de tamamen kusursuz koşullar altında harmanlanmış hekzagonal hidratların pişirilmesiyle bunun kazanılabileceğini belirtmiştir.

Yine de, birçok diğer araştırmacılar bu trikalsiyum hidratın varlığını görmemezlikten gelmişlerdir ve değişik zamanlarda iddia edilen karakteristikliklerinin C_2AH_8 ve C_4AH_{13} , C_4AH_{19} ve hidratlar katı çözünürlüğü, kireçle zenginleştirilmiş C_2AH_8 veya $C_2AH_5 - C_2AH_8$ 'in kısmi dehidratasyon ürünüdür.

Alumina hidrat jeli YAÇ 'nın hidratasyonunun ürünü olarak bulunur ve son halide suyun mevcudiyetiyle Gibsittir. (AH_3) Fakat Buttler karbondioksitin mevcudiyetinde Bayerit (AH) 'e doğru bir eğilimin olduğuna dair dikkatimizi çekmiştir ve diğer monohidrat Boehmitin hidratasyonun ilk evrelerinin esnasında oluşur.

4.2. CA HİDRATASYONU

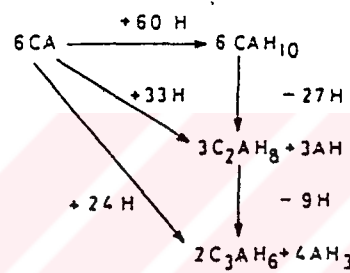
CA 'nın suyla birleşmesiyle süspansiyon oluşur ve katı çözünmeye başlar. Suyun kalsiyum ve aluminat iyonlarına doyduğunda, birçok kalsiyum aluminat ve alumina hidratların oluşumuna cevap vermesiyle tamamen fazla-doymuş olur. Çözelti de, çözünmesi için daha fazla anhidrat CA_{10} izin verilmesiyle bu hidratlar çekirdeklenir ve büyürler.

Bu çözelti mekanizması kenetlenmiş hidrat kristallerinin güçlü mikroyapı oluşumuna ön ayak olabilmektedir. Çok fazla belirli miktardaki suyun varlığıyla çimento çamurundaki kireç, alumina ve suyun arasındaki ilişki bozulabilmektedir.

Hidratasyon esnasında, kristalimsi kalsiyum aluminat hidratların eklenmesiyle alumina jel oluşmaktadır.

Yaklaşık 20°C gibi düşük sıcaklıklarda hegzagonal hidrat olan CAH_{10} oluşmakta fakat daha yüksek sıcaklıklarda 30°C 'nin üstünde bu hızlı bir şekilde kübik bir faz olan C_3AH_6 'a dönebilmektedir. Orta seviye sıcaklıklardaysa bir başka hegzagonal yapı olan metastabil C_2AH_8 oluşmakta ve C_3AH_6 'a dönüşebilmektedir.

Bütün reaksiyonlar Şekil 4.1 'de verilmiştir. Özellikle üretilmiş kristalimsi AH_3 ile alumina jelin nisbi oranı esasen değişebilmektedir; her ikisinin mevcudiyeti söz-konusudur fakat denklemler tamamen AH_3 formunda yazılır.

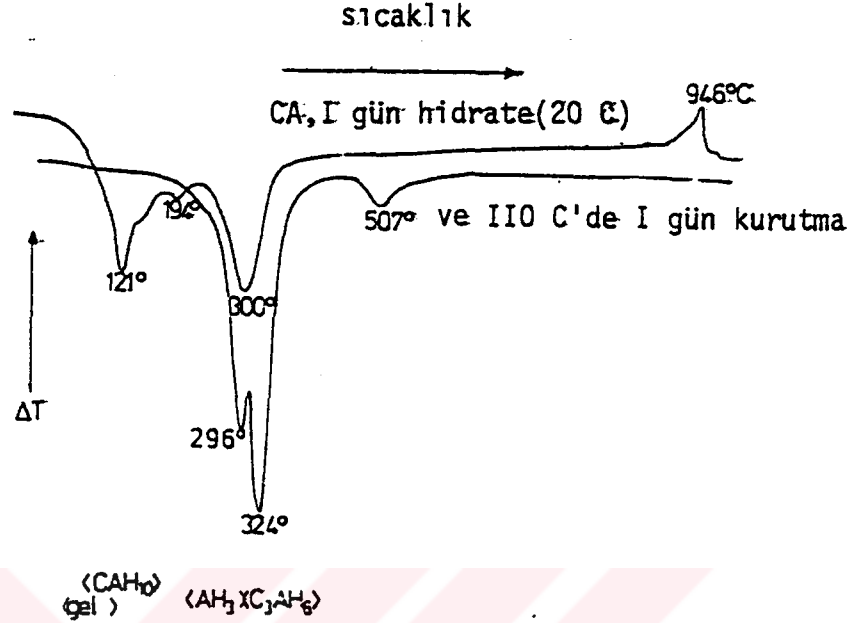


Şekil 4.1 CA Hidratasyon Reaksiyonları

Reaksiyonlar sonucu fazların oluşumu, hidratasyon sıcaklığı ve süresine ve de su-çimento oranına bağlıdır.

CA çamurunun 20°C 'de hidrate edildiğinde en fazla CAH_{10} ve bunun yanında da az miktarda C_2AH_8 ve AH_3 içerir fakat eğer uygun su miktarı tamamen sınırlandırılmışsa C_2AH_8 'de oluşabilir. Önemli miktarlarda CAH_{10} ve C_2AH_8 hegzagonal hidratları evvela oluşur, bunlarda derece derece çözülebilir ve termodinamik yönden kararlı hidratlar olan C_3AH_6 ve AH_3 şeklinde rekristalize olabilmektedirler. Bu olağanüstü olayda "KONVERSİYON" olarak bilinir. Konversiyon her sıcaklıkta oluşabilir fakat 20°C 'nin altında çok daha yavaş gerçekleşmektedir. Yüksek sıcaklıklarda hız artmakta ve 50°C 'nin üzerinde 1 gün sonra çamur tamamen dönüşmüş hale gelmektedir.

Kötü kristal özelliklerine sahip hidratların X-ışınları ile izlenmesi zor olduğundan DTA kullanılmaktadır. DTA ile hidratların izafi oranlarını ve çimento çamurunun dönüşüm derecesine bakılabilir. CA çamurunun DTA ile incelenmesini Şekil 4.2 'den görebilmekteyiz.



Her bir hidrat karakteristik sıcaklık bölgesinde endotermik varlığıyla teşhis edilir.

Konversiyonun temeli sudur. Bu su, çamurda bulunan reaksiyona girmemiş herhangi CA tanelerini reaksiyona sokabilmek için uygundur. Dayanımın şiddetli azalması porozitenin artmasıyla gerçekleşir. Alegre 1cm³ 'lük CAH₁₀ 'un 0.489cm³ katı hidrat fazına ve 0.568cm³ suya dönüştüğünü göstermiştir. Eğer konversiyon yeterli derecede yavaş olursa, hacim değişikliği sonucu oluşan porozite bu ikinci hidratasyondan oluşan yeni oluşmuş hidratlarda dolabilir. Bu sebepten dolayı konversiyonun hızı dayanımdaki değişimi belirtmektedir.

4.3. MONOKALSİYUM ALUMİNATIN HİDRATASYON KİNETİĞİ

CA 'nın hidratasyon çalışmalarında kalorimetre, sıvı faz analizi, birleşik suyun hesabı ve elektron mikroskopu kullanılmıştır. Başlangıç periyodunda solusyonun tamamen sabit kaldığı görülmüştür ve görünüşte istenmeden hidrate olmuş CA partikülleriyle geçici olarak dengeye gelmektedir. Ayrıca Al(OH)₄ iyonlarının

çözünmesiyle çözünübilirliği 25°C 'de $10^{-4.24}\text{mol.kg}^{-1}$ olan $\text{Al}(\text{OH})_3$ jeli oluşmaktadır. CA partikülleri üzerindeki istenmeden hidrate olmuş bölgenin büyümesinin yaklaşık lineer bir dengeyle kritik kalınlığa erişmesi (10°C - 20°C 'de 3nm veya 30°C 'de 12nm) esnasında, $\text{Al}(\text{OH})_4$ iyonlarının çözülmesiyle çözünübilirliği 25°C 'de $10^{-4.24}\text{mol.kg}^{-1}$ olan $\text{Al}(\text{OH})_3$ jeli oluşmaktadır. İşte bu noktada, tabaka bozulması meydana gelmekte, hidrat bileşenlerin çekirdeği oluşmakta ve başlangıç peryodu sona ermektedir.

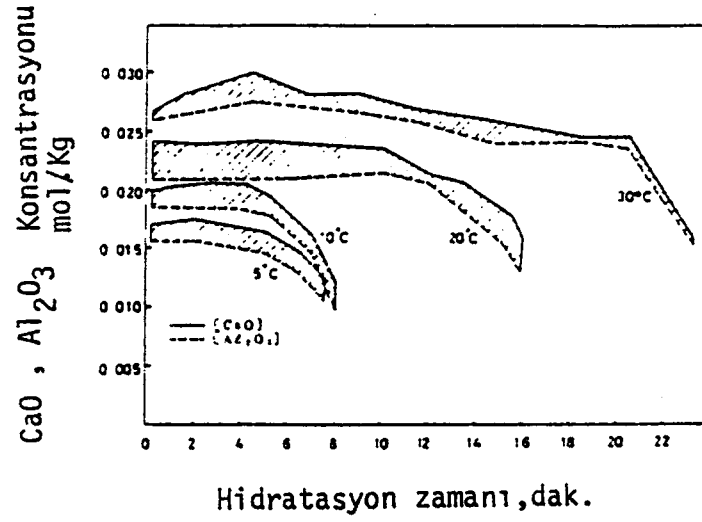
CA hidratasyon prosedürü şöyledir : CA 'ın suyla karıştırılmasından sonra aşırı doymuş bir çözelti meydana gelmekte ve başlangıç peryodu sona ermektedir. Bu yarı kararlı durumun sona ermesiyle, çökeltme pH artımının desteklenmesiyle meydana gelmektedir. Reaksiyonun ilerlemesiyle dissolusyon kristalizasyon mekanizmasıyla gerçekleşmektedir. CA partikülleri çözelti fazına geçmeden hidrat bileşiklerine dönüşmektedirler. Hidrat bileşiklerini oluşumu, başlangıç peryodunu sona erdirmeye de sorumludur ve sonucunda çok doymuş sıvı fazların uygun bir noktada bir anlık yer almaktadır.

CA, saf $\text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 'un 1450°C 'de pişirilmesi ve $\text{CaO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ oranının 0.980 olması ve spesifik yüzey alanının $2350\text{cm}^2/\text{g}$ olmasının sağlanmasıyla bu nitelendirmeler kabul edilebilir.

Hidratasyon sıcaklığı ölçümü iletmeli kalorimetretle yapılmıştır. Yapıdaki sıvı faz filtre kağıdı yardımıyla absorpsiyonla ayrılmaktadır ve kalsiyum ile alüminyum konsantrasyonlar belirlenmektedir. Katılar için faz değişimine SEM ile bakılmaktadır.

Yapıdaki sıvı fazın CaO ve Al_2O_3 konsantrasyon hesaplanmasında C/A ağırlık oranı 0.5 'tir (Şekil 4.3)

Al_2O_3 konsantrasyonunun benzer seviyelerde olması esnasında 20°C 'de CaO 'in konsantrasyonu yüksek seviyelerde ki 23mmol.kg^{-1} 'dir. Bunun yanında $(\text{CaO}) / (\text{Al}_2\text{O}_3)$ oranı da 1.1 ± 0.05 'dir. Sıcaklığın artmasıyla konsantrasyonda yükselir ve hidrat bileşenlerine bağlı olarak aşırı doymuş çözelti fazlarının oluştuğu gözlenmiştir. (Tablo 4.1)

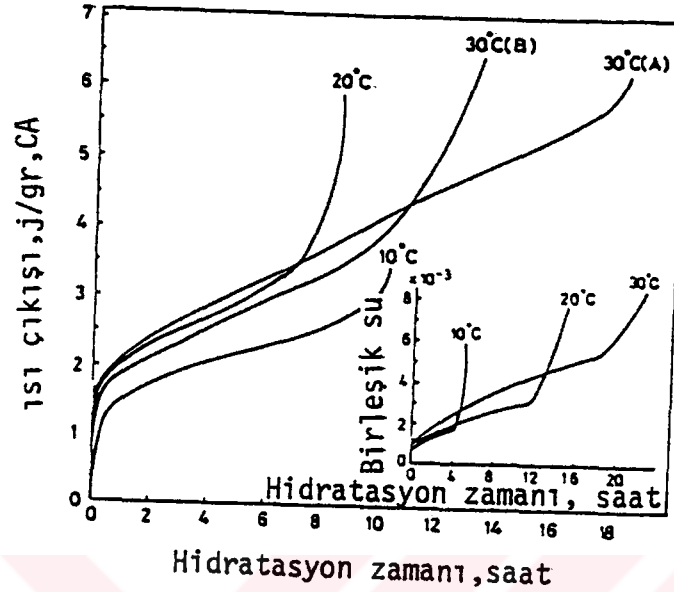


Şekil 4.3 - CA çözeltisi içindeki CaO ve Al_2O_3 konsantrasyonları (Fujii, 1986)

Tablo 4.1 CA 'ın suyla reaksiyonunun ısı ve katı fazın genişmesi

Hidratasyon Reaksiyonu	$\text{H}_2\text{O}/\text{CA}$	Reaksiyon ısı (J/g)		Hidratasyon sonrası katının genişmesi
		CA	H_2O	
$\text{CA} + 10\text{H}_2\text{O} = \text{CAH}_{10}$	1.139	679.1	596.2	3.68
$\text{CA} + 5.5\text{H}_2\text{O} = \frac{1}{2}(\text{C}_2\text{AH}_8) + \text{Al}(\text{OH})_3$	0.627	475.7	759.4	2.33
$\text{CA} + 4\text{H}_2\text{O} = \frac{1}{3}(\text{C}_3\text{AH}_6) + \frac{4}{3}\text{Al}(\text{OH})_3$	0.456	406.3	891.2	1.75

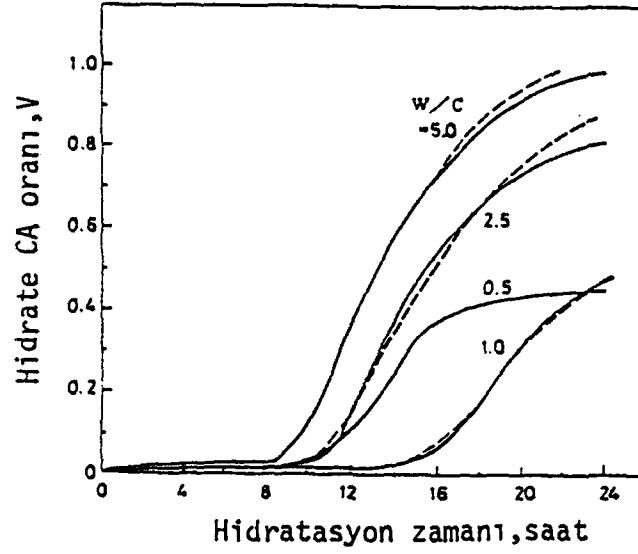
Isı çıkış hızı, hidrasyon zamanı ve açığa çıkan ısı arası ilişkiye bağlı olarak öçülebilmektedir. Şekil 4.4 'de Su/CA oranının 0.5 olduğu durumlardaki ısı çıkış eğrisi görülmektedir.



Şekil 4.4 - CA 'ın hidrasyonu esnasında açığa çıkan ısı ve bağlı su miktarında ki artış (Su/CA=0.5)

Suyla karışmanın hemen arkasından, ilk çözünmeye bağlı olarak hızlıca ısı gelişmesinin periyodu ortaya çıkmaktadır. İlk başta kısa bir süre için ısı gelişmesi düşük olmasına rağmen daha sonra tekrar artmaktadır. Birleşik sudaki artışın ısı gadyanıyla etkileşimi Şekil 4.4 'nin içinde verilmiştir. Her eğri en az 10 - 20 değer ele alınarak ortaya çıkarılmıştır. 20 ° C 'de suyla karıştırılmasının hemen ardından, sıvı fazdan alkol eklenmesinin sonucu olarak çökmesinin çözümüne bağlı olacak ≈ 0.1 ağırlıklı bağlı suyun miktarı belirlenmektedir. Bağlı suyun artışı başlangıç çözünmesinden daha fazla hidrasyona bağlıdır. Bunlardan da şu sonuçlara varılabilmektedir;

- CA 'ın çözünme ısısı 0.85 kJ/g CA olup CaO konsantrasyonuna bağlıdır.
- Başlangıç periyodu esnasında, açığa çıkan ısı ve bağlı suyun artışından 1kg bağlı su için reaksiyon ısısının 0.96kJ/g H_2O olduğu belirlenmiştir ki bu değerde Tablo 4.1 'de verilenlerden daha yüksektir.
- Başlangıç periyodu sonundaki hidrat edilmiş CA 'ın oranları 10 ° C, 20 ° C, 30 ° C için sırasıyla yaklaşık %0.22, %0.24, %0.84 'tür. (Tablo 4.1)

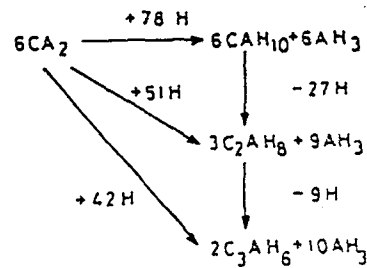


Şekil 4.5 - 20°C 'deki hidratasyon esnasında hidrate CA miktarındaki artış

Şekil 4.5 'ten de görülmektedir, su/çimento oranı 0.5 iken oran %40-50 olup, su/çimento oranı 5 'e çıkınca hidratasyon 24 saatte tamamlanmıştır.

4.4. CA_2 HİDRATASYONU

CA_2 , CA 'nın ki gibi aynı hidratasyon ürünlerini oluşturur. Fakat stokiometresi farklı olması nedeniyle daha fazla alumina jeli ve gipsit oluşur. CA_2 hidratasyonunu gösteren reaksiyonlar Şekil 4.6 'de verilmiştir.



Şekil 4.6 - CA_2 Hidratasyonunun Reaksiyonları

Hidratların oluşumu sıcaklıklardan çok fazla etkilenmektedir; 20 ° C civarındaki hidratasyonu CAH_{10} , CAH_8 , gibbsit ve alumina jeli oluşumuna izin vermektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda CAH_{10} , C_3AH_6 ve gibbsite yön verir. 40 ° C 'nin üzerinde hidrate edilmiş çamurların sadece C_3AH_6 ve AH_3 içerdiği görülmektedir.

CA_2 ile CA arasında en önemli farklılık reaksiyona girme kabiliyetleriyle ilgilidir. CA_2 'nin inert olmadığı kesinleşse de, refrakter çimentoların temel içeriği olarak etkisi yetersizdir. Chatterji ve Majumdar, saf CA_2 çamurunun normal sıcaklıklarda ki bir günlük hidratasyonundan hiçbir hidratasyon ürününe rastlamadıklarını belirtmişlerdir. (Parker, 1988) Çoğunlukla CA_2 fazı ticari dökülebilir refrakterlerde esas bileşen olmasına rağmen, kalsiyum aluminat hidratlarıyla α -alüminanın reaksiyona girmesi sonucu dehidrasyonundaki yüksek sıcaklıklarda sık sık oluşur.

Refrakterliği yüksek çimento üretmek için CA_2 esaslı çimento istenir, fakat onu da şu an ticari olarak etkisiz yapan hidratasyon hızı yavaştır. CA_2 'nin hidratasyonunu başlatabilecek reaktif katkıların kullanımı, dikkatli ısıtma veya ateş kili kullanımı katılaşmayı hızlandırıcı etkidedirler. Kalsiyum aluminat üretiminde 1410 ° C 'de zamana bağlı olarak CA_2 , CA artar; 1560 ° C 'de CA_2 artarken CA düşer. Yüksek sıcaklıkta CA_2 'nin kararlı faz olduğu anlaşılmaktadır. (Singh, 1982)

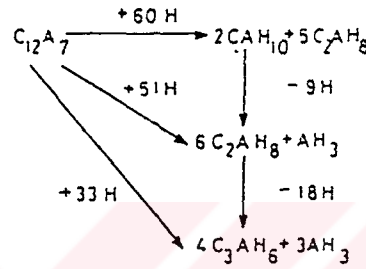
4.5. $C_{12}A_7$ HİDRATASYONU

Hala tam olarak $C_{12}A_7$ 'nin kararlılığı ve stokiometrisi bilinmemektedir. Oksijenin varlığıyla kararlı hale getirilebilir, ekstra su moleküllüyle birleşik formda olur. Bu konu üzerinde çok az çalışma yapılmıştır ve çok azı da $C_{12}A_7$ 'nin hidroksilasyon derecesini kontrol etmeye çalışmıştır. Herhangi bir şekilde suyla çok çabuk reaksiyona girer ve hemen katılaşması gerçekleşmektedir.

Yüksek kireç içermesi, düşük sıcaklıkların birinci ürünü olan C_2AH_8 'in ikinci ürünü olan CAH_{10} ile oluşumunu desteklemektedir. Yüksek sıcaklıklarda C_3AH_6 ve gibbsit oluşur bu yüzden Şekil 4.7 'de verilmiş olan reaksiyon tablosu sunulabilir.

Kristalin yada amorf AH_n 'den daha düşük dereceler, CA veya CA_2 'nin hidratasyonundan daha fazla $C_{12}A_7$ 'nin hidratasyonu beklenir.

Chatterji ve Majumdar, doymuş buharda hazırlanmış hidrat $C_{12}A_7$ 'nin kuru azotta hazırlanmış anhidrat $C_{12}A_7$ 'den daha fazla reaktif olduğunu bulmuşlardır. (Parker, 1982) Kristalin $C_{12}A_7$ aynı kompozisyonundan yapılmış camdan daha hızlı hidrate olmaktadır.



Şekil 4.7 - $C_{12}A_7$ Hidratasyon Reaksiyonları

4.6. YAÇ 'DAN OLUŞMUŞ HİDRATLARIN ÖZETİ

YAÇ hidratasyonu ile üretilen hidratlar metastabil "hekzagonal" bileşikler CAH_{10} , C_2AH_8 , C_4AH_{13} (veya C_4AH_{19}) ve karalı kübik hidrat C_3AH_6 'yı içermektedir. Suyun mevcudiyetiyle metastabil hidratlardan kararlı kübik hidratlara olan değişim hızı $25^\circ C$ 'nin altında çok düşüktür fakat yüksek sıcaklıklarda yada yüksek pH değerleriyle bu değer hızlandırılabilir. Doğal yolla YAÇ havada hidrate edilirse karbonat-aluminat ($C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$) 'ın mevcudiyeti beklenmelidir ve bu bileşik beton ve kireçli harç yüzeylerinin nitelikleri üzerinde önemli bir tesire sahip olabilmektedir.

C_2S 'de Portlant çimentosunda olduğu gibi aynı şekilde hidrate olabilir fakat herhangi bir serbest kalsiyum hidroksit aynı zamanda bu durumda alumina jeliyle reaksiyona girecek ve artık serbest kireçte sertleştirilmiş YAÇ 'da bulunmayacaktır.

Özellikle bileşiğin cam olarak oluşmasında YAÇ 'daki C_2AS yavaşça hidrolik olduğu gösterilmiştir ve C_2AS hidratının suyun olası 8 molekülü olarak tanımlanmıştır.

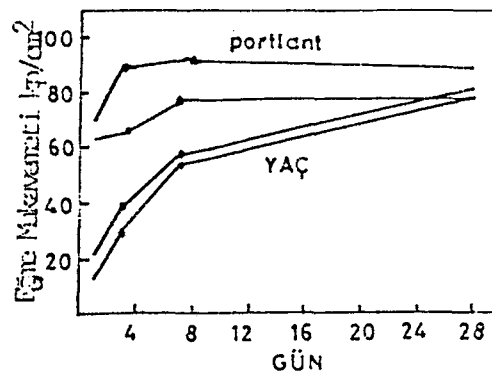
Demir bileşiklerinin hidratasyonu ile oluşan demir hidroksit jeli kalsiyum alüminat kristallerini örtebilir ve bu da hidratasyonun hızını yavaşlatmaktadır. C_3AH_6 ile izomorfik olan kübik hidrat C_3FH_6 'nın mevcudiyeti ilk olarak Eige tarafında belirtilmiştir fakat bu bileşik kararlılığı sağlayabilmek ve C_3FH_6 ve C_3AH_6 arası katı çözünürlük serilerinin oluşması için silisyum yada alüminyum atomları içermelidir. (Robson, 1962)

4.7. HİDRATASYON SICAKLIĞI

Portlant çimentosunun suyla karıştırılmasında hemen sonra az da olsa ısı gelişimi olur, normal hidratasyon işlemine bağlı olarak ısının başlıca tahliyesini sonra takip eder.

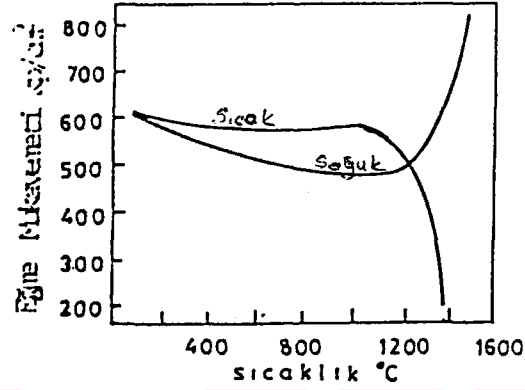
YAÇ 'ları bu ilk ısı gelişimini göstermezler. Isıtılma öncesi YAÇ 'dan serbest kalınması katılaşma zamanı ve orjinine bağlıdır fakat bir çok durumda yaklaşık 2-4 saatir. Bir başlamasıyla ısı ayrılması çok hızlı gerçekleşir böylece maksimum sıcaklık YAÇ 'da çıkar, ve ilk 24 saatte hidratasyon toplam sıcaklığının büyük kısmı dağıtılmıştır.

4.8. YAÇ 'LAR DA MUKAVEMET ÖZELLİKLERİ



Şekil 4.8 - Portlant çimentosu ve kalsiyum alüminat çimentosunun mukavemetinin zamana bağlı değişimi

Portlant çimentosunun mukavemeti CA çimentosundan daha hızlı gelişmektedir fakat 28 günlük mukavemetleri ikisinin de hemen hemen aynıdır.



Şekil 4.9 - Dökülebilirler refrakterlerin sıcakta ve soğukta eğme dayanımı

Soğukta eğme dayanımı, yaklaşık 1100°C'e kadar düşmektedir. Kristal bağlı suyun atılması ile yapının bozulması sonucu eğme dayanımı düşmektedir. 1100°C'nin üzerinde ise camsı fazın oluşmasıyla mukavemet artmaya başlar. Sıcaklığın artmasıyla cam faz artar ve bununla orantılı olarak sıcakta eğme dayanımı düşerken, soğukta eğme dayanımı artar. (Şekil 4.9)

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda yüksek demirli dökülebilir refrakter kullanılmıştır. Agregada Flint Clay 'dir fakat %40 oranında yerli boksitle değiştirilerek, yerli boksitin etkisi incelenmiştir. Çimentonun suya oranı 0.5 olup bütün karışımlarda sabit tutulmuştur. Muğla Güllük 'ten alınan Göbekbağı boksitin bileşimi Tablo 5.1 'de verilmiştir. Demiroksit oranı, diğer agregalara göre çok yüksektir.

Tablo 5.1 - Muğla-Güllük Göbekbağı boksitin kimyasal bileşimi

Bileşik	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	TiO_2	Kızdırma kaybı ve diğerleri
% Oranı	56.98	4.1	24.91	1.56	2.61	9.84

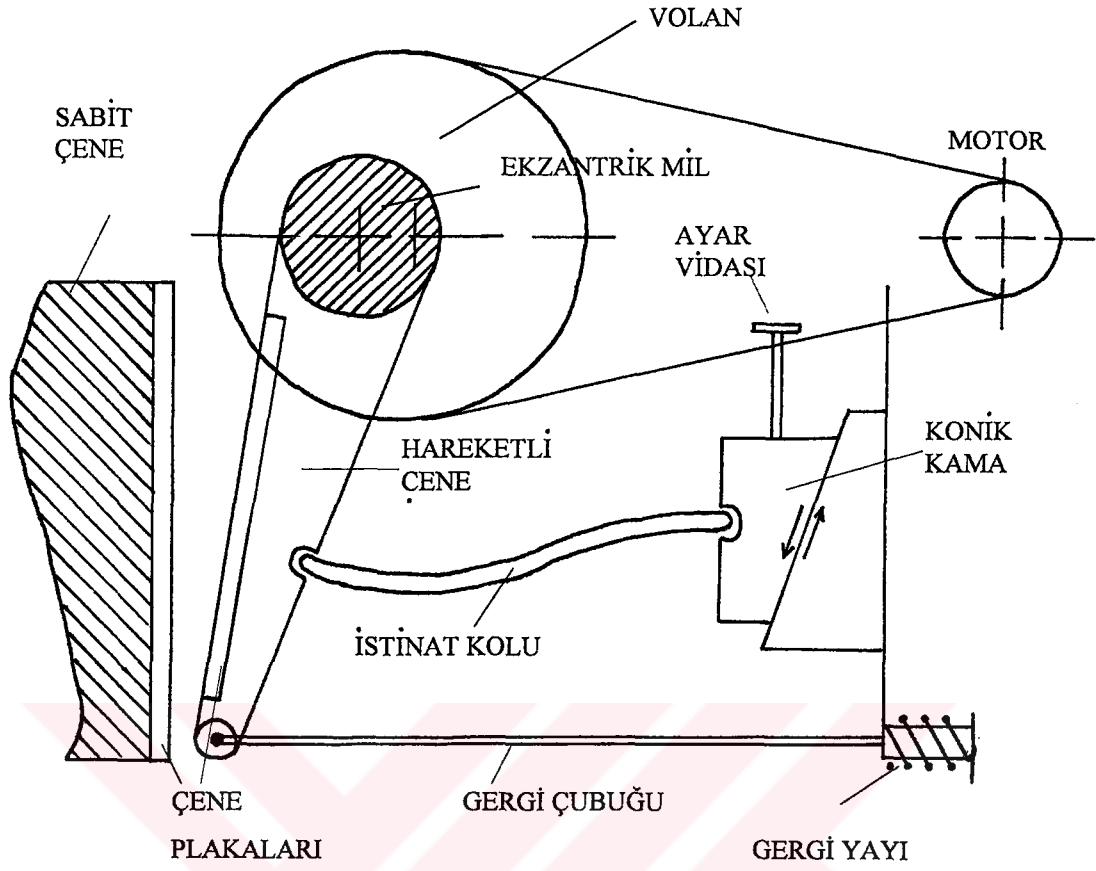
Demiroksit oranı 25 'in üzerinde olan boksitler zımpara taşı olarak 1915 'ten bu yana ihraç edilmektedir. Çok sert olduğu için agrega olarak çok iyi görev yapmaktadır. Boksit ısıtıldığı zaman yaklaşık $500^{\circ}C$ 'e kadar kristal bağlı suyunu kaybeder fakat sertliğini ve mukavemetini kaybetmez. Bu özelliğinin $1400^{\circ}C$ 'e kadar sürdürür.

5.1. NUMUNE HAZIRLANMASI

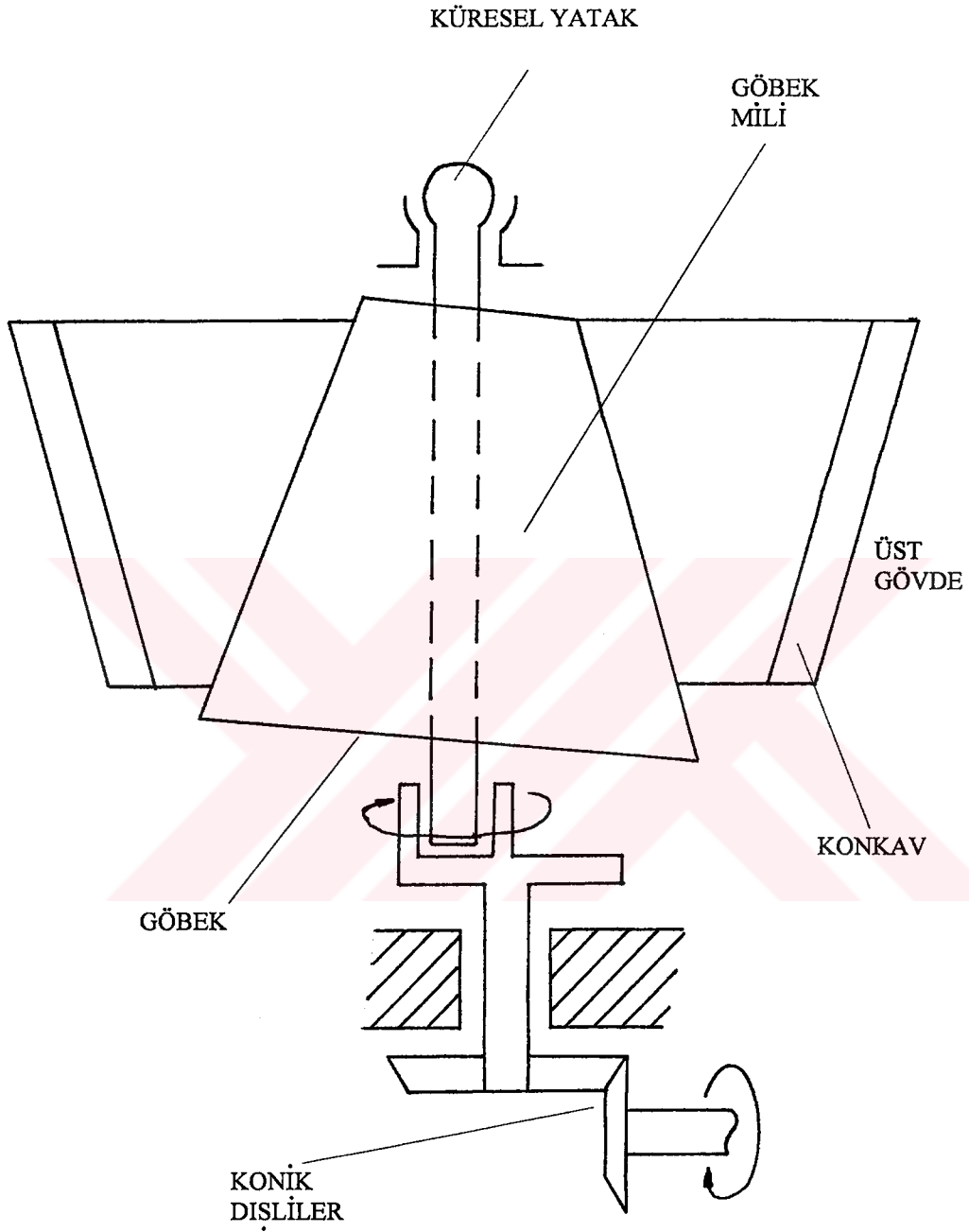
İlk olarak refrakterin agregasının (Flint Clay) tane boyutuna bakılmıştır. (Tablo 5.2) Daha sonraysa Güllük Milas 'tan alınmış olan boksit önce balyozla daha sonra YTÜ Cevher Hazırlama Lab. 'da ki "Tek Dayanç Kollu Çeneli Kırıcı" da kırılmıştır. (Şekil 5.1) Tane boyutu 2 cm 'ye inen malzemenin tane boyutunu 1 cm 'ye indirebilmek için yine aynı laboratuvaradaki "Konili Kırıcı" kullanılmıştır. (Şekil 5.2)

Tablo 5.2 - Dökülebilir Refrakterde ki “*Flint Clay*” ‘in Elek Analizi

Elek Açıklığı (mm.)	Miktar (Gr.)	Ağırlıkça (%)	Toplam (%)	
			Elek Üstü	Elek Altı
+ 4	12.97	11.7	11.7	100
- 4 + 2	46.29	41.9	53.6	88.3
- 2 + 1.40	10.77	9.8	63.4	46.4
- 1.40 + 1	9.25	8.4	71.8	36.6
- 1 + 0.6	15.75	14.2	86	28.2
- 0.6	15.42	14	100	14
Toplam	110.45	100		



Şekil 5.1 - Tek Dayanç Kollu Çeneli Kırıcı (Kaytaz, 1990)



Şekil 5.2 - Konili Kırıcı (Kaytaz, 1990)

En son olarak öğütülerek tane boyutu -0.045 , +1 arasındaki değerlere indirilmiştir. Aşağıdaki tablodan boksitin elek analizi görülebilmektedir.

Tablo 5.3 - Boksit Elek Analizi

Elek Açıklığı (mm.)	Miktar (Gr.)	Ağırlıkça (%)	Toplam (%)	
			Elek Üstü	Elek Altı
+ 1	0.82	0.82	0.82	100
- 1 + 0.6	5.56	5.56	6.38	99.18
- 0.6 + 0.5	6.2	6.2	12.58	93.62
- 0.5 + 0.250	37	37	49.58	87.42
-0.250 + 0.180	15.22	15.22	64.8	50.42
-0.180 + 0.125	21	21	85.8	35.2
-0.125 + 0.075	9.8	9.8	95.6	14.2
-0.075 + 0.045	4	4	99.6	4.4
-0.045	0.40	0.40	100	0.4
Toplam	100	100		

Agrega olarak boksit atığıda kullanılmıştır. Boksit atığının elek analizi ise Tablo 5.4 'de verilmektedir.

Tablo 5.4 - Boksit Atığı Elek Analizi

Elek Açıklığı (mm.)	Miktar (Gr.)	Ağırlıkça (%)	Toplam (%)	
			Elek Üstü	Elek Altı
+ 1	318.59	74.86	74.86	100
- 1 + 0.6	33.02	7.75	82.641	25.14
- 0.6 + 0.5	10.67	2.5	85.141	17.359
- 0.5 + 0.250	27.32	6.41	91.551	14.859
-0.250 + 0.180	8.25	1.936	93.487	8.449
-0.180 + 0.125	7.55	1.77	95.257	6.513
-0.125 + 0.075	7.03	1.65	96.907	4.743
-.0.075 + 0.045	11.94	2.8	99.707	3.093
-0.045	1.19	0.293	100	0.293
Toplam	425.56	100		

Tablo 5.5 - Boksit Atığının 0.6mm üzeri için yapılan elek analizi

Elek Açıklığı (mm)	Miktar (Gr.)	Ağırlıkça (%)	Toplam (%)	
			Elek Üstü	Elek Altı
+4	31.56	9.45	9.45	100
- 4 + 2	183.39	54.72	64.17	90.55
- 2 + 1.4	53.40	15.93	80.1	35.83
- 1.4 + 1	32.40	9.66	89.76	19.9
- 1 + 0.6	33	9.84	99.6	10.24
- 0.6	1.37	0.4	100	0.4
Toplam	335.12	100		

5.2. KARIŞTIRILMASI VE HAZIRLANMASI

Elek analizleri (Tablo 5.6) aynı fakat kimyasal analizleri (Tablo 5.7 , 5.8 ve 5.9) farklı refrakter malzemelerin agregası dışarı alınıp yerine agrega olarak 750 ° C, 1000 ° C, 1250 ° C, 1350 ° C 'ler de kalsine edilmiş boksit, (kalsine edilmemiş) ham boksit ve ham boksit atığı konularak numuneler hazırlanmıştır. (su/refrakter=0.5)

Bu katılan boksit tanelerinin tane büyüklüğü dağılımı, Flint Clay tane büyüklüğü dağılımına benzemektedir. Karıştırma da firmaların tavsiye ettiği %12 su oranı Top Testi 'ne göre muayene edilmiş ve bu teste uygun olduğu görülmüştür. Suyla homojen olarak elle karıştırılmış refrakter malzemesi ile çapı 220 mm yüksekliği 220 mm silindir şekilli numuneler hazırlanmıştır. Bu hazırlanan silindirik numuneler 24 saat havada 24 saat 150 ° C 'lik etüvde kurutulmuşlardır. Kurutma sonrası 24 saat beklenildikten sonra 1250 ° C 'de 1 saat süreyle pişirilmiştir. Pişirme sonrası mekanik muayeneleri için de en az 24 saat beklenilmiştir.

Tablo 5.6 - Refrakter Elek Analizi

Elek Açıklığı (mm.)	Miktar (Gr.)	Ağırlıkça (%)	Toplam (%)	
			Elek Üstü	Elek Altı
+ 1	31.97	31.97	31.97	100
- 1 + 0.6	6.34	6.34	38.31	68.03
- 0.6 + 0.5	2.49	2.49	40.8	61.69
- 0.5 + 0.250	14.71	14.71	55.51	59.2
-0.250 + 0.180	8.89	8.89	64.4	44.49
-0.180 + 0.125	12.48	12.48	76.88	35.6
-0.125 + 0.075	11.50	11.50	88.38	23.12
-0.075 + 0.045	10.03	10.03	98.41	11.62
-0.045	1.59	1.59	100	1.59
Toplam	100	100		

Tablo 5.7 - Refrakter "A" 'nin Kimyasal Analizi

Malzeme	Miktar (%)
Al_2O_3	43 - 45
Fe_2O_3	2 - 3
CaO	6 - 8

Tablo 5.8 - Refrakter "B" 'nin Kimyasal Analizi

Malzeme	Miktar (%)
Al_2O_3	48 - 52
Fe_2O_3	2 - 3
CaO	5.5 - 7

Tablo 5.9 - Refrakter "C" 'nin Kimyasal Analizi

Malzeme	Miktar (%)
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$	49.9
Fe_2O_3	6.1
CaO	10.2
SiO_2	32.9
Alkali	0.4

Refrakter malzemeler suyla homojen olarak karıştırılmalarından sonra 24 saat hava da, 24 saat 150 ° C 'lik etüv de kurutulmuşlardır. 24 saat beklenildikten sonra 1250 ° C 'de pişirilmişlerdir. Pişirme sonrası mekanik muayeneleri için en az 24 saat beklenilmiştir.

5.3. MEKANİK MUAYENE

Üretilmiş olan malzemenin basma gerilmelerine karşı gösterdiği dayanımı belirlemek için bir sıra basma deneyleri yapılmıştır. Kurutma ile pişirme sıcaklıkları sabit olan numunelerin basma deneyi sonuçları parti parti yapılmış olduğundan sonuçlar ayrı tablolarda verilmiştir. Basma mukavemeti

$$\sigma_{basma} = \frac{F}{A^2} \quad (5.1)$$

ile hesaplanmıştır.

F=Yük (N)

A=Kesit Alanı (cm²)

Tablo 5.10 - Refrakter "A" 'nın 1. Tur Deney Sonuçları

Agrega	Kurutma/Pişirme Sıcaklığı (° C)	Basma Mukavemeti (N / cm ²)	Standart Sapmalar
Flint Clay	150 / 1250	1950	129
Kalsinesiz Boksit	150 / 1250	2239	112
1250 ° C 'de Kalsine Edilmiş Boksit	150 / 1250	1982	136
Kalsinesiz Boksit Atığı	150 / 1250	1482	147

Tablo 5.11 - Refrakter "A" 'nın 2. Tur Deney Sonuçları

Agrega	Kurutma/Piştirme Sıcaklığı (° C)	Basma Mukavemeti (N / cm ²)	Standart Sapmalar
Kalsinesiz Boksit	150 / 1250	2331	112
1250 ° C 'de Kalsine Edilmiş Boksit	150 / 1250	2043	136

Bu iki tur deneyden sonra agrega yüzeyinin etkisiyle çimento yüzeyinin etkisini inceleyebilmek amacıyla agregası alınmış refrakteri "A" 'yı önce kaba agrega daha sonra öğütülmüş olan agregayla %12 'lik suyla elle karıştırılarak numuneler hazırlanmıştır. Ayrıca, agregasıyla beraber öğütülmüş çimentodan da numuneler hazırlanmıştır. Agregası olarak kullanılmış boksitler 1250 ° C ve 1350 ° C de kalsine edilmiştir. Hazırlanmış olan bu 3. tur numunelerine de basma deneyi uygulanmış olup sonuçları Tablo 5.12 'de verilmiştir.

Tablo 5.12 - Refrakter "A" 'nın 3. Tur Deney Sonuçları

Agrega	Kurutma/Piştirme Sıcaklığı (° C)	Basma Mukavemeti (N / cm ²)	Standart Sapmalar
1250 ° C 'de Kalsine Edilmiş Kaba Boksit	150 / 1250	1929.2	136
1350 ° C 'de Kalsine Edilmiş İnce Boksit	150 / 1250	1391	107
1350 ° C 'de Kalsine Edilmiş Kaba Boksit	150 / 1250	2086	125
Refrakteriyle Beraber Öğütülmüş Flint Clay	150 / 1250	4435.6	92

Tablo 5.12'den de görüldüğü gibi, sadece agreganın ince taneli olması mukavemeti olumsuz etkilemektedir. Fakat agrega ile beraber refrakterin de öğütülüp ince taneli hale getirilmesi mukavemeti olumlu yönde etkilemektedir. 4. Tur deneylerinde ise boksitin kalsine dereceleri değiştirilip sonuçlar incelenmiştir. (Tablo 5.13)

Tablo 5.13 - Refrakter "A" 'nın 4. Tur Deney Sonuçları

Agrega	Kurutma/Piştirme Sıcaklığı (° C)	Basma Mukavemeti (N / cm ²)	Standart Sapmalar
750 ° C'de Kalsine Edilmiş Boksit	150 / 1250	1723.8	123
1000 ° C'de Kalsine Edilmiş Boksit	150 / 1250	1540	145

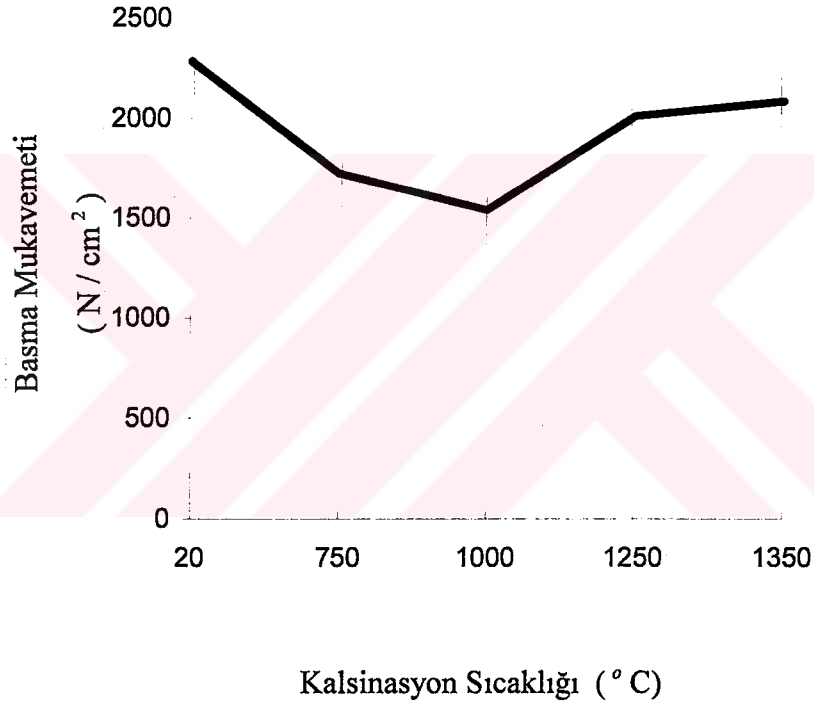
5. tur yani son tur deneylerinde ise Refrakter "B" malzemesiyle numuneler hazırlanmıştır. Böylece kimyasal analizleri farklı olan bu iki refrakter malzemenin basma mukavemetlerine bakılmıştır. (Tablo 5.14)

Tablo 5.14 - Refrakter "B" 'nin Deney Sonuçları

Agrega	Kurutma/Piştirme Sıcaklığı (° C)	Basma Mukavemeti (N / cm ²)	Standart Sapmalar
Flint Clay	150 / 1250	1877.2	122
1000 ° C'de Kalsine Edilmiş Boksit	150 / 1250	1385	152
Ham Boksit	150 / 1250	2064.4	118
1250 ° C'de Kalsine Edilmiş Boksit	150 / 1250	1796	146

Tablo 5.15 - Refrakter "C" 'nin Deney Sonuçları

Agrega	Kurutma/Piştirme Sıcaklığı (° C)	Basma Mukavemeti (N / cm ²)	Standart Sapmalar
Flint Clay	150 / 1250	2314	103
1350 ° C'de Kalsine Edilmiş Boksit	150 / 1250	2522	96

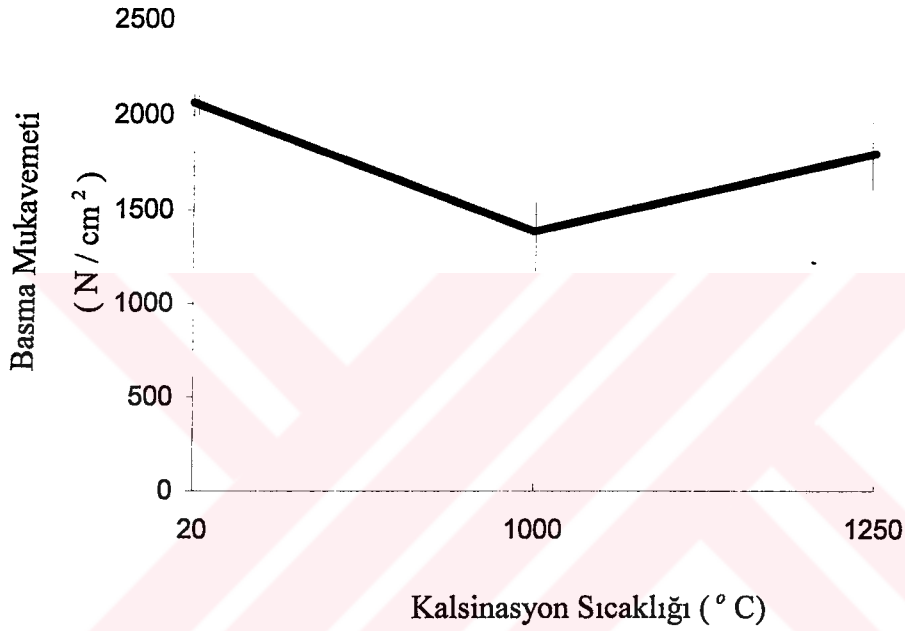


Şekil 5.3 - Refrakter "A" 'nın kalsine sıcaklığı ile basma mukavemeti arası ilişki.
Mukavemet düştükçe standart sapma da azalma eğilimindedir.

Flint Clay agega 'nın kaç derece de kalsine edildiği bilinmediğinden diyagramda ki yerine konulmamıştır. Basma dayanımı 1000 ° C'ye kadar düşmektedir. Kalsinasyon sırasında hidrasyon suyunun atılması ile yapı bozulmakta ve mukavemet düşmektedir. Flint Clay içeren dökülebilir refraktelerde de bu tür bir düşüş görülmektedir. Boksit kalsinasyon sıcaklığı 1250 ° C ise basma dayanımı artmaktadır. Basma dayanımı kalsine edilmemiş agregaya yaklaşmaktadır.

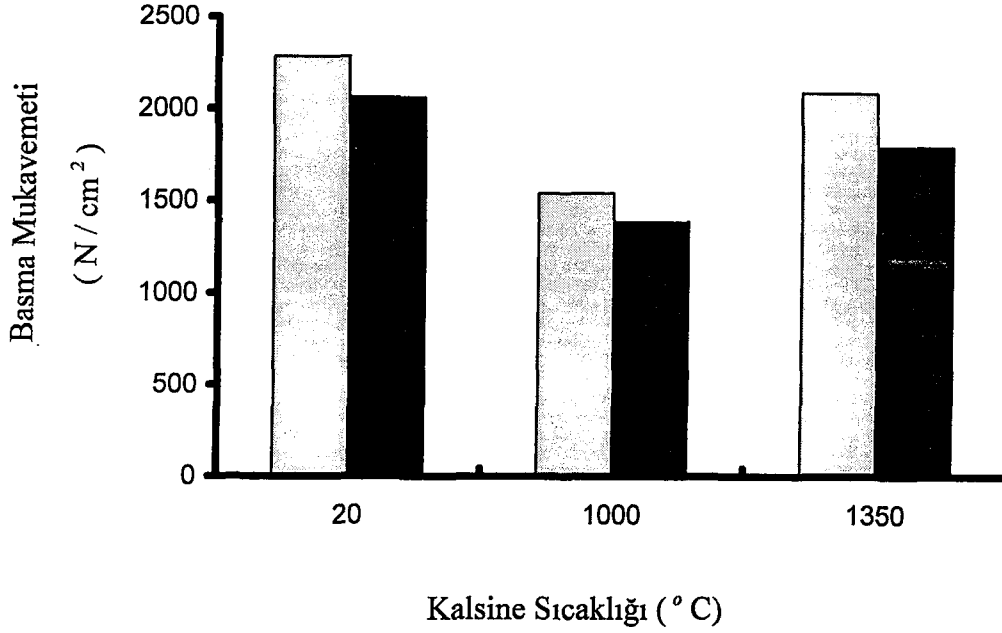
Kalsinasyon sıcaklığı 1350 ° C ise basma dayanımı daha da artmaktadır fakat kalsine edilmemiş agreganın altında kalmaktadır.

Kalsine edilmemiş boksitin kristal bağlı suyunu kaybettiği sıcaklıklar da, YAÇ da hidratasyon suyunu kaybetmektedir. Bu nedenle her ikisi de birlikte küçülmektedir ve genişlemektedir. Sonuç olarak aralarında boyut uyumsuzluğu sorunu yaşanmamaktadır. Kalsine edilen agregalar ise ana yapı ile termal uyumsuzluk göstermektedir.



Şekil 5.4 - Refrakter “B” ‘nin kalsine sıcaklığı ile basma mukavemeti arası ilişki.
Mukavemet düştükçe standart sapma da azalma eğilimindedir.

Refrakter “B” ‘nin basma dayanımı kalsine edilmemiş agrega da en yüksektir. Fakat 1250 ° C ‘de ki basma dayanımı bu değere yaklaşmıştır. Refrakter “B” ‘nin sonuçları “A” ‘ya yakın değerler olunca 750 ° C ve 1350 ° C ‘de deneyler yapılmamıştır.



Şekil 5.5 - Refrakter "A" ve "B" 'nin kalsine sıcaklığı ile basma mukavemeti arası ilişkinin karşılaştırılması.

Şekil 5.5 'ten de görüldüğü gibi refrakter "A" 'nın sonuçları refrakter "B" 'den daha iyidir bunun nedeni ise refrakter "A" 'da ki Fe_2O_3 oranının daha fazla olmasıdır. Fe_2O_3 oranını arttıkça cam faz oluşumu da artacaktır bu da dayanımı arttırmaktadır. Ancak yüksek sıcaklıkta ki mukavemetler dikkate alındığında "A" numunesi "B" numunesine göre daha dezavantajlıdır çünkü yüksek sıcaklıkta oluşan cam faz yük altında refrakterliği düşürmektedir.

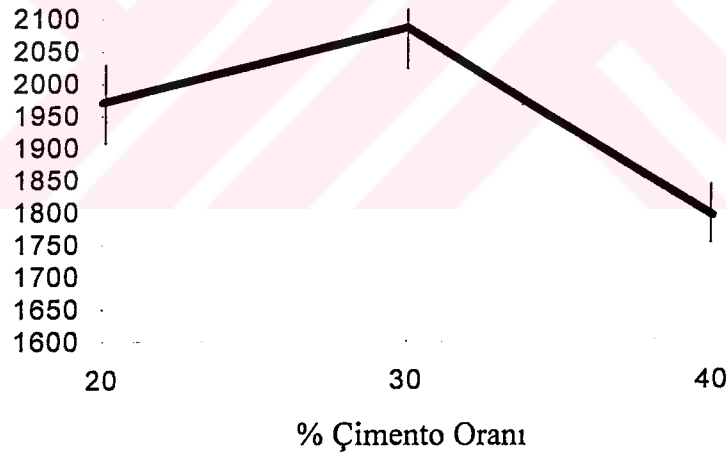
5.4 - BASMA DAYANIMININ ÇİMENTO ORANINA BAĞLI DEĞİŞİMİ

Deneysel çalışma da kullanılan dökülebilir refrakter de yaklaşık %30 çimento bulunmaktadır. 5 numune hazırlanabilecek kadar dökülebilir refrakterden %10 oranında çimento, elenmek sureti ile ayrılmıştır. Buna göre çimento oranı %20 'ye düşmüştür. Şekillendirme de katılacak su oranı çimento ile orantılı olarak %8 'e düşürülmüştür.

Beş numunelik partiden ayrılan %10 çimento, Beş numunelik başka bir partiye katılarak çimento oranı %30 ‘dan %40 ‘a çıkarılmıştır. Şekillendirme de su oranı çimento ile orantılı olarak %12 ‘den %16 ‘ya çıkarılmıştır ve kurutma ile pişirme işlemleri diğer numunelere uygulandığı gibi gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Tablo 5.16 ve Şekil 5.6 ‘te verilmiştir.

Tablo 5.16 - Refrakter “A” ‘nın basma dayanım ile % çimento oranı arasında ki ilişkiyi veren tablo

% Çimento Oranı	Basma Dayanımı (N/cm ²)	Standart Sapmalar
20	1971	116
30	2086	104
40	1795	132



Şekil 5.6 - Basma dayanımının çimento oranı ile değişimi. 1350° C ‘de kalsine edilmiş boksit kullanılmıştır. Mukavemet düştükçe standart sapma da azalma eğilimindedir.

Çimento oranının %30 ‘dan %40 ‘a çıkmasıyla basma dayanımında %14 ‘lük düşüş meydana gelmiştir. Çimento oranı arttığı için, hidratasyon suyunun atılmasıyla çimentoda meydana gelen küçülme iç gerilmelere neden olur ve mukavemeti düşürür.

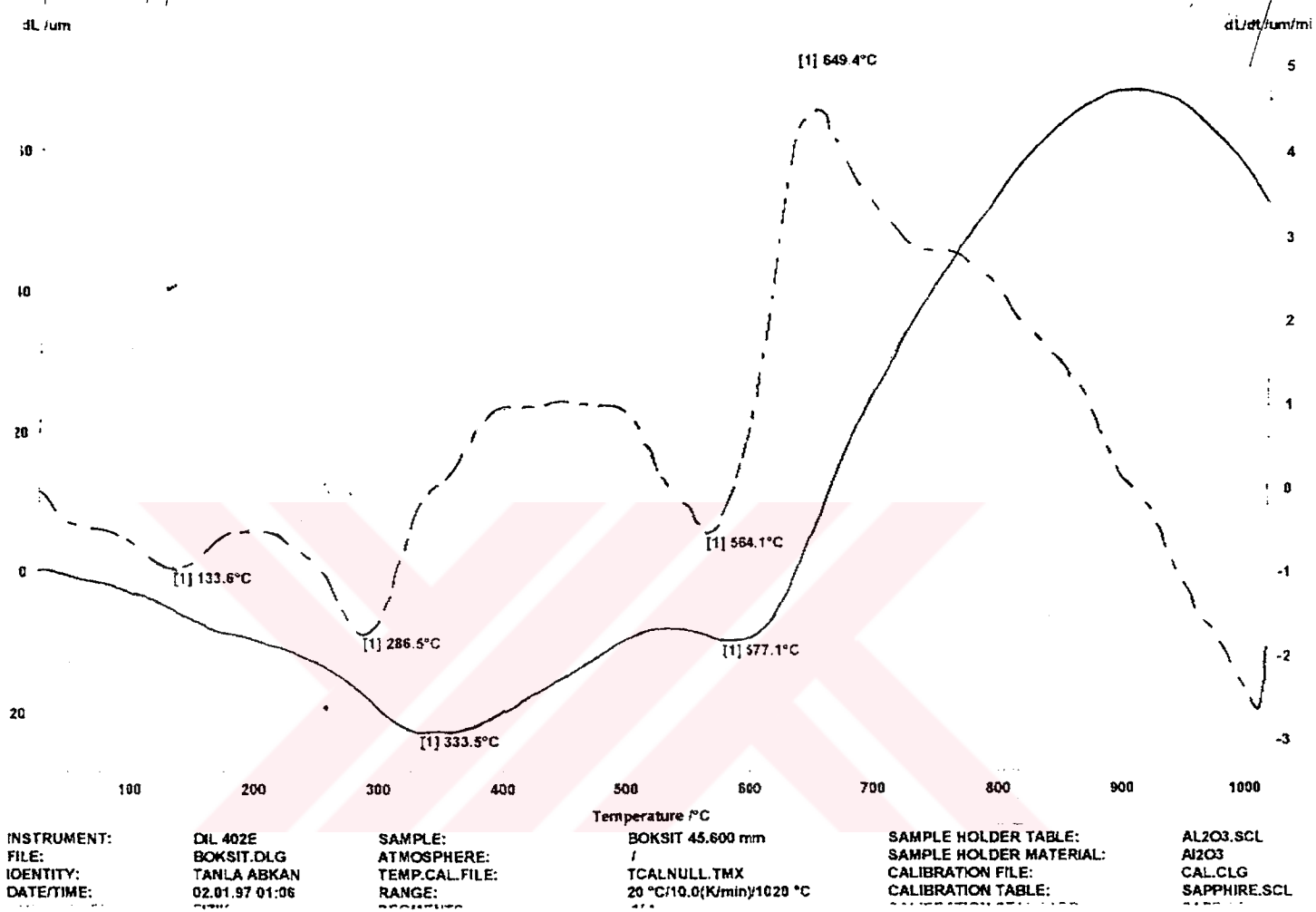
meydana gelmektedir. Bu da çimentonun yetersiz olması nedeniyle yani çimento agrega reaksiyonlarının yetersiz olması nedeni ile mukavemetin düşmesine neden olmaktadır. Ancak çimentonun yüksek olduğu durumlar kadar tehlikeli değildir.

5.5. REFRAKTER “A” ‘NIN TERMAL GENLEŞME EĞRİSİ

Boksit 1400 ° C ‘de kalsine edildikten sonra %40 oranında agregası alınmış refrakter “A” ‘ya katılmıştır. Şekillendirme sırasında %12 su katılmıştır. 6x6x50 mm³ boyutlu termal genleşme numunesi daha önce anlatılmış yöntemlerle hazırlanmıştır ve “Dilatometre” cihazın da eğrisi çizilmiştir. (Şekil 5.7)

Termal genleşme eğrisi oda sıcaklığından itibaren 333.5 ° C ‘ye kadar devamlı düşme göstermiştir. Bu düşüş $Al_2O_3 \cdot H_2O$ (Gibbsite) mineralinde ki su moleküllerinin sıcaklığa bağlı olarak bünyeden uzaklaşmasından ileri gelmektedir. Sıcaklık yükseldikçe suyun uzaklaşması hızlanmaktadır. Bu değişim hızı 286.5 ° C ‘de en düşük değerine inmiştir. Suyun uzaklaşması 333.5 ° C ‘de sona erdiğinden bundan sonra sıcaklığa bağlı olarak genleşme meydana gelmektedir.

577.1 ° C ‘de görülen büzülme boksit içerisinde bulunan kaolinit mineralinden meydana gelmiş olabilir. 980 ° C ‘den sonra meydana gelen büzülmede kaolinit mineralinde ki spinel fazın oluşumu nedeni ile olabilir. İki karakteristik pik birbirini doğrulamaktadır. Güllük boksitinde %3-8 silika bulunmaktadır. Bu silika alumina ile birleşerek 980 ° C ‘nin üzerinde spinel fazını meydana getirmektedir.



Şekil 5.7 - 1350° C 'de kalsine edilmiş boksitli refrakter "A" 'nın termal genleşme eğrisi

6. SONUÇLAR

Bu tezde ki hedefimiz diğer agregalara göre daha ucuz ve aynı özelliklere sahip yerli demirli boksitle dökülebilir refrakter üretebilmektir. Fiyat açısından göz önüne alındığında ithal boksit 140\$/ton, Flint kili 120\$/ton ve yerli boksitse 24\$/ton olduğu görülmektedir. Yapılan deneylerden çıkarılan sonuçları madde madde yazarsak,

1) Refrakter “A” malzemesinin 1000 ° C ‘de ki basma dayanımı agregada ki kristal bağlı suyun uzaklaşması nedeniyle düşmüş olabilir.

2) Refrakter “A” malzemesinin “B” ‘ye göre daha yüksek mukavemetli olması yüksek miktarda Fe_2O_3 içermesindendir. Çünkü Fe_2O_3 oranı arttıkça yüksek sıcaklıklarda, cam faz oluşumu dolayısıyla dayanımda artacaktır. Fakat yüksek sıcaklıkta cam faz yük altında ki refrakterliği düşürmektedir.

3) Değişik çimento oranlarında yapılmış deneyler sonucu göstermiştir ki çimento oranı %40 ve %20 iken basma dayanımları düşüktür. Nedeni ise çimento oranının artmasıyla hidrasyon suyu atıldığında çimentoda ki küçülme iç gerilmelere neden olduğu için mukavemet düşer. Çimento oranı azaldığındaysa çimento agrega reaksiyonlarında çimentonun yetersiz olması mukavemeti düşürmektedir. Fakat çimento oranının fazla olması daha tehlikelidir.

4) Termal genleşme eğrisinden de, 335.5 ° C ‘ye kadar bir düşme ki suyun bünyeden uzaklaşmasından ortaya çıkmıştır ve bundan sonra sıcaklığa bağlı olarak genleşme meydana gelmiştir. Boksitte ki silikada aluminayla birleşerek 980 ° C ‘nin üzerinde spinel fazı oluşturmuştur.

5) Tüm bunlar göz önüne alındığında yerli boksiti agrega olarak kullanarak uygun özellikte dökülebilir refrakter en ucuza üretilmektedir.

6) Dökülebilir refrakterlere katılan agreganın tane boyutunun refrakterin mukavemetine etkisi büyüktür.

7) Su/çimento oranı 0.5 iken en iyi sonuçlar alınmıştır.

8) Şekillendirme esnasında ki hataların sonuçları önemli şekilde etkilediği görülmektedir.

KAYNAKLAR

- (1) CHATTERJI, S. , JEFFERY , W.J. , 1968. "Micro-Structure of Set High-Alumina Cement Pastes" Transactions of The British Ceramic Society, p.p171 - 183
- (2) FUJII , K. , KONDO , W. ,and UENO , H. , 1986.
"Kinetics of Hydration of Monocalcium Aluminate"
National Chemical Laboratory for Industry (Tsukuba Research Center),
Yatabe, Ibaraki 305, Japan. J. Am. Ceram. Soc., 69(4)pp361-64.
- (3) HALLSTEDT, B. , 1990. "Assesment of the $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ System."
Division of Physical Metallurgy, Royal Institute of Technology,
S-10044 Stockholm; SWEDEN. J. Am. Ceram. Soc. 73(1)pp15-23.
- (4) KAYA , C. , YAMAN C. , TULGAR , E.H. , 1992.
"Yerli Hammadde Yüksek Aluminalı Refrakter Üretimi"
1. Ulusal Endüstri Fırınları Konferansı YTÜ, İstanbul
- (5) KAYTAZ , Y. , 1990 "Cevher Hazırlama" İTÜ Matbaası, Gümüşsuyu
syf. 18,23
- (6) KRJETZ , L.P. , ROBERT , F.E. , BEETZ , J.G. , 1990
"Evolution and Status of Refractory Castable Technology Entering the 1990s"
Plibrico Company, Chicago, Illinois 60614-9901. Ceramic Bulletin, Vol.69,
No. 10 pp. 690-1693
- (7) MYHRE , B. , 1991. "Development of Bauxite-Based Ultralow Cement
Castable" Brit. Ceram. Trans. J. , Vol. 90, p.p. 149-152
- (8) NISHIKAWA , A. , 1984 . "Technology of Monolithic Refractories" Plibrico
Japan Co. Ltd.

- (9) PARKER, K.M. SHARP, J.H. , 1988. "Refractory Calcium Aluminate Cements" Dept. Of Ceramics, Glasses and Polymers, University of Sheffield Review Paper pp. 35-42
- (10) ROBSON , T.D. , 1962. "High-Alumina Cements and Concretes." Contractors Record Ltd. , London. Chapter 2,3 pp. 33-65
- (11) SINGH , V. K, ALI , M.M. , 1980. "Formation of High Alumina Phases 1-Monocalcium Aluminate" Trans. J. Brit. Cer. Soc. Vol. 79, p.p.112-114
- (12) SINGH , V. K, MANDAL, K.U. , 1982."Kinetic Study of the Thermal Synthesis of Calcium di Aluminate Above 1400 ° C " Trans. J. Brit. Ceram. Soc. Vol. 81, p.p. 112-113
- (13) SOURIE A. , GLASSER , P.F. , 1991 "Studies of the Mineralogy of High Alumina Cement Clinkers" Brit. Ceram. Trans. J. , Vol. 90, No.3 , p.p. 71-76
- (14) YAMAN , C. 1994 "Dökülebilir Refrakterlerin Yapısı ve Özellikleri" Metal Dünyası, Syf. 10-21
- (15) YAMAN , C. , 1994-1995 Y.L. , Ders Notları
- (16) YAMAN , C. , 1996 "Dökülebilir Refrakter Teknolojisinde Son Gelişmeler" Metal Dünyası, Syf. 43-61
- (17) WALLACE, W.R. , CRISS, H. G. , 1968. "Thermal Conductivity of Castable Refractories in Relation to Bulk Density" Amer. Cer. Soc. Bulletin Vol. 47, No.2, p.p. 176-179
- (18) WEAVER, E.P. , TALLEY , R.W. , ENGEL , J.A. , 1985 "High Technology Castables" New Development in Monolithic Refractories. Ed. Robert E. Fisher, The American Ceram. Soc. Inc. Columbus, Ohio , p.p. 219-229

ÖZGEÇMİŞ :

1970 Mersin - İÇEL Doğumlu
1989 TED Ankara Koleji Vakfı Özel Lisesi Mezunu
1990 - 94 Yıldız Teknik Üniversitesi Metalurji Mühendisliği
Bölümü Lisans Programı Mezunu
1994 - .. Yıldız Teknik Üniversitesi Yüksek Lisans Metalurji
Ana Bilim Dalına Giriş

Bitirme Tezi

Konusu Yüksek Fırınlarda Yakıt Enjeksiyonu

Yabancı Dili İngilizce