

# Kalsiyum Heksaluminat Seramiklerin Üretimi ve Karakterizasyonu

## Production and Characterization of Calcium Hexaluminate Ceramics

Doç. Dr. Akın **Altun**

Dokuz Eylül Üniversitesi,  
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İzmir

Prof. Dr. Ö. Faruk **Emrulloğlu**

Afyon Kocatepe Üniversitesi,  
Seramik Mühendisliği Bölümü, Afyon

Dr. Tayfun **Çiçek**

Dokuz Eylül Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, İzmir

Berrin **Gürel**

Afyon Kocatepe Üniversitesi,  
Seramik Mühendisliği Bölümü, Afyon

Hilal **Yenişen**

Dokuz Eylül Üniversitesi,  
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İzmir

Süleyman **Akpınar**

Dokuz Eylül Üniversitesi,  
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İzmir.

Prof. Dr. Kazım **Önel**

Dokuz Eylül Üniversitesi,  
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İzmir

Doç. Dr. Bülent **Önay**

Dokuz Eylül Üniversitesi,  
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İzmir

Assoc. Prof. Akın **Altun**

Dokuz Eylül University,  
Metallurgical and Materials Engineering Department, İzmir

Prof. Dr. Ö. Faruk **Emrulloğlu**

Afyon Kocatepe University,  
Ceramics Engineering Department, Afyon

Dr. Tayfun **Çiçek**

Dokuz Eylül University, Mining Engineering Department, İzmir

Berrin **Gürel**

Afyon Kocatepe University,  
Ceramics Engineering Department, Afyon

Hilal **Yenişen**

Dokuz Eylül University,  
Metallurgical and Materials Engineering Department, İzmir

Süleyman **Akpınar**

Dokuz Eylül University,  
Metallurgical and Materials Engineering Department, İzmir

Prof. Dr. Kazım **Önel**

Dokuz Eylül University,  
Metallurgical and Materials Engineering Department, İzmir

Assoc. Prof. Bülent **Önay**

Dokuz Eylül University,  
Metallurgical and Materials Engineering Department, İzmir

### Özet:

Seydişehir  $Al(OH)_3$  ve kalsitden sinterlemeyle oluşan kalsiyum aluminat fazları ile hibonit kristallerinin mikro yapıları  $\gamma$ - (Gamma) aluminası ve mermer tozundan elde edilen kalsiyum heksaluminatlar karşılaştırılmıştır. Ayrıca sinterleme sıcaklığının ve süresinin faz dönüşümlerine ve kristal boyutlarına etkileri araştırılmıştır.  $Al_2O_3$  kaynağı olarak  $Al(OH)_3$  kullanıldığında  $1650^\circ C$  de 7 saat sinterlemede X-ışını kırınımı analizlerine göre  $CA_6$  ve korund fazları saptanmıştır. Sinterleme süresi (5 ve 3 saat) ve sıcaklığı ( $1550^\circ C$ ) düşürüldüğünde  $CA_6$  ve korund fazlarından başka mayenit ve grosit fazları belirlenmiştir.  $1650^\circ C$ 'de 3 saat sinterlenen örneklerde  $10 \mu m$  büyüklüğünde hibonit kristalleri gözlenmiştir.  $\gamma$ -aluminası kullanılarak  $1600^\circ C$  de 2 saat sinterleme ile elde edilen kalsiyum heksaluminatların mikro yapısının farklı olduğu görülmüştür. Demir içeren cüruflarda düşük çözünürlük, indirgen ortamda yüksek kararlılık, alkali ortamlarda yüksek kimyasal dayanım, ergimiş metal ve cüruflarda (demir ve demir dışı) düşük ıslatabilirlik özellikleriyle demir-çelik, metalurji, çimento ve petrokimya sektörlerinde üstün performansından dolayı refrakter malzeme olarak

### Abstract:

The calcium aluminate phases formed through sinterization of Seydişehir  $Al(OH)_3$  and limestone and microstructures of hibonite crystals and calcium hexamulinate obtained from  $\gamma$ -aluminate and marble were compared. Also, the impact of sinterization temperature and time on phase conversions and crystal sizes were investigated.  $CA_6$  and corund phases were determined based on X-ray refraction analysis at 7-hour sinterization at  $1650^\circ C$  where  $Al(OH)_3$  was used as  $Al_2O_3$  source. Mayenite and grosite phases, in addition to  $CA_6$  and corund phases were determined when the sinterization time (5 and 3 hours) and temperature ( $1550^\circ C$ ) were dropped. Hibonite crystals of  $10 \mu m$  in size were observed on specimens sinterized for 3 hours at  $1650^\circ C$ . It was observed that the microstructure of calcium hexalimunate obtained by 2-hour sinterization at  $1600^\circ C$  using  $\gamma$ -aluminate were different. In this study, production using local raw materials of calcium hexaluminate which is just starting to be used as a refractory due to its superior performance in steel, metallurgy, cement and petrochemical industries due to its properties of low solubility in iron contain-

yeni kullanılmaya başlanılan kalsiyumhexalüminatın yerli hammaddelerle üretimi bu çalışmada amaçlanmıştır.

### 1. Giriş

Kalsiyum heksalüminat ( $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{CA}_6$ ,  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ , Ca:C, A:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), alümina ve kalsiyum karbonat tozlarından hazırlanmış yapay bir seramik malzemedir. Yoğun [1-2] ve mikroporöz [3-5] olarak iki türüdür.  $\text{CA}_6$ , tabular alumina ve spineller alumina esaslı yüksek performanslı dökülebilir refrakterlerin agregalarıdır. Agregaları birbirine sıkıca kenetleyen bağlayıcı matris bileşenleri olarak çok ince kalsine alumina, reaktif alümina, amorf silika ve kalsiyum alüminat çimentoları kullanılmaktadır. Demir-çelik endüstrisinde kullanılmış bu tür refrakterlerin detaylı incelemelerinde (X-ışını difraksiyonu ve taramalı elektron mikroskobu) belirli orandaki kalsiyum ve alüminanın  $\text{CA}_6$  fazı oluşturduğu ve bu fazın cüruf korozyonunu engelleyici bariyer tabaka oluşturduğu gözlenmiştir. Bundan dolayı yalnızca  $\text{CA}_6$  fazı içeren yani  $\text{CA}_6$  esaslı refrakterlerin üretimi düşüncesini ortaya çıkarmıştır (balance-lining). Ayrıca diğer tür olarak  $\text{CA}_6$  esaslı mikrogözenekli izolasyon refrakteri olarak da üretilmiş ve başarıyla endüstride kullanılmaktadır [3].  $\text{CA}_6$  üretimi ve malzeme özellikleri ile tabular alumina veya spinel (yüksek alüminalı) yerine  $\text{CA}_6$  esaslı dökülebilir refrakterler ile ilgili çalışmalar konunun önemini göstermektedir [6-17].

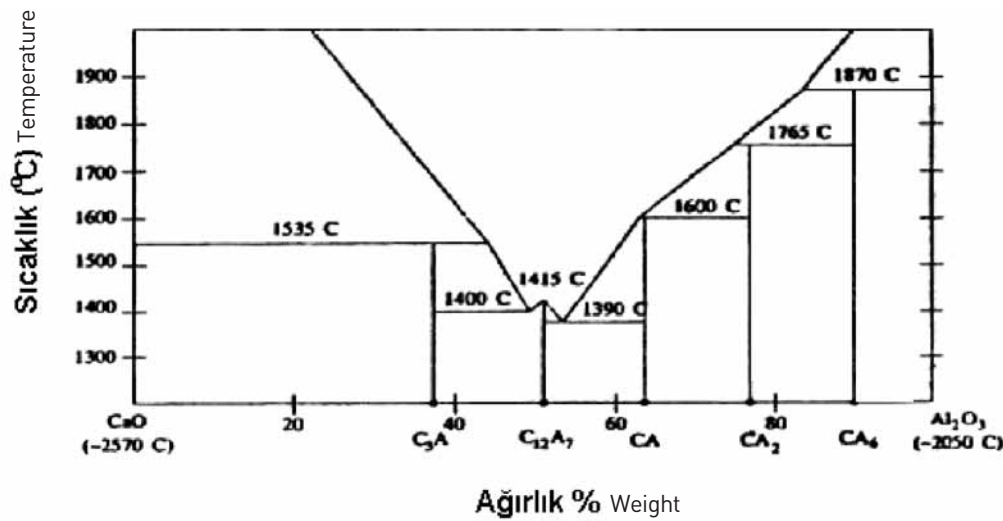
Kalsiyum heksalüminat, hibonit minerali olarak doğal olarak da bulunabilir. Bu faz  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  sisteminin en zengin alüminalı bileşenidir (Şekil 1).  $\text{CA}_6$  peritektik ergime davranışı gösterir. Kalsiyum heksalüminat  $3,79 \text{ gr/cm}^3$  teorik yoğunluğa sahiptir. Kristal yapısı hegzagonal sistemdir.  $\text{CA}_6$  oluşturmak için  $\text{CaCO}_3$  ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  arasında ardi ardına meydana gelen reaksiyonları şu şekilde özetlenebilir [6]:

ing slag, high resilience in reductive media, high chemical strength in alkali media and low wetting in molten metals and slags (ferrous and non-ferrous).

### 1. Preamble

Calcium hexaluminat ( $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{CA}_6$ ,  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ , Ca:C, A:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) is a synthetic ceramic material prepared from alumina and calcium carbonate powders. It has two types as dense [1-2] and microporous [3-5].  $\text{CA}_6$ , tabular alumina and spinels are aggregates of alumina-based high performance castable refractories. Very fine calcine alumina, reactive alumina, amorphous silica and calcium aluminate cements are used as the bonding matrix components binding the aggregates together tightly. It has been observed in detailed analyses of these types of refractories used in the steel industry (X-ray diffraction and scanned electron microscope) that a certain amount of calcium and alumina formed a  $\text{CA}_6$  phase and this phase formed a barrier layer, preventing corrosion of slag. Therefore, the idea of production of only  $\text{CA}_6$  phase containing refractories, that is  $\text{CA}_6$ -based ones (balanced lining) was set forth. Furthermore, as the other type  $\text{CA}_6$ -based microporous insulation refractory was also produced and is in use successfully in the industry [3]. Studies on  $\text{CA}_6$  production and material properties and  $\text{CA}_6$ -based castable refractories in place of tabular alumina or spinel (high alumina) demonstrate the significance of the subject [6-17].

Calcium hexaluminat may be found in nature as a hibonite mineral. This phase is the richest alumina component of the  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  system (Figure 1).  $\text{CA}_6$  displays a peritectic melting behavior. Calcium hexaluminat has a theoretical density of  $3.79 \text{ gr/cm}^3$ . Its crystalline structure is hexagonal. Consecutive reactions between  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in formation of  $\text{CA}_6$  are as follows [6]:



Şekil 1. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve CaO Faz Diyagramı  
Figure 1. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CaO Phase Diagram



Yukarıdaki birinci reaksiyonda, yalnızca kalsitin kalsinasyonu gerçekleşmektedir. İkinci reaksiyonda kalsinasyonla ortaya çıkan CaO ile alumina arasındaki reaksiyondan önce CA fazı oluşmaktadır. Üçüncü reaksiyonda CA fazı ile mevcut alumina ile reaksiyona girerek CA<sub>2</sub> fazı meydana gelmiştir. Son reaksiyonda CA<sub>2</sub> fazı ile hala yeterli miktarda bulunan alumina ile reaksiyon sonucu istenen CA<sub>6</sub> fazı oluşmuştur. CA<sub>6</sub> fazın oluşum sıcaklığı, tozların büyüklüğüne ve dağılımına bağlı olarak çok çeşitli olabilir. CA<sub>6</sub> kalsiyadan (CaO) alüminaya Ca+2 ve O-2 iyonlarının difüzyonuyla oluşur. CA<sub>6</sub> reaksiyon sinterlenmesiyle elde edildiğinde plaka gibi tane morfolojisi sahip olur. Bazen reaksiyon sinterlemesiyle eşeksizli morfoloji olabilir. Her iki morfolojisinde CA<sub>6</sub> tanelerinin oluşumu için net bir açıklama yoktur. Ancak, mekanik karıştırılıp soğuk izostatik preslenen, atritörde öğütülüp slip dökümle şekillendirilen, atritörde öğütülüp soğuk izostatik preste şekillendirilen örnekler 1650°C ve 1750°C'de sinterlendiğinde farklı mikroyapılar ortaya çıkmıştır [6].

Refrakter malzeme olarak CA<sub>6</sub>'nın şu özellikleri dikkati çekmektedir:

- Demir içeren cüruflarda düşük çözünürlük
- İndirgen atmosferde (CO gibi) yüksek kararlılık
- Alkali ortamlarda yüksek kimyasal dayanım
- Ergimiş metal ve cüruflarda (demir ve demir dışı) düşük ıslatabilirlik
- Korunda benzer termal genleşme katsayısı
- Yüksek refrakterlik (1830 °C 'de ergimesi) [1]

CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistemi içinde geniş birincil kristalizasyon alanı oluşumu görülür. Bunun anlamı cüruf içeren demir içinde düşük çözünürlüklü ve indirgen atmosferde yüksek kararlılığa sahip olma özelliğinden dolayı, seramik malzeme korozyonu olmadan yüksek sıcaklıklarda çelik ve demir ile temas halinde olabilir. Kristalografik bazal yüzeyi, mükemmel bölünme ile, fiber-matris ara yüzeyine paralel yönlendirilebilir ve bundan dolayı CA<sub>6</sub> alüminat fiber tabakaları için uygun bir malzeme olur. Heksalüminat, yüksek sıcaklıklarda geniş yüzey alanı tutabilir ve yüksek sıcaklık katalitik işlemleri için destekleyici malzeme olarak iyi bir aday olabilir. Hammaddeler arasındaki reaksiyonlardan, ilk önce kalsiyumdi-alüminat fazı ortaya çıkar, sonra hibonit çekirdekleri kalsiyumdi-alüminat ve



In the foregoing first reaction, calcinations of only calcite occur. In the second reaction, CA phase occurs before the reaction between CaO formed through calcinations and alumina. In the third reaction, CA phase goes into reaction with existing alumina forming the CA<sub>2</sub> phase. In the last reaction, the desired CA<sub>6</sub> phase is formed as a result of the reaction between the CA<sub>2</sub> phase and alumina which is still available in adequate quantity. The formation temperature of the CA<sub>6</sub> phase may vary greatly depending on the site and distribution of powders. CA<sub>6</sub> is formed by diffusion of Ca+2 and O-2 ions from CA<sub>6</sub> calcia (CaO) to alumina. Where CA<sub>6</sub> is obtained by reaction sinterization, it has plate-like grain morphology. Sometimes, coaxial morphology may occur due to reaction sinterization. There is no clear explanation for the formation of CA<sub>6</sub> grains in either morphology. When specimens mixed mechanically and pressed cold isostatically, pulverized in a attritor and shaped through slip casting and cold isostatic press shaped after granulization in the attritor were sinterized at 1650°C and 1750°C, different microstructures have appeared [6].

#### The following properties of CA<sub>6</sub> as a refractory draw attention:

- Low solubility in iron containing slags
- High resolution in reductive atmosphere (e.g. CO)
- High chemical strength at alkali media
- Low wetability in molten metals and slags (ferrous and non-ferrous)
- Corund-like thermal expansion coefficient
- High refractory property (melts at [1830 °C] [1])

A broad primary crystallization zone occurs in the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. This means that due to its properties of low solubility in slag containing iron and high resolution in reductive atmosphere, it may come into contact with steel and iron at high temperatures without ceramic corrosion. The crystallographic basal surface may be directed parallel to the fiber matrix interface with perfect division and hence CA<sub>6</sub> becomes a suitable material for alumina fiber layers. Hexaluminat may hold a broad surface area at high temperature and may be a good candidate as a supporting material for high temperature catalytic processes. From reactions between raw materials, first calcium dealuminat phase

alümina ara fazlarında oluşur. Aglomerasyon, alümina ve kalsiyumkarbonat arasındaki temas noktalarını azaltır ve bundan dolayı alümina ve kalsiyumdialüminat arasında birim hacim başına değişen oluşmuş  $CA_6$  çekirdeklerinin sayısını azaltır. Hibonit kristallerinin mikroyapısı, kalsitlerin ve alüminanın tane morfolojisine ve boyut dağılımına ve sinterleşme (ısıtma ve soğutma hızı, sıcaklık süresi ve derecesi) koşullarına bağlıdır [6].

$CA_6$ 'yi üreten firma Almatis (Alcoa) ticari ismi "Bonite" olarak nitelendirmiştir. Bonitin yüksek porozitesi sayesinde, açık porozitesi ve iyi çalışabilirlik için gerekli su miktarı tabular alüminadan daha fazladır. Dökülebilir Bonitler düzgün bir vibrasyon ve kendiliğinden akışkan (self-flow) reolojisi gösterir.  $CA_6$  demir içeren cüruflarda düşük çözünürlük gösterir. Ayrıca ergimiş demir ve demir dışı metaller ile düşük ısılatılabilirlik gösterir. Bu özelliklerinden dolayı  $CA_6$  alüminyum ve demir dışı ergitme fırınlarında kullanılmak için uygun bir refrakterdir. İndirgen atmosferde yüksek kararlılığı ve alkali atmosferde yüksek kimyasal dayanımı  $CA_6$ 'yi kimya, petrokimya ve çimento endüstrisindeki refrakter uygulamalar için de uygundur [1,2,4]. Çünkü alternatif yakıtların çimento ve kireç fırınlarında kullanılmasından dolayı alkalilere karşı korozyon direnci daha yüksek olan SiC katkılı andaluzit refrakterleri piyasaya çıkmıştır [18,19].  $CA_6$  malzemelerin alkalilere karşı yüksek dayanımı ile endüstriyel başarılar elde edilmiştir. Türkiye'nin çimento sektöründeki yüksek üretimi dikkate alındığında yakın gelecekte  $CA_6$  ülkemiz için önemli olabilir. Bonit esaslı dökülebilirler yüksek aluminalı dökülebilirler göre daha düşük termal iletkenliğe sahiptirler. Bonitin düşük termal iletkenliği (1000 °C de 1.7 W/mK), aşınma direncinin ve yalıtım davranışının birlikte istendiği uygulamalarda örneğin çelik potaları ve alüminyum ergitme fırınlarının astarlarında kullanımı için uygun olmaktadır. Bonite, yaklaşık %90  $Al_2O_3$ , % 8,5 CaO , % 0,9  $SiO_2$  ve çok az miktarda diğer empüriteleri içerir. 3 gr/cm<sup>3</sup>'te fazla hacim ağırlığı vardır ki bu da  $CA_6$ 'nın teorik yoğunluğunun % 90'ıdır. Bonitenin tane boyutları ve partikül boyut dağılımları tabular alümina ve spinel boyutlarına benzemektedir. Bu durum da benzer döküm formülasyonlarını veya farklı agregaların karışımına izin vermektedir. Bonit esaslı dökülebilirler 1500 °C'de 5 MPa kırılma modülü (Hot modulus of Rupture) ve yüksek termal şok dayanımı göstermektedirler [1,2].

Alüminyum endüstrisindeki başarılı uygulamaları; çimento, demir dışı metaller ve petrokimya endüstrisindeki denemelerin üstün performansla devam ettiği  $CA_6$  esaslı yeni refrakterlerin potansiyelini ortaya koymaktadır. Yukarıda açıklanan bilgiler ışığında bu araştırmada Seydişehir alu-

appears, then hybonite seeds appear at calcium dialuminate and alimuna inter-phases. Agglomeration reduces the contact points between alumina and calcium carbonate and therefore, the number of formed  $CA_6$  seeds varying per unit volume between alumina and calcium dialuminate is reduced. The microstructure of hibonite crystals depend on the grain morphology of calcites and alumina and size distribution and sinterization conditions (heating and cooling rate, temperature and time) [6].

Manufacturer of  $CA_6$  Almatis (Alcoa) has given the product the tradename of "Bonite". Due to its high porosity, the amount of water required for open porosity and good workability is greater than tabular alumina. Castable Bonites demonstrate of smooth vibration and self-flow rheology.  $CA_6$  has low solubility in slags containing iron. Also, it has low heatability with molten ferrous and non-ferrous metals. Due to these properties,  $CA_6$  is a suitable refractory to be used in aluminum and non-ferrous melting furnaces. Its high stability in reductive atmosphere and high chemical strength in alkali atmosphere makes  $CA_6$  suitable for refractory applications in the chemical, petrochemical and cement industries [1,2,4]. Due to use of alternate fuels in cement and lime furnaces, andalusite refractories with SiC additive with higher corrosion strength against alkali materials have been placed in the market [18,19]. Due to the high strength of  $CA_6$  materials against alkali, successful results were obtained in the industry where it is an alternative refractory. Considering the high quantity of production in the cement sector in Turkey,  $CA_6$  may be important for our country in the near future. Bonite-based castables have less thermal conductivity compared to high alumina castables. Due to its low thermal conductivity (1000 °C at 1.7 W/mK), Bonite is suitable for use in applications requiring joint corrosion resistance and insulative behavior, for example in linings of steel pots and aluminum melting furnaces. Bonite has approximately 90 %  $Al_2O_3$ , 8.5 % CaO and 0.9 %  $SiO_2$  and a very small amount of other impurities. Its volume weight is more than 3 kg/cm<sup>3</sup> which is 90 % of  $CA_6$ 's theoretical density. Grain sizes and particle size distributions of Bonite are similar to tabular alumina and spinel sizes. This allows similar casting formulations or mixing of different aggregates. Bonite-based castables have a hot modulus of rapture of 5 MPa at 1500 °C and high thermal shock strength [1,2].

Successful applications in the aluminum industry and high performance of experiments in non-ferrous metals and petrochemical industry show the potential of  $CA_6$  based new refractories. In this study, in light of the fore-

minyum hidroksiti/ $\gamma$ -alumina ve kalsit/mermer tozundan istenen özelliklere sahip yoğun  $CA_6$  üretimi amaçlanmıştır.

## 2. Deneysel Çalışmalar

Deneysel çalışmaların Seydişehir alüminyum hidroksiti ve kalsitten  $CA_6$  üretimi Dokuz Eylül Üniversitesi (DEÜ), Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde,  $\gamma$ -Alumina ve mermer tozundan  $CA_6$  eldesi ise Afyon Kocatepe Üniversitesi (AKÜ), Seramik Mühendisliği Bölümü'nde yapılmıştır. Alüminyumhidroksit ve kalsit  $105\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutulmuş ve alümina bilyalı porselen değirmen kullanılarak öğütülmüştür. Öğütmede Dokuz Eylül Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü atölyesindeki porselen değirmen kullanılmıştır. Değirmenin boyutları  $200\text{mm}\times 170\text{mm}$ , bilya şarjı 3797 gr., değirmen hızı 70 devir/dakika ve öğütme işlemi sonucunda  $45\text{ }\mu\text{m}$  elek altına ulaşılmıştır. Her iki hammadde  $45\text{ }\mu\text{m}$ 'ye indirildikten sonra gerekli oranlarda karıştırılmıştır. Karışım tekrar değirmende öğütülerek homojenizasyonu sağlanmıştır. Karışımların farklı bölgelerinden alınan örneklerin kızdırma kayıp oranlarının her yerde aynı olması malzemelerin homojen dağılmış olduklarını göstermiştir. Hazırlanmış olan toz karışım 25 mm çapında silindirik numuneler halinde preslenmiştir. Presleme sonrası numuneler  $115\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 30 dakika kurutulup  $1550\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 3 saat,  $1650\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 3, 5 ve 7 saat sinterleme sürelerinde pişirilmiştir. Sinterleme rejiminin faz değişimlerine ve hibonit kristallerinin mikro yapısına etkisi için farklı fırın rejimleri seçilmiştir. Sinterleme sonrası oluşan fazlar X-ışınları difraksiyonu (XRD) cihazı ile belirlenmiş ve numuneler taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile mikro yapıları karakterize edilmiştir. Seydişehir alüminyumhidroksit'in kimyasal analizi % 65  $Al_2O_3$ , % 0,013  $SiO_2$ , % 0,014  $Fe_2O_3$ , % 0,3  $Na_2O_3$ 'tür. Muğla kalsiti ise % 99,8  $[CaCO_3]$  saflıktadır.

going information, it was targeted to produce dense  $CA_6$  with required properties from Seydişehir aluminum hydroxide/ $\gamma$ -alumina and calcite/marble.

## 2. Experimental Studies

$CA_6$  production from Seydişehir aluminum hydroxide and calcite in experimental studies was made at 9 Eylül University (DEU) Metallurgical and Materials Engineering Department and derivation of  $CA_6$  from  $\gamma$ -Alumina and marble powder was done at Afyon Kocatepe University (AKU) Ceramics Engineering Department. Aluminum hydroxide and calcite were dried at  $105\text{ }^\circ\text{C}$  and ground using aluminum roller porcelain mills. In pulverization, the porcelain mill in 9 Eylül University Mining Engineering Department workshop was used. Size of the mill was  $200\text{mm}\times 170\text{mm}$ , roller charge was 3797 gr and mill speed passport 70 rpm and  $45\text{ }\mu\text{m}$  under sieve was achieved as a result of the pulverization process. After they were brought down to  $45\text{ }\mu\text{m}$ , both the two raw materials were mixed at required proportions. Homogenization was achieved by re-grinding the mixture in the mill. The principle of uniform heat loss ratios in samples taken from different zones of mixtures was used to establish homogeneity. The prepared powder mix was pressed into 25-mm diameter cylindrical specimens. After pressing, samples were dried for 30 minutes at  $115\text{ }^\circ\text{C}$  and were fired for 3 sinterization hours at  $1550\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  and at 3, 5 and 7 sinterization hours at  $1650\text{ }^\circ\text{C}$ . Different kiln regimes were selected for the impact of the sinterization regime on phase changes and the microstructure of hibonite crystals. Phases forming after sinterization were identified by X-ray diffraction (XRD) device and the microstructures of specimens were characterized by scan electron microscope. The chemical analysis of Seydişehir aluminum hydroxide is 65 %  $Al_2O_3$ , 0.013 %  $SiO_2$ , 0.014 %  $Fe_2O_3$ , 0.3 %  $Na_2O_3$ . Muğla calcite is of 99.8 %  $[CaCO_3]$  purity.

Tablo 1. Örneklerin X-ışını kırınımı analizi ile saptanan fazları  
Table 1. Phases of specimens identified by X-Ray diffraction analysis

Grup-1: Group-1 $Al(OH)_3+CaCO_3$	Sinterleme sıcaklığı Sinterization temperature	Sinterleme süresi Sinterization period	X-ışını kırınımı analizi ile belirlenen fazlar Phases identified by X-ray diffraction analysis
Grup -2 / Group-2: $\gamma-Al_2O_3+kalsine\ CaO$ $\gamma-Al_2O_3+calcinated\ CaO$	$1550\text{ }^\circ\text{C}$	3 saat / hour	$CA_6, C_{12}A_7, CA_2, A$
	$1650\text{ }^\circ\text{C}$	3 saat / hour	$CA_6, C_{12}A_7, CA_2, A$
	$1650\text{ }^\circ\text{C}$	5 saat / hour	$CA_6, C_{12}A_7, A$
	$1650\text{ }^\circ\text{C}$	7 saat / hour	$CA_6, A$
Ticari heksaluminat (Bonite) [2] Commercial hexaluminat (Bonite) [2]	$1320\text{ }^\circ\text{C}$	2 saat / hour	$CA_2, CA, A$
	$1450\text{ }^\circ\text{C}$	2 saat / hour	$CA_6, CA_2, CA, A$
	$1500\text{ }^\circ\text{C}$	2 saat / hour	$CA_6, CA_2, A$
	$1600\text{ }^\circ\text{C}$	2 saat / hour	$CA_6, CA_2$
			$CA_6, A$ (minör), $CA_2$ (iz) $CA_6, A$ (minor), $CA_2$ (trace)

$\gamma$ - (Gamma) Alumina ve mermer tozundan  $CA_6$  eldesi çalışmalarında Seydişehir'de üretilen alüminyum hidroksit [Gipsit,  $Al(OH)_3$ ] fırında  $425^\circ C$ 'de 4 saat süre ile ısıtılarak  $\gamma$ -  $Al_2O_3$  üretilmiştir. Mermer tozu ( $SiO_2$ :% 0.24,  $Fe_2O_3$ : %0.02,  $CaO$ : %49.53, ve  $MgO$ :2.21, A.Z. %48) ise aynı fırında  $1000^\circ C$ 'de 4 saat süre ile kalsine edilmiştir. Ağırlıkça % 10 kalsine mermer tozu ve % 90  $\gamma$ - $Al_2O_3$  dan karışımlar hazırlanarak, alümina bilyalı porselen değirmende karıştırma ve homojenizasyon amacı ile 30 dakika öğütülmüştür. Öğütülmüş-homojenize edilmiş karışım kuru presleme (40 MPa) tekniği ile şekillendirilmiş, 1 gün oda sıcaklığında kurutulmuş daha sonra  $1320, 1450, 1500, 1600^\circ C$  sıcaklıklarda 2 saat sinterlenmiştir.

### 3. Bulguların Tartışılması

Bu çalışmada  $Al_2O_3$  taşıyıcısı olarak alüminyum hidroksiti seçilmesinin nedeni refrakterlerde bağlayıcı olarak kullanılan kalsiyum alüminat (yüksek alüminalı) çimentosunun eldesi üzerine yapılan çalışmaların başarılı sonuçlar vermesidir [20,21]. Yüksek sıcaklıklarda sinterlenen kalsiyum alüminatların maliyeti yüksek olduğu için düşük sıcaklıklarda pişirme koşulları araştırılmaktadır. Sinterleme yöntemiyle kalsiyum alüminat (CA) çimentolarının üretim prosesi  $CA_6$  eldesine benzerdir.

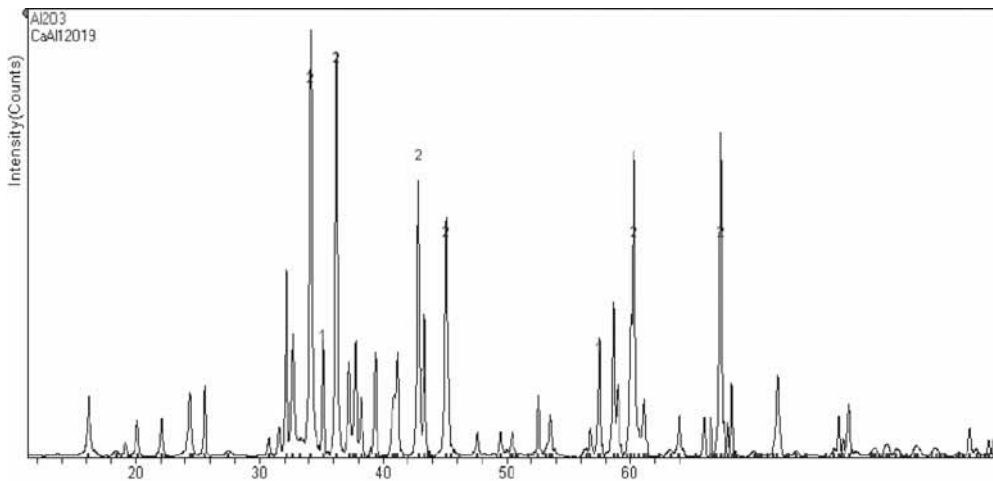
Örneklerin X ışınları difraksiyonu sonuçları Tablo 1 ve Şekil 2 ve 3'de verilmiştir. Alüminyum hidroksit ve kalsitin sinterlenerek elde edilen örneklerde  $CA_6$  fazı saptanmıştır.  $1550$  ve  $1650^\circ C$ 'de 3 saat sinterlenen örneklerde hibonit ( $CaAl_{12}O_{19}$ ), korund  $\alpha$ -(alfa)  $Al_2O_3$ , mayenit  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ , grossit  $CaAl_6O_7$  fazları belirlenmiştir.  $1650^\circ C$ '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.  $1650^\circ C$ 'de 7 saat sinter-

In processes for obtaining  $CA_6$  from  $\gamma$ -Alumina and marble powder, aluminum hydroxide produced in Seydişehir [Gypsite,  $Al(OH)_3$ ] was heat treated for 4 hours at  $425^\circ C$  in the kiln to produce  $\gamma$ -  $Al_2O_3$ . Marble powder ( $SiO_2$ : 0.24 %,  $Fe_2O_3$ : 0.02 %,  $CaO$ : 49.53 % and  $MgO$ :2.21, A.Z. 48 %) was calcinated for 4 hours at  $1000^\circ C$  in the same kiln. Mixes of 10 % calcinated marble powder and 90 %  $\gamma$ - $Al_2O_3$  by weight were prepared and were ground for 30 minutes for mixing and homogenization in an aluminum roller porcelain mill. The ground-homogenized mixture was shaped by dry pressing technique (40 MPa), was dried at room temperature for 1 day and subsequently sinterized for 2 hours at temperatures of  $1320, 1450, 1500, 1600^\circ C$ .

### 3. Discussion of Findings

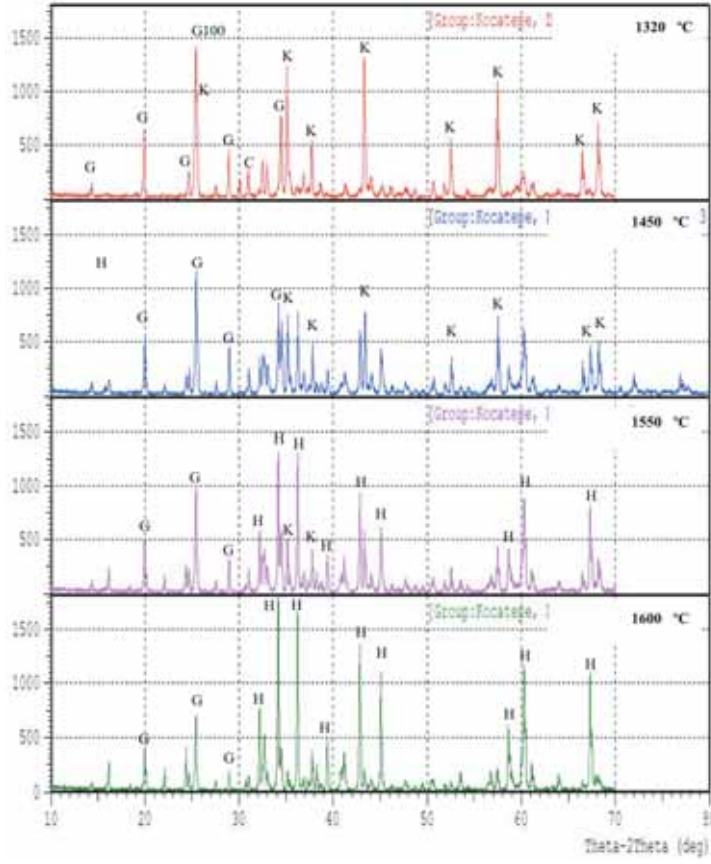
The reason for selection of aluminum hydroxide as  $Al_2O_3$  carrier in this process was that work done on derivatives of calcium aluminate cement used as binding in refractories has given good results [20,21]. As the cost of calcium aluminates sinterized at high temperatures is high, low temperature firing conditions are being investigated. The production process of calcium aluminate (CA) cements through sinterization is similar to  $CA_6$  production.

X-ray diffraction results of specimens are given in Table 1 and Figure 2 and 3.  $CA_6$  phase was identified in specimens obtained through sinterization of aluminum hydroxide and limestone. Hibonite ( $CaAl_{12}O_{19}$ ), corund ( $\alpha$ - $Al_2O_3$ ), mayenite ( $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ ), grossite ( $CaAl_6O_7$ ) phases were identified in specimens sinterized for 3 hours at  $1550$  and  $1650^\circ C$ . Hibonite ( $CaAl_{12}O_{19}$ ), corund ( $\alpha$ - $Al_2O_3$ ) and mayenite ( $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ ) phases were identified in specimens sinterized for 5 hours at  $1650^\circ C$ . Hibonite and corund



Şekil 2.  $1650^\circ C$ 'de 7 saat sinterlenen örneğin X-ışınları difraksiyonu analiz diyagramı  
(1:  $\alpha$ - $Al_2O_3$  korund, 2:  $CaAl_{12}O_{19}$ : hibonit fazları)

Figure 2. X-Ray diffraction analysis diagram of specimen sinterized for 7 hours at  $1650^\circ C$ .  
(1:  $\alpha$ - $Al_2O_3$  corund, 2:  $CaAl_{12}O_{19}$ : hibonite phases)



Şekil 3. Farklı sıcaklıklarda oluşan (G: Grossite CA<sub>2</sub>, K:Korund, C: CA; H:Hibonit) fazların X-Işınları difraksiyonu analiz diyagramı

Figure 3. X-Ray diffraction analysis diagram of (G: Grossite CA<sub>2</sub>, K:Corund, C: CA; H:Hibonite) phases formed at different temperatures

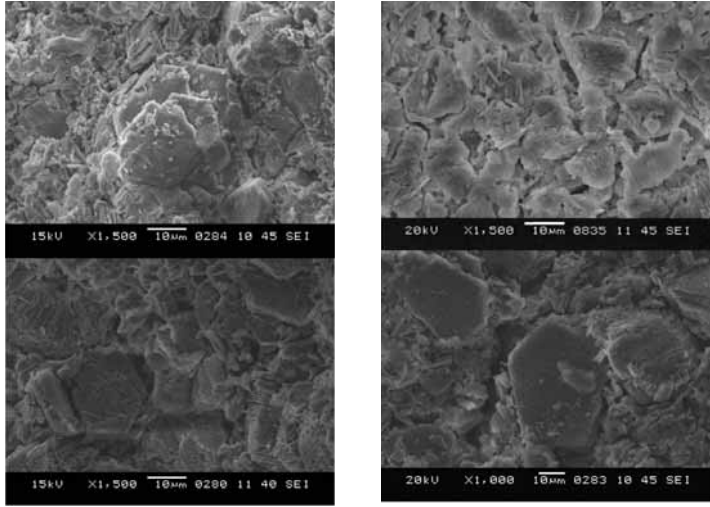
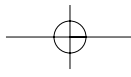
lenen örnekte hibonit ve korund fazları saptanmıştır. Ticari bonit malzemesinde bulunan hibonit, korund ve CA<sub>2</sub> fazlarından bu çalışmada CA<sub>2</sub> fazına rastlanılmamıştır.

$\gamma$ -alumina ve mermer tozu ile yapılan çalışmalarda X-Işını difraksiyonu analizlerine göre sıcaklık arttıkça hibonit fazına dönüşümün gerçekleştiği açıkça görülmektedir (Tablo 1). 1320°C de grossit CA<sub>2</sub>: CaAl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, CA: CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: CaAl<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ve korund fazları saptanmıştır. 1450°C'de oluşan CA fazları ortamda yeterli alumina var ise CA<sub>6</sub> fazına dönüşmeye başlamıştır. 1500°C'de sıcaklığın etkisiyle daha fazla hibonit fazı ortaya çıkmıştır. 1500°C'de bulunan korund fazları sıcaklık 1600°C'ye çıktığında tamamen hibonit fazına dönüşmüştür. Tüm sıcaklıklarda olduğu gibi ayrıca bu sıcaklıkta da grossit (CA<sub>2</sub>) fazı bulunmuştur. İkinci grup çalışmasında mayenit fazına rastlanılmamıştır. Bunun nedeni kalsine olan kalsitten oluşan CaO'nun çok reaktif oluşu ve aynı zamanda  $\gamma$ -aluminanın da reaktifliğinden dolayı direk CA fazı ortaya çıkmıştır. Her iki yöntemin örneklerinin XRD sonuçları karşılaştırıldığında hibonit fazın oluşumu açısından gipsitin ön ısıtma ile  $\gamma$ -aluminaya dönüştürülmesi avantaj getirmektedir. Ticari ürün (Bonite) yaklaşık % 90 CA<sub>6</sub> ile çok az miktarda korund ve CA<sub>2</sub> fazlarından oluşmaktadır [1,2] (Tablo 1).

Hibonit tanelerinin yüksek sıcaklıklardaki davranışında kristal boyutlarının da önemli rol oynadığı için örneklerin SEM fotoğrafları incelen-

phases were identified in the specimen sinterized for 7 hours at 1650°C. Out of the hibonite, corund and CA<sub>2</sub> phases found in the commercial bonite product, CA<sub>2</sub> phase was not detected in this process.

In processes carried out using  $\gamma$ -alumina and marble powder; it is clearly observed that according to X-ray diffraction analyses, as temperature rises, transformation into hibonite phase takes place. At 1320°C, grossite CA<sub>2</sub>: CaAl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, CA: CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: CaAl<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and corund phases take place. If there was adequate alumina in the medium, CA phases at 1450°C started to transform into CA<sub>6</sub> phase. At 1500°C; due to effect of temperature, more hibonite phases started to appear. Corund phases found at 1500°C totally transformed into the hibonite phase when the temperature rose to 1600°C. As it was the case for all temperatures, grossite CA<sub>2</sub> phase was identified at this temperature too. No magnetic phase was detected in the second group process. The reason for this was that CaO formed by calcinated calcite is highly reactive and since also  $\gamma$ -alumina is reactive, CA phase has appeared directly. Comparing XRD results of the specimens from the two techniques, transformation of gypsite into  $\gamma$ -alumina by preheating has an advantage in terms of formation of the hibonite phase. The commercial product (Bonite) is composed of approximately 90% CA<sub>6</sub> and very small quantities of corund and CA<sub>2</sub> phases [1,2] (Table 1).

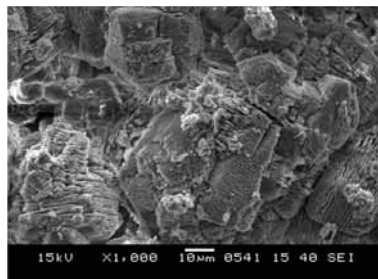
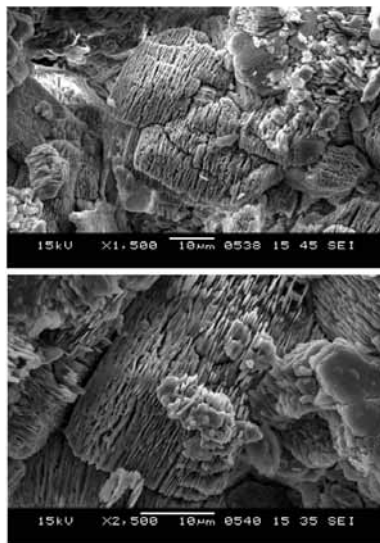


Şekil 4. Alüminyum hidroksit ve kalsitten elde edilen (yukarıdan aşağıya sırasıyla) 1550°C'de 3 saat , 1650°C'de 3, 5 ve 7 saatte sinterlenen örneklerin mikroyapısı

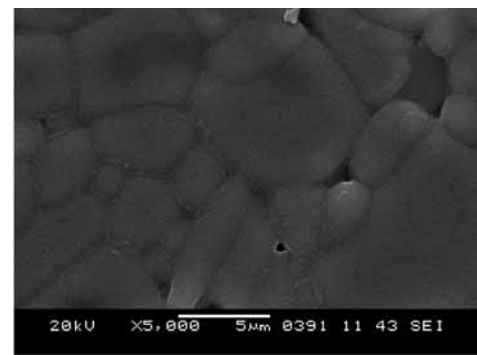
Figure 4. Microstructure of specimens derived from aluminum hydroxide and limestone (top to bottom) sinterized for 3 hours at 1550 °C; 3, 5 and 7 hours at 1650 °C.

miştir. Şekil 4'de plaka şeklinde heksagonal hibonit tanesinin 1550°C ve 3 saat sinterleme süresinde oluşmaya başladığı fakat düzensiz tanelerin çokluğu görülmüştür. 1650°C'de 3 saat sinterlenmiş örneklerde plaka şeklindeki hibonitlerin daha fazla oluşmaya başladığı dikkati çekmektedir. 1650°C 'de 5 saat sinterlenen örneklerde 10 µm boyutlarında hibonit tanelere daha az rastlanıldığı ve çoğunlukla daha iri yapıda olduğu gözlenmiştir. 1650°C'de 7 saat sinterlenen örneklerde ise 10 µm boyutlarında hibonit tanelerinin azaldığı, büyük çoğunlukta hibonitlerin tane boyutlarının yaklaşık 50-65 µm civarında olduğu gözlenmiştir. 10 µm boyutlarında hibonit tanelerin üretiminde tane büyümesinin engellemesi için sinterleme süresinin kısaltılması gerektiği sonucuna varılmıştır. Birinci grup çalışmalarında yer yer hibonitin lamel morfolojisi gözlenmiştir. Ticari ürün olan Bonitin mikro yapısında 10 µm boyutunda plaka şeklindeki yapı dikkati çekmektedir [1]. X ışınları difraksiyonu sonuçları da dikkate alındığında sinterleme sıcaklığının (yalnızca

Since crystal size plays an important role in the behavior of hibonite grain at high temperatures, SEM photographs of specimens were analyzed. Figure 4 shows that hexagonal hibonite grain in plate for started to form during 3 hours of sinterization at 1550 °C but irregular grains were large in quantity. It comes to attention that plate shaped hibonites started to form more in specimens sinterized for 3 hours at 1650 °C. It was observed that hibonite grains were less frequent in 10 µm sizes in specimens sinterized for 5 hours at 1650 °C with these grains being in larger size. In specimens sinterized for 7 hours at 1650 °C, it was observed that hibonite grains of 10 µm in size diminished and a large majority of hibonites were of grain sizes of approximately 50-65 µm. It was concluded that the sinterization period should be shortened to prevent enlargement of grains in production of hibonite grains at 10 µm size. Lamel morphology of hibonite was observed at places in the first group of process. Plate shaped structure



Şekil 5.  $\gamma$ -alumina ve mermer tozundan elde edilen (yukarıdan aşağıya sırasıyla) 1450, 1500 ve 1600 °C de elde edilen örneklerin mikro yapısı  
Figure 5. Microstructure of specimen derived from  $\gamma$ -alumina and marble powder (from top to bottom) at 1450, 1500 and 1600 °C



Şekil 6. Alüminyum hidroksit ve kalsitten elde edilen 1650°C'de 3 saatte sinterlenen örnekteki 1500°C'de termal dağlanan hibonit kristallerinin taramalı elektron mikroskopundaki fotoğrafı

Figure 6. Scan electron microscope photograph of hibonite crystals thermal fired at 1500 °C in specimens sinterized for 3 hours at 1650 °C derived from aluminum hydroxide and limestone

istenen hibonit, korund ve  $CA_2$  fazları) çok fazla düşürülemeyeceği düşünülmektedir. Fakat literatürde daha düşük sıcaklıklarda da hibonit fazının oluştuğu belirtilmektedir [6].

$\gamma$ -alumina ve mermer tozundan elde edilen  $CA_6$  örneklerinin mikro yapıları Şekil 5'de verilmiştir. Buradaki iç yapının alüminyumhidroksit ve kalsitten elde edilen örneklerden farklı olduğu gözlenmektedir. Hibonit tanelerinin kat kat ve pürüzlü yüzeylerden oluştuğu görülmüştür. Sinterleme süresinin kısa oluşu bu yapıya neden olabilir. EDS analizlerinde  $CaO/Al_2O_3$  oranının başlangıç materyali  $\gamma$ -alumina olan örneklerde yaklaşık 95/5, gipsitli örneklerde ise 88.5/6 olduğu dikkati çekmiştir. Oluşan fazların farklılığı da (XRD) bu miktarların farklı olmasından kaynaklanabilir. Şekil 6'da  $1650^\circ C$ 'de 3 saat sinterlenen örneğin parlak kesitte  $1500^\circ C$ 'de termal dağlama ile ortaya çıkan hibonit kristalleri görülmektedir. Hibonit kristallerinin küçük boyutta ( $\leq 10 \mu m$ ) olduğu dikkati çekmektedir.

#### 4. Sonuçlar ve Öneriler

Seydişehir alüminyum hidroksit/ $\gamma$ -alumina ve kalsit/mermer tozundan  $CA_6$ 'ın üretimi için farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmiştir. Sinterlenen örneklerin faz analizleri ve mikro yapıları incelenmiştir. Buna göre aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

1. X ışını difraksiyonu diyagramlarına göre  $1550^\circ C$ 'de sinterlenen örneklerde hibonit, grosit, korund ve mayenit fazları saptanmıştır.  $1550^\circ C$ ,  $1650^\circ C$  de 3 saat ve 5 saat sinterlenen örneklerde hibonit, korund ve grosit fazları tespit edilmiştir.  $1650^\circ C$ 'de 7 saat sinterlenen örnekte hibonit ve korund fazları saptanmıştır.
2. Örneklerin SEM fotoğrafları incelendiğinde  $1550^\circ C$  plaka şeklinde hegsegonal hibonit tanesini oluşmaya başladığı fakat düzensiz tanelerin çokluğu görülmüştür.  $1650^\circ C$ 'de 3 saatte sinterlenmiş örneklerde plaka şeklindeki hibonitlerin daha fazla oluşmaya başladığı dikkati çekmektedir.  $1650^\circ C$ 'de 5 saat sinterlenen örneklerde  $10 \mu m$  boyutlarında hibonit tanelere rastlanıldığı ve çoğunlukla daha iri yapıda olduğu gözlenmiştir.  $1650^\circ C$ 'de 7 saat sinterlenen örneklerde ise  $10 \mu m$  boyutlarında hibonit tanelerinin azaldığı, büyük çoğunlukta hibonitlerin tane boyutlarının yaklaşık  $50-65 \mu m$  civarında olduğu gözlenmiştir.
3. Alüminyum hidroksitin ısı ile  $\gamma$ -alüminaya dönüştürülerek mermer tozu ile elde edilen  $CA_6$  örneklerinde  $1500^\circ C$ 'de hibonit, grosit ve korund fazları ve  $1600^\circ C$ 'de hibonit ve grosit fazları elde edilmiştir. Bu tarz elde edilen örneklerin tane morfolojisi daha farklı olduğu gözlenmiştir.
4. İstenen  $10 \mu m$  boyutlarında hibonit tanelerin üretiminde tane büyümesinin engellemesi için sinterleme süresi kısaltılmalıdır.
5. X ışınları difraksiyonu sonuçları ve taramalı

draws attention in  $10 \mu m$  size in the microstructure of bonite which is the commercial product [1]. Considering the diffraction results of X-rays, it is believed that the sinterization temperature cannot be reduced too much (only desired hibonite, corund and  $CA_2$  phases). However, it is stated in literature that the hybonite phase has been formed in lower temperatures as well [6].

The microstructures of  $CA_6$  structures obtained from  $\gamma$ -alumina and marble powder are given in Figure 5. It is observed that the inner structure here is different from those of specimens obtained from those of specimens obtained from aluminum hydroxide and calcite. It is observed that hibonite grains comprise layered and rough surfaces. Short sinterization period may be the reason for this structure. It has drawn attention that attention in EDS analyses that  $CaO/Al_2O_3$  ratio is approximately 95/5 in specimens for which the starting material was  $\gamma$ -alumina and it is 88.5/6 in specimens with gypsite. The difference between formed phases (XRD) may also stem from the difference in these figures. Figure 6 shows hibonite crystals appearing through thermal firing at  $1500^\circ C$  of the specimen sinterized for 3 hours at  $1650^\circ C$  in its shiny section. It should be noted that hibonite crystals are of small size ( $\leq 10 \mu m$ ).

#### 4. Conclusions and Recommendations

Seydişehir aluminum hydroxide/ $\gamma$ -alumina and calcite/marble powder were sinterized at different temperatures and durations for production of  $CA_6$ . These analyses and phases and microstructures of sinterized specimens were analyzed. Accordingly, the following results were obtained:

1. From X-ray diffraction diagrams; hibonite, grossite, corund and mayenite phases were identified in specimens sinterized at  $1550^\circ C$ . Hibonite, corund and grossite phases were identified in specimens sinterized for 3 hours and 5 hours at  $1550^\circ C$ ,  $1650^\circ C$ . Hibonite and corund phases were identified in the specimens sinterized for 7 hours at  $1650^\circ C$ .
2. From analysis of SEM photographs of specimens; it was observed that at  $1550^\circ C$ , plate formed hexagonal hibonite grain started to form but number of irregular grains were high. It is noted that plate shaped hibonites grew in number in specimens sinterized for 3 hours at  $1650^\circ C$ . It is observed that  $10 \mu m$  hibonite grains were detected in specimens sinterized for 5 hours at  $1650^\circ C$ , mostly in larger size. It is observed that in specimens sinterized for 7 hours at  $1650^\circ C$ , the quantity of  $10 \mu m$  hibonite grains diminished and the grain size of most hibonites was approximately  $50-65 \mu m$ .
3. In  $CA_6$  specimens obtained by marble pow-

elektron mikrosbu sonuçları dikkate alındığında sinterleme sıcaklığı düşürülemez. Daha kısa sinterleme süresinde hibonit fazının oluşumu için devam edecek çalışmalarda hem kalsitin hem de alüminyum hidroksitin/reaktif alüminanın daha ince boyutlarda kullanılması gerekmektedir.

6. Elde edilen örmeklerin fiziksel ve mekaniksel özelliklerini belirleme ile cüruf korozyonuna karşı dayanımı araştırmaları devam etmektedir.

7. CA<sub>6</sub>'nın yurtdışındaki uygulamalardaki üstün performanslarından dolayı Türkiye'de de demir-çelik, çimento, petro-kimya, alüminyum-demir dışı metaller ve kimya sektörlerinde kullanılabilecek potansiyele sahiptir.

*Teşekkür: Bu çalışma, TÜBİTAK-MAG 105M064 nolu araştırma projesinin bir bölümünü içermektedir. Yazarlar, projeye finansal destek sağlayan TÜBİTAK'a teşekkür ederler.*

der transforming aluminum hydroxide into γ-alumina by thermal process; hibonite, grossite and corund phases were obtained at 1500 °C and hibonite and grossite phases at 1600 °C. It was observed that the grain morphology obtained by this method was different.

4. Sinterization period must be shortened to prevent enlargement of grain size in production of the desired 10 μm hibonite grains.

5. Sinterization temperature may not be dropped considering the results of X-ray diffraction and scan electron microscope. Both calcite and also aluminum hydroxide/reactive alumina must be used in smaller sizes in studies to be continued for formation of hibonite phase in shorter sinterization periods.

6. Research is in progress on identifying the physical and mechanical properties and slag corrosion resistance of derived specimens.

7. CA<sub>6</sub> has the potential to be used in iron-steel, cement, petrochemical, aluminum-non-ferrous metals and chemical industries in Turkey as well due to its superior performance in international applications.

*Thanks: This study contains part of TÜBİTAK-MAG 105M064 research project. Authors thank TÜBİTAK which provided financial support to the project.*

#### Kaynaklar / Bibliography

- [1] A. Buhr, G. Büchel, J. M.Aroni, R. P. Raymand, "BONITE-A New Raw Material Alternative For Refractory Innovations", Stahl und Eisen, 205-209, October 2004.
- [2] G. Büchel, A. Buhr, Alkali- and CO-resistance of dense calcium hexaluminate, Stahl und Eisen, 208, 214, October 2004
- [3] D. Van Garsel, V. Gnauck, G. Kriechbaum, I. Stinnessen, T.G. Swansinger, G. Routschka, New Insulating Raw Material for High Temperatur Application, 41. Int. Coll. On Refractories, Aachen,122-128, 1998
- [4] R. Kockegey-Lorenz, A. Buhr, R.P. Racher, Industrial application experiences with microporous Calcium Hexaluminate Insulating materials SLA-92, 48. Int. Coll. on Refractories, 66-71, Aachen, 2005
- [5] D. Van Garsel, A. Buhr, V. Gnauck, G. Kriechbaum, G. Routschka, Long Term HighTemperature Stability of Microporous Calcium Hexaluminate based Insulating Material, UNITECR'99 Berlin, Germany, 181-186.1999
- [6] J. Dominguez, C; J. Chevalier, R. Torrecillas, G. Fantozzi, Microstructure Development in Calcium hexaluminate", Journal of the European Ceramic Society 21,381-387, 2001
- [7] Utsunomiya, A.; Tanaka, K; Morikawa, H.; Marumo, F.; and Korima, H.; "Structure Refinement of Ca0.6Al2O3", J. Solid State Chem., 1988,75, 197-200
- [8] Criado, E.; De Anza. S.; "Calcium hexaluminate as Refractory Metarial", Proc.UNITCR'91, Aachen, Germany, 403-407
- [9] Nagaoka, T.; Kanzaki, S. And Yamaoka, Y.; "Mechanical Properties of Hot-pressed Calcium hexaluminate Ceramics." J. Mat. Science Lett., 1990, 9, 219-221.
- [10] An. L.; Chan, H. M. And Soni, K. K. ; "Control of Calcium hexaluminate Composites." J. Mat. Science, 1996, 31, 3223-3229
- [11] T. D. Wit, W. Lorenz, D. Pörzgen, A. Buhr, Innonative ceramic fiber free steel ladle preheaters at CORUS Steel-works IJmuiden, Proc. 44 Int. Coll. On refractories, Aachen, Germany, 108-112, 2001
- [12] C. Dominguez, J. Chevalier, R. Torrecillas, L. G. and G. Fantozzi, Thermomechanical properties and fracture mechanisms of calcium hexaluminate , J. European Ceramic Society, Volume 21, Issue 7, July 2001, Pages 907-917
- [13] M. Daraktchiev , R. Schaller , C. Dominguez , J. Chevalier and G. Fantozzi High temperature mechanical spectroscopy and creep of calcium hexaluminate, Materials Science and Engineering A, Volume 370, Issues 1-2, 15 April 2004, Pages 199-203
- [14] A. J. Sánchez-Herencia, R. Moreno and C. Baudin, Fracture behaviour of alumina-calcium hexaluminate composites obtained by colloidal processing, J. European Ceramic Society, Volume 20, Issues 14-15, December 2000, Pages 2575-2583
- [15] D. Asmi, I. M. Low, S. Kennedy and R. A. Day, Characteristics of a layered and graded alumina/calcium-hexaluminate composite, Materials Letters, Volume 40, Issue2, July1999, Pages96-102
- [16] C. Dominguez and R. Torrecillas, Influence of Fe<sup>3+</sup> on sintering and microstructural evolution of reaction sintered calcium hexaluminate, J. European Ceramic Society, Volume 18, Issue 9, 1998, Pages 1373-1379
- [17] E. Criado, J. S. Moya and S. De Aza, Alkalines vapour attack on a high alumina refractory, Ceramics International, Volume 7, Issue 1, 3 January 1981, Pages 19-21
- [18] P. Bartha, J. Södje, Degradation of Refractories in Cement Rotary Kilns Fired with Wate Fuels, CN Refractories, Special Issues, Vol. 5, 2001, p.62-71
- [19] H. Wirsing, H.J. Klischat, Wear Resistant Lining Concepts in Cement Kilns using Alternative Fuels, Stahl Eisen Special November, 2003, 52-56
- [20] A. Altun, "Investigations in the development of high alumina cements from Turkish (Seydişehir-Konya) Bauxite", Stahl und Eisen Special, 167-168, October 2002
- [21] T. Cicek, A. Altun, I. Cocen, "Investigation into utilization of bayer- Al(OH)3 in production of calcium aluminate cements", Key Engineering Materials Vols. 264-268, pp. 2157-2160, 2004