

## Kumaş ve Ferrokrom Elektrofiltre Tozlarından Forsterit-Diopsit Kompoziti Üretimi

M. Türkdönmez., C.B. Emrullahoğlu & Ö.F. Emrullahoğlu

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyon

**ÖZET:** Bu çalışmada, KUMAŞ A.Ş. ve Antalya Eti Elektrometalurji A.Ş. Ferrokrom elektrofiltre tozlarından reaksiyon sinterlemesi yolu ile forsterit ve diopsit üretimi hedeflenmiştir. Deneysel çalışmalar üç aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada ağırlıkça % 56.5 Kumaş (MgO) ve % 43.5 ferrokrom baca tozu (silikafim) bilyalı değirmende karıştırılmış ve kuru presleme tekniği ile kalıpta şekillendirmiştir, İkinci aşamada kurutulmuş numuneler dört farklı sıcaklıkta (1000, 1100, 1200 ve 1300 °C) 'de 2 saat süre ile sinterlenmiştir, Üçüncü aşamada da sinterlenmiş numunelere pişme küçülmesi, ateş kaybı, su emme ve basma dayanımı testleri ve XRD analizleri uygulanmıştır. Sonuç olarak diopsit oluşmuş fakat forsterit oluşumu için sinterleme sıcaklığı yeterli olmamıştır.

**ABSTRACT:** In this study It was aimed to production of forsterite and diopside composite by reaction sintering using Kumaş A.Ş. and Antalya Eti Electrometallurgy A.Ş. Ferrochrome electrofilter powders. Experimental studies essentially consist of three steps. In the first step, Kumaş (56.5 w/w %) and Ferrochrome (43.5 w/w %) electrofilter powders was mixed in a ball mill for homogenization and shaped in a mould using uniaxial press. In the second step, shaped samples were sintered for two hours at four different temperatures (1000, 1100, 1200 and 1300 °C). In the third step, firing shrinkage, water absorption and tree point bending strength tests and XRD analysis were applied to the sintered samples. At the end of the research, diopside phase formed but 1300 °C sintering temperature wasn't enough for forsterite phase formation.

### 1. GİRİŞ

Forsterit  $2MgO \cdot SiO_2$  kimyasal formülüne sahiptir. Forsterit refrakterler, birçok sanayide fırın örgü malzemesi olarak kullanılır. Refrakter endüstrisinde doğal saf forsterit bulmak güç olup forsteritce zengin olivinlerden elde edilirler. Genel olarak forsteritte MgO miktarının % 42 'nin üzerinde, toplam  $Fe_2O_3$  miktarının ise % 7-8 'den fazla olmaması istenir. Ayrıca  $SiO_2$  miktarının % 41-46 arasında bulunması, diğer metal oksitlerin % 3 'den az olması tercih edilmektedir (Hocaoğlu, 1995).

Pekişmiş forsterit çamuru elde etmede serpantin ( $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ) ve dolomit ( $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ ) sisteminden yararlanılabileceği belirtilmiştir. Bu sistemde dar bir aralıkta 1580 °C 'nin altında

refrakter olmayan fakat son derece iyi elektrik yalıtımı özelliği gösteren forsterit oluşmaktadır. Serpantin tek başına ısıtıldığında 1559 °C 'de % 65.5 forsterit, % 39.5 silikat yapılu cüruf oluşur.(Arcasoy 1983). Olivin hammaddesiyle bilinen forsterit pişmiş tuğla prosesine uygun olarak üretilir..

Diopsit (kalsiyum magnezyum silikat -  $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ )  $MgCaSi_2O_6$  teorik formülüne sahiptir. Özgül ağırlığı  $3.28 \text{ gr/cm}^3$  'dür. Kristal sistemi monoklinik, kristal yapısı : çoğunlukla kısa prizmatik kristalli, lamelli, masif veya taneseli sertliği : 5.5 - 6.5, renk ve şeffaflık : renksiz, beyaz, gri, donuk yeşil, koyu yeşilimsi, siyah, sarımsı, nadiren mavi, çizgi rengi : beyaz, grimsi, parlaklığı camsı bulunuşu : kalsiyumca zengin, metamorfik

kayalarda, bazik ve ultra bazik kayalarda, nadiren meteoritlerde ve skarn zonlarında bulunabilir.

Düşük demir içeren diopsitlerin beyaz pişen seramik bünyeler, sırlar, camlar ve kaynak çubuklarının kaplanmasında kullanım olanakları vardır. Tipik bileşimi % 50.90 SiO<sub>2</sub>, % 5.2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, % 2.6 CaO, % 7 MgO ve % 7 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 'dür. (Ceramic Industry. 2003)

Antalya Ferrokrom tesislerinde yüksek oranda SiO<sub>2</sub> içeren ve Kütahya Manyezit A.Ş.tesislerinde de yüksek oranda MgO içeren elektrofiltre tozları çıkmaktadır. Bu tozlar çok ince taneli olup henüz hiçbir yerde kullanılmamakta, stoklanması da sorun olmaktadır. Bu atıkların ucuz hammadde kaynağı olarak değerlendirilmesi hem yukarıda açıklanan sorunların giderilmesi ve hem de ekonomiye kazandırılması açısından önemlidir Bu çalışmada elektrofiltre tozlarından sadece forsterit üretimi hedeflenmiş fakat özellikle Kumaş elektrofiltre tozunda yüksek oranda CaO bulunması nedeni ile sinterleme sonucunda diopsit fazı da oluşmaktadır.

## 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 2.1. Deney Programı

Ağırlıkça % 56.5 Kumaş Magnezit A.Ş ve % 43.5 Etibank Antalya Ferrokrom elektrofiltre tozları karıştırıldıktan sonra nemlendirilerek kuru presleme tekniği ile şekillendirilmiştir. Kurutulan numuneler 100 °C artan sıcaklıklarda 1000-1300 °C aralığında 2 saat süre ile sinterlenmiştir. Daha sonra sinterlenmiş numunelere su emme, basma dayanımı ve XRD testleri uygulanmıştır.

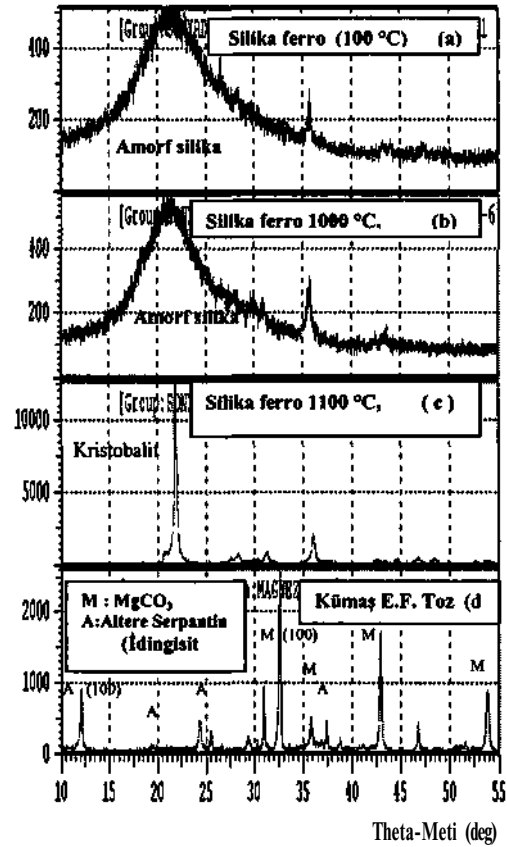
### 2.2. Çalışmada Kullanılan Malzemeler

**Ferrokrom Elektrofiltre Tozu** : Elektrofiltre tozu Etibank Antalya 'da Ferrokrom Üretim Tesisinden alınmıştır. Elektrofiltre tozunun kimyasal analizi çizelge 1 'de XRD analizi de şekil 1 de verilmiştir.

**Kumaş Elektrofiltre Tozu** : Elektrofiltre tozu Kütahya 'da faaliyet gösteren Kumaş Manyezit A.Ş. 'den alınmıştır. Elektrofiltre tozunun kimyasal analizi çizelge 1 'de XRD analizi de şekil '1 de verilmiştir.

Çizelge 1. Kumaş ve Ferrokrom elektrofiltre tozlarının kimyasal analizleri

Bileşenler %	Kumaş EFT	Ferrokrom EFT
SiO <sub>2</sub>	11.58	84.90
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.18	2-5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.52	1-2.5
CaO	8.68	1-2
MgO	40.23	4-8
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	1-4
C	-	1-1.5
S	-	0.5-1.3
Kızdırma Kaybı	34.81	1.35
Toplam	100.00	



Şekil 1. 100 °C 'de (a), 1000 °C 'de (b) ve 1100 °C 'de ısıtılmış Ferrokrom elektrofiltre tozu ile Kumaş elektrofiltre tozunun (d) XRD analizleri

### 2.3. Deneysel Numunelerin Hazırlanması

#### 2.3.1. Karışım Hazırlama ve Şekillendirme

Ağırlıkça % 56.5 Kumaş ve % 43.5 Ferrokrom elektrofiltre tozları homojenleştirme amacı ile bilyah değirmende karıştırılmış ve kuru presleme tekniği ile metal kalıpta şekillendirilmiştir.

#### 2.3.2. Kurutma ve Sinterleme İşlemi

Etüvde kurutulan numuneler 1000, 1100, 1200 ve 1300 °C sıcaklıklarda elektrikle ısıtılan fırında belirtilen sürelerde 2 saat süre ile sinterlenmiştir.

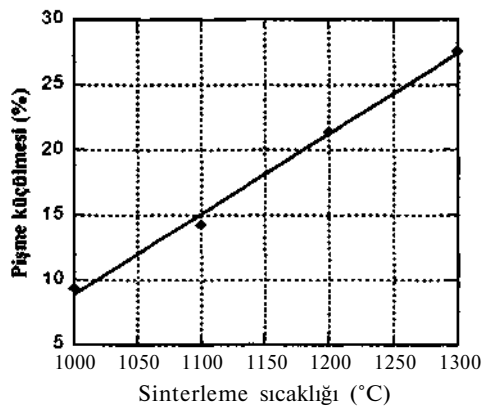
#### 2.3.3. Numunelere Uygulanan Testler

İlgili standartlarda belirtildiği şekilde sinterlenen numunelerin pişme küçülmeleri, su emme %'leri, üç nokta eğme dayanımları ölçülmüş ve XRD analizleri yapılmıştır.

## 3. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ

### 3.1. Pişme Küçülmesi Sonuçları

Pişme küçülmesi değerlerinin sinterleme sıcaklığı ile değişimi sonuçları çizelge 2 ve şekil 2 'de sunulmuştur.



Şekil 2. Pişme küçülme değerlerinin sinterleme sıcaklığı ile değişimi

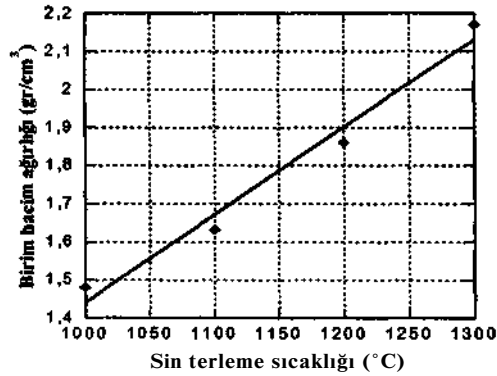
Çizelge 2. Pişme küçülme %'lerinin sinterleme sıcaklığı ile değişimi

Sinter. Sic. (°C)	1000	1100	1200	1300
Pişme küçül. (%)	9.32	14.25	21.35	27.53

Şekil 2. ve çizelge 2 'deki sonuçlarda görüldüğü gibi sinterleme sıcaklığı arttıkça pişme küçülmesinin de arttığı görülmektedir. Pişme küçülmenin artması beklenen bir olaydır. Sinterleme sıcaklığı arttıkça katı hal reaksiyonları ve varsa sıvı faz yüzdesi artabilir, bu nedenle de gözenek miktarı azalacağından numuneler küçülür.

### 3.2. Birim Hacim Ağırlığı (Bulk Yoğunluk)

Birim hacim ağırlığı değerlerinin sinterleme sıcaklığı ile değişimi sonuçları şekil 3 ve çizelge 3 'de sunulmuştur.



Şekil 3 Birim hacim ağırlığı değerlerinin sinterleme sıcaklığı ile değişimi

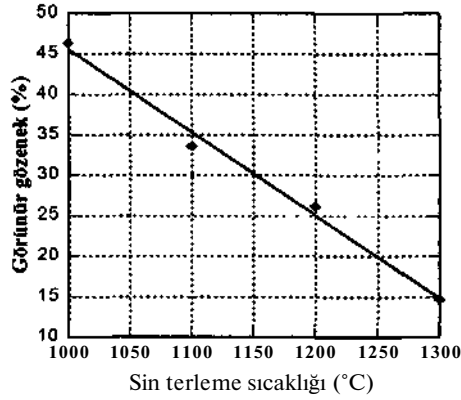
Çizelge 3. Birim hacim ağırlığı değerlerinin sinterleme sıcaklığı ile değişimi

Sinter. Sic. (°C)	1000	1100	1200	1300
B.H.A. (gr/cm³)	1.48	1.63	1.86	2.17

Şekil 3 ve çizelge 3 'de verilen sonuçlarda görüldüğü gibi sinterleme sıcaklığı arttıkça birim hacim ağırlık değerlerinde artış görülmektedir. Sinterleme sıcaklığı arttıkça toplam gözenek miktarında azalma meydana geldiğinden bunun sonucu olarak da birim hacim ağırlığı artar.

### 3.3 Görünür Gözeneklilik

Görünür gözenek % Merinin sinterleme sıcaklığı ile değişimi şekil 4 ve çizelge 4 'de sunulmuştur.



Şekil 4. Görünür gözenek %'inin sinterleme sıcaklığı ile değişimi

Çizelge 4. Görünür gözenek %'lerinin sinterleme sıcaklığı ile değişimi

Sinter. Sic. °C	1000	1100	1200	1300
B H.Ağır gr/cm <sup>3</sup>	46.34	33.53	26.15	14.60

Şekil 4 ve çizelge 4 'de, verilen sonuçlarda görüldüğü gibi sinterleme sıcaklığı arttıkça görünür gözenek %'sinde azalma meydana gelmiştir.

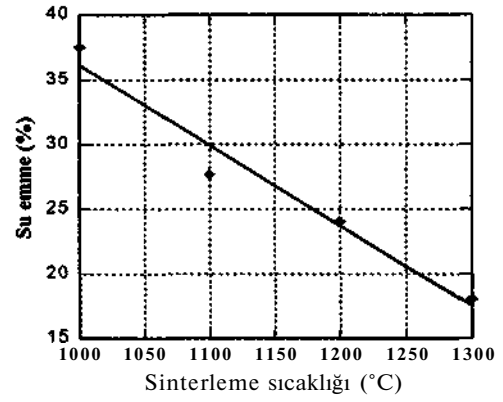
### 3.4 Su Emme

Su emme %'lerinin sinterleme sıcaklığı ile değişimi sonuçları şekil 5 ve çizelge 5 'de sunulmuştur.

Çizelge 5. Su emme %'lerinin sinterleme sıcaklığı ile değişimi

Sinter. Sic. (°C)	1000	1100	1200	1300
Su emme (%)	37.51	27.66	24.03	17.97

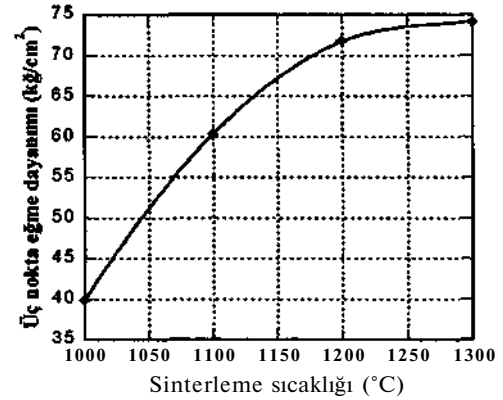
Çizelge 5 ve şekil 5 'de görüldüğü gibi sinterleme sıcaklığı arttıkça su emme yüzdelerinde azalma meydana gelmektedir. Sinterleme sıcaklığı arttıkça gözenek miktarı azaldığı için numunelerin su emme %'leri de azalmaktadır



Şekil 5 Su emme %'lerinin sinterleme sıcaklığı ile değişimi

### 3.5 Üç Nokta Eğme Dayanımı

Üç noktada eğme dayanımı değerlerinin sinterleme sıcaklığı ile değişimi şekil 6 ve çizelge 6 'da sunulmuştur.



Şekil 6. Üç nokta eğme dayanım değerlerinin sinterleme sıcaklığı ile değişimi

Çizelge 6. Üç nokta eğme dayanım değerlerinin sinterleme sıcaklığı ile değişimi

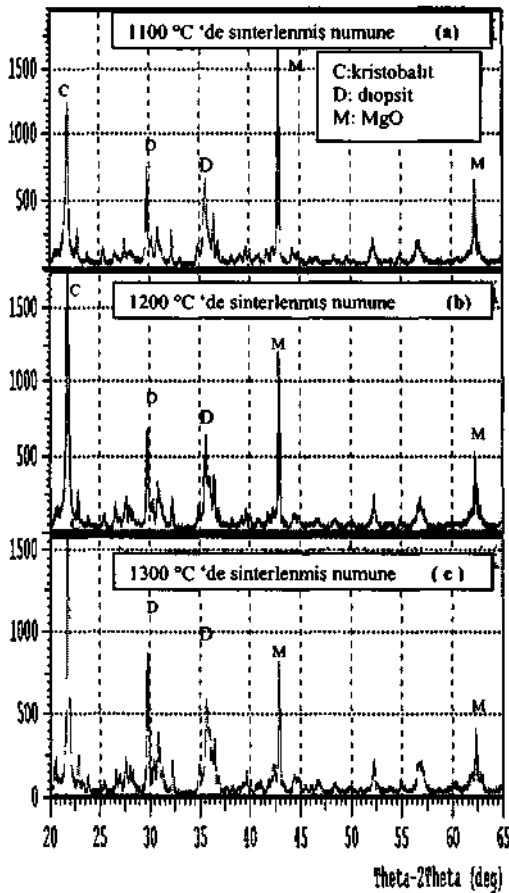
Sinter. Sic. °C	1000	1100	1200	1300
Ü.N.E.D. kg/cm <sup>2</sup>	39.80	60.30	71.80	74.10

Şekil 6 ve çizelge 6 'da görüldüğü gibi sinterleme sıcaklığı arttıkça numunelerin üç nokta eğme

dayanımlarının da arttığı görülmektedir. Numunelerde pekişme arttıkça buna paralel olarak dayanımları da artmaktadır.

### 3.6. XRD Patenlerinin İncelenmesi

1100 °C, 1200 °C ve 1300 °C 'de sinterlenmiş numunelerin XRD patenleri şekil 7 'de verilmiştir.



Şekil 7. (a)1100 °C , b) 1200 °C, c)1300 °C 'de sinterlenmiş numunelerin XRD patenleri.

Şekil 7 'de verilen XRD patenleri incelendiğinde her üç sinterleme sıcaklığında da diopsit, magnezya ve kristobalit fazları görülmektedir. Bu sıcaklıklarda forsterit oluşumu gerçekleşmemiştir. Sinterleme sıcaklığı yükseldikçe kristobalit ve

Diopsit piklerinin boylarında artma, magnezya pikinin boyunda ise azalma olmuştur. Magnezya pikinin boyunda azalma olurken diopsit pikinin boyunda meydana gelen artış nedeni ortamdaki serbest magnezyanın diopsit dışındaki Ca ve silisli bileşiklerle reaksiyona girerek daha fazla diopsit oluşmasıdır.

### 4. SONUÇLAR

Sinterleme sıcaklığı arttıkça;

- Pişme küçülmesi % 9.32 'den % 27.53'e yükselmiş,
- Birim hacim ağırlık değerleri 1.48 den 2.17 gr/cm<sup>3</sup> 'e yükselmiş,
- Görünür porozite % 46.34 'den % 14.6 'ya düşmüş,
- Üç nokta eğme dayanımı 39.8 'den 74.1 kğ/cm<sup>2</sup> 'ye yükselmiştir.

Sinterlenmiş ürünlerin XRD patenleri incelendiğinde ise;

- Her üç sinterleme sıcaklığında da diopsit, magnezya ve kristobalit fazlarının oluştuğu fakat bu sıcaklıkların forsterit fazı oluşumu için yeterli olmadığı,
- Sinterleme sıcaklığı yükseldikçe kristobalit ve diopsit piklerinin boylarında artma, magnezya pikinin boyunda ise azalma olduğu.
- Magnezya pikinin boyunda azalma olurken diopsit pikinin boyunda meydana gelen artış nedeninin ortamdaki serbest magnezyanın diopsit dışındaki Ca ve silisli bileşiklerle reaksiyona girerek daha fazla diopsit oluşmasından kaynaklandığı söylenebilir.

Sinterleme sıcaklığının 1300 °C 'nin üzerine çıkarılması durumunda forsterit fazının oluşabileceği tahmin edilmektedir.

Bu çalışmada kullanılan reçeteye göre hazırlanmış, kuru presleme ve enjeksiyon kalıplama tekniği ile şekillendirilmiş, 1400, 1450 ve 1500°C 'de sinterlenmiş numunelerin karakterizasyon çalışmaları sürmektedir.

**KAYNAKLAR**

Arcasoy A. (1983) *Seramik Teknolojisi Ders Kitabı Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Seramik Anasanat Dalı Yayınları No 1 istanbul, Sayfa 155-156*

Ceramic Industry (2003) Materials Handbook. Special Section, Brick and Clay Record.p. 57

Hocaoğlu K. (1995) *"Refrakter Malzemeler Teknolojisi ve Uygulamaları "*Türkiye Çimento ve Toprak Sanayi T.A.Ş. Genel Müdürlüğü, Çimento, Beton Araştırma ve Eğitim Enstitüsü Başkanlığı yayını, Ankara, sayfa; 39-46