



## Çelik Üretiminde Ortaya Çıkan Atık Demir Oksit'in Aventurin Sırlarında Yeniden Kullanımı

### The Reuse of Spent Iron Oxide of Steelmaking into the Aventurine Glazes

Aslı Çakır Arianpour<sup>1\*</sup> , Farzin Arianpour<sup>1,2</sup> 

<sup>1</sup>Kastamonu Üniversitesi, Güzel Sanatlar ve Tasarım Fakültesi, Seramik ve Cam Bölümü, 37100, Kastamonu, TÜRKİYE

<sup>2</sup>Kastamonu Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı, 37100, Kastamonu, TÜRKİYE

Başyuru/Received: 10/06/2023

Kabul / Accepted: 22/09/2023

Çevrimiçi Basım / Published Online: 31/12/2023

Son Versiyon/Final Version: 31/12/2023

#### Öz

Endüstriyel atık malzemelerin seramik ürünlerde geri dönüştürülmesi/yeniden kullanılması, ekonomik ve çevresel etkileri nedeniyle son yıllarda trend olan bir araştırma konusu olmuştur. Metalurjik yan ürünler, seramik ve cam endüstrisinde araştırılan yaygın atık malzemelerdendir. Bu çalışmada, demir çelik üretimi sırasında ortaya çıkan atık demir oksit tozu seçilmiş ve aventurin sırlarda alternatif bir hammadde olarak araştırılmıştır. Seçilen atık demir oksit malzemesi, metal parçaları ve büyük aglomeratları temizlemek ve homojen bir toz elde etmek için başlangıç olarak fiziksel işlemlerden geçirilmiştir. Elde edilen ADO tozu daha sonra XRF, XRD ve DTA/TG teknikleriyle karakterize edilerek kimyasal bileşimi, kristal fazları ve termal davranışı araştırılmıştır. ADO tozunun karakterizasyonu sonucunda %95'ten fazla Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve ana fazının hematit fazı olduğu tespit edilmiştir. İkinci adımda, ADO'nun aventurine sırlarda etkisini tespit etmek için sır reçetelerine ağırlıkça %10-30 eklenerek üretilen sırların fiziksel, faz ve mikroyapısal özellikleri araştırılmıştır. Sırlar yaş öğütme ile hazırlandıktan sonra 980°C'de bisküvi pişirimi gerçekleştirilmiş seramik plakaların yüzeylerine akitma yöntemiyle uygulanmış ve 1100 °C'de 30 dak sinterlenmiştir. Yüzeylerin görsel olarak incelenmesi sonucunda, üretilen aventurin sırların homojen oluşum sergilediği, çatlaklar veya reaksiyona girmemiş bölgeler gibi sır hatalarının olmadığı görülmüştür. Üretilen aventurin sırlarında anortit, lityum alüminyum silikat, kuvars, kristobalit, lityum demir çinko oksit, lityum demir oksit, hematit kristallerinin olduğu tespit edilmiştir.

#### Anahtar Kelimeler

*"Aventurin, seramik sır, demir oksit, atıkların yeniden kullanımı, karakterizasyon"*

#### Abstract

Recycling/reusing industrial waste materials in ceramic products has been a trending research topic in recent decades due to its economic and environmental impacts. The metallurgical by-products are common waste materials that are investigated in the production of ceramics, glasses, and glazes. In this research, a spent iron oxide powder obtained from iron and steel production is selected and investigated as an alternative material for forming aventurine glazes. The selected waste iron oxide material ADO was previously physically processed to remove metal pieces and large agglomerate to obtain a uniform homogenous powder. The ADO powder was then characterized by XRF, XRD, and DTA/TG techniques to investigate the chemical composition, phase structure, and thermal behavior. The characterization of ADO powder revealed that it contains more than 95 wt% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with a significant constitutional phase of hematite. In the second step, the effect of ADO was investigated on the physical, phase, and microstructural properties of aventurine glazes by adding 10-30 wt% in the recipes. The glazes were prepared by wet milling and applied on the surfaces of 980°C pre-fired ceramic plates. And then fired at 1100 °C for 30 min. As a result of the visual examination of the surfaces, it was observed that the produced aventurine glazes exhibited a homogeneous formation and there were no glaze defects such as cracks or unreacted areas. Anorthite, lithium aluminum silicate, quartz, cristobalite, lithium iron zinc oxide, lithium iron oxide and hematite crystals were found in the produced aventurine glazes.

#### Key Words

*"Aventurine, ceramic glaze, iron oxide, waste reusing, characterization"*

## 1. Giriş

Aventurin sırlarının adı, parlıtlı bir etki veren çok ince kalıntılara sahip bir kuvars formu olan doğal mineral aventurinden gelir. Bu dekoratif sırlar, kullanılan oksitlerin (krom, demir, vb.) doğasına bağlı olarak farklı renklere (yeşil, turuncu, kahverengi, ve sarı) sahiptir. Bu grubun ana temsilcisi demir-aventurini sırlardır ve camsı matris içinde dağılmış ince hematit ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) kristallerinden oluşur (Dvornichenko ve Matsenko, 2000).

Aventurin sırlarında demir oksit içeriği % 10-30 arasında değişmekte ve renkleri demir oksit içeriğine bağlı olarak açık ile koyu kırmızımsı kahverengi arasında değişmektedir. Aventurin sırların dekoratif etkisi, sır tabakasının içinde ortaya çıkan ve güçlü bir parlaklık kazandıran altıgen hematit kristallerinin oranı ve büyüklüğünden etkilenir (Gozalbo ve diğerleri, 2006).

Aventürin sırlardaki hematit kristalleşmesi, ergime sırasında aşırı doygun Fe<sup>+3</sup> katyonlarının, soğuma sırasında hematit kristallerine ayrılmasıyla oluşur (Gozalbo ve diğerleri, 2006). Hematit kristallerinin oluşum mekanizması, camsı matrisin  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile doygunluğuna dayanır ve eriyiğin oksit bileşiminden (cam oluşturan oksitler ve bazik oksitler arasındaki oran) ve özellikle hematit oranını ve gelişen kristallerin büyüklüğünü belirleyen eriyiğin viskozitesinden etkilenir (Lazău, Borcănescu, Păcurariu ve Vancea, 2013).

Bu kristalleşme mekanizması, eriyikteki oksit bileşiminden (asidik oksitler ve bazik oksitler arasındaki oran) ve özellikle hematit oranını ve gelişen kristallerin boyutunu belirleyen eriyik viskozitesinden kuvvetli bir şekilde etkilenir (Gozalbo ve diğerleri, 2006). Bu sırları elde etmek için kullanılan termal döngü genellikle iki aşamadan oluşur: ilk aşama metalik oksidin eriyik içinde çözünmesi, bunu takiben ikinci aşama ise laminar kristallerin oluşmasına izin veren yavaş kontrollü soğutma veya kristalin büyüme hızının yüksek olduğu daha düşük bir sıcaklıkta belirli bir bekleme süresidir (Gozalbo ve diğerleri, 2006).

Pişirme rejiminde, sır erime sıcaklığından gerekli sıcaklık seviyelerine yavaşça soğutulur. Kristaller kontrollü çekirdeklenme ve büyüme süreçleri sırasında üretilir. Sırın soğutma sırasında uygulanan ısı işlem, hematitin kristalleşme derecesini (kristallerin şekli ve boyutu) ve dolayısıyla elde edilen sırın dekoratif etkisini güçlü bir şekilde etkiler (Păcurariu, Lazău ve Lazău, 2011).

Ülkemizde hızlı bir gelişim gösteren seramik sektörü gerek yerel gerekse yurt dışından pek çok hammadde kullanılmaktadır. Saflığı yüksek hammaddelerin her geçen gün rezervlerinin azalıyor olması alternatif malzeme arayışlarını da beraberinde getirmektedir. Ayrıca yaşanan çevrenin korunması hususunda gelişen bilincinde etkisiyle artık çeşitli endüstri dallarının atık malzeme olarak adlandırılan yan ürünlerinin değerlendirme imkânlarının araştırılması zorunluluğu da ortaya çıkmaktadır (Karasu, Çaki ve Yeşilbaş, 2000).

Gün geçtikçe daralan rezervler nedeniyle seramik endüstrisinde yüksek kaliteli hammaddelerin temini ve dolayısıyla kullanımı giderek zorlaşmaktadır veya kalitesiz hammaddeler kullanılmaktadır. Kalitesiz hammadde kullanımı yerine, üretim sonucunda elde edilen atık malzemeleri ya da diğer endüstri kollarından gelen ikincil hammadde olarak adlandırılan hammaddelerin yeniden kullanılabilirliği yeni yöntemlerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar durmadan artmaktadır (Kaya ve Turan, 2004).

Seramik sırlarında kullanılan hammaddeler yüksek maliyetli teknolojik işlemlerden geçirilerek hazırlanmakta ve genel olarak ithal edilmektedir. Değişen dünya, devleşen sanayileşmenin getirdiği çevre kirliliği, bunlarla birlikte hammadde kaynaklarının azalmasını getirdiği pahalılık pek çok araştırmacıyı farklı arayışlara sevk etmektedir (Kılınc Mirdalı ve İşler, 2008; Tıgılı Boya, Zennur. & Arianpour, 2023).

Çevresel sorunlar ve doğal kaynakların sınırlı olduğundan dolayı atık değerlendirme çalışmaları son on yılda artan ivme kazanmıştır. Bir atığın değerli hammaddeye dönüşümü, arkasındaki “yeşil” kavramının yanı sıra, potansiyel bir ekonomik kazancı da içerir. Şirketler, çoğu durumda, atık bertarafı ile ilgili önemli maliyetlere sahiptir fakat bu atık bir kaynağa dönüştüğü zaman gelire dönüştürülebilir. Depolama alanlarında toplanan atıkların uygulama ya da planlanan yasak ile birlikte depolama ücretlerinin artan değerleri, atık yönetiminin Avrupa’da meydana geldiği acil sorunların göstergesidir (Tuna, Celebi ve Guldaz, 2018).

Metal endüstrisinde, büyük ölçüde atık üretimi gerçekleşir. Bu nedenle, bu endüstri kolu, atık malzemelerin diğer süreçlerdeki uygulamalar için kullanılmasını araştıran, atık değerlendirilmesine olanak sağlayan ve değer katan araştırmalara artan bir destek göstermektedir (Prim, Folgueras, de Lima ve Hotza, 2011).

Demir çelik sektörü ülkemizde her geçen yıl üretim hacmini artırmaktadır. Gelişmiş ülkelerde kişi başına demir çelik tüketimi 400-500 kg civarında iken bu rakam Türkiye’de 2015 yılı sonu itibarıyla 437 kg düzeyindedir. Türkiye’de 2011 yılında 2010 yılına göre %17 oranında bir artış ile 34,1 milyon ton ham çelik üretimi yapılmış ve bu üretim miktarı ile Türkiye çelik üretiminde dünyadaki ilk 10 ülke içerisinde yer almıştır. Bu durum Türkiye’de demir çelik sektörünün ne denli büyük olduğunu, üretilen demir çelik hacmine paralel olarak artacak olan demir çelik sektörü üretim atıklarının da habercisidir.(Tuna ve diğerleri, 2018). Bu değerler, çevresel ve ekonomik sorun teşkil eden bir malzemenin gelecek için değerli bir varlığa dönüştürülmesi ihtiyacına aciliyet duygusu verir.

Literatürde, endüstriyel atıkların renklendirici madde üretimi örneklerine rastlanmaktadır. Örneğin, çelik atığı, deri çamuru, Al anotlama, Cr / Ni kaplama ve mermer testeresi tozu gibi endüstriyel uygulamalardan çıkan atıkların, işlenmesi ve depolanması gereken yüksek miktarda atık açığa çıkar (Carneiro, Tobaldi, ve diğerleri, 2018). Geleneksel olarak, bu tür atık ürünler toprak düzenleyiciler olarak veya toprak dolgu olarak bertaraf edilir. Ayrıca alüminyum üretiminde kullanılan kırmızı çamurda çeşitli uygulamalarda renklendirici madde olarak kullanılmıştır: seramik sırlar, ağır kil seramikler ve cam seramikler gibi (Carneiro, Capela, ve diğerleri, 2018). Literatürde yapılan çalışmalara göre aventurin sırlarında yüksek  $B_2O_3$  içeriği ve düşük  $Al_2O_3$ ,  $MgO$  ve  $CaO$  içeriği kullanıldığında iyi sonuçlar verdiği rapor edilmiştir. Aynı zamanda, eriyik viskozitesini düşürmek ve böylece kristalleşme sürecini arttırmak için  $Na_2O$ , kısmen  $Li_2O$  ile değiştirilir (Păcurariu ve diğerleri, 2011).  $Na_2O$  ve  $K_2O$  eklenmesi sır viskozitesini azaltır ve kristal oluşumunu kolaylaştırır (Silakate, Wannagon ve Nuntiya, 2015). Literatürde yapılan çalışmalarda  $Fe_2O_3$  oranının 0,15-0,30 mol arasında bulunduğu durumda 1000-1200 °C'de demir aventurin oluşumu gözlenmeye başlanmıştır. Silikate ve ark. (Silakate ve diğerleri, 2015),  $Li_2O$  ve  $ZnO$  sistem düşük sıcaklık seramik sırında  $Fe_2O_3$  içeriğinin bir sonucu olarak lityum çinko ferrit ( $LiZnFe_2O_4$ ) anortit ( $CaAl_2Si_2O_8$ ) ve hematitin ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) kristallenme mekanizmasını ve özelliklerini incelemiştir.  $LiZnFe_2O_4$ , anortit ve hematit oluşumlarının sırdaki  $Fe_2O_3$  içeriğine bağlı olduğu bildirilmiştir. Wannagon ve ark. (Wannagon, Prasanphan ve Sanguanpak, 2013), da  $Li_2O$  ve  $ZnO$  içeren seramik sırnı 1100 °C'da hazırlamışlar, ağırlıkça % 0-30 demir oksit içeriğinin 980-1080 °C'de bekletilme sonucu kristallenmeyle metal ışıltılı kahverenginin geliştiğini bildirmişlerdir. En iyi metal ışıltılı etkiye ağırlıkça % 10 demir oksit içeren sırnı lityum çinko ferrit fazıyla ulaşılmıştır.

Bu çalışmada atık demir oksit (ADO) ticari demir oksit alternatif olarak aventurin seramik sırlarında kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaç kapsamında aventurine sır kompozisyonunda bulunan  $Fe_2O_3$  yerine aynı oranlarda, atık demir oksit (ADO) ilave edilerek sırların mineralojik özellikleri üzerine olan etkileri tespit edilmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

Bu araştırmada atık demir oksit Ereğli Demir ve Çelik Fabrikaları T.A.Ş.'den (Zonguldak, Türkiye) temin edilmiştir. Temin edilen atık malzeme, kırmızımsı-kahverengimsi tozlar ve sert aglomeratların karışımından oluşmaktadır. Fiziksel gözlem sonucunda, karışımın büyük miktarda metalik demir, taşlar ve çöpler içerdiğini görülmüştür. Bu safsızlıkların büyük olasılıkla proses depolama sahasından geldiği düşünülmektedir. Sır üretimi için homojen bir toz elde etmek için, alınan karışım havanda hafif öğütülmüş ve büyük parçaları çıkarmak 250  $\mu m$  elekten elenmiştir. Elde edilen karışım daha sonra 1:1 oranında saf su ile karıştırılmış ve homojen bir çamur hazırlamak için mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra kalan küçük metal parçaların ve çöpleri çıkarmak için 90  $\mu m$ 'lik bir elekten geçirilmiştir. Suyu uzaklaştırmak için etüvde 80°C'de bir gece boyunca kurutulmuştur. Kurutulmuş aglomeratlar daha sonra hafifçe öğütülmüş ve son olarak analizler ve aventurin sırlarında kullanılmak üzere 63  $\mu m$  elekten geçirilmiştir. Demir oksit normalde çelik yapım prosesinin yan ürünlerinde ince bir toz olarak görüldüğünden, bu teknik ile temin edilen çelik imalat atıklarından  $Fe_2O_3$  açısından zengin bir toza ulaşılmasına yardımcı olmaktadır. Şekil 1, çelik yapımı yan ürünlerinden nihai olarak hazırlanmış atık demir oksit tozunu (ADO) göstermektedir. Standart sır bileşiminde hammaddeler olarak potasyum feldspat, kuvars, kaolen, üleksit,  $ZnO$  ve  $Li_2CO_3$  kullanılmıştır. Potasyum feldspat, kuvars ve kaolen Eczacıbaşı Yapı Ürünleri Grubu (Bilecik, Türkiye),  $ZnO$  ve  $Li_2CO_3$  Gizem Frit - Gizem Seramik Frit ve Glazür San. ve Tic. A.Ş'den (Sakarya, Türkiye), üleksit ve  $Fe_2O_3$  Kalaçlar Endüstri Malzemeleri A.Ş'den (Ankara, Türkiye) temin edilmiştir. Kullanılan ticari/endüstriyel seramik sır hammaddelerin kimyasal analizleri Tablo 1'de görülmektedir.



Şekil 1. Hazırlanan atık demir oksit tozu.

Tablo 1. Aventürin sırlar hazırlarken kullanılan hammaddelerin kimyasal analizi (% ağı).

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	Li <sub>2</sub> O	A.Z.
K-Feldispat	67,51	17,67	0,127	0,026	0,18	0,05	3,21	10,91	-	-	-	0,31

Kaolen	47,69	36,81	0,912	0,069	0,03	0,26	0,01	2,3	-	-	-	11,88
Kuvars	92,33	4,49	0,247	0,058	0,05	0,01	0,07	1,59	-	-	-	1,12
Üleksit	4,21	0,05	1,24	-	23,46	2,55	9,67	-	33,53	-	-	-
ZnO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	99,2	-	-
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	40	60

Hazırlanan ana reçetenin seger formülü Tablo 2’de sunulmuştur. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaynağı olarak ana reçeteye % 15, 20, 25 ve 30 oranlarında ticari Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve ADO ilave edilmiştir. Atık demir oksit tozu kullanılan aventurin sırlar A15, A20, A25, A30, ticari Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> F ve bundan hazırlanan aventurin sırlar A15F, A20F, A25F, A30F olarak kodlanmıştır. Her sır reçetesi için Tablo 1’de verilen ve ilave edilen F ve ADO için 500 gr olarak hassas biçimde tartılan hammaddeler jet değirmenlerde başlangıç malzemelerinin ağırlıkça % 50 su ve ağırlıkça % 0.3 sodyum tripolifosfat (STTP) ile 30 dakika boyunca 300 rpm/dak hızla öğütülmüştür. Öğütme sonrası 90 µm elekten geçirildikten sonra litre ağırlığı 1,4 gr/cm<sup>3</sup> ayarlanmıştır. Hazırlanan sırlar bisküvi pişirimi yapılmış stoneware bünyeler üzerine (10\*10 cm) akıtma yöntemiyle uygulanmıştır. Sırlanan numuneler 24 saat 110 °C etüvde kurutulmuştur. Sırlı örnekler 1100 °C’de 30 dakika bekleme ile oksidasyon atmosferinde pişirilmiştir. Isıtma işlemi 5 °C/dak gerçekleştirilmiş ve soğutma işlemi 1 °C/dak ile 1020 °C’ye kadar gerçekleştirilerek burada 3 saat beklenmiştir. Oda sıcaklığına 10 °C/dak ile soğuma gerçekleştirilmiştir.

**Tablo 2.** Aventurin sır için seçilen başlangıç seger formülü.

Mol	Oksit	Mol	Oksit	Mol	Oksit
0,11	Na <sub>2</sub> O	0,07	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,69	SiO <sub>2</sub>
0,02	K <sub>2</sub> O			0,55	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0,13	Li <sub>2</sub> O				
0,13	MgO				
0,49	CaO				
0,12	ZnO				

Atık demir oksit tozuna (ADO) ait numune oda sıcaklığından 1100 °C’ye 10 °C/dak.’lık ısıtma hızı ile hava atmosferinde difransiyel termal analizi (DTA) ve termo-gravimetrik analizi (TG) (STA 449-F3, Netzsch, Germany) gerçekleştirilmiştir. ADO toz numune ve sinterleme sonrası sırlardaki atık miktarına bağlı olarak oluşan kristal fazlar, Cu-K $\alpha$  radyasyonu ( $\lambda = 1,5406$  Ao) kullanılarak X-ışını difraksiyon analizi (XRD D8 Advance diffractometer, Bruker, USA) ile tanımlanmıştır. XRD desenleri oda sıcaklığında, 10-70°, 2 $\theta$  aralığının da 2° büyüklüğü ile kaydedilmiştir. Üretilen aventurin sırlarda oluşan kristaller optik mikroskop (OLYMPUS BX 51) ile görüntülenmiştir. Hammaddelerin kimyasal analizleri X-ışını floresans spektrometresi (XRF Xepos III Spectro, Germany) kullanılarak belirlenmiştir.

### 3. Sonuçlar ve Tartışma

#### 3.1. Atık Demir Oksit (ADO) Karakterizasyonu

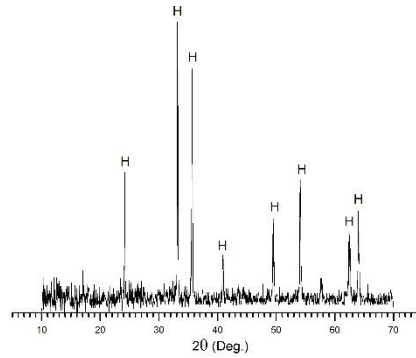
Tablo 3’de ADO’ya yapılan XRF kimyasal analiz sonucu verilmiştir. Tablo 3’de ADO’ya yapılan XRF kimyasal analiz sonucu verilmiştir. ADO tozunun XRF ile karakterizasyonu sonucunda ağırlıkça %95’ten fazla Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerdiği ve hematit bazlı uygulamalar için hammadde olarak kullanılabilir. Ana safsızlık, seramik sır uygulaması için zararlı olmayan SiO<sub>2</sub> (ağırlıkça <%1,5) olarak tespit edilmiştir. SiO<sub>2</sub> genellikle çelik yapım sürecinden başlatılır ve atık demir oksidin bileşiminde farklı silikat fazları olarak görülebilir. ADO’nun diğer safsızlıkları depolama ortamından kaynaklandığı düşünülen karbonat ve sülfatlardan gelen CaO ve Na<sub>2</sub>O’dur (ağırlıkça %0.8 ve 0.84). ADO’nun manganez ve alüminyum oksit içeriği esas olarak çelik yapım sürecinden gelmektedir. ADO için ölçülen ateş zayıyatı değeri, 1050 °C’ye kadar ısıtmada ağırlıkça %0,4’tür.

Atık Demir Oksit (ADO)’nın XRD analizi Şekil 2’de görülmektedir. Yapılan analiz sonucunda ADO’da ana fazın, kırımı demir (III) oksit (hematit, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ICDD, 73-0603) olduğu tespit edilmiştir. Yüksek Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği nedeniyle (>%95 ağırlıkça), hematitin çelik imalat endüstrisinin atık demir oksit ürünlerinden hazırlanan ADO tozunun ana yapısını oluşturduğu düşünülmektedir. Çelik endüstrisi için ana demir kaynağı FeO veya Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yerine hematit minerali olarak bilinen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>’tür (Demir(III) oksit veya ferrik oksit). Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>’ün çeşitli polimorfları mevcuttur. Başlıcası  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> olan,  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\delta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polimorfları bulunmaktadır.  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rhombohedral, korundum ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) yapısına sahip ve en yaygın şeklidir. Demir ve çeliğin yüksek sıcaklıkta üretilmesi nedeniyle atık demir oksit tozunun ana fazının  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> olması beklenmektedir. Yapılan XRD analizi ile de bu sonuç doğrulanmıştır. ADO’da silikat, sülfat veya demir, sodyum veya kalsiyum karbonat gibi safsızlıkların varlığı da mümkündür. Bununla beraber, düşük miktarları (ağırlıkça <%3) bu fazların düşük pik şiddetleri nedeniyle ADO’nun XRD analizinde tespit edilememiştir. XRD sonuçlarının görüldüğü gibi, ADO ürününün mineral bileşiminde metalik demir fazının önemli pikleri yoktur. ADO tozunun hazırlanması için uygulanan fiziksel işlemlerin, genellikle çelik yapım yan ürünlerinden oluşan serbest metalik demir içeriğinin çoğunu çıkarmakta başarılı olduğunu ortaya çıkarmıştır.

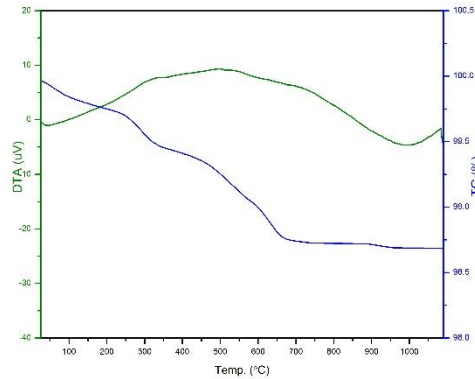
Atık demir oksit (ADO) yapılan termal analizi (TG/DTA) Şekil 3'de görülmektedir. TG eğrisi incelendiğinde 1100 °C'ye kadar ağırlık kaybının toplamda % 1.5 olduğu tespit edilmiştir. 400 °C'den önceki kütle kayıpları, nemin ortamdan uzaklaştırılması ve bazı organik maddelerin yanmasından kaynaklanmaktadır. 400-650 °C arasındaki kütle kayıpları, sülfat veya karbonatların ayrışmasından kaynaklandığı belirlenmiştir. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazları arasında, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazı termodinamik açıdan en kararlı fazdır ve 1000 °C'ye kadar kararlıdır (Ovčáková, Vlček, Klárová ve Topinková, 2017). Demir oksitler arasında Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, düşük maliyeti, sentez kolaylığı ve çevre dostu davranışı nedeniyle son on yılda kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Bu, farklı uygulamalarda kullanılmak üzere yüksek saflıkta Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> elde etmek için atık demir oksit ve çelik yapım yan ürünlerinin işlenmesi için ana potansiyel faktörü oluşturmaktadır.

**Tablo 3.** Atık demir oksit (ADO)'nın XRF kimyasal analizi (%ağ).

Oksitler	%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95.68
SiO <sub>2</sub>	1,37
Na <sub>2</sub> O	0.84
CaO	0.8
MnO	0.42
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.41
MgO	0.08
A.Z.	0,40
Toplam	100



**Şekil 2.** Atık demir oksit (ADO)'nın XRD analizi (H: Hematit).

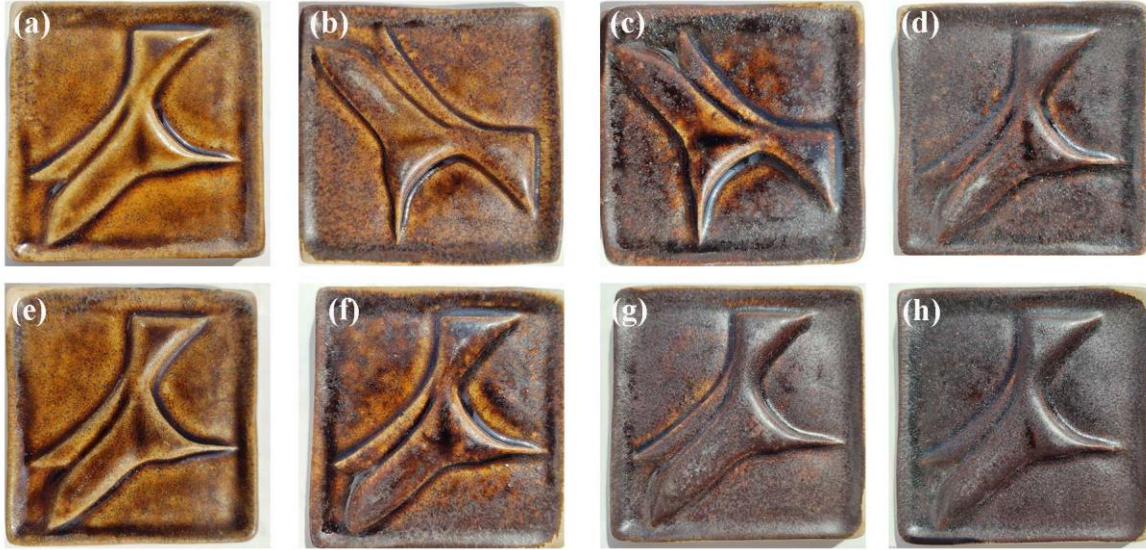


**Şekil 3.** Atık demir oksit (ADO)'nın termal analiz (TG-DTA) sonucu.

### 3.2. Üretilen Sırların Karakterizasyonu

Demir atığı ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile hazırlanan aventurin sırların temsili fotoğrafları Şekil 4'de görülmektedir. Her iki sır çeşidinde de demir oksit içeriğindeki artışla beraber kahverengimsi ve koyu kahverengi renk oluşmuştur. Hazırlanan aventurin sırların görsel olarak incelenmesi sonucunda, pürüzsüz yüzeylerin oluştuğu tespit edilmiştir. Pişmiş sırlar veya seramik bünyeler üzerinde herhangi bir sır/bünye hatasına rastlanmamıştır. Genellikle iğne deliği, pullanma, çatlama gibi farklı sır hataları meydana gelmektedir. yüksek oranda atık madde ilavesi ile sırların yüzeylerinde reaksiyona girmemiş/erimemiş bölgeler oluşur. Bu tür hataların oluşmasındaki ana sebep, yüksek refrakterlik veya uygun olmayan tane şekli veya tane boyutu dağılımlarıdır. % 25 atık demir oksit tozu ilavesi gibi yüksek oranlarda bile aventurin sırlarının yüzey özellikleri üzerinde önemli bir yan etkisinin olmadığını ortaya koymaktadır. Demir oksit içeriği ağırlıkça % 15 (A15 ve A15F) olduğunda sırda küçük bir kristalin etki vardı. Demir oksit içeriği ağırlıkça % 20 ve 25 olduğunda (A20, A20F,

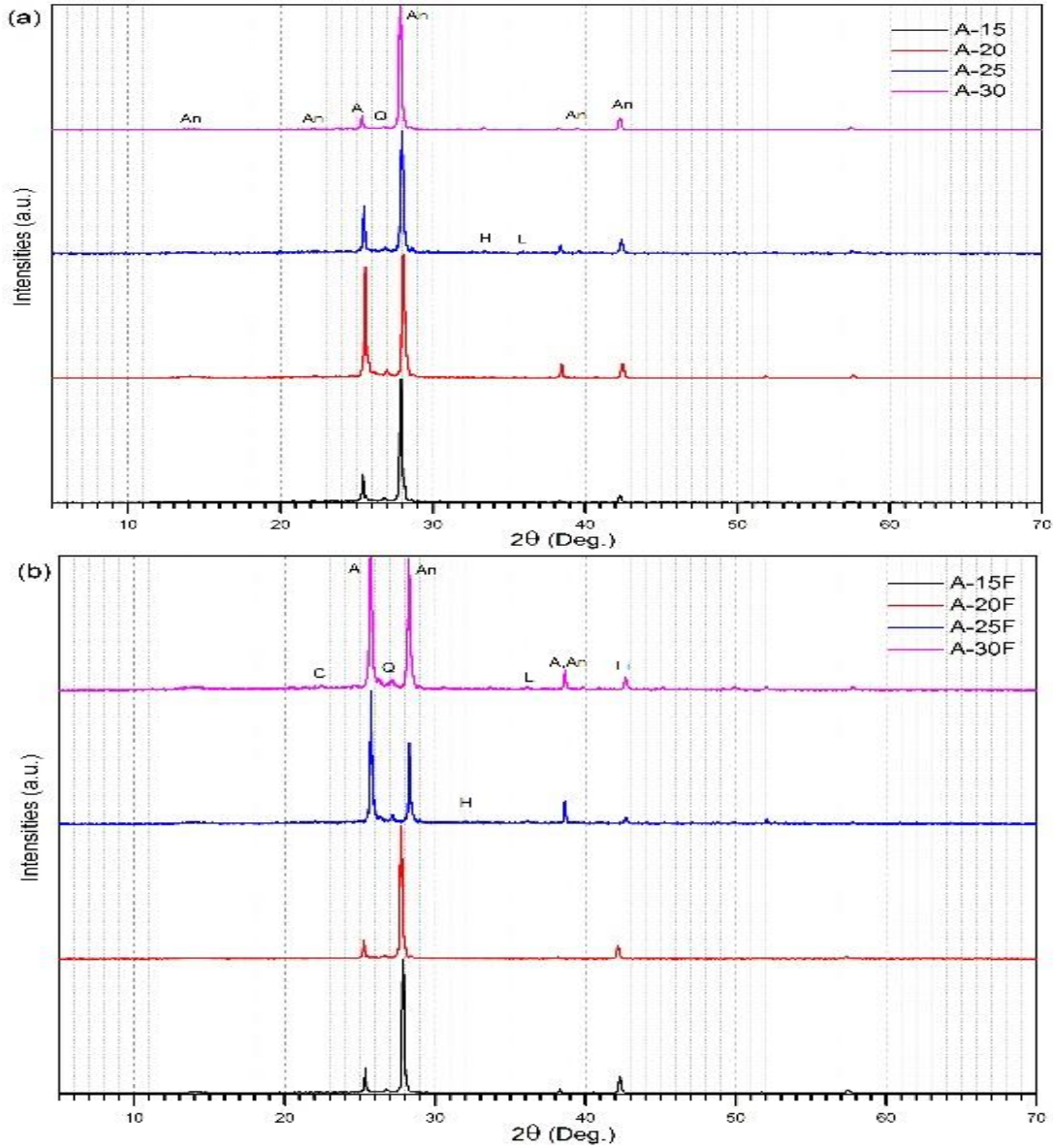
A25, ve A25F) göze çarpan bir metalik etki ile artmıştır. Bununla birlikte, demir oksit içeriği ağırlıkça % 30 olduğunda bu etki azalmıştır (A30 ve A30F). % 30 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve ADO içerikli sırlarda aventurin etki gözlemlenirken matlaşmanın yüksek olduğu görülmektedir. Bu yüzden bu miktarın yüksek olduğu düşünülmektedir. Şekil 4’de, koyu kahverengi ve pürüzsüz sır yüzeyi üzerinde metalik kraterler gösteren, % 25 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozu ve atık demir oksit (ADO) sırlarının dokularını göstermektedir. Her iki sırda da kristal kümeleri çok düzgün dağılmadığı görülmektedir. Fakat % 20 ticari Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren sırda demir kristallerinin değirmen ölçeğinden elde edilen demir kümelerine kıyasla daha küçük ve daha düzenli olduğu tespit edilmiştir. Dokudaki bu farklılıklar muhtemelen iki malzemenin tane boyutu büyüklüğünden kaynaklanmaktadır. Kimyasal bileşimleri çok benzer olmasına rağmen, ticari bir Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pigment tozu başlangıçta demir sülfat veya hidroksitin termal ayrışmasından sonra ince öğütülmüş veya demir tuzlarının çökmesinden üretilir ve bunun sonucunda atık Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile karşılaştırdığımızda daha ince taneli Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozu oluşur (Tawwuttanakidkul, Phermpoonboon, Jiemsirilers, Buggakupta ve Tianthong, 2018).



Şekil 4. Üretilen aventurin sırların yüzey fotoğrafları: (a) A15; (b) A20; (c) A25; (d) A30; (e) A15F; (f) A20F; (g) A25F; ve (h) A30F.

Sırların yüzeylerinden yapılan XRD analiz sonuçları Şekil 5’de görülmektedir. XRD karakterizasyonu esas olarak, sinterleme işlemi sırasında sırdaki kristal fazın türünü ve içeriğini belirlemek için kullanılır. Daha önce belirtildiği gibi, ADO’nun analizinde belirtildiği gibi ana faz hematit fazıdır (Şekil 2). Şekil 5’de, 1100 °C’de ısıtılardan sonra ağırlıkça % 15-25 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve ADO X-ışını kırınımı analizlerine göre ana fazın anortit ve lityum alüminyum silikat olduğu görülmektedir. Demir oksit içeriği ağırlıkça % 20’den (A25F ve A30F) fazla olduğunda ise lityum çinko ferrit (Li<sub>x</sub>Zn<sub>1-2x</sub>Fe<sub>2+x</sub>O<sub>4</sub>, x=0.05-0.20) fazının görüldüğü tespit edilmiştir.

ADO kullanılan aventurin A25 ve A30 kodlu sırlarda hematit kristallerinin varlığı tespit edilmiştir. Ticari Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanılan A30F kodlu aventurin sırda hematit kristali görülmüş diğer aventurin sırlarda tespit edilmemiştir. Yüksek oranda demir oksit içeren sırlarda, franklinitin kristalleştirilmesinden sonra, hematit veya lityum çinko ferrit içinde bir miktar aşırı Fe<sup>3+</sup> bulunduğu ve sıcaklık arttığında Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eriyikte kısmen çözünebildiği belirtilmiştir. 1040 °C’de ortaya çıkan, aşırı doymuş Fe<sup>3+</sup> iyonundan hematitin kristalleşmesine yol açtığı düşünülmektedir. Bununla birlikte, demir oksit içeriği çok yüksek olmamalıdır, çünkü sıcaklık arttığında fazlalık hematit olarak kristalleşebilir veya sır içinde çözülebilir. Sonrasında, anortitin kristalleşmesini hızlandırır, ancak lityum çinko ferrit oluşumunu engeller. Literatürde Li<sub>2</sub>O içeren sırların farklı kristalleşme davranışları olduğu belirtilmiştir. Li<sub>2</sub>O güçlü ergitici olduğundan ve sır içindeki Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>’ün oksidasyon aşamalarındaki davranışını etkileyebilmektedir. Az miktarda Li<sub>2</sub>O ilavesi β-kuvars katı çözelti içinde çökmesi ile kristalleşme yolunu değiştirir ve düşük sıcaklıkta willemit kristalleri oluşumu (800-900 °C) gerçekleştirir. Li<sub>2</sub>O ile katkılama, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO katı-katı etkileşiminde franklinit oluşumu gerçekleştirir (Wannagon ve diğerleri, 2013). Ancak, Li<sub>2</sub>O ve ZnO içeren sırlara Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eklendiğinde hangi fazların oluşacağı hala net değildir.

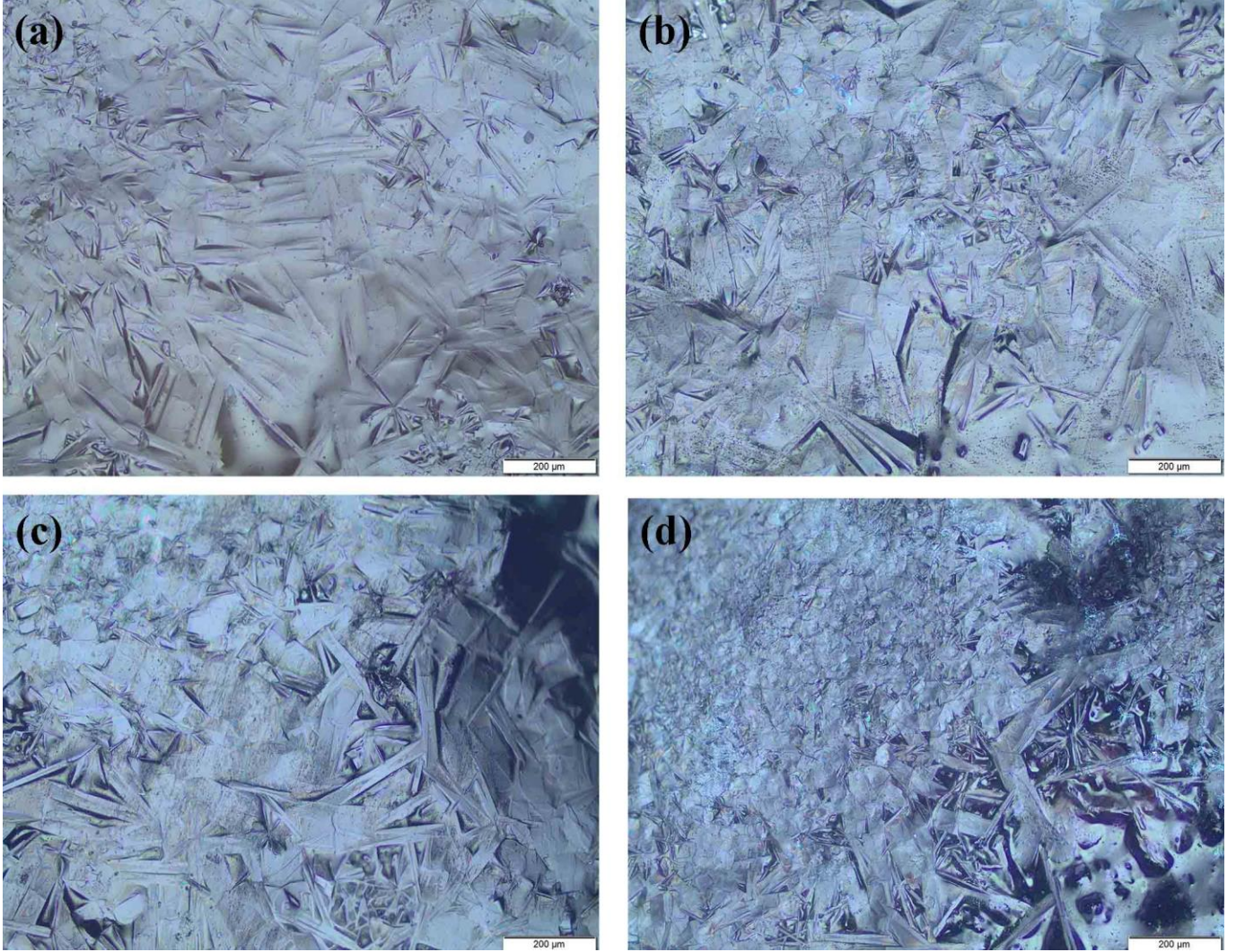


**Şekil 5.** (a) ADO ve (b) Ticari  $Fe_2O_3$  kullanılan aventurin sırların XRD paternleri (An: Anortit , A: Lityum alüminyum silikat, Q: Kuvars, C: Kristobalit, L: Lityum demir çinko oksit, Li: Lityum demir oksit, H:Hematit).

Optik mikroskop görüntülerinde çok şekilli kristal gruplarının ve çubuk şekilli kristallerin varlığı görülmektedir (Şekil 6). Optik mikroskopi (Şekil 6) görüldüğü gibi ADO ve ticari  $Fe_2O_3$  elde edilenler sırların görüntüleri arasında önemli farklar olmadığı belirlenmiştir. Kristallerin boyutu ayrıca sırnın kalınlığına dayandırılır, yani daha kalın sırnın kalınlığı daha büyük kristaller verir. Sırnın sinterleme sıcaklığında demir atomları erimiş cam boyunca hareket edebilir. Ancak düşük viskoziteli sırlarda,  $Fe_2O_3$ 'ten  $FeO$ 'ya geçiş işlemi sırasında oksijen salınımından kabarcıkların sırnın dış yüzeyine kolayca geçmesine ve çukurlar bırakarak patlamasına izin verir. Eriyikteki yüksek akışkanlığın, demir kristalleşmeden önce çukurları düzeltilmesi muhtemeldir (Tawwuttanakidkul ve diğerleri, 2018). Bir aventurin sırnın elde etmenin ilk şartı, kristal fazın camda çözülmesidir, böylece soğutma sırasında büyük boyutlu laminar kristaller şeklinde kristalleşebilir (Gozalbo ve diğerleri, 2006). Daha kalın sırnın tabakasında alan başına daha fazla demir konsantrasyonu düştüğü için demir atomlarının kabarcıklar ile erimiş yüzeye sürüklenmesi daha kuvvetli bir şekilde gerçekleşir ve daha büyük kristallere yol açar.

Faz ayrımı, alümina içeriği açısından zengin anortit kristal kümeleri oluşmakta bu oluşumu takiben küme kenarlarında hematit kristal fazının oluşumu gerçekleşmektedir. Bu mekanizma, lityum çinko ferrit fazının kristalleşmesini engelleyerek ışıltılı etkinin azalmasına neden olur (Wannagon ve diğerleri, 2013). Yüksek sıcaklıkta düşük viskoziteli ariyik içinde kütle taşınımı daha yüksek olduğu için böylece anorthitin büyümesi kolaylaşır. Düşük sıcaklıktaki kristal sırnın, sırnın içine lityum, çinko ve ferrik oksit ilavelerinin ortak etkileri nedeniyle elde edildiğini bildirmişlerdir. Uygun bileşim, ergitici içeriği ve yüksek sıcaklıkta bekleme süreci, çinko ve ferrik oksidin kristalleşmesinde etkilidir. Lityum (I) iyonunun Franklinitin Zn-Fe yapısında ki kısmen çinko (II) iyonunun kısmen çökmesi ile sırdaki lityum çinko ferrit kristal fazına dönüşür (Silakate ve diğerleri, 2015). % 20-25'lik  $Fe_2O_3$  kullanılan aventurin sırlarda çubuk

şeklindeki anorthit kristalleri, baskındır ve oktahedral şekilli hematit kristalleri ile çevrelenmiştir. Ferrik oksit miktarı arttıkça hematit kristallerinin miktarı artış göstermiştir. (Wannagon ve diğerleri, 2013)



Şekil 6. Aventurin sırların optik mikroskop görüntüleri: (a) A-20; (b) A-25; (c) A-20F; ve (d) A-25F.

#### 4. Genel Sonuçlar

Bu çalışmada, atık demir oksidin artistik seramik aventurin sırlarının oluşumu ve özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla Türkiye'nin önemli bir demir-çelik üreticisinden çelik üretim prosesinin bir yan ürünü olan atık demir oksit temin edilmiştir.

Aventurin sırlarda kullanılmadan önce temin edilen yan ürün, serbest metalik parçaları, taşları ve çöpleri uzaklaştırmak için hafif öğütme, yaş eleme ve kurutma gibi fiziksel işlemlerden geçirilmiştir. Nihai malzeme homojen mikron altı toz olarak elde edilmiş ve karakterizasyonları (XRF, XRD ve DTA/TG) gerçekleştirildikten sonra sır hazırlama için kullanılmıştır. Kimyasal analizinde %95'ten fazla  $Fe_2O_3$  içerdiğini, oksit bileşiminde ana safsızlık olarak  $SiO_2$  (ağırlıkça  $<1.5$ ) tespit edilmiştir. Mineralojik faz analizinde hematit ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) fazı haricinde herhangi bir safsızlık fazına rastlanmamıştır. Termal analiz sonucuna göre nem kaybı ve az miktarda olan safsızlık fazlarından kaynaklanan düşük bir ağırlık kaybı tespit edilmiştir. Aventurin sırlarına ağırlıkça %10-30 oranında atık demir oksit ve ticari bir  $Fe_2O_3$  ürünü eklenerek hazırlanmış ve pişirim sonuçlarında herhangi bir sır hatasına rastlanmamıştır.

Çalışmanın genel sonuçları göz önüne alındığında, incelenen  $Fe_2O_3$  bakımından zengin atıkların artistik aventurin sırlarının hazırlanmasında ticari demir oksitler yerine bir alternatif olarak uygun olabileceği düşünülmektedir. Düşük maliyetli, atık malzemenin kullanılmasının, sıradan hematit bazlı pigmentlerin yerini alarak sır üretim maliyetlerini azaltabileceği tahmin edilmektedir. Ayrıca bu atığın kullanılmasının, çelik üreten fabrikaların atıkların çevrede açıkta depolanmasının yan etkilerinin bir miktar azaltılmasının yolunu açabileceği beklenmektedir.



## Teşekkür

Demir oksit atığı temininden dolayı Ereğli Demir ve Çelik Fabrikaları T. A. Ş.'ye (Zonguldak, Türkiye) ve hammadde temininden dolayı Eczacıbaşı Yapı Ürünleri Grubuna (Bilecik, Türkiye) ve Gizem Frit - Gizem Seramik Frit ve Glazür San. A. Ş.'ye (Sakarya, Türkiye) teşekkür ederiz. Bu çalışma Kastamonu Üniversitesi tarafından KÜ-BAP01/2020-57 kodlu bilimsel araştırma proje fonu ile desteklenmiştir.

## Referanslar

- Carneiro, J., Capela, M. N., Tobaldi, D. M., Novais, R. M., Seabra, M. P. ve Labrincha, J. A. (2018). Red mud and electroplating sludge as coloring agents of distinct glazes: The influence of heat treatment. *Materials Letters*, 223, 166–169. doi:10.1016/j.matlet.2018.04.013
- Carneiro, J., Tobaldi, D. M., Hajjaji, W., Capela, M. N., Novais, R. M., Seabra, M. P. ve Labrincha, J. A. (2018). Red mud as a substitute coloring agent for the hematite pigment. *Ceramics International*, 44(4), 4211–4219. doi:10.1016/j.ceramint.2017.11.225
- Dvornichenko, I.N., Matsenko, S.V. (2000). Production of iron-containing crystalline glazes. *Glass Ceram* 57, 67–68. https://doi.org/10.1007/BF02681489
- Gozalbo, A., Orts, M. J., Mestre, S., Agut, P., Lucas, F., Belda, A. ve Blanco, C. (2006). Ceramic Glazes With Aventurine Effect. *QUALICER 2006: IX World Congress on Ceramic Tile Quality*, (1), 189–202.
- Karasu, B., Çaki, M. ve Yeşilbaş, Y. G. (2000). Albit triyaj atığının yumuşak porselen kristal sırlarında değerlendirilmesi. 10.Metalürji ve Malzeme Kongresi, 1465-1472.
- Kaya, G. ve Turan, S. (2004). Yüksek fırın curufunun seramik sektöründe katma değeri yüksek ürünlerin eldesinde değerlendirilmesi. *Mühendis ve Makina*, 45(536), 48–60.
- Kılınç Mirdalı, N. ve İşler, F. (2008). Kromit Atığının Duvar Karosu Sırlarında Renklendirici Olarak Değerlendirilmesi. *Ç.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü*, 17(1), 11–21.
- Lazău, I., Borcănescu, S., Păcurariu, C. ve Vancea, C. (2013). Kinetic study of the non-isothermal crystallization process of hematite in ceramic glazes obtained from CRT wastes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 112(1), 345–351. doi:10.1007/s10973-012-2736-1
- Ovčáčíková, H., Vlček, J., Klárová, M. ve Topinková, M. (2017). Metallurgy dusts as a pigment for glazes and engobes. *Ceramics International*, 43(10), 7789–7796. doi:10.1016/j.ceramint.2017.03.091
- Păcurariu, C., Lazău, R. ve Lazău, I. (2011). Aventurine decorative glazes - kinetic study of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystallization. *Revista Română de Materiale / Romanian Journal of Materials*, 41(4), 346–351.
- Prim, S. R., Folgueras, M. V., de Lima, M. A. ve Hotza, D. (2011). Synthesis and characterization of hematite pigment obtained from a steel waste industry. *Journal of Hazardous Materials*, 192(3), 1307–1313. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.06.034
- Silakate, S., Wannagon, A. ve Nuntiya, A. (2015). Influence of ferric oxide on the crystallization of Li-Zn ferrite anorthite and hematite phases at low temperature ceramic glaze. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(7), 2183–2188. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2015.01.029
- Tawwuttanakidkul, J., Phermpoonboon, P., Jiemsirilars, S., Buggakupta, W. ve Tianthong, C. (2018). When EAF Dust and Mill Scale from Steelmaking Process Turn to Raw Materials for Tenmoku Oil Spot Glaze. *Materials Today: Proceedings*, 5(10), 22262–22274. doi:10.1016/j.matpr.2018.06.592
- Tıgılı Boya, Zennur. & Arianpour, A. Ç. (2023). Sanatsal Aventurin Seramik Sırlarının Geliştirilmesi İçin Demir Bakımından Zengin Bakır Cürufunun Uygulanabileceği Üzerine. *International Social Sciences Studies Journal*, 9(110), 6387–6396.
- Tuna, M., Celebi, G. ve Guldaz, A. (2018). Recovery of Wastes of Iron-Steel and Plastic Industries for Sustainable Construction Material Sürdürülebilir Yapı Malzemesi Hedefiyle Demir Çelik ve Plastik Endüstrisi Atıklarının Geri Kazanımı Recovery of Wastes of Iron-Steel and Plastic Industries for S, (June).
- Wannagon, A., Prasanphan, S. ve Sanguanpak, S. (2013). Characterization of Li-Zn-Fe crystalline phases in low temperature ceramic

