

UÇUCU KÜLLERİN CAM-SERAMİK YAPIMINDA KULLANIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kim. Müh. Melek EROL
506960006011

100558

100 558

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 31 Mayıs 1999

Tezin Savunulduğu Tarih : 17 Haziran 1999

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. Sadriye KÜÇÜKBAYRAK-OSKAY

Diğer Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Lütfi ÖVEÇOĞLU

Doç.Dr. Ferhat YARDIM

Lütfi Öveçoğlu
Ferhat Yardim

Haziran 1999

ÖNSÖZ

Bu çalışmayı titizlikle yöneten, her türlü teşvik ve fedakarlıklarını esirgemeyen, fikir ve önerilerinden faydalandığım saygı değer Hocam Prof. Dr. Sadriye KÜÇÜKBAYRAK-OSKAY'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince bana yardımcı olan, bilgi ve tecrübelerinden istifade ettiğim Sayın Hocam Prof. Dr. Lütfi ÖVEÇOĞLU'na içtenlikle teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında bana her bakımdan yardımcı olan ve yakın ilgi gösteren Doç. Dr. Ayşegül MERİÇBOYU, Yrd. Doç. Dr. Serdar YAMAN, Yrd. Doç. Dr. Reha YAVUZ, Dr. Nilgün KARATEPE, Dr. Hanzade AÇMA ve Kim. Yük. Müh. Ayşe ARİFOĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarındaki yardımlarından dolayı Arş. Gör. Arda GENÇ, Met. Yük. Müh. Engin MAYTALMAN, Kim. Müh. Nurten DİNÇER ve Met. Müh. Emrah YÜCELEN'e teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde büyük emeği geçen, tüm hayatım boyunca maddi ve manevi destek veren sevgili aileme sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ŞEKİL LİSTESİ	V
TABLO LİSTESİ	VI
ÖZET	VII
SUMMARY	VIII

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
-------------------------------	----------

BÖLÜM 2. UÇUCU KÜLÜN TANIMI VE ÖZELLİKLERİ	3
---	----------

2.1. Uçucu Külün Tanımı ve Sınıflandırılması	3
2.2. Uçucu Külün Oluşumu	4
2.3. Uçucu Külün Özellikleri	5
2.3.1. Uçucu uçucu külün fiziksel özellikleri	5
2.3.1.1. Görünüş	5
2.3.1.2. Tanecik yapısı	5
2.3.1.3. Tanecik boyutu	5
2.3.1.4. Özgül ağırlık	6
2.3.2. Uçucu külün kimyasal özellikleri	6
2.3.3. Uçucu külün mineralojik ve kimyasal yapısı	6
2.4. Uçucu Külden Kaynaklanan Çevre Sorunları	8
2.5. Uçucu Külün Kullanım Alanları	10
2.5.1. Tuğla üretiminde kullanımı	10
2.5.2. Çimento ve beton üretiminde kullanımı	10
2.5.3. Seramik ve cam üretiminde kullanımı	10
2.5.4. Hafif agrega üretiminde kullanımı	11
2.5.5. Yol yapımında ve jeoteknik uygulamalarda kullanımı	11
2.5.6. Uçucu külün diğer kullanım alanları	12

BÖLÜM 3. CAM-SERAMİĞİN TANIMI VE ÜRETİM PRENSİPLERİ	13
--	-----------

3.1. Camın Tanımı ve Özellikleri	13
3.2. Cam-Seramiğin Tanımı	14
3.3. Cam-Seramiğin Özellikleri	15
3.3.1. Genel fiziksel ve kimyasal özellikleri	15
3.3.1.1. Mikroyapı ve gözeneklilik	15
3.3.1.2. Özgül ağırlık	16
3.3.1.3. Kimyasal dayanıklılık	16
3.3.2. Mekanik özellikler	17
3.3.3. Termal özellikleri	17

3.4. Cam-Seramiğin Üretimi	17
3.4.1. Isıl işlem prosesi	19
3.4.2. Çekirdeklenme ve kristalizasyon prosesleri	20
3.5. Cam-Seramiklerin Endüstriyel Kullanım Alanları	22
3.5.1. Genel ve makine mühendisliği uygulama alanları	22
3.5.2. Elektrik ve elektronik mühendisliği uygulamaları	23
BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	24
4.1. Çalışma Programı	24
4.2. Hammadde Karakterizasyonu	24
4.2.1. Kimyasal analiz	24
4.2.2. Mineralojik analiz	25
4.3. Numunelerin Hazırlanması	25
4.3.1. Camların hazırlanması ve dökümü	25
4.3.2. Diferansiyel termal analizin üretilen cam numunelerine uygulanması	26
4.3.3. Üretilen cam numunelerine uygulanan ısı işlemler	27
4.4. Üretilen Cam-Seramik Numunelerinin Karakterizasyonu	28
4.4.1. Cam-seramiklerin x-ışınları analizleri	28
4.4.2. Cam-seramiklerin mikroyapı analizleri	28
4.4.3. Sertlik testi	28
BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRİLMESİ	30
5.1. Hammadde Karakterizasyonu	30
5.1.1. Kimyasal analiz sonuçları	30
5.1.2. Mineralojik analiz sonuçları	32
5.2. Camlaşma ve Üretilen Cam Numunelerinin Diferansiyel Termal Analizleri	32
5.3. Üretilen Cam-Seramik Numunelerinin Mikroyapı ve X-ışınları Analizleri	42
5.3.1. 5H cam-seramik numunesinin mikroyapı ve x-ışınları analizleri	42
5.3.2. 5F cam-seramik numunesinin mikroyapı ve x-ışınları analizleri	42
5.3.3. 10H cam-seramik numunesinin mikroyapı ve x-ışınları analizleri	49
5.3.4. 10F cam-seramik numunesinin mikroyapı ve x-ışınları analizleri	49
5.3.5. 15H cam-seramik numunesinin mikroyapı ve x-ışınları analizleri	51
5.3.6. 15F cam-seramik numunesinin mikroyapı ve x-ışınları analizleri	57
5.4. Cam-Seramik Numunelerine Uygulanan Sertlik Testi Sonuçları	60
BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	64
KAYNAKLAR	67
ÖZGEÇMİŞ	71

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Kömür Yakılan Bir Termik Santral Akım Şeması.....	4
Şekil 3.1 : Cam-seramik Üretiminde Kullanılan Isıl İşlem Prosési.....	19
Şekil 5.1 : Çayırhan Uçucu Külünün X-Işınları Difraksiyon Diyagramı.....	33
Şekil 5.2 : Afşin-Elbistan Uçucu Külünden Üretilen Cam Numunesine 15°C/dak'lık Isıtma Hızında Uygulanan DTA Eğrisi.....	34
Şekil 5.3 : Çayırhan Uçucu Külünden Üretilen Cam Numunesine 10°C/dak'lık Isıtma Hızında Uygulanan DTA Eğrisi.....	36
Şekil 5.4 : Çayırhan Uçucu Külünden Üretilen Cam Numunesine 5°C/dak'lık Isıtma Hızında Uygulanan DTA Eğrisi.....	38
Şekil 5.5 : Çayırhan Uçucu Külünden Üretilen Cam Numunesine 15°C/dak'lık Isıtma Hızında Uygulanan DTA Eğrisi.....	39
Şekil 5.6 : Çayırhan Uçucu Külünden Üretilen Cam Numunesine 20°C/dak'lık Isıtma Hızında Uygulanan DTA Eğrisi.....	40
Şekil 5.7 : 5H Cam-Seramik Numunesinin Optik Mikroskop Görüntüsü(x320)	43
Şekil 5.8 : 5H Cam-Seramik Numunesinin SEMGörüntüsü (x1000).....	43
Şekil 5.9 : 5H Cam-Seramik Numunesinin SEMGörüntüsü (x7500).....	44
Şekil 5.10: 5H Cam-Seramik Numunesinin SEMGörüntüsü (x7500).....	44
Şekil 5.11: 5H Cam-Seramik Numunesinin X-Işınları Difraksiyon Diyagramı..	45
Şekil 5.12: 5F Cam-Seramik Numunesinin Optik Mikroskop Görüntüsü(x320)	46
Şekil 5.13: 5F Cam-Seramik Numunesinin SEMGörüntüsü (x1000).....	47
Şekil 5.14: 5F Cam-Seramik Numunesinin SEMGörüntüsü (x7500).....	47
Şekil 5.15: 5F Cam-Seramik Numunesinin X-Işınları Difraksiyon Diyagramı..	48
Şekil 5.16: 10H Cam-Seramik Numunesinin Optik Mikroskop Görüntüsü(x320)	50
Şekil 5.17: 10H Cam-Seramik Numunesinin SEMGörüntüsü (x750).....	50
Şekil 5.18: 10H Cam-Seramik Numunesinin SEMGörüntüsü (x10000).....	51
Şekil 5.19: 10H Cam-Seramik Numunesinin X-Işınları Difraksiyon Diyagramı..	52
Şekil 5.20: 10F Cam-Seramik Numunesinin Optik Mikroskop Görüntüsü(x320)	53
Şekil 5.21: 10F Cam-Seramik Numunesinin SEMGörüntüsü (x500).....	53
Şekil 5.22: 10F Cam-Seramik Numunesinin SEMGörüntüsü (x7500).....	54
Şekil 5.23: 10F Cam-Seramik Numunesinin X-Işınları Difraksiyon Diyagramı..	55
Şekil 5.24: 15H Cam-Seramik Numunesinin Optik Mikroskop Görüntüsü(x320)	56
Şekil 5.25: 15H Cam-Seramik Numunesinin SEMGörüntüsü (x750).....	56
Şekil 5.26: 15H Cam-Seramik Numunesinin SEMGörüntüsü (x15000).....	57
Şekil 5.27: 15H Cam-Seramik Numunesinin X-Işınları Difraksiyon Diyagramı..	58
Şekil 5.28: 15F Cam-Seramik Numunesinin Optik Mikroskop Görüntüsü(x320)	59
Şekil 5.29: 15F Cam-Seramik Numunesinin SEMGörüntüsü (x1000).....	59
Şekil 5.30: 15F Cam-Seramik Numunesinin SEMGörüntüsü (x10000).....	60
Şekil 5.31: 15F Cam-Seramik Numunesinin X-Işınları Difraksiyon Diyagramı..	61
Şekil 5.32: Fırın Dışında Soğutma Uygulanmış Cam-Seramik Numunelerinin Çekirdeklenme Süresi İle Sertlik Değerlerinin İlişkisi.....	62
Şekil 5.33: Fırında Soğutma Uygulanmış Cam-Seramik Numunelerinin Çekirdeklenme Süresi İle Sertlik Değerlerinin İlişkisi.....	63

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Türkiye'deki Termik Santral Uçucu Küllerinin Kimyasal Bileşimleri(%).....	7
Tablo 2.2. Türk Standartlarına Göre Uçucu Küllerin Kimyasal Bileşimleri.....	8
Tablo 2.3. ASTM Standartlarına Göre Uçucu Küllerin Kimyasal Bileşimleri.....	8
Tablo 4.1. Cam Örneklerine Uygulanan Isıl İşlemlerin Koşulları.....	27
Tablo 5.1. Termik Santral Uçucu Küllerinin Kimyasal Bileşimi.....	30
Tablo 5.2. Çayırhan Uçucu Külünden Üretilen Camların Diferansiyel Termal Analiz Sonuçları.....	37
Tablo 5.3. Üretilen Cam-Seramik Numunelerinin Vickers Sertlik Değerleri (kg/mm ²).....	62

UÇUCU KÜLLERİN CAM-SERAMİK YAPIMINDA KULLANIMI

ÖZET

Uçucu kül termik santrallerde kömürün yakılması sonucu oluşan ince toz halindeki bir atıktır. Uçucu kül, büyük miktarlarda üretildiğinden ve toz halinde bulunduğundan, çevre kirliliği için potansiyel bir tehlike yaratmaktadır. Bu nedenle, bu problem ekonomik ve güvenilir yöntemlerle çözümlenmelidir.

Bu çalışmada, uçucu külün cam-seramik üretiminde hammadde kaynağı olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla, sekiz değişik bölgeye ait linyit kömürünün yakıldığı termik santrallerden kaynaklanan uçucu kül numuneleri toplanmıştır. Öncelikle uçucu kül numunelerinin kimyasal ve mineralojik karakterizasyonları belirlenmiştir. Daha sonra, üretilen cam ve cam-seramik numunelere ise şu testler yapılmıştır: DTA, optik ve taramalı elektron mikroskobu (SEM), x-ışınları analizi ve sertlik testi.

Kimyasal analiz sonuçları uçucu küllerin SiO_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O ve K_2O içerdiğini göstermektedir.

X-ışınları difraksiyon yöntemiyle yapılan mineralojik analizde uçucu külün α -kuvars, mullit, enstatit, hematit ve anortit fazlarından oluştuğu tespit edilmiştir.

Uçucu külün 1400°C 'de gerçekleştirilen ergitme, homojenleştirme ve saflaştırma işlemlerinden sonra elde edilen camlara diferansiyel termal analiz uygulanmıştır. Bu yöntemle tespit edilen çekirdeklenme ve kristal büyüme sıcaklıklarında şu ısı işlemleri uygulanmıştır: $680^\circ\text{C}/5$ saat, $924^\circ\text{C}/20$ dak. ; $680^\circ\text{C}/10$ saat, $924^\circ\text{C}/20$ dak. ; $680^\circ\text{C}/15$ saat, $924^\circ\text{C}/20$ dak.

Optik ve taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilen çalışmalar, üretilmiş olan cam-seramik numunelerde homojen bir kristal yapının olduğunu göstermiştir. Oluşan kristallerin boyutlarının, çekirdeklenme sıcaklığındaki bekleme süresinin artması ile büyüdüğü belirlenmiştir. X-ışınları difraksiyon yöntemi uygulanarak belirlenen kristal faz diopsit'tir. Cam-Seramik numunelerinin ölçülen mikrosertlik değerlerinin çekirdeklenme sıcaklığındaki bekleme süresi ile ters orantılı olarak değiştiği tespit edilmiştir.

Sonuçta, termik santral uçucu küllerinin cam-seramik üretiminde hammadde kaynağı olarak kullanılabileceği belirlenmiştir.

UTILISATION OF FLY ASH IN GLASS -CERAMIC PRODUCTION

SUMMARY

Fly ash is a waste product of coal burned in thermal power plants. Due to the fact that it is dry and is produced in large quantities (an annual production of 15 million tones in Turkey) it is one of the major source for environmental pollution. Therefore, the environmental pollution aspect of the fly ash should be tackled using both economical and reliable mean.

In this study, the possibility of using fly ash in glass-ceramic production as a raw material source has been investigated. For this purpose, fly ash obtained from different thermal power plants has been characterized and its suitability to form glass and glass-ceramic articles can be developed from a particular fly ash composition, the next step has been to characterize these using analytical techniques and tests. These are: Chemical analysis, x-ray diffraction, DTA, optical and scanning electron microscopy (SEM) and the microhardness test.

The chemical analysis showed that the glass forming fly ash consists of the following oxides: SiO_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O and K_2O .

The results of the x-ray diffraction analysis of fly ash exhibited the mineral phases: Mullite, quartz, enstatite, hematite and anortite.

Following the melting and refining procedure of the fly ash powders at 1400°C DTA was applied to the produced glass samples to determine the nucleation and crystallisation temperatures. Nucleation and crystallisation temperatures were 671°C and 914°C , respectively. Heat treatment processes planned according to the DTA were applied to the glass samples placed in a muffle furnace. The glass-ceramic samples were obtained by heating the glass samples at a rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ to 680°C , then keeping the samples at this temperatures for 5, 10 and 15h and raising the temperature to 924°C and keeping the samples at this temperature for 20 minutes. At the end, the crystallised samples were quenched in air or in furnace.

The XRD analysis revealed that the crystalline phase was diopside. Optical and scanning electron microscopy (SEM) investigations showed the presence of a homogenously dispersed crystal phases. The results of Vickers microhardness test showed that the microhardness increased with the increase in holding time at the nucleation temperature.

In overall, results have indicated the possibility of producing glass-ceramic materials from fly ash as a raw material source.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Ülkemizde toz kömür kullanılarak yapılan elektrik üretimi, enerji üretiminin yarısından fazlasını oluşturmaktadır. Bu üretim sonucu açığa çıkan uçucu kül yılda yaklaşık 15 milyon tonu bulmaktadır. Termik santraller tarafından büyük miktarlarda üretilen uçucu kül toz halinde bulunduğundan, çevre kirliliği için potansiyel bir tehlike yaratmaktadır.

Ülkemizde kullanım açısından, endüstriyel atıklar içerisinde en büyük potansiyeli uçucu kül oluşturmaya rağmen, bunun ancak %25' i tuğla, çimento ve beton yapımında kullanılmaktadır. Ayrıca, son zamanlarda uçucu kül, üzerinde çok çalışılan ve geniş kullanım alanı bulan cam-seramiklerin üretiminde de kullanılmaktadır [1-4]. Uçucu kül, fiziksel ve kimyasal yapısı nedeniyle cam-seramik endüstrisi için bir hammadde kaynağı olabilecek özellikler taşımaktadır. Ayrıca, ucuz ve bol bulunması da önemli avantajlarıdır. Bu nedenlerden dolayı, cam-seramik üretiminde uçucu kül kullanımı, hem çevre kirliliğini önlemede hem de bu sektöre ucuz ve bol hammadde kaynağı sağlaması yönünden değerlendirilmesi gereken bir konudur.

Cam-seramikler özel bileşimlere sahip camların kontrollü kristalizasyonu ile üretilen, camlardan çok daha yüksek mekanik mukavemete ve darbe direncine, daha yüksek refrakterlik özelliğine ve daha düşük ısıl genleşme katsayısına sahip olabilen çok kristalli katılardır. Düşük genleşmeli cam-seramik malzemeler termal şoka karşı dayanımın gerekli olduğu çeşitli uygulama alanlarında kullanılmaktadırlar.

Günümüzde cam-seramik malzemeleri, sivil ve askeri havacılıkta, kara nakil taşıtlarında, kimya endüstrisinde, elektrik ve elektronik endüstrisinde yalıtım malzemesi olarak metal aksam ve parçaların yerlerini almaktadırlar.

Bu çalışmanın amacı, Türkiye'deki termik santrallerin uçucu küllerinin cam-seramik üretiminde değerlendirilebilmesini araştırmak, en iyi proses koşullarını belirlemek ve uçucu külü, üstün mekanik, fiziksel ve elektriksel özelliklere sahip bir malzeme olarak endüstrinin hizmetine sunmaktır.



2. UÇUCU KÜLÜN TANIMI VE ÖZELLİKLERİ

2.1. Uçucu Külün Tanımı ve Sınıflandırılması

Uçucu kül, toz halindeki kömürün termik santrallerde yakılması sonucu oluşan ince toz halindeki bir atıktır. Bir termik santralden üç çeşit atık madde elde edilir :

- 1- Baca gazları ile taşınamayan, yanarak tabana düşen ve aglomere olan küller (taban külü),
- 2- Siklon tipi ocaklarda, yanan kömür külünün ergimesi ve suda soğutularak uzaklaştırılması sonucunda elde edilen küller (ergimiş kül veya curuf), ve
- 3- Baca gazları ile taşınan, mekanik veya elektrostatik toz tutucularda tutulan çok ince küller (uçucu kül)[5].

Termik santrallerde yakıt olarak, ülke kaynaklarına göre taş kömürü veya linyit kömürü kullanılmaktadır. Bu nedenle uçucu küller kaynaklarına bağlı olarak iki gruba ayrılırlar [6]:

- 1- Taş kömürü uçucu külleri, ve
- 2- Linyit kömürü uçucu külleri

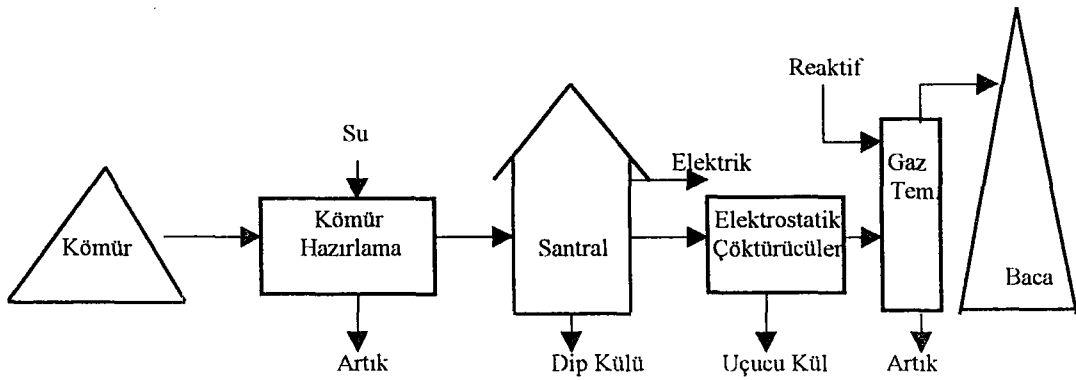
Uçucu küller, kimyasal yapılarına göre dört sınıfa ayrılmaktadır :

- 1- Silikat-alumina esaslı uçucu küller : Yapılarının büyük bir kısmını kuvars ve bir miktar alümina oluşturmaktadır. Genellikle taş kömürü kaynaklı uçucu külleri bu sınıfa girmektedir.
- 2- Silikat-kalsit esaslı uçucu küller : Yapılarındaki temel oksitler, kuvars ve kalsittir.
- 3- Sülfür-kalsit esaslı uçucu küller : Kimyasal yapılarının büyük bir kısmını kükürt trioksit ve kalsit oluşturmaktadır. Bu sınıfa genellikle linyit kaynaklı uçucu küller girmektedir.

- 4- Sınıflandırılmayan uçucu küller : Termik santrallerde kullanılan yakıtların homojen olmamasından kaynaklanan ve kimyasal yapıları sürekli değişebilen uçucu küllerdir [6,7].

2.2. Uçucu Külün Oluşumu

Uçucu kül, katı yakıtlardan elektrik üreten termik santrallerde kömürün yakılması sonucu elde edilir. Kömür ile çalışan bir termik santralin akım şeması Şekil 2.1’ de görüldüğü gibidir [8]. Değirmenlerde 0,09 mm tane boyutuna öğütülerek toz haline getirilen kömür, sıcak hava ile birlikte yanma fırını içerisine püskürtülmektedir. Yanma işlemi sonucunda parça boyutları daha da küçülür ve oluşan külün önemli bir kısmı baca gazı ile birlikte sürüklenir. Külün sürüklenmesini azaltmak için, yanma havasının ve toz kömürün kazana teğetsel olarak üflenmesi tercih edilir. Bu durumda külün iri kısmı kazanda kalır ve kazanın alt kısmından kaba kül olarak alınır [9]. 1700-1500 °C sıcaklık aralığında kömür tozlarının yakılması sonucunda oluşan küllerin, yaklaşık %20’ si kazanın alt kısmına düşerek su ile uzaklaştırılır. Bunlara taban külü denir. Küllerin %80’ i ise, oluşan baca gazları ile birlikte taşınır. Uçucu küller olarak isimlendirilen bu küller, bacanın üst kısmında elektrofiltre veya siklon adı verilen toz tutucularda tutulurlar. Bu küller daha sonra toz tutucuların alt kısmında bulunan bunkerlerde biriktirilir ve periyodik olarak santral dışına alınır [6,7,10].



Şekil 2.1. Kömür Yakılan Bir Termik Santral Akım Şeması [8]

2.3. Uçucu Külün Özellikleri

Termik santrallerde, toz kömürün yakılması sonucu oluşan uçucu küller; kömürün cinsine, bıraktığı kül miktarına, kimyasal yapısına, kazanlara yükleme programına ve kül temizleme işlemleri ile kazan tipine bağlı olarak farklı özellikler göstermektedir [6,10].

2.3.1. Uçucu Külün Fiziksel Özellikleri

2.3.1.1. Görünüş

Uçucu küllerin rengi, açık ve koyu gri ile siyah arasında değişmekte olup elde edildiği kömüre ve yanış özelliklerine bağlıdır [11]. Külün özellikle karbon, demir ve nem içeriği görünüşünü etkilemektedir [12]. Tam yanmış kömürlerin külleri, iyi yanmamış kömürlerin küllerinden daha açık renktedir. İyi yanmamış kömürlerin küllerinin koyu rengi, içerdikleri yanmamış karbondan ileri gelmektedir [6].

2.3.1.2. Tanecik Yapısı

Bir uçucu külün tanecik şekli ve şekil özellikleri, kömürün kaynak ve üniformluğuna, yanmadan önceki öğütülme derecesine, yanma ortamına (sıcaklık seviyesi ve oksijen derişimi), yanmanın üniformluğuna ve kullanılan toplama sistemine bağlıdır. Uçucu kül taneciklerinin çoğunluğu camsı, içi dolu veya boş küresel şekillidir [13].

2.3.1.3. Tanecik Boyutu

Uçucu küldeki tek tanelerin boyutu 1 μm 'den küçük değerlerle 1 mm'den büyük değerler arasında dağılım göstermektedir [8]. Uçucu külün tane boyutu, kullanılan kömürün cinsine ve öğütülme derecesine bağlı olarak değişmektedir. Tane boyutuna etki eden diğer bir faktör ise, yakma sistemini terk eden ince taneli uçucu

küllerin elektrofiltrelerde veya siklonlarda tutulma hassasiyetidir. Elektrofiltrelerde tutulan uçucu küllerin tane boyutu, siklonlarda tutulana göre daha küçüktür [11].

2.3.1.4. Özgül Ağırlık

Uçucu küllerin ortalama yoğunlukları 2150 kg/m^3 'dür [14]. Ancak, küldeki kuvars, alumina, demir ve karbon miktarları özgül ağırlığı değiştirmektedir. Küldeki demir miktarı arttıkça özgül ağırlık artmaktadır; buna karşın, yüksek miktarlarda alumina, silis ve karbon bulunması düşük yoğunluğa neden olmaktadır. Ayrıca, içi dolu küresel tanelerden oluşan uçucu küllerin özgül ağırlıkları yüksek iken, süngerimsi tanelerden oluşanlarınki daha düşüktür [11].

2.3.2. Uçucu Külün Kimyasal Özellikleri

Uçucu küllerin çözünürlük özellikleri, suda çözünürlük ve asitlerin etkisi olarak ikiye ayrılmaktadır [7].

- (a) Suda çözünürlük : Uçucu küller % 2-3 oranında çözünürler. Çözelti, kalsiyum ve sülfat nedeniyle genellikle alkali tepkime vermektedir [15]. MgO , Na_2O , K_2O , SiO_2 , Al_2O_3 ve Fe_2O_3 'ün suda çözünürlükleri minimum seviyede olup, sıcaklık yükseldikçe uçucu küllerin suda çözünürlüğü artmaktadır.
- (b) Asitlerin etkisi : Uçucu küllere asitlerin etkisi çok azdır. Seyreltik asit içerisinde uçucu küllerin çözünürlüğü en fazla % 15 'tir. Ancak bu miktar, küllerin kimyasal ve mineralojik yapısına bağlı olarak, daha düşük olabilmektedir [6].

2.3.3. Uçucu Külün Mineralojik ve Kimyasal Yapısı

Genellikle bir uçucu külde; SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , SO_3 , MgO , Na_2O , K_2O ve TiO_2 gibi oksitlerin hemen hemen tamamına rastlanmaktadır. Ancak, bu oksitlerin

küldeki yüzdeleri, külün tipine bağlı olarak değişmektedir [6]. Ülkemizdeki termik santral uçucu küllerinin kimyasal bileşimleri, Tablo 2.1 'de verilmiştir [16].

Uçucu küllerde bulunan mineral fazlar ise genellikle, kuvars (SiO_2), mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), hematit (Fe_2O_3), manyetit (Fe_3O_4) ve gibstir, (anhidrit(CaSO_4)). Uçucu küllerin bir kısmı SiO_2 ve Al_2O_3 'ten meydana gelirken, diğer bir kısmı alkali ve toprak alkali elementlerin özellikle SiO_2 ve Al_2O_3 ile yaptıkları camı fazlardan oluşur [12,17].

Tablo 2.1. Türkiye'deki Termik Santral Uçucu Küllerinin Kimyasal Bileşimleri (%) [16]

UÇUCU KÜL						
	A-E	ÇA	SÖ	S	T	Y
SiO_2	27.4	56.8	40.6	39.8	56.4	51.2
Al_2O_3	12.8	56.8	9.1	22.3	23.0	22.9
Fe_2O_3	5.5	24.1	7.7	4.4	10.1	7.8
S+A+F	39.7	6.8	57.4	66.5	89.5	81.9
CaO	47	87.7	19.9	25.4	2.1	13.0
MgO	2.5	1.4	8.1	1.9	3.3	2.8
SO_3	6.2	2.4	10.6	4.8	0.4	0.3
Alkali	0.3	2.9	1.4	0.4	0.9	2.9
TiO_2	0.7	3.0	n.d	0.6	n.d	0.9
LOI	2.4	1.1	1.4	0.4	1.1	0.4
	A-E	Afşin-Elbistan	Termik	Santrali		
	ÇA	Çatalağzı	Termik	Santrali		
	SÖ	Seyitömer	Termik	Santrali		
	S	Soma	Termik	Santrali		
	T	Tunçbilek	Termik	Santrali		
	Y	Yatağan	Termik	Santrali		

Termik santrallerde kullanılan yakıta ve yanma şartlarına bağlı olarak uçucu küllerin kimyasal bileşimleri değişiklikler göstermektedir. Türk Standartları Enstitüsü'ne göre uçucu küllerin kimyasal bileşimleri Tablo 2.2 'de verilmiştir [18].

Tablo 2.2. Türk Standartlarına Göre Uçucu Küllerin Kimyasal Bileşimleri [18].

Kimyasal Bileşik	% (Ağırlıkça)
SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	70 (en az)
MgO	5 (en çok)
SO ₃	5 (en çok)
Nem	3 (en çok)
Kızdırma Kaybı	10 (en çok)

Amerikan Standartlarına göre uçucu küller F ve C sınıfı olarak iki gruba ayrılmaktadır. Uçucu küldeki, SiO₂, Al₂O₃ ve Fe₂O₃ bileşenlerinin yüzdelerinin toplamı % 70 veya daha fazla ise, o uçucu kül teknik olarak F sınıfına girmektedir. C sınıfı küller genellikle önemli oranda kalsiyum bileşikleri içerdiğinden, SiO₂, Al₂O₃ ve Fe₂O₃ yüzdelerinin toplamının %50 'den büyük olması gerekmektedir [13]. ASTM (American Society for Testing Materials) standartlarına göre uçucu küllerin kimyasal özellikleri Tablo 2.3 'te verilmiştir [19].

Tablo 2.3. ASTM Standartlarına Göre Uçucu Küllerin Kimyasal Bileşimleri [19].

Kimyasal Bileşik	% (Ağırlıkça)	
	F sınıfı	C Sınıfı
SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	70 (en az)	50 (en az)
SO ₃	5 (en çok)	5 (en çok)
Nem	3 (en çok)	3 (en çok)
Kızdırma Kaybı	12 (en çok)	8 (en çok)

2.4. Uçucu Külden Kaynaklanan Çevre Sorunları

Uçucu küllerin su, toprak ve havayı kirlettiği bilinmektedir. Külün atıldığı veya kullanıldığı ortamlarda bu olumsuz etki dikkate alınmalıdır; kirletici potansiyeli, ortamın ve şartların özelliklerin şartlarına bağlıdır. Kül partikülleri atmosferde toz kirliliğine, bulundukları ortama zehirli bileşiklerin geçmesine ve pH değişimlerine neden olmaktadır. Genellikle yakıttaki zehirli ve eser elementler yüksek sıcaklıkta

kısmen buharlaşır ve soğuma sırasında kül tanecikleri üzerinde yoğunlaşır. Uçucu olmayan elementler ise daha çok kül yapısında kalır [20].

Kömür külü eser miktarda olmak üzere birçok zehirli element içermektedir. Bunlar topraktan bitkiler aracılığıyla taşınarak veya süzülme yoluyla toprak veya yüzey sularına geçebilmektedir. Kömür külü ile muamele edilen toprağın Batı Virginia Üniversitesi'ndeki bir araştırma grubu tarafından incelenmesi sonucunda, toprakta bulunan birçok eser miktardaki anyonların birikerek yüksek seviyelere ulaştığı sonucuna varılmıştır [21] (Örneğin; bor, molibden, selenyum ve arsenik elementleri). Bitkilerde bulunan bu anyonlardan hiç birinin hayvanlar veya insanlar için zehirli seviyede olmadığı bilinmektedir. Ancak, toprakta kömür külü kullanımı sonucu besin zinciri yayılımı şansının az olduğu bilinmektedir [21].

Yanma artığı küller genellikle geniş hacimli havuzlarda ve düzenli depolama sahalarında bertaraf edilmektedir. Az olmakla birlikte, deniz deşarjı uygulamasına da rastlanmaktadır. Bütün kül uzaklaştırma yöntemlerinde, küllerin su ile teması söz konusudur. Çeşitli kül liçi deneysel çalışmalarının sonuçlarına göre, uçucu küllerde bulunan zehirli elementler, külün suyla temas etmesi sonucu suya geçebilmektedir [22]. Bu bağlamda, uçucu küllerde bulunan bazı eser elementler, yüksek çözünürlükleri nedeniyle, olumsuz çevresel etkiler oluşturma potansiyeline sahiptir.

Kül bertarafının, uzun vadede incelendiğinde birçok etkileri ortaya çıkmaktadır. Örneğin, halen kapasitesi 300 MW'a çıkarılmış olan ÇATES'ten (Çağrı Termik Santrali) kaynaklanan uçucu küller, bir seri siklon ve elektrostatik çöktürücüden geçirildikten sonra Karadeniz'e deşarj edilmektedir. Saha çalışmaları ve balık biyodeney sonuçları, ÇATES külleri deşarjının, balık türlerine doğrudan bir zarar vermemekle birlikte, deniz suyu kalitesi üzerinde marjinal bir etkisi olacağını göstermektedir [23].

Termik santrallerde, uçucu kül sularının alıcı ortamda termal etki yapması, su ekolojisini değiştirerek çevreye zarar vermektedir [24].

2.5. Uçucu Külün Kullanım Alanları

2.5.1. Tuğla Üretiminde Kullanımı

Uçucu küller; çok ince taneli olmaları, sertleştikleri zaman yüksek dayanım vermeleri ve kilin yapısındaki oksitleri içermeleri nedeniyle tuğla üretiminde kullanılabilir. Uçucu küllerin bünyesindeki karbon, tuğlaların pişirilmesi sırasında enerji tasarrufu sağlamaktadır [7]. Tuğla üretiminde kullanılan uçucu küllerin tane boyutu, tuğlaların özelliklerini etkilemektedir. Tane boyutu küçük küllerin kullanıldığı tuğlalar, tane boyutu büyük olanlara nazaran, daha yoğun ve daha mukavemetlidir. Ayrıca, daha küçük pişme küçülmesi oranına ve su emme özelliğine de sahiptir [10].

2.5.2. Çimento ve Beton Üretiminde Kullanımı

Çimento yapımında kullanılan hammaddeler, CaO , SiO_2 , Al_2O_3 ve Fe_2O_3 olmak üzere başlıca dört bileşiği içerirler. Uçucu küllerde de değişik oranlarda aynı bileşikler bulunduğu için, çimento üretiminde kullanılabilir [6,12]. Pozolanik özellik gösteren uçucu küllerin tek başlarına bağlayıcı özellikleri yoktur. Ancak, çimento ile birlikte kullanıldıklarında, çimentonun hidrotasyonu sırasında ortaya çıkan kalsiyumhidroksit ile kimyasal tepkimeye girerek bağlayıcı özellik kazanırlar [25]. Uçucu küller, beton yapımında kullanıldıkları zaman, betonun yüzey temizliği ve işlenebilirlik özelliği iyileşmektedir. Aynı zamanda betonun su geçirgenliği, büzülme ve kanaması azalmakta olup, dayanımı artmaktadır [15,26].

2.5.3. Seramik ve Cam Üretiminde Kullanımı

Uçucu küller, kil ve feldispat ilavesi yapılarak, geleneksel ve sanatsal seramiklerin üretiminde kullanılmaktadır. Uçucu küller seramik sanayiinde kullanıldığında bir takım avantajları beraberinde getirmektedir. Bunlar, tane boyutunun küçüklüğü, öğütme masraflarının olmayışı, maliyetinin çok düşük olması ve içerdiği karbonun pişirme işlemleri sırasında sağladığı enerji şeklinde sıralanabilir [27]. Uçucu

küller ayrıca, son zamanlarda üzerinde çok çalışılan ve geniş kullanım alanı bulan cam-seramiklerin üretiminde de kullanılmaktadır [1-4].

2.5.4. Hafif Agregalı Üretiminde Kullanımı

Hafif agregalar, hem doğal olarak hem de bazı malzemelere uygulanan çeşitli prosesler sonucunda elde edilebilirler [5]. Uçucu küller 1100-1200°C’de bir miktar ergime göstererek ve uygulanan sertleştirme yöntemine bağlı olarak, yuvarlak veya silindirik taneli agregalar oluşturmaktadır. Doğal agregaya oranla daha hafif olan bu agregaların kullanılması ile hafif beton elde edilmektedir. Bu şekilde yapılan betonlar, klasik yollardan üretilen betonlar kadar yüksek dayanıma sahip olmaktadır. Bunun yanı sıra, ısı ve ses iletkenliği düşük malzeme elde edebilmekte ve hafifliği nedeniyle işçiliği kolaylaşmaktadır [26].

2.5.5. Yol Yapımında ve Jeoteknik Uygulamalarda Kullanımı

Uçucu kül, yol yapımında ve jeoteknik uygulamalarda genellikle iki şekilde kullanılmaktadır; dolgu malzemesi olarak ve toprak stabilizasyonu sağlamak amacıyla temel malzemesi olarak. Uçucu küller sıkıştırıldıkları zaman diğer dolgu malzemelerine nazaran daha düşük bir yoğunluğa sahip olurlar. Bu durum, özellikle sıkıştırılabilirlik özelliği yüksek zeminler üzerinde daha uygun bir dolgu malzemesi olarak kullanılabilmesini gösterir. Böylece yerleşme nedeniyle oluşan deformasyonlar daha küçük olacak, özellikle yerleşme hareketinin büyük sorunlar yarattığı köprü ayaklarında kullanılması çeşitli yararlar sağlayacaktır [26]. Son zamanlarda uçucu külün çevre jeoteknolojisi uygulamalarında kullanım olanakları araştırılmaktadır. Örneğin; zararlı atık veya çöp depolanan sahalarda sızdırmazlık sağlamak amacıyla, sıkıştırılmış kil yerine, sıkıştırılmış uçucu kül veya uçucu kül+kum karışımının kullanılması düşünülmektedir [28].

2.5.6. Uçucu Külün Diğer Kullanım Alanları

Uçucu kül yukarıda anlatılan alanlar dışında ek olarak;

- Gaz beton üretiminde,
- Harç yapımında,
- Taşkın önlenmesinde,
- Döküm kumu olarak,
- Maden ocaklarında filtre olarak,
- Isı yalıtım malzemesi olarak,
- Metal yüzeylerin püskürtme ile temizlenmesinde,
- Petrol kuyusu sondajlarında,
- Tarımda yoğun toprağın gevşetilmesi ile rutubet tutma yeteneğini artırmakta,
- Çözeltilerden fosfatın uzaklaştırılmasında, ve
- Bataklık kurutmada

kullanılabilmektedir [16,25,29,30].

3. CAM-SERAMİĞİN TANIMI VE ÜRETİM PRENSİPLERİ

3.1. Camın Tanımı ve Özellikleri

Camın bilimsel tanımlaması şu şekilde yapılabilir: Ergitilmiş maddelerin, soğumaya bırakıldıklarında hiçbir aşamada kristalizasyon veya birden fazla faza ayrışması gibi bir süreksizlik göstermeden amorf katı hale gelmiş şekline “cam” denir. Cam, sıvıdan geçiş sırasında süreksizlik göstermez; yani, geçiş sıcaklığında fiziksel özelliklerinde ani değişiklikler görülmez. Ayrıca, soğuma sırasında camın viskozitesi sürekli artar [31].

Camlar organik veya inorganik esaslı olabilir; hatta, metalik esaslı camlar da vardır. İnorganik camlar oksitleri (Al_2O_3 , SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , Zr_2O_5 , SbO_3 , V_2O_5 , GeO_2), sülfidleri (As_2S_3 , Sb_2S_3), halojenürleri (BeF_2 , AlF_3 , ZnCl_2), nitratları (KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), sülfatları (KHSO_4), karbonatları (K_2CO_3 , CaCO_3 , MgCO_3) ve bazı metalik alaşımları (Ni-Cr, Fe-Ni, Pb-Si) içerebilmektedir. Ancak, oksitlerden silikanın camlaşma özelliği çok iyi olduğundan, cam üretiminde oldukça önemli bir yeri vardır [31].

Camlar, içerdikleri bileşen sayısına göre şu şekilde sınıflandırılabilirler:

- a- Tek bileşenli camlar,
- b- İki bileşenli camlar,
- c- Üç veya daha çok bileşenli.

Tek oksit bileşenine sahip camların en önemlisi silika camıdır. İki bileşenli camların en önemlisi, sodyum silikat camlarıdır ve bileşimleri $\text{Na}_2\text{O}.\text{SiO}_2$ ile $\text{Na}_2\text{O}.3\text{SiO}_2$ arasında değişmektedir. Üç bileşenli camların en önemlisi ise soda-kireç-silika camı olup, geniş bir bileşim aralığına sahiptir [31].

Camlar iyonik veya kovalen bağ yapısına sahip malzemelerdir. Bu bağa göre oluşan yapı, birbirine polimer malzemelerde görüldüğü gibi zincir-ağ oluşturacak şekilde bağlanır ve uzun yapılar oluşur. Bu yapılar birbiri ile birleşip zincir yapısı oluşturabilirler. Sıcaklık arttıkça bu zincirlerin hareket kabiliyeti de artar ve yüksek sıcaklıklarda zincirler iyice gevşeyip malzemenin viskoelastik davranış göstermesine sebep olurlar [32,33].

3.2. Cam-Seramiğin Tanımı

Çok bileşenli oksit sistemleri olan cam-seramik malzemeler, kristalleşmeye uygun camların kontrol altında kristallendirilmesi sonucu üretilen çok kristalli katılardır. Kristalleşme, cam içerisindeki kristalin fazların çekirdeklenme ve büyümelerini sağlayan uygun ve dikkatli bir ısıtma işlemiyle sağlanır. Kristalizasyon çoğu zaman tümüyle tamamlanmakta ve genellikle 1 μm dolayında ve 1 μm 'den daha küçük kristaller tüm malzeme hacminin yaklaşık % 96-98'ini kapsamaktadır. Bununla beraber, küçük kristallerin yanı sıra kalan cam fazları da bulunmaktadır.

Cam-seramiklerde kristal fazların, homojen cam fazından kristal büyümesi ile oluşması, bu tür malzemeleri diğer ticari seramiklerden ayırt eder. Çünkü, seramik malzemelerin hazırlanmasında kullanılan hammaddelerin büyük bir kısmı kristalin yapıdadırlar ve katı hal tepkimeleri ile yeni kristal tipleri oluşturabilmekte veya bir miktar yeniden kristalleşme gerçekleşmektedir. Ayrıca, cam-seramikler yapılarının çok büyük bir kısmının kristalin olması nedeniyle, kristalin olmayan amorf yapılı camlardan da farklıdırlar.

Cam-seramik üretiminde önce, sıvı veya plastik halde istenen şeklin verildiği cam hazırlanır. Bu parçaya daha sonra, çok kristalli cam-seramiğe dönüştürmek için çeşitli fazların çekirdeklenme ve kristal büyümesini sağlayan kontrollü bir ısıtma işlemi uygulanır. Bu teknik klasik seramiklerin üretiminden farklı olup, birçok avantajlara sahiptir.

Cam, homojen yapıda üretilebildiğinden bundan elde edilen cam-seramikte de kimyasal bileşim homojenliği kolayca sağlayabilir. Ana cam fazındaki homojenliğe ilave olarak, ince taneli ve gözeneksiz bir cam-seramik, kontrollü bir şekilde elde edilmektedir. İnce taneli bir yapı, yüksek mekanik mukavemet ve iyi elektrik izolasyon özelliklerini sağladığından, malzemeye önemli bir avantaj kazandırmaktadır.

Cam-seramik üretiminin önemli bir özelliği, ısıl işlemin geniş bir bileşim aralığındaki camlara uygulanabilirliği ve böylece kontrollü oranlarda değişik tip kristallerin elde edilebilme imkanıdır. Bu nedenle, cam-seramiğin fiziksel özellikleri kontrollü bir şekilde değiştirilebilmektedir. Bu da pratikte, değişik uygulamalara yönelik cam-seramiklerin geliştirilmesi açısından önemli bir avantaj sağlar. Örneğin; ısıl genleşme katsayıları çok farklı olabilen cam-seramikler elde edilebilmektedir. Bir taraftan çok düşük genleşme katsayılı ve ısıl şoklara karşı iyi bir dirence sahip, diğer taraftan metallerin ısıl genleşme katsayılarına çok yakın özellikte malzemeler üretilmektedir [34].

3.3. Cam-Seramiğin Özellikleri

Camların kontrollü olarak kristalleştirilmesi sonucu üretilen cam-seramik malzemeler oldukça üstün mekanik, termal ve elektrik özelliklere sahiptir. Cam-seramiklerin özellikleri, kimyasal bileşimleri, kristalogrofik konumları ve mikroyapıları ile doğrudan ilişkilidir. Bu faktörlerin kontrolü ile cam-seramiklere istenen özellikler kazandırılabilir.

3.3.1. Genel Fiziksel ve Kimyasal Özellikler

3.3.1.1. Mikroyapı ve Gözeneklilik

Cam-seramiğin en belirgin özelliklerinden biri, son derece küçük bir tane boyutuna sahip olması ve tane boyutunun üretilen malzemenin son özelliklerini etki etmesidir. Bu nedenle, cam-seramik bir malzemenin gerçek anlamda bir polikristal mikroyapısına sahip olduğunu ve kristallerin gelişigüzel tüm mikroyapıya dağıldığı

söylenbilir. Genelde yapısal uygulamalar için cam-seramik malzemelerdeki ortalama kristal boyutunun mikron altı, yani 500-600 Å dolayında, olması tercih edilmektedir.

Geleneksel seramiklere kıyasla, cam-seramik malzemelerde kesinlikle çeşitli boşluk ve gözenek gibi yapı hataları yoktur. Yani, cam-seramiklerin yapıldığı camlarda herhangi bir gaz kabarcığının oluşmamasından dolayı, cam kristalleşip cam-seramik haline dönüşürken herhangi bir boşluk veya gözenek oluşmaz. Bununla beraber, cam/cam-seramik geçişi sırasında gerçekleşen hacim azalması en alt seviyede kalır. Hatta bazı cam-seramiklerde bu geçiş sırasında belirli bir hacim artışı da görülebilmektedir. Bunun nedeni, kristalleşen fazların özgül ağırlıklarının camlara nazaran daha az olmasıdır [35].

3.3.1.2. Özgül Ağırlık

Cam-seramiklerin özgül ağırlıkları, camlar veya geleneksel seramiklerle aynı mertebededir ve 2.42 ile 5.88 gr/cm³ arasında değişir [35]. Cam fazından cam-seramiğe dönüşme sırasında hacim değişikliği son derece az olduğundan, oksitlerin cam-seramik malzemelerin özgül ağırlığına olan etkisi, camlardaki etkileri ile hemen hemen aynıdır. Lityumoksit (LiO₂) içeren cam-seramikler düşük özgül ağırlıklara, baryum oksit (BaO) veya kurşun oksit (PbO) içeren cam-seramikler ise yüksek özgül ağırlıklara sahiptir. Bazı cam-seramikler için ise az oranlarda eklenen oksit fazların malzemenin özgül ağırlığına oldukça önemli bir etkisi olabilmektedir.

3.3.1.3. Kimyasal Dayanıklılık

Bir malzemenin su veya diğer bazı kimyasal sıvıların yarattığı etkilere karşı kimyasal dayanıklılığı pratik açıdan oldukça önemlidir. Bazı tür cam-seramik malzemeler kimyasal korozyona karşı oldukça dayanıklıdır. Cam-seramiklere basit korozyon deneyleri uygulandığında, yani cam-seramik numuneler çeşitli asidik ortamlarda tutulduğunda, genellikle mikronaltı tane büyüklüğüne sahip kristallerin kararlı olduğu ve daha büyük taneli kristaller ile artık cam fazının asitler tarafından aşındırıldığı gözlenmiştir.

3.3.2. Mekanik Özellikler

Cam-seramik malzemeler genellikle, camlar ve geleneksel seramik malzemeler gibi, oda sıcaklığı ile diğer düşük sıcaklıklarda gevrek ve kırılgandırlar. Bununla beraber, cam-seramiklerin mekanik mukavemetleri camlarla kıyaslandığında daha yüksektir.

Cam-seramiklerin elastik modülleri camlardan ve bazı alışılmış tipteki seramiklerden daha yüksek olup, sinterlenmiş saf oksit seramiklerinden daha düşüktür.

3.3.3. Termal Özellikler

Cam-seramik malzemelerin mekanik dayanım ve kararlılık özelliklerine sahip olabilmesi için oldukça yüksek termal şok direncine sahip olmaları gerekir. Termal şok parametresinin yüksek olması ise, ısı genleşme katsayısının düşük olması, yani malzemelerde ısı çevrim sırasında sıcaklığın etkisiyle oluşan iç gerilmelerin en az seviyede gerçekleşmesi demektir. Isı genleşme katsayısının çok düşük hatta eksi değerlikli olması, cam-seramik malzemelerin yüksek sıcaklıklarda ve özellikle ısıya dayanıklı uygulamalarda kullanılabilmelerini sağlamaktadır [35].

3.4. Cam-Seramik Üretimi

Camlarda kristalizasyon iki şekilde gerçekleşmektedir [36]:

- 1- Yüzey kristalizasyonu ve
- 2- Hacimsel kristalizasyon.

Kristalizasyon çekirdeklenme ile başlar ve oluşan çekirdeklerin büyümesi ile tamamlanır. Çekirdeklenme, faz dönüşümünün ilk aşaması olup, yani çekirdeklerin matriks fazda oluşumu aşamasıdır. Faz dönüşümü, sıvı-katı dönüşümü yani katılaşma olabilir veya katı fazlar arasındaki dönüşümler olabilir. Önemli olan ana faz içerisinden yeni bir fazın oluşması (çekirdek) ve oluşan çekirdeğin büyümesidir. Çekirdeklenme:

- 1- Homojen çekirdeklenme ve
- 2- Heterojen çekirdeklenme olmak üzere ikiye ayrılır.

Bir sıvının ergime sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklıktan ergime sıcaklığının altındaki bir sıcaklığa soğutulması sonucu tüm hacim içerisinde herhangi bir yerde ilk katı parçacıkların oluşması ile meydana gelen çekirdeklenme homojen çekirdeklenme olarak tanımlanır. Homojen çekirdeklenme sırasında iki değişim gerçekleşir. İlk olarak sıvı-katı dönüşümü olur ve sıvı-katı ara yüzeyi oluşur. Oluşan çekirdekler küresel yapıda oldukları kabul edilir.

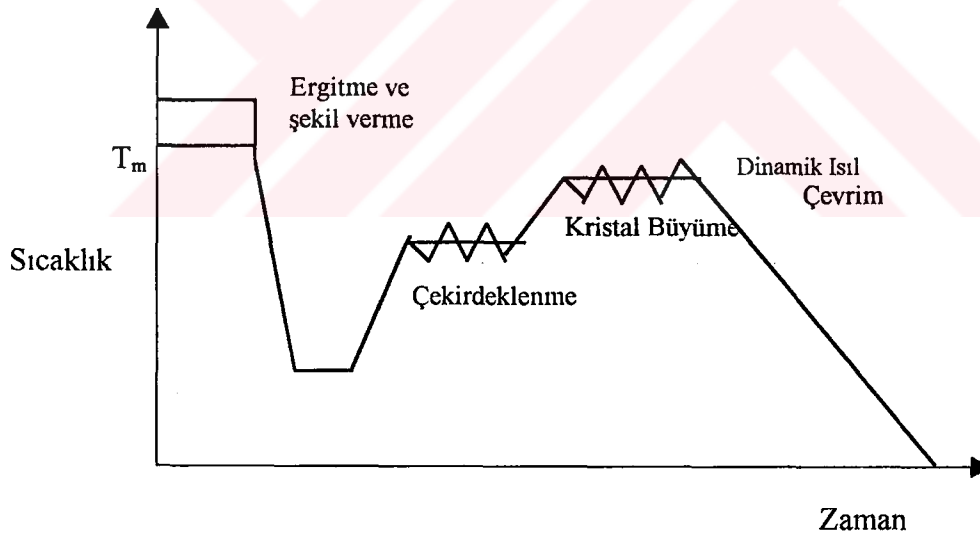
Heterojen çekirdeklenmede faz dönüşümlerinin meydana geldiği ortamlar genelde o faz ile aynı bileşimde olmayan ortamlardır. Bunlar, tane sınırları ile kristal hataların olduğu bölgeler ve ergitmenin yapıldığı cismin yüzeyi olabilir. Bu tür heterojen fazların etkileri, oluşturdukları ara yüzeylerdeki yüzey enerjilerinin kristalleşme için gerekli termodinamik engeli değiştirmesi ile oluşur. Çekirdeklenme süreçlerinde heterojen çekirdeklenme homojen çekirdeklenmeye göre daha baskın bir mekanizmadır. Bunun nedeni, bu dönüşümlerin olduğu ortamlarda mutlaka başka maddelerin olmasıdır.

Cam-seramik üretiminde amaçlanan, uygun bir kompozisyon ve proses seçmek, ardından da sonuçta kararlı bir cam oluşturmaktır. Diğer yandan cam-seramik oluşumunun esası, kristal özelliklerinin, yani kristal cinsi, boyutu ve biçimi vasıtasıyla kontrolüne dayanmaktadır. Cam-seramiklerin özelliklerinin iyileştirilmesi genellikle üniform bir kristal büyümesi ile sağlanmaktadır. Bu oluşum ise, çekirdeğin gelişimi, üniform dağılımı ve ardından kristallerin büyümesi ile sonuçlanmaktadır. Sonuçta toplam proses; uygun bileşimin ergimesi, biçimlenmiş cam parçanın oluşumu için soğutma, üniform çekirdek oluşumu ve gelişimi için tekrar ısıtma, çok az miktarda cam kalana kadar ve çekirdeklerin oluşup ardından kristallerin büyümesi için sıcaklığın yükseltilmesi işlemlerinden oluşmaktadır [37].

3.4.1. Isıl İşlem Prosesleri

Isıl işlem prosesinin amacı; camı, orjinal cam özelliklerinden çok daha iyi özelliklere sahip mikrokristalin seramiğe dönüştürmektir. En önemli amaç, mekanik dayanımı daha yüksek değerlere çıkarmak ki bu amaca ulaşmak, ince taneli mikroyapının oluşturulması ile gerçekleşir. Bir başka deyişle amaç, neredeyse birbiri içine geçmiş imajını veren küçük taneli kristalleri içeren cam-seramik üretmektir [34]. İstenen büyüklüklerde ve düzenlerde kristal oluşumunu sağlamak için bir santimetreküp hacimde yaklaşık 10^{12} - 10^{15} çekirdek oluşumu gerekir. Daha az ve daha kaba kristaller oluşturmak yerine, daha ince daha sık kristaller oluşturma amacı, ısıl işlemin çekirdeklenme kademesinde daha dikkatli olunmasını gerektirir.

Cam-seramik üretimi için uygulanan en klasik yöntem, sıcaklık ve zaman ilişkisini kullanarak anafaz camını kontrollü bir şekilde kristallendirmektir. Bu işlem Şekil 3.1' de görülmektedir [38].



Şekil 3.1. Cam-seramik Üretiminde Kullanılan Isıl İşlem Prosesi [38].

Şekil 3.1'den de görüldüğü gibi, cam-seramik üretim prosesi kristalin bir yapının sağlanması için iki kademeli bir ısıtma çevriminden oluşmaktadır. Cam-seramik üretim prosesinde malzeme yüksek sıcaklıklarda ergitilir ve şekillendirilir. Daha sonra düşük sıcaklıklara belirli bir hızla soğutularak homojen hale gelmesi sağlanır. Bu

aşamadan sonra ürün termal şok özelliği göz önüne alınarak belirli bir hızla ısıtılır ve belirli bir çekirdeklenme sıcaklığında tutulur. Bu sıcaklıkta malzemenin viskozitesi yaklaşık 10^{11} - 10^{12} poise civarındadır. İlk oluşan çekirdeklerin boyutu 30-70 Å arasında değişir.

Çekirdeklenme işleminden sonra malzeme, ana kristal fazların büyümesine etki etmek amacıyla yüksek sıcaklığa ısıtılır. Büyüme işlemi için seçilen maksimum sıcaklık, genellikle kristal büyüme kinetiğini hızlandıran en yüksek sıcaklıktır. Kristalizasyon işleminde çekirdeklenme ve büyümeye etki eden en önemli parametreler sadece sıcaklık ve zaman değildir. Aynı zamanda çekirdeklenme ve büyüme için seçilen sıcaklıkların civarında gerçekleştirilen ısı çevrimlerin de önemli bir rolü vardır [38].

3.4.2. Çekirdeklenme ve Kristalizasyon Prosesleri

Isıl işlem prosesinin ilk kademesini, camın oda sıcaklığından çekirdeklenme sıcaklığına kadar ısıtılması oluşturur; çekirdeklenme sıcaklığında belirli bir süre tutularak kristal oluşumu için gerekli nüvelerin teşekkülü sağlanır. Çekirdeklenmiş olan camın sıcaklığının, çekirdekler üzerindeki kristal büyümesini sağlamak amacıyla artırmak gerekmektedir. Isıtma hızı da cam-seramiğin deformasyonunun önlenmesi gerektiğinde dikkatli bir şekilde kontrol altında bulundurulmalıdır. Isıtma hızı çok yüksek olursa, rijit kristal iskeletin her sıcaklıkta oluşmasını sağlayabilmek için, kristal büyüme hızı yeterince hızlı olmayabilir. Isıtma kademesi boyunca camın bileşimi değişik kristallere bağlı olarak değişmekte ve pek çok durumda kristalizasyon, kalıntı cam fazının refrakterlik özelliğini artırmaktadır. Deformasyona neden olma etkisinin yanında, cam-seramiğin çatlama ve kırılmasına sebep olması nedeniyle de hızlı ısıtma yapılmamalıdır. Bu tehlikeyi doğuran iki neden vardır. Birincisi, oluşan bazı kristallerin cam fazında daha fazla yoğunluklara sahip olmasıdır; ikincisi ise, kristalizasyon işlemi sırasında meydana gelen hacim değişiminin, hem cam fazı hem de kristal fazları içinde gerilmeler meydana getirmesidir. Isıtma ile bu gerilmeler, cam fazının viskoz akışı sayesinde azaltılabilir. Sıcaklıktaki yavaş artış sınır sıcaklığa erişilinceye kadar sürdürülür. Sıcakta kristalizasyon, sistemde geri kalan cam fazın yumuşaması ve

refrakter kristalin fazın ergimesi nedeniyle oluşabilecek deformasyona meydan vermeyecek şekilde gelişir. Cam-seramik malzemeyi üst kristalizasyon sıcaklığında bir süre tutarak, kristalizasyon tamamıyla gerçekleştirilir ve bu sayede sistem içinde kalan cam fazı da çok düşük değerlere indirgenebilir.

Camın oda sıcaklığından çekirdeklenme sıcaklığına ısıtılmasında, ısıtma hızı kristalizasyon açısından kritik değildir. Üretilecek ürün kalınlığı bu hızı belirleyen ana parametredir. Diğer bir parametre de camın ısı genleşme katsayısıdır. Düşük genleşme katsayısına sahip camlar, yüksek genleşme katsayısına sahip camlara oranla, çatlama veya kırılma göstermeksizin daha yüksek sıcaklık farklarına dayanabilmektedirler. Genel olarak bu kademedeki uygulanan ısıtma hızı $2-4^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ 'dır. Optimum çekirdeklenme sıcaklığı, camın viskozitesinin yaklaşık $10^{11}-10^{12}$ poise olduğu sıcaklıktır; bu sıcaklık deneysel olarak belirlenir [38].

Çekirdeklenme prosesiyle ilgili önemli bir nokta da şudur:

Optimum mukavemete sahip cam-seramiği elde edebilmek için; cam, çekirdeklenme safhası öncesi, maksimum çekirdeklenme sıcaklığının altında bir sıcaklığa soğutulmalıdır. Bu olay çoğu zaman doğal olarak meydana gelir. Çünkü, malzeme camsı durumda soğutulacaktır ve çekirdeklenme sıcaklığının altında bir sıcaklıkta tavlacaktır. Bu işlemleri, camı oda sıcaklığına soğutma takip edecektir [39].

Isıl işlem prosesinde kristalin oluşumu; oluşan çekirdeklerin sayısına, kristalin büyüme hızına ve camın viskozitesine bağlıdır. İstenen özellikte cam-seramik elde etmek için en önemli parametreler, çekirdeklenme ve kristal büyüme sıcaklığı ile bu sıcaklıklardaki bekleme süreleridir [38]. Çekirdeklenme aşamasının ardından, camın sıcaklığı kristal büyümesinin oluşumunu sağlayacak yavaşlıkta ve kontrollü bir şekilde artırılır ve bu sayede cam malzemenin deformasyonu önlenmiş olur. Hakim kristalin fazın sıvılaşma sıcaklığına yaklaştıkça, kristalizasyon çok hızlı bir artış gösterir. Fakat, cam fazının hakim olduğu durumlarda, erken aşamalarda deformasyonu önlemek için genelde dakikada 5°C 'yi geçmeyen bir ısıtma hızı uygulanır [39].

Bir cam-seramik için üst kristalleşme sıcaklığı, malzemede aşırı bir deformasyona yol açmayacak şekilde seçilir. Son ürünün deforme olabileceği sıcaklık, yapıda hakim olan kristal fazın sıvılaşıma sıcaklığına karşılık gelir. Çünkü, sıcaklığın bu sınırın üstüne çıkarılması, kristalin fazın tekrar çözünmesine neden olur [34].

Sistem içinde yer alan bazı kristalin fazlar, bazı sıcaklık bölgelerinde yapısal değişiklikler gösterebilir ve bu değişiklikler, yoğunluk ve termal genleşme katsayısında ki değişimler ile beraber yürür. Geleneksel seramik malzemelerde bu tipteki yapısal değişimler, seramik kritik sıcaklık bölgesinde oldukça yavaş soğutulmadıkça, kırılmalara yol açabilir. Cam-seramikler için, bu kısıtlamanın aynı ölçüde olmadığı gözlenmiştir. Çünkü kritik sıcaklık bölgeleri boyunca uygulanan oldukça hızlı bir soğutma, malzemenin kırılmasını engeller. Cam-seramiklerin bu üstünlüğü, sistem içinde bulunan kristallerin çok ince boyutlarda olmasına bağlanmaktadır. Çünkü bu durumda, hacimsel değişimlerden dolayı doğan gerilimler daha küçük olmaktadır [39].

3.5. Cam-Seramiklerin Endüstriyel Kullanım Alanları

İleri teknoloji seramik malzemeleri sivil ve askeri havacılık, kara nakil taşıtları ve kimya endüstrisinde kullanılmak üzere metal aksam ve parçaların yerini almaktadır. Genel olarak seramik malzemeler metallere kıyasla yüksek sıcaklıklarda kimyasal etkilere ve aşınmaya karşı daha dayanıklı ve kullanım yerlerine göre metal malzemelerden daha düşük yoğunluğa sahiptirler. Buna karşın, geleneksel seramiklerin son derece gevrek ve kırılgan olması kullanım amaç ve alanlarını sınırlamaktadır. Bu nedenle, metal bir parçanın yerini alacak seramik malzemede mikroyapı ve mekanik özelliklerin geliştirilmesi yoluna gidilmektedir. Mekanik özellikleri iyileştirilmiş ve endüstriyel uygulamada metallerin yerine kullanılmaya yönelik ileri teknoloji seramiklerin içerisindeki en önemli grup cam-seramik malzemelerdir [40].

3.5.1. Genel Mühendislik Uygulama Alanları

Cam-seramiklerin atölyede işlenebilme ve mekanik özellikleri, bu malzemelerin geleneksel seramiklere nazaran özel sürtünme yataklarında kullanılabilmelerini

sağlamaktadır. Cam-seramiklerin iyi olan mekanik özellikleri, kimyasal ve boyutsal kararlılığı ve sürtünme özellikleri, makine mühendisliğinin gerektirdiği hemen tüm teknolojik uygulama alanlarında kullanılmalarını sağlamaktadır.

Cam-seramiklerin üstün sertlik ve aşınma dirençleri, bu tür malzemelerin pompa, valf ve boru hatlarında kullanılabilmelerini sağlamaktadır. Yine cam-seramik malzemelerin oldukça üstün kimyasal kararlılığı ve korozyon direnci bunların kimya endüstrisinde, yüksek sıcaklıklarda kimyasal sıvıları taşıyan, ileten, depolayan parça uygulamalarında kullanım alanı bulmasını sağlamaktadır.

İdeal bir ısı değiştirici için yanma odasından açığa çıkan ısıya tekrar kazanılması, çalışan motorun ekonomik verimliliği açısından çok önemlidir. Bu uygulama, oldukça yüksek kimyasal ve boyutsal kararlılığı olan ve termal şoka dayanıklı (yani ısı genleşme katsayısı sıfıra yakın veya eksi değerlikli) cam-seramik malzemeler oldukça uygundur.

Cam-seramiklerin yüksek termal şok direnci ve düşük ısı genleşme özellikleri, bu malzemelerin ısıya dayanıklı sofra gereçleri uygulamalarında kullanılmalarına imkan vermektedir.

3.5.2. Elektrik ve Elektronik Mühendisliği Uygulama Alanları

Cam-seramiklerin elektriği yalıtma özellikleri ve aynı zamanda camlara nazaran daha yüksek sıcaklıklara dayanabildiklerinden bu alanda kullanılabilmektedirler. Cam-seramiklerin bu tür uygulamaları için, metale bağlanacak olan malzeme ile ısı genleşme katsayılarının hemen hemen aynı olması gerekir. Özellikle transformatör kovanlarında, arzu edilen metal malzemeyi yalıtma uygulaması için, ısı genleşme katsayısı metale yakın olan cam-seramikler kullanılır.

Fotoduyarlı cam-seramik devre alt yüzeyleri günümüzde elektronik endüstrisinde kullanılmaktadır. Bunun nedeni, yüksek sıcaklıklarda elektrik özelliklerin ve boyutsal kararlılığın cam-seramik malzemeler için iyi olmasındandır [35,41].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Çalışma Programı

Bu çalışmada, uçucu külün cam-seramik üretiminde hammadde kaynağı olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla, sekiz değişik termik santralden kaynaklanan uçucu kül numuneleri toplanmıştır. Türkiye genelinde toplam rezervi en yüksek linyit kömürlerinin yakıldığı termik santrallerin uçucu külleri bu çalışmada yer almıştır. Toplam rezerv bakımından 3146 milyon ton ile Elbistan-Kahramanmaraş birinci, 300 milyon ton ile Çayırhan-Ankara ikinci, 253.104 milyon ton ile Tunçbilek-Kütahya üçüncü, 227.202 milyon ton ile Seyitömer-Kütahya dördüncü, 207 milyon ton ile Karakaya-Tekirdağ beşinci, 108.7 milyon ton ile Soma-Manisa altıncı, 30 milyon ton ile Yatağan-Muğla yedinci sıradadır [42,43].

Öncelikle uçucu kül numunelerinin kimyasal ve mineralojik karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, üretilen camların diferansiyel termal analizleri ve bunu takiben çeşitli ısı işlemleri uygulanmıştır. Camların kontrollü kristalizasyonu ile üretilen cam-seramiklerin; x-ışınları difraksiyonu uygulanarak mineralojik analizleri, taramalı elektron mikroskobu ve optik mikroskobu kullanılarak mikroyapı aydınlatılması ve sertlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

4.2. Hammadde Karakterizasyonu

4.2.1. Kimyasal Analiz

Uçucu kül numunelerinin kimyasal analizleri ASTM standartları uygulanarak gerçekleştirilmiştir [44-46].

4.2.2. Mineralojik Analiz

Uçucu kül örneklerinde bulunan bileşiklerin tanınmasında x-ışınları difraksiyon yöntemi uygulanmıştır. Bu yöntemde, herhangi bir madde veya mineralin kristal yapısının incelenmesi ile mineralojik bileşimi saptanır. X-ışınları difraksiyon analizinde, genellikle Cu veya Co gibi hedef bir elementten elde edilen $K\alpha$ karakteristik x-ışını demeti, analiz edilecek madde üzerine gönderilir. Işın demeti maddenin üç boyutlu kristal kafeslerinden difraksiyona uğrar ve bu maddeye has difraksiyon paterni elde edilir. Bunun incelenmesi ve bileşimi belirli standart mineraller için elde edilen paternler ile karşılaştırılması sonucunda, maddenin kristal yapısı saptanmış olur. Standart olarak ASTM kartlarından yararlanılmıştır [47].

4.3. Numunelerin Hazırlanması

4.3.1. Camların Hazırlanması ve Dökümü

Toz halindeki uçucu kül, platin pota içerisinde HeraeusTM marka fırında yaklaşık 1400 °C’ de ergitilmiştir. Ergimiş durumda en az 4 saat tutulan cam, saf su içerisine dökülerek granül hale getirilmiş, kurutma ve öğütme işlemlerinden sonra yeniden ergitilmiştir. Homojen bir yapıdaki camın elde edilebilmesi amacıyla yapılan bu işlemlerden sonra, aynı sıcaklıkta 10 saat süreyle saflaştırılan cam, 500°C’deki muffle tipi fırında ısıtılmış grafit kalıba dökülmüştür. Döküm sonucu elde edilen cam örnekleri 1 cm çapında, 4 cm uzunluğunda silindirler şeklindedir. Daha sonra bu silindirler, taramalı elektron mikroskobu (SEM), optik mikroskop ve sertlik deneylerinde kullanılmak üzere, elmas kesicide (South Bay Technology Model 650 Low Speed Diamond Wheel) 3 mm kalınlığa sahip düğmeler şeklinde kesilmiştir.

4.3.2. Diferansiyel Termal Analizin Üretilen Cam Numunelerine Uygulanması

Üretilen cam numunelerinin; kristalizasyon eğilimlerini, cam geçiş sıcaklıklarını, fazların kristalleşme ve ergime sıcaklıklarını tespit etmek amacıyla, diferansiyel termal analiz (DTA) uygulanmıştır.

DTA yöntemi, ısıtıcıdan inert davranan bir madde ile analizi yapılmak istenen numunenin, kontrollü olarak ısıtılan veya soğutulan bir ortamda aynı sıcaklık değişiminin etkisinde bırakıldıklarında aralarında oluşan sıcaklık farkının kaydedilmesi tekniklerini içermektedir [48]. Aynı anda ısıtılan numune ile inert maddenin ısı kapasiteleri ve ısı iletim katsayıları arasındaki fark ihmal edilirse; ısıtıldıklarında, numunede hiç tepkime olmuyorsa, ikisinin de aynı sıcaklıkta olması gerekmektedir. Fırın, numune ve inert madde içindeki ısı akışı aynı ise, sıcaklık farkı sıfır olmakta ve kaydedici cihaz ana hattı çizmektedir. Numune ısı alarak veya vererek bir faz değişikliğine uğruyor veya bir parçalanma tepkimesi gerçekleşiyorsa, numune içindeki sıcaklık dağılımı inert maddeninkinden farklı olmakta ve sıcaklık farkları ana hattan sapmalar halinde kaydedilmektedir. Bu sapmanın yönü, numuneyle inert madde arasındaki sıcaklık dağılım farkına bağlıdır ve ısıtma prosesinin yapısını göstermektedir [49,50].

Uçucu külden elde edilen cam numunelerine uygulanan diferansiyel termal analiz, Rigaku Marka, Thermo Flex Model bir DTA cihazında gerçekleştirilmiştir. Deneylerde referans madde olarak α -Al₂O₃ kullanılmıştır. Cam numunelerine; kağıt hızı 2.5 mm/dak ve maksimum çalışma sıcaklığı 1100°C olacak şekilde 5, 10, 15, 20°C/dak'lık ısıtma hızlarında DTA uygulanmıştır.

Endotermik tepkimeler eksi, ekzotermik tepkimeler artı sıcaklık farklarına neden olmaktadır. Bu tepkimeler DTA cihazında pikler şeklinde kayıt edilir. Her maddenin ısıtma sırasında yapısında meydana gelen değişiklik, bu maddenin karakteristiği olup; pik sıcaklıkları, pik alanları veya pik şekillerinin tanımı ile deney numunesinin kimyasal bileşimi, kristal yapısı ve tepkime enerjisi tespit edilebilir [47,51].

4.3.3. Üretilen Cam Numunelerine Uygulanan Isıl İşlemler

Üretilen cam numunelerine uygulanan ısı işlemler, alümina kayıkçıklar içinde fırına yerleştirilerek, kendi atmosferinde, değişik sıcaklık ve sürelerde, yaklaşık 10°C/dak'lık ısıtma hızıyla ısıtılarak uygulanmıştır. Camın tavlanması, çekirdeklenme ve kristal büyüme sağlanması amacıyla uygulanan ısı işlemlerinde, camların DTA eğrilerinde ortaya çıkan cam geçiş (T_g), çekirdeklenme (T_c) ve kristallenme (T_k) sıcaklıkları esas alınmıştır.

Isıl işlemler sırasında, silindirik şeklindeki cam örnekler öncelikle tavlama işlemi uygulanmıştır. Camda oluşan iç gerilmeleri gidermek amacıyla gerçekleştirilen tavlama işlemi, camın fırın içerisinde çekirdeklenme sıcaklığının yaklaşık 70-80°C altındaki bir sıcaklıkta 2-3 saat fırında bekletilmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir.

Çekirdeklenme ve kristal büyüme ısı işlemleri ise, düğme şeklinde kesilen cam örneklerine uygulanmıştır. Çekirdeklenme ve kristal büyüme sıcaklıkları için DTA ile tespit edilen sıcaklıkların yaklaşık 10°C üzerindeki değerler alınmıştır. Cam örneklerine uygulanan ısı işlemlerin koşulları Tablo 4.1'de verilmiştir. Bu koşullarda gerçekleştirilen ısı işlemler sonucunda üretilen cam-seramiklerin yarısı fırında soğumaya bırakılırken, diğer yarısı fırından çıkarılarak havada soğutulmuştur.

Tablo 4.1. Cam Örneklerine Uygulanan Isıl İşlemlerin Koşulları

Isıl İşlemin Amacı	Sıcaklık(°C)/süre(saat)
Tavlama	600/2
Çekirdeklenme	680/5, 680/10, 680/15
Kristal Büyüme	924/20 dak

4.4. Üretilen Cam-Seramik Numunelerinin Karakterizasyonu

4.4.1. Cam-Seramiklere Uygulanan X-Işınları Analizleri

Kristallenme amaçlı ısıtıl işlem uygulanmış olan camlarda, çalışılan şartlara bağlı olarak oluşan fazlar, x-ışınları analizleri ile tespit edilmiştir. Faz analizleri, fırının içinde ve dışarıda soğutulmuş ve ince toz haline getirilmiş olan örnekler Cu K α ($\lambda=1.541 \text{ \AA}$) ışın demeti kullanılarak, çalışma şartları 40kV ve 40 mA olan x-ışınları difraktometresi ile uygulanmıştır. $2\theta= 0-70^\circ$ aralığındaki difraksiyon diyagramları üzerinde yapılan ölçme ve hesaplamalarda elde edilen d değerleri (düzlemler arası mesafe), ASTM kartları ile karşılaştırılarak fazlar belirlenmiştir. X-ışınları çalışmalarında PhilipsTM Marka, PW3710 Model bir x-ışınları difraktometresi kullanılmıştır.

4.4.2. Cam-Seramiklere Uygulanan Mikroyapı Analizleri

Değişik sıcaklık ve sürelerde çekirdeklenme ve kristallenme amaçlı ısıtıl işlemler uygulanmış örneklerde oluşan mikroyapılar, optik ve taramalı elektron mikroskobu(SEM) yardımıyla incelenmiştir. SEM çalışmaları, cam-seramik numunelerinin farklı büyültmelerde mikroyapı incelemelerini kapsamaktadır.

Optik mikroskop (Zeiss Marka) ve SEM (JEOL Marka, JSM T330 Model) çalışmaları öncesinde, düğme şeklindeki cam-seramik numuneleri 1200'lük zımparada yüzeyi düzgünleştirildikten, çuhada alümina tozu çözeltisi ile parlatıldıktan ve % 5'lik HF çözeltisi ile dağlandıktan sonra, numuneler yaklaşık 30 μm kalınlığında karbon ile kaplanmışlardır.

4.4.3. Sertlik Testi

Cam-Seramik numunelerinin Vickers sertlikleri (D.P.H.), Tukon Tester Marka(Model LL) bir cihaz kullanılarak belirlenmiştir. Mikroskop altında

gerçekleştirilen Vickers mikrosertlik iz ölçümleri için numuneler, standart metalografik yöntemler uygulanarak hazırlanmıştır. Bu amaçla numuneler, 1200'lük zımpara kağıdı kullanılarak zımparalanmış; çuhada alümina tozu çözeltisinde parlatılmış ve %5'lik HF çözeltisinde 1 dakika süreyle dağlanmıştır. Vickers sertlik değeri, numune üzerinde 136°'lik tepe açısına sahip elmas piramit ucun bıraktığı izler ölçülerek belirlenmiştir. Her bir numunede 15 farklı noktadan alınan iz değerleri ölçülmüştür. Sertlik ölçümleri 0.5 kg.'lık yük altında yapılmıştır. Vickers sertlik değerleri aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır:

$$H_v = 1.854 \frac{P}{d^2} \quad (4.1)$$

P : Uygulanan yük [kg]

d : İz büyüklüğü [mm]

Elmas piramit ucun bıraktığı iz, mikroskobun skalası kullanılarak ölçülmüştür

5. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI VE DEĞERLENERİLMESİ

5.1. Hammadde Karakterizasyonu

5.1.1. Kimyasal Analiz Sonuçları

Tablo 5.1’de çeşitli termik santrallerden temin edilen uçucu küllerin kimyasal bileşimleri verilmiştir [52].

Görüldüğü gibi, toplanmış olan uçucu küllerin kimyasal bileşimi geniş bir aralıkta değişmektedir. SiO₂ içerikleri %20-54, CaO içerikleri %3-51, MgO içerikleri %0.5-5.9, Fe₂O₃ içerikleri %3-12, Al₂O₃ içerikleri %7-27, Na₂O içerikleri %0.5-5 ve K₂O içerikleri %0.9-2.9 arasında bulunmaktadır.

Tablo 5.1. Termik Santral Uçucu Küllerinin Kimyasal Bileşimi [52]

Uçucu Külün Kaynağı	SiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	SO ₃ (%)
Seyitömer	46.67	12.37	4.79	8.41	16.10	2.58	2.22	3.07
Orhaneli	32.83	30.35	4.51	5.61	13.34	2.15	1.37	7.36
Çayırhan	42.82	16.38	5.85	7.01	13.36	5.06	1.83	6.47
Yatağan	48.45	16.56	2.95	5.60	17.80	2.57	2.90	1.77
Afşin-Elbistan	21.04	51.02	3.09	3.01	7.31	1.48	0.85	10.14
Tunçbilek	54.08	3.10	3.03	9.82	25.58	0.58	1.51	2.27
Çan	52.65	3.85	0.54	12.13	26.61	0.78	1.05	2.44
Pınarhisar	20.75	40.21	2.46	3.35	10.65	0.54	0.88	18.17

Cam-seramik üretimi için camın belirli bazı özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bunlar;

- 1- Camın ergime özelliği,
- 2- Camın kimyasal kararlılığı ve
- 3- Camın kristalizasyon özelliği olarak özetlenebilir.

Cama bu özellikleri kazandıracak olan uçucu külün bileşimindeki oksitlerin derişiminin de belirli sınırlar arasında değışmesi gerekmektedir. Bu konuda yapılan bir çalışmada [2], SiO_2 içerikleri %40-47, Al_2O_3 içerikleri %4-6, CaO içerikleri %10-25, MgO içerikleri %2-13, Na_2O içerikleri %3-11, K_2O içerikleri %0.7-1, Fe_2O_3 içerikleri ise %1-10 arasında değışen uçucu küllerden, gerekli özellikleri sağlayan cam ve cam-seramik üretilebileceğı açıklanmıştır.

Camın viskozitesini düşürerek ergime ve saflaşmasını hızlandıran sodyum ve potasyum oksit içeriklerinin %1-5 arasında olması gerekmektedir [2].

Kimyasal kararlılığı düşük olan camlardan üretilen cam-seramiklerin kimyasal kararlılıkları da genellikle düşük olmaktadır. Bu nedenle, camların kimyasal kararlılığını artıran SiO_2 'in hammadde içindeki derişiminin %38-40, CaO 'in %8-20, MgO 'in %3-10 ve Al_2O_3 'in %4-16 değıerleri arasında olması gerekmektedir. Ancak, %15'ten yüksek Al_2O_3 içeriğı camın viskozitesini artırarak akma özelliğini olumsuz yönde etkilemektedir.

Cam-seramik üretimini belirleyen en önemli faktör, camın kristalizasyon özelliğidir. Yüksek oranlardaki SiO_2 , Fe_2O_3 , MgO ve Al_2O_3 içerikleri camın kristallenmesini kolaylaştırıcı etkilere sahiptir. Özellikle Fe_2O_3 'in cam-seramiğın çekirdeklenme safhasında, çekirdek oluşumunu artıran ve hızlandıran bir etkisi olduğundan, bileşimdeki oranının yüksek olması gerekmektedir [2,35].

5.1.2. Mineralojik Analiz Sonuçları

Uçucu kül numunelerine uygulanan x-ışınları difraksiyonu analizleri sonucunda; α -kuvars (α -SiO₂), hematit (Fe₂O₃), enstatit ((Mg, Fe)SiO₃), anortit (CaAl₂Si₂O₈) ve mullit (Al₆Si₂O₁₃) fazları tespit edilmiştir. Çayırhan uçucu külüne ait x-ışınları analizi sonucu elde edilen patern Şekil 5.1’de görülmektedir.

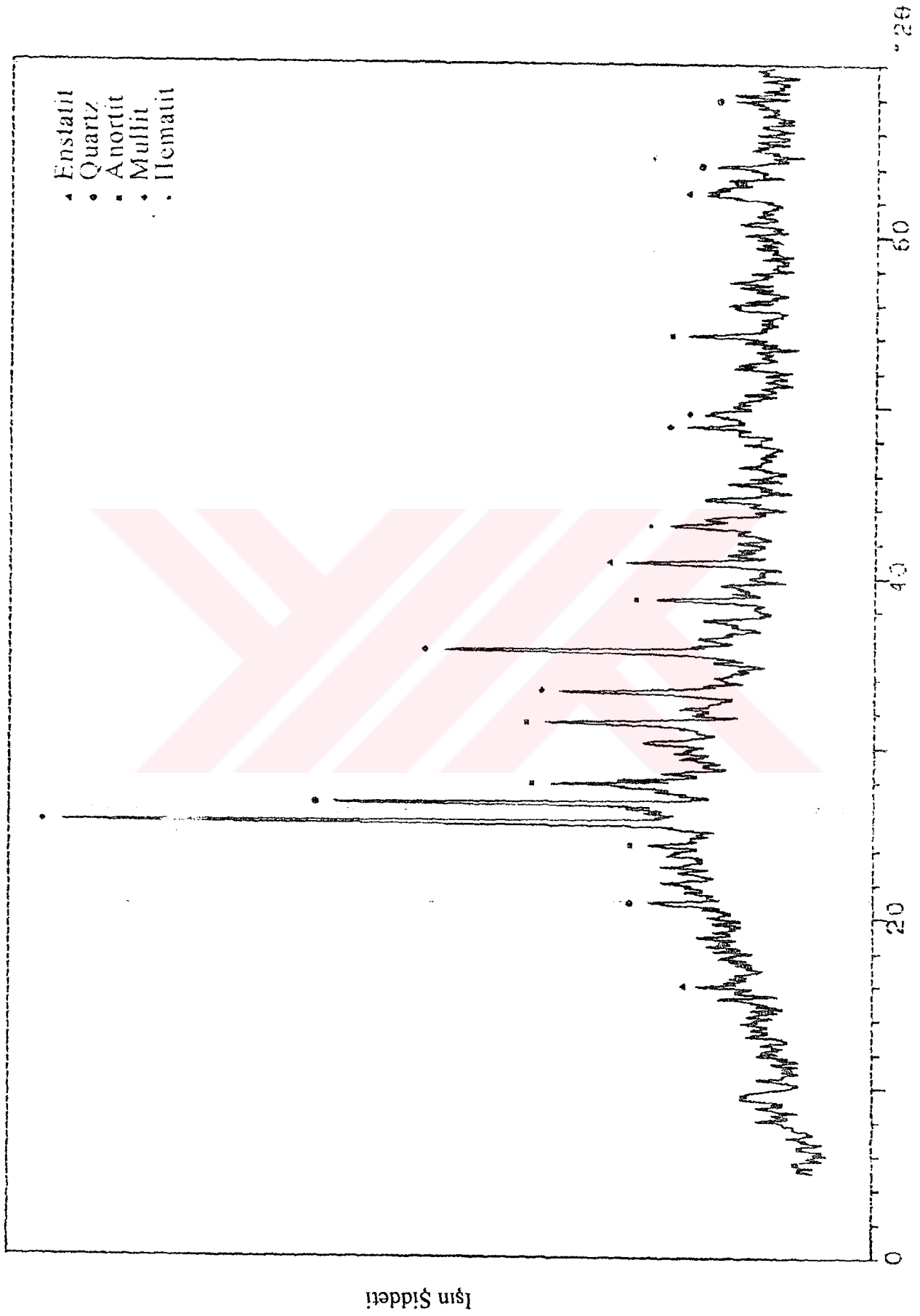
Yüksek oranda mullit ve α -kuvars içeren bu uçucu kül, alüminyum silikat uçucu kül grubuna girmektedir. Kimyasal analiz sonuçlarında görülen yüksek SiO₂ ve Al₂O₃ oranları da mullit ve α -kuvars fazlarının varlığını desteklemektedir. Bileşimdeki Fe₂O₃ de hematit ve enstatit olarak x-ışınları diyagramında kendini göstermektedir. CaO, anortit; MgO, enstatit şeklinde gözükmemektedir.

Çayırhan uçucu külünde düşük yüzdelere sahip olan Na₂O ve K₂O bileşikleri x-ışınları difraksiyon analizinde tespit edilememiştir.

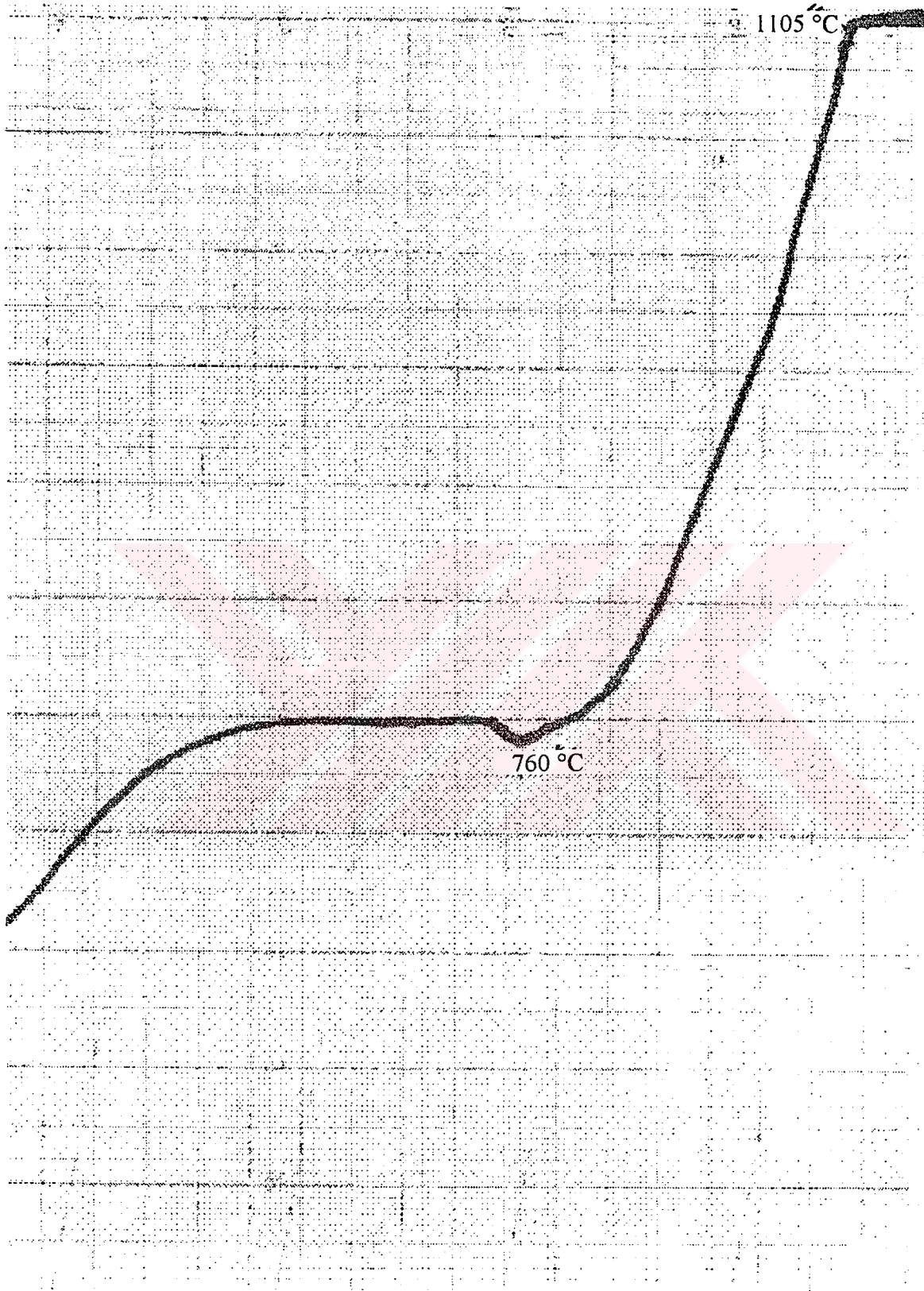
5.2. Camlaşma ve Üretilen Cam Numunelerinin Diferansiyel Termal Analizleri

Deneysel çalışmalarda öncelikle, Afşin-Elbistan uçucu külü kullanılarak cam-seramik üretimi gerçekleştirilmeye çalışılmıştır. Cam-seramik hammaddelerinin bileşimi için verilmiş olan kimyasal analiz aralıklarını sağlamamasına rağmen, ilk olarak bu uçucu kül ile çalışılmasının nedeni; Afşin-Elbistan uçucu külünün ülkemizde çok fazla üretilmesidir.

Afşin-Elbistan uçucu külünün 1400 °C’de gerçekleştirilen ergitme, homojenleştirme ve saflaştırma işlemlerinden sonra, grafit kalıplara dökümü ile elde edilen camlara 10 °C/dak ve 15°C/dak’lık ısıtma hızlarında DTA uygulanmıştır. Afşin-Elbistan uçucu külünden elde edilen cam numunesine ait DTA eğrilerinden 15°C/dak’lık ısıtma hızı uygulanmış olan Şekil 5.2’de yer almaktadır. Görüldüğü gibi camın çekirdeklenme sıcaklığını gösteren endotermik bir pik tespit edilmesine rağmen,



Şekil 5.1 Çayırhan Uçucu Külünün X-Işınları Difraksiyon Diyagramı



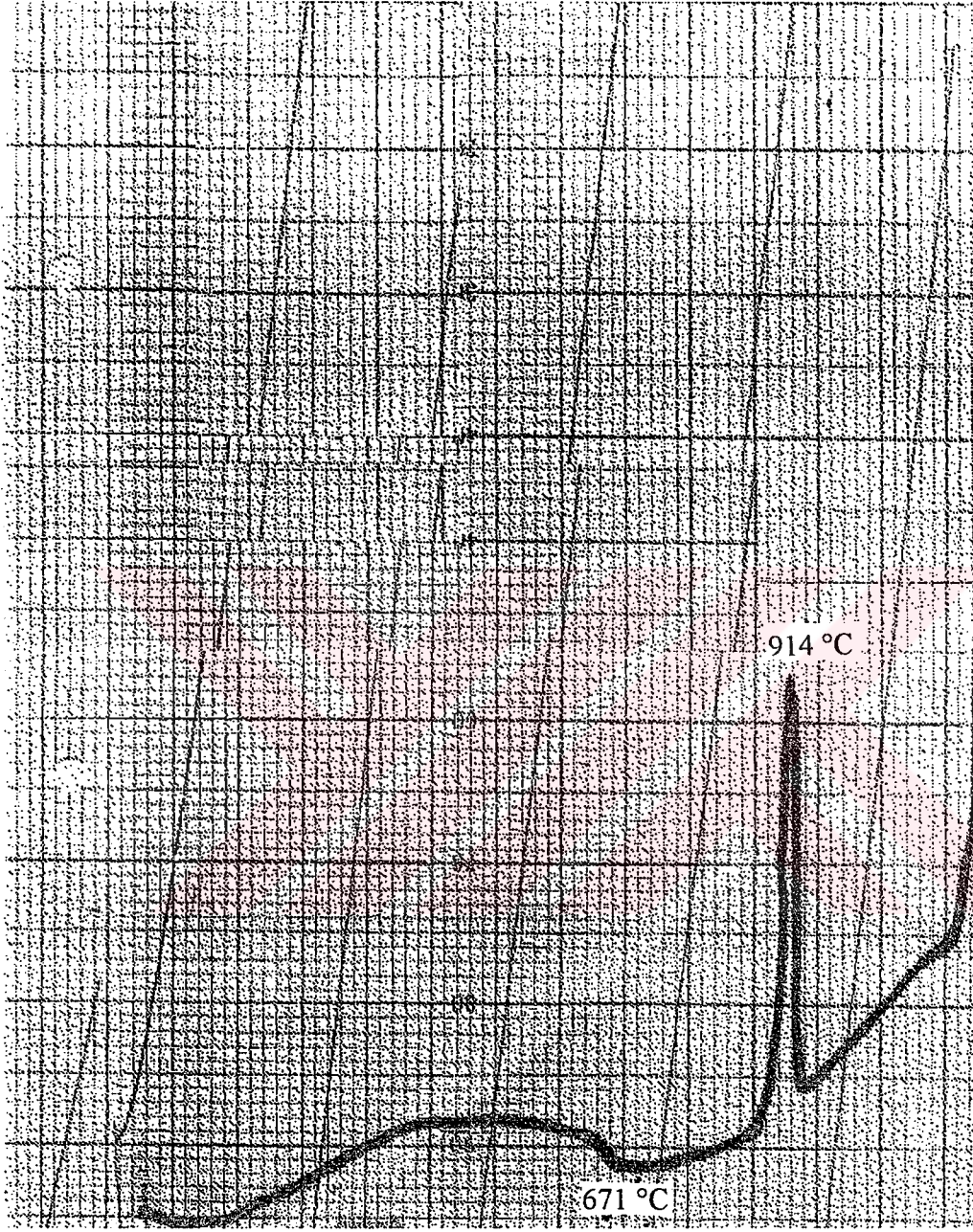
Şekil 5.2. Afşin-Elbistan Uçucu Külünden Üretilen Cam Numunesine 15°C/dak'lık Isıtma Hızında Uygulanan DTA Eğrisi

kristal büyüme sıcaklığının sonucu olarak oluşması gereken ekzotermik bir pik saptanamamıştır. Kullanılmış olan DTA cihazının maksimum çalışma sıcaklığı olan 1200°C'ye kadar ısıtma yapılmış olmasına karşın, ekzotermik bir pik elde edilememiştir. 760°C'de oluşan endotermik pik camsı yapının bozulduğunu göstermektedir; ancak, ekzotermik pik elde edilemediği için, herhangi bir fazın oluşmadığı ve amorf yapılı camın kristalleşmediği saptanmıştır. Bu da, Afşin-Elbistan uçucu külünden elde edilen camdan cam-seramik üretiminin, kullanılan külün kimyasal bileşimini değiştirmeden, yapılamayacağını göstermektedir. Bu nedenle, Afşin-Elbistan uçucu külü ile yapılan çalışmalara son verilmiştir.

Uçucu kül kullanılarak cam-seramik üretme çalışmalarına, literatürdeki değerlere en yakın kimyasal bileşime sahip olan Çayırhan uçucu külü ile devam edilmiştir. Çayırhan linyiti toplam rezerv açısından Türkiye genelinde ikinci sırada olup, yanma sonucunda bıraktığı kül miktarı oldukça yüksektir. Çayırhan linyitinin kuru temelde hesaplanmış olan kül miktarı %36 olarak saptanmıştır.

Çayırhan uçucu külünden elde edilen camlara 10 °C/dak'lık ısıtma hızında uygulanan DTA sonucunda, çekirdeklenme ve kristal büyüme sıcaklıklarını gösteren endotermik ve ekzotermik birer pik tespit edilmiştir. Bu nedenle, Çayırhan uçucu külü bundan sonra gerçekleştirilecek deneylerde kullanılacak hammadde kaynağı olarak belirlenmiştir.

Üretilen cam numunesine ait olan DTA eğrisinde, 641-697°C sıcaklık aralığında gerçekleşen endotermik tepkime sonucunda 671°C'de oluşan bir pik görülmektedir (Şekil 5.3). 671°C'de meydana gelen bu endotermik pik camsı yapının bozulmaya başlayıp, yapı içinde çekirdeklerin oluştuğu sıcaklığı; diğer bir deyişle, cam geçiş sıcaklığını göstermektedir. Aynı DTA eğrisinde, 865-936°C sıcaklık aralığında gerçekleşen ekzotermik tepkimeye ait pikin sıcaklığı ise 914°C olarak belirlenmiştir. 914°C'de meydana gelen bu ekzotermik pik, faz oluşumunu ve amorf yapılı camın kristalleştiğini göstermektedir.



Şekil 5.3. Çayırhan Uçucu Külünden Üretilen Cam Numunesine 10°C/dak'lık Hızında Uygulanan DTA Eğrisi

Çayırhan uçucu külünden üretilen cam numunelerine 5, 15 ve 20°C/dak'lık ısıtma hızlarında uygulanan DTA sonucunda elde edilen eğriler Şekil 5.4 -5.6'da yer almaktadır. Benzer şekilde, bu DTA eğrilerinde de çekirdeklenme ve kristal büyüme sıcaklıklarını gösteren endotermik ve ekzotermik pikler saptanmıştır.

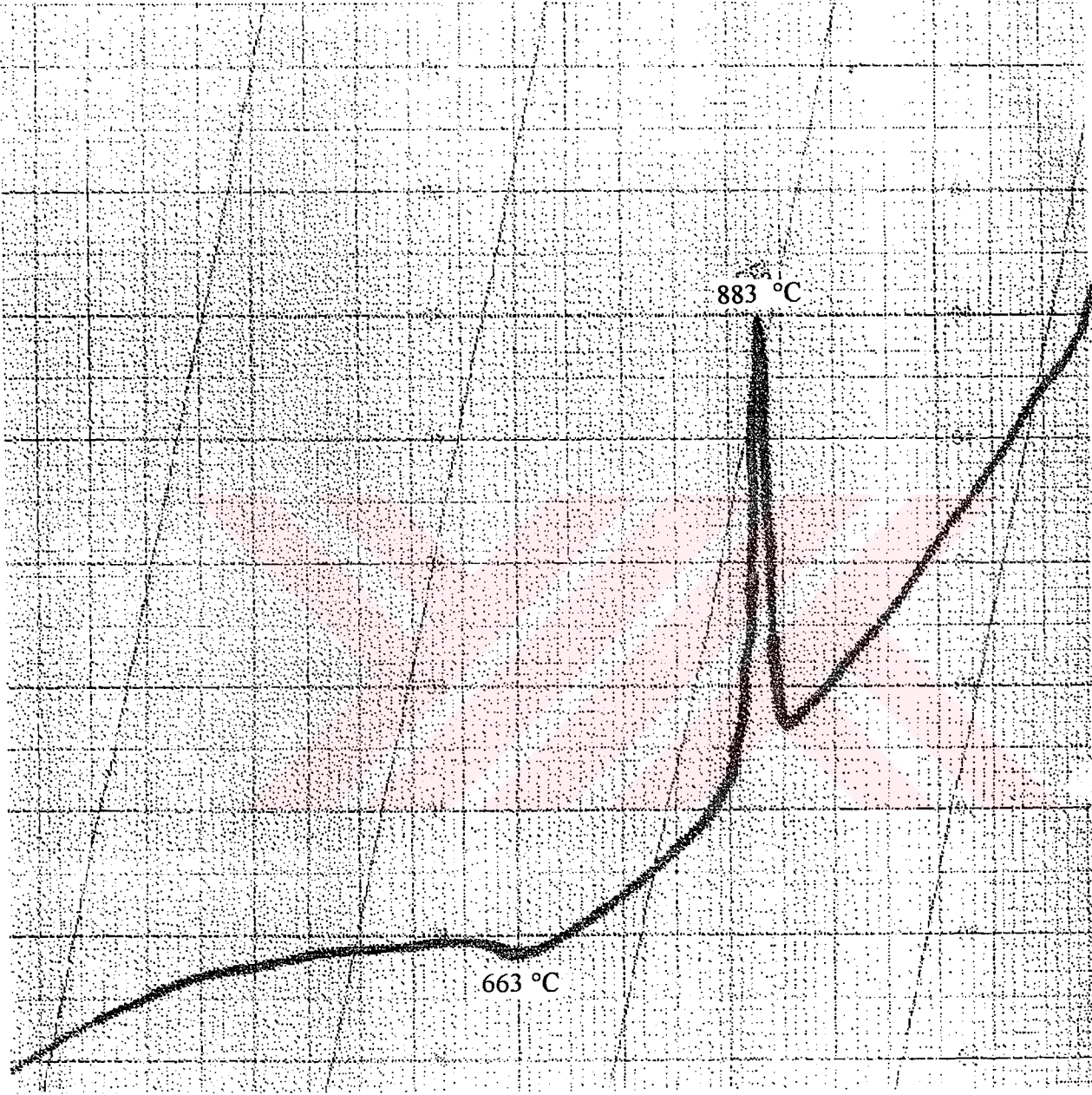
Tablo 5.2. Çayırhan Uçucu Külünden Üretilen Camların Diferansiyel Termal Analiz Sonuçları

Isıtma Hızı (°C/dak)	Çekirdeklenme Sıc. (°C)	Kristal Büyüme Sıc. (°C)
5	663	883
10	671	914
15	682	935
20	685	950

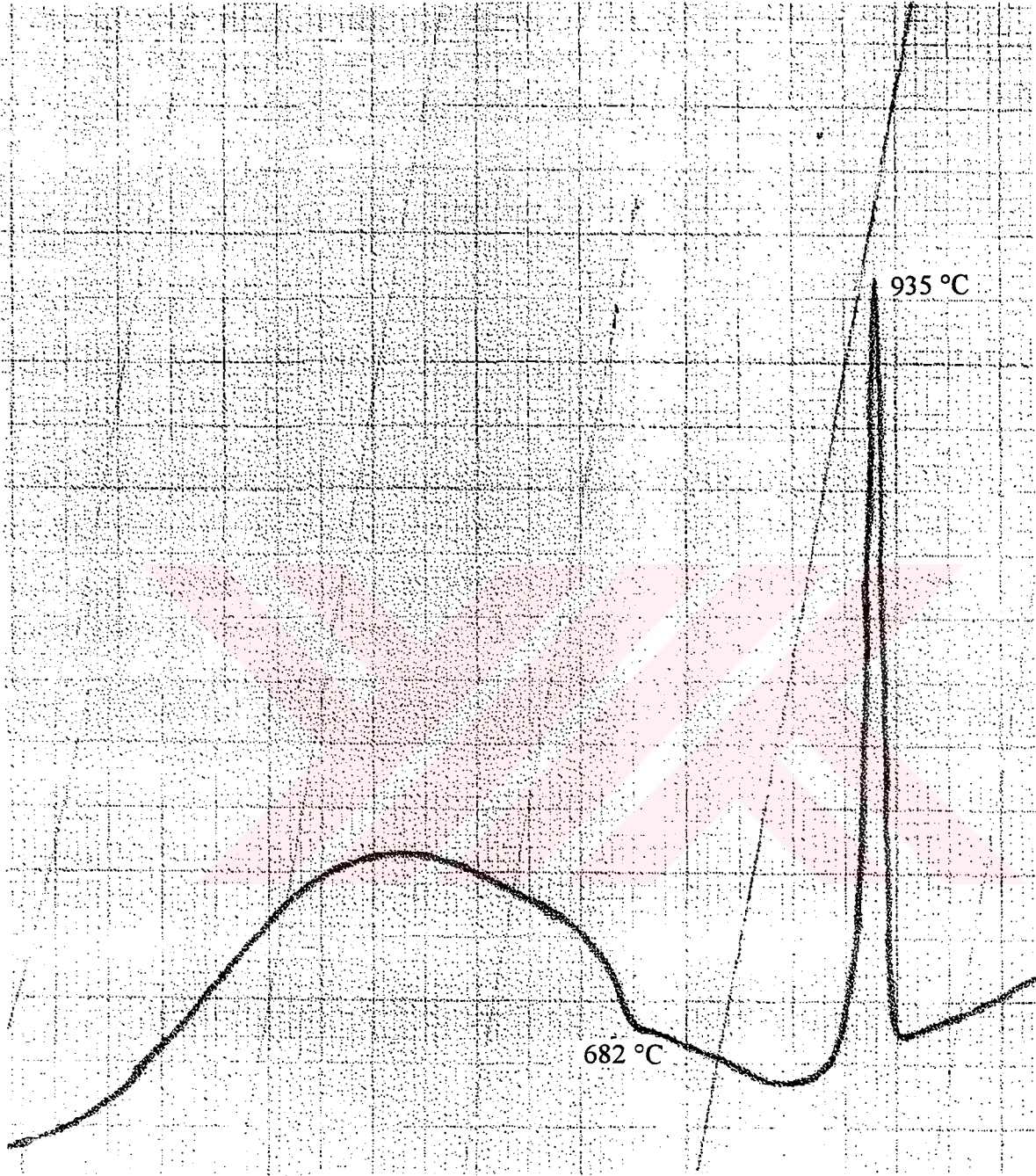
Tablo 5.2'de görüldüğü gibi, ısıtma hızının artması, çekirdeklenme ve kristal büyüme pik sıcaklıklarının yükselmesine neden olmaktadır. Söz konusu pikler, belirli sıcaklık aralığında ve sürede gerçekleşen endotermik ve ekzotermik tepkimeler sonucunda oluşmaktadır. Isıtma hızının artması ile tepkimelerin gerçekleştiği sıcaklık aralığında bekleme süresi kısalmaktadır. Bu nedenle, ısıtma hızı artırıldığında tepkimenin tam olarak gerçekleşebildiği sıcaklık aralığı genişlemekte ve oluşan piklerin sıcaklıkları yükselmektedir. Ayrıca, DTA uygulamalarında ısıtma hızının artırılması, fırın atmosferi ile numunenin iç sıcaklıkları arasındaki farkın yükselmesine neden olmaktadır.

Üretilen camlara uygulanan ısı işlemlerde, standart olan 10°C/dak'lık ısıtma hızına karşılık gelen çekirdeklenme ve kristal büyüme sıcaklıklarının yaklaşık 10°C üzerindeki sıcaklıklarda çalışılmıştır. Bir malzemeden cam üretilebilmesi için iki önemli koşulun gerçekleşmesi gerekir. Bunlar;

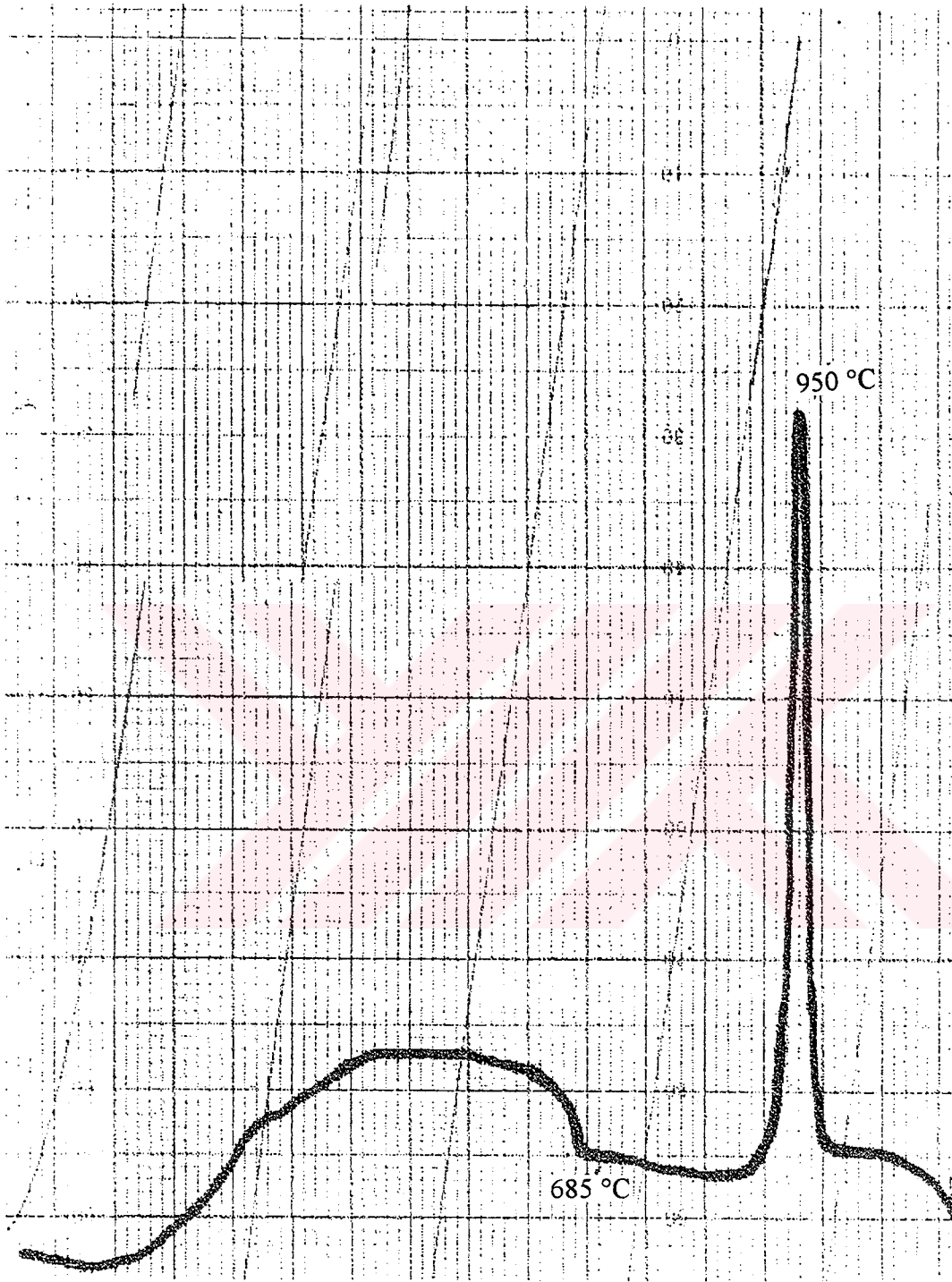
- 1- Camı oluşturacak kimyasal bileşiklerin bağ enerjilerinin yüksek olması (SiO₂ gibi),
- 2- Camın viskozitesinin yüksek olması.



Şekil 5.4. Çayırhan Uçucu Külünden Üretilen Cam Numunesine 5°C/dak'lık Isıtma Hızında Uygulanan DTA Eğrisi



Şekil 5.5. Çayırhan Uçucu Külünden Üretilen Cam Numunesine 15°C/dak'lık Isıtma Hızında Uygulanan DTA Eğrisi



Şekil 5.6. Çayırhan Uçucu Külünden Üretilen Cam Numunesine 20°C/dak Isıtma Hızında Uygulanan DTA Eğrisi

Bu nedenlerle camın yapısını bozmak zordur. Camdan cam-seramik üretebilmek için, camın kristallendirilmesi gerekmektedir. Camın yapısını bozarak cam-seramik elde edebilmek amacıyla, camı oluşturan bileşiklerin bağlarını koparmak yerine, camın viskozitesini düşürmek gerekmektedir. Camın viskozitesi, cam geçiş sıcaklığında oldukça yüksektir. Bu sıcaklığın yaklaşık 10°C kadar üzerinde, camın viskozitesi daha düşüktür ve yapısı kolayca bozunarak çekirdeklenme sağlanabilmektedir. Bu nedenle, ısıt işlemler cam geçiş sıcaklığından 10°C daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir.

680°C olarak seçilen çekirdeklenme sıcaklığında ısıt işlemin süresi 5, 10 ve 15 saat olarak uygulanmış ve 940°C olarak seçilen kristallenme sıcaklığında ise ısıt işlem süresi 20 dakika olarak sabit tutulmuştur.

Toplam 6 adet cam numunesine uygulanan ısıt işlemler sonucu üretilen cam-seramikler aşağıdaki şekilde kodlanmıştır:

- 5H: 680/5 saat ; 924/20dak ; fırın dışında soğutma
- 5F: 680/5 saat ; 924/20dak ; fırın içerisinde soğutma
- 10H: 680/10 saat ; 924/20dak ; fırın dışında soğutma
- 10F: 680/10 saat ; 924/20dak ; fırın içerisinde soğutma
- 15H: 680/15 saat ; 924/20dak ; fırın dışında soğutma
- 15F: 680/15 saat ; 924/20dak ; fırın içerisinde soğutma.

Isıt işlem uygulanmış numunelerin, fırın içinde ve fırın dışında olmak üzere iki farklı şekilde soğutulmuş olmasının gerekçesi, termal şokun ürünlere etkisini saptayabilmektir.

5.3. Üretilen Cam-Seramik Numunelerinin Mikroyapı ve X-Işınları Analizleri

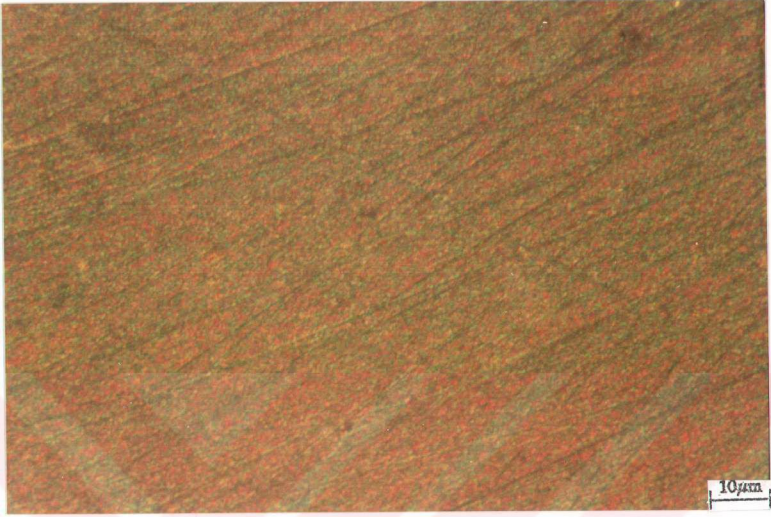
5.3.1. 5H Cam-Seramik Numunesinin Mikroyapı ve X-Işınları Analizleri

5H numunesinin optik mikroskop fotoğrafı, Şekil 5.7'de görülmektedir. Fotoğrafta görülen renkli küçük noktalar, oluşan kristalleri temsil etmektedir. Şekil 5.8-5.9'da görülen 5H numunesine ait SEM fotoğraflarında, tüm yapı üzerinde çatlakların oluştuğu belirlenmiştir. Bunun nedeni, 5H numunesinin fırın dışında soğutulması sırasında meydana gelen ısıl şoktur. Şekil 5.9 ve 5.10'daki SEM fotoğraflarında ise oluşan kristaller görülmektedir. Tüm mikroyapı fotoğraflarında kristallerin mikronaltı tane boyutuna sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, Şekil 5.9 ve 5.10'daki fotoğraflarda görülen kristallerin yapı içinde homojen bir dağılım göstermediği de saptanmıştır. Bunun nedeni, çekirdeklenme sıcaklığında meydana gelen çekirdeklerin bir kısmının, kristal büyüme sıcaklığında kristalleşmeden kalması olabilir.

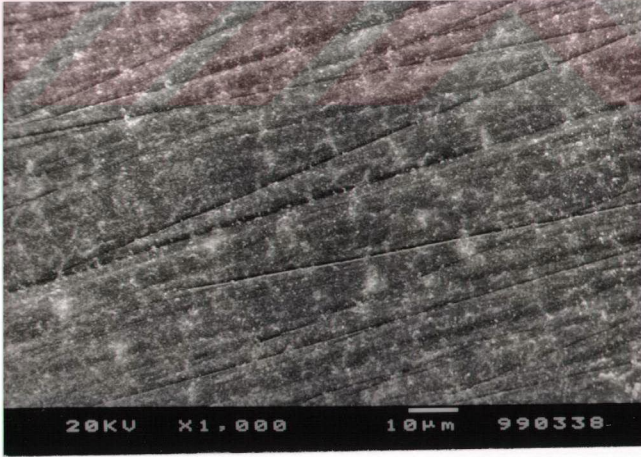
Şekil 5.11'deki x-ışınları diyagramında, kristalleşen fazın diopsid ($\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$) olduğu görülmektedir. Literatürde yapılan çalışmalarda, Çayırhan uçucu külünün bileşimine yakın değerlere sahip hammaddelerden üretilen cam-seramiklerde oluşan fazların genellikle diopsid fazı ve diopsid grubuna ait fazlardan (mellit, akermenit gibi) oluştuğu açıklanmıştır [53,54].

5.3.2. 5F Cam-Seramik Numunesinin Mikroyapı ve X-Işınları Analizleri

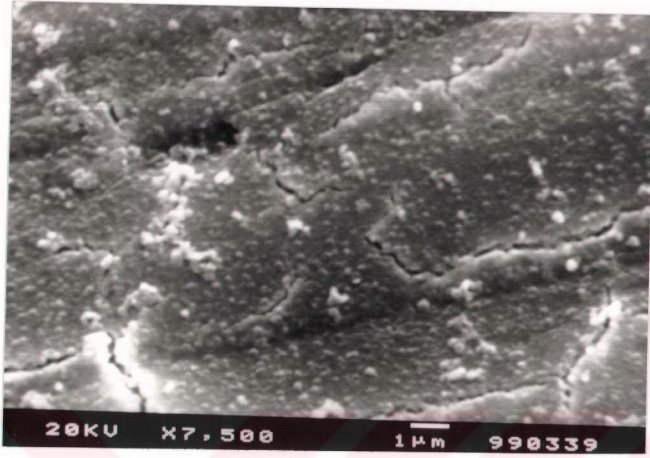
5F cam-seramik numunesine ait optik mikroskop fotoğrafı Şekil 5.12'de yer almaktadır. Görüldüğü gibi, bazı bölgelerde gözeneklerin bulunduğu ve tane boyutu küçük kristallerin olduğu anlaşılmaktadır. Numunede oluşan gözeneklerin nedeni, camın dökümü sırasında camın yapısı içerisinde hava kabarcıklarının kalmasıdır. Bunu gidermek için, camın saflaştırılması sırasında fırın içerisindeki bekleme süresinin uzatılması gerekmektedir.



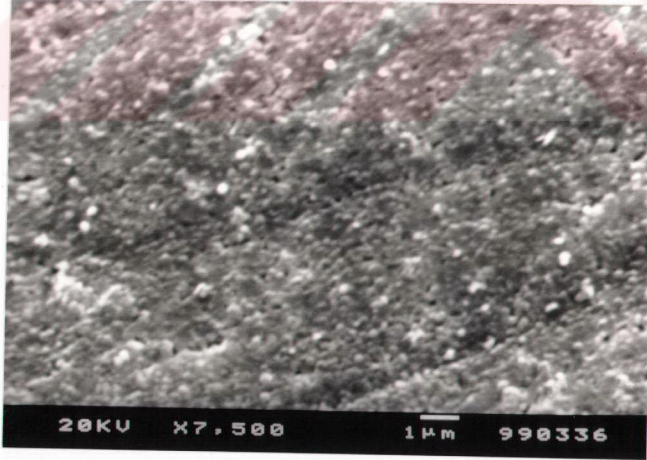
Şekil 5.7 5H Cam-Seramik Numunesinin Optik Mikroskop Görüntüsü(x 320)



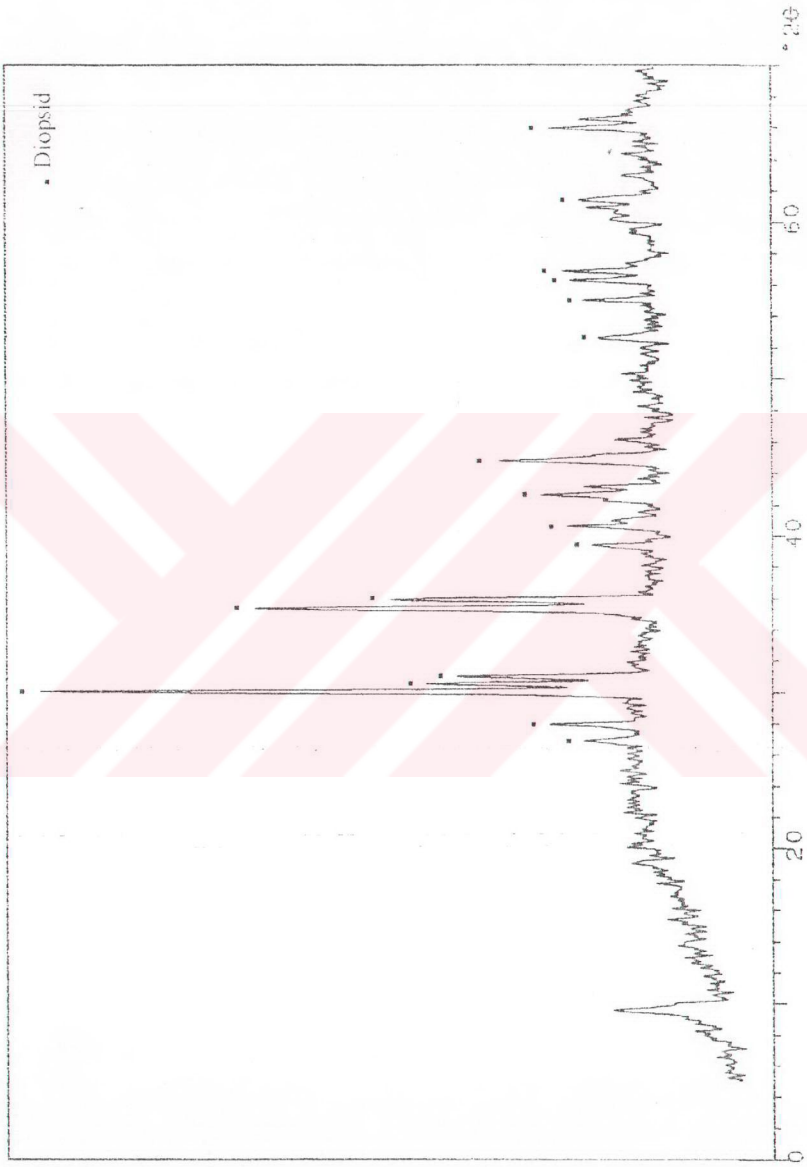
Şekil 5.8. 5H Cam-Seramik Numunesinin SEM Görüntüsü (x 1000)



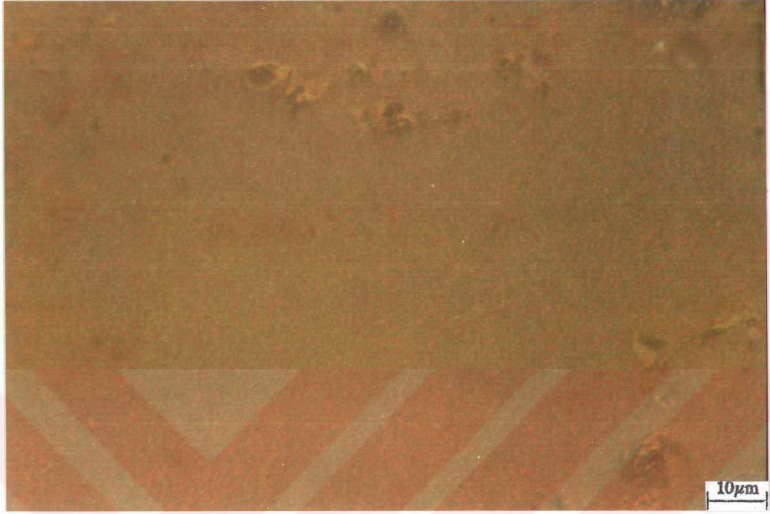
Şekil 5.9. 5H Cam-Seramik Numunesinin SEM Görüntüsü (x 7500)



Şekil 5.10. 5H Cam-Seramik Numunesinin SEM Görüntüsü (x 7500)



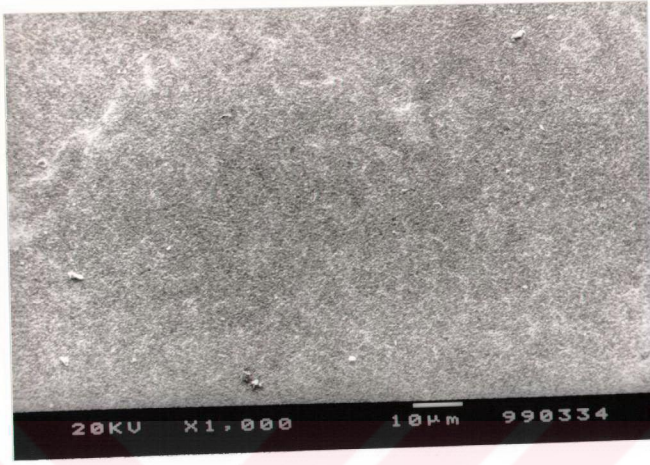
Şekil 5.11 5H Cam-Seramik Numunesinin X-Işınları Difraksiyon Diyagramı



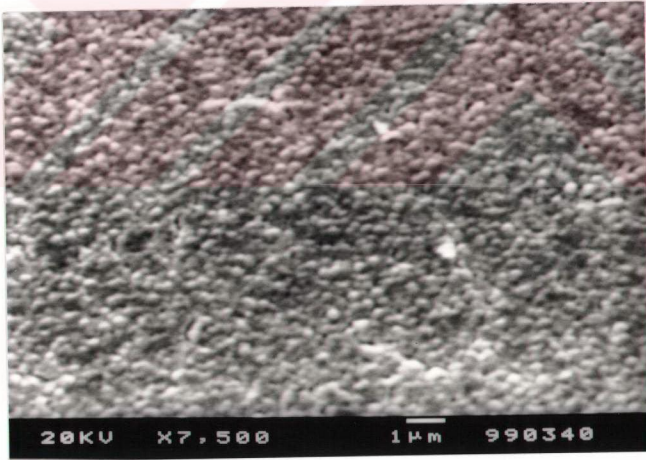
Şekil 5.12. 5F Cam-Seramik Numunesinin Optik Mikroskop Görüntüsü (x 320)

5F numunesine ait SEM fotoğrafları Şekil 5.13 ve 5.14'te görülmektedir. Fırın içerisinde bekletilerek soğutma uygulanan bu numune, Şekil 5.13'te de görüldüğü gibi, çok az çatlak oluşumu tespit edilmiştir. Şekil 5.14'teki mikroyapı fotoğrafında, tüm yapıda homojen bir dağılım gösteren, mikronaltı tane boyutuna sahip küçük kristallerin olduğu gözlenmiştir. Bu fotoğrafı 5H numunesine ait Şekil 5.9 ve 5.10'daki SEM fotoğrafları ile karşılaştırdığımızda, 5F numunesinde oluşan kristallerin tane boyutlarının daha büyük olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, 5F numunesinin fırın içerisinde bekletilerek soğutulması sırasında belli bir süre daha yüksek sıcaklığa maruz kalması sonucunda, içerdği kristallerin tane boyutlarının büyümesi şeklinde açıklanabilir.

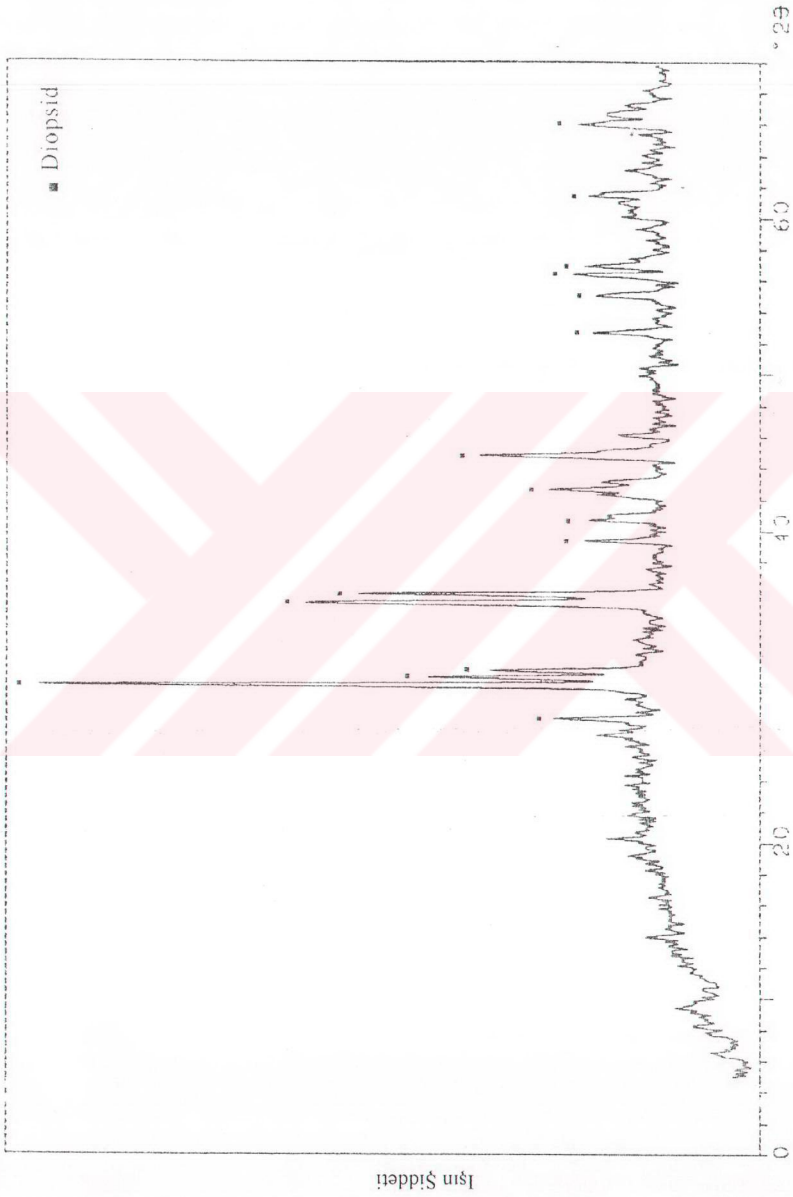
5F cam-seramik numunesinde oluşan kristalin fazın diopsid olduğu Şekil 5.15'teki x-ışınları diyagramında görülmektedir.



Şekil 5.13. 5F Cam-Seramik Numunesinin SEM Görüntüsü (x1000)



Şekil 5.14. 5F Cam-Seramik Numunesinin SEM Görüntüsü (x7500)



Şekil 5.15 Si Cam-Seramik Numunesinin X-Işınları Difraksiyon Diyagramı

5.3.4. 10H Cam-Seramik Numunesinin Mikroyapı ve X-Işınları Analizleri

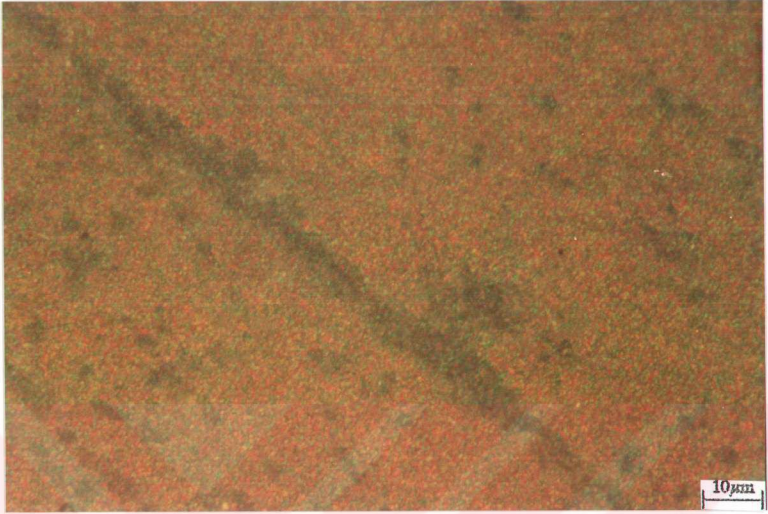
10H cam-seramik numunesinin optik mikroskop fotoğrafı Şekil 5.16'da görülmektedir. Optik mikroskop fotoğrafında, oluşmuş olan tane boyutu küçük kristallerin yanısıra cam fazı kalıntılarının da bulunduğu belirlenmiştir. Cam fazı kalıntısı, camın küçük bir kısmının çekirdeklenme ve kristal büyüme safhalarını geçirmemesinden kaynaklanmaktadır. Şekil 5.17'deki SEM fotoğrafında da cam faz kalıntıları gözlenmektedir.

10H cam-seramik numunesinde mikronaltı tane boyutuna sahip homojen bir kristal yapı oluşmuştur (Şekil 5.18). Ancak, kristallerin boyutlarının 5F ve 5H cam-seramik numunelerine oranla daha büyük olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni, çekirdeklenme sıcaklığındaki bekleme süresinin daha uzun olması ile açıklanabilir. Aslında, cam-seramik üretim prensiplerine göre, çekirdeklerin kristallenme sıcaklığında büyüyerek yapı içinde kristalleri oluşturması gerekmektedir. Çekirdeklenme sıcaklığındaki bekleme süresinin artması, oluşan çekirdeklerin sayısını artırmakta ve bunu takiben küçük tane boyutuna sahip daha çok sayıda kristal oluşturmaktadır. Burada ise, çekirdeklenme sıcaklığındaki bekleme süresinin artması, oluşan çekirdeklerin hem sayılarının hem de tane boyutlarının büyümesine neden olmuştur. Ayrıca, 5H cam-seramik numunesine oranla çok daha fazla kristal oluşumu görülmüştür.

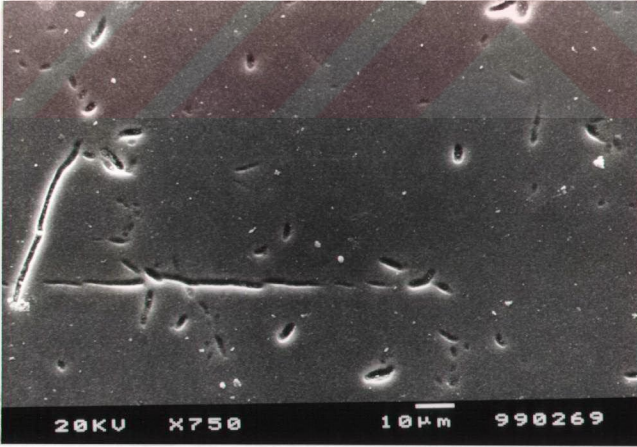
Oluşan kristalin fazın diopsid olduğu x-ışınları analizi ile belirlenmiştir. Bu numunenin x-ışınları diyagramı Şekil 5.19'da görülmektedir.

5.3.5. 10F Cam-Seramik Numunesinin Mikroyapı ve X-Işınları Analizleri

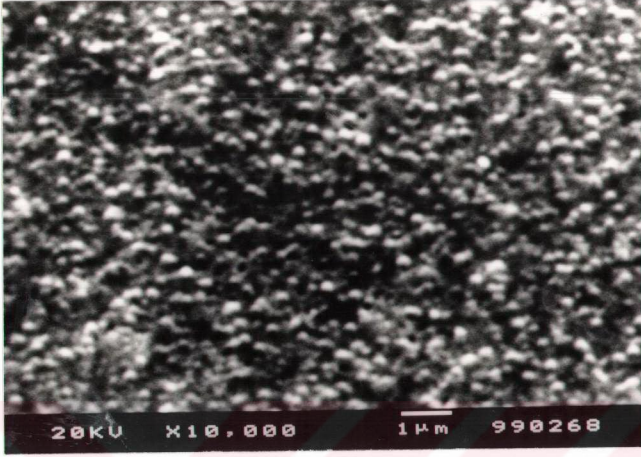
Şekil 5.20'deki 10F cam-seramik numunesine ait optik mikroskop fotoğrafında, tane boyutu küçük kristaller ve cam fazı kalıntıları görülmektedir. Oluşan cam fazı kalıntıları 10H numunesindekilere oranla daha azdır. Bunun nedeni, 10F cam-seramik numunesinin fırın içerisinde bekletilerek soğutulmasıdır. Fırın sıcaklığı, kapatıldıktan sonra belli bir süre daha cam fazı kalıntılarını cam-seramik yapısına dönüştürecek kadar yüksek olmaktadır.



Şekil 5.16. 10H Cam-Seramik Numunesinin Optik Mikroskop Görüntüsü (x 320)



Şekil 5.17. 10H Cam-Seramik Numunesinin SEM Görüntüsü (x 750)



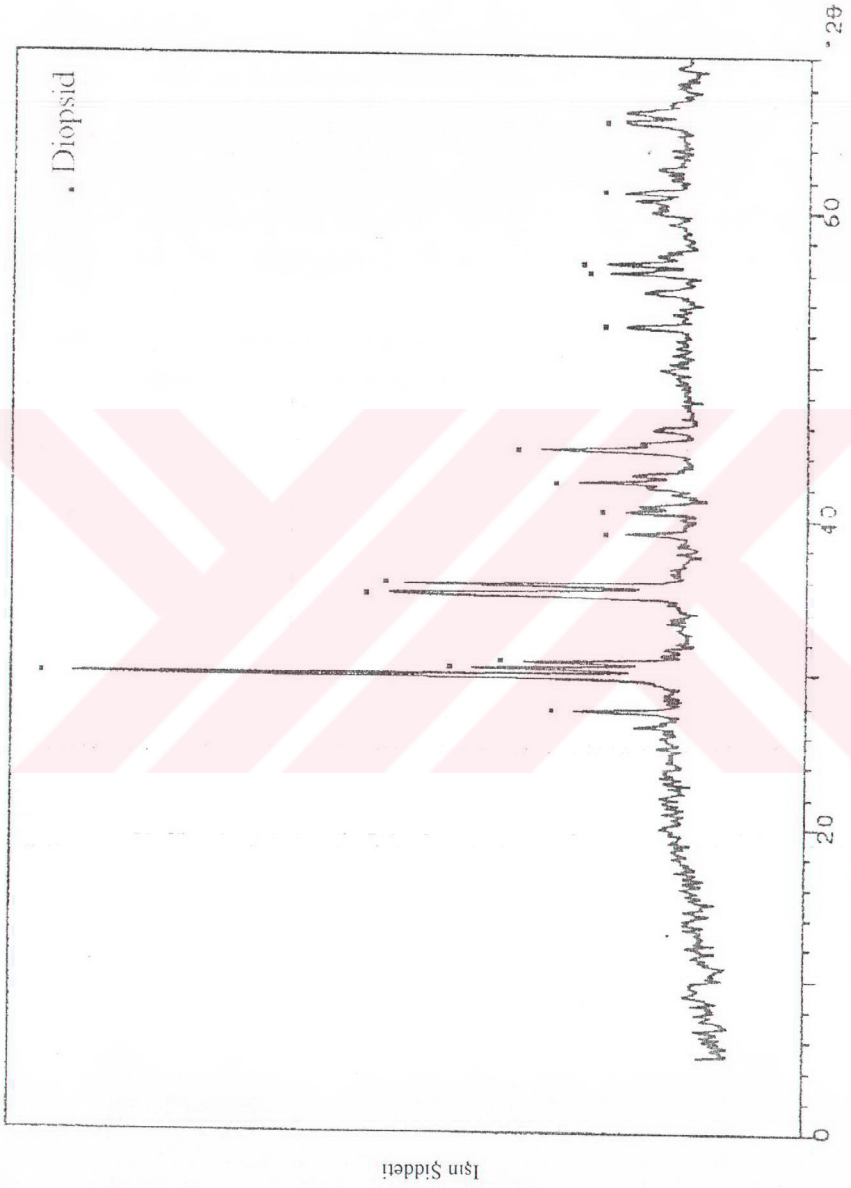
Şekil 5.18. 10H Cam-Seramik Numunesinin SEM Görüntüsü (x10000)

Şekil 5.21-5.22'deki SEM fotoğraflarında, tüm yapı üzerinde çatlaklar olduğu görülmüştür. Şekil 5.22'deki fotoğrafta mikron altı tane boyutuna sahip ve (çatlaklara rağmen) yapıda homojen bir dağılım gösteren kristaller gözlenmiştir. Ayrıca, oluşan kristallerin tane boyutlarının 5H, 5F ve 10H cam-seramik numunelerine oranla daha büyük olduğu saptanmıştır. Bunun nedeni, 10F numunesinin çekirdeklenme sıcaklığındaki bekleme süresinin daha uzun olması ve fırın içerisinde bekletilerek soğutulmasıdır.

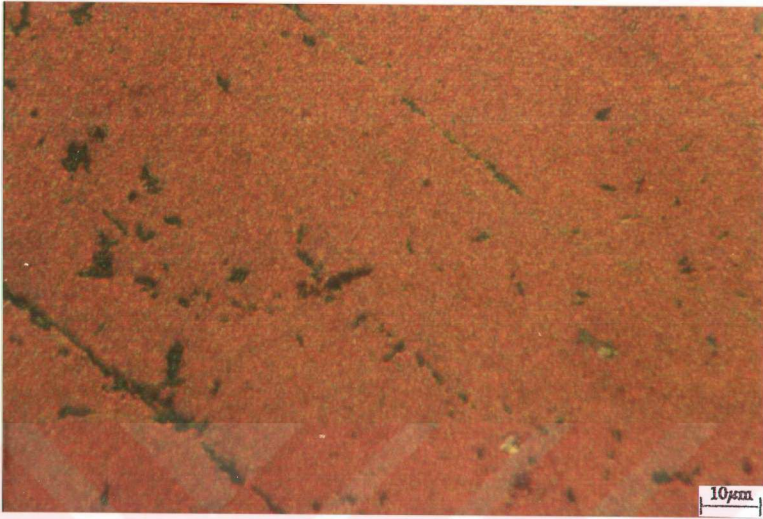
Şekil 5.23'deki x-ışınları diyagramında, oluşan kristalin fazın diopsid olduğu görülmektedir.

5.3.6. 15H Cam-Seramik Numunesinin Mikroyapı ve X-Işınları Analizleri

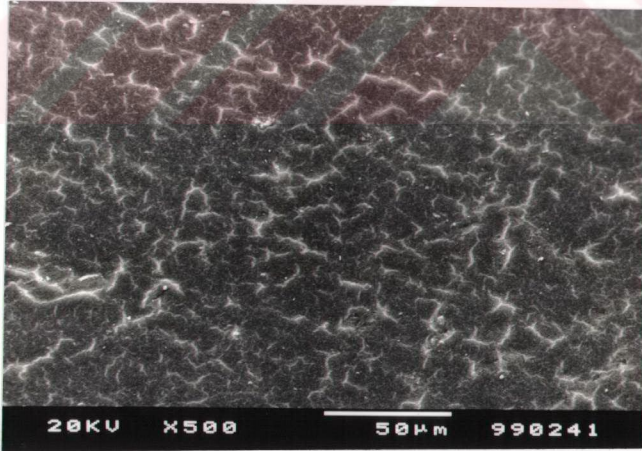
15H cam-seramik numunesine ait optik mikroskop fotoğrafında (Şekil 5.24), cam-seramiğin yapısı içinde kalan az miktardaki cam fazı kalıntısı ve tane boyutu küçük kristaller görülmektedir.



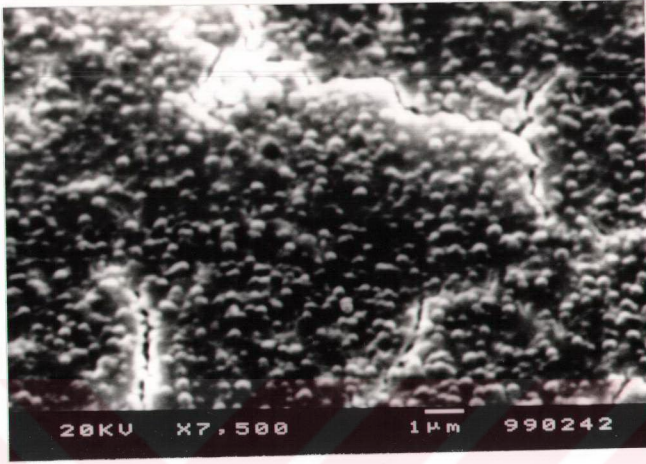
Şekil 5.19 10H Cam-Seramik Numunesinin X-Işınları Diffraksiyon Diyagramı



Şekil 5.20. 10F Cam-Seramik Numunesinin Optik Mikroskop Görüntüsü (x320)



Şekil 5.21. 10F Cam-Seramik Numunesinin SEM Görüntüsü (x500)

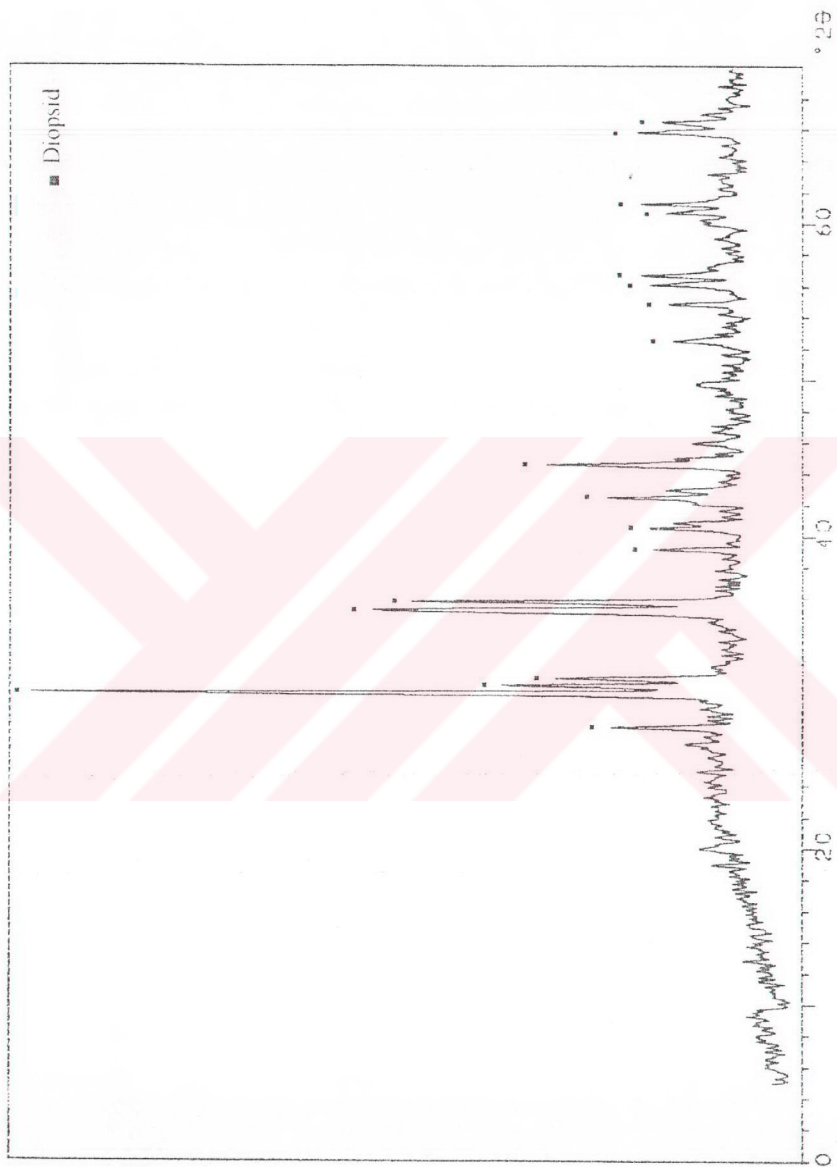


Şekil 5.22. 10F Cam-Seramik Numunesinin SEM Görüntüsü (x7500)

Oluşan cam fazı kalıntıları 10H ve 10F numunelerine oranla daha azdır. Bunun nedeni, 15H numunesinin çekirdeklenme sıcaklığındaki bekleme süresinin daha uzun olmasıdır.

Şekil 5.25 ve Şekil 5.26'daki SEM fotoğraflarında, malzemenin tüm yüzeyinde, havada soğutmadan kaynaklanan çatlakların oluştuğu gözlenmiştir. Şekil 5.26'da 15H cam-seramik numunesinde oluşan kristaller görülmektedir. Bu numune meydana gelen kristallerin tane boyutu, 5H, 5F, 10H ve 10F cam-seramik numunelerindeki kristallere oranla daha büyüktür.

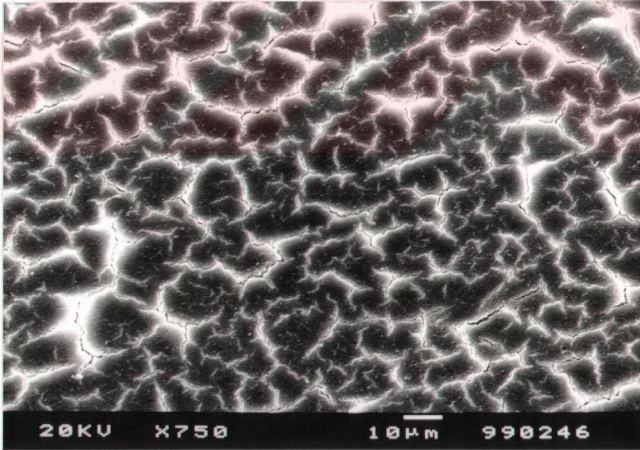
Şekil 5.27'deki x-ışınları diyagramında kristalin fazın diopsid olduğu görülmektedir.



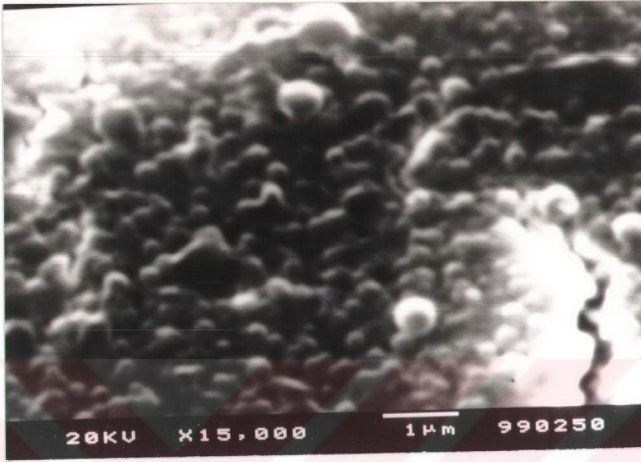
Şekil 5.23 10F Cam-Seramik Numunesinin X-Işınları Difraksiyon Diyagramı



Şekil 5.24. 15H Cam-Seramik Numunesinin Optik Mikroskop Görüntüsü (x320)



Şekil 5.25. 15H Cam-Seramik Numunesinin SEM Görüntüsü (x750)

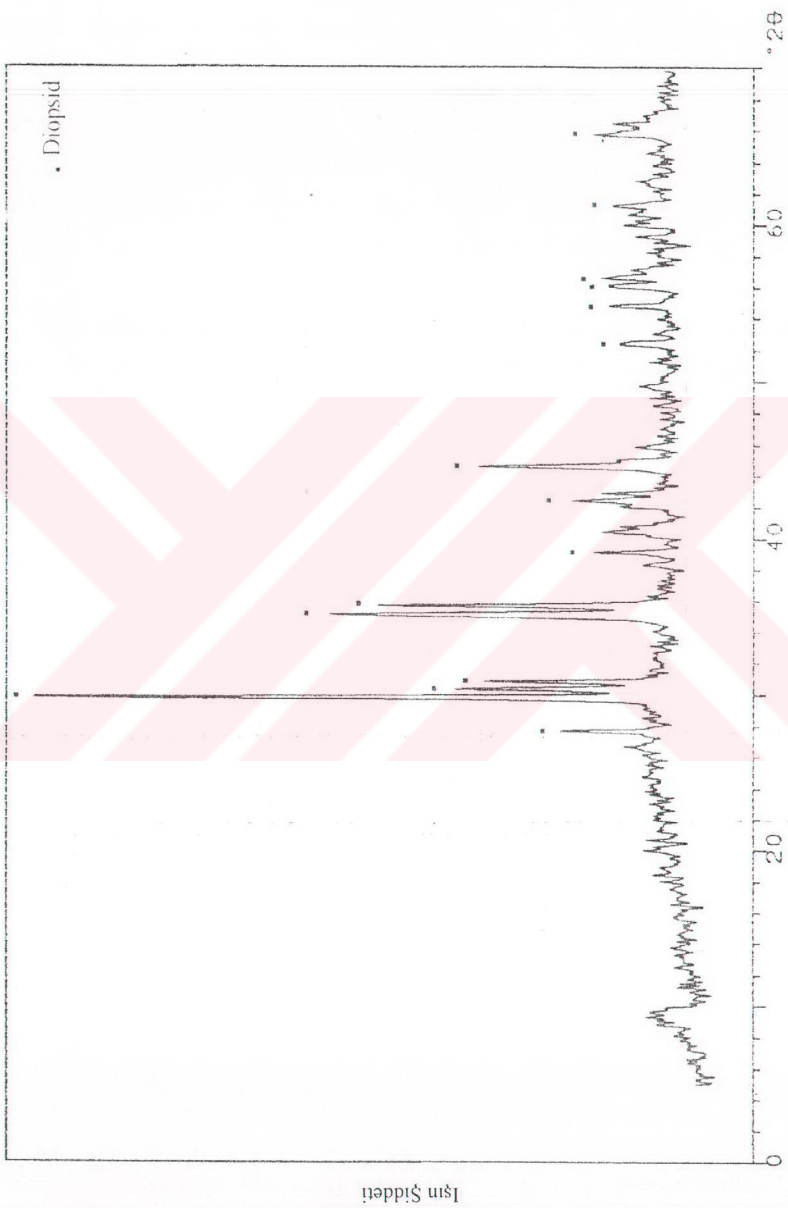


Şekil 5.26. 15H Cam-Seramik Numunesinin SEM Görüntüsü (x15000)

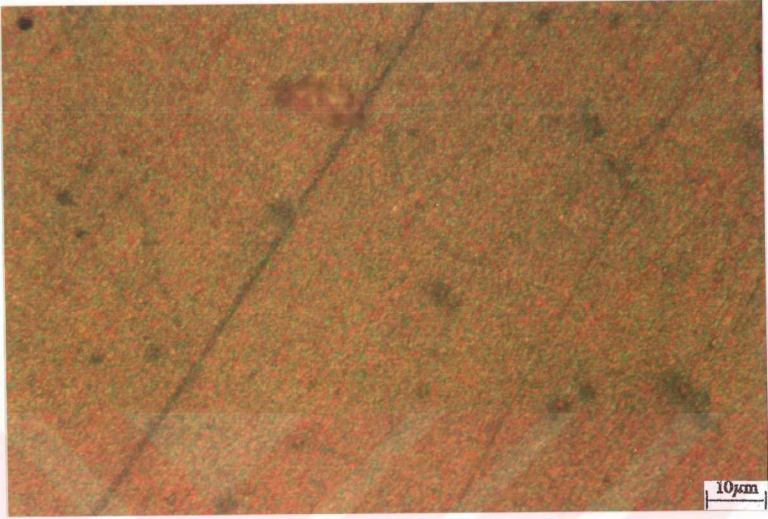
5.3.7. 15F Cam-Seramik Numunesinin Mikroyapı ve X-Işınları Analizleri

15F numunesine ait optik mikroskop fotoğrafında (Şekil 5.28), az miktarda cam fazı kalıntısı ve küçük kristaller görülmektedir. Şekil 5.29'daki SEM fotoğrafında da cam fazı kalıntıları tespit edilmiştir. Oluşan cam fazı kalıntıları 15H numunesine oranla daha azdır. Bunun nedeni, 15F numunesinin fırında bekletilerek soğutulmasıdır. Şekil 5.30'daki SEM fotoğrafında malzemede homojen bir dağılım gösteren mikronaltı tane boyutuna sahip kristallerin oluştuğu görülmektedir. Ayrıca, tüm mikroyapı fotoğraflarında numune üzerinde herhangi bir çatlak oluşumu gözlenmemiştir.

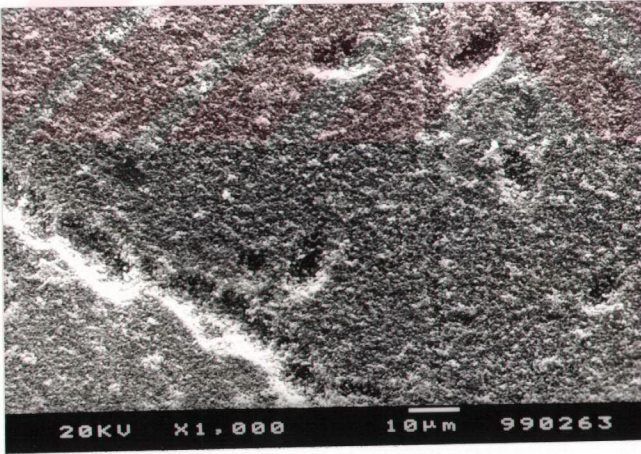
X-Işınları analizi, oluşan kristal fazın diopsid olduğunu göstermektedir (Şekil 5.31). Tek bir bileşimde (Çayırhan uçucu külünün bileşimi) çalışıldığından tüm cam-seramik numunelerindeki kristalin faz aynı çıkmıştır.



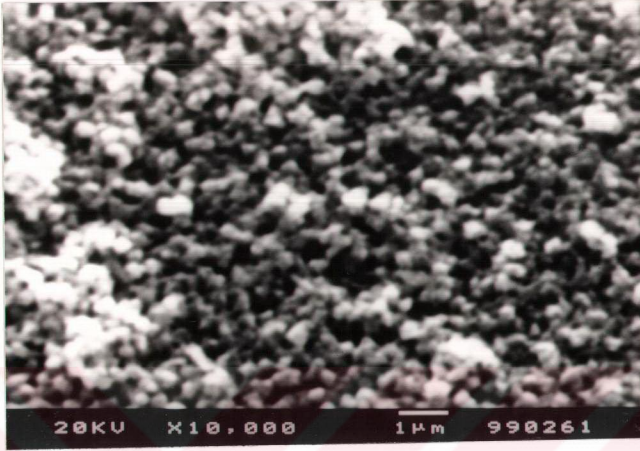
Şekil 5.27 15H Cam-Seramik Numunesinin X-Işınları Difraksiyon Diyagramı



Şekil 5.28. 15F Cam-Seramik Numunesinin Optik Mikroskop Görüntüsü (x320)



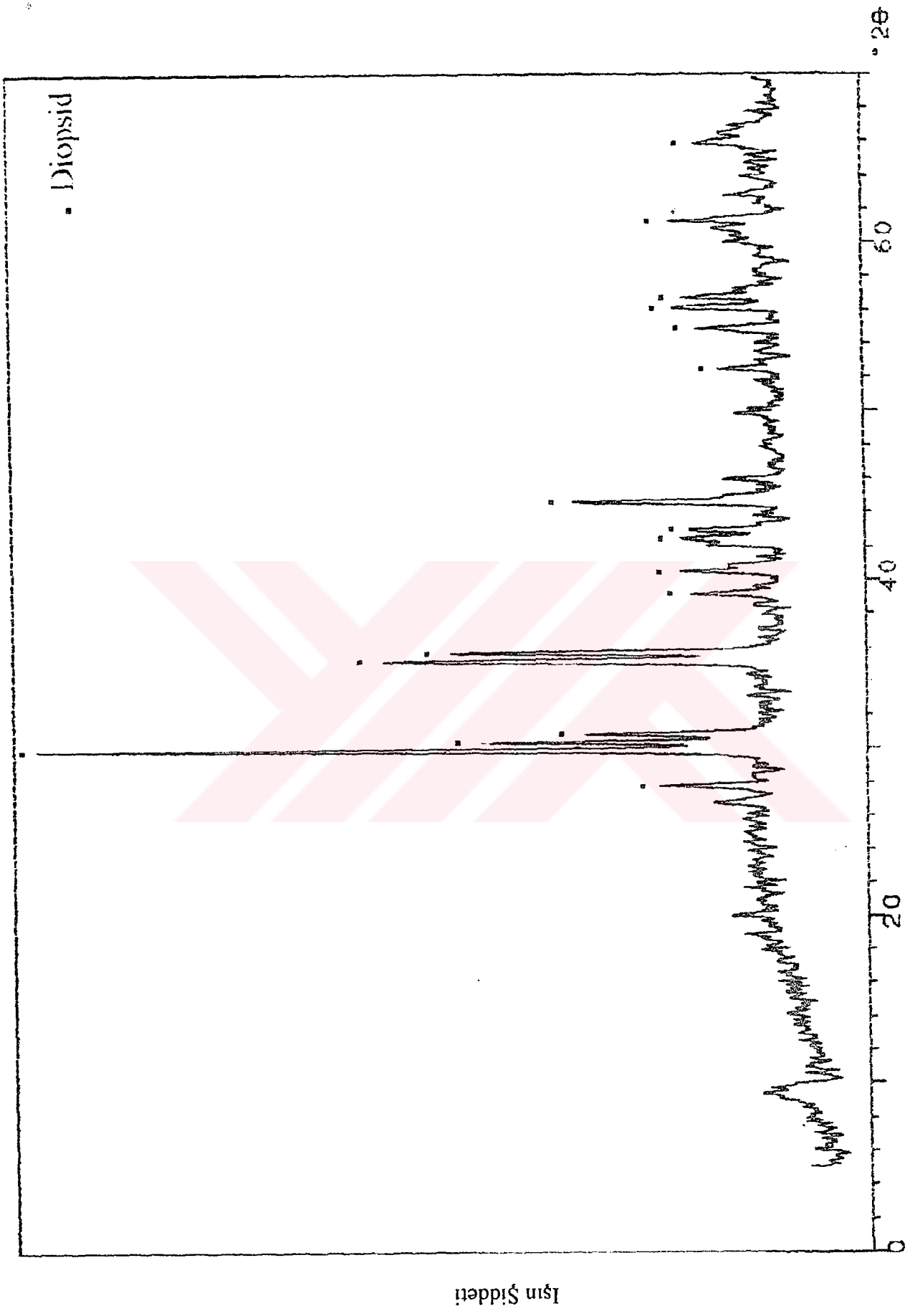
Şekil 5.29. 15F Cam-Seramik Numunesinin SEM Görüntüsü (x1000)



Şekil 5.30. 15F Cam-Seramik Numunesinin SEM Görüntüsü (x10000)

5.4. Cam-Seramik Numunelerine Uygulanan Sertlik Testi Sonuçları

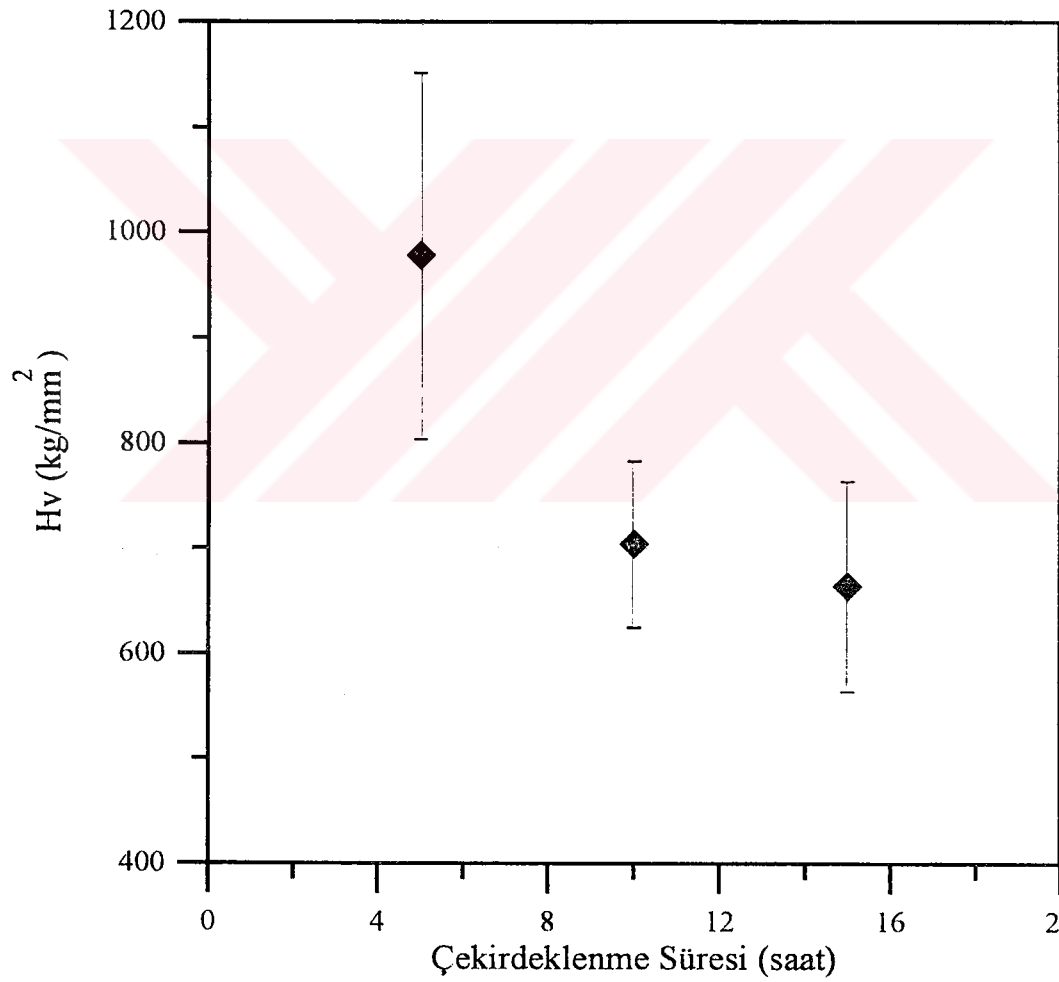
Cam-Seramiklerin 0.5 kg.'lık yük altında ölçülen Vickers sertlik değerleri (Hv) Tablo 5.3'te verilmiştir. Sertlik değerlerinin çekirdeklenme sıcaklığındaki bekleme süresine bağlı olarak değişimi ise Şekil 5.32 ve Şekil 5.33'de yer almaktadır. Görüldüğü gibi sertlik değerleri, çekirdeklenme sıcaklığındaki bekleme süresinin artması ile azalmaktadır. Bu sıcaklıktaki bekleme süresinin artması, oluşan kristallerin tane boyutlarının büyümesine neden olmaktadır. Mikroyapı fotoğraflarında da aynı sonuç saptanmıştır. Ayrıca, fırın dışında soğutma uygulanan cam-seramik numunelerinin sertlik değerlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, fırın içinde bekletilerek soğutulan cam-seramik numunelerinin yapısındaki kristallerin tane boyutlarının sıcaklığın etkisiyle büyümesidir. Daha çok sayıda ve küçük kristallere sahip cam-seramiklerin sertlik değerleri daha yüksek çıkmıştır. Birbiri içerisine geçmiş görünümü veren küçük kristallerden meydana gelmiş cam-seramikler daha sağlam bir yapıya sahiptir.



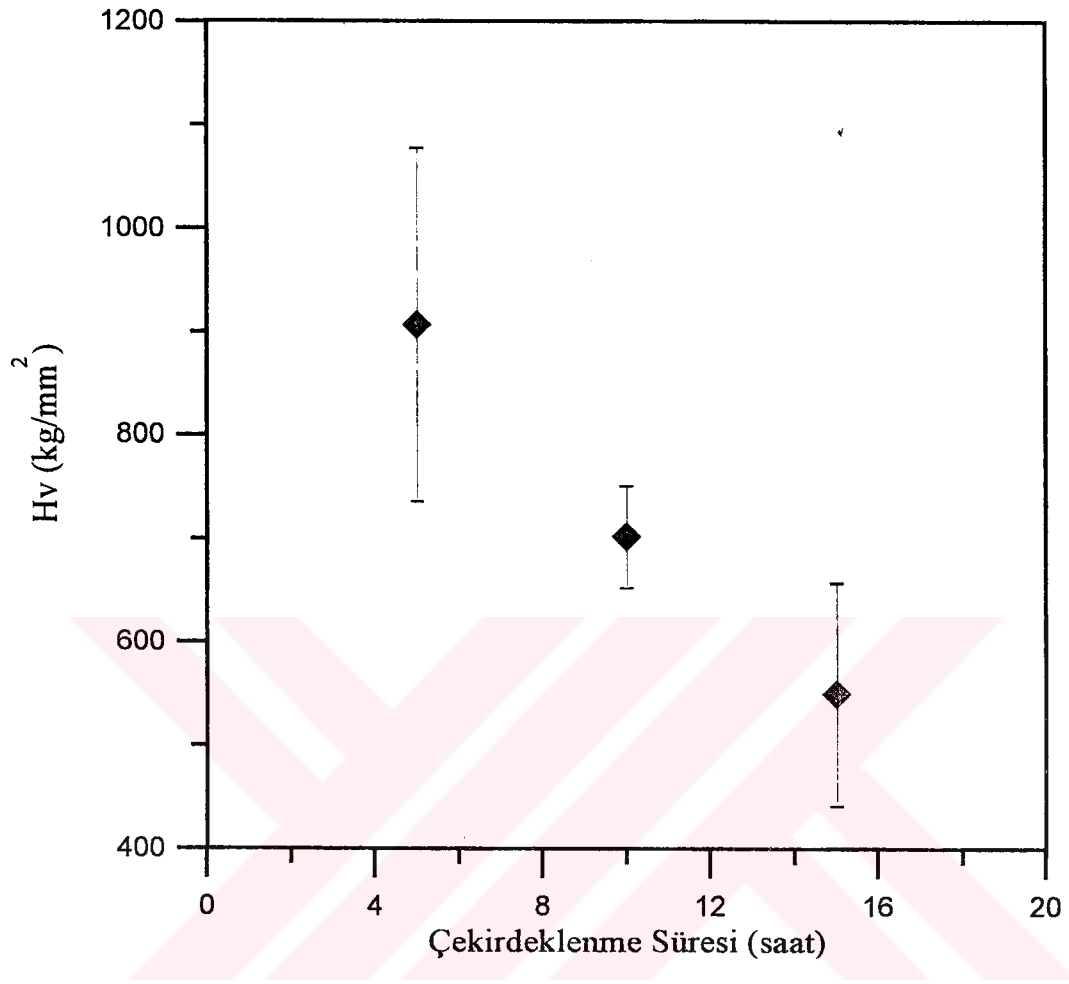
Şekil 5.3.1 15F Cam-Seramik Numunesinin X-Işınları Difraksiyon Diyagramı

Tablo 5.3. Üretilen Cam-Seramik Numunelerinin Vickers Sertlik Değerleri (kg/mm²)

	5 saat	10 saat	15 saat
Fırın Dışında Soğutma	978±174	704±79	664±100
Fırında Soğutma	907±171	702±49	550±108



Şekil 5.32. Fırın Dışında Soğutma Uygulanmış Cam-Seramik Numunelerinin Çekirdeklenme Süresi ile Sertlik Değerlerinin İlişkisi



Şekil 5.33. Fırında Soğutma Uygulanmış Cam-Seramik Numunelerinin Çekirdeklenme Süresi ile Sertlik Değerlerinin İlişkisi

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sonuçlar

Termik santral uçucu küllerinin cam-seramik üretiminde hammadde kaynağı olarak değerlendirilebilmesi amacıyla yapılan bu çalışmada aşağıda özetlenen sonuçlar elde edilmiştir:

- 1- Bu çalışmada kullanılan uçucu kül numuneleri, sekiz değişik termik santralden temin edilmiştir. Kimyasal analiz sonuçları uçucu küllerin SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , MgO , Fe_2O_3 , Na_2O ve K_2O bileşiklerini içerdiğini göstermektedir. X-Işınları difraksiyonu ile yapılan mineralojik analizde, uçucu külün α -kuvars, mullit, enstatit, hematit ve anortit fazlarından oluştuğu saptanmıştır.
- 2- Afşin-Elbistan uçucu külünün 1400°C 'de gerçekleştirilen ergitme homojenleştirme ve saflaştırma işlemlerinden sonra, elde edilen cama uygulanan DTA sonucunda; çekirdeklenme sıcaklığını gösteren endotermik bir pik tespit edilmesine rağmen, kristal büyüme sıcaklığının bir sonucu olarak oluşması gereken ekzotermik bir pik saptanamamıştır. Bu nedenle, Afşin -Elbistan uçucu külünün tek başına cam-seramik üretimi için yeterli olmadığına karar verilmiştir.
- 3- Çayırhan uçucu külünden elde edilen camlara $10^\circ/\text{dak}$ 'lık ısıtma hızında uygulanan DTA sonucunda; çekirdeklenme sıcaklığı 671°C ve kristal büyüme sıcaklığı 914°C olarak saptanmıştır.
- 4- X-Işınları difraksiyon yöntemi ile cam-seramik numunelerinde oluşan kristal fazın diopsid olduğu belirlenmiştir.

- 5- Optik ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılan çalışmalarda, 5H cam-seramik numunesi dışındaki tüm cam-seramik numunelerde, homojen bir kristal yapının oluştuğu gözlenmiştir.
- 6- Kristallenme işini takiben fırın dışında soğutma uygulanan cam-seramik numunelerinin yapısında çatlak oluşumu gözlenmiştir.
- 7- Tüm cam-seramik numunelerinde mikronaltı tane boyutuna sahip küçük kristallerin oluştuğu görülmüştür.
- 8- Cam-seramik numunelerinde oluşan kristal tanelerin çekirdeklenme sıcaklığında bekleme süresinin artması ile büyüdüğü gözlenmiştir.
- 9- Bazı cam-seramik numunelerinde cam fazı kalıntıları bulunduğu gözlenmiştir. Cam fazı kalıntılarının, çekirdeklenme sıcaklığında bekleme süresi daha uzun ve fırın içerisinde bekletilerek soğutma uygulanmış olan numunelerde daha az bulunduğu saptanmıştır.
- 10- Tüm cam-seramik numunelerinin ölçülen mikrosertlik değerlerinin, çekirdeklenme sıcaklığında bekleme süresi ile ters orantılı olarak değiştiği tespit edilmiştir. Ayrıca, fırın içerisinde bekletilerek soğutulmuş cam-seramik numunelerinin mikrosertlik değerlerinin daha düşük olduğu görülmüştür. Bu sonuç, daha küçük kristallere sahip cam-seramik numunelerinin sertlik değerlerinin daha yüksek olduğunu göstermektedir.
- 11- Bir cam-seramikte, tüm yapıya homojen olarak dağılmış çok sayıda küçük kristallerin oluşması tercih edilmektedir. Çekirdeklenme sıcaklığında bekleme süresinin uzaması, oluşan kristallerin tane boyutlarını büyümesini sağlamaktadır. Bu nedenle, 5F numunesi; homojen olarak dağılmış çok sayıda küçük kristaller içerdiğinden, yapısında çatlak ve kalıntı cam oluşumu tespit edilmediğinden ve sertlik değeri yüksek olduğundan, en iyi özellikleri sağlayan cam-seramik numunesi olarak belirlenmiştir.

Bu sonuçların ışığında, Çayırhan linyitinin yakılması sonucunda oluşan uçucu küllerini cam-seramik üretiminde hammadde kaynağı olarak kullanılabileceği belirlenmiştir.

Öneriler

- 1- Bu çalışmada, Çayırhan uçucu külü kullanılarak cam-seramik üretimi gerçekleştirilmiştir. Ancak, Afşin-Elbistan uçucu külü bileşimi nedeniyle cam-seramik üretimi için yetersiz bulunmuştur. Afşin-Elbistan uçucu külünün bileşiminin çeşitli katkı maddeleri kullanılarak iyileştirilmesiyle, cam-seramik üretiminde hammadde kaynağı olarak kullanılabirliği incelenmelidir. Ayrıca, diğer termik santral uçucu küllerinin de cam-seramik üretiminde hammadde kaynağı olarak kullanılabirliği araştırılmalıdır.
- 2- Çayırhan uçucu külünden geliştirilip üretilecek cam-seramikler bir çok alanda kullanılabirler. Bunların arasında aşınmaya dayanıklı yüzey ve kaplama uygulamaları, mevcut karo seramiklere alternatif uygulamalar ve bina iç ve dış cephe kaplamaları belirtilebilir.
- 3- Bu çalışmada, cam numunelerine uygulanan ısı işlemler sadece çekirdeklenme sıcaklığında bekleme süresinin değiştirilmesi ile sınırlı kalmıştır. Kristal büyüme sıcaklığında bekleme süresinin değiştirilmesinin, üretilen cam-seramik numunelerini özelliklerine etkisi de araştırılmalıdır.
- 4- Uçucu külden üretilen cam-seramiklerin kullanım potansiyellerinin belirlenebilmesi için, ısı genleşme ve korozyon özelliklerinin incelenmesi de yararlı olacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] CIOFFI, R., PERNICE, P., ARONNE, A., QUATTRONI, G., 1993, 'Nucleation and Crystal Growth in Fly Ash Derived Glass', Journal of Materials Science, 28, s. 6591-6594.
- [2] BARBIERI, L., MANFREDINI, T., QUERALT, I., RINCAN, J.M., ROMERO, M., 1997, 'Vitrification of Fly Ash from Thermal Power Stations', Glass Technology, 38(5), 165-170.
- [3] DINU, M., 1998, 'Crystallization Kinetics of some Fly Ash Glasses', Materiale de Constructii, ISSN 0253-0201, Vol. 28, Nr. 2, 131-134.
- [4] De GUIVE, E.J., RISBUD, S.H., 1994, "Crystallization and Properties of Glasses Prepared from Illinois Coal Fly Ash", Journal of Materials Science, 19, 1760-1766.
- [5] BAYKAL, G., ÖZTURAN, T., SAVAS, M., RAMADAN, K., 1993, "Uçucu Külün İnşaat Mühendisliğinde Bazı Kullanım Olanakları", Endüstriyel Atıkların İnşaat Sektöründe Kullanılması Sempozyumu Bildiriler El Kitabı, TMMOB İnşaat Mühendisleri Odası, pp. 82-92, Ankara.
- [6] "Türkiye Uçucu Küllerinin Özellikleri ve Kullanım Olanakları", 1979, E.İ.E. Genel Direktörlüğü, Yayın No. 81-45, Ankara.
- [7] YILMAZ, Ş., 1992, "Seyitömer Termik Santral Atık Uçucu Küllerinin Yapı Malzemesi Olarak Değerlendirilmesi", Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bil. Ens., İstanbul.
- [8] ULUBAŞ, T., ARIK, İ.Ç., 1998, "Uçucu Külün Kullanım Alanları, Bitirme Ödevi, İ.T.Ü. Haziran.
- [9] DUMAN, N., 1996, "Termik Santral Atık Uçucu Küllerinin Karo Üretiminde Değerlendirilmesi", Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bil. Ens., Haz. İstanbul.
- [10] ANDERSON, M., JACKSON, G., 1983, "The Benefication of Power Station Coal and Its Use in Heavy Clay Ceramics", Trans. J. Brit. Ceram. Soc., Vol.82, No.2, pp.50-55.

- [11] ERGÜT, Ş.,1994, “Seyitömer Termik Santral Atık Uçucu Küllerinin Sinterleşme Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi,İ.T.Ü.,Fen Bil. Ens.,İstanbul.
- [12] “Sintered PFA as a Lightweight Aggregate”,1967, PFA Data Book Cent. Elec. Gen. Board,England.
- [13] ACI COMMITTEE 226,1987, Use of Fly Ash in Concrete, ACI Materials Journal, 381-409,September-October.
- [14] “PFA Information”,1990, Powergen Broch., England.
- [15] An Introduction to Pulverized Fuel Ash”,1990, Powergen Broch., England.
- [16] ERDOĞAN, T.Y.,1993, “Atık Hammaddelerin İnşaat Endüstrisinde Kullanımı, Uçucu Kül ve Yüksek Fırın Curufu”, Endüstriyel Atıkların İnşaat Sektöründe Kullanılması Sempozyumu Bildiriler El Kitabı, TMMOB İnşaat Müh. Odası, pp. 29-35, Ankara.
- [17] “Bricks and Other Structural Ceramics”, 1967, PFA Data Book, Cent. Elec. Gen. Board, England.
- [18] “Uçucu Küller Standardı “ , 1975, TS 639.
- [19] “Fly Ash and Row or Calcined Natural Puzzolan for Use as a Mineral Admixture in Portland Cement Concrete”,1980, ASTM C 618-80, Annual Book of ASTM Standards , Vol. 14, pp. 381-384.
- [20] YOUNG, 1984; SABBIONI, 1984; PAGE, 1982.
- [21] EGEMEN, E., YURTERİ, C.,1994, “Kömür Yakıtlı Termik Santrallerden Kaynaklanan Uçucu Küllerin Çevresel Etkileri”, Çevre Müh. Böl., Ankara.
- [22] YAYLA, N.,1991, “Enerji Tüketimi Açısından Kent Karayolu Ağı Planlaması”, Kent Planlamada Enerji Korunumu Semineri, İst.
- [23] NEWMAN, P.W.G., KENTHWOTHY, J.R.. “The Transport Energy Trade off Fuel-Efficient Traffic Versus Fuel Efficient Cities, Australia.
- [24] Mühendis ve Makine,1991, Cilt 32, Sayı 378, Haziran.
- [25] ÖZKAN, L.,1986, “Isıl İşlem Uygulaması ile Birlikte Uçucu Kül Kullanımının Beton Özelliklerine Etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bil. Ens., İstanbul.
- [26] ERDOĞAN, T.Y.,1982, “Türkiye Uçucu Külleri Üretim Kullanılma Olanakları, Sorunlar ve Öneriler”, E.İ.E., Yayın No: 82-19, 5h.15, Ankara.
- [27] MUKHERJI, S.K., MACHHOYA, B.B., SAVSANI, R.M., VYAS, R., DAN, T.K.,1993, “The Utilization of Fly Ash in the Preparation of Ceramic Tableware and Artware”, Br. Ceram. Trans., pp.254-257, No.6.

- [28] EDİL, B.T., BERTHAUEX, P.M., VERGERMEN, K.D.,1987, "Fly Ash as a Potential Waste Liner", Geotechnical Practice for Waste Disposal", Geotechnical Special Publication, No.13, Ed. R.D. Woods, ASCE New York, N.Y., pp.447-461.
- [29] ERDİNÇ, M.,1995, "Uçucu Küllü Betonlarda Dayanım ve Beton Geçirimsiliği", Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bil. Ens., Haziran.
- [30] TÜMEN, F.,1988, "Removal of Phosphates from Aqueous Solution by Fly Ash".
- [31] ÖVEÇOĞLU, M.,L., Metal Dışı Ders Notları.
- [32] McColm, I.,J.,1983, Ceramic Science for Materials Technologist, Leonard Hill.
- [33] Werner, V.,1994, Glass Chemistry, Springer-Verlog, Second Edition.
- [34] DENİZKURT, S.,1988, "Cam-Seramik Prosesleri", Bitirme Ödevi, İ.T.Ü. Eylül.
- [35] MCMILLAN, P.W.,1979, "Glass Ceramics", Second Edition, academic Press, London, New York, San Fransisco.
- [36] Introduction to Glass Science,1972, Plenum Press.
- [37] DAVIES, M.W., KERRISON, B., GROSS, W.E., ROBSON, M.J., WICHALL, D.F.,1970, "Slag-Ceram: A Glass Ceramic from Blast-Furnace Slag", Journal of the Iron and Steel Institute, April, pp.348-369.
- [38] KARA, H.,1992, "%7 ve %15 Kemik Külü Katkılı Atık Karabük Curufundan Gerçekleştirilen Cam-Seramiklerin Mikroyapısal ve Fiziksel Karakterizasyonu", İ.T.Ü., Bitirme Ödevi, Haziran.
- [39] SEÇKİN, C.,1991, "Yüksek Fırın Atıklarından Cam-Seramik Üretimi", İ.T.Ü., Bitirme Ödevi, Eylül.
- [40] ÖVEÇOĞLU, M.L.,1991, "Atık Uçucu Küller ve Yüksek Fırın Curuflarından Elde Edilen Cam-Seramik Malzemelerin Özellikleri", Bildiriler Kitabı, 4. Uluslararası Seramik Teknik Kongresi ve Sergisi, Mayıs, İstanbul, Sayfa.124-130.
- [41] PAUL, A.,1982, "Chemistry of Glasses", Chapman and Hall Ltd., London, New York.
- [42] Türkiye Linyit Envanteri, 1986,M.T.A. Yayınları, No: 196, Ankara.
- [43] KALAFATÇIOĞLU, A., KANYAK, Y., MEMİKOĞLU, O., DAĞLI, M., NAKOMAN, E.,1978, Türkiye Kömür Envanteri, M.T.A. Yayınları, no: 171, Ankara.
- [44] Annual Book of ASTM Standards,1977, Part 13, Method C-25-72.
- [45] Merck Reagents,1982, Complexometric Assay Methods with Titriplex, pp. 30-47, 72-73.
- [46] Annual Book of ASTM Standarts,1977, Part 26, D2795-63, Analysis of Coal and Coke Ash,
- [47] ÖZKAN,O.T., KINIKOĞLU, S., TAŞAR, M.S.,1979, "Seramik Hammaddelerine

Uygulanan Kimyasal Analiz ve Test Metodları”, TÜBİTAK Marmara Bil.
Ve End. Arş. Ün. Proje No. 03-1601-7801.

- [48] KÜÇÜKBAYRAK, S.,1998, Kömür: Özellikleri, Teknolojisi ve Çevre İlişkileri (Editör: Orhan Kural), 7. Bölüm, Kömürün Isıl Analizi, İstanbul.
- [49] KARR, C.Jr.,1978, Analytical Methods for Coal and Coal Products, Vol. 2, Academic Press, London.
- [50] SMYKATZ-KLOSS, W.,1974, Differential Thermal Analysis, Springer Verlag, Heidelberg.
- [51] MACKENZIE, R.C.,1970, Differential Thermal Analysis, Academic Press, London and New York, Vol. 1., pp. 3-30.
- [52] KARATEPE, N.,1996, Değişik Sorbentler Yardımıyla Baca Gazlarından Kükürt Dioksit’in Giderilmesi, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [53] VEASEY, T., J.,1973, “Recent Developments in the Production of Glass-Ceramics”, Miner. Sci. Engineering, Vol.5, No.2, April.
- [54] BOCCACCINI, A.,R., PETİTMERMET, M. And WINTERMANTEL, E.,1997, “Glass-Ceramics from Municipal Incinerator Fly Ash”, The American Ceramic Society Bulletin, 75-78, November.

ÖZGEÇMİŞ

1975 yılında İstanbul'da doğdu. İlk öğrenimini Cumhuriyet İlkokulu'nda tamamladı. Orta ve lise öğrenimine İstanbul Etiler Lisesi'nde devam etti. Burayı 1992 yılında birincilikle bitirdi. Aynı yıl girdiği İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 1996 yılında Bölüm üçüncüsü olarak mezun oldu. 1996 yılında İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü'ne girmeye hak kazandı. Burada, Dil ve İnkılap Tarihi Bölümü'nde bir yıl İngilizce hazırlık sınıfına devam ettikten sonra, Kimya Mühendisliği Programı'nda Yüksek Lisans öğrenimine devam etti. 1998 yılında İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'ne Araştırma Görevlisi olarak atanan Melek EROL halen bu görevini sürdürmektedir.

