



Flash sintering effect on fly ash microstructure

Zeynep Çetinkaya*

Department of Metallurgical and Materials Engineering, Konya Technical University, Konya, 42250, Turkey

Highlights:

- Flash sintering effect on fly ash microstructure
- Determining temperature of flash sintering
- Capability effect of flash sintering mechanism on glassy ceramics

Keywords:

- Electric field
- Flash sintering
- Fly ash
- Glassy ceramics

Article Info:

Research Article
Received: 09.03.2021
Accepted: 09.05.2021

DOI:

10.17341/gazimmfd.893761

Acknowledgement:

The author wishes to thank Dr. İlyas Şavklıyıldız (Metallurgical and Materials Engineering Department at Konya Technical University) for providing technical support.

Correspondence:

Author: Zeynep Çetinkaya
e-mail:
zsetinkaya@ktun.edu.tr
phone: +90 332 205 1945

Graphical/Tabular Abstract

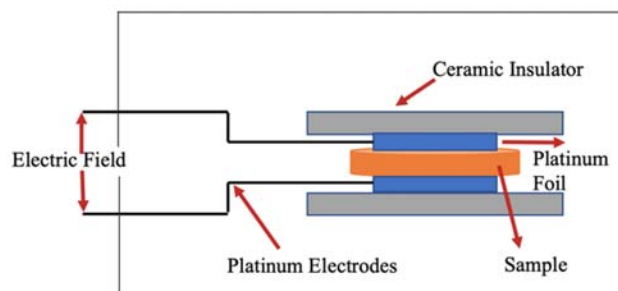


Figure A. Parallel plate capacitor type of experimental setup which is used for flash sintering of fly ash

Purpose: In this study, densification of fly ash, (FA, industrial waste glass ceramic material) powder is carried out by electric field assisted flash sintering method.

Theory and Methods:

FA obtained from Tunçbilek Thermal Power Plant (Kütahya, Turkey). During the flash sintering experiment, 450 V/mm electric field is applied on sample with 0.85 amp current cutoff value.

Results:

According to XRD analysis, glassy phase, quartz, hematite, magnetite, magnesioferrite and mullite structures are in the structure. Based on the results of chemical analysis (XRF), reported in the literature, the sintering of ceramic materials formed by SiO₂, Al₂O₃ and Fe₂O₃ individually or all together occurs at temperatures of 1500 °C and above. By electric field assisted flash sintering technique, the sintering temperature is decreased from 1500 to 1137°C along with a decrement in sintering time from 3 hours to 70 seconds. The sintering process with this method was performed at a lower temperature and in a shorter time than traditional sintering methods. With the SEM micrographs, it has been proven that fly ash flash sintering processes have a more dense structure compared to the conventional sintering.

Conclusion:

Flash sintering is accomplished in 70 sec at ≈ 1137°C. By electric field assisted flash sintering technique, the sintering temperature is decreased from 1500 to 1137°C along with a decrement in sintering time from 3 hours to 70 seconds. In this study, we intend to produce high dense fly ash glass ceramic materials with lower sintering temperature and time.



Flaş sinterleme yönteminin uçucu kül mikroyapısına etkisi

Zeynep Çetinkaya*

Konya Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 42250 Selçuklu, Konya, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Flaş sinterleme yönteminin uçucu kül mikroyapısına etkisi
- Flaş sinterleme sıcaklığının uçucu kül için belirlenmesi
- Cam seramik malzemelerde flaş sinterleme yönteminin uygulanabilirliği

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 09.03.2021

Kabul: 09.05.2021

DOI:

10.17341/gazimmfd.893761

Anahtar Kelimeler:

Uçucu kül,
cam seramik,
elektrik alan,
flaş sinterleme

ÖZ

Bu çalışmada termik santral atığı olan cam seramik malzemelerden uçucu kül'ün yoğunlaştırılması (sinterlenmesi) elektrik alan destekli flaş sinterleme yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Uçucu Kül numuneleri Tunçbilek Termik Santralinden (Kütahya, Türkiye) temin edilmiştir. Flaş sinterleme deneyinde 0,85 A akım üst limiti belirlenerek 450 V/mm elektrik alan uygulanmıştır. XRD analizine göre yapıda camsı faz, kuvars, hematit, manyetit, magnezyoferrit ve müllit yapıları bulunmaktadır. Kimyasal analizi (XRF) ile içeriğinde belirlenen yüksek orandaki SiO₂, Al₂O₃ ve Fe₂O₃'ün tek başlarına ve/veya birlikte oluşturdukları cam-seramik malzemelerin sinterlenmesi 1500°C ve üzeri sıcaklıklarda gerçekleştiği literatürde rapor edilmiştir. Elektrik alanlı flaş sinterleme işlemi uçucu külün ortalama sinter sıcaklığını 1500°C'lerden 1137°C'ye düşürürken sinter süresini de 3 saatten 70 saniyeye çekmiştir. Bu yöntem ile gerçekleştirilen sinterleme işlemi geleneksel sinterleme yöntemlerinden daha düşük sıcaklık ve daha kısa sürede gerçekleştirilmiştir. Literatürdeki uçucu kül sinterleme işlemlerinin SEM mikrografları ile karşılaştırıldığında daha yoğun bir yapı sinter işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini kanıtlanmıştır.

Flash sintering effect on fly ash microstructure

H I G H L I G H T S

- Flash sintering effect on fly ash microstructure
- Determining temperature of flash sintering
- Capability effect of flash sintering mechanism on glassy ceramics

Article Info

Research Article

Received: 09.03.2021

Accepted: 09.05.2021

DOI:

10.17341/gazimmfd.893761

Keywords:

Fly ash,
electric field,
flash sintering,
glassy ceramics

ABSTRACT

In this study, densification of fly ash, (FA, industrial waste glass ceramic material) powder is carried out by electric field assisted flash sintering method. FA obtained from Tunçbilek Thermal Power Plant (Kütahya, Turkey). During the flash sintering experiment, 450 V/mm electric field is applied on sample with 0.85 amp current cutoff value. Flash sintering is accomplished in 70 sec at $\approx 1137^{\circ}\text{C}$. According to XRD analysis, glassy phase, quartz, hematite, magnetite, magnesioferrite and mullite structures are in the structure. Based on the results of chemical analysis (XRF), reported in the literature, the sintering of ceramic materials formed by SiO₂, Al₂O₃ and Fe₂O₃ individually or all together occurs at temperatures of 1500°C and above. By electric field assisted flash sintering technique, the sintering temperature is decreased from 1500 to 1137°C along with a decrement in sintering time from 3 hours to 70 seconds. The sintering process with this method was performed at a lower temperature and in a shorter time than traditional sintering methods. With the SEM micrographs, it has been proven that fly ash flash sintering processes have a denser structure compared to the conventional sintering.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Dünya’da ve Türkiye’de termik santrallerin atığı olarak bilinen “uçucu kül” ’ün (UK) depolanma probleminin yanında, içerdiği oksitler ve oldukça uçuşkan olmasından dolayı hava ve su kaynaklarına zarar vermektedir [1]. Türkiye’deki termik santrallerin baca filtresinde biriken uçucu kül her yıl 15 milyon tondan fazla olduğu rapor edilmiştir. Bu rakamın Dünya genelinde ise 600 milyon ton civarında olduğu bilinmektedir [2, 3]. Her endüstriyel atık gibi UK’nin de değerlendirilmesi için oldukça fazla sayıda çalışma yapılmaktadır [4-6]. UK, çimento üretimi [3], yapı malzemesi [7], yol yapımında dolgu [8], zirai çalışmalarda [9, 10] ve adsorpsiyon malzemesi [11] olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. UK’nin özellikleri kullanılan kömür kaynağı ve yakılma yöntemine göre değişiklik göstermektedir. UK’nin bu gibi özelliklerinin bilinmesi ile elde edilecek olan ikincil ürünler bilinçli olarak üretilerek hem üreticiyi hem de kullanıcıya ekonomik avantaj sağlayarak çevrenin korunmasına katkı sağlayacaktır. Bütün bu avantajlara rağmen UK’dan elde edilen ikincil ürünlerin, üretilen UK miktarının küçük bir yüzdesini geçmediği ve bu rakamın dünyadaki ortalamasının yaklaşık olarak %15 olduğu bildirilmiştir [12]. UK içerisinde SiO₂ (S, %25-60), Al₂O₃ (A, %10-30), Fe₂O₃ (F, %1-15), CaO (%1-40) gibi ana bileşenlerin yüzde oranları UK’nin cinsine göre değişiklik göstermektedir. Bunların yanı sıra MgO, SO₃ ve alkali oksitler minör bileşen olarak bulunmaktadır. Bahsi geçen minerallerin kimyasal bileşen yüzdelilerinin farklılıkları ile UK’nin ASTM ve TS EN standartları kullanılarak değerlendirilmektedir [9, 12, 13]. ASTM standartlarına göre, UK’nin içeriğindeki toplam S+A+F yüzdesi 70’den fazla ise F sınıfı, 50’den fazla ise C sınıfı olarak belirlenmiştir. Aynı standart kuruluşuna göre UK’deki %CaO miktarı kireç durumunu da sınıflandırmaktadır. F sınıfı UK’ler %10’un altında CaO içerdiği için düşük kireçli ve pulozonik özelliğe sahiptirler. C sınıfı UK ise; %10’dan fazla CaO’ye sahip olmasından dolayı yüksek kireçli olup pulozonik özelliklerine ek olarak iyi bir bağlayıcı olduğu da bilinmektedir. UK, TS EN standartlarına göre silisi (V) ve kalkersi (W) olarak da kategorize edilmiştir.

UK içeriğindeki minerallerin çoğunluğu cam seramik malzeme sınıfına dahil edilmektedir [6, 14]. Bu yüzden bulk yoğunluklu malzeme elde etmek için UK’lerde de genellikle sinterleme yöntemi kullanılmaktadır. Sinterleme toz partiküllerinin ön yoğunluklu (green compact) malzemenin ergime sıcaklığından daha düşük sıcaklıklara ısıtılarak partiküllerin birbirine difüze olması sonucu oluşan bir çeşit yoğunlaştırma yöntemidir.

Tanecikler arasındaki gaz/katı ara yüzeyinin yüzey enerjisinin azalması yoğunlaştırma işleminde oldukça önemlidir. Difüzyon işlemi gerçekleşirken ön yoğunluklu malzeme içerisinde bulunan gözeneklerin azalması ve/veya bazen de tamamen yok olması ile malzeme de yoğunlaşma gerçekleşir. Bu işlemin sonucunda ise malzemenin mekanik dayanımının artması sağlanmaktadır. Sinterleme işlemindeki

gözeneklerin azalması; ön yoğun malzemedeki ilk gözeneklilik oranı, sinterleme sıcaklığı ve sinterleme süresi ile belirlenmektedir. Seramiklerde diğer yoğunlaştırma işlemleri ise; basınçsız sinterleme, sıcak izostatik presleme (SİP), gaz basınçlı sinterleme (GBS), kıvılcım (spark) plazma sinterleme (SPS) ve flaş sinterleme (flash sintering, FS) yöntemleri ile uygulanmaktadır.

Kovalent bağlı seramikler başta olmak üzere seramik malzemelerin sinterlenmesi, düşük difüzyon katsayıları sebebiyle aşırı yüksek sıcaklıklarda ve çok uzun sürelerde gerçekleştirilmektedir. Örneğin, B₄C gibi bir kovalent bağlı seramikte sıcak presleme yöntemi ile 2200°C’de 24-36 saat sinterleme işlemi sonunda %99 yoğunluk elde edilmektedir. Bu nedenle maliyet, zaman ve son ürünlerdeki özelliklerin iyileştirilmesi için sıcak presleme ve elektrik alan gibi diğer itici kuvvetler sıcaklık faktörü ile birlikte kullanılmaktadır. Elektrik akımı kullanılan sinterleme yöntemlerine verilebilecek en temel örnek SPS’dir. Bu yöntemle sinterleme sıcaklığı fazla düşürülmese de sinterlenme süresi oldukça kısaltılabilmektedir (Örneğin B₄C için 20 dakika ve 1800°C). SPS’de grafit kalıp içerisindeki seramik malzemeye düşük voltaj, çok yüksek akım prensibiyle joule ısıtması (joule heating) uygulanmaktadır. Buluşu kısa zaman önce yapılan FS olarak adlandırılan sinterleme yönteminde ise toz presleme ile hazırlanmış seramik numuneye, fırın içerisinde devamlı olarak düşük voltaj uygulanmakta ve fırın sıcaklığı belirli bir hızda artırılmaktadır. SPS’den farklı olarak elektrik alan sadece numuneye uygulanmakta ve uygulanan voltaj düşük seviyede tutulmaktadır. Fakat daha sonra iletkenlik çeşidine (elektronik, iyonik veya polaron) ve yasak band aralığına (band gap, E_g) bağlı olarak, kütle belirli bir sıcaklığa ulaştığında, anlık olarak kendiliğinden iletkenliği artmakta ve numune üzerinden elektrik akımı geçmektedir. Elektrik akımı numune üzerinden sadece 20-30 saniye kadar geçmekte ve bu süre sırasında numunede çok hızlı fiziksel çekme/büzüşme (shrinkage) meydana gelerek, numune yoğunluğu %55 seviyesinden %97 ve üzeri değerlere çıkmaktadır [6, 14]. Bu çalışmada FS için UK seçilmesinin nedeni, daha önce bu tarz atık malzemelerin sinterlenmesinde bu tekniğin kullanılmamasıdır. Bunun yanında bu cam seramik malzemeler için kullanılan sinterleme sıcaklıklarının oldukça yüksek (1400°C ve üzeri) ve süresinin de uzun olması sonucunda, son ürünlerdeki tane boyutu da büyük olmaktadır. Bu teknik ile seçilen malzeme sistemlerindeki sinterleme sıcaklığının ve süresinin düşürülerek enerji tasarrufu sağlanması ve tane büyümesinin önlenerek, son ürünlerdeki mekanik özelliklerinin iyileştirilerek geri kazanım alanlarının genişletilmesi amaçlanmaktadır.

2. DENEYSEL METOT (EXPERIMENTAL METHOD)

2.1. Kimyasallar ve Cihazlar (Chemicals and Equipment)

UK, Tunçbilek Termik Santralinden temin edilmiştir. UK’nin mineralojik (XRD, Bruker D8 Advance, Cu-K α , λ = 1.54 Å) faz analizleri 10-80° aralığında 2°/dak. tarama hızı

ile ölçülmüştür. Kimyasal kompozisyon analizi (XRF) ile ASTM ve TS EN standartlarına uygunluğu Tablo 1’de gösterilmiştir. Yağlayıcı olarak oleik asit, PEG (poli etilen glikol) ise bağlayıcı görevi ile Merck firmasından temin edilmiştir. Tozu pelet formuna getirebilmek için tek eksenli hidrolik pres kullanılmıştır (Hidroliksan, 2019). Fırın (Protherm, PLF 130/10 model 3600 W, 220 V, 16 A) deney aşamalarda kullanılan polimeri uzaklaştırmak ve FS işlemleri sürecinde kullanılmıştır. FS sırasında elektrik akımını sağlamak için DC güç kaynağı ile (Ametek, XG600 - 2.6 model 1500 W, 2200 VA, 47 - 63 Hz) numune üzerinde elektrik alan oluşturmak için tercih edilmiştir. 600 V’a kadar elektrik alan uygulanabilen bu DC güç kaynağında maksimum 2.6 A akım sağlanabilmektedir.

2.2. Peletlerin Hazırlanması, FS Deney Düzenegi ve Karakterizasyon

(Preparation of pellets, FS experimental setup and characterization)

Ortalama partikül boyutu 0,5-150 μ ve yoğunluğu 1,11 g/cm³ olan UK’dan 1,5 g, 0,15 ml PEG ve 1,5 ml oleik asit agat havan içerisinde harmanlanmıştır (Şekil 1a). Elde edilen tozdan 1 mm kalınlığında ön yoğunluklu malzeme şeklinde numune elde etmek için toz tek eksenli pres kullanılarak 50 bar basınç altında 13 mm çapında sertleştirilmiş paslanmaz

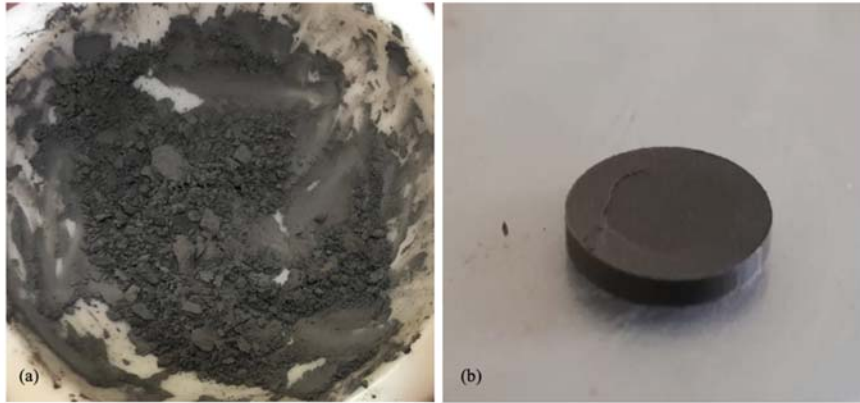
çelik kalıp kullanılarak preslenerek peletler elde edilmiştir. Toz haldeki UK preslenme sonucu pelet haline geldikten sonra içerisindeki polimerlerin uzaklaştırılması için fırında 3°C/dak. sıcaklık artışı ile 600°C’de 1 sa. süre ısıtılma tabi tutulmuştur.

Disk şeklindeki UK numunesi, FS için kapasitör paralel plaka deney düzeneğinde konumlandırılmıştır [15]. Şekil 2a fırında bulunan deneysel düzeneği göstermektedir. Deneye hazır olan numunelerin üzerine ve altına gelecek şekilde elektrot görevi göreceğ iki adet tel yerleştirilmiştir. Gümüş, bakır, çelik ve platin tellerden uygun olanı elektrik alan uygulamak için deneylerde kullanılabilmektedir. Bu çalışmada, numunenin her iki yüzü, elektrik alanını uygulamak ve tüm deney döngüsü boyunca UK numunesi tarafından geçici bir akım çekilmesini sağlamak için kullanılan platin folyolarla kaplanmıştır. Platin folyo kullanılarak, numune yüzeyinde düzgün ve homojen omik temas oluşturması ve numunenin her iki yüzüne de homojen elektrik alanı uygulanmıştır. Fırın içerisine FS sırasında elektrik alan uygulamak için kullanılan elektrotların girişini sağlayan yalıtımlı girişler hazırlanmıştır. Platin folyolar, fırının dışında konumlandırılan güç kaynağına platin tellerle tutturulmuştur. Platin folyolar ve tel, yüksek sıcaklıkta iyi elektrik iletkenliğine ve inert davranışa sahiptir, bu da platin

Tablo 1. Tunçbilek Termik Santralinden temin edilen UK’nin kimyasal analiz sonuçları ve standartlara uygunluk sınırları (Türkiye Çimento Üreticileri Birliği Laboratuvarı XRF analiz sonuçları kullanılmıştır [12].)

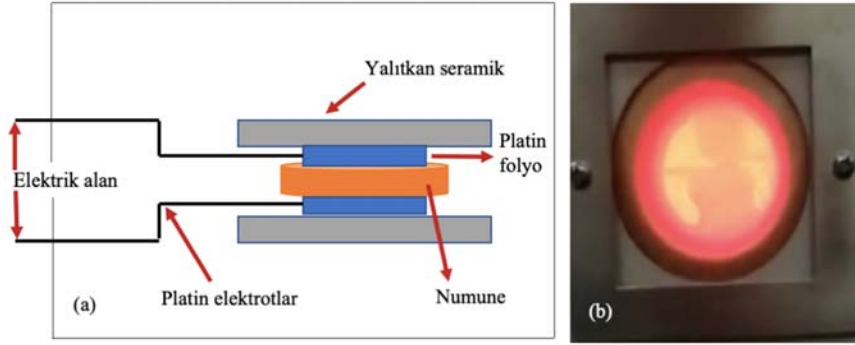
(Chemical analysis results of UK obtained from Tunçbilek Thermal Power Plant and producing compliance with standards, Turkey Cement Manufacturers Association Laboratory XRF analysis results are used [12])

% ağı. Oksit	Uçucu Kül (UK)	TS EN	TS EN 197-1		TS EN 639	ASTM C 618	
		450	V	W	F	C	
SiO ₂ (S)	58,25						
Al ₂ O ₃ (A)	16,66						
Fe ₂ O ₃ (F)	12,91						
CaO	1,95						
MgO	5,08				< 5,0		
SO ₃	0,76	< 3,0			< 5,0	< 5,0	< 5,0
Diğer Oksitler	3,06						
Kızdırma Kaybı (KK)	2,09	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 10,0	< 6,0	< 6,0



Şekil 1. a) Agat havanda PEG ve oleik asit ile harmanlanmış UK, b) tek eksenli hidrolik pres ile basılmış UK pelet numune fotoğrafı.

(a) UK blended with PEG and oleic acid in agate mortar, (b) pressed pellet sample photo UK with an uniaxial hydraulic press)



Şekil 2. a) FS işlemi için hazırlanan deney düzeneğinin şematik gösterimi, b) FS işlemi sırasında yüksek sıcaklıklarda ışık saçılımının gözlemlendiği kuvars cam pencere.

(a) Parallel plate capacitor type of experimental setup which is used for flash sintering of fly ash, b) quartz glass window in which light scattering is observed at high temperatures during FS application.)

FS çalışmaları için en iyi elektrotlardan biri yapar. Yüksek sıcaklıkta folyolar ile numune arasındaki teması kaybedilebilmektedir. Bu nedenle folyolarla numune arasındaki gelgit temasını oluşturmak için Al_2O_3 seramikler ile sıkıştırılmaktadır. Polimeri uzaklaştırılan pelet numune oda sıcaklığına soğutulduktan sonra güç kaynağına bağlı olan bu teller arasına konulmuş ve FS işlemi için hazırlanan deney düzeneğine yerleştirilmiştir (Şekil 2a). Bunun yanı sıra fırının ön tarafında sinterleme olayını kayıt altına alınmasını sağlayacak kuvars cam bulunmaktadır.

Fırın sıcaklığı $12^\circ C/dak.$ ısıtma hızı ile $1300^\circ C$ 'ye kadar çıkarılmaya programlanmıştır. DC güç kaynağı, FS sırasında numuneye $450 V/mm$ 'lik elektrik alanı uygulamak için kullanılmıştır. Güncel joule ısınmasını önlemek için kesme değeri 0.85 amper olarak seçilmiştir. Gerilim ve akım değerleri sıcaklık yerine fonksiyon süresi olarak kaydedilmiştir. Böylece numune üzerindeki akım çekişi, FS çalışması esnasında joule ısıtma fenomeni sebebiyle fırında ekstra sıcaklık artışına katkıda bulunabilmektedir. Şimdiye kadarki bilgilerimiz, yapılan çalışmalar ve literatür araştırmalarımız ile hem elektrik alanı hem de akım kesme değerleri belirlenmiştir. Sinterlenmiş numune yüzeyindeki mikroyapıyı taramalı elektron mikroskobu (SEM, SM Zeiss LS-10) kullanılarak incelenmiştir. UK içerisindeki fiziksel ve kimyasal yapı analizleri için X-ışını kırınım spektrometresi (Rigaku ZSX Primus-II XRD) kullanılmıştır.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

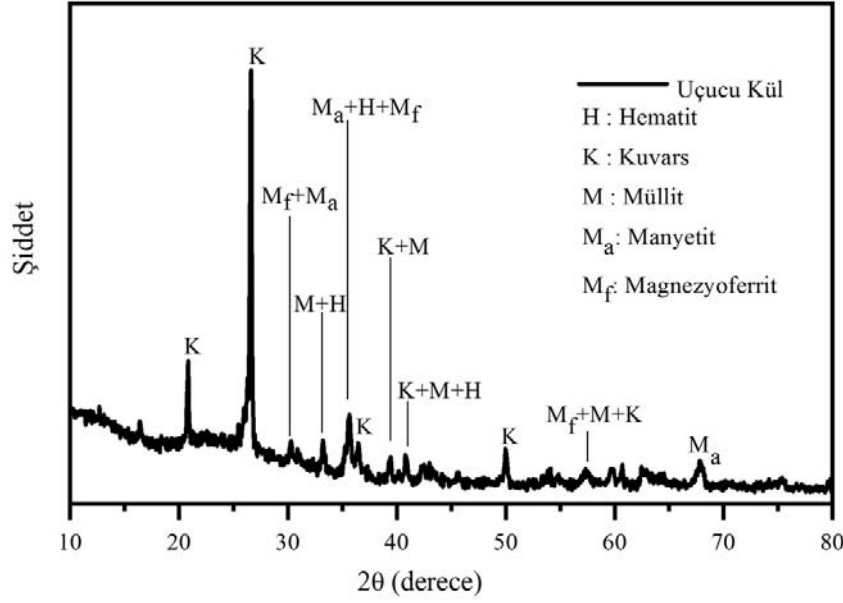
Tunçbilek Termik Santrali UK'nin reaktif kireç miktarının yüzde 10'un altında olmasından dolayı TS EN 197-1 standartına göre V sınıfındadır (Silissi UK). UK'nin kimyasal analizinde SiO_2 %58,25, Al_2O_3 ise %16,66 bulunmaktadır (Tablo 1). S+A+F değerinin yüzde 70'den fazla ve CaO'nun yüzde 10'dan az olması sebebiyle ASTM C 618 standartlarına göre F sınıfı yani düşük kireçli ve TS 639'un standart koşullarına uygun olduğu anlaşılmaktadır. TS EN 450 standartlarına göre belirlenen $\%SO_3$ miktarının, düşük kireçli UK olması ile serbest kireç yüzdesinin yine aynı standartlarda belirtilmiş olan aralık içerisinde. Ancak

dört standart koşullarında MgO kimyasal bileşen yüzdesi bakımından sadece TS EN 639'a uymamaktadır. UK 'lerin yoğunlukları, içeriğindeki kuvars, alümina, demir ve karbon miktarıyla değişiklik göstermektedir. Küldeki $\%Fe_2O_3$ oranı arttıkça yoğunluk değeri de artmaktadır. Tunçbilek UK'ünün toz yoğunluğu ise $1,11 g/cm^3$ 'tür.

Tunçbilek UK'nin X-ışınları analizi Şekil 3'de gösterilmektedir. Analiz sonucuna göre, UK'de camsı faz, kuvars, müllit, hematit, manyetit, magnezyoferrit gibi kristalize fazlar bulunmaktadır. Camsı faz, $22-24^\circ$ 'de bilinen en belirgin piki vermiştir. Bu değerlerde difraktogramki arka plan (background) belirgin tümsek (hump) oluşturmaktadır. Bu, düşük kireçli UK'de camsı fazda silisyumca zengin alümina silikat fazının bulunmasından kaynaklanmaktadır.

Bu çalışmada kullanılan UK'nin sinterleme işleminden önce yapılan morfolojik incelemesinde, tane boyutu $0,5-15\mu$ arasında değişiklik gösteren küresel taneciklerden oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu küresel yapıların çoğunluğunun katı camsı taneciklerden ve aynı zamanda içi boşluklu tanecikler (senosfer), aglomere senosferler, içi ince kürelerle dolu senosferler ve yüzeyi kristal kaplı tanecikler den oluştuğu rapor edilmiştir [12].

Güç kaynağı, Şekil 4'de gösterildiği gibi $0,85 A$ akım kesme değeri ile tüm deney sırasında $450 V/mm$ elektrik alanı uygulamak için $1 mm$ UK peleti için $450 V$ olarak ayarlanmıştır. Elektrik alan destekli sinterleme deneyinin tamamı dört bölüme ayrılabilir. İlk bölüm, numunenin bir yalıtkan gibi davrandığı yerde tanımlanmıştır. Fırın sıcaklığı $12^\circ C/dak.$ ısıtma hızı ile yüksek sıcaklıklara ulaştığında ve numune $450 V/mm$ elektrik alanına maruz bırakıldığında disk şeklindeki numuneden akım çekilememesi, ön yoğun numunede partikül-partikül temasının olmaması ve düşük elektriksel iletkenlik değeri nedeniyle numunenin izolatör yapısı gösterdiğini düşündürmektedir. Fırın sıcaklığı $1115^\circ C$ 'ye ulaştığında, ikinci bölümün başlatıldığı numuneden yaklaşık $0,001 A$ akım kaçacağı gözlenir. Bu noktadan sonra, numunenin iletkenliği artma eğilimindedir ve bu da sabit bir artışla $0,25 A$ 'e kadar kaydedilen akım çekimine yol açar. UK peleti, fırın sıcaklığı $1119^\circ C$ 'ye kadar



Şekil 3. UK'nin X- ışınları difraktogramı (X-ray diffraction pattern of fly ash)

ulaştıktan sonra kendiliğinden, FS'nin bir doğası olarak kabul edilen iletkenlikte parabolik artış gösterir [16]. Bu davranış, FS'nin üçüncü bölümü olarak adlandırılır. Çok kısa bir süre içinde söz konusu malzeme sisteminden çekilen akım beş katına çıkar ve 1137°C'de akım kesme değeri olarak okunan 0,85 A elde edilir. FS'de akım kesme değeri belirlemenin nedeni akım ve elektrik alanla ilgili joule ısıtmayı önlemektir. FS mekanizması hakkındaki belirsizlik hala mevcuttur ve literatürdeki bazı çalışmalar joule ısıtmanın atomik seviyedeki büyük katkısının kütle taşınmasına ve tane sınırı oluşumuna yol açtığını öne sürmektedir [17, 18]. Bununla birlikte, daha önce bildirilen yüksek çözünürlüklü EDXRD çalışması, birim hücre hacmindeki anormal genişlemeyi ortaya koymaktadır [15, 19]. Çok kısa bir sürede sistemde büyük miktarda elektron boşaltımı, kafese yerleşmiş her atomun polarizasyonuna neden olmaktadır. Bu tür bilgiler dikkate alındığında numunenin yüksek sıcaklıktaki iletkenlik davranışı, maksimum akım değerini 0,85 olarak belirlenmesinde etkili olmuştur. Sıcaklıktaki daha fazla artış, numunenin iletkenliğinde artışa veya dirençte azalmaya neden olacaktır. Bu noktada güç kaynağı, Eş. 1 ilişkisine göre seçilen akım kesme değerini korumak için elektrik alanını otomatik olarak ayarlamaktadır. Böylece elektrik alan değeri 380 V/mm'ye inecek ve bu sayıya sabitlenmiş olacaktır.

$$V = I \times R \quad (1)$$

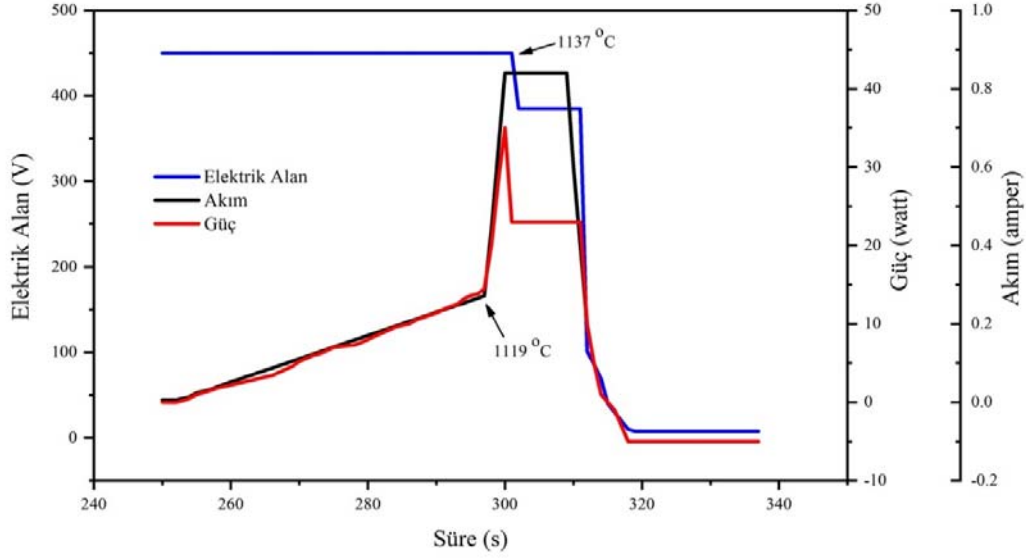
Bu çalışmanın son bölümü olarak 0.85 A akım çekişi ve 380 V/mm elektrik alanı birkaç saniye daha tutularak kütle taşınımı ve sinterleme mekanizması gerçekleştirilmiştir. Numunenin yalıtkan bir malzeme olmasından kaynaklı sistemin akım ve elektrik alan çekişi literatürdeki diğer yarı iletken/iletken malzemelere oranla oldukça yüksek değerlerde olmuştur. Maksimum güç dağılımı değeri 1137°C'de 263,8 mW/mm³ olarak gözlemlenmiştir. FS

yöntemini anlamak için güç dağılımının değeri önemlidir. Çünkü joule ısıtmadan kaynaklanan sıcaklık artışının erime noktasına kadar çıkması, gözenekliliğin bozulmasıyla birlikte çok büyük bir kütle taşınmasını ifade etmektedir [20, 21]. Ancak 70 saniyede absorbe edilen bu kadar güç, joule ısıtma hesaplamalarına göre sıcaklığı erime noktasına kadar yükseltmemektedir. Bu nedenle, birim hücre hacmindeki anormal genişleme veya elektromigrasyon gibi diğer mekanizmalar, FS'yi daha net açıklamaktadır. FS literatürle karşılaştırıldığında çok düşük sıcaklık olan yaklaşık 1137°C'de tamamlanmıştır [2, 22].

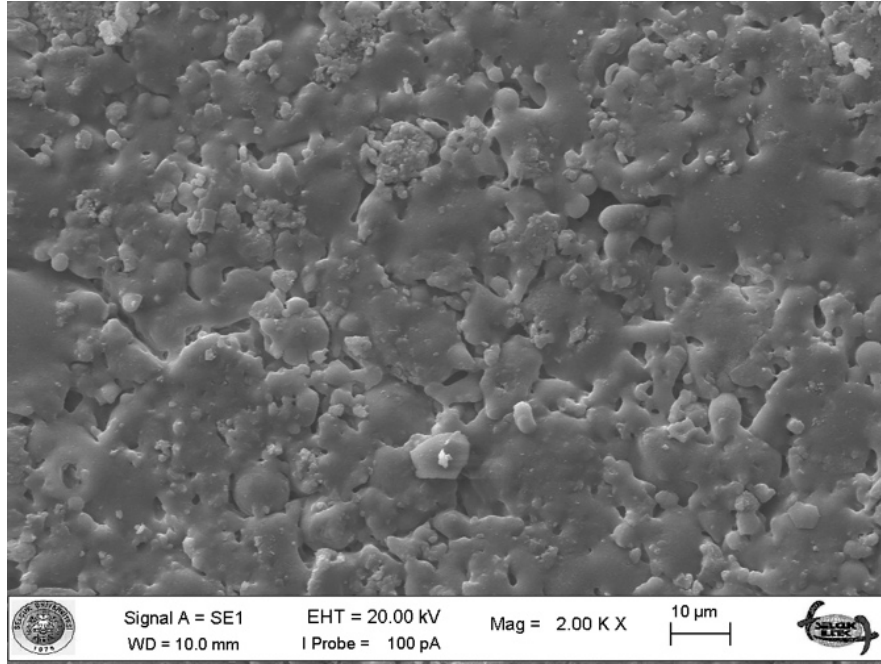
Flaş sinterleme deneyi 70 saniyede tamamlanmıştır. Literatürde cam seramiklerde ve UK özelinde geleneksel sinterleme işlemi için 1400 -1500°C sıcaklık aralığında en az 3 saat üretim süresi gereklidir [6]. Bu çalışmada kullanılan yöntem ile elektrik alan destekli/FS ile sinterleme sıcaklığını 1137°C'ye ve sinterleme süresini 70 saniyeye düşürülebilmektedir. Şekil 5, kırık yüzeyden alınan sinterlenmiş numunenin mikroyapı morfolojisini temsil etmektedir. Mikroyapı, bağıl yoğunluk ölçümünü doğrulayan düzeyde daha az gözenekli, yüksek yoğun yapının oluştuğunu göstermektedir. Numune oda sıcaklığına getirildikten sonra Arşimet prensibine göre yoğunluk ölçümü gerçekleştirilmiştir. Flaş sinterlenmiş bu numune için yoğunluk, 2,19 g/cm³ olarak ölçülmüştür. Bu değer ile birlikte SEM mikrografından elde edilen sinterlenme işleminin başarı ile gerçekleştiği kanıtlanmıştır. Ve bu değer literatürle karşılaştırıldığında oldukça makul bir değer olarak bulunmuştur [14, 18].

4. SİMGELER (SYMBOLS)

V	: Potansiyel Fark
I	: Akım
R	: Direnç



Şekil 4. UK numunesinin 450 V/mm elektrik alan altında akım çekme davranışı
(Current draw behavior of sample under 450 V/mm electric field)



Şekil 5. FS işlemi sonrasında pelet numunenin SEM mikrografı
(SEM microstructure of sample after flash sintering process)

5. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada, oldukça yoğun UK elde etmek için elektrik alan destekli / flaş sinterleme tekniği uygulanmıştır. Başlangıçta, numune 0,85 A akım sınırı ile 450 V/mm elektrik alanına maruz bırakılmış, ancak deneysel sistemde kaydedilen akım çekimi olmamıştır. Fırın sıcaklığı 1119°C olarak ölçüldüğünde az miktarda geçişi sabit artışla

kaydedilir. Maksimum akım çekme değeri 1137°C’de elde edilmiş ve güç kaynağı, elektrik alan-akım ilişkisi ile kendiliğinden kendisini düzenlemiştir. Tüm flaş sinterleme işlemi ~ 1137°C’de ve 70 saniyede tamamlanmıştır. SEM mikrografı, flaş sinterleme ile elde edilen yüksek yoğunluklu malzeme sistemini kanıtlamıştır. 70 saniyede sinterleme işlemi ile sinterleme sıcaklığı en az 360°C azaltılır. UK’nin yoğunluğu bu işlem sonrasında 2,19 g/cm³ olarak Arşimet

prensibi ile ölçülmüştür. Bu sonuç ile mikroyapıda gözlenen sinterlenme işlemini desteklenmektedir. Bu deneysel prosedür, yüksek sıcaklıkta UK ile üretilecek geri kazanım ürünlerinin üretiminde karşılaşılan sinterleme sıcaklığı ve süresini kısaltarak daha yoğun bir yapı elde edilmesini sağlamıştır. Bu malzeme sinterlendikten sonra düşük sıcaklık fırınlarında refrakter malzeme katkısı veya seramik dekoratif ürünlerinde kullanılabilirliği düşünülmektedir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Dr. İlyas ŞAVKLIYILDIZ'a (Konya Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü) cihaz ve teknik desteği için teşekkür ederim.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Şengül Ü., Fly Ash and Environmental impact, Afyon Kocatepe University Journal of Science, 7 (1), 89-104, 2007.
- Karayannis V., et al., Fired ceramics 100% from lignite fly ash and waste glass cullet mixtures, Journal of Building Engineering, 14, 1-6, 2017.
- Koçkal N.U. and Özturan T., Effect of Sintering Temperature on Properties of Fly Ash Light Aggregates, National Conference of Concrete, İstanbul, Turkey, 133-143, 2007.
- Qian L.-P., et al., Experimental study on full-volume fly ash geopolymer mortars: Sintered fly ash versus sand as fine aggregates, Journal of Cleaner Production, 263, 121445, 2020.
- Rzepa K., et al., Structure and microstructure of sintered ceramic obtained by crystallization of fly ash mixtures and glass cullet, Journal of Molecular Structure, 1217, 128402, 2020.
- Yoon S.-D., et al., Characterization of Wollastonite Glass-ceramics Made from Waste Glass and Coal Fly Ash, Journal of Materials Science and Technology, 29 (2), 149-153, 2013.
- Topçu İ.B. and Boğa A.R., Use of Fly Ash and Steel Fibers in Concrete and Concrete Pipes, Engineering and Architectural Faculty of Eskişehir Osmangazi University, 18 (2), 1-14, 2005.
- Öntürk K., et al., Improvement of Road Sub-base Fill by Using Waste Marble Dust and Fly Ash, Journal of Polytechnic, 17 (1), 35-42, 2014.
- Güler G., et al., Application and Features of the Fly Ashes, International 19th Mining Congress and Fair, İzmir, Turkey, 19, 419-423, 2005.
- Erdal İ., et al., Effect of Thermal Reactor Fly Ash on Growth and Nutrient Concentrations of Chickpea and Wheat Plants Grown on a Calcereous Soil, Faculty of Agricultural University of Süleyman Demirel, 7 (2), 65-72, 2012.
- Diñçyürek Ö. and B. Bayat, The comparison of Phenol Removal from Wastewater with Thermal Power Plant Fly Ash Types by Adsorption, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2012.
- Türker P., et al., Classification and Properties of Fly Ash in Turkey, ANKARA, TÇMB, 2009.
- Dorum A., et al., The Effect of Electrokinetic Specification Features to Hydration Development in Fly Ash Blended Cement, Journal of Faculty of Engineering and Architecture Gazi University, 25 (3), 449-457, 2010.
- Binhussain M.A., et al., Sintered and glazed glass-ceramics from natural and waste raw materials, Ceramics International, 40 (2), 3543-3551, 2014.
- Akdoğan E., et al., Anomalous lattice expansion in yttria stabilized zirconia under simultaneous applied electric and thermal fields: A time-resolved in situ energy dispersive x-ray diffractometry study with an ultrahigh energy synchrotron probe, Journal of Applied Physics, 113 (23) 233503, 2013.
- Gaur A. and Sglavo V.M., Flash-sintering of MnCo₂O₄ and its relation to phase stability, Journal of the European Ceramic Society, 34 (10), 2391-2400, 2014.
- Raj R., Joule heating during flash-sintering, Journal of the European Ceramic Society, 32 (10), 2293-2301, 2012.
- Serrazina R., et al., Modelling the particle contact influence on the Joule heating and temperature distribution during FLASH sintering, Journal of the European Ceramic Society, 40 (4), 1205-1211, 2020.
- Bicer H., et al., Direct in situ observation of electric field assisted densification of ZnO by energy dispersive X-ray diffraction, Ceramics International, 45 (6), 7614-7618, 2019.
- Du Y., et al., Estimating Joule heating and ionic conductivity during flash sintering of 8YSZ, Journal of the European Ceramic Society, 36 (3), 749-759, 2016.
- Todd R., et al., Electrical characteristics of flash sintering: thermal runaway of Joule heating, Journal of the European Ceramic Society, 35 (6), 1865-1877, 2015.
- Zhan X., et al., Co-sintering MSWI fly ash with electrolytic manganese residue and coal fly ash for lightweight ceramite, Chemosphere, 263, 127914, 2021.