

DOLGU MADDESİ OLARAK KULLANILAN FARKLI UÇUCU KÜLLERİN SERT POLİÜRETAN KÖPÜK MALZEMELERİN MEKANİK ÖZELLİKLERİ İLE ISIL VE YANMA DAVRANIŞLARI ÜZERİNE ETKİLERİ

Recep YURTSEVEN, Ali Rıza TARAKCILAR, Muzaffer TOPÇU
Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Denizli
ryurtseven@pau.edu.tr, tarakci@pau.edu.tr, mtopcu@pau.edu.tr

(Geliş/Received: 20.05.2013; Kabul/Accepted: 26.09.2013)

ÖZET

Kömür kullanılan güç santrallerinin bir yan ürünü olan uçucu kül, farklı polimer malzemelerde değişik amaçlar için dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Uçucu külün kimyasal bileşimi ve parçacık boyutu, kömür tipine ve yanmaya bağlı olarak değişebildiğinden dolayı polimer malzemelerde kullanılmadan önce bu özelliklerinin incelenmesi gereklidir. Bu çalışmada, farklı kimyasal bileşime sahip iki uçucu kül, sert poliüretan köpük malzeme dolgu maddesi olarak kullanılmıştır. Uçucu küller toplam kütleyle % 5, % 10, % 15 ve % 20 oranlarında eklenmiştir. Sert poliüretan köpüğün elektron mikroskobu ile hücre yapısı incelenmiş ve iki farklı uçucu külün köpüğün ısı iletim katsayısına, basma dayanımına, ısı kararlılığına ve alev alabilirliğine etkileri incelenmiştir. Deneysel sonuçlar, uçucu küllerin sert poliüretan köpük malzemeye ilavesinin ısı iletim katsayısı üzerinde olumsuz etkilere sebep olmadığını, bununla birlikte, basma dayanımında kabul edilebilir sınırlar içerisinde düşmelere neden olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca, yüksek SiO₂ içeren uçucu kül ilaveli köpük malzemelerin ısı bozunma ve yanmaya daha dirençli olduğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Sert Poliüretan Köpük, Uçucu Kül, Isı İletim Katsayısı, Basma Dayanımı, Termogravimetrik Analiz, UL94.

THE EFFECTS OF DIFFERENT FLY ASH FILLERS ON THE MECHANICAL PROPERTIES, THERMAL AND FIRE BEHAVIORS OF RIGID POLYURETHANE FOAMS

ABSTRACT

Fly ash which is a by-product of coal-fired power stations has been used as filler in different polymeric materials for different purposes. Since the chemical composition and the size of fly ash may vary depending on the coal type and combustion, properties of fly ash should be examined before the incorporation of fly ash into polymeric materials. In this study, two fly ashes which have different chemical compositions are used as filler in rigid polyurethane foams. The fly ashes were added in 5 %, 10 %, 15 % and 20 % in the total mass. The morphology of polyurethane foam cells was observed by using scanning electron microscopy and the effects of two different fly ashes on the thermal conductivity, the compressive strength, thermal stability and flammability of rigid polyurethane foams were investigated. Experimental results indicated that fly ash addition into rigid polyurethane foam has no negative effects on thermal conductivity of the materials; however it caused decreasing in the compression strength within the acceptable limits. In addition, it was determined that the foam materials filled with the fly ash containing high amount of SiO₂ shows better fire resistance and thermal stability.

Keywords: Rigid Polyurethane Foam, Fly Ash, Thermal Conductivity Coefficient, Compressive Strength, Thermogravimetric Analysis, UL94.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Dünyada gelişen teknoloji ve nüfus artışı ile birlikte, enerji ihtiyacının karşılanması ve enerjinin verimli kullanılması önem kazanmaktadır. Enerji ihtiyacını karşılamada fosil yakıtların kullanıldığı termik santraller, çevre kirliliğine sebep olmasına rağmen, çeşitli avantajlarından dolayı günümüzde de kullanılmaya devam etmektedir. Enerji tasarrufu için kaçınılmaz hale gelen yalıtım uygulamalarında ise sert poliüretan köpük (SPK) malzemeler düşük ısı iletim katsayısına sahip olmalarından dolayı, önemini ve yerini arttırmaktadır. Ayrıca polimer esaslı malzemelerin mekanik özelliklerini, ısı ve yanma davranışlarını iyileştirmek ve maliyetlerini düşürmek için kullanılan dolgu maddelerinin üretiminde büyük miktarlarda hammadde ve enerji kullanılmaktadır. Bu alanlardaki gelişmeler, enerji tasarrufuna ve çevre kirliliğinin azalmasına fayda sağlayacaktır.

Fosil yakıt yanma artıklarının % 90'ını kömür artıkları oluşturmaktadır [1]. Kömür kullanılan termik santrallerde taşkömürünün % 10 - 15, linyitin ise % 20 - 50'si kül olarak çıkmakta, bu küllerin de % 75 - 85'i bacadan çıkan uçucu kül (UK) olarak tanımlanmaktadır. Türkiye'de yılda yaklaşık 45 milyon ton kömür yakılmakta ve 15 milyon ton uçucu kül üretilmektedir [2]. Dünya üzerinde yıllık 600 milyon ton kül ortaya çıkmakta ve bu küllerin 500 milyon tonluk kısmını uçucu küller oluşturmaktadır. UK özellikle elektrik üreten termik santrallerin ve fabrikaların bacalarında elektrostatik veya mekanik filtrelerle tutulmakta ya da bacadan salınmaktadır. Ülkelerin gelişmişlik seviyelerinin yükselmesi ile artış göstermekle birlikte UK değerlendirme oranı dünya üzerinde ortalama % 16'dır [3]. UK'ün geri kalan kısmı ile karalar doldurulmakta ya da yüzey havuzlarında biriktirilmektedir. Bu şekilde önemli ölçüde çevre kirliliğine sebep olmaktadır [1].

Endüstriyel atıkların değişik alanlarda tekrar kullanılarak çevreye verdikleri zararın en aza indirilmesi, son yıllarda araştırmacıların ilgilendiği önemli bir çalışma konusu olmuştur. Günümüzde UK büyük miktarlarda rezerve ulaşan, mikron parçacık boyutuna sahip bir endüstriyel atıktır. Bu atık maddelerin endüstride hammadde olarak kullanımı hem çevre kirliliğini azaltacak, hem de enerji verimliliği sağlayacaktır. Uçucu külün fiziksel ve kimyasal yapısı, yakılan kömürün bileşimi, yanma koşulları, emisyon kontrol sistemlerinin tipi ve verimine bağlı olarak değişmektedir. UK'ün kimyasal yapısının çoğunluğunu SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , SO_3 , Fe_2O_3 gibi bileşikler oluşturmaktadır.

Genellikle küresel ve mikron boyutlardaki tanecik yapısı sayesinde UK farklı sektörlerde kullanılabilirlikle birlikte [1-3], çoğunlukla çimento ve hazır beton [4,5], metal [6] ve polimer [7-9] matrisli kompozit malzeme üretimlerinde kullanımı

ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır. Polimer matrisli kompozit malzemelerden kauçuk [10,11], epoksi [12,13], vinil ester [14], poliüretan köpük [15,16], polianilin [17], düşük yoğunluklu polietilen (DYPE) [18], polietereketon (PPEK) [19], polipropilen (PP) [20], poli(etilen-ko-okten) [21], akrilonitril-butadienstiren (ABS) [22] malzeme türlerinde çalışmalar bulunmaktadır. Epoksi esaslı kompozit malzemelerde uçucu külün dolgu maddesi olarak kullanımı ile mekanik özelliklerde iyileşme gözlenmiştir [12]. Düşük yoğunluklu polietilende, artan UK dolgu maddesinde kullanımı ile genellikle çoğu dolgu maddesinde görülen bir etki olan, akma sınırında yükselme ile birlikte kopma uzamasındaki azalma dikkat çekmektedir [18]. Iraola-Arregui ve ark. [20] polipropilen malzeme, UK tek başına kullanıldığında mekanik özellikleri düşürdüğünü, ancak değişik bağlama ajanları ilave edilerek bu durumun tersine çevrilebildiğini belirtmektedirler.

Poliüretan malzemeler, üretim yöntemlerindeki avantajlar ve gösterdikleri üstün mekanik ve termal özelliklerden dolayı son zamanlarda daha çok kullanılmaya başlanmıştır [23]. Kullanım yerlerine göre termoset (sert köpük, esnek köpük) ve termoplastik malzeme olarak üretilebilirler. Bu ürünlerden esnek poliüretan köpük otomotiv ve mobilya sektöründe, SPK ise sahip oldukları düşük ısı iletim katsayısı sebebiyle yalıtım sektöründe kullanılmaktadır. SPK malzemeler ayrıca, düşük yoğunlukları ve yeterli mukavemet değerleri sebebiyle hareketli araç yalıtımlarında da tercih edilmektedir.

Poliüretan malzemelerin kullanım alanlarının artması ile ısı davranışı ve mekanik özelliklerini iyileştirmek için, değişik dolgu ve katkı maddelerinin eklenmesi çalışmaları da önem kazanmıştır. Chow ve ark. [16], ayakkabı tabanı ve ses yalıtım sektörlerinde kullanımı için önerdikleri poliüretan köpük malzeme ile UK kullanarak hem daha ekonomik hem daha iyi mekanik özellikler elde edilebileceğini göstermişlerdir. Ayrıca çevreye zararlı bir atık olan UK'ün zararları en aza indirilmiş şekilde değerlendirilebileceğini göstermişlerdir. Toplam kütleye göre % 2 - % 18 oranlarında dolgu malzemesi olarak kullandıkları UK için, % 8 oranı ve sonrasının ekonomik sonuçlar verdiğini belirtmişlerdir.

SPK malzeme özelliklerini iyileştirmek aynı zamanda daha ekonomik ürün elde edebilmek için çok çeşitli metalik [24], organik [25] ve mineral dolgular [26-28] kullanılmaktadır. Kullanılan dolgu maddelerinin kimyasal bileşimi ve parçacık boyutlarına göre SPK malzemenin fiziksel, ısı davranışında ve mekanik özelliklerinde olumlu veya olumsuz etkiler görülmektedir [24,28,29]. Goods ve ark. [24], $12 \mu\text{m}$ 'den büyük olmayan, ortalaması $3 \mu\text{m}$ olan alüminyum tozlarını dolgu maddesi olarak kullandıkları SPK esaslı kompozit malzemelerde en iyi basma dayanımı

sonucunu % 30 dolgu oranında, yaklaşık % 60 artış olarak belirlemişlerdir. Mosiewicki ve ark. [25], yaklaşık 38 kg/m³ yoğunluklu SPK malzemede, en büyük parçacık boyutu 64 µm olan ahşap ununu, % 15 oranına kadar dolgu maddesi olarak kullandıkları çalışmalarında, dolgu oranı arttıkça basma dayanımında azalma tespit etmişlerdir. Mineral dolgu maddeleri ise, SPK malzemelere daha çok alev geciktirici ve maliyeti düşürücü etkilerinden dolayı katılmaktadır.

SPK malzemelerde endüstriyel atık olan UK kullanımı ile ilgili çalışmalar yapılmış, kullanılabilirliği ve bazı özelliklerinde ve üretim maliyetlerinde iyileşme sağlanabileceği gösterilmiştir [15,29,30]. Varlamova ve ark. [15] çalışmalarında 56,85 kg/m³ yoğunluktaki SPK malzemeye % 7,5 oranında 100 - 160 µm boyutlarında mikro kül küreleri kullanarak basma dayanımında yaklaşık % 56'lık iyileşme tespit etmişlerdir. Bu küreleri değişik kaplama yöntemleri kullanılarak basma dayanımındaki artışı % 96 seviyelerine kadar yükseltebildiklerini belirtmişlerdir. Bu makalenin de yazarları arasında bulunan Tarakçılar [29] önceki çalışmasında, poliüretan enjeksiyon makinesi kullanarak SPK malzemeye, poliölün viskozitesindeki artış ve tanktaki çökme problemlerinden dolayı en fazla % 5 oranına kadar farklı boyutlarda UK ilavesi yapabilmiş ve uçucu külün parçacık boyutu etkisini incelemiştir. SPK malzemelerde parçacık boyutunun önemli bir parametre olduğu ortaya konulmuş olup daha küçük tane boyutunun daha iyi mekanik dayanım sonuçları verdiğini belirtmiştir. Uçucu küller morfolojik olarak incelendiğinde, yüksek kireçli küllerde küresel parçacıklar bulunmasına rağmen genellikle köşeli parçacık yapısının daha belirgin olduğu, yüksek silisli uçucu küllerin ise daha homojen ve küresel yapıya sahip taneciklerden oluştuğu bilinmektedir [31].

Bu çalışmada, Tarakçılar'ın [29] yaptığı çalışmanın devamı niteliğinde, yüksek silisli ve yüksek kireçli olmak üzere iki farklı kimyasal yapıda uçucu kül, % 5, % 10, % 15 ve % 20 oranlarında dolgu maddesi olarak mekanik karıştırma yöntemi ile SPK malzemeye ilave edilmiştir. Uçucu küllerin ilavesinin, malzemenin mekanik özellikleri, ısıl ve yanma davranışları üzerine etkileri incelenmiştir.

2. MALZEMELER VE YÖNTEMLER (MATERIALS AND METHODS)

2.1 Malzemeler (Materials)

Çalışmada kullanılan SPK köpük malzeme hammaddeleri, BASF firmasının Türkiye temsilcisinden temin edilmiştir. Seçilen malzemeler özellikle yalıtım sektöründe yoğun olarak kullanılmaktadır. Poliüretan bileşenlerinden poliöl 25°C sıcaklıkta 1130 kg/m³ yoğunluğa, 240 mPa s viskoziteye, izosiyanat ise 1230 kg/m³ yoğunluğa,

210 mPa s viskoziteye ve % 31,5 NCO miktarına sahiptir [32].

Kullanılan uçucu küller, Türkiye'nin Muğla ilinde bulunan Kemerköy (KEM_UK) Termik Santrali'nden ve Ankara ilindeki Çayırhan (CAY_UK) Termik Santrali'nden temin edilmiştir. Uçucu küllerin kimyasal bileşimleri, Pamukkale Üniversitesi jeoloji mühendisliği XRF laboratuvarında bulunan, SPECTRO marka XEPOS III model, XRF cihazında yapılarak, sonuçları Tablo 1'de verilmiştir. UK'lerin kimyasal yapılarına bakıldığında, en dikkat çekici fark, KEM_UK'nün yaklaşık % 50'lik kısmını CaO, CAY_UK'nün yaklaşık % 49'luk miktarını Si₂O₃'ün oluşturmasıdır.

Uçucu külün büyük parçacık boyutunun, SPK malzemenin özellikle mekanik özelliklerine olumsuz etkilerinden dolayı, temin edilen uçucu küller planet sistemli öğütücü ile öğütme işleminden geçirilerek parçacık boyutları küçültülüp kullanılmıştır [29]. Farklı UK dolgularının SPK malzemeye etkilerini daha iyi görebilmek için, öğütme işlemi sonrasında kullanılacak UK'ler, birbirine yakın parçacık boyutuna getirilerek, kıyaslamalarda farklı parçacık boyutundan kaynaklanacak özellik değişimleri en aza indirilmeye çalışılmıştır. Öğütme işlemi, MTI Corporation SFM-1 (QM-3SP2) model planet sistemli öğütücüde, 500 ml hacminde çelik kaplar ve çelik bilyeler kullanılarak yapılmıştır. Öğütme işleminden önceki ve sonraki UK parçacık boyutu dağılımları Şekil 1'de verilmiştir.

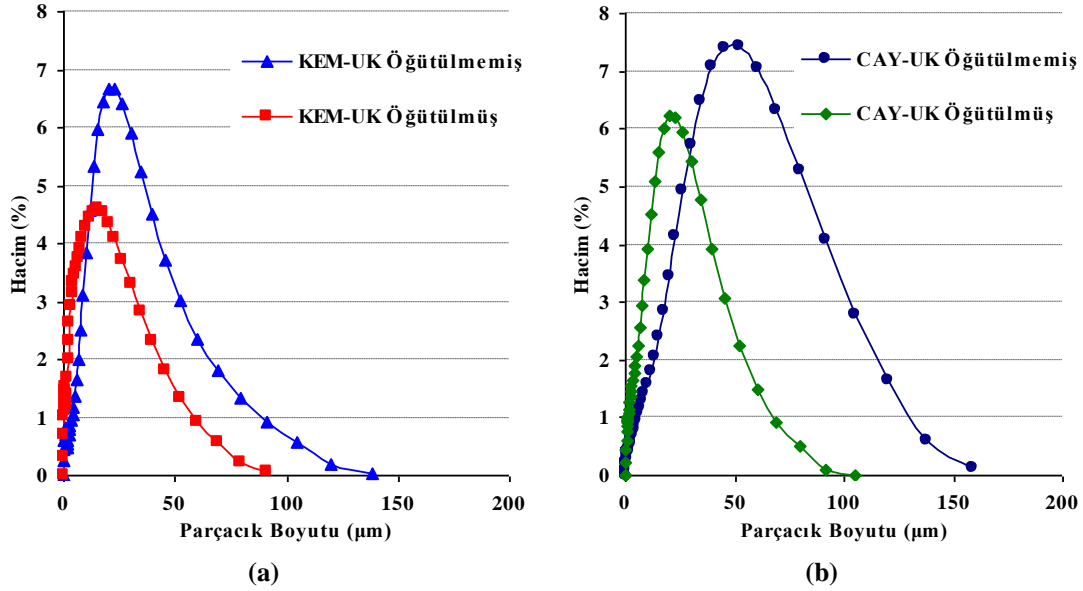
Parçacık boyutu analizleri TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi'nde, Malvern Instruments Mastersizer 2000 model cihaz ile yapılmıştır. Öğütme işlemi ile d(0,9) değeri KEM_UK'ünde 52,92 µm'den 34,79 µm'ye, CAY_UK'ünde ise 89,18 µm'den 42,92 µm'ye düşmüştür. Ortalama parçacık boyutu d(0,5) KEM_UK'de 19,68 µm'den 9,32 µm'ye, CAY_UK'de ise 39,66 µm'den 16,09 µm'ye düşmüştür. Öğütülmüş iki UK'de de 100 µm'den küçük parçacık boyutuna inilmiştir.

2.2 Malzeme Üretimi (Material Production)

Sert poliüretan köpük (SPK), hidroksil (OH⁻) sonlu poliöl ile NCO sonlu izosiyanatın karıştırılması ile meydana gelen reaksiyon sonucu oluşmaktadır. Her iki bileşen uygun katalizörler eşliğinde karıştırıldığında, ekzotermik reaksiyon ile katı hale geçmektedir. Çalışmada kullanılan malzemeler, mekanik karıştırıcı kullanılarak üretilmiştir. UK parçacıkları, poliöl içerisine, toplam kütleğe göre belirli oranlarda eklenerek homojenizatör yardımı ile homojen bir süspansiyon haline getirilmiştir. Poliöl/izosiyanat için karışım oranı, üretici tavsiyesi olan 1/1,18 olarak alınmıştır [32].

Tablo 1. Uçucu küllerin kimyasal bileşimi (Chemical composition of the fly ashes)

Uçucu Kül	Kimyasal Bileşim (%)									
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Diğerleri
KEM_UK	0,8	4,5	8,0	0,4	22,2	1,0	50,2	0,2	3,6	9,0
CAY_UK	1,8	14,9	49,0	0,8	3,0	3,1	14,6	0,7	7,6	4,5

**Şekil 1.** Uçucu küllerin parçacık boyut dağılımları (Particle size distributions of fly ashes)

Hazırlanan poliüretan sistem ile izosiyanat sistem, 3000 min⁻¹'de yaklaşık 20 s süre ile karıştırılarak, ön ısıtma yapılmış (≈40 °C) ve 350×350×50 mm ölçülerindeki alüminyum kalıba dökülmüştür. Kalıp, daha sonra sıcaklık kontrollü pres altında 30 dakika bekletilmiştir. Kalıptan çıkarılan numuneler 23 °C±1 sıcaklık ve % 50±2 bağıl nem koşullarındaki şartlandırıcı kabinde en az 24 saat bekletilerek reaksiyonun tamamlanmasına izin verilmiştir. Daha sonra üretilen kompozit malzemeler, kesilerek uygulanacak testler için gerekli numune boyutlarına getirilmiştir.

Üretilen malzemelerde yoğunluk değerleri 45±1 kg/m³ değerinde tutulmaya çalışılmıştır. Böylece yapılan fiziksel özellik kıyaslamalarında, dolgu maddesi etkisinin daha belirgin görülebilmesi sağlanmak istenmiştir. Polimerizasyon reaksiyonu başlaması ile birlikte karışım kabarmaya başlayarak kalıbı doldurmaya ve bir süre sonra sertleşerek nihai ürüne haline gelmektedir. Malzemenin kabarma sırasındaki davranışı ve nihai kabarma yüksekliği, içine katılan UK oranına göre değişim göstermektedir. Malzeme yoğunluklarının eşit tutulabilmesi için her defasında kalıba aynı küttele boşaltılan karışımın kabarması ile kalıbı doldurması gerekmektedir. % 20 UK katkı oranından daha yüksek oranlarda, katıldığında karışım kalıbı tam olarak dolduramamıştır. Poliüretan içerisine dolgu maddesi eklenmesi ile poliüretan viskozitesi artmakta [29] ve kabarma miktarı azalarak daha

yüksek yoğunluklu köpükler elde edilmektedir [33]. Bu yüzden değerlendirmeler % 20 UK katkı oranına kadar yapılmıştır. Makalenin bundan sonraki kısımlarda, KEM_UK ve CAY_UK ilaveli SPK malzemeler için sırasıyla SPK+KEM_UK ve SPK+CAY_UK kısaltmaları kullanılmıştır. SPK+KEM_UK ve SPK+CAY_UK kısaltmalarının yanlarında yazılan değerler, toplam malzeme kütledeki uçucu kül oranını göstermektedir. Örneğin, SPK+KEM_UK%10, kütle bazda % 10 KEM_UK içeren SPK malzemesini ifade etmektedir.

2.3 Basma Dayanımı (Compressive Strength)

Basma dayanımı, SPK malzemenin kullanımını etkileyen önemli bir fiziksel özelliktir. Basma dayanımı testleri, bilgisayar kontrollü 50 kN kapasiteli Instron 8801 test cihazında yapılmıştır. Testler, ilgili ASTM standartlarına göre gerçekleştirilmiştir [34,35]. Testlerde kullanılan numuneler 51×51×25 mm boyutlarına kesilmiş ve deneyler öncesi en az 24 saat 23 °C ±2 sıcaklık ve % 50±5 bağıl nem koşullarına ayarlanmış şartlandırıcı kabinde bekletilmiştir. Testlerde sıkıştırma işlemi, köpük malzemenin kabarma yönüne dik ve 2,5 mm/min hızda gerçekleştirilmiştir. Testler sırasında sıkıştırma işlemine, numunelerin orijinal kalınlıklarında % 13 deformasyon oluşana kadar devam edilmiştir. Malzemeler % 10 deformasyona kadar bir maksimum değer göstermiş ise en yüksek

değer, sürekli yükseliş göstermiş ise % 10 deformasyondaki değer basma dayanımı olarak alınmıştır. Her bir malzeme kompozisyonu için 5 adet test yapılarak bunların ortalamaları kullanılmıştır.

2.4 Isı İletim Katsayısı (Thermal Conductivity Coefficient)

Üretilen UK katkılı SPK esaslı kompozit malzemeler özellikle yalıtım sektöründe kullanılacak olan malzemelerdir. Bu yüzden bu malzemelerde aranan en önemli özellik, düşük ısı iletim katsayısıdır. Isı iletim katsayısı ölçümleri, ASTM C1113 standardına uygun olarak, sıcak tel yöntemi ile ölçüm yapan Kyoto QTM-500 cihazı ile yapılmıştır. Her numuneden en az beş ölçüm alınarak, ortalama değerleri kullanılmıştır.

2.5 Hücre Yapısı İncelemeleri (Cell Structure Studies)

Hücre yapısı ve UK parçacık yerleşimi SEM incelemeleri, TÜBİTAK MAM'de bulunan JEOL marka JSM-6335F model elektron mikroskopunda yapılmıştır. Numuneler önce sıvı nitrojende soğutulmuş ve kırık yüzeylere altın kaplama yapıldıktan sonra 10 kV hızlandırma gerilimi kullanılarak incelenmiştir.

2.6 Termogravimetrik Analiz (Thermogravimetric Analysis)

Termogravimetrik analizler (TGA), Perkin-Elmer Diamond (TG/DTA) cihazında yapılmıştır. Ölçümler, seramik kaplarda, 20 °C/min sıcaklık artış hızında, 800 °C'ye kadar ısıtılarak, 200 ml/min debideki azot gazı (N₂) atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Numunelerin sıcaklık ile kütle değişim davranışını gösteren TG ve DTG eğrileri çizilerek değerlendirilmiştir.

2.7 UL94 Yanma Testi (UL94 Burning Test)

Yanma testleri, UL94 standardının köpük numunelere uygun şartları hazırlanarak yapılmıştır [36]. Numuneler 150×50×10 mm boyutlarında kesilerek ve gerekli markalama işlemleri yapılarak hazırlanmıştır. Test sonrası numunelerin fotoğrafları çekilerek kıyaslama yapılmış ve alev ilerleme hızları tespit edilerek değerlendirilmiştir.

3. DENEY SONUÇLARI VE KARŞILAŞTIRMALAR (TEST RESULTS AND COMPARISONS)

Köpüğün fiziksel özelliklerini etkileyen en önemli özellik yoğunluk olmakla birlikte polimer matris ve hücre morfolojisi de önemli etkenlerdendir [26]. Şekil 2'de UK dolgulu SPK malzemelerin SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 2(a) görüntüsünde bulunan dolgunsuz SPK malzemenin hücre yapısı ile Şekil 2(b)'de görülen SPK+KEM UK%15 malzemesinin hücre yapısı karşılaştırıldığında, dolgu

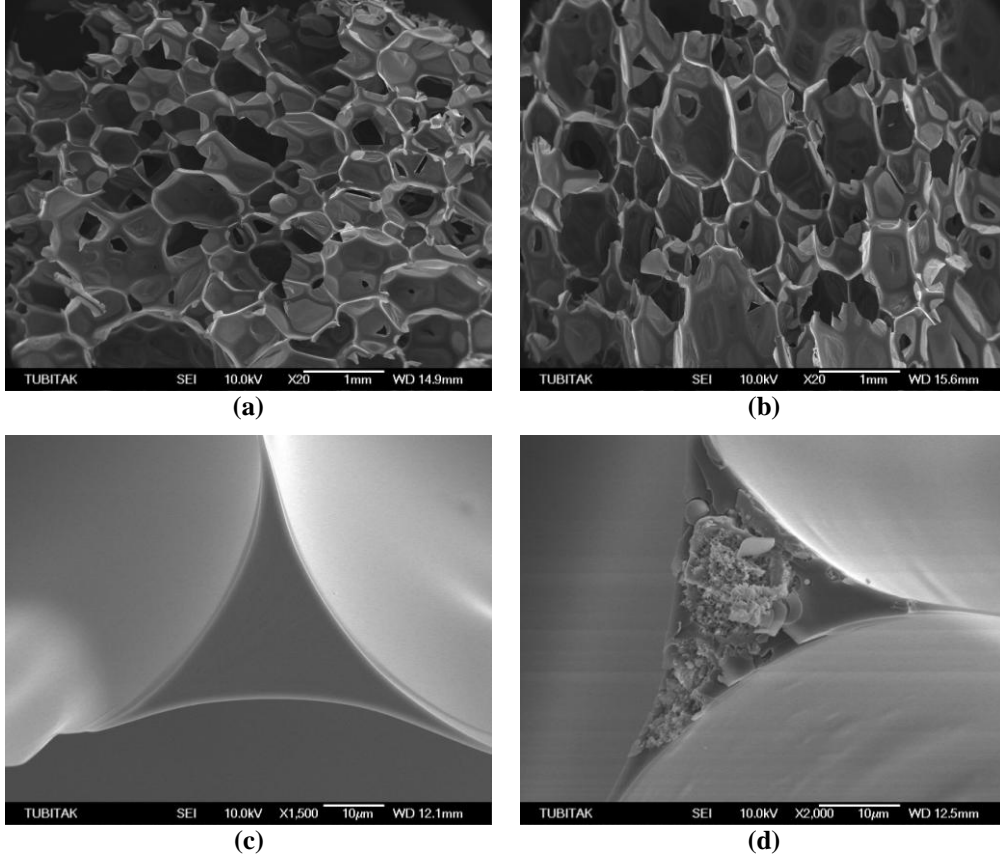
maddesi kullanılan malzemenin hücre boyutu ortalamasının daha büyük ve hücre boyutu homojenitesinin daha düzensiz olduğu söylenebilir. Literatürde dolgu malzemesi eklenmesi ile hücre malzemelerin hücre şekli ve ortalama hücre boyutlarında değişimler olduğu belirtilmektedir [33]. Hücresel yapıdaki değişimlerin, dolgu maddesi takviye oranı ve dolgu maddesi parçacık boyutu ile ilgili olduğu bilinmektedir [28].

Bian ve ark. [27] çalışmalarında, yüksek yoğunluklu (510 kg/m³) SPK malzemelerde dolgu maddelerinin çekirdeklenme etkisi ortaya çıkararak daha küçük hücre boyutuna sahip malzemeler üretilebildiğini, düşük yoğunluklu (65 kg/m³) malzemelerde ise bu etki görülmeyerek hücre homojenitesinin bozulduğunu belirtmektedir. Şekil 2(c)'deki dolgu maddesiz SPK malzeme ile Şekil 2(d)'de bulunan SPK+KEM UK%15 malzemesinin hücre kesişim bölgeleri incelendiğinde, karışım reçinesi içinde bulunan UK parçacıklarının, kabarma reaksiyonu başlaması ile incelen hücre duvarları ve hücre birleşim bölgelerinde toplandıkları görülmektedir.

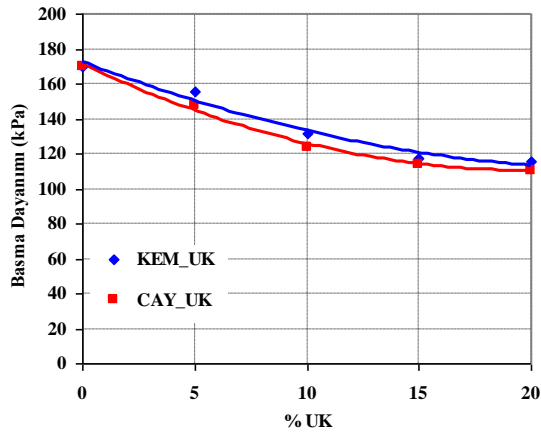
SEM görüntüleri incelendiğinde, dolgunsuz SPK malzemede hücre duvarları daha pürüzsüz yapıda iken, dolgu maddeli malzemede duvarlar hafif kabartılı şekildedir. SEM görüntülerinden, 45 kg/m³ gibi düşük yoğunluklu SPK malzemelerde, UK parçacık boyutunun önemi anlaşılmaktadır. Büyük parçacık boyutuna sahip küller, hücre duvarı ve hücre birleşim bölgelerinde yeterli reçinenin kalmasına müsaade etmeyerek, hem kabarma reaksiyonunu hem de mekanik özellikleri olumsuz etkilemektedir.

Şekil 3, basma dayanımında, artan UK dolgu maddesi miktarı ile orantılı bir düşüş olduğunu göstermektedir. Dolgu maddesi oranının artması ile basma dayanımının düştüğü literatürdeki çalışmalarda da bahsedilmektedir [26,33]. Bu çalışmadaki basma dayanımındaki düşüşe, artan dolgu maddesi oranı ile birlikte hacim içinde azalan poliüretan hammaddesi miktarının (yoğunluk sabit tutulduğu için) sebep olduğu düşünülmektedir. Şekil 2(d)'deki SEM görüntülerinde hücre duvarlarında ve hücre birleşim bölgelerinde biriktiği görülen UK parçacıklarının, polimer bağını zayıflattığı, bunun yanında Şekil 2(a ve b)'de ise büyüyen hücre boyutu sebebiyle de taşıyıcı hücre duvarlarının azaldığı görülmektedir.

Yine de % 20 UK dolgulu malzemelerde bile elde edilen basma dayanımı, birçok uygulama alanı için yeterli bir mukavemet değeridir. Bununla birlikte, bazı serbest yükselme yöntemi ile dolgu maddesi ilaveli sert poliüretan köpük malzemelerin kullanıldığı çalışmalarda, dolgu maddesi ilavesinin serbest yükselmeyi azaltarak, malzemenin yoğunluğunun artmasına sebep olduğu ve yoğunluk artışına bağlı olarak da basma dayanımında yükselme görüldüğü rapor edilmektedir [15, 37].

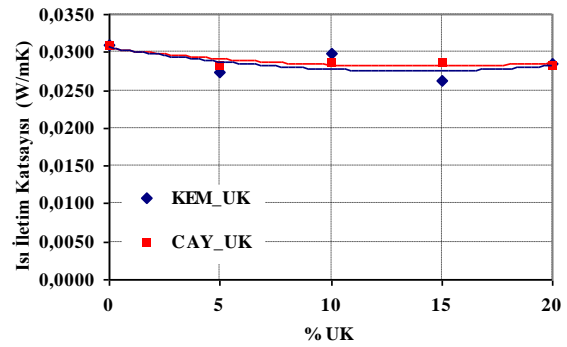


Şekil 2. KEM_UK dolgulu SPK malzemenin SEM görüntüleri a) Ham SPK, b) SPK+KEM_UK % 15, c) Ham SPK, d) SPK+KEM_UK % 15 (SEM images of KEM_UK filled rigid polyurethane foam a) Neat SPK, b) % 15 KEM_UK filled SPK, c) Neat SPK d) % 15 KEM_UK filled SPK)



Şekil 3. UK ilavelerinin basma dayanımlarına etkileri (Effects of fly ash additions on the compressive strength)

SPK malzemelerin kullanımını etkileyen en önemli özelliklerden biri olan ısı iletim katsayısı sonuçları, Şekil 4'te görülmektedir. Artan UK dolgu maddesi oranı ile SPK malzemenin ısı iletim katsayısında bir miktar azalma olmakla birlikte, belirgin bir değişim gözlenmemiştir. SPK malzemede ısı iletim katsayısı, öncelikle köpük yoğunluğu olmak üzere hücre boyutuna ve yönlenmesine, kapalı-açık hücre oranı ile hücre içerisindeki gaz, polimer matris ve dolgu maddesine bağlıdır [38].



Şekil 4. UK ilavelerinin ısı iletim katsayılarına etkileri (Effects of fly ash additions on the thermal conductivity coefficients)

Isı iletim katsayısı açısından UK kullanımının olumsuz bir etkisi görülmemektedir. Taracılar [29] çalışmasında, parçacık boyutu büyük ve küçük UK'leri karşılaştırdığında, küçük parçacık boyutlu UK'ün ısı iletim katsayısını düşürdüğünü ancak büyük boyutlu UK parçacıklarının artırıcı etki gösterdiğini belirtmektedir. % 20 UK takviyesine kadar ısı iletim katsayısının azalmaya meyilli olduğu görülmektedir. Isı iletim katsayısındaki bir miktar düşmenin sebebi ise, artan UK dolgusuyla birlikte, ortalama hücre boyutlarındaki büyüme ve malzeme içindeki boşluk miktarındaki artış olduğu

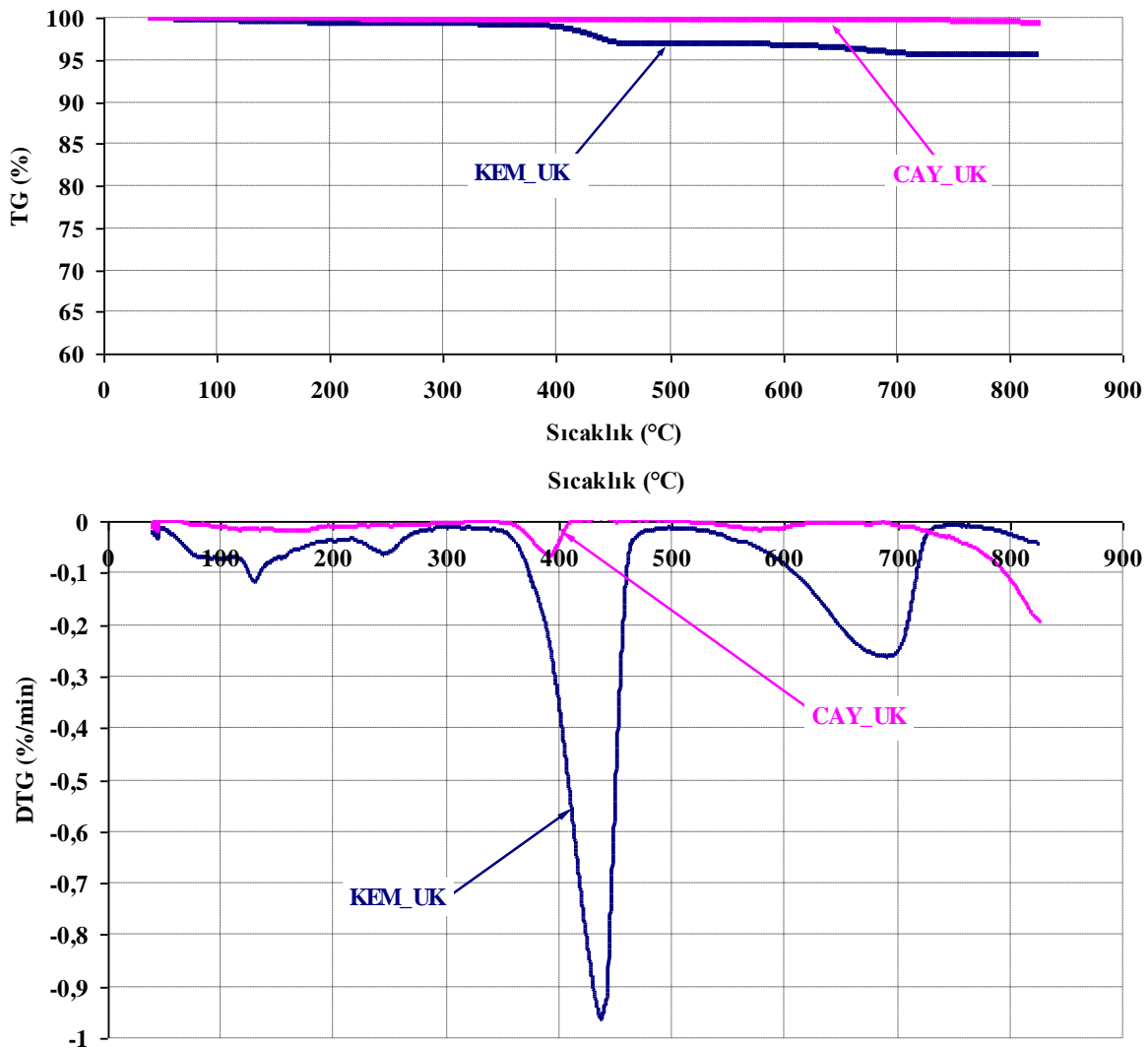
düşünülebilir. Bunun yanında ısı iletim katsayısında artış yaşanmamasının başka bir sebebi UK parçacık boyutunun yeterli küçüklükte olduğundan dolayı, malzemenin büyük çoğunluktaki kapalı hücre yapısını bozmasındır.

Kullanılan UK'lerin TG ve DTG eğrileri, Şekil 5'te verilmektedir. TGA sonuçları ile kızdırma kaybı sonucu elde edilen yanmamış karbon tayini yaklaşık olarak yapılabilmektedir [39,40]. Kızdırma kaybı UK'deki yanmamış karbona karşılık gelmekle birlikte, kömürdeki hidratlar veya karbonatların bozunması ile ortaya çıkan bağlanmamış su veya CO₂ kaybını da içine almaktadır [31]. Bu çalışmadaki, termogravimetrik analizler, azot atmosferinde yapıldığından dolayı, yanmamış karbon tespiti yapılamamıştır. KEM_UK'de 430 °C ve 700 °C'ler de daha hızlı olmakla birlikte, yaklaşık % 4'lük bir kütle kaybı, karbonat veya hidratların bozunmasından kaynaklandığı tahmin edilmektedir. KEM_UK'ünün yüksek kalsiyum oksit oranı içermesinden dolayı karbonatların bozunma ihtimalini güçlendirmektedir.

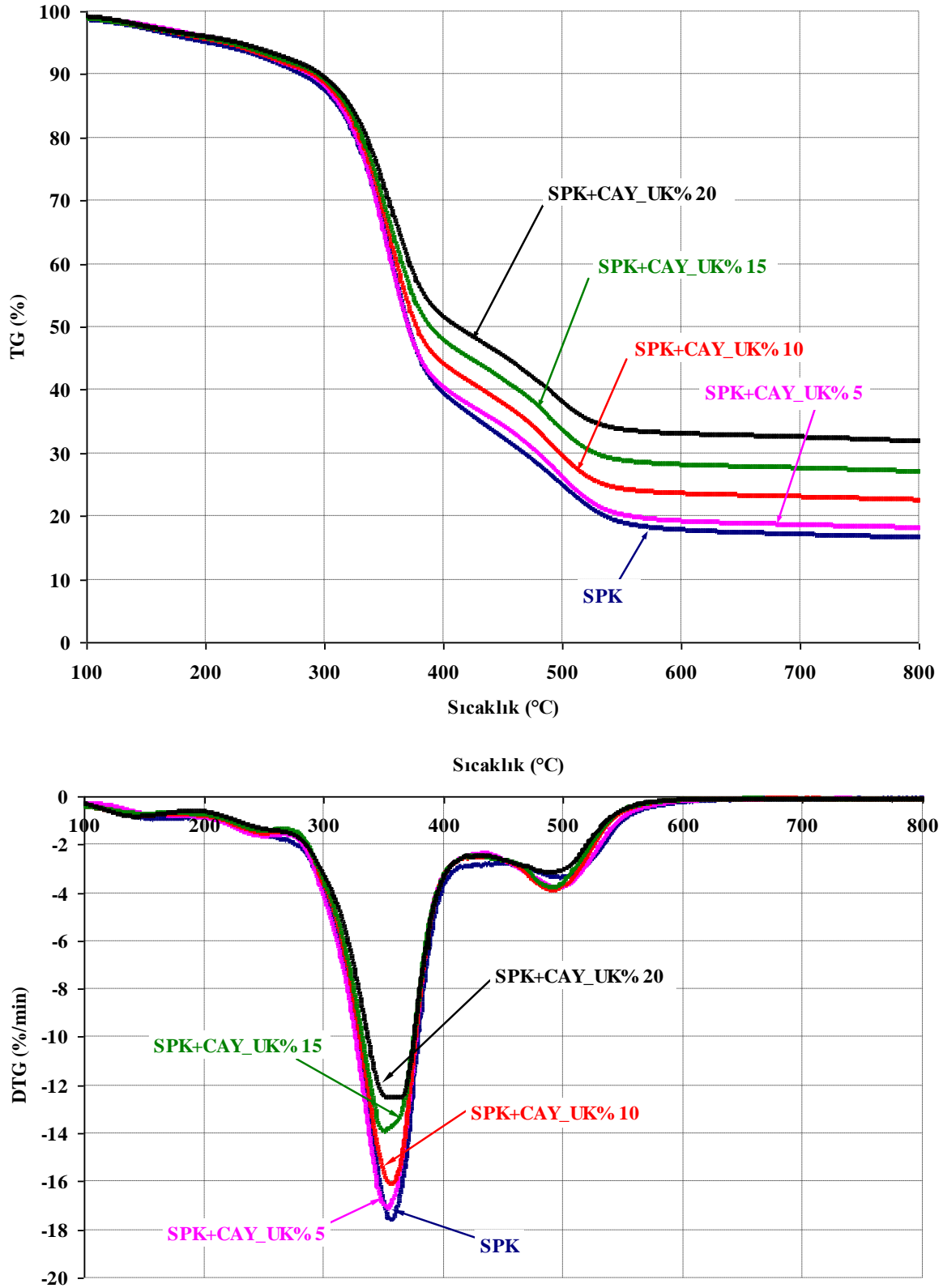
Üretilen UK dolgulu SPK kompozit malzemelere ait TG ve DTG eğrileri Şekil 6 ve Şekil 7'de görülmektedir. Genel olarak SPK malzemelerdeki UK oranı arttıkça kalan kütle miktarı artmakta ve kütle kayıp hızı düşüş göstermektedir.

Yanma özelliklerini test etmek için yapılan, UL94 yanma testi sonrası numune görüntüleri, CAY_UK dolgu maddesi kullanılanlar Şekil 8'de, KEM_UK dolgu maddesi kullanılanlar Şekil 9'da gösterilmektedir. CAY_UK dolgulu malzemelerde yanma miktarında önemli bir değişim gözlenmemekle birlikte, KEM_UK dolgulu malzemelerde uçucu küll miktarının artması ile yanma oranında az bir artış olduğu görülmektedir. Bu durum, uçucu küllerin kimyasal yapılarındaki farklılıktan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bununla birlikte, UK ilaveli SPK malzemelerin yanma direnci, farklı alev geciktiricilerle artırılabilir [29].

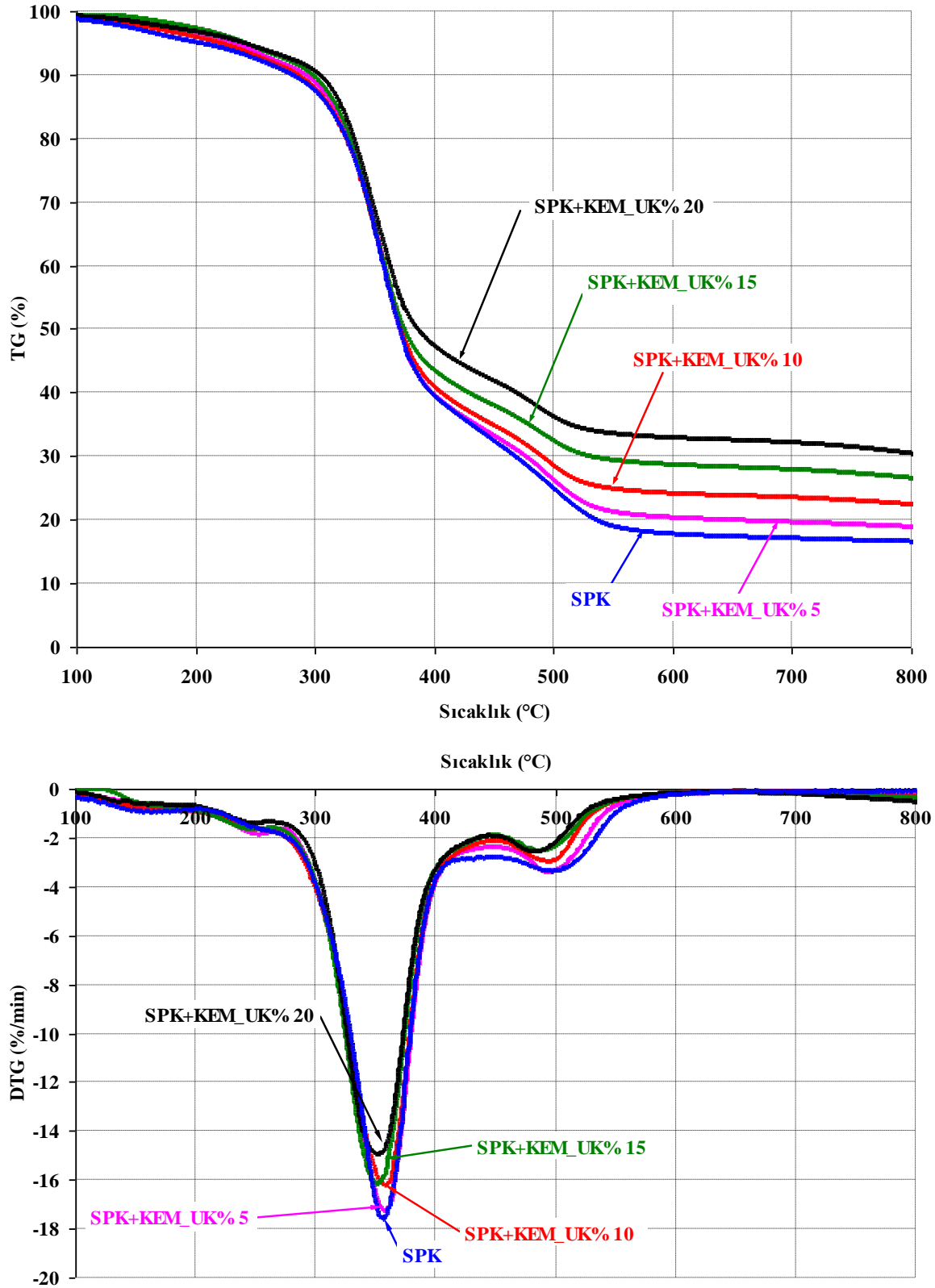
Deneyler ve sonuçları ile ilgili detaylı bilgilere Yurtseven'in [41] çalışmasından ulaşılabilir.



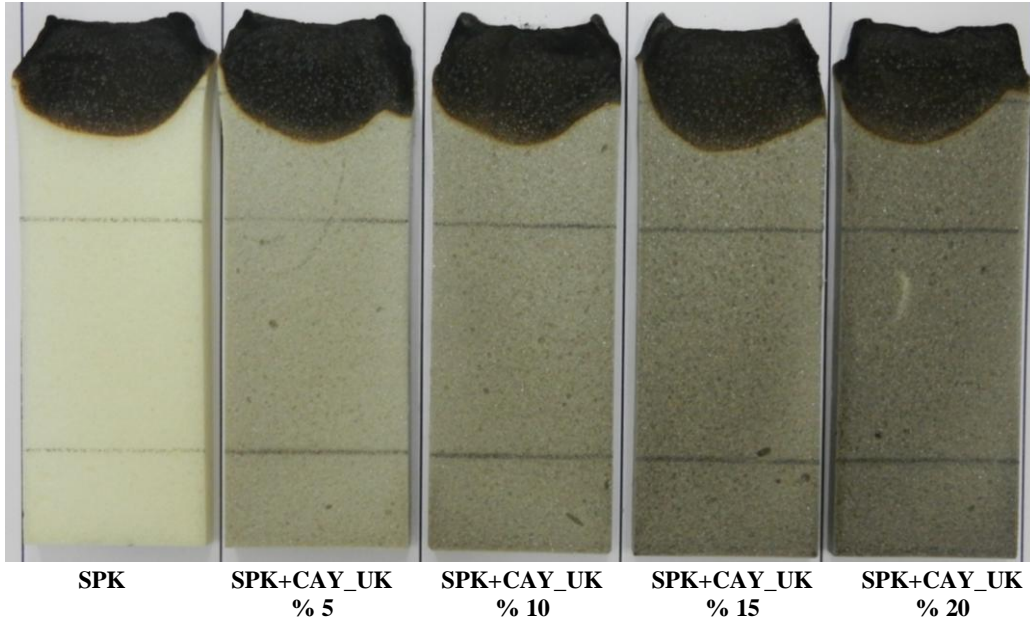
Şekil 5. Uçucu küllerin TG ve DTG eğrileri (TG and DTG curves of the fly ashes)



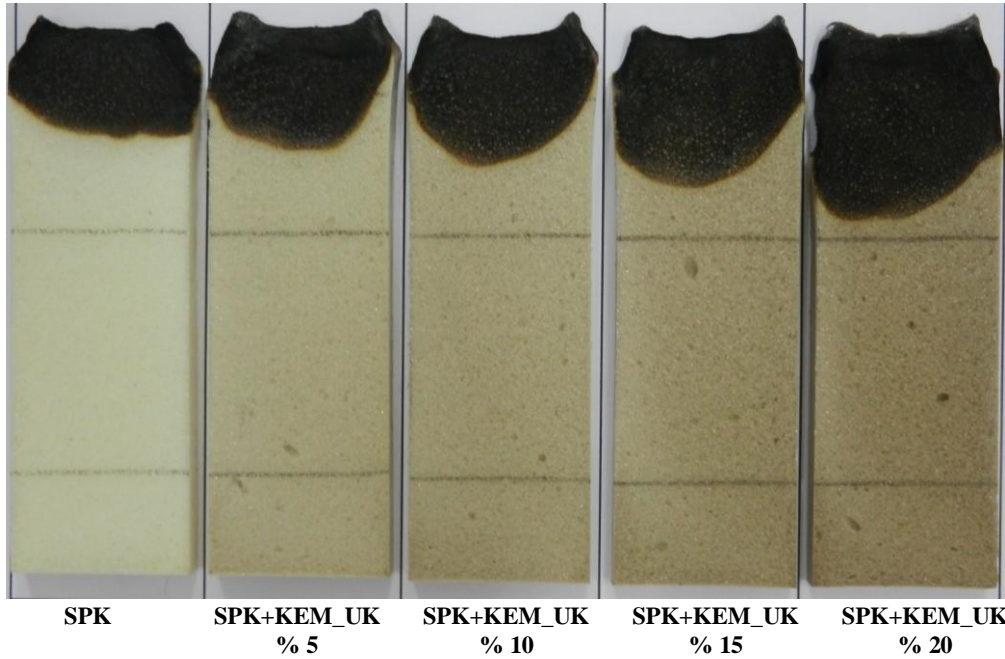
Şekil 6. CAY_UK ilaveli SPK malzemelerin TG ve DTG eğrileri (TG and DTG curves of CAY_UK filled SPK materials)



Şekil 7. KEM_UK ilaveli SPK malzemelerin TG ve DTG eğrileri (TG and DTG curves of KEM_UK filled SPK materials)



Şekil 8. CAY_UK ilaveli SPK malzemelerin UL94 testi sonrası görüntüleri (The images of CAY_UK filled SPK materials after UL94 tests)



Şekil 9. KEM_UK ilaveli SPK malzemelerin UL94 testi sonrası görüntüleri (The images of KEM_UK filled SPK materials after UL94 tests)

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Yapılan çalışma sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıda belirtilmiştir:

1. SPK malzemelerde, uygun parçacık boyutuna sahip uçucu küllerin dolgu maddesi olarak % 20 oranına kadar kullanılabileceği belirlenmiştir. UK'ün dolgu maddesi olarak kullanılmasının yaygınlaşması ile kömürle çalışan termik santrallerin çevreye zararlı bir atığı olan uçucu küller, katma değeri yüksek ve faydalı bir ürün haline getirilerek değerlendirilebilecek ve SPK

malzemelerin maliyetlerinde azalma sağlanabilecektir.

2. UK ilavesi ile hücresel yapıya sahip SPK malzemelerde ortalama hücre boyutunun arttığı ve bu sebeple, taşıyıcı hücre duvarı sayısı azalarak, artan UK dolgu oranı ile basma dayanımı değerlerinde düşme olduğu tespit edilmiştir. Uçucu küllerin farklı kimyasal bileşime sahip olmasının, SPK malzemenin basma dayanımında dikkate değer bir farklılık oluşturmadığı belirlenmiştir. Bununla birlikte, basma dayanımının kritik olduğu uygulamalarda

kullanılacak uçucu kül oranı gerekli basma dayanımının altına inmeyecek şekilde ayarlanmalıdır.

3. Kullanılan parçacık boyutlarında, farklı kimyasal yapıdaki UK parçacıklarının 45 kg/m^3 yoğunluk değerine sahip SPK malzeme içerisinde, hücre duvarlarına ve hücre birleşim bölgelerine yerleştiği, ancak ısı iletim katsayısındaki iyileşmeden anlaşılabilmesi üzere, SPK malzemenin kapalı hücre yapısına zarar vermediği görülmüştür. Basma dayanımına benzer şekilde, uçucu küllerin farklı kimyasal bileşime sahip olmasının, SPK malzemenin ısı iletim katsayısında dikkate değer bir farklılık oluşturmadığı belirlenmiştir.
 4. Üretilen SPK malzemelerin ısı bozunma ve yanma davranışları karşılaştırıldığında, yüksek SiO_2 oranlı uçucu kül içeren SPK malzemenin ısı bozunma ve yanma direncinin, yüksek kireçli uçucu kül içeren SPK malzemeye göre daha iyi seviyede olduğu belirlenmiştir. Yaygın olarak ısı yalıtım sektöründe kullanılan SPK malzemelerin, ısı bozunma ve yanma direncinin artırılması, bu malzemelerin kullanıldığı yerlerde can ve mal kayıplarının azalmasına katkı sağlayabilecektir. Bununla birlikte, uçucu kül içeren SPK malzemelerin dikkate değer oranda ısı bozunma ve yanma direncinin artırılması için farklı alev geciktiricilerin kullanılması gereklidir.
- TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)**
- Yazarlar, bu çalışmayı 108T246 nolu proje kapsamında desteklemesinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederler.
- KAYNAKLAR (REFERENCES)**
1. Şengül Ü., "Uçucu Kül ve Çevresel Etkileri", **Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi**, Cilt 7, No 1, 89-104, 2001.
 2. Güler G., Güler E., İpekoğlu Ü. ve Mordoğan H., "Uçucu Küllerin Özellikleri ve Kullanım Alanları", **Türkiye 19. Uluslararası Madencilik Kongresi ve Fuarı**, İzmir, Türkiye, 419-423, 09-12 Haziran 2005.
 3. Ahmaruzzaman M., "A Review on the Utilization of Fly Ash", **Progress in Energy and Combustion Science**, Cilt 36, 327-363, 2010.
 4. Aruntaş H. Y., "Uçucu Küllerin İnşaat Sektöründe Kullanım Potansiyeli" **Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University**, Cilt 21, 193-203, 2006.
 5. Fırat S. ve Cömert A.T., "Uçucu Kül, Kireç ve Çimento ile İyileştirilmiş Kaolinde Kür Süresinin CBR Üzerine Etkileri", **Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University**, Cilt 26, No 4, 719-730, 2011.
 6. Itskos G., Rohatgi P. K., Moutsatsou A., DeFouw J.D., Koukouzas N., Vasilatos C. ve Schultz B.F., "Synthesis of A356 Al-High-Ca Fly Ash Composites by Pressure Infiltration Technique and their Characterization", **Journal of Materials Science**, Cilt 47, 4042-4052, 2012.
 7. Gürü M., Atar M. ve Yıldırım R., "Production of Polymer Matrix Composite Particleboard From Walnut Shell and Improvement of Its Requirements", **Materials and Design**, Cilt 29, 284-287, 2008.
 8. Gürü M., Aruntaş Y., Tüzün F.N. ve Bilici İ., "Processing of Urea-Formaldehyde-Based Particleboard from Hazelnut Shell and Improvement of Its Fire and Water Resistance", **Fire and Materials**, Cilt 33, No 8, 413-419, 2009.
 9. Gürü M., Şahin M., Tekeli S. ve Tokgöz H., "Production of Polymer Matrix Composite Particleboard from Pistachio Shells and Improvement of its Fire Resistance by Fly Ash", **High Temperature Materials And Processes**, Cilt 28, No 3, 191-195, 2009.
 10. Kongvasana N., Kositchaiyong A., Wimolmala E., Sirisinha C., ve Sombatsompopa N., "Fly Ash Particles and Precipitated Silica as Fillers in Ni/Cr Vulcanizates Under Thermal and Thermal-Oil Ageing" **Polymers for Advanced Technologies**, Cilt 22, 1014-1023, 2011.
 11. Sombatsompop N., Thongsang S., Markpin T. ve Wimolmala E. "Fly Ash Particles and Precipitated Silica as Fillers in Rubbers. I. Untreated Fillers in Natural Rubber and Styrene-Butadiene Rubber Compounds", **Journal of Applied Polymer Science**, Cilt 93, 2119-2130, 2004.
 12. Rama S. R. ve Rai S. K., "Studies on Physicomechanical Properties of Fly Ash-Filled Hydroxyl-Terminated Polyurethane-Toughened Epoxy Composites", **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, Cilt. 29, 2099-2104, 2010.
 13. Wu G., Gu J. ve Zhao X., "Preparation and Dynamic Mechanical Properties of Polyurethane-Modified Epoxy Composites Filled with Functionalized Fly Ash Particulates", **Journal of Applied Polymer Science**, Cilt 105, 1118-1126 2007.
 14. Ray D., Bhattacharya D., Mohanty A. K., Drzal L. T. ve Misra M., "Static and Dynamic Mechanical Properties of Vinylester Resin Matrix Composites Filled with Fly Ash", **Macromolecular Materials and Engineering**, Cilt 291, 784-792, 2006.
 15. Varlamova L. P., V. CherkasovK., G. Domrachev A. ve ark., "Physicomechanical Properties of Polyurethane Foam Filled with Pyrolytic Chromium Coated Aluminosilicate Ash Microspheres", **Russian Journal of Applied Chemistry**, Cilt 83, No. 3, 492-496, 2010.

16. Chow J.-D., Chai W.-L., Yeh C.-M. ve Chuang F.-S., "Recycling and Application Characteristics of Fly Ash from Municipal Solid Waste Incinerator Blended with Polyurethane Foam", **Environmental Engineering Science**, Cilt 25, 461-473, 2008.
17. Shao L., Qiu J., M. Liu, Feng H., Zhang G. ve Qina L., "Preparation and Characterization of Fly Ashes and Polyaniline Core/Shell Microspheres" **Synthetic Metals**, Cilt 160, 143-149, 2010.
18. Khan M. J., Al-Juhani A. A., Shawabkeh R., Ul-Hamid A. ve Hussein I. A., "Chemical Modification of Waste Oil Fly Ash For Improved Mechanical and Thermal Properties of Low Density polyethylene Composites", **Journal of Polymer Research**, Cilt 18, 2275-2284, 2011.
19. Parvaiz M. R., Mahanwar P.A., Mohanty S. ve Nayak S. K. "Effect of Surface Modification of Fly Ash Reinforced in Polyetheretherketone Composites", **Polymer Composites**, Cilt 32, 1115-1124, 2011.
20. Iraola-Arregui I., Potgieter H. ve Liauw C. M. "Evaluation of Coupling Agents in Poly(propylene)/Fly Ash Composites: Effect on Processing and Mechanical Properties", **Macromolecular Materials and Engineering**, Cilt 296, 810-819, 2011.
21. Anandhan S., Sundar S. M., Senthil T., Mahendran A. R. ve Shibulal G. S., "Extruded Poly(Ethylene-Co-Octene)/Fly Ash Composites – Value Added Products from an Environmental Pollutant", **Journal of Polymer Research**, Cilt 19, 9840, 2012.
22. Bonda S., Mohanty S. ve Nayak S. K., "Viscoelastic, Mechanical, and Thermal Characterization of Fly Ash-Filled ABS Composites and Comparison of Fly Ash Surface Treatments", **Polymer Composites**, Cilt 33, No 1, 22-34, 2012.
23. Ubowska A. "Montmorillonite as a Polyurethane Foams Flame Retardant", **Archivum Combustionis**, Cilt. 30, 459-462, 2010.
24. Goods S. H., Neuschwanger C. L., Whinnery L. L. ve Nix W. D., "Mechanical Properties of a Particle-Strengthened Polyurethane Foam", **Journal of Applied Polymer Science**, Cilt. 74, 2724-2736, 1999.
25. Mosiewicki, M. A., Dell'Arciprete, G. A., Aranguren, M. I. ve Marcovich, N. E., "Polyurethane Foams Obtained From Castor Oil-Based Polyol and Filled with Wood Flour", **Journal of Composite Materials**, Cilt 43, 25, 3057-3072, 2009.
26. Thirumal, M., Singha N. K., Dipak K., Manjunath B. S. ve Naik Y.P., "Halogen-Free Flame-Retardant Rigid Polyurethane Foams: Effect of Alumina Trihydrate and Triphenylphosphate on the Properties of Polyurethane Foams", **Journal of Applied Polymer Science**, Cilt 116, 2260-2268, 2010.
27. Bian, X. C., Tang, J. H., Li, Z. M., Lu, Z. Y. ve Lu, A., "Dependence of Flame-Retardant Properties on Density of Expandable Graphite Filled Rigid Polyurethane Foam", **Journal Of Applied Polymer Science**, Cilt 104, 3347-3355, 2007.
28. Michel, F. S., Chazeau, L. ve Cavaillé, J. Y., "Mechanical Properties of High Density Polyurethane Foams: II Effect of the Filler Size", **Composites Science and Technology**, Cilt 66, 2709-2718, 2006.
29. Tarakçılar A. R., "The Effects of Intumescent Flame Retardant Including Ammonium Polyphosphate/Pentaerythritol and Fly Ash Fillers on the Physicomechanical Properties of Rigid Polyurethane Foams", **Journal of Applied Polymer Science**, Cilt 120, No 4, 2095-2102, 2011.
30. Usta N., "Investigation of Fire Behavior of Rigid Polyurethane Foams Containing Fly Ash and Intumescent Flame Retardant by Using a Cone Calorimeter", **Journal of Applied Polymer Science**, Cilt 124, 3372-3382, 2012.
31. Türker P., Erdoğan B., Katnaş F. ve Yeğinoğlu A., "Türkiye'deki Uçucu Küllerin Sınıflandırılması ve Özellikleri", **Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği / AR-GE Enstitüsü**, Ankara, Türkiye, 2009.
32. BASF Elastogran, Elastopor H 2011/4, Teknik Bilgi Kartı, 2005.
33. Thirumal M., Khastgir D., Singha N. K., Manjunath B. S. ve Naik Y. P., "Effect of Expandable Graphite on the Properties of Intumescent Flame-Retardant Polyurethane Foam", **Journal of Applied Polymer Science**, Cilt 110, 2586-2594 2008.
34. ASTM D 1621-10, "Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Cellular Plastics", **American Society for Testing and Materials**, New York, 2010.
35. ASTM D 618-08, "Standard Practice for Conditioning Plastics for Testing", **American Society for Testing and Materials**, New York, 2008.
36. UL 94 "Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances", **Underwriters Laboratories Inc.**, Northbrook IL, 2006.
37. Czuprynski, B., Paciorek-Sadowska, J. ve Liszkowska J., "Properties of Rigid Polyurethane-Polyisocyanurate Foams Modified with the Selected Fillers", **Journal of Applied Polymer Science**, Cilt 115, 2460-2469, 2010.
38. Thirumal, M., Khastgir, D., Singha, N. K., Manjunath, B. S. ve Naik, Y. P., "Mechanical, Morphological and Thermal Properties of Rigid Polyurethane Foam: Effect of The Fillers", **Cellular Polymers**, Cilt 26, No 4, 245-259, 2007.

39. Fan M. ve Brown R. C., "Comparison of the Loss-on-Ignition and Thermogravimetric Analysis Techniques in Measuring Unburned Carbon in Coal Fly Ash", **Energy & Fuels**, Cilt 15, 1414-1417, 2001.
40. Brown R. C. ve Dykstra J., "Systematic Errors in the Use of Loss-on-Ignition to Measure Unburned Carbon in Fly Ash", **Fuel**, Cilt 74, No. 4, 570-574, 1995.
41. Yurtseven R., **Uçucu Kül İçeren Poliüretan Esaslı Kompozit Malzemelerin Mekanik ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi**, Doktora Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, (Devam ediyor)