

768523

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETİL SİLİKAT BAĞLI SİLİSYUM KARBÜR PLAKA ÜRETİM PARAMETRELERİNİN İNCELENMESİ

Metalurji Müh. Kemal DÖNERTAŞ

FBE Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Üretim Programında
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Yrd.Doç.Dr. Nilgün KUŞKONMAZ

Doç.Dr. Seyfettin Ertuğay

Prof.Dr. Müzeyyen Marşoğlu

Yrd.Doç.Dr. Nilgün Kuşkonmaz

İSTANBUL, 2005

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ŞEKİL LİSTESİ	iv
ÇİZELGE LİSTESİ.....	v
ÖNSÖZ.....	vi
ÖZET.....	vii
ABSTRACT	viii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. TEORİK BİLGİLER	3
2.1 Alkol ve Su Bazlı Silika Bağlayıcılar.....	3
2.2 Etil Silikat Üretimi	4
2.3 Etil Silikatın Hidrolizi ve Jelleşmesi.....	5
2.4 Etil Silikat Bağlı Refrakterlerin Üretimi	7
2.5 Refrakter Teknolojisinde Etil Silikatın Kullanımı	8
2.5.1 Kompozit Refrakterler.....	8
2.5.2 İzolasyon Refrakterleri	8
2.5.3 Refrakterlerin Kuru Preslenmesinde Etil Silikat Kullanımı	9
2.5.4 Etil Silikatın Diğer Kullanımları	9
2.6 Silisyum Karbür (SiC).....	10
2.6.1 Silisyum Karbürün Kristal Yapısı	10
2.6.2 Silisyum Karbürün Özellikleri	12
2.6.3 Silisyum Karbür Toz Üretimi.....	15
2.6.4 Silisyum Karbür Tanelerinin Öğütülmesi ve Sınıflandırılması.....	17
2.6.5 Silisyum Karbür Malzeme Üretimi	17
2.6.5.1 Şekillendirme Yöntemleri	19
2.6.6 Silisyum Karbürün Sinterlenmesi	29
2.6.6.1 Silisyum Karbürün Katı Faz Sinterlemesi.....	29
2.6.6.2 Silisyum Karbürün Sıvı Faz Sinterlemesi	32
2.6.7 Silisyum Karbür Seramiklerin Kullanım Alanları.....	35
2.6.7.1 Silisyum Karbürün Refrakter Fırın Malzemelerinde Kullanılması.....	35
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	39
3.1 Kullanılan Hammaddeler ve Özellikleri.....	39
3.1.1 Silisyum Karbür	39
3.1.2 Etil Silikat ve Bağlayıcı Olarak Hazırlanmasında Kullanılan Kimyasallar	40
3.1.3 Kolloidal Silikanın Özellikleri	40
3.2 Kullanılan Alet ve Cihazlar	40
3.3 Deneylerin Yapılışı.....	44

4.	DENEY SONUÇLARI VE İRDELEME	47
4.1	Üç Noktada Eğme Dayanımı Ölçümleri	47
4.2	X-ışınları Analizi ile Oluşan Fazların Saptanması	48
4.3	Sinterleme Küçülmesi , Yoğunluk ve Görünür Gözeneklilik Ölçümleri	49
KAYNAKLAR.....		55
ÖZGEÇMİŞ		57



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Silika bağlayıcılarının pH değerinin jelleşme zamanına etkisi	4
Şekil 2.2 Silisyum karbürün kristal kafes (a: Kübik, b: hegzagonal) yapıları	11
Şekil 2.3 Acheson Fırınının Şeması	16
Şekil 2.4 Üretim prosesi	18
Şekil 2.5 Soğuk izostatik preslemede kalıbın genel yapısı	21
Şekil 2.6 Kuru presleme tekniğinde şekillendirme aşamaları	23
Şekil 2.7: Slip Dökümün Şematik Gösterimi	24
Şekil 2.8 Ekstrüzyon sisteminin şematik olarak gösterilmesi	27
Şekil 2.9 Tipik bir enjeksiyonla kalıplama cihazı	28
Şekil 2.10 Silisyum karbürün yoğunluk artışında alümina ve karbonun etkileri	31
Şekil 2.11 (a)Alümina katkısı ile ve 2000°C de 1 ve 5 saat süreyle sinterlenmiş silisyum karbürdeki yoğunluk değişimi (b) 1950°C de,%2 ve %15 alümina ilavesiyle sinterleme süresinin yoğunluk değişimine etkisi.....	33
Şekil 2.12 $Al_2O_3 + Y_2O_3$ içindeki Y_2O_3 ilavesinin teorik yoğunluğa etkisi.....	33
Şekil 2.13 Azot ,argon ve azot/argon atmosferlerlerinde 2050°C de 1 saat sinterlenmiş silisyum karbürdeki katkı miktarının bağıntılı yoğunluğa etkisi.....	34
Şekil 3.1 Deneylerde kullanılan , sıcaklığa dayanıklı polimer malzemeden yapılmış kalıplar	41
Şekil 3.2 Kurutma işlemlerinde kullanılan etüv.....	41
Şekil 3.3 Silisyum karbür tozlarının hazırlandığı alümina bilyalı değirmen.	42
Şekil 3.4 Silisyum karbür tozları ile bağlayıcının karıştırıldığı mekanik karıştırıcı	42
Şekil 3.5 Maksimum 1200 °C de çalışabilen sinterleme fırını.....	43
Şekil 3.6 Maksimum 1700 °C de çalışabilen sinterleme fırını.....	43
Şekil 3.7 1600°C'de 2 saat süreyle sinterlenen etil silikat bağlı SiC numune	45
Şekil 3.8 1600°C'de 2 saat süreyle sinterlenen koloidal silika bağlı SiC numuneler	45
Şekil 4.1 Sinterleme sıcaklığı – eğme dayanımı ilişkisi.....	48
Şekil 4.2 1600°C de 2 saat sinterlenmiş numunenin X-ışınları analizi	49
Şekil 4.3 Görünür gözeneklilik – Sinterleme sıcaklığı ilişkisi.....	51
Şekil 4.4 Yoğunluk – Sinterleme sıcaklığı ilişkisi	52

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Knoop sertlik değerleri	12
Çizelge 2.2 Silisyum Karbürün Özellikleri	13
Çizelge 3.1 Kullanılan SiC'ün tane boyutları ve karışımdaki ağırlıkça % oranları	39
Çizelge 3.2 Kullanılan SiC tozlarının kimyasal özellikleri	39
Çizelge 3.3 Kullanılan kolloidal silikanın özellikleri	40
Çizelge 3.4 Farklı çözelti sıcaklıklarında etil silikat bağlayıcının jelleşme süresi ve doymuş amonyum asetat ilavesinin etkisi	44
Çizelge 4.1 Farklı sinterleme sıcaklığında 2 saat sinterleme sonucunda elde edilen etil silikat bağlı ve kolloidal silika bağlı numunelerin üç nokta eğme dayanımı sonuçları	47
Çizelge 4.2 Farklı sinterleme sıcaklığında 2 saat sinterleme sonucunda elde edilen etil silikat bağlı ve kolloidal silika bağlı numunelerin % görünür gözeneklilik değerleri	51
Çizelge 4.3 Farklı sinterleme sıcaklığında 2 saat sinterleme sonucunda elde edilen etil silikat bağlı ve kolloidal silika bağlı numunelerin yoğunluk değerleri	52
Çizelge 4.4 Farklı sinterleme sıcaklığında 2 saat sinterleme sonucunda elde edilen etil silikat bağlı ve kolloidal silika bağlı numunelerin sinterleme küçülmesi değerleri ...	53



ÖNSÖZ

Tüm yaşamım boyunca maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen, her zaman yanımda olan aileme teşekkürü bir borç bilirim. Tezimin hazırlanmasında bana zaman ayıran, bilgi ve tecrübesi ile beni yönlendiren tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Nilgün Kuşkonmaz'a ve bugünlere gelmemde katkıları olan tüm fakülte hocalarıma teşekkür ederim. Deneysel çalışmalarda bana yardımlarını esirgemeyen tüm araştırma görevlilerine ve teknisyenlere ayrıca teşekkür ederim.



ÖZET

Etil silikat bağlı refrakter üretimi tekrar üretilebilirlik, yüksek boyutsal hassasiyet, karmaşık şekilli parça üretilebilmesi, döküm parçasının yapısındaki homojenlik ve iyi son yüzey kalitesi gibi özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir. Etil silikat bağlı refrakter çeşitli tipte ve boyuttaki nozullarda , çelik dökümünde sürmeli vana sistemlerinde, fırın parçalarında, potalarda ve yalıtkan parçalarda kullanılmaktadır. Bu çalışmada silisyum karbür tozları bağlayıcı olarak etil silikat veya kolloidal silika kullanılarak şekillendirilmiş ve elde edilen numuneler farklı sıcaklıklarda (1100°C,1400°C,1500°C ve 1600°C) 2 saat süre ile sinterlenmiştir.Sinterlenmiş numunelerin üç nokta eğme mukavemeti, kütle yoğunluğu, gözeneklilik değerleri, sinterlemede boyut değişimleri incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Etil silikat, kolloidal silika, silisyum karbür.



ABSTRACT

The manufacture of ethyl-silicate bonded refractories is preferred for the reproducibility of the complex shapes , the homogeneity of texture of the cast shape, and the good surface finish. Ethyl-silicate bonded refractories are used in nozzles of various sizes and types, in sliding gate systems for the casting of steel , in furnace parts , in crucibles and in insulation components. In this study silicon carbides are shaped using ethyl-silicate or colloidal silica as a binder. The specimens obtained are sintered during 2 hours at differents temperatures (1100, 1400 , 1500 and 1600 °C) . The flextural strength , mass densification, porosity and the changes of dimensions of the specimens which sintered at differents temperatures are investigated.

Keywords: Ethyl silicate, colloidal silica, silicon carbide.



1. GİRİŞ VE AMAÇ

Etil silikat kullanarak yapılan döküm yöntemiyle endüstriyel refrakter üretimi karmaşık parçaların üretimi için uygundur. Etil silikat bağlı refrakterlerin son yüzey kaliteleri iyidir. Dökümlerde, kurutma ve sinterleme sırasında oluşan ufak büzülme olursa bile yine de kusursuz boyutlar elde edilebilmektedir. ($\pm \% 0,5$). Etil silikat kullanarak yapılan dökümde, refrakter tozlar sıvı bağlayıcı ile karıştırılır. Bu karışımın titreşim altında kalıba tamamen doldurması sağlanır. Jelleşmenin, sıvı bağlayıcılı karışımın kalıba dökülmesinden sonra gerçekleşmesi gerekir. Daha sonra dayanım hızla oluşur. Etil silikat bağlayıcı rijit jel haline gelir. Sinterleme sırasında jelden silika ayrılır. Ayrılan silika refrakter ile reaksiyona girer. Burada silika yapı elemanları arasında seramik bağ oluşturur. (Rigby A.J.,1982)

Etil silikatın başlıca kullanım alanları refrakter ve döküm endüstrileridir. Önemli bir miktarı boya sanayinde kullanılır. Özellikle çinko esaslı, korozyona karşı kullanılan boyaların hazırlanmasında kullanılır. Refrakter ve döküm endüstrisinde etil silikat kullanılmasının sebebi, elde edilen bağlayıcıların curuf yapıcı eleman içermemesidir.(Emblem H.G.,1983)

Curuf yapıcı elemanlar refrakterlerin özelliklerini bozar. Döküm endüstrisinde ise, döküm kalıplarında ve potalarda deformasyona sebep olurlar. Bunun sonucunda da döküm hataları meydana gelir.(Emblem H.G.,1975)

Etil silikat bağlı refrakterler çeşitli tipte ve boyutta nozullarda, çelik dökümünde kullanılan sürmeli vana sistemlerinde, cam endüstrisinde, fırın bloklarında ve parçalarında, potalarda ve yalıtkan parçalarda kullanılırlar. (Emblem H.G.,1983)

Yapısal malzeme olarak kullanılan seramikler yüksek sıcaklık, ağır yük ve yüksek korozyon gibi ağır koşullarda kullanımı sınırlı olan bazı metallerin, alaşımların ve oksit seramiklerin yerini almaya başlamışlardır. Bunun sonucunda nitrürler, karbürler ve diğer kovalent bağlı malzemeler, ısıya karşı direnç ve daha diğer özelliklerinden dolayı ön plana çıkmaktadırlar. (Yamada K.,1991)

Silisyum karbür, 1891 yılında T. Edison'un asistanı E.G. Acheson tarafından sentetik elmas üretimi sırasında tesadüfen keşfedilmiştir. Endüstriyel açıdan silisyum karbür, silika ve kottan elde edilir.

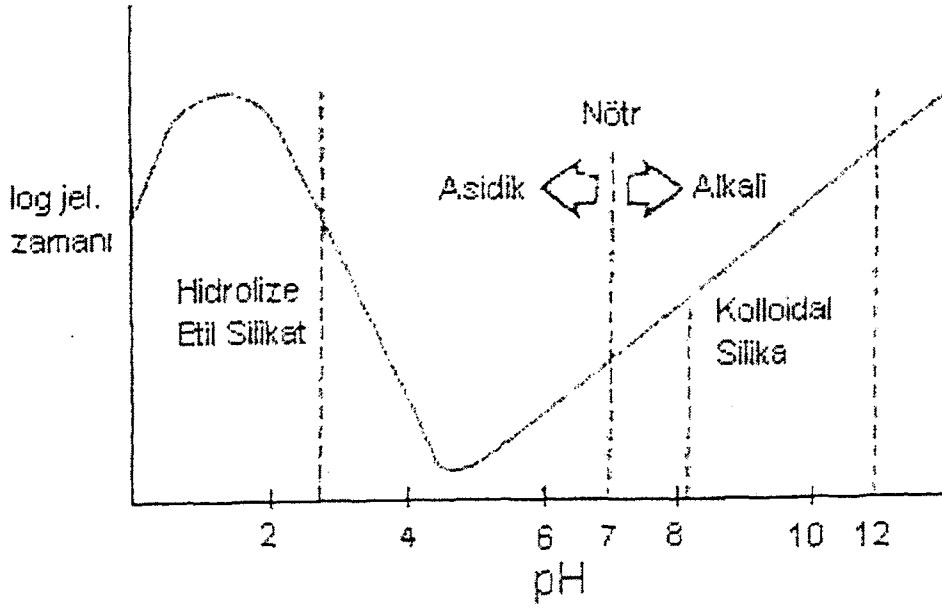
Genel olarak silisyum karbür aşındırıcı, metalurji ve refrakter sanayiilerinde geniş bir kullanım alanına sahiptir. Elektrik fırınlarında ısıtıcı eleman olarak, elektronik devrelerde ve nükleer radyasyon hasarlarında direnç gösteren malzeme olarak da silisyum karbür kullanılmaktadır. Basınçlı sinterleme tekniğinin ve karmaşık parça üretim teknolojisinin gelişmesiyle silisyum karbür en önemli yapısal seramiklerden biri olmuştur. Bunların dışında aşınma erozyonu ve korozyon direnci uygulamalarında, ısı değiştirici malzeme kullanımında da silisyum karbür kabul görmektedir. Son olarak silisyum karbürün yüksek sıcaklık gaz türbin motor parçası uygulamalarında örnek malzeme olarak geliştirilmesi sürmektedir. (Othmer K.,1992)

Bu çalışmada, silisyum karbür toz malzeme ile bağlayıcı olarak etil silikat veya kolloidal silika karıştırılarak elde edilecek olan refrakter malzemenin özellikleri araştırılmıştır. Üç farklı tane boyutundan hazırlanan silisyum karbür toz harmanı hazırlanan etil silikat veya kolloidal silika bağlayıcı ile karıştırılıp silikon kalıplara dökülerek sinterlenmiştir. Elde edilen plakalar kurutulduktan sonra dört farklı sinterleme sıcaklığında sinterlenmiştir. Sinterlenmiş numunelerde,pişme küçülmesi, kütle yoğunluğu, porozite,üç noktada eğme dayanımı değerleri sinterleme sıcaklığının bir fonksiyonu olarak araştırılmıştır.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1 Alkol ve Su Bazlı Silika Bağlayıcılar

Alkol bazlı bağlayıcılar (hidrolize edilmiş etil silikatlar) solüsyon halinde temiz sıvılardır. Su bazlı sollar ise (sulu koloidal silika sollar) süt renginde ve serbest bırakıldıklarında diplerinde bir çökelti oluşan süspansiyon halinde sıvılardır. Alkol bazlı bağlayıcılar asit karakterlidirler ve yüksüz parçacıklara sahiptirler. Su bazlı sollar ise alkalidirler ve negatif yüklü parçacıklara sahiptirler. Bu durumda her 2 tip bağlayıcının da kendi kendine bağ yapma yeteneği yoktur. Bağlayıcılarda bulunan parçacıkların yüzeylerindeki yükler içinde bulundukları sıvının pH'ına göre değişir. Bu sebeble sıvının pH'nın değiştirilmesi ile bağ yapma yeteneği her 2 tip bağlayıcıya kazandırılabilir. Nötralizasyon işlemi ile pH =7 ye getirilerek her 2 bağlayıcının da jelleşmesi sağlanır. pH=7'de her 2 tip bağlayıcıda karışık ve çekici yüklü parçacıklar oluşur. Karıştırma işlemi de çekici yüklerin oluşmasını sağlayan önemli bir etkidir. Alkol bazlı bağlayıcılar küçük parçacıklara, su bazlı bağlayıcılar ise büyük parçacıklara sahiptirler. Bu sebeble alkol bazlı bağlayıcılardan elde edilen jelin dayanımı su bazlı bağlayıcılardan elde edilen jele göre daha iyidir. Su bazlı bağlayıcılardan elde edilen jelin dayanımını artırmak için havada kurutma ile büyük parçacıklar yoğunlaştırılıp zincir sayısı artırılır. Bu yoğunlaştırma işlemi sonucunda bağlayıcıdaki silika konsantrasyonu jelleşmeden önce %65'lere kadar çıkar. Alkol bazlı bağlayıcılarda havada kurutma işlemi ile çok daha düşük silika konsantrasyonunda zincirler oluşur ve sert kabuklar ortaya çıkar. Su bazlı bağlayıcılar 1 μ ile 200 μ arasında çok ufak silika parçalarından oluşmuştur. Birçok dökümcü 30nm boyutu civarında silika parçacığı içeren solları kullanmaktadır. Havada kurutma ile su bağlayıcıdan çekilir ve parçacıklar birbirlerine daha iyi yapışır. Bunun sonucunda dayanım artar. Şekil 2.1'de ortamın pH'ına göre tespit edilmiş olan jelleşme süreleri verilmiştir. (Mills D., 1989)



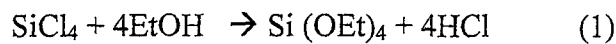
Şekil 2.1 Silika bağlayıcılarının pH değerinin jelleşme zamanına etkisi(Kuşkonmaz N.,Güner Ş.,2005)

Buna göre en kısa sürede jelleşme pH=7 de gerçekleşmektedir.Su bazlı bağlayıcılar negatif yüklü parçacıklara sahip olduğundan tuz gibi iyonların su bazlı bağlayıcılara katılmasıyla ortamda çekici yükler oluşmaya başlar.Pozitif yüklü iyonlar (tuzlar)negatif yüklü silika parçacıkları arasında ufak köprüler oluştururlar ve silika parçacıklarını bağlarlar.Bunun sonucunda havada kurutma aşamasında daha düşük silika konsantrasyonunda jelleşme gerçekleşir. (Mills D.,1989)

2.2 Etil Silikat Üretimi

Etil silikat renksiz,yumuşak ester benzeri kokulu sıvı bir maddedir.Buharlaşma sıcaklığı 168°C, donma sıcaklığı ise -77°C'dir. (Cogan H.D.,1946)

Etil silikat, silisyum tetraklorür ve alkolün doğrudan reaksiyonu ile hazırlanmaktadır. Silisyum tetraklorür ve etanolden, etil ortosilikat hazırlanması reaksiyon (1)e göre olmaktadır.

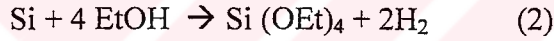


Hidrojen klorür yan üründür.

Eğer endüstriyel metil alkol ya da sulu etanol kullanılırsa, elde edilen etil silikat, etil ortosilikat ve etil polisilikat karışımıdır. Alkol içindeki su hidroliz ve polimerizasyon işlemlerine sebep olmaktadır. Bu karışımın avantajı molekül başına 5 silisyum atomunun bulunmasıdır.

Endüstriyel metil alkol kullanılarak elde edilen etil silikat % 40 (ağırlıkça) silika içerir ve teknik etil silikat olarak adı geçer. Etil silikat 40 olarak gösterilirler. Etil ortosilikat %28 (ağırlıkça) silika içerir. Refrakter ve döküm sanayiinde teknik etil silikat (etil silikat 40) tercih edilmektedir çünkü teknik etil silikat etil ortosilikata göre daha fazla silika içermektedir.

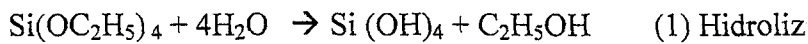
Geleneksel etil silikat üretiminde en önemli problem çevre kirliliğinin kontrolüdür. Silisyum tetra klorür üretiminde kullanılan klor tehlikeli bir malzemedir. Aynı şekilde silisyum tetra klorür de tehlikelidir. Her ikisi de çevre kirliliğine sebep olurlar. Yan ürün olarak ortaya çıkan hidrojen klorür de çevre kirliliğine neden olmaktadır. Çevreye karşı olan duyarlılıkla beraber, üreticiler her türlü riskleri ve tehlikeli maddeleri mümkün olduğu kadar düşük seviyede tutmaya çalışmaktadırlar. Geleneksel metodun doğasında var olan çevre kirliliği ve korozyon, üretimi doğrudan sentez yöntemiyle yapmaya yöneltmiştir. (Emblem H.G.,1983)



Ürün etil ortosilikattır. Bu ürün, etil polisilikata, hidroliz ve yoğunlaştırma – polimerizasyon işlemleri ile çevrilmiştir. Ayrıca hidroliz kontrolü için az miktarda su kullanılmıştır. (Emblem H.G.,1983)

2.3 Etil Silikatın Hidrolizi ve Jelleşmesi

Etil silikatın kendi kendine bağ yapma yeteneği yoktur. Etil silikat önce hidroliz işlemine tabii tutulmalıdır. Daha sonra polimerizasyon işlemi uygulanır ve jel haline gelir. Elde edilen rijit jel çeşitli hidroliz işlemlerinden ve yoğunlaştırma reaksiyonlarından sağlanır. Yoğunlaştırma reaksiyonlarında kullanılan solvent (çözücü) etil silikat ve suyu çözer. (Rigby A.J.,1982)



Organik silikatın polimerizasyonunda ilk adım hidroliz işlemleridir (reaksiyon (1)). Nötr koşullarda, etil silikat solüsyonu ve su, çevre sıcaklığında çok yavaş hidrolize olurlar. Bu reaksiyonu hızlandırmak için asit ya da baz ve bunlarla birlikte etil alkol gibi ortak bir çözücü kullanılır. Katalizör olarak en sık kullanılan asit hidroklorik asittir. Bunun dışında sülfürik, nitrik, asetik asit gibi asitler de kullanılabilir. Sistemde pH arttıkça daha hızlı bir jelleşme olur.

Asit katalizörlü hidroliz döküm endüstrisinde kullanılır. Örnek olarak maça kalıpları ve hassas döküm prosesi gösterilebilir. Fakat asit katalizörlü hidroliz refrakter üretiminde sınırlandırılmıştır. Bu sınırlamanın sebepleri kalıpların içinde asitlerin korozyon etkisi yaratması, jel oluşumunun kontrolünde bir takım zorlukların ortaya çıkması ve proseste zaman kaybı olarak sayılabilir. (Rigby A.J.,1982)

Alkalın ortamlarda su ile etil silikatın reaksiyonu hidroliz ve polikondansasyon (reaksiyon (2)) işlemlerinin beraber gerçekleşmesini sağlar. Kostik alkaliler, sodyum ve potasyum bileşiklerinin refrakterlik üzerindeki olumsuz etkilerinden dolayı, uygun olmazlar. Alifatik ya da heterosiklik amin gibi sert organik bazlar uygundur. Bunların birçoğu etil silikat içinde çözülebilirler. Bu aminlere örnek olarak morfolin, piperidin ve alkonolamin, monoethanolamin sayılabilir. Eğer hacimce %5 oranında bu aminlerden teknik etil silikata "40" eklendiğinde, ayrıca bu karışım su/alkol solüsyonu ile karıştırılırsa hızla jel oluşur. Jelleşme sırasında amin miktarının değişimi, alkol/su karışımındaki su miktarının değişimi ve isopropilalkol gibi sulandırıcı ilave edilmesi gibi unsurlarla kontrol altında tutulmalıdır.

Pişirme ve kurutma işlemi boyunca jel bağ polimerize olmaya devam eder, 1000 °C'ye kadar reaksiyonların sürmesi termal düşüşe sebep olmaktadır. 110 °C'de jel yapıdan su ve etil alkol uçar. Bütün organik gruplar 320 °C'de yapıdan tamamen çıkar. 1000 °C'de amorf silika yapı oluşur. 1550 °C'de amorf silika yapı kristabolit yapıya dönüşür. (Rigby A.J.,1982)

Tipik jelleşme zamanı 4-20 dakika arasında değişmektedir. Etil silikatın hidrolizinden ve jelleşmesinden sonra elde edilen silika jellerinin en önemli özelliği, seramik bağ oluşturma kabiliyetidir. Bu özellik, alkil silikatlardan elde edilen silika jellerinin genel özelliğidir. Refrakter teknolojisinde bağ olarak alkil silikatlardan elde edilen jel kullanmak, kilin ve diğer benzer ilavelerin kullanılmamasını sağlamaktadır. (Emblem H.G.,1975)

2.4 Etil Silikat Bağlı Refrakterlerin Üretimi

Etil silikat bağlı refrakter malzeme üretiminde, bağlayıcı karışımı etil silikat, su, etil alkol ve katalizör içermelidir. Karışım on dakika içinde rijit yapışık bir jel oluşturacak şekilde ayarlanmalıdır. Refrakter taneleri karışıma ilave edilir ve karıştırılır. Bu karışım titreşim altında kalıba, kalıbı iyice dolduracak şekilde boşaltılır. Kalıp tahtadan, metalden, plastik malzemeden ya da bu malzemelerin karışımından yapılmış olabilir. Karışım yerleştirildikten sonra parça yeteri kadar mukavemet kazandığında, kalıptan çıkarılır. Parça daha sonra havada kurutulur. (Emblem H.G.,1983)

Uçucular yani (solvent) çözücü alkol kurutma ile uzaklaştırılır. Daha sonra parça yaklaşık 200° C'de pişirilir. Uçucu maddeler uzaklaştırıldıktan sonra seramik bağ oluşturmak için parça sinterlenir. Karışımlarda fazla ince tanelerin bulunmaması gerekir. Çünkü aşırı ince taneler büzülmeye ve çatlaklara sebep olurlar. Fazla kaba parçalar da tercih edilmez. Bu sınırlamalar önceden hidrolize edilmiş etil silikat çözeltisi kullanıldığında uygulanmaktadır. (Emblem H.G.,1975)

Etil silikat bağlayıcılı prosesin avantajları şu şekilde sayılabilir; tekrar üretilebilirlik, yüksek boyutsal titizlik ,hassasiyet, kompleks ve karmaşık şekilli parçaların üretilebilmesi ve döküm parçasının dokusundaki homojenlik.

Geniş ve küçük karmaşık parçalar iyi son yüzey kalitesi ve yüksek boyutsal hassasiyet ile üretilebilir. (Emblem H.G.,1983)

2.5 Refrakter Teknolojisinde Etil Silikatın Kullanımı

2.5.1 Kompozit Refrakterler

Amin değişimli etil silikatın diğer bir kullanım alanı da kompozit refrakter üretimidir. Burada bir refrakter malzeme farklı bir malzeme ile kaplanır. İki ayrı refrakter çamur karışımı hazırlanır. Yüzeye kaplanacak refrakter tanelerinin bulunduğu çamur kalıba önce dökülür. Daha sonra diğer çamur dökülür. Her iki çamur da jelleşmeye bırakılır. İlk dökülen çamurun jelleşmesi, ikinci dökülen çamura göre daha geç gerçekleşir. Jelleşme sonrasında parça kalıptan çıkartılır. Uçucu maddeler havada kurutma sırasında gider ve daha sonra parça sinterlenir. Döküm sırasında iki karışım birbirine karışabilir. İki tabaka arasında keskin bir sınır yoktur. Zirkon kaplama mullit ya da silimanit numunelere uygulanabilir, silisyum karbür kaplama silimanitten yapılmış fırın tuğlasına uygulanabilir. (Emblem H.G.,1975)

2.5.2 İzolasyon Refrakterleri

İzolasyon refrakterleri, genişleştirilmiş polisitiren taneleri gibi yanıcı maddelerin hazırlanan karışıma katılıp etil silikat bağlı refrakterin hazırlanmasıyla yapılmaktadır. Yoğunluk ve termal iletkenlik, genişleştirilmiş polisitiren tanelerinin tane boyutu dağılımı ve miktarı değiştirilerek ayarlanmaktadır. Termal şok dayanımı ve boyutsal hassasiyet, hem refrakter tanesinin tane boyutu dağılımına hem de genişleştirilmiş polistiren tanelerinin tane boyutu dağılımına göre değişmektedir. (Emblem H.G.,1983)

Yalıtkan refrakter malzeme elde etmek için, malzeme içindeki bütün polistiren tanelerinin yakılması gerekir. Ayrıca yakma sırasında oksitlenme koşulları kontrol altında tutulmalıdır. Eğer dış yüzeyi koruyucu yoğun bir malzeme ile kaplayarak, termal yalıtkan refrakter elde edilmek isteniyorsa, iki farklı seramik çamur hazırlanır. İlk refrakter çamur içinde amin değişimli etil silikat ve su/alkol çözültisi ve genişletilmiş polisitiren taneleri bulunur. İkinci çamur karışımında polisitiren taneleri bulunmaz. Kalıba önce polisitiren taneleri içermeyen çamur, daha sonra polisitiren taneleri içeren çamur dökülür. Her iki çamur da jelleşmeye bırakılır. Çevre sıcaklığında kurutulduktan sonra parça oksitleyici koşullar altında yakılır. (Emblem H.G.,1975)

Yalıtkan tuğlanın yüzeyine, refrakter malzemeden yapılmış yoğun bir yüzey tabakası uygulamanın en basit yolu, amin değişimli etil silikattan, alkol/su çözeltisinden ve yüzeye uygun olan refrakter malzeme tozundan elde edilmiş çamurun, yalıtkan tuğla yüzeyine dökülmesidir. Seramik çamur jelleştikten sonra uçucu gazlar uzaklaştırılır ve kaplı refrakter maddesi sinterlenir. Yalıtkan refrakterdeki doğal gözenekler (özellikle seramik çamur jelleşirken basınç uygulanırsa) seramik çamurdan sızmalara izin verir. Bu nedenle kaplamanın yapışması iyidir. Bu yöntemle, 25 grade yalıtkan tuğla silimanit ile kaplanabilir. Kaplama için kalınlık 1,5 cm'dir. Benzer olarak, 28 grade yalıtkan tuğla fused alümina veya fused mullit ile kaplanabilir. (Shaw R.D.,1972)

2.5.3 Refrakterlerin Kuru Preslenmesinde Etil Silikat Kullanımı

İçinde etil silikattan elde edilmiş bağ bulunan, kuru preslenmiş karışımlar son zamanlarda geliştirilmiştir. Etil silikatın asit hidrolizi ya da amin değişimli etil silikat, kuru preslenmeye uygun refrakter toz karışımının, silika jelden yapılmış olan reaktif bir film ile kaplanmasında kullanılmaktadır. Bu işleme tabi tutulan refrakter malzemeler, alümina silikat grubu, oksit refrakterler (alümina, silika ve zirkonya), spinel gruplar zirkon ve silisyum karbür olarak sayılabilir. Düşük gözenekli yoğun parçalar elde etmek için en az 351,3-703,06 kg/cm² kadar basınç uygulanır. Bununla birlikte 21,09 kg/cm² basınç da kullanılır. Bu basınçlı döküm kum kalıplarının otomatik üretilmesinde sıkıştırılmalı döküm makinelerinde elverişlidir. (Emblem H.G.,1975)

2.5.4 Etil Silikatın Diğer Kullanımları

Mullit, silimanit, alümina, zirkon, zirkonya, magnezyum ve silisyum karbür taneleri, etil silikat bağlı özel refrakter malzemelerin üretiminde başarıyla kullanılmaktadır. Etil silikat bağlı refrakterlerin yüksek boyutsal hassasiyeti fırın yapımında ya da fırın yapımında kullanılan elemanlarda büyük ölçüde kolaylık sağlamaktadır.

Etil silikat bağlı refrakterler cam endüstrisinde, metalurji endüstrisinde ve çelik endüstrisinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Etil silikat bağı refrakterler, çelik dökümünde kullanılan sürmeli vana sistemlerinde başarıyla kullanılmaktadırlar. Yapılan başlıca parçalar çeşitli şekilde ve boyutta nozullardır. Etil silikat bağı refrakterler şiddetli termal şoklara ve sürme vana sistemlerindeki kimyasal korozyona karşı dayanıklıdırlar.

Değişik boyutlardaki potalar silimanit mullit, fused alümina ya da metal ergitme ve rafinasyon için zirkon/alümina refrakterlerinden yapılmaktadır. Küçük potalar metal ergitmede büyük potalar ise indüksiyon fırınlarında kullanılır. Fırın blokları, muffle tipi fırınlar ve diğer taşıyıcı elemanlar silimanit refrakterinden yapılırlar. Sinterlenmiş mullit refrakterleri güç koşullar altında çalışan fırın bloklarında kullanılmaktadır.

Etil silikat borürleri, nitrürleri ve silisidleri bağlamak için kullanılmaktadır. Titanyum diborür, molibden ve tungsten disilisidler de etil silikat ile bağlanabilir. Silisyum karbür ilavesi dayanımı artırır. Etil silikat hidrolisatlar, refrakter nitrürleri, bor nitrürleri ya da silisyum nitrürü bağlamak için kullanılır. Silisyum karbür refrakteri etil silikat prosesi ile bağlanabilmektedir. Bu metod karmaşık şekilli parçaların üretiminde kullanılmaktadır. (Emblem H.G.,1983)

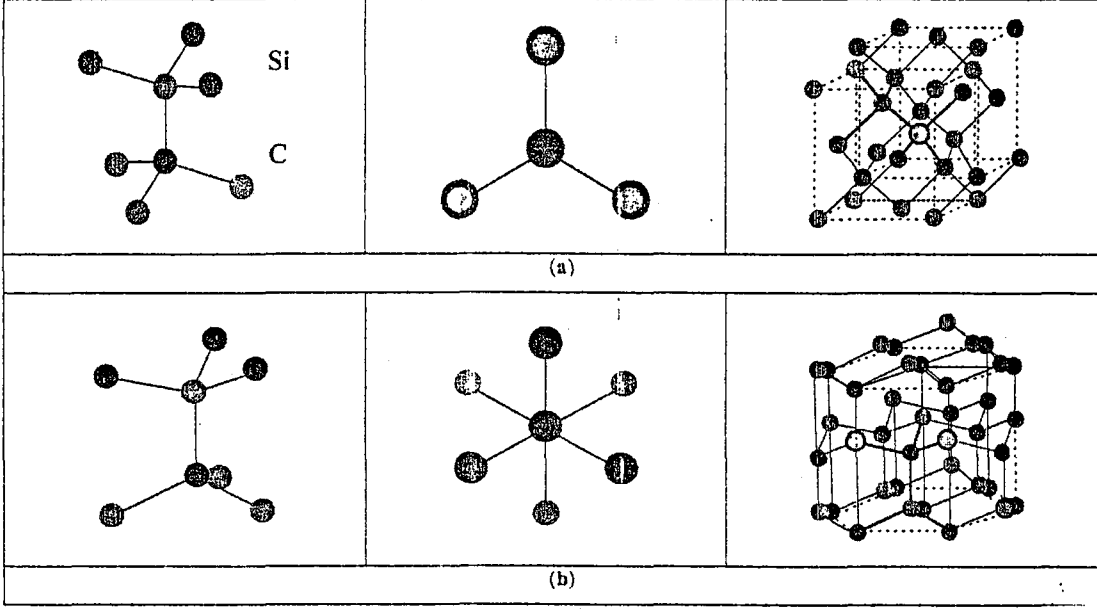
2.6 Silisyum Karbür (SiC)

Silisyum karbür genel özellik olarak 3.2 gr/cm^3 özgül ağırlığa, 40,1 gr molekül ağırlığına sahip, çok sert ve aşındırıcı yüksek sürünme mukavemetine sahip bir malzemedir. Yüksek ısı direnci sayesinde fırın parçalarında ve refrakter malzeme olarak kullanılmasının dışında geliştirilen üretim teknikleri ile ileri teknoloji seramikleri arasında yerini almıştır.

2.6.1 Silisyum Karbürün Kristal Yapısı

Sentetik bir malzeme olan silisyum karbür şekil 2.2 de görülen iki farklı kristal yapıya sahiptir. Bu kristal yapıların biri, $1400^\circ - 1800^\circ \text{ C}$ oluşan “ β ” formundaki kübik yapı, diğeri ise; 2000° C ’da oluşan “ α ” formundaki hegzagonal kristal yapıdır. (Yıldırım İ.,2003)

β Kristal yapısında olan silisyum karbür, sinterleme sırasında 2000° C ’a yakın sıcaklıklarda, kübik yapıdan, “ α ” formundaki hegzagonal kristal yapıya dönüşmektedir.



Şekil 2.2 Silisyum karbürün kristal kafes (a: Kübik, b: hegzagonal) yapıları (Yıldırım İ.,2003)

α - SiC çok tiplilik gösterir. Şu anda bilinen yaklaşık 50 farklı tip α - SiC vardır. α - SiC'ün kristal kafes kabiti $a=b=3,078 \text{ Å}$ ve $c = n \times 2,518 \text{ Å}$ ($n>2$). Basınçsız sinterleme yöntemiyle sinterlenmiş α - SiC malzemelerde n değeri 6 olarak görülür. $n=6$ değeri SiC II, 6H ve ABC ACB gibi üç farklı şekilde ifade edilebilmektedir. Silisyum atomları ile karbon atomları arasındaki bağlantı şu şekilde açıklanır: Her silisyum atomu dört köşeden dört karbon atomuna bağlıdır. Her karbon atomu da dört köşeden dört silisyum atomuna bağlıdır. Bu atomlar arası bağlar sağlam kovalent bağlardır.

Silisyum karbür, hafif elementlerden meydana geldiğinden ve sağlam kovalent yapıya sahip olduğundan, düşük ağırlığa, düşük termal genleşme katsayısına, yüksek termal iletkenliğe, yüksek dayanıma ve yüksek sertlik değerine sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı geleneksel metallerin ve alümina gibi iyonik bağlı oksit seramiklerin yerini almaktadır. (Yamada K.,1991)

2.6.2 Silisyum Karbürün Özellikleri

Silisyum karbür elmas ve bor karbürden sonra gelen en sert malzemedir. Çizelge 2.1’de Knoop sertlik değerleri verilmiştir.

Çizelge 2.1 Knoop sertlik değerleri .(Othmer K.,1992)

Malzeme	Knoop Sertlik
Safir	2013
SiC, yoğun, reaksiyon bağlı	2740
SiC, sinterlenmiş alfa (α)	2800
SiC, siyah tek kristal	2839
SiC, yeşil tek kristal	2875
Bor karbür	3491

Silisyum karbürün özellikleri saflığına çok tipliliğine ve oluşum metoduna bağlıdır. Çizelge 2.2’de silisyum karbürün özellikleri verilmiştir.(Othmer K.,1992)

Çizelge 2.2 Silisyum Karbürün Özellikleri (Othmer K.,1992)

Özellik	Değeri
Molekül ağırlığı	40.10
Parçalanma Sıcaklığı ^a , °C	
α- formu	2825±40
β- formu	2985
20°C'daki yoğunluk	
β- formu	3.210
6H Heksagonal yapı	3.211(3.208)
Ticari	3.16
Oluşumun Serbest Enerjisi, ΔG _f ^o , kJ/mol ^c	
	α- formu 504.1
	β- formu 506.2
Oluşumun ısısı, ΔH _{f,298} ^o , kJ/mol ^c	
	α- formu -25.73±0.63
	β - formu -28.03±2
25°C'de termal iletkenlik, W/(m.K)	
Ticari, yüksek yoğunluk	125.6
Reaksiyon bağlı	129.7
Isı Yayılması ^d	
3-5 μm	0.9
Toplam (0-1600°C)	0.9
Isıl Genleşme Katsayısı ^d , her °C'de	
25-200 °C	2.97x10 ⁻⁶
25-600 °C	4.27x10 ⁻⁶
700-1500 °C	6.08x10 ⁻⁶
Young Modülü, GPa ^e	
α- formu, sıcak preslenmiş	440
α- formu, sinterlenmiş	410
β - formu, sinterlenmiş	410
Büzülme Modülü, GPa ^e	
Reaksiyon bağlı	167.3
α- formu, sinterlenmiş	177
β - formu, sinterlenmiş	140-190
Arınmış	19
^a Parçalanma ürünleri Si, Si ₂ C, Si ₂ , ve Si ₃ ^b H=heksagonal, R=Rombohedral ^c (J)Joule'u (cal)Kalori'ye çevirmek için 4.184'e bölünüz. ^d Sinterlenmiş α- forma ait ^e Gpa'yı psi'ye çevirmek için 145,000 ile çarpınız.	

Silisyum karbür, endüstriyel boyutlarda üretildiğinde % 98 – 99,5 gibi bir saflığa sahiptir. Alüminyum, demir, oksijen ve karbon gibi empüriteler bulunur. Empürite azaldıkça silisyum karbür siyahtan yeşile doğru renk değiştirir.

Silisyum karbür empüriteye bağlı olarak yarı iletken elektriksel özelliklerini taşır. Bu özellikler empürite miktarına ve cinsine bağlı olarak kullanılır. Örneğin alüminyum empüritesi ile p tipi yarı iletken, azot ilavesiyle n-tipi yarı iletken olarak kullanılır. . (Yamada K.,1991)

Silisyum karbür yüksek ısı iletkenliğe ve düşük ısı iletkenliğe sahiptir.

Silisyum karbür kimyasal olarak dayanıklı bir bileşiktir. Fosforik asit dışında diğer asit veya karışımlarından ve alkali çözeltilerden etkilenmez. Fosforik asit 200° -250° C’de SiC’ü SiO, CO₂, H₂ ve CH₄ olarak parçalar.

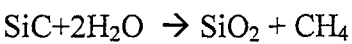
Silisyum karbürün nitrik asit (HNO₃) ve hidroflorik asit (HF) karışımındaki çözünürlüğü üzerinde farklı görüşler vardır.

Bazı çalışmalarda Silisyum karbürün biraz çözünürlüğünden bahsedilirken bazı çalışmalarda ise bu asit çözeltisi ile SiC’ün 6 defa işlem yapılmasına rağmen ancak % 0,01’lik bir çözünürlüğün olduğu saptanmıştır. Bu çalışmalar arasındaki farklılık silisyum karbürün farklı formlarının çözünürlükleri arasındaki farklılıktan kaynaklanmaktadır.

Yapılan çalışmalarda α -silisyum karbürün HF veya nitrik ve sülfürik asit karışımlarından etkilenmediği saptanmıştır. Fakat β SiC bu asitler tarafından parçalanabilir. Silisyum karbür hidrojen atmosferinde yüksek sıcaklıklarda kararlıdır. Silisyum karbür florür ve klorürlerle reaksiyona girer. SiF₄ ve SiCl₄ oluşturur. (Kosolapova T.Y. , 1971)

Sülfür buharıyla 1000° C’nin üstünde reaksiyona girer. Silisyum karbür azot atmosferinde 1450° C civarındaki sıcaklıklarda azot ile reaksiyona girer. SiC+N₂ reaksiyonu ilerler ve reaksiyon (Si₃N₄) silisyum nitrür dönüşümüyle son bulur. (Yamada K.,1991)

Silisyum karbür 1300° -1400° C’de su buharı ile reaksiyona başlar ve 1775° -1800° C’de bu reaksiyon hızla ilerler.



Silisyum karbürün oksijen tarafından oksidasyonu ise 1000° C’de başlar. Çizelge 2.3’de

SiC'ün oksidasyonu sırasında mümkün olan çeşitli reaksiyonların termodinamik değerleri verilmiştir. (Kosolapova T.Y. , 1971)

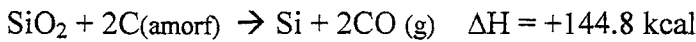
Çizelge 2.3 SiC oksidasyonunda serbest enerjideki değişim (Kosolapova T.Y. , 1971)

Reaksiyon	Serbest Enerji, °K							
	298,15		1000		1500		2000	
	kJ/mol	kcal/mol	kJ/mol	kcal/mol	kJ/mol	kcal/mol	kJ/mol	kcal/mol
$\text{SiC} + 2\text{O}_2 = \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$	-1172	-279.8	-1049.6	-250.5	-972.0	-232.0	-892.0	-212.9
$\text{SiC} + 3/2\text{O}_2 = \text{SiO}_2 + \text{CO}$	-912.2	-217.7	—	—	—	—	—	—
$\text{SiC} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2 + \text{C}$	-779.7	-186.1	-573.2	-156.8	-576.5	-137.6	-489.0	-116.7
$\text{SiC} + 3/2\text{O}_2 = \text{SiO} + \text{CO}_2$	-461.0	-110.1	—	—	—	—	—	—
$\text{SiC} + \text{O}_2 = \text{SiO} + \text{CO}$	-205.3	-49.0	-333.9	-79.7	-422.0	-100.7	-505.3	-120.6
$\text{SiC} + 1/2\text{O}_2 = \text{SiO} + \text{C}$	-70.0	-16.7	-134.9	-32.2	-179.3	-42.8	-212.8	-50.8
$\text{SiC} + \text{O}_2 = \text{Si} + \text{CO}_2$	-345.7	-82.5	-351.1	-83.8	-357.8	-85.4	-367.9	-87.8
$\text{SiC} + 1/2\text{O}_2 = \text{Si} + \text{CO}$	-88.4	-21.1	-157.5	-37.6	-204.9	-48.9	-257.3	-61.4
$\text{SiC} + 2\text{CO} = \text{SiO}_2 + 3\text{C}$	-509.0	-121.5	-258.9	-61.8	-91.3	-21.8	+95.9	+22.9
$\text{SiC} + \text{CO} = \text{SiO} + 2\text{C}$	+65.4	+15.6	+64.1	+15.3	+63.3	+15.1	+66.6	+15.9
$\text{SiC} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	-246.8	-58.9	-282.0	-67.3	-316.8	-75.6	-350.7	-83.7
$\text{SiC} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + \text{CO} + 3\text{H}_2$	-221.2	-52.8	-280.3	-66.9	-327.6	-78.2	-375.4	-89.6
$\text{SiC} + \text{H}_2\text{O} = \text{Si} + \text{CO} + \text{H}_2$	+142.9	+34.1	+34.5	+8.2	-38.5	-9.2	-121.9	-29.1
$\text{SiC} + \text{H}_2\text{O} = \text{SiO} + \text{C} + \text{H}_2$	+161.3	+38.5	+57.0	+13.6	-13.0	-3.1	-77.5	-18.5
$\text{SiC} + 1/2\text{SiO}_2 = 3/2\text{Si} + \text{CO}$	+324.7	+77.5	+191.5	+45.7	+102.2	+24.4	+5.0	+1.2
$\text{SiC} + \text{SiO}_2 = \text{SiO} + \text{Si} + \text{CO}$	+621.4	+148.3	+364.5	+87.0	+192.3	+45.9	+18.8	+4.5
$\text{SiC} + \text{SiO}_2 = 2\text{SiO} + \text{C}$	+639.4	+152.7	+387.1	+92.4	+217.9	+52.0	+63.3	+15.1
$\text{SiO} + \text{C} = \text{CO} + \text{Si}$	-18.4	-4.4	-22.6	-5.4	-25.6	-6.1	-44.4	-10.6

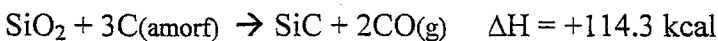
Çizelgedeki bilgilere göre silisyum karbür oda sıcaklığında bile oksitlenebilmektedir. Bu proses reaksiyon ürünü olarak SiO₂'nin oluştuğu reaksiyonlarda çok daha olasıdır. Su buharı ile SiC'ün reaksiyonundan SiO₂, CO₂ ve H₂ ayrıca SiO₂, CO, H₂ oluştuğu reaksiyonlar da olasıdır. SiC yüzeyinde oluşan oksidasyon ürünü SiO₂, SiC ün yüzeyini kaplayarak SiC'ün oksitlenmesini önler. (Kosolapova T.Y. , 1971)

2.6.3 Silisyum Karbür Toz Üretimi

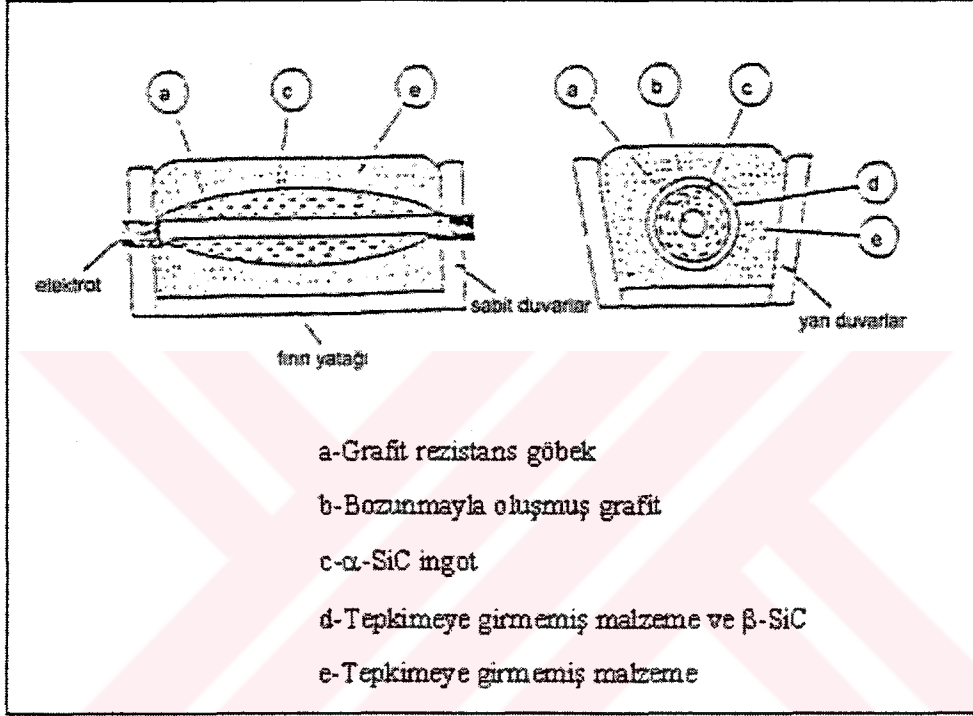
Silisyum karbür en yaygın şekilde Acheson metoduyla üretilir. Bu yöntemde yüksek saflıktaki silika ve petrol koku elektrik dirençli fırında reaksiyona sokulur.



Toplam reaksiyon;



Hammadde ($\text{SiO}_2 + \text{C}$) Acheson fırınına belli bir uzaklıkta sabitlenmiş ve araları grafitle bağlanmış elektrotlar arasına yüklenir.(Şekil 3.2) Kutuplar arasından elektrik geçirilerek fırın ısıtılır. Grafit çekirdek içerisinde 5000 kw elektrik akımı geçer, işlem sırasında grafit çekirdek 2600°C 'ye kadar ısınır. Sonuçta 2040°C 'de sabit kalır. Fırına yapılan 75 tonluk yükleme sonunda 11,3 ton siyah silisyum karbür elde edilir. (Kuşkonmaz N.,2002)



Şekil 2.3 Acheson Fırınının Şeması(Kuşkonmaz N.,2002)

Grafit çekirdek etrafındaki yüksek sıcaklık bölgesinde α -SiC kademesinden geçerek β -SiC bölgesi oluşur. Elektrot göbeğinden uzaklaştıkça sıcaklık azalacağından tepkime sonrasında fırın iç kesiti dışta β -SiC içte α -SiC bölgesini gösterir. En dış bölgede reaksiyona girmemiş hammadde karışımı tabakası vardır. Bu reaksiyona girmemiş hammadde karışımı sonraki şarj için de kullanılabilir.

Mühendislik uygulamalar için Acheson yöntemiyle üretilen silisyum karbür safiyetinin ve tane boyutunun istenen seviyede olabilmesi için ilave işlem gerekir.

Elde edilen α -SiC toprakları ayrılır ve parçalama işlemine sokulur, yıkanarak dekarbürizasyon işlemine sokulur. Demiri uzaklaştırılır, istenilen tane büyüklüğündeki ürünü elde etmek için sınıflandırılır.

Bu metot ile üretilen SiC tozlarının yüzey alanı 1-15 m²/gr aralığındadır oksijen içeriği %1, metalik empürite içeriği ise 1400-2800 ppm civarındadır. Alüminyum en önemli metalik empüritedir. Fakat sık sık silisyum karbürü yoğunluğu arttırmak amacı ile ilave edildiği için itiraz edilmez. . (Kuşkonmaz N.,2002)

2.6.4 Silisyum Karbür Tanelerinin Öğütülmesi ve Sınıflandırılması

Öğütme işlemi, taneleri istenen boyuta getirmek için uygulanan bir yöntemdir. Oldukça eski olan bu metot seramik endüstrisinin büyük bir bölümünde halen önemli yer tutmaktadır. İleri seramik teknolojisinde mikron-altı tozlara ihtiyaç duyulduğundan, öğütme işlemine bazen mecbur kalınmaktadır. (Yıldırım İ.,2003)

Öğütme işlemi yaygın olarak kuru ve yaş bilyeli değirmenlerde, titreşimli değirmenlerde ve jet değirmenlerde yapılır. Kuru bilyeli değirmenlerde ve titreşimli değirmenlerde küresel taneler ve çok az miktarda köşeli taneler üretilir. Yaş bilyeli değirmenlerde ve jet değirmenlerde köşeli taneler üretilir.

α -SiC tozlarında ince öğütme için bilyeli değirmen ve titreşimli değirmen kullanılır. Aşırı öğütme ve liç yöntemi ile toz boyutu mikronun altında olur, empürite seviyesi % 1'in altına iner.

Taneler pnömatik ve yaş sınıflandırma yöntemiyle sınıflandırılırlar. Sınıflandırma doğruluğu açısından yaş yöntemler (sedimentasyon, hidrolik sınıflandırma, santrifüj) daha üstün olduğu halde, sınıflandırma verimi açısından pnömatik yöntemler daha üstündür.

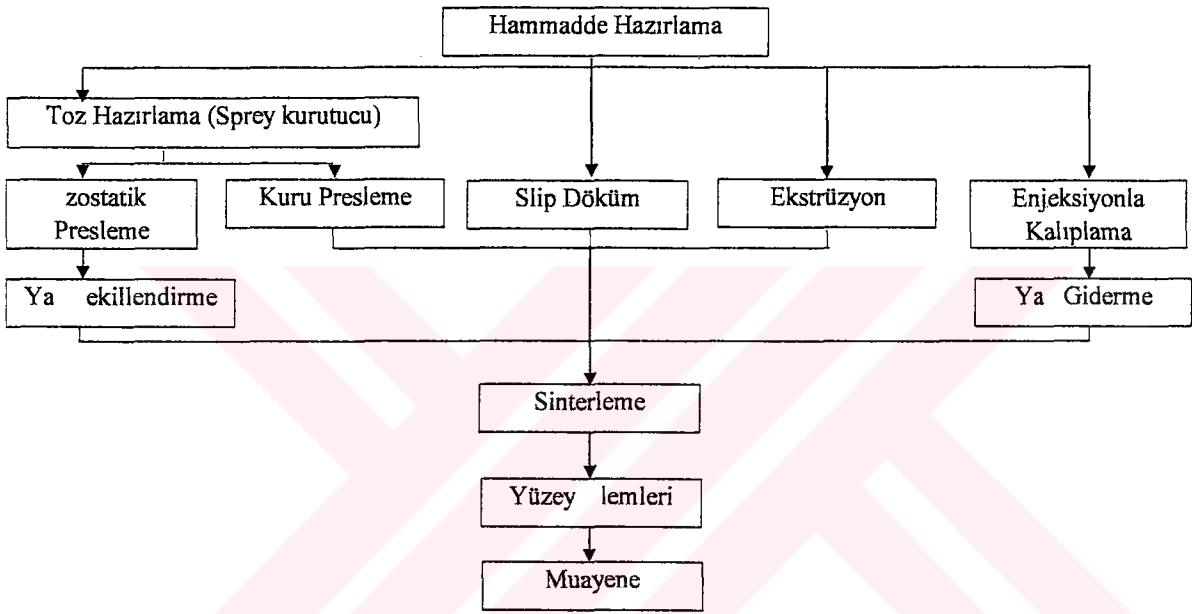
Pnömatik yöntemde iri tanelerin karışmasını önlemek zordur. Yaş yöntemin, kurutma işlemi gerekliliği ve düşük sınıflandırma gibi dezavantajları vardır. (Kuşkonmaz N. , 2002)

2.6.5 Silisyum Karbür Malzeme Üretimi

Basıncsız sinterleme tekniği ile üretimde sinterleme işlemi ile şekillendirme işlemi beraber gerçekleşir. Uygulanan çeşitli şekillendirme işlemlerinden sonra malzeme inert bir gaz atmosferinde 2000°-2300° C sıcaklık aralığında sinterlenir. Bu yöntem düşük maliyetli karmaşık şekilli parçaların kütle üretiminde uygulanır. Bunun dışında çeşitli şekillendirme yöntemleri de uygulanmaktadır. Silisyum karbür sinterlenmesi zor bir malzemedir. Bu sebeble sinterleme işleminde bazı farklılıklar söz konusudur. Sinterleme inert bir gaz

atmosferinde ve 2000° C üstünde yapılmalıdır. Yüksek yoğunluk ve üstün özellikler kazandırmak açısından, atmosfer ve sıcaklık kontrolü, SiC parça üretiminde büyük önem taşımaktadır. (Yamada K.,1991)

Silisyum karbür malzeme üretim prosesi şekil 2.4 de verilmiştir.



Şekil 2.4 Üretim prosesi(Yamada K.,1991)

Uygulanacak şekillendirme yöntemine göre hammadde hazırlanır. İzostatik presleme ve kuru presleme gibi kuru şekillendirme teknikleri için, 50-100 µm boyutlarında toz hazırlanması kalıplama işlemine kolaylık sağlamaktadır. Slip döküm, ekstrüzyon ve enjeksiyonla kalıplama gibi yaş yöntemler kullanıldığında, uygulanacak kalıplama yöntemine uygun plastiklik özelliğine sahip bir karışım hazırlanmalıdır. (Yamada K.,1991)

2.6.5.1 Şekillendirme Yöntemleri

Şekillendirme yöntemleri, şekillendirilecek ürünün üretimi ve özellik beklentilerinin karşılanması açısından oldukça önemlidir. Aşağıda bazı şekillendirme yöntemleri verilmiştir.

A) İzostatik Presleme

Bu yöntemde tozu çevreleyen kalıbın etrafında bir sıvı vardır. Bu sıvı yağ ya da su olabilir. Uygulanan orta seviyedeki bir basınç ile, silisyum karbür tozları izostatik presleme ile lastik bir kalıp içerisinde şekillendirilir. Bu teknik az miktarda parça şekillendirilmesi için uygundur. Bu yöntem geniş tozlardan üretilmiş parçalara üniform bir yoğunluk kazandırır. (Yamada K.,1991)

A.1) Sıcak İzostatik Presleme (HIP)

Atomlar arasında bulunan çok kuvvetli bağlar, seramik malzemeleri karakterize etmektedir. Güçlü bağ karakterlerinde genellikle tamamen yoğunlaşma sağlanması zordur. Aynı zamanda istenilen şekle getirilmesi de güçtür.

Sıcak izostatik presleme, birçok durumda yoğunlaşma ve şekillendirme problemlerine yegane çözüm olmuştur. Sıcak izostatik presleme, yüksek sıcaklıkta üniform ve her yönden basınç uygulayarak, yoğunlaşmayı ve taneler arası bağları yükseltmektedir.

Basınç bir soygaz ile iletilmektedir. Bu gaz, genellikle argon gazıdır. Bunun seçilmesinin sebebi de fiyatı ve gazın sahip olduğu özellikleridir. Gazın işlenen gövdeye penetrasyonu mutlak suretle önlenmelidir. Metaller, seramikler veya camlar (en çok tercih edilenler) gazın geçmemesini sağlayan kapsüller olarak kullanılmaktadır. Eğer başlangıç adımı, basınçsız sinterleme gibi bir işlem uygulanırsa, sıcak izostatik presleme işleminde böyle bir kapsülün kullanılmasına gerek duyulmaz. Kapsül kullanılmadan yapılan bu işlemlere, Giydirmesiz Sıcak İzostatik Pres veya Sinter - Sıcak İzostatik Pres (sinter - HIP) denir.

Yüksek basınç seviyelerini sağlanması için mukavemetleri sınırlı, rijit malzemelere (grafit gibi) gerek duyulmaz. İzostatik preslemede gaz basıncı, dik olarak tüm gövdenin yüzeyine aynı büyüklükte ulaşmaktadır. İdeal şartlarda gövdenin şeklinde bir değişme gözlenmez, sadece boyutlarda bir değişim görülebilir. Gövdede kesme kuvvetlerinin oluşmaması ve zarftaki sürtünmenin yokluğu nedeni ile sıcak izostatik preslemenin, tek eksenli sıcak

preslemeden 5 - 10 kat daha fazla basınç uygulayabilme kabiliyetini oluşturmaktadır. Bu sıcak izostatik presleme metodunu, seramiklerin yoğunlaşmasında sıcak preslemeden çok daha güçlü kılar.

Ticari yönden, çok kompleks parçaların üretim kabiliyeti önem kazanmaktadır. Gövdeyi kaplayan kapsül, yüksek gaz basıncının uygulanmasında parçaya mükemmel bir rijitlik sağlar ve dış etkenlere karşı korur. Bu olay daha çok yoğunlaşmanın başlangıcında, taneler arası bağların kuvvetsiz olduğu sırada önemlidir.

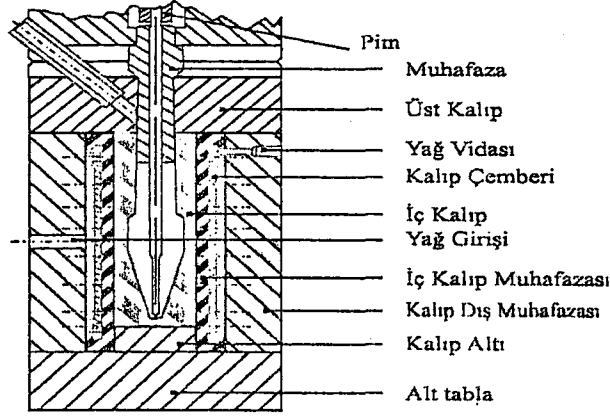
Sıcak izostatik pres, avantajları dolayısıyla çok iş gören bir yöntemdir. Bir çok malzemenin istenilen boyut ve sıklıkta üretilmesine olanak verir. Kapsülün yardımıyla seramiklerin yoğunlaşması nispeten daha düşük sıcaklıklarda yapılabilmektedir. Sinterlenmesi çok zor seramiklerin bile bu yöntemle yoğunlaşması sağlanır. (Örneğin ; yüksek saflıktaki silisyum - nitrür tozları ek malzemeye gerek duyulmaksızın sinterlenebilir) .Düşük sinterleme sıcaklığının anlamı, tane büyümesinin engellenmesi ve istenmeyen reaksiyonların önlenmesi anlamına gelir.

Kaplanmış (kapsüllenmiş) sıcak izostatik presleme yöntemi, aynı zamanda malzemenin, kullanılan gazla arasında kimyasal izolasyonu sağlamaktadır. Gazın içine saklanmış empürilerin aktivitesi, yükselen sıcaklık ile artmakta ve eğer kapsüllenme işlemi uygulanmamış ise bunlar gövdeye saldırarak toz yüzey özelliklerini değiştirebilmektedir.

Alternatif olarak, gözenekli yapılar kontrollü gazlar ile doyurularak, kapsüllenmiş parçaların reaktif sinterlenmesi sağlanır. Diğer bir yandan kapsüllenmemiş sıcak izostatik preslemede, gazların toz gövdesinden kaçışına izin verilir. Ta ki porlar (boşluklar) yüzeyi terk edene kadar. Kimyasal olarak aktif gazlar, proses kimyasının kontrolünün olasılıklarını sunabilmektedirler.(Üster A.,2000)

A.2) Soğuk İzostatik Presleme (CIP)

İzostatik presleme metodu, kuru seramik tozlarını her yönde üniform bir şekilde preslemek suretiyle seramik ürünlerini oluşturmaktadır. Bu yöntem diğer bir çok malzemede de kullanılmaktadır. Bu malzemelere örnek olarak metaller, plastikler, grafit ve karbon verilebilir. Bu proses, tozların şekil değiştirebilen bir kalıp içersinde hapsedilmesi ve sonra da kalıbı bir sıvının uyguladığı hidrostatik basınçla katlandırmayı kapsamaktadır. Soğuk izostatik preslemede kalıbın genel yapısı şekil 2.5 da gösterilmiştir.



Şekil 2.5 Soğuk izostatik preslemede kalıbın genel yapısı(Yıldırım İ.,2003)

Bu kısımda oda sıcaklığı veya yakınlardaki sıcaklıklarda uygulanan soğuk izostatik presleme anlatılmakta, bu da yüksek sıcaklıklarda uygulanan sıcak izostatik preslemenin tersi olmaktadır. Soğuk izostatik presleme hem laboratuvar hem de üretimde çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Üretimde farklı farklı parçaların tertibinde uygulanabilirler. Bunlardan bazıları, bujiler, ateşleyici buji yalıtkanları, oksijen sensörleri, birçok geniş refrakter malzeme ve yemek takımları.

Soğuk izostatik preslemenin genel avantajları :

- Büyüklük ve boyutlarda çok az bir limitleme vardır. Çünkü üniform basınç birleşimi bu prosesinde diğer yöntemlere göre boyut probleminin kısmen kuru preslemede uzunluk ve çap probleminin de önüne geçilmiştir.
- Çok üniform preslenmiş ince taneler, elde edilir. Homojen dağılmış basınçtan dolayı tutarlı yoğunluklar, çekme payları ve yeniden üretilebilirlik mevcuttur.
- Genellikle takım düzeni giderlerini azaltmakta, prototip de ve düşük sayıda üretimde takım düzeni basittir.
- Kısa süreli proseslerde, uzun kuruma zamanına ve bağlayıcı madde yanışına gerek yoktur.

Bu şekillendirme teknolojisinin genel sınırlamaları şöyledir :

- Nispeten zayıf şekil ve boyut kontrolü, genellikle ham şekillendirme (preslenmiş malzemenin sinterlenmeden önce şekillendirilmesi) gerekmektedir. Bunlara rağmen boyutlar bir metal mil yardımıyla çok iyi tanımlanabilmektedir.

- Sadece eşit ve basit şekillere uygulanması mümkündür. Parçaların karışıklığıyla ilgili limitler sadece preslenmeden sonra yapılacak aletli işleme kabiliyetine bağlıdır. Bununla birlikte sadece çok basit şekiller son şekline getirilmekte ve ham şekline hemen hemen hep gerekmektedir.(Üster A.,2000)

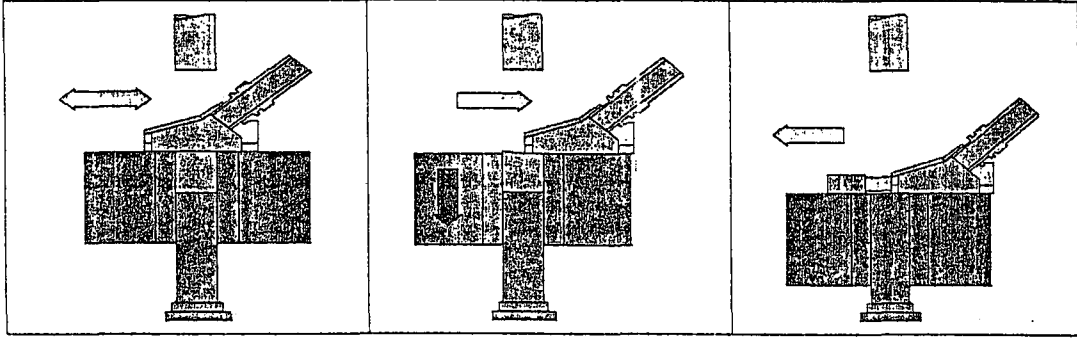
B)Kuru Presleme

Kuru presleme, seramik tozlar bir kap içinde toplanarak istenen şekle sokmak için belirli bir eksen üzerinde uygulanan basınca denir. İşlem genelde toz baskı, zarf baskı veya belirli yöndeki baskı olarak da nitelendirilebilir. Baskı gücü genelde dikey olarak mekanik veya hidrolik kollar yardımı ile yapılır. Kompleks şekiller, çok delikli, yüzeyli veya farklı çaplı cisimler elde etmek için mühendislerin dizayn ettiği baskı aletleri kullanılır. Kuru presleme ile üretilen ürünler arasında porselen fayanslar, kesme aletleri, öğütme tekerlekleri, çip taşıyıcılar ve yalıtkanlar vardır.

Üretim hızı istenen şekil veya alet tipine bağlı olarak değişir. Karmaşık veya büyük parçalar dakikada 1-15 parça hızla üretilir. Küçük parçaların üretiminde ise dakikada birkaç yüz parçaya kadar çıkılabilir. Yalıtkanlar ve çip taşıyıcılar gibi daha küçük parçalar ise dakikada birkaç bin tane üretilebilir. Burada 20-300 (3 - 45 ksi) Mpa'lık basınç kullanılır. Düşük basınçlar genelde killi ürünler için yüksek basınçlar ise teknik seramikler için kullanılır. Bu esneklik ve düşük maliyet nedeniyle kuru presleme en çok kullanılan yöntemdir.

Kuru presleme ile bir bileşen elde etmek genelde her hız ve ekipman için başvurulacak ortak bir yöntemdir. Üç tane genel aşama vardır. Bu üç aşama Şekil 2.6 da gösterilmiştir.(Üster A.,2000)

- Dolum
- Baskı
- Çıkarım

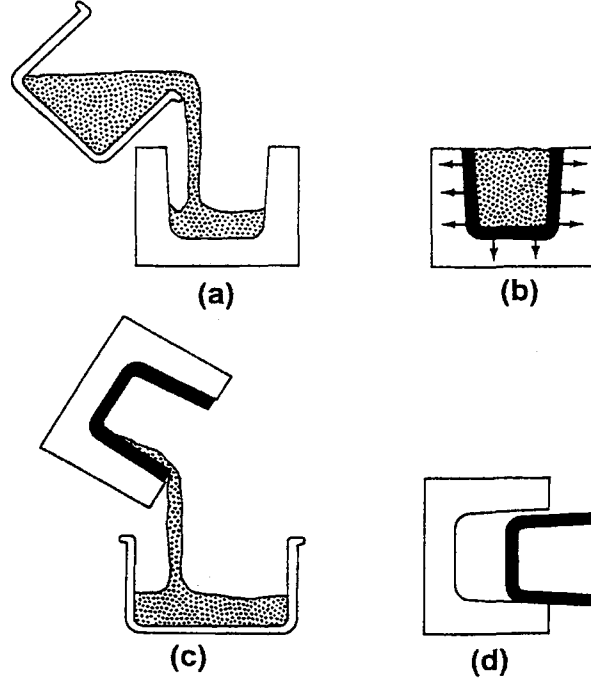


Şekil 2.6 Kuru presleme tekniğinde şekillendirme aşamaları(Yıldırım İ.,2003)

C)Slip Döküm

Slip Döküm; seramik malzemelerden özel olarak hazırlanmış döküm çamurları kullanılmasıyla, karmaşık şekilli parçaların seri üretiminde kullanılan ekonomik bir şekillendirme yöntemidir.Slip dökümün uygulanma şekline göre çeşitleri geliştirilmiştir. Genellikle el sanatlarında, sofr ve süs eşyalarında, sağlık malzemelerinde, pota, filitre, boru ve ısı motorları gibi teknik seramiklerin şekillendirilmesinde yaygın olarak kullanılan geniş uygulama alanına sahip bir yöntemdir.

Slip döküm genellikle μm boyutunda ince seramik tozların ve yonteme yardımcı olacak bağlayıcı, ıslatmayı sağlayan katkı maddeler, istifleyici (elektrolit), sinterlemeye yardımcı katkı maddeler ile su karıştırılarak döküm çamurunun hazırlanmasıyla başlar.Bu hazırlanan döküm çamuru belli bir şekil verilmiş ince gözenekli ve su geçirimli alçı kalıp içine dökülür. Kalıbın filtrasyon özelliğinden dolayı toz partikülleri kalıp cidarında yoğunlaşarak yönlenir ve toz partiküllerinin paketlenerek döküm et kalınlığı oluşturmaya neden olur. Kalıp cidarındaki döküm çamuru istenilen döküm et kalınlığına ulaştıktan sonra döküm çamurunun fazlası tekrar geri boşaltılır. Kalıp ve oluşan yaş seramik ürünü kurumaya bırakılır. Oluşan yaş seramik ürün kuruma sırasında çekilme göstereceğinden kalıptan kolaylıkla çıkarılır. Yaş seramik üründe oluşan kalıp ek yerleri izleri temizlenir ve seramiğin sinterleme ısı işlemi gerçekleyen pişirme fırınlarına yerleştirilir. Böylece slip döküm yöntemiyle seramiğin şekillendirilmesi gerçekleştirilmiş olur. (Şekil 2.7) (Kutbay I.,2000)



- a) Döküm çamurunun alçı kalıba dökülmesi
 b) Döküm kalınlığının oluşması için sıvının emilmesi
 c) Döküm çamuru fazlasının geri boşaltılması
 d) Kurutmadan sonra yaş seramik ürünün çıkarılması

Şekil .2.7: Slip Dökümün Şematik Gösterimi(Kutbay I.,2000)

Slip Döküm İçin Gerekli Şartlar

İyi bir slip dökümün gerçekleştirilebilmesi için döküm çamurunun belli özelliklere sahip olması gerekir. Bunlar sırasıyla;

- Döküm çamuru kalıbın en ince detayına ulaşabilmesi için düşük viskoziteli döküm çamuru kalıpların az ıslanması ve istenen döküm kalınlığının hızlı olması için yüksek yoğunlukta (yaklaşık hacimce %60 varan katı konsantrasyonunda) olmalıdır.
- Döküm çamuru döküm işlemi bittiğinde kalıptan geri kalan döküm çamurunun kolaylıkla boşaltılabilmesi için uygun tiksotropide olmalıdır.
- Döküm çamuru ile oluşan yaş seramik ürünün kurutma işlemi homojen olmadığından dolayı oluşabilecek çarpılma ve çatlamaları azaltmak için düşük oranda kuruma

çekilmesi oluşturacak döküm kalınlığına sahip olmalıdır.

- Döküm çamuru ile oluşan yaş seramik ürünün şeklini koruyabilmesi için yaş seramik mukavemetinin yüksek olması gereklidir.
- Döküm yapısında boşlukların oluşmaması için hava kabarcıklarının alınmış ve döküm çamurunun bir süre dinlenmiş olması gerekir.(Kutbay I.,2000)

D)Ekstrüzyon

Ekstrüzyon, göreceli olarak oldukça basit bir donanım kullanarak malzemelerin sürekli ya da yarı - sürekli formasyonunu yapmaya yarayan verimli ve etkin bir metottur. Şekillendirme ve pekleştirme proseslerinde, ekstrüzyonun avantajlarından imalatçılar tarafından hemen her malzeme üzerinde yararlanılmıştır. Bir malzeme eritilebiliyor, yumuşatılabiliyor veya boya işlemi için plastik duruma sokulabiliyorsa büyük ihtimalle ekstrüzyona da tabi tutulabilir demektir.

Malzeme ve enerji tasarrufu göz önüne alındığında, net şekil verme ve sürekli formasyona tabii tutulabilme kapasitesi ekstrüzyonu tercih edilir kılmaktadır. Ekstrüzyon, yıllardır kil/porselen endüstrisinde kullanılmaktadır. Son yıllarda teknik seramiklerde (silisyum karbür, silisyum nitrür) de kullanılmaya başlanmıştır. Şekil verme kapasitesi de basit çubuk ve tüplerden, kompleks profil, levha film ve bal peteklerine (katalitik konvertör) kadar genişlemiştir.

Ekstrüzyon, her ürüne uygulanabilmesini engelleyen sınırlamalar vardır. En uygun kullanım alanı, sabit enine kesitli parçalar ve lineer yapıya sahip fabrikasyon ürünleridir.

Ekstrüzyona tabii tutulan tipik ürünler :

- Boru ve tüpler (açık ve kapalı uçlu)
- Tabakalar, levhalar ; katı, boşluklu, oluklu
- Profillerin çeşitli şekilleri
- Filmler
- Çubuklar
- Bal petekleri
- Manyetik seramik

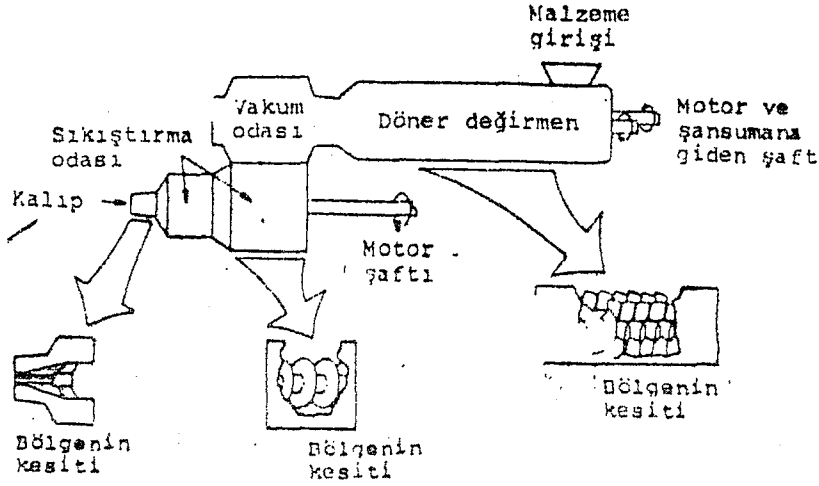
Ekstrüzyonun dezavantajları kuruma, bağlayıcının uzaklaştırılması ve yakma operasyonları

sırasında ortaya çıkar. Karışıma katılan bağlayıcı ve çözücünün kurutma prosesinde tamamının ya da bir kısmının alınması gerekir. Bu operasyonun uygulanacağı sıcaklık aralığı, yaş (yakılmamış) ürünün yapısını zedelemeyecek şekilde, karakteristiklerine uygun olarak belirlenir. Genellikle, bağlayıcı/çözücü sökülmesi esnasında kırılma, laminasyon (tabakalaşma), çatlak oluşumu gibi sorunlara ve boyut stabilitesinin bozulmasına neden olabilecek olaylara rastlanır. Kurutma problemleri ise proses ve/veya malzeme değişikliği ile çözülebilir.

Yakma problemleri kurutmada rastlananlara paralel sorunlardan oluşur. Parçaların şekil sabitliğini sağlayacak işlemlere tabii tutulması ve yüksek boyutsal toleranslarla üretilmesi gerekebilir. Bu işlemler genellikle çok uzun veya geniş parçaların gereksiz gerilmelerle karşılaşmasını ve hedeflenen toleranstan sapmasını engeller. Burada da çoğu problem, kontrollü prosesler, proses sonucu tahmin etme yöntemleri ve doğru malzeme/yöntem seçimi ile çözülebilir.

Doğru malzeme, araç ve proses seçimi spesifik parça üretimleri için, parçanın yüksek kalitede olması ve en düşük kayıp riskine sahip olması adına en önemli noktadır. Çoğu ince seramik prosesinde yakma işlemi parçanın tümünün üretilmesi için gereken maliyetin % 50'sini oluşturmaktadır. Bu da yakılmamış ürünün özelliklerini procesten sonra da korunması için gerekli çabayı daha önemli kılmaktadır.(Üster A.,2000)

Ekstrüzyon yönteminde, silisyum karbür tozuna plastiklik özelliği kazandırmak için toza, su ve metilselüloz gibi organik bir bağlayıcı karıştırılır. Karışım bir pervane ya da pres kütüğü ile akıcılaştırılır. Bu yöntemde metal kalıplar kullanılır. Şekillendirilmiş çamurların istenilen ölçülerde kesilmesi mümkündür. Yaş yoğunluk düşüktür. Yapıda geniş gözenekler kalır. Bu yöntem şekil 2.8 de şematik olarak gösterilmiştir. (Yamada K.,1991)



Şekil 2.8 Ekstrüzyon sisteminin şematik olarak gösterilmesi (Kuşkonmaz N. , 1999)

E)Enjeksiyonla Kalıplama

Enjeksiyon kalıplama sürekli bir proses olup, seramik bağlayıcı toz karışımlarını ısı ile yumuşatarak bir kalıp boşluğuna zorlanarak doldurulması, burada soğutulularak istenilen şekle getirilmesi esasına dayanmaktadır.

Enjeksiyon kalıplama plastik döküm prosesinin direkt bir benzeri değildir.

Başarılı bir enjeksiyon kalıplama için bazı proses adımları gerekmektedir :

- Seramik tozun hazırlanması
- Organik bağlayıcı formülasyonunun geliştirilmesi
- Homojen bir seramik - bağlayıcı karışımının hazırlanması.
- Parçaların enjeksiyonla şekillendirilmesi
- Parçalardan organik bağlayıcıların uzaklaştırılması
- Sinterleme

Enjeksiyon kalıplama prosesinin kolaylığından tamamen ağır parçaların tahmin edilebilir özellikleri ve boyutsal kontrolün kolayca yapılabildiği sonucu çıkarılamaz. Prosesle bağlantılı olarak bazı problemler vardır. Bu problemlerden bazıları bağlayıcının uzaklaştırılması, kalıp giderleri, boyutsal stabilite, tekrar üretilebilmesinin (geri dönüşümün)

olanaksızlığıdır.

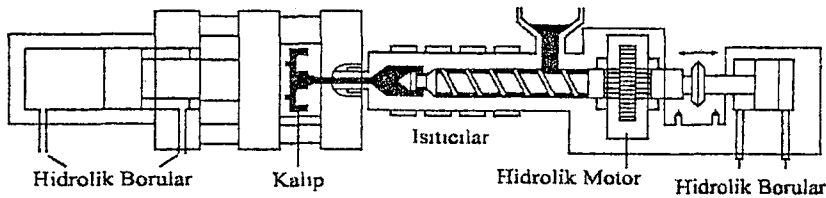
Geniş ölçekli ticari amaçlarda enjeksiyon kalıplamanın uygulanabilmesi için bu sorunların çözülmesi gerekmektedir.

Enjeksiyonla başarılı olarak üretilen seramik ürünlerinin bazıları şunlardır :

- bujiler
- iplik yönlendiricileri
- elektronik parçalar
- seramik maçalar
- diş telleri.

Bu örneklerle rağmen enjeksiyonla kalıplama pazarı hem nispeten az hem de kısımdır. Son yıllarda enjeksiyonla kalıplama özel olarak dikkat çekmiştir. Çünkü hem düşük ve yüksek sayıda seramik üretimi hem de düşük ve yüksek sayıda kompleks seramik üretimi ileri ve geleneksel seramikler için gelişmiş olmasıdır.(Üster A.,2000)

Polistiren ya da balmumu gibi organik bir bağlayıcı SiC tozuna ilave edilir. Karışım ısıtılır ve yoğurulur. Daha sonra karışım metal kalıba enjekte edilir. Kütle üretime uygun olan bu yöntemle karmaşık parçalar elde edilir. En büyük problem silisyum karbür tozunun aşındırıcı özelliğinden dolayı cihazlarda aşınmaya sebep olmasıdır. Aletlerdeki aşınma elde edilen ürünlere de yansımaktadır. Yüksek miktarda organik bağlayıcı ilavesi çatlakları engellemek için önemlidir. Aksi takdirde sinterleme öncesi yapılan bağlayıcıdan uçucu maddelerin çıkarılması işlemi sırasında kolayca çatlaklar oluşabilir. (Yamada K.,1991)



Şekil 2.9 Tipik bir enjeksiyonla kalıplama cihazı (Yıldırım İ.,2003)

2.6.6 Silisyum Karbürün Sinterlenmesi

Silisyum karbürün sinterlenmesi için ısıtıcı eleman olarak grafit ya da yüksek erime sıcaklığına sahip olan bir metal kullanılan ısı dirençli fırın kullanılması mümkündür. Isı dirençli fırınlar grafit ve refrakter gibi ısıtıcı elemanlara sahip olduklarından yüksek sıcaklıklarda uzun sürelerde kullanıma uygundur. Sinterleme sırasında 2000°C 'nin üstüne çıktığından, sıcaklık ölçümü için optik pirometre kullanılmaktadır. SiC malzemelerin yüksek yoğunluğa ve üstün özelliklere sahip olması açısından, sinterlemede sıcaklık kontrolü büyük önem taşır. (Yamada K.,1991)

Sinterleme argon, helyum ve azot gibi inert gaz atmosferinde yapılmalıdır. Helyumun pahalı oluşundan ve azotun yüksek sinterleme sıcaklığı gerektirmesinden dolayı endüstriyel uygulamalarda argon kullanılmaktadır (Yamada K.,1991)

Hammadde olarak α -SiC kullanıldığında 2000°C - 2300°C arasında bir sıcaklığa çıkılması gerekir. β -SiC kullanıldığında, 2100°C sıcaklığın üstündeki sıcaklıkta β -SiC'ün α -SiC'e faz dönüşümü gerçekleşir. Bunun yanı sıra tane büyümesi de söz konusu olur. Bu sebeplerden dolayı β -SiC tozlarında sinterleme sıcaklığı 2100°C 'den daha az olmalıdır. (Yamada K.,1991)

Silisyum karbürün sinterlenmesi iki farklı mekanizmayla gerçekleşir. Bunlar katı faz ve sıvı faz sinterleme mekanizmalarıdır.

2.6.6.1 Silisyum Karbürün Katı Faz Sinterlemesi

Silisyum karbürün kuvvetli kovalent yapıya sahip olmasından dolayı toz malzemenin basit bir şekilde ısıtılması sinterlenmiş malzeme üretimini yetersiz kılmaktadır. Bu sebeple bazı sinterleme metodları geliştirilmiştir.

a) Basıncsız Sinterleme

Bu yöntem geniş ya da kompleks parçaların üretimine olanak verir. Düşük maliyetli ve yüksek miktarda bir üretim söz konusudur. Elde edilen ürünler üstün performanslıdır.

Kuvvetli kovalent yapısından dolayı silisyum karbürün sinterlenmesi zordur. Saf silisyum

karbürün, sinterleme sırasında yoğunluğunun artmayışının sebebi, silisyum karbürün kendi difüzyon katsayısının düşük olmasıdır. Bu sebeple sinterlemede hacim ve tane kenar difüzyonu gerçekleşmez. Saf ve ince tane boyutu ve katkı maddeleri hacim difüzyonunu artırır, yüzey difüzyonunu düşürür. Bunun sonucunda sinterleme kabiliyeti artmış olur. (Upadhyaya G.S.,2000)

β -SiC'un sinterlenmesinde bor ve karbon olumlu etki gösterir. Yüksek değerdeki tane sınırı enerjisi – yüzey bölgesi enerjisi oranı (γ tane sınırı / γ yüzey) yoğunluk artışını engeller. Bor ve karbon ilaveleri sonucunda, silisyum karbürün yüzeyindeki oksit tabaka karbon tarafından yüzeyden sıyrılır. Bu şekilde yüzey enerjisi artar. Tane sınırlarına borun çökmesiyle tane sınırlarındaki enerji azalır. Bu şekilde düşük değerde γ tane sınırı / γ yüzey oranı elde edilmiş olur. Bunun dışında karbon ilavesinin SiC kristallerindeki tane büyümesini engelleyici bir etkisi de vardır.

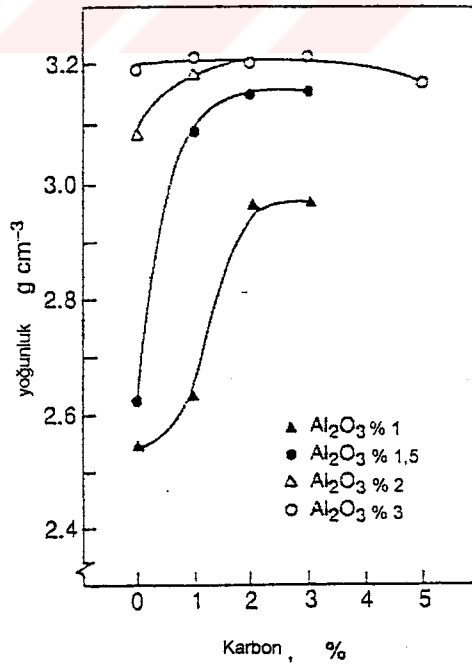
Karbon ya da bor sinterleme mekanizmasında tek başlarına etkili değildirler. β -SiC sinterlemesinde bor ile karbon ve alüminyum ile karbon ilavelerinin etkileri araştırılmıştır. Yapılan araştırma sonucunda ağırlıkça % 3 bor ve % 2 karbon ilavesi yoğunluğu arttırmıştır. Fakat ağırlıkça % 1 alüminyum ve % 1,5 karbon ilavesi kübik silisyum karbür tozlarının yoğunluğunu arttırmaya yetmemiştir. Bunun sebebi alüminyumun SiC içinde çözünürlüğünün bora göre daha fazla oluşudur. Bu sebeple bor – karbon sistemine göre daha fazla alüminyum – karbon ilavesine ihtiyaç duyulur. Alüminyum – karbon katkısının bor – karbon katkısına göre en önemli avantajı daha az tane büyümesine sebep olmasıdır.

Katkı maddelerinin dışında sinterlenebilir silisyum tozlarındaki oksijen miktarı da yoğunluk artışını etkiler. Düşük oksijen içeriğinin yoğunluk artışına olumlu etkisi vardır. Standart sinterlenmiş toz ile sıcak işlem görmüş ağırlıkça % 0,64 oksijen içeren toz arasında % 9 sinter yoğunluk farkı tespit edilmiştir. İlave edilen katkı maddeleriyle ve 0,05 μ m'den küçük ultra saf başlangıç tozlarıyla 2050° C'de basınçsız sinterleme sonucunda, % 95 ve daha üstünde bir yoğunluk elde edilebilir.

Silisyum karbür tozlarının sinterlenmesinde sinterleme atmosferinin kontrolü ve sıcaklık kontrolü önemlidir. Bor katkılı tozlarda en iyi sonuç inert gaz atmosferinde alınır. Sistemdeki silisyum oksijen buharı ve CO₂ sinterlemeyi olumsuz etkiler. Bu gazlar bor kaybına sebep olur ve bunun sonucunda yoğunlukta düşme görülür. Silisyum buharı sinterlemedeki verimi düşürür. Hızlı sıcaklık artışı tercih edilmez, katkı maddeleriyle beraber yavaş bir ısıtma sinterlemede en iyi sonucu verir. (Upadhyaya G.S.,2000)

b) Sıcak Presleme ile Sinterleme

Silisyum karbürün sıcak presleme tekniği yoğun sinterlenmiş ürünler elde edebilmek için geliştirilmiştir. Geleneksel sıcak presleme ile elde edilen saf silisyum karbür tozları sadece yaklaşık % 84'lük teorik yoğunluğa sahiptirler. Bazı katkı maddelerinin ilavesiyle bu yoğunluk % 98'e kadar ulaşmaktadır. Diğer bir yoğunluk artırma metodu da çok yüksek basınçta (~50 kbar) sıcak preslemedir. (ultra yüksek basınçta sıcak presleme) 1500° C'de 30 kbar'lık basınç altında yüksek yoğunluk (~%98) hem α -SiC'de hem de β -SiC'de elde edilebilmektedir. Yüksek basınçla sinterleme saf, iyi taneli ve yoğun mikroyapılı SiC üretimi için gerekli bir metoddur. Yüksek basınçta, katkısız, β -SiC sinterlenmesinde yoğunluk değişimi sinterleme sıcaklığına, tane morfolojisine ve difüzyon sabitlerinin büyüklüklerine bağlıdır. Bor sinterlemeye yardımcı olan önemli bir katkıdır. Mikronaltı silisyum karbür tozuna % 1 bor ilavesi ve 1950° C'de 70MPa basınçta yapılan sinterleme sonucunda %99 teorik yoğunlukta SiC elde edilebilir. Etkili bir yoğunluk için, katı faz difüzyonu ana mekanizmadır. %2 Al_2O_3 ilavesinin yanında karbon ilavesi, yoğunluk artışı için önemlidir. Fakat şekil 2.10 da görüldüğü gibi % 3'lük Al_2O_3 ilavesi ile yoğunluk artışı, karbon içeriği önemsenmeden, elde edilebilmektedir. (Upadhyaya G.S.,2000)



Şekil 2.10 Silisyum karbürün yoğunluk artışında alümina ve karbonun etkileri (Upadhyaya G.S.,2000)

BaO-C ilavesi, sıcak preslemeyle SiC tozlarında yoğunluğu artırır. SiC'deki ufak çözünebilirlik sınırları, malzemeye yüksek termal iletkenlik özelliğini kazandırır. AlN ilavesi ile SiC fazlarının sıcak preslenmesi başarı ile gerçekleşmiştir. Fakat bu AlN ilavesi ile yapılan sıcak presleme yönteminin mekanizması araştırmacılar tarafından tam olarak anlaşılamamıştır. Yoğun SiC seramik malzemeler sıcak presleme yöntemiyle Si-Al-C ve Si-Ti-C bileşikleri ile elde edilmektedir. Tek tek Si, C ve Al ilaveleri sinterlenmiş malzemelerde sertlik düşüşüne sebep olmaktadır. SiC'e Al_4SiC_4 ya da Ti_3SiC_2 gibi kompleks karbür ilavesi de yoğunluğun artmasına yardımcı olmaktadır. (Upadhyaya G.S.,2000)

2.6.6.2 Silisyum Karbürün Sıvı Faz Sinterlemesi

Sıvı faz sinterlemesinin avantajı geleneksel sinterleme yöntemiyle elde edilemeyen yüksek yoğunlukları (%95 üstü teorik yoğunluk) $2000^{\circ}C$ 'den düşük sıcaklıklarda elde edilebilmektedir. Diğer bir avantajı da yüksek oksijen içerikli SiC tozlarında yoğunluğu artırabilmesidir. Ayrıca düşük sinterlenme sıcaklıkları ve kısa sinterlenme süreleri malzemenin mekanik özelliklerini arttırmaktadır

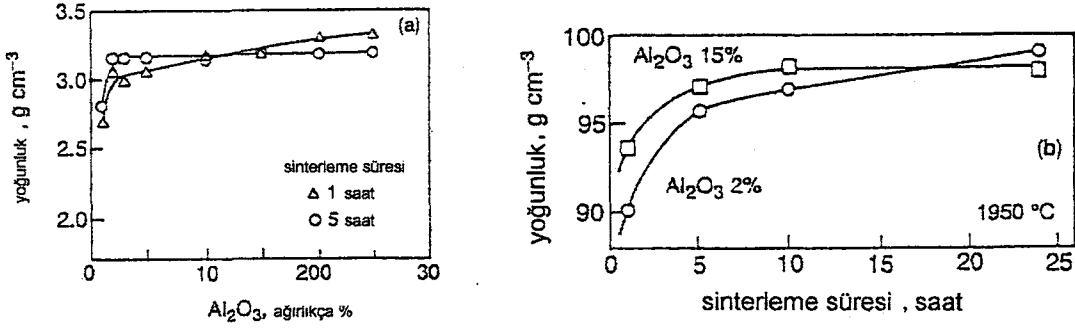
a) Silisyum Karbür Oksit İlavelerin Etkisi

Y_2O_3 katkısı tek başına yoğunluğu arttıramaz. Al_2O_3 ilavesi sinterlemeyi olumlu etkilese de, her iki katkının belli oranlarda ilave edilmesi yoğunluğu artırır. β -SiC tozunun sinterlenmesinde Y_2O_3 - Al_2O_3 katkılarının oranları 3:5 şeklinde olmalıdır. SiC'de yoğunluk artışı ,Al ve Si'un sıvı fazları ile gerçekleşir. Alüminyum ve silisyumun sıvı fazları, $Al_2Y_4O_9$ 'un $2000^{\circ}C$ 'nin üstünde parçalanmasıyla ve SiC ile kademeli reaksiyonu sonucunda elde edilirler. Oluşan bu sıvı fazlar SiC'de yoğunluğun artmasını sağlar. (Upadhyaya G.S.,2000)

$1950^{\circ} - 2150^{\circ}C$ sıcaklık bölgesinde SiC- Al_2O_3 sistemi sıvı faz oluşturur. Serbest karbon ile, daha düşük sıcaklık aralığında ötektik eriyik oluşur. Bu sıvılar SiC'ün yoğunluğunu artırır. Böylece alümina ile birlikte bir miktar karbon ilavesi sinterleme açısından faydalı olmaktadır.

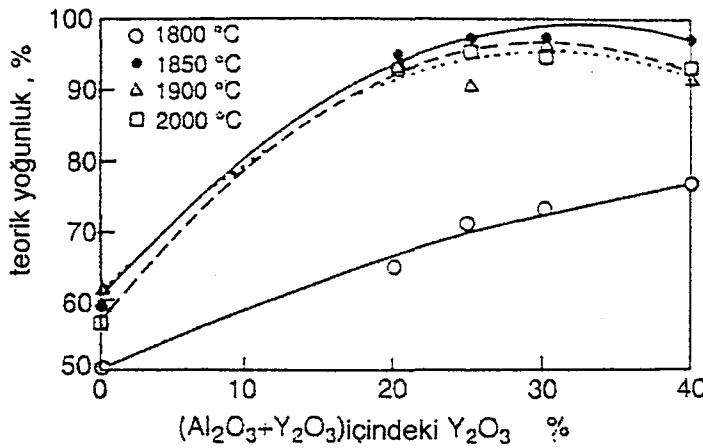
Basıncsız sinterleme ile mikronaltı SiC tozlarında % 97'nin üzerinde teorik bir yoğunluk elde

etmek için en az ağırlıkça % 2 Al_2O_3 ilave etmek gerekir. Yoğunluk artışı sıvı faz mekanizmasıyla ilerler. Yoğunluk artışı sırasında SiC 'de β 'dan α 'ya faz dönüşümü ve sıvı fazda azalma gerçekleşir. Yüksek alümina içerikli silisyum karbürde (% 15) 10 saatlik sinterleme süresinden sonra yoğunluk artışı olmaz. Daha düşük alümina içeriğinde belirgin bir yoğunluk artışı Şekil 2.11 de görülür. (Upadhyaya G.S.,2000)



Şekil 2.11 (a)Alümina katkısı ile ve 2000°C de 1 ve 5 saat süreyle sinterlenmiş silisyum karbürdeki yoğunluk değişimi (b) 1950°C de,%2 ve %15 alümina ilavesiyle sinterleme süresinin yoğunluk değişimine etkisi(Upadhyaya G.S.,2000)

Silisyum karbürde ilave edilen ağırlıkça % 7,5'lik Y_2O_3 - Al_2O_3 bileşimi ötektik oluşturur ve silisyum karbürde yoğunluğun artması sıvı faz mekanizmasıyla gerçekleşir. Buna paralel olarak diğer birçok toprak metal oksitleri Al_2O_3 ya da bor bileşikleriyle beraber kullanarak yüksek yoğunluk elde edilebilir. 1700°-1800° C gibi düşük bir sıcaklıkta SiC 'ün sinterlenmesi, Al_2O_3 - Y_2O_3 sistemine az miktarda SiO_2 ilavesi ile gerçekleşmiştir (Şekil 2.12). Böylece az miktardaki oksijen sıvı faz oluşum sıcaklığını düşürmüştür.



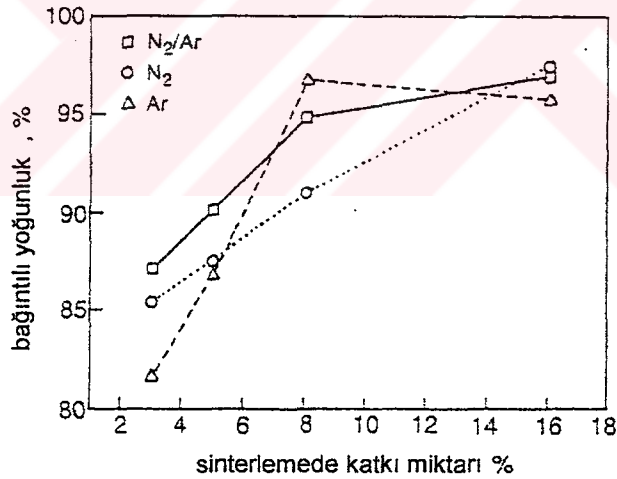
Şekil 2.12 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ içindeki Y_2O_3 ilavesinin teorik yoğunluğa etkisi(Upadhyaya G.S.,2000)

Sıcak presleme işlemine yardımcı olarak Al_2O_3 kullanılmışsa, SiC tozlarında yoğunluk artışı sıvı faz mekanizmasıyla gerçekleşir. Yoğunluk artışı sırasında, sıvı faz bileşimi kararsızdır. SiO_2 ve diğer empüritelerin bulunması sebebiyle saf olmayan kararsız alümina silikat fazı oluşur. Tam yoğunlukta malzeme elde etmek için saf alüminanın erime sıcaklığının altında yani $1800^\circ C$ altında sinterleme yapılmalıdır. İlk basınç uygulaması sırasında mekanizma hızlı bir düzen içine girer. Yoğunluk artışı çözelti çökmesi mekanizmasıyla gerçekleşir.

β -SiC'e Al_2O_3 - Y_2O_3 -CaO ilavesi $1750^\circ C$ 'de tam yoğunluk sağlamaktadır. (Upadhyaya G.S.,2000)

b)Silisyum Karbür Nitrürlerin ve Diğer Katkılarının Etkisi

Sıvı faz sinterlemesine yardımcı olarak β -SiC'e yoğunluğu arttırmak için AlN ilave edilir. Nitrür fazının ya da azot atmosferinin yoğunlaştırmaya ve tane büyümesine etkileri vardır .



Şekil 2.13 Azot ,argon ve azot/argon atmosferlerinde $2050^\circ C$ de 1 saat sinterlenmiş silisyum karbürdeki katkı miktarının bağıntılı yoğunluğa etkisi(Upadhyaya G.S.,2000)

AlN ilavesi Y_2O_3 ve/veya Al_2O_3 sıvılarının faydalı etkilerini artırır. Nitrür ilavelerinden başka B_4C .. Al_4C_3 'de silisyum karbürün sinterlenmesinde yardımcı olurlar. β -SiC tozlarının Al, B ve C ilavesi ile sinterlenmesinde yapılan inceleme sonucunda oluşan ikinci faz ($Al_8B_4C_7$) sıcak presleme sırasında $1600^\circ -1800^\circ C$ arasında ve 20-60 Mpa basınç altında oluşmuştur. Bu bileşik ile oluşan sıvı faz yoğunluğu artırır.

Alüminyum ve karbon ilavesi ile yapılan sıvı faz sinterlemesinin SiC'de yoğunluk artışına etkisi incelenmiştir. SiC'ün alüminyum ve bor eşliğinde sinterlenmesinde oluşan sıvı 1780° C'de ya da 1860° C'de $\text{SiC}-\text{Al}_4\text{C}_3-\text{B}_4\text{C}$ sisteminden meydana gelir. Bu sistemden oluşan sıvı yoğunluğu arttırır.(Upadhyaya G.S.,2000)

2.6.7 Silisyum Karbür Seramiklerin Kullanım Alanları

Silisyum karbür üstün ısı direnci sayesinde çeşitli tipte yüksek sıcaklık fırın parçaları olarak kullanılmaktadır. Örnek olarak ısıtıcı elemanlar ve refrakter tuğlalar sayılabilir. Bu tip uygulamalarda SiC'ün yüksek yoğunlukta, sinterlenmiş malzemelerden olması şart değildir. SiC'ün yüksek yoğunlukta yapısal malzeme olarak geliştirilmesi ile , gaz türbin motor parçalarında kullanılmasına başlanmıştır. SiC'ün yapısal malzeme olarak kullanımı çeşitlidir. Aşındırıcı ve korozyon direnç malzemesi, ve ısı direnç malzemesi kullanım alanlarından bazılarıdır. Çizelge 2.4 de kullanım alanları detaylı bir şekilde verilmiştir. (Yamada K.,1991)

2.6.7.1 Silisyum Karbürün Refrakter Fırın Malzemelerinde Kullanılması

Seramik sanayinde ,pişirme sürecinde ince seramikleri korumak ve destek vermek için, özel refrakter malzemelere gereksinim duyulmaktadır.Bunlar kasetler veya fırın malzemeleridir.Kasetler yuvarlak,oval veya dikdörtgen şeklinde olabilirler.Fırın arabası üzerine konulan bu kasetlerin içine ince seramik ya da porselen tabaklar konulmakta ve kasetler üstüste dizilerek fırında pişirilmektedir.Bu şekilde tabaklar yüksek ısıdan korunduğu gibi alevlerden,küllerden ve sülfürlü gazlardan korunmuş olurlar.(Sümer G.,1992)

Porselen fabrikalarındaki tünel fırınlarda kullanılan SiC kasetlerinin ömrü yaklaşık 1 yıldır.100-200 defa kullanımdan sonra bu kasetler kullanım dışı kalmaktadır.(Emrulloğlu S.B.,2005)

Refrakter fırın malzemelerinin çoğu kordierit,mullit ve silisyum karbür malzemeden yapılmaktadır.Refrakter fırın malzemelerinde istenen özellikler ; refrakterlik,ısısal şok dayanım,sıcak yükte dayanım,uzun servis ömrü ve ufalanmama olmaktadır.Refrakter sahasındaki gelişmelere paralel olarak, refrakter mühendisleri fırın malzemelerinde de gelişme yapmak zorundadırlar.Bugün modern fırın araba tasarımında istenen gereksinimler şunlardır;düşük termal yoğunluk,düşük ısı transferi basit-hafif konstrüksiyon ,tasarım

esnekliği,yüksek denge,yeterli esneklik,düşük maliyet ve yeterli izolasyon olmaktadır.(Sümer G.,2005)

Kasetli fırın arabasında fırın malzemeleri ağırlığının mamül ağırlığına oranı 5:1 iken kasetli pişen arabalarda bu oran 2:1 olmaktadır.Fırın malzemelerinde yüksek sıcaklık malzemeleri,örneğin silisyum karbür kullanıldığında malzemenin mukavemeti ve sıcaklığa dayanımı artmaktadır.Fırın malzemelerinde işletme gelişmesi şu koşullarla artırılabilir:Fırınlarda kullanılan fırın malzemelerinin kullanma ömrü ile koşullarının devamlı izlenmesi,Mekanik kırılmaları asgariye indirerek,Parçaların ekonomik olarak üretimi için gerekli standardizasyonu sağlayarak.(Sümer G.,1992)

Karo seramik fabrikalarında, fırınlarda kordierit fırın malzemeleri kullanılmaktadır. Silisyum karbür fırın malzemeleri ise sofr a eşyası ve izolatör fabrikalarında kullanılmaktadır.(Sümer G., 2005)

Seramik fırınlarında kullanılan silisyum karbür fırın malzemeleri, ortaya çıkmalarından itibaren gelişme süreci göstermişlerdir. İlk örnekleri olan ve yaygın kullanım ortamı bulamayan kil bağılı türünü göz ardı edersek, bunların, Rekristalize, Nitrür Bağılı ve Reaksiyon Bağılı (Si infiltrli) olmak üzere üç nesil halinde gelişme gösterdikleri görölmektedir.

a- Kil veya Silikat Bağılı Silisyum Karbür:

Bağlayıcı olarak kullanılan kil, pişme sırasında sıvı fazı meydana getirmektedir. Düşük viskoziteli fazın yüksek sıcaklıkta mukavemeti olumsuz etkilemesi nedeniyle bu tür malzemenin uygulaması kısıtlı kalmıştır. Alumina-silikat ($Al_2O_3-SiO_2$) esaslı mullit fazını bağlayıcı olarak içeren malzemenin sıvı faz miktarı,kil bağılıya kıyasla daha düşük ve viskozitesi daha yüksek olduğundan mekanik mukavemet biraz daha yükselmektedir. Ancak, yine de yeterli servis ömrü sağlamaktan uzak kalmıştır.

b-Rekristalize Silisyum Karbür (RSiC):

Rekristalize SiC üretiminde, iri ve çok ince fraksiyonlardan meydana gelen hammadde karışımı kullanılır. Pişirme işlemi sırasında çok ince fraksiyon buharlaşarak iri tanelerin köşelerinde yeniden kristallenir (rekristalizasyon) ve taneler arası bağlayıcı faz oluşur.Pişirme sırasında gerçek anlamda bir sinterlenme ve yapıda pekişme meydana gelmediği için şekillendirme prosesinde yüksek yoğunluk sağlanmaya çalışılır. Üründe porozite oranı yaklaşık % 15-18 gibi yüksek seviyede olduğundan mekanik mukavemet ve oksitlenmeye karşı direnç özellikleri günümüzün standartlarını karşılamaktan uzak kalmıştır.

c-Nitrür bağılı Silisyum Karbür (NSiC):

Nitrür bağılı silisyum karbür, serbest silisyum ilave edilen bir SiC bünyenin, azot ortamında pişirilmesi sırasında silisyum nitrür (Si_3N_4) bağ oluşumu sonucunda üretilir. Silisyumun azot gazı ile reaksiyona girmesi sonucu meydana gelen silisyum nitrür, hacimsel genleşme meydana getirerek, orijinal porozitenin daralmasını sağlar. Silisyum nitrür bağlayıcı fazı mikroporöz bir yapıya sahip olup, malzemede ayrıca camı bir bağlayıcı faz bulunmaz. Sinterleme sırasında porozite tamamen kapanmadığı için şekillendirme işleminden sonraki yoğunluk ve porozite seviyeleri önem kazanır. Şekillendirme, rekristalize SiC'da olduğu gibi genellikle slip döküm yöntemiyle yapılır. Pişme sonrası üründe %10 - 11 seviyesinde bir porozite seviyesi bünyede kalır.

d- Reaksiyon Bağılı Silisyum Karbür (RBSiC):

Reaksiyon bağılı (veya silisyum infiltreli) SiC, açık porları silisyum infiltrasyonu ile kapatılmış silisyum karbür bünye yapısına sahiptir. Pişirme işlemi sırasında silisyum ergiyerek ve karbon fazı ile reaksiyona girerek SiC partiküllerle reaksiyon bağ yapısı oluşturur ve partiküller arasındaki tüm porlara infiltrasyon sağlar. Böylece meydana gelen hacimsel artış porozitenin kapanmasını sağlarken, arta kalan porlar da silisyum tarafından dolar. RBSiC fırın malzemelerinin şekillendirilmesinde ekstrüzyon veya slip döküm yöntemleri kullanılabilir. Her iki yöntem ile de hassas boyut toleranslarının elde edilmesi sağlanır. Silisyum karbür fırın malzemelerinin servis ömrünü belirleyen etkenlerin başında oksitlenme gelir. Por yapısının içerisinde oksijen ile reaksiyon sonucu, zamanla silisyum karbür, silisyum oksite dönüşmeye başlar. SiO_2 fazı oluşumu ile hacimsel genleşmenin de meydana gelmesi sonucu, SiC bünyede tahribat zaman içerisinde gelişir. Porozitesiz yapısı sayesinde oksijen iyonlarının difüzyonu engellendiği için, RBSiC malzemelerin oksitlenmeye karşı dirençleri çok yüksektir. Ayrıca, yüksek sıcaklıkta eğilmeye karşı da üstün mukavemet özelliğine sahiptir. (Özgen S., 1999)

Çizelge 2.4 Silisyum Karbür Malzemelerin Kullanım Alanları (Yamada K.,1991)

	Uygulama		Uygulama Koşulları
	Günümüzde	Gelecekte	
Aşınmaya ve korozyona dirençli parçalar	-Mekanik sızdırmaz tıkaçlar -Pompa parçaları ve rulmanlar -Nozullar -İç kılıflar -Valfler		Asit,alkali,çamur aşınması
	-Rulmanlar		Aşınma, ağır yükler
	-Aşındırıcı ekipmanlar		Aşınma, şok
	-Kağıt üretim ekipmanları		Kağıt çamuru, alkali, aşınma
Isıya dirençli parçalar	-Isı değiştiricileri -Fanlar -Isıtıcı elemanlar		Yüksek sıcaklıkta oksidasyon
	-Yarı iletken jigler -Yüksek sıcaklık test jigleri		Yüksek sıcaklık
Motor parçaları		Gaz türbinleri Turbo motorları	Yüksek basınç, yüksek yük
Diğer	-Çelik rafinasyonu ve üretimine yönelik parçalar -Demir dışı metallerin rafinasyonu amaçlı parçalar		Yüksek ısı, korozyon
	Katalizör taşıyıcılar	Yalıtım, elektrod duvarları	Yüksek ısı, korozyon
		Füzyon reaktörleri (soğutucu duvarlar)	Yüksek ısı, radyasyon

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Hammaddeler ve Özellikleri

3.1.1 Silisyum Karbür

Bu çalışmada Akyol Taş firmasından temin edilen farklı üç tane boyutundaki SiC tozlarının karışımı ile hammadde hazırlanmıştır. Kullanılan SiC tozları siyah renktedirler. Çizelge 3.1 de SiC'ün tane boyutu ve karışım oranları ve çizelge 3.2 de SiC'ün kimyasal özellikleri verilmiştir.

Çizelge 3.1 Kullanılan SiC'ün tane boyutları ve karışımdaki ağırlıkça % oranları

SiC Toz Boyutu (µm)	266	66	16
Ağırlıkça (%)	30	40	30

Çizelge 3.2 Kullanılan SiC tozlarının kimyasal özellikleri (Akyol Taş Firma Kataloğu, 2004)

Kimyasal Bileşim(%)	
SiC	99,50
Serbest Karbon	0,15
Si	0,03
SiO ₂	0,20
Fe ₂ O ₃	0,02

3.1.2 Etil Silikat ve Bağlayıcı Olarak Hazırlanmasında Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışmada etil silikat “40” ($C_8H_{20}O_4Si$), Etil alkol (C_4H_5OH) , katalizör olarak HCl ve jelleştirici olarak doymuş amonyum asetat (CH_3COONH_4) çözeltisi ($pH = 7,8$) kullanılarak etil silikat bağlayıcı hazırlanmıştır. Bağlayıcı 1N HCl çözeltisinden hacimce %15,3 , etil alkolden hacimce %49 ve etil silikattan hacimce % 35,7 oranlarında karıştırılarak hazırlanmıştır. Hidrolize edilmiş (sulu ayrıştırılmış) etil silikatlı bağlayıcının $pH = 0,4$ (20 °C) olarak tespit edilmiştir.

3.1.3 Kolloidal Silikanın Özellikleri

Kullanılan kolloidal silikanın özellikleri çizelge 3.3 te verilmiştir.

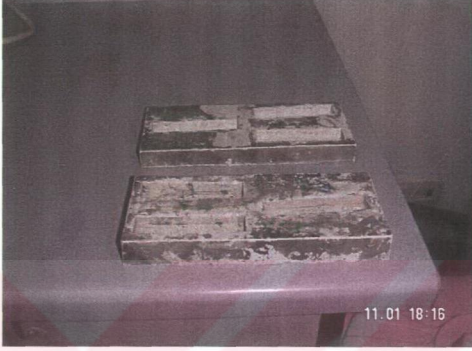
Çizelge 3.3 Kullanılan kolloidal silikanın özellikleri (Doğa Madencilik, 2001)

Spesifik Yüzey Alanı	215 – 305 m ² / gr
Na ₂ O	% 0.27 – 0.37
Viskozite (20°C)	Mpas 12 max
pH (20°C)	9.8 – 10.4
Yoğunluk (20°C)	1,200 – 1,210 gr/cm ³

3.2 Kullanılan Alet ve Cihazlar

Silisyum karbür toz malzeme hazırlanmasında ± 1 gr hassasiyetli Cas marka terazi kullanılmıştır.16, 66 ve 266 mikron tane boyutundaki SiC tozlar alümina bilyalı değirmende karıştırılmıştır.Hazırlanan bağlayıcı ile karıştırılarak kalıplara dökülecek silisyum karbür tozlarının tartımları ise $\pm 0,01$ g. hassasiyetli Sartorius marka dijital göstergeli terazi ile yapılmıştır. Çözeltilerin karıştırılmasında ARE marka manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Hazırlanan katı malzeme ve bağlayıcı karışımı mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Kullanılan kalıplar 8x2x1 cm boyutlarında silikon kalıplardır. Numunelerin kurutma işlemleri

Memmert marka etüvde gerçekleştirilmiştir. Sinterleme işlemi için elektrik dirençli maksimum 1200°C ye çıkabilen fırın ve MoSi_2 direnç malzemeli ,maksimum 1700° C de çalışabilen, fırınlar kullanılmıştır.



Şekil 3.1 Deneylerde kullanılan , sıcaklığa dayanıklı polimer malzemeden yapılmış kalıplar



Şekil 3.2 Kurutma işlemlerinde kullanılan etüv



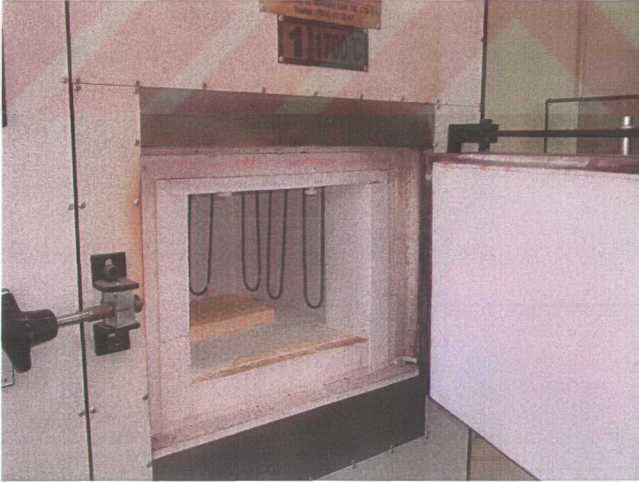
Şekil 3.3 Silisyum karbür tozlarının hazırlandığı alümina bilyalı değirmen.



Şekil 3.4 Silisyum karbür tozları ile bağlayıcının karıştırıldığı mekanik karıştırıcı



Şekil 3.5 Maksimum 1200 °C de çalışabilen sinterleme fırını



Şekil 3.6 Maksimum 1700 °C de çalışabilen sinterleme fırını

3.3 Deneylerin Yapılışı

Ağırlıkça %30 oranında 266 mikron tane boyutunda ,%40 oranında 66 mikron tane boyutunda ve %30 oranında 16 mikron tane boyutunda silisyum karbür tozları 12 saat süre ile alümina bilyalı değirmende kuru olarak karıştırılmıştır. Etil silikat bağlayıcı hazırlamak için hacimce %49 oranında etil alkol, %35,7 oranında etil silikat ve %15,3 oranında da HCl çözeltileri kullanılmıştır. Öncelikle etil alkol ile etil silikat, 10 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ve hidroliz işlemini hızlandırmak için karışıma 1N HCl ilave edilerek 20 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırma işlemi devam etmiştir. Elde edilen etil silikat bağlayıcı çözeltisinin jelleşme süresini kısaltmak için amin ilavesi olarak pH=7,8 olan doymuş amonyum asetat çözeltisi kullanılmıştır. Etil silikat bağlayıcıya doymuş amonyum asetat çözeltisi eklenerek en uygun jelleşme süresi tespit edilmiştir. Jelleşme süresinin hidrolize etil silikat çözeltisinin sıcaklığına bağlı olarak değiştiği tespit edilmiştir.Çözeltinin sıcaklığına bağlı olarak tespit edilen jelleşme süreleri çizelge 3.4 de verilmiştir.

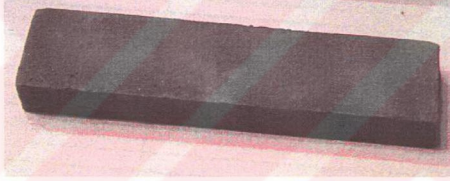
Çizelge 3.4 Farklı çözelti sıcaklıklarında etil silikat bağlayıcının jelleşme süresi ve doymuş amonyum asetat ilavesinin etkisi

Sıcaklık C°	Etil Silikat Bağlayıcı (%)	Doymu Amonyum Asetat (%)	Jelleşme Süresi
10	100	20,00	20 dakika
20	100	7,15	30 saniye
25	100	1,43	20 saniye
30	100	0,57	20 saniye

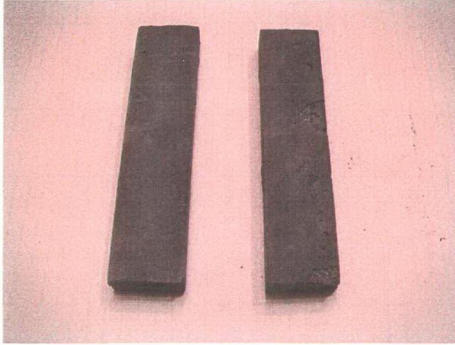
Çizelge 3.4'den de görülebileceği gibi jelleşme süresi, hidrolize edilmiş etil silikat çözeltisinin sıcaklığı ile doğrudan ilgilidir.Çözelti sıcaklığı arttıkça jelleşme süresi azalmaktadır. Jelleşme süresinin tespitinden sonra hazırlanan SiC toz karışımı ile etil silikat bağlayıcı ve uygun miktarda doymuş amonyum asetat çözeltisi mekanik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Elde edilen karışım , sıcaklığa dayanıklı polimer malzemeden yapılmış kalıba döküldükten sonra , kalıba titreşim uygulanarak kalıbın tamamen doldurulması sağlanmıştır.Karışım kalıba döküldükten sonra jelleşmenin çabuk bir şekilde gerçekleşmesi tercih edilir.Jelleşme süresinin uzaması sonucunda iri taneler dibe,ufak taneler yukarı doğru çıkar ve homojen bir karışım elde edilemez. Numune yeterli mukavemete ulaştıktan sonra kalıplardan çıkartılıp kontrollü olarak

kurutulmuştur. Her bir numune için tespit edilen en uygun karışım :Ağırlıkça %26 etil silikat bağlayıcı ve çözeltinin sıcaklığına göre miktarı tespit edilmiş olan doymuş amonyum asetat çözeltisi.Yapılan deneylerde numuneler kalıplardan bir gün sonra çıkartılmıştır. Alkolün önemli bir kısmının yapıdan uçması için numuneler beş altı gün kadar hiçbir işlem görmeden poşetlerde muhafaza edilmiştir. Fakat üçüncü günden itibaren alkolün poşet içinden uzaklaşması için poşete toplu iğnelerle ufak delikler açılmış ve alkol dışarı atılmıştır.

Kolloidal silika bağlı numunelerin hazırlanması için özellikleri çizelge 3.3'de verilmiş olan kolloidal silika bağlayıcıdan ağırlıkça %26 ve %18 olacak şekilde alınan bağlayıcı SiC toz malzeme ile karıştırılmıştır. Elde edilen plakalar kalıplardan bir gün sonra çıkartılmıştır. Daha sonra numuneler etüvde 100°C sıcaklıkta 6 saat kurutulmuştur.Etil silikat bağlı ve kolloidal silika bağlı olarak üretilen ve kurutulmuş numuneler 1100°C ,1400°C,1500°C ve 1600°C de 2 saat süre ile sinterlenmiştir. Elde edilen numuneler şekil 3.7 ve 3.8 de gösterilmiştir.



Şekil 3.7 1600°C'de 2 saat süreyle sinterlenen etil silikat bağlı SiC numune



Şekil 3.8 1600°C'de 2 saat süreyle sinterlenen kolloidal silika bağlı SiC numuneler

Farklı sıcaklıklarda sinterlenen etil silikat ve kolloidal silika bağılı numunelerde üç nokta eğme dayanımı, sinterlemede boyut değişimi, yoğunluk ve görünür gözeneklilik ölçümleri yapılarak elde edilen değerler karşılaştırılmıştır.



4. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEME

4.1 Üç Noktada Eğme Dayanımı Ölçümleri

Üç noktada eğme deneyleri ASTM C 674-81 standardına göre yapılmıştır. İki destek arası mesafe 60 mm olarak alınmıştır. Numunelerin yüzeyleri zımparalanarak hata kaynağı olabilecek pürüzler giderilmiştir. Numunelere üç noktada kırılma testi uygulandıktan sonra aşağıdaki formülден malzemenin dayanımı hesaplanmıştır. Deneylerde her örnek grubu için 5 numune kullanılmış ve değerlerin ortalaması alınmıştır.

$$\delta = \frac{3PL}{2bd^2}$$

P=Numunenin kırıldığı yük(kg)

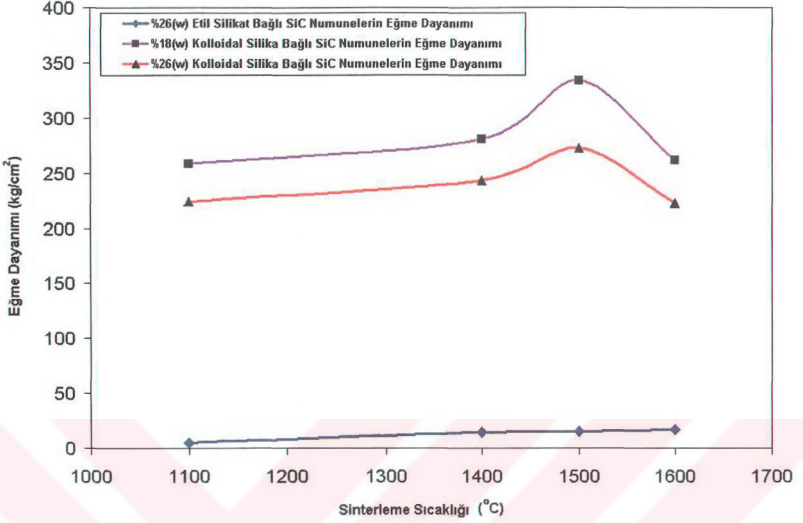
L=İki destek arası mesafe(60 mm)

b=Numunenin genişliği(mm)

d=Numunenin kalınlığı(mm)

Çizelge 4.1 Farklı sinterleme sıcaklığında 2 saat sinterleme sonucunda elde edilen etil silikat bağlı ve koloidal silika bağlı numunelerin üç nokta eğme dayanımı sonuçları

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	%26(w) Etil Silikat Bağlı SiC Numunelerin Eğme Dayanımı (kg/cm ²)	%18(w) Koloidal Silika Bağlı SiC Numunelerin Eğme Dayanımı (kg/cm ²)	%26(w) Koloidal Silika Bağlı SiC Numunelerin Eğme Dayanımı (kg/cm ²)
1100	5.1	258.11	224.05
1400	14.22	280.86	243.3
1500	15.12	334.35	272.54
1600	17.03	261.63	222.51



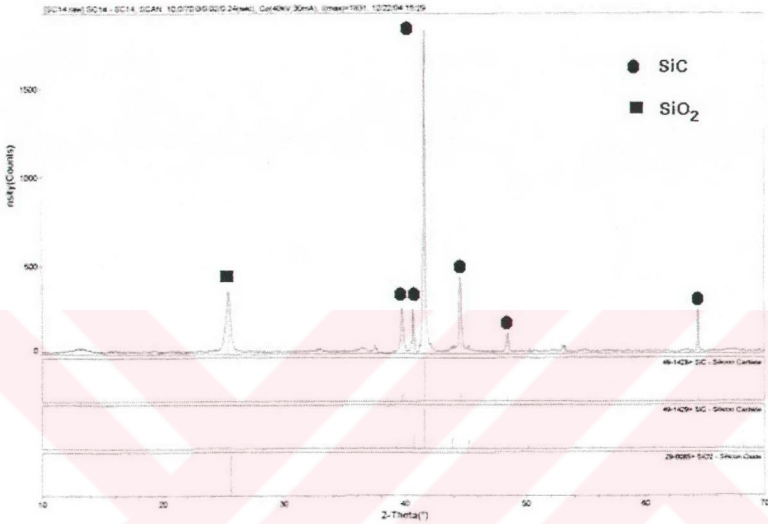
Şekil 4.1 Sinterleme sıcaklığı – eğme dayanımı ilişkisi

Şekil 4.1 den de görülebileceği gibi artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak , numunelerde artan eğme dayanımı sonuçları saptanmıştır. 1600°C de eğme dayanımında görülen düşüş değerinin nedeni tam olarak anlaşılamamakla birlikte sinterleme işleminin inert ortamda yapılamamasından kaynaklanan SiC'ün oksitlenmesinden olabileceği düşünülmüştür. Çizelge 4.1'den de görülebileceği gibi etil silikat bağlı numunelerde eğme dayanımları kolloidal silika bağlı numunelere göre oldukça düşüktür. Bu durum etil silikatın polikondansasyonu sırasında açığa çıkan su ve etil alkolün ortamı terkederken makro çatlak oluşturma eğiliminden kaynaklanan çatlakların numunelerde olmasından kaynaklı eğme dayanımı düşüşü olduğu tahmin edilmektedir. En yüksek dayanım %18(w) kolloidal silika bağlayıcılı numunelerde elde edilmiştir. Elde edilen bu değerler SiC'li fırın kasetleri için gerekli olan ve Güner Sümer'in refrakter fırın malzemeleri araştırma çalışmasında belirtilen değerlere (235-260-303-335 kg/cm²) uygundur.

4.2 X-ışınları Analizi ile Oluşan Fazların Saptanması

Sinterlenen numunelerde X ışınları analizi yapıldığında , şekil 4.2 den de görülebileceği gibi yapıda var olan SiC ün yanısıra, gerek etil silikattan, gerekse sinterleme sırasında SiC ün

oksitlenmesinden oluşan silisyum oksit (SiO_2) fazının da oluştuğu saptanmıştır.



Şekil 4.2 1600°C de 2 saat sinterlenmiş numunenin X-ışınları analizi

4.3 Sinterleme Küçülmesi , Yoğunluk ve Görünür Gözeneklilik Ölçümleri

Sinterleme sonrasında sinterleme küçülmesi (%L) bulmak için numunenin sinterlenmemiş boyu (L_0) ve sinterlenmiş boyu (L) ölçülerek aşağıdaki formüle göre hesaplamalar yapılmıştır.

$$\%L_s = \frac{L_0 - L}{L_0} \times 100$$

Yoğunluklar ASTM C20-80a ya göre su içinde kaynatma ve tartım alma yöntemleriyle bulunmuştur.

Görünür gözeneklilik tayini refrakter malzemelere uygulanan ASTM C20-80a standardına göre yapılmıştır. Bu yöntemde 110°C da kurutulmuş numunelerin tartımı alınır(D). Numuneler saf suda asılı halde 2 saat kaynatılır ve 12 saat suda bekletilir. Numunelerin tamamı su ile örtülü olacak şekilde durmalıdır. Su içinde asılı durumda tartımlar alınır(S). Sudan çıkarıldıktan sonra nemli bir bezle hafifçe suları alınır. Gözeneklerdeki suyu emecek kadar kurulumaya yapmamaya özen gösterilmelidir. Suyula doymuş haldeki tartımlar alınır(W).

$$\text{Numunelerin Hacmi} = W - S$$

$$\text{Görünür Gözeneklerin Hacmi} = W - S$$

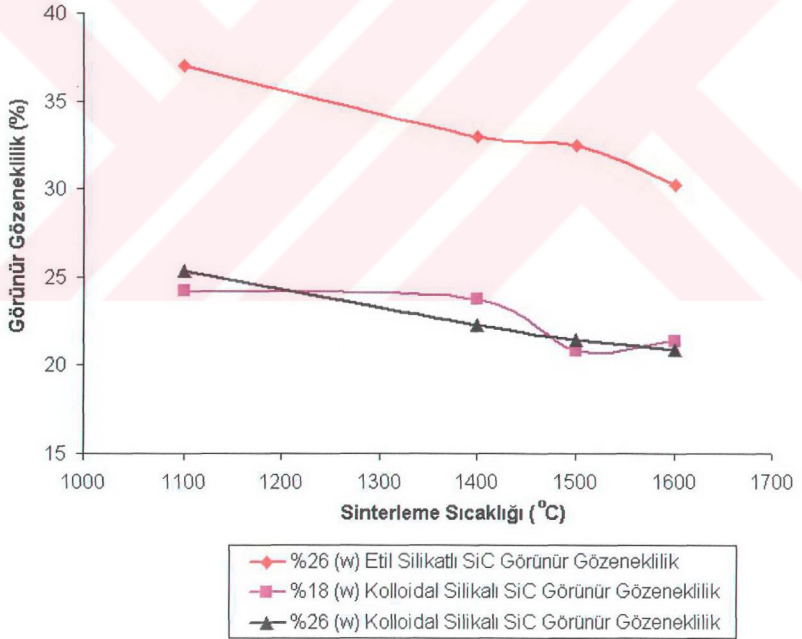
Buna göre görünür gözeneklerin yüzdesi (%P) ve yoğunluk (B) aşağıdaki formülden hesaplanır.

$$\%P = \frac{W - D}{W - S} \times 100$$

$$B = \frac{D}{W - S}$$

Çizelge 4.2 Farklı sinterleme sıcaklığında 2 saat sinterleme sonucunda elde edilen etil silikat bağlı ve kolloidal silika bağlı numunelerin % görünür gözeneklilik değerleri

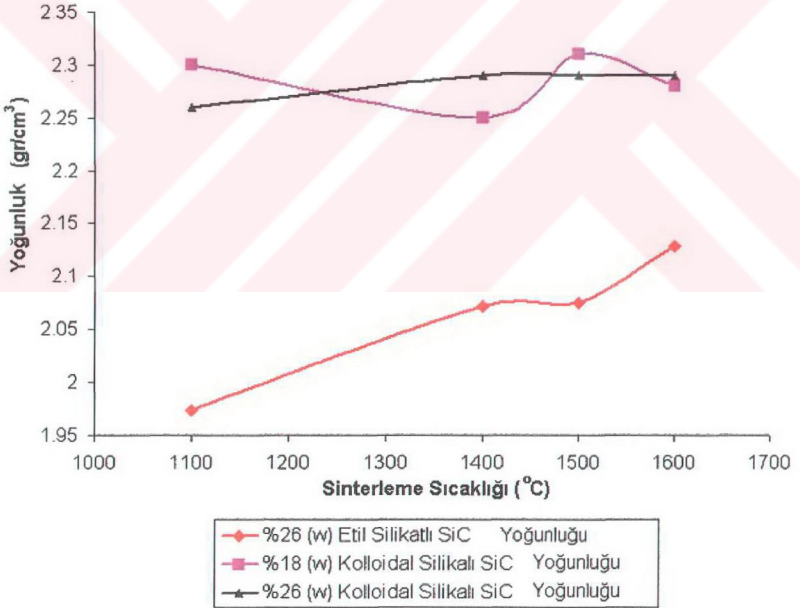
Sinterleme Sıcaklığı (°C)	%26 (w) Etil Silikat Bağlı SiC Numunelerinin Görünür Gözenekliliği(%)	%18 (w) Kolloidal Silika Bağlı SiC Numunelerinin Görünür Gözenekliliği(%)	%26 (w) Kolloidal Silika Bağlı SiC Numunelerinin Görünür Gözenekliliği(%)
1100	37.02	24.2	25.33
1400	32.94	23.7	22.25
1500	32.49	20.77	21.4
1600	30.24	21.32	20.88



Şekil 4.3 Görünür gözeneklilik – Sinterleme sıcaklığı ilişkisi

Çizelge 4.3 Farklı sinterleme sıcaklığında 2 saat sinterleme sonucunda elde edilen etil silikat bağlı ve kolloidal silika bağlı numunelerin yoğunluk değerleri

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	%26 (w) Etil Silikat Bağlı SiC Numunelerinin Yoğunluğu (g/cm ³)	%18 (w) Kolloidal Silika Bağlı SiC Numunelerinin Yoğunluğu (g/cm ³)	%26 (w) Kolloidal Silika Bağlı SiC Numunelerinin Yoğunluğu (g/cm ³)
1100	1.973	2.3	2.26
1400	2.072	2.25	2.29
1500	2.075	2.31	2.29
1600	2.128	2.28	2.29

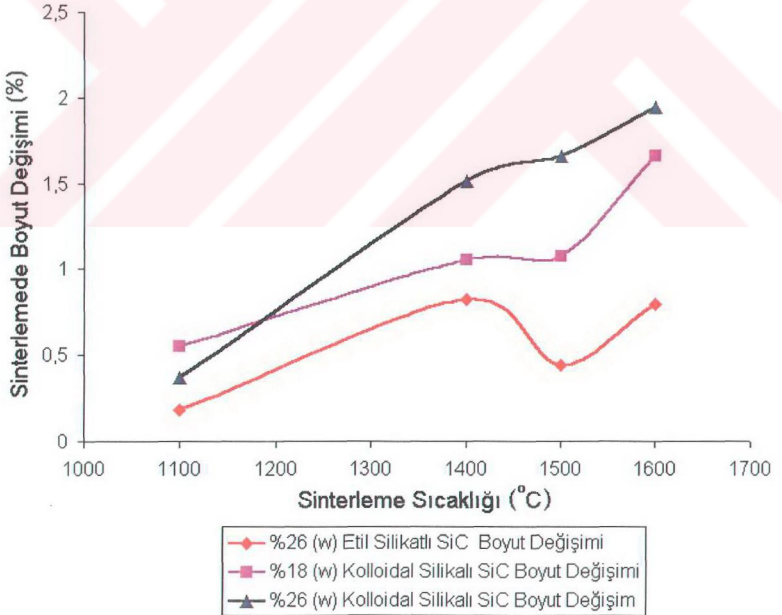


Şekil 4.4 Yoğunluk – Sinterleme sıcaklığı ilişkisi

Çizelge 4.4 Farklı sinterleme sıcaklığında 2 saat sinterleme sonucunda elde edilen etil silikat bağlı ve kolloidal silika bağlı numunelerin sinterleme küçülmesi değerleri

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	%26 (w) Etil Silikat Bağlı SiC Numunelerinin Sinterleme Küçülmesi (%)	%18 (w) Kolloidal Silika Bağlı SiC Numunelerinin Sinterleme Küçülmesi (%)	%26 (w) Kolloidal Silika Bağlı SiC Numunelerinin Sinterleme Küçülmesi (%)
1100	-0.178	-0.55	-0.37
1400	-0.82	-1.05	-1.51
1500	-0.436	-1.07	-1.66
1600	-0.794	-1.66	-1.94

Sinterleme küçülmesi değerlerinin negatif çıkması numunelerde sinterleme sonrası büyüme olduğunun bir göstergesidir. Bu sebeple sinterleme küçülmesi değerlerinin mutlak değerleri alınarak sinterlemede boyut değişimi – sinterleme sıcaklığı ilişkisinin incelenmesi uygun görülmüştür.



Şekil 4.5 Sinterlemede boyut değişimi – Sinterleme sıcaklığı ilişkisi

Çizelge 4.2 ve 4.3'den de görülebileceği gibi sinterleme sıcaklığının artmasıyla % görünür gözeneklilik değerleri azalmış buna bağlı olarak yoğunluk değerleri de artmıştır.

Etil silikat bağlı SiC'lü numunelerde % gözeneklilik değerlerinin yüksek olması (%30-37) üç nokta eğme deneyi sonuçlarında elde edilen değerlerin düşük ($5.1-17.03 \text{ kg/cm}^2$) olmasının nedenlerindendir.

Farklı sıcaklıklarda sinterlenen tüm numunelerde sinterleme sonrası boyutlarda bir artış olduğu saptanmıştır.Çizelge 4.4'den de görülebileceği gibi bu boyutlarda görülen büyüme değerleri kolloidal silika bağlı numunelerde ,etil silikat bağlı numunelere göre daha fazla olmuştur.Sinterleme sıcaklığı arttıkça artan bu boyut artışı 1600°C ' de %1.94 değerine kadar ulaşmıştır.Numunelerde görülen bu artma şeklindeki boyut değişiminin SiC'ün oksitlenme eğiliminin yüksek olması ve koruyucu bir atmosfer altında sinterlenmemesinden kaynaklandığı düşünülmüştür.

SiC'lü numunelerde % gözeneklilik değerini düşürebilmek ve dolayısıyla eğme mukavemetini artırabilmek amacıyla SiC toz harman karışımlarının değiştirilmesi, ve SiC ün sıvı faz sinterlemesini arttırıcı yönde ilavelerin yapılarak çalışmaların devam ettirilmesinde yarar vardır. Ayrıca SiC ün kolaylıkla oksitlenebildiği gözönüne alınarak sinterleme işleminin inert bir gaz altında yapılması SiC ün oksitlenmesini engelleyecektir.

KAYNAKLAR

Akyol Taş Firma Kataloğu, (2004)

Cogan H.D.,Jetterstrom C.A.(1946),”Chemical And Engineering News”,Vol:24,No:18,September 25

Doğa Madencilik Sanayi ve Ticaret A.Ş. , (2001), “Ludox P-X 30 (Colloidal Silica) Spesifikasyon (Analiz)”

Emblem H.G.,(1975)“Some Uses Of Alkyl Silicates In Refractory Technology”,Ceramurgia International,Vol.1 n.3,136-138

Emblem H.G.,(1983), “Ethyl-Silicate-Bonded Refractories”,Materials Chemistry And Physics,8,265-267

Emrullahoğlu S.B.,Gül E.,Emrullahoğlu Ö.F.,(2005),”Kullanılmış SiC Kasetlerden Dökülebilir Refrakter Üretimi”,1.Endüstriyel Fırınlar ve Refrakter Sempozyumu,158-165

Kosolapova T.Y., (1971) “Carbides Properties , Production and Applications” 252-254

Kuşkonmaz N.,(1999),”YTÜ Seramikler 2 Lisans Ders Notları”,İstanbul

Kuşkonmaz N.,(2002),”YTÜ İleri Teknoloji Seramikleri Yüksek Lisans Ders Notları”,İstanbul

Kuşkonmaz N.,Güner Ş.,(2005),”Alümina-Zirkon Esaslı Refrakterlerde Bağlayıcı Olarak Etil Silikat ve Koloidal Silika Kullanımının Refrakter Özelliklerine Etkisi”,1.Endüstriyel Fırınlar ve Refrakter Sempozyumu,22-30

Kutbay I.,(2000) “Yeni Geliştirilen Anortit-Bazlı Vitrikiye Seramiklerin Reolojik ve Asaltı Döküm Davranışlarının Araştırılması ”, Yüksek Lisans Tezi, Gebze

Mills D.,(1989),”Understanding Silica Binders”,Foundry Trade Journal,288-290

Othmer K.,(1992),“Carbides (Silicon)”,Encyclopedia Of Chemical Technologie,Vol 4,891-906

Özgen S.,(1999),”Seramik Endüstrisinde Silisyum Karbür Fırın Refrakter Malzemeleri”, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, Metalurji ,Sayı:121 ,23-25

Rigby A.J. ,(1982), “The Microstructure And Properties Of Ethyl Silicate Bonded Refractories” , MSc Thesis, University of Leeds, 1-30

Shaw R.D.,Emblem H.G.,(1972), “The Use Of Ethyl Silicate In Refractory Technology”, Interceram, Nr.2 ,105-108

Sümer G.(1992),”Endüstriyel Seramikler “,Cilt:2,Eskişehir,968

Sümer G.,(2005),”Refrakter Fırın Malzemeleri Araştırma Çalışması”,1.Endüstriyel Fırınlar ve Refrakter Sempozyumu,166-175

Upadhyaya G.S.,(2000),“Sintered Non-oxide Ceramics”,Preparation,Properties and Applications,Newyork Wiley,535-549

Üster A.,(2000),”İleri Teknoloji Seramiklerinin Şekillendirme Yöntemleri”, YTÜ Metalurji Müh. Bölümü Lisans Bitirme Tezi,İstanbul

Yamada K.,Mohri M.,(1991),“Properties And Applications Of Silicon Carbide Ceramics”,Ceramic Research And Development In Japan Series,13-45

Yamauchi H.,Hasegawa H.,(1991),“Fabrication Method And Properties Of β -SiC Ceramics”,Properties Of β -SiC Ceramics,183-195

Yıldırım İ.,(2003),“Alümina Ve Silisyum Karbürün Mukavemet Özellikleri Üzerine Üretim Şartları Ve Bileşimin Etkisi”,İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi,5-18

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi	22.04.1975
Doğum Yeri:	İstanbul
Lise:	1991-1994 Özel Saint-Joseph Fransız Lisesi
Lisans:	1995-2002 Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans :	2002-2005 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Müh. Ana Bilim Dalı, Üretim Metalurjisi Programı