

768527

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARBOTERMAL REDÜKSİYON YÖNTEMİYLE ÖN  
ŞEKİLLENDİRİLMİŞ SİLİSYUM KARBÜR ÜRETİM  
PARAMETRELERİNİN İNCELENMESİ

Metalurji Müh. Cihan BALABAN

F.B.E. Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Üretim Programında  
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Yrd.Doç.Dr.Nilgün KUŞKONMAZ (Y.T.Ü)

Prof. Dr. Zeki ÇİMENÇİOĞLU (Y.T.Ü)

Prof. Dr. Erhan AKA

(i.T.Ü.)

İSTANBUL, 2005

# İÇİNDEKİLER

|                                                                 | Sayfa |
|-----------------------------------------------------------------|-------|
| SİMGE LİSTESİ .....                                             | iii   |
| KISALTMA LİSTESİ.....                                           | iv    |
| ŞEKİL LİSTESİ .....                                             | v     |
| ÇİZELGE LİSTESİ .....                                           | vii   |
| ÖNSÖZ.....                                                      | viii  |
| ÖZET .....                                                      | ix    |
| ABSTRACT .....                                                  | x     |
| 1. GİRİŞ.....                                                   | 1     |
| 2. SİLİSYUM KARBÜR MALZEMELER VE ÖZELLİKLERİ .....              | 3     |
| 2.1 Silisyum Karbürün Yapısı .....                              | 3     |
| 2.2 Empüriteler .....                                           | 6     |
| 2.3 Mekanik Özellikler .....                                    | 6     |
| 2.4 Isı Direnci .....                                           | 7     |
| 2.5 Termal İletkenlik .....                                     | 8     |
| 2.6 Termal Genleşme Katsayısı.....                              | 8     |
| 2.7 Elektriksel Özellikleri.....                                | 8     |
| 2.8 Kimyasal Kararlılık .....                                   | 10    |
| 2.9 Oksidasyon .....                                            | 10    |
| 3. SİLİSYUM KARBÜRÜN KULLANIM ALANLARI .....                    | 12    |
| 3.1 Aşınma Yüzeylerinde .....                                   | 12    |
| 3.2 Zırh Malzemelerinde .....                                   | 12    |
| 3.3 Yüksek Sıcaklık Malzemelerinde.....                         | 12    |
| 3.4 Refrakter Malzemelerde .....                                | 12    |
| 3.5 Elektrik Malzemelerinde .....                               | 13    |
| 3.6 Aşındırıcılarda .....                                       | 13    |
| 3.7 Metalurji Sektöründe.....                                   | 13    |
| 4. TERMODİNAMİK İRDELEME .....                                  | 14    |
| 5. SİLİSYUM KARBÜR ÜRETİM YÖNTEMLERİ .....                      | 16    |
| 5.1 Polimer Dönüşümü.....                                       | 16    |
| 5.2 Gaz Fazı Senteziyle Silisyumkarbür Eldesi .....             | 16    |
| 5.3 Karbonun Silifikasyonu Yoluyla Silisyum Karbür Eldesi ..... | 17    |
| 5.4 Silisyum Karbürün Karbotermal Üretim Yöntemi .....          | 17    |

|         |                                                                                 |    |
|---------|---------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5.4.1   | Acheson Metodu ile Silisyumkarbür Toz Üretimi .....                             | 17 |
| 5.4.2   | Sürekli Silisyum Karbür Üretimi.....                                            | 21 |
| 5.4.3   | Karbotermal Reaksiyona Başlangıç Hammaddelerinin Etkisi .....                   | 22 |
| 6.      | <b>SİLİSYUM KARBÜRÜN ŞEKİLLENDİRME VE SİNERLEME YÖNTEMLERİ</b> .....            | 25 |
| 6.1     | Şekillendirme Yöntemleri .....                                                  | 25 |
| 6.1.1   | Kuru Pres .....                                                                 | 25 |
| 6.1.2   | Soğuk İzostatik Presleme .....                                                  | 26 |
| 6.1.3   | Ekstrüzyonla Şekillendirme.....                                                 | 26 |
| 6.1.4   | Sıcak Presleme.....                                                             | 27 |
| 6.1.5   | Sıcak İzostatik Presleme .....                                                  | 27 |
| 6.1.6   | Slip Döküm.....                                                                 | 27 |
| 6.2     | SiC Tozların Sinterlenmesi.....                                                 | 28 |
| 6.2.1   | Basıncsız Sinterleme .....                                                      | 29 |
| 6.2.2   | Sıcak Pres .....                                                                | 30 |
| 6.2.3   | Sıvı Faz Sinterlemesi.....                                                      | 32 |
| 6.2.3.1 | Oksitlerin Sıvı Faz Sinterlenmesine Etkelieri .....                             | 32 |
| 6.2.3.2 | Nitritlerin ve Diğer İlavelerin Etkisi.....                                     | 35 |
| 7.      | <b>PİRİNÇ KABUĞUNUN ÖZELLİKLERİ VE DEĞERLENDİRİLMESİ</b> .....                  | 36 |
| 7.1     | Pirinç Kabuğunun SiC Üretiminde Kullanılması .....                              | 38 |
| 8.      | <b>SİLİKA ESASLI BAĞLAYICILAR</b> .....                                         | 41 |
| 8.1     | Etil Silikat.....                                                               | 41 |
| 8.2     | Kolloidal Silika.....                                                           | 43 |
| 9.      | <b>DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b> .....                                                | 45 |
| 9.1     | Kullanılan Hammaddeler.....                                                     | 45 |
| 9.1.1   | Pirinç Kabuğu.....                                                              | 45 |
| 9.1.2   | Etil Silikat.....                                                               | 46 |
| 9.1.3   | Kolloidal Silika.....                                                           | 46 |
| 9.2     | Kullanılan Cihaz ve Aletler .....                                               | 46 |
| 9.3     | Deneylerin Yapılışı.....                                                        | 49 |
| 9.3.1   | Pirinç Kabuklarının Pirolizi ve Şekillendirilmesi.....                          | 49 |
| 9.3.2   | Şekillendirilmiş PPK ‘nun Karbotermal Redüksiyon Deneylerinin Yapılması ....    | 50 |
| 10.     | <b>DENEY SONUÇLARI VE İRDELEME</b> .....                                        | 53 |
| 10.1    | Pirinç Kabuğu ve Pirolize Pirinç Kabuğunun İncelenmesi .....                    | 53 |
| 10.2    | Pirolize Pirinç Kabuğundan SiC Oluşumunda Sıcaklık ve Bağlayıcının Etkisi... 57 |    |
| 11.     | <b>SONUÇLAR VE ÖNERİLER</b> .....                                               | 65 |
|         | <b>KAYNAKLAR</b> .....                                                          | 66 |
|         | <b>İNTERNET KAYNAKLARI</b> .....                                                | 67 |
|         | <b>ÖZ GEÇMİŞ</b> .....                                                          | 68 |

**SİMGE LİSTESİ**

|               |                      |
|---------------|----------------------|
| $\gamma_{ts}$ | tane sınırı enerjisi |
| $\gamma_{ya}$ | yüzey enerjisi       |



**KISALTMA LİSTESİ**

PPK      Pirolize Pirinç



## ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

|             |                                                                                                                                                                                                                                         |    |
|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1   | SiC tetrahedral yapısı(Ghalichechian N. 2002) .....                                                                                                                                                                                     | 3  |
| Şekil 2.2   | 3C ve 6H SiC yapısı (Ghalichechian N. 2002) .....                                                                                                                                                                                       | 4  |
| Şekil 2.3   | 2H SiC kristal yapısı(Pierson, Hugh O 1996).....                                                                                                                                                                                        | 5  |
| Şekil 2.4   | Si-C faz denge diyagramı (Pierson, Hugh O 1996) .....                                                                                                                                                                                   | 5  |
| Şekil 2.5   | Reaksiyon sinterlenmiş SiC'ün eğme mukavemeti-sıcaklık ilişkisi(Pierson, Hugh O 1996) .....                                                                                                                                             | 7  |
| Şekil 2.6   | $\beta$ -SiC'ün sıcaklık-termal genleşme ilişkisi(Pierson, Hugh O 1996).....                                                                                                                                                            | 8  |
| Şekil 4.1   | $p_{SiO}/p_{CO}$ değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi (Vix-Guterl, C. and Ehrburger, P. 1997) .....                                                                                                                                    | 15 |
| Şekil 5.1   | Acheson fırın şeması [2] .....                                                                                                                                                                                                          | 19 |
| Şekil 5.2   | SiC'nin üretim akış şeması (Shreve, R.N.) .....                                                                                                                                                                                         | 20 |
| Şekil 5.3   | HSC fırın ürününün akış şeması (Goldberger, W.M. 2000) .....                                                                                                                                                                            | 21 |
| Şekil 5.4   | HSC fırın şeması(Goldberger, W.M. 2000) .....                                                                                                                                                                                           | 22 |
| Şekil 6.1   | Tek yönlü preslenmiş bir numunenin yoğunluk dağılımı (Yıldırım, İ. 2003) .....                                                                                                                                                          | 25 |
| Şekil 6.2   | Kuru presleme tekniğinde şekillendirme hataları (Yıldırım, İ. 2003).....                                                                                                                                                                | 26 |
| Şekil 6.3   | Sıcaklığın, $\beta$ SiC kompaktın spesifik yüzey alanı üzerine etkisi (Upudhyaya, G.S. 2000) .....                                                                                                                                      | 30 |
| Şekil 6.4   | (a) 2000 °C'de 1 saat ve 5 saat $Al_2O_3$ ile sinterlenen SiC'ün yoğunluğuna etkisi;(b) sinterleme zamanına göre sinterleme yoğunluğu değişimi. 1950 °C'de %2 ve %15 $Al_2O_3$ ilave edilerek sinterlenmiş.(Upudhyaya, G.S. 2000) ..... | 33 |
| Şekil 7.1   | sodyum silikatın %SiC, C, $SiO_2$ üzerine etkisi(Janghorban K., Tazesh H.R. 1999) .....                                                                                                                                                 | 39 |
| Şekil 8.1   | Kolloidal silika sentezi[5] .....                                                                                                                                                                                                       | 43 |
| Şekil 9.1   | Pirinç kabuğu görüntüsü .....                                                                                                                                                                                                           | 45 |
| Şekil 9.2   | Piroliz işlemi için kullanılan max 1200 °C' lik atmosfer kontrollü fırın .....                                                                                                                                                          | 47 |
| Şekil 9.3   | Öğütme için kullanılan bilyalı değirmen.....                                                                                                                                                                                            | 47 |
| Şekil 9.4   | PPK Tozu ve bağlayıcının karıştırılmasında kullanılan mekanik ve manyetik karıştırıcılar.....                                                                                                                                           | 48 |
| Şekil 9.5   | Numunelerin şekillendirilmesinde kullanılan silikon kalıp .....                                                                                                                                                                         | 48 |
| Şekil 9.6   | Max 1700 °C Atmosfer kontrollü Tüp fırın .....                                                                                                                                                                                          | 49 |
| Şekil 9.7   | (a) Etil silikat (b) Kolloidal silika bağlayıcıyla hazırlanmış PPK numuneleri.....                                                                                                                                                      | 50 |
| Şekil 9.8   | Deney akış şeması .....                                                                                                                                                                                                                 | 51 |
| Şekil 9.9   | SiC üretim Deneylerinin Yapıldığı Deney Düzenekinin Şematik Görünüşü.....                                                                                                                                                               | 52 |
| Şekil 10.1  | Pirinç kabuğu SEM görüntüleri (a)Pirinç kabuğunun iç yüzünün görünüşü bitkisel hücrelerin dizilişleri görülmekte (b)Pirinç kabuğunun dış yüzünün görünüşü silikat yapısının oluşturduğu kabuk (c)Pirinç kabuğunun dikey kesiti.....     | 54 |
| Şekil 10.2  | Piroliz sonrası pirinç kabuğu görüntüsü.....                                                                                                                                                                                            | 54 |
| Şekil 10.3  | Piroliz sonrası pirinç kabuğunun SEM fotoğrafları,(a) Piroliz sonrası pirinç kabuğunun iç tabakasının ve yüzeyinin görüntüsü (b) Piroliz sonrası pirinç kabuğunun yüzeyinin fotoğrafı.....                                              | 55 |
| Şekil 10.4  | Pirolize pirinç kabuğunun X ışını analizi.....                                                                                                                                                                                          | 56 |
| Şekil 10.5  | Alümina bilyalı değirmende 48 saat öğütülen P.P.K.....                                                                                                                                                                                  | 56 |
| Şekil 10.6  | Alümina bilyalı değirmende 48 saat öğütülen PPK SEM fotoğrafı .....                                                                                                                                                                     | 57 |
| Şekil 10.7  | Reaksiyon sonrası numune görünüşü.....                                                                                                                                                                                                  | 57 |
| Şekil 10.8  | Serbest karbon yakılmasından sonra numune görünüşü .....                                                                                                                                                                                | 58 |
| Şekil 10.9  | Etil silikat bağlayıcı ile ön şekillendirilmiş PPK tozunun 1400 °C de 2 saat reaksiyonu sonucunda elde edile ürünün X ışınları analizi .....                                                                                            | 59 |
| Şekil 10.10 | Kolloidal silika bağlayıcı ile ön şekillendirilmiş PPK tozunun 1400 °C de 2 saat reaksiyonu sonucunda elde edile ürünün X ışınları analizi .....                                                                                        | 60 |
| Şekil 10.11 | Etil silikat bağlayıcı ile ön şekillendirilmiş PPK tozunun 1500 °C de 2 saat                                                                                                                                                            |    |

|                                                                                                                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| reaksiyonu sonucunda elde edile ürünün X ışınları analizi .....                                                                                              | 60 |
| Şekil 10.12 Kolloidal silika bağlayıcı ile ön şekillendirilmiş PPK tozunun 1500 °C de 2 saat reaksiyonu sonucunda elde edile ürünün X ışınları analizi ..... | 61 |
| Şekil 10.13 Etil silikat bağlayıcı ile ön şekillendirilmiş PPK tozunun 1600 °C de 2 saat reaksiyonu sonucunda elde edile ürünün X ışınları analizi .....     | 61 |
| Şekil 10.14 Etil silikat bağlayıcılı PPK ‘nun farklı sıcaklıklarda 2 saat süre ile reaksiyon ürünlerinin X ışınları analizi.....                             | 62 |
| Şekil 10.15 Kolloidal silika bağlayıcılı PPK ‘nun farklı sıcaklıklarda 2 saat süre ile reaksiyon ürünlerinin X ışınları analizi.....                         | 62 |
| Şekil 10.16 Kolloidal silika ve Etil silikat bağlayıcılı PPK ‘nun 1500 °C 2 saat süre ile reaksiyon ürünlerinin X ışınları analizi .....                     | 63 |
| Şekil 10.17 Etil silikat bağlayıcılı PPK numunelerin 1500 °C de 2 saat reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün SEM fotoğrafı .....                              | 64 |
| Şekil 10.18 Kolloidal silika bağlayıcılı PPK numunelerin 1500 °C de 2 saat reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün SEM fotoğrafı.....                           | 64 |



## ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

|              |                                                                                                                                                      |    |
|--------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Çizelge 1.1  | Silisyum karbürün tipik özellikleri (Büyükuncu M.G. Haziran 2000) .....                                                                              | 1  |
| Çizelge 2.1  | Farklı SiC tiplerinin atom dizilimleri (Pierson, Hugh O 1996) .....                                                                                  | 4  |
| Çizelge 2.2  | Farklı SiC'lerin mukavemet değerleri(Othmer, K. 1992).....                                                                                           | 7  |
| Çizelge 9.1  | Pirinç kabuklarının Fiziksel ve Kimyasal özellikleri .....                                                                                           | 45 |
| Çizelge 9.2  | Tetraetilortosilikatın teknik özellikleri.....                                                                                                       | 46 |
| Çizelge 9.3  | Bağlayıcı olarak kullanılan kolloidal silika özellikleri .....                                                                                       | 46 |
| Çizelge 10.1 | Etil Silikat, Kolloidal silika bağlı numunelerde reaksiyon sonrası % küçülme ,<br>% ağırlık kaybı ve %Reaksiyon ürününde kalan karbon değerleri..... | 58 |



## ÖNSÖZ

Tez çalışmam sırasında bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Sayın tez danışmanımYrd. Doç. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalar sırasında bana yardımları ile destek olan Balkan İleri Döküm Teknolojileri Merkezi bünyesindeki çalışma arkadaşlarım araştırma görevlileri Zeynep TAŞLIÇUKUR, Gökhan ÖZER ve Kerem Altuğ GÜLER'e, teknisyenler Şaban CEYLAN ve Davut BOZKURT'a teşekkürü bir borç bilirim.

Elektron mikroskobu incelemelerinde bana çok yardımcı olan Uzman Polat TOPUZ'a ayrıca teşekkür ederim.

Benim bugünlere gelmemde en büyük emeği olan ve hep yanımda olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.



## ÖZET

Günümüzde ileri teknoloji seramikleri endüstrisinde oldukça yaygın kullanılan SiC hafif elementlerden oluştuğu (Si ve C) ve kuvvetli kovalent bağ içerdiğinden, hafif, düşük termal genleşme, yüksek termal iletkenlik, yüksek mukavemet ve yüksek sertlik gösterir.

Polimer dönüşümü, gaz fazı sentezi ve karbotermal reaksiyonla silisyum karbür üretimi mümkündür. Bunlardan en ekonomik ve endüstride en çok kullanılan karbotermal reaksiyonla üretimdir.

Bu çalışmada karbotermal reaksiyon ile kolloidal silika ve etil silikat bağlayıcı kullanılarak pirolize pirinç kabuğundan şekillendirilmiş numunelerle silisyum karbür sentezi yapılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Silisyum karbür, karbotermal reaksiyon, kolloidal silika, etil silikat.



## **ABSTRACT**

Nowadays, SiC, which commonly used in advanced ceramic industry, has low weight, thermal expansion, high thermal conductivity, strength and ultimate hardness, because of consistion of light elements (Si and C) and strong covalent bonds.

Silicon carbide can be produced with polymer transformation, gas phase synthesis and carbothermal reaction. In these, the most economic and the most used in industry is with production of carbothermal reaction.

In this study, preshaped SiC was produced with carbothermal reaction using colloidal silica and ethyl silicate for bonding.

**Key Words:** Silicon carbide, carbothermal reaktion, colloidal silica, ethyl silicate.



## 1. GİRİŞ

Endüstrinin gereksinim duyduğu ağır çalışma koşullarına dayanıklı bir malzeme olan silisyum karbür (SiC) doğada arı olarak mevcut değildir. Metaroidlerin üzerlerinde moissanit minerali olarak rastlanmaktadır. Yapay olarak ise ilk silisyum karbür üretimi uzun zamandan beri sürdürülmektedir. Önce İsveçli bilim adamı Jöns Jacob Berzelius tarafından bulunan, daha sonra 1885 Yılında Acheson tarafından elektrikli ergitme fırınında üretilen ve tek kristal olarak da Leyl tarafından SiC üretimi gerçekleştirilmiştir. Lely prosesinden yararlanılarak süblimasyon tekniği kullanılarak silisyum karbür taneleri büyütülmüştür [1].

Silisyum karbür mükemmel bir termal iletkenliğe ve düşük termal genleşme katsayısına sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı muazzam bir termal şok direnci göstermektedir. Çizelge 1.1’de SiC’nin genel özellikleri verilmiştir (Büyükuncu M.G. Haziran 2000).

Çizelge 1.1 Silisyum karbürün tipik özellikleri (Büyükuncu M.G. Haziran 2000)

| ÖZELLİKLER                   | DEĞERLER  |
|------------------------------|-----------|
| Yoğunluk, gr/cm <sup>3</sup> | 3,1-3,22  |
| % Silisyum karbür içeriği    | 97,8      |
| % Karbon içeriği             | 0,20-0,80 |
| Renk                         | Siyah     |
| Eğme Mukavemeti, MPa         |           |
| Oda sıcaklığı                | 400-410   |
| 800 °C                       | 400-410   |
| Sertlik, (HV)                | 3100      |

Termal iletkenlik kristal yapıda çözünen safsızlıkların varlığından etkilenir. Yüksek saflıkta ticari silisyum karbür elde etmek zordur; çünkü sinterleme için eklenen safsızlıklar(boron) veya reaksiyon bağlamada kullanılan silisyumda bulunan safsızlıklar bunu engeller. Sinterlenmiş silisyum karbür, seramik malzemeler arasında en dayanıklı olanlarından birisidir. Mukavemetinin sınırlanması aşırı büyümeye,uzamış tanelere ve porozite gibi farklı hatalara bağlıdır. Silisyum karbürün ticarileşmesini sağlamış özelliklerinden birisi de sertliğidir. Silisyum karbürün sertliği kristolagrafik yönlere,varolan safsızlıklara bağlıdır (Büyükuncu M.G. Haziran 2000).

Çok yaygın bir kullanım alanına sahip olan SiC, yüksek sertlik ve aşınma direnci nedeniyle

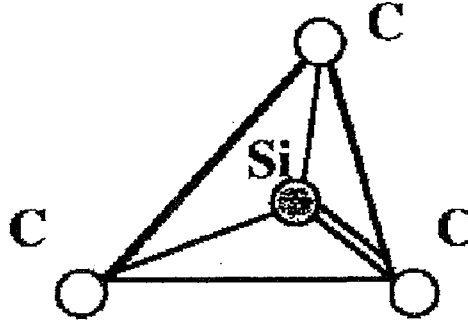
fren balatası, kontaktör ve yüzey sertliği gerektiren pompa, kompresör, mekanik sızdırmazlık elamanı olarkak sıkça kullanılmaktadır. Yüksek korrozyon dayanımı gerektiren çalışma ortamlarında kullanılan makine elamanlarında; hava sübapları otomizasyon nozülleri, roket nozül tutucularında, yataklarda kaplama malzemesi ve zırh malzemesi olarak kullanılmaktadır. Düşük termal genleşmesi ve yüksek ısı iletkenliği mükemmel termal şok direnci sayesinde reküperatör, tüp gibi ısı iletim elamanı ve fırın direnç malzemesi ve refrakter olarak kullanmak mümkündür (Othmer, K. 1992).



## 2. SİLİSYUM KARBÜR MALZEMELER VE ÖZELLİKLERİ

### 2.1 Silisyum Karbürün Yapısı

Si ve C atomları yapıda 3 açılı kovalent bağları yaparak üstün molekül karakteri gösterirler. Bu sırada her komşu 4 tetrahedral tarafından sarılır. Şekil 2.1 de SiC tetrahedrasının yapısı gözükmemektedir (McColm, I.J., Phil, D. 1983, Ghalichechian N. 2002).



Şekil 2.1 SiC tetrahedral yapısı(Ghalichechian N. 2002)

Silisyum karbür kübik,hegzogonal veya rombohedral olarak kristallenebilir. Hegzogonal ve rombohedral yapı  $\alpha$  SiC formundadır.  $\beta$  SiC ise kübik yapıdadır.  $\alpha$  SiC'ler çinko sülfid ve wurtzite yapısıyla aynı yapıdadır.  $\beta$  SiC ise kübik çinko sülfid ile aynı yapıdadır. Çinko sülfidin atomik düzeni elmasinkiyle aynıdır (McColm, I.J., Phil, D. 1983, Upadhyaya, G. S 2000).

$\alpha$  SiC'in yaklaşık 50 çeşit politipi bilinmektedir. Bu  $c$  aksisindeki parametrelerin değişikliğinden kaynaklanmaktadır.  $\alpha$  SiC'in kristal latis parametresi  $a=b=3,078 \text{ Å}$  ve  $c=n*2,518 \text{ Å}$  ( $n>2$ ) (McColm, I.J., Phil, D. 1983, Yamada, K., Mohri, M. 1991).

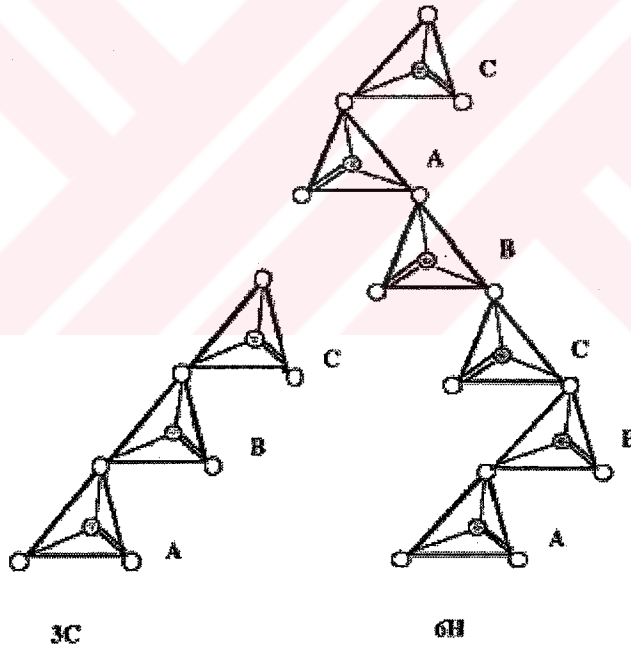
2000  $^{\circ}\text{C}$ 'nin altında SiC  $\beta$  formundadır. Bu durum düşük sıcaklık yapısı olarak isimlendirilir. TEM'de latis görüntüleme tekniği kullanılarak  $\alpha$  SiC'lerin  $\beta$  SiC lerin dönüşümü sonucu olduğu bulunmuştur. Buna karşılık  $\alpha$  SiC'den  $\beta$  SiC'ye dönüşüm gerçekleşmemektedir (Othmer, K. 1992, Yrd.Doç.Dr. Toplan, Ö. 2002, Kosolapova, T.Y. 1971).

SiC içerisinde her Si atomu 4 C atomuyla ve her C atomu 4 Si atomuyla tetrahedral bir yapı oluşturacak şekilde dizilmişlerdir. SiC tetrahedralarının birbirleri üzerinde yığılmaları ile oluşan tabakalar ve tekrarlayan SiC birimlerinin oluşturduğu bu tabakaların sayısı ile temsil edilir. Acheson fırınında üretilen SiC kristallerinde, 4H,6H,15R veya 3C formları yaygın

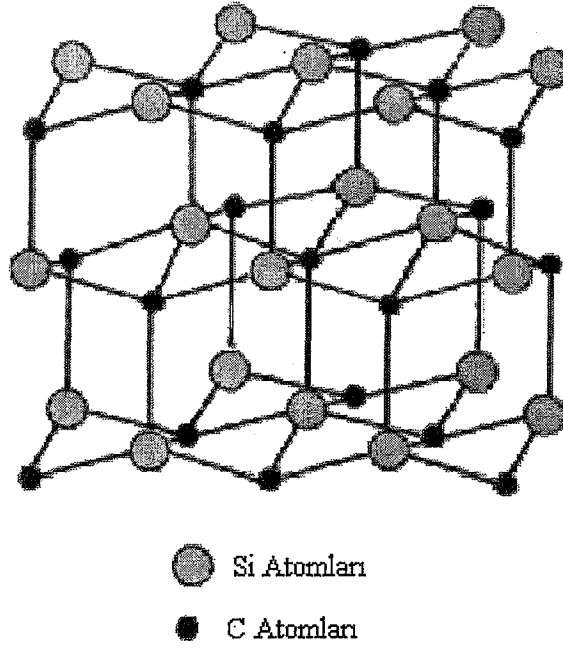
olarak görülür. Çizelge 2.1 'de SiC politiplerinin atom dizilimleri verilmiştir. Bu formlar fırın içindeki reaksiyon bölgelerine göre değişir. Bu yapılardaki rakamlar tabaka sayılarını, H, R, C ise sırasıyla hegzagonal, rombohedral ve kübik yapıyı temsil etmektedirler.  $\beta$  SiC sadece 3C yapısındadır. Şekil 2.2'de 3C ve 6H SiC formlarının kristal yapıları görülmektedir. Şekil 2.3'te 2H SiC formunun kristal şekli cerilmiştir (Upadhyaya, G. S 2000, Yrd.Doç.Dr. Toplan, Ö. 2002, Kosolapova, T.Y. 1971, Yamada K., Mohri M. 1991, Pierson Hugh O 1996).

Çizelge 2.1 Farklı SiC tiplerinin atom dizilimleri (Pierson, Hugh O 1996)

| POLİTİP             | YAPI        | BİRİM HÜCRE KATMANI | DİZİLİM         |
|---------------------|-------------|---------------------|-----------------|
| C( $\beta$ -SiC)    | Kübik       | 1                   | ABCABCABC       |
| 2H( $\alpha$ -SiC)  | Hegzagonal  | 2                   | ABABAB          |
| 4H( $\alpha$ -SiC)  | Hegzagonal  | 4                   | ABACABAC        |
| 6H( $\alpha$ -SiC)  | Hegzagonal  | 6                   | ABCACBABCACBA   |
| 15R( $\alpha$ -SiC) | Rombohedral | 15                  | ABDACBCBACABCBA |



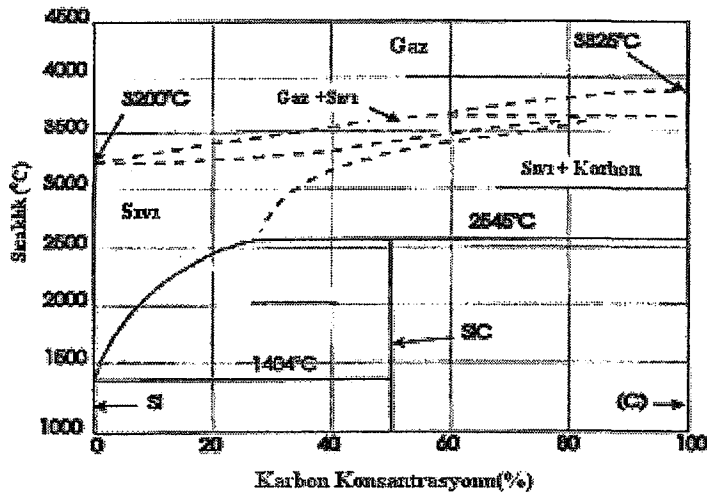
Şekil 2.2 3C ve 6H SiC yapısı (Ghalichechian N. 2002)



Şekil 2.3 2H SiC kristal yapısı(Pierson, Hugh O 1996)

SiC hafif elementlerden oluştuğu (Si ve C) ve kuvvetli kovalent bağ içerdiğinden, hafif, düşük termal genleşme katsayısı, yüksek termal iletkenlik, yüksek mukavemet ve yüksek sertlik gösterir (Yamada K., Mohri M. 1991).

Silisyum-karbon faz diyagramı Şekil 2.4'de verilmiştir. Diyagram  $\alpha$ SiC ve  $\beta$ SiC arasındaki farkı göstermemektedir. Fakat diyagrama göre  $\beta$ SiC peritektik sıcaklık olan  $2545^{\circ}\text{C}$  altında  $\alpha$ SiC'e göre daha karardır (Pierson, Hugh O 1996).



Şekil 2.4 Si-C faz denge diyagramı (Pierson, Hugh O 1996)

## 2.2 Empüriteler

Endüstriyel boyutlarda üretilen seramik hammaddelerin saflıkları yaklaşık %98-99,5 civarındadır. Al, Fe, O ve serbest karbon başlıca empürütelerdir (Yamada, K., Mohri, M. 1991).

## 2.3 Mekanik Özellikler

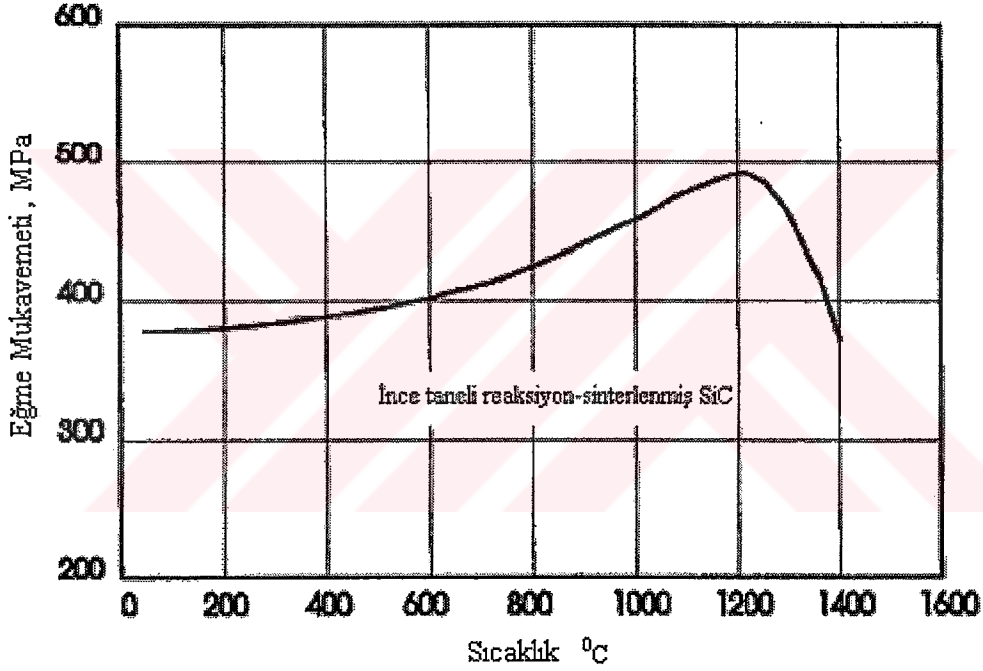
Yeni Mohs sertlik değerine göre elmas(15) ve bor karbür(14)'ten sonra gelmektedir(13) (Yamada, K., Mohri, M. 1991).

Silisyum karbür, dönen ve durgun gaz türbin parçalarında kullanılan malzemelerin yerini almaktadır. Yine de diğer seramik malzemeler gibi oldukça kırılgandır. Düşük kırılma tokluğu ve gerilme hatalarının metallere kıyasla limitli olmasıyla karakterize edilebilir. Silisyum karbürün mukavemetini üretim prosesi sırasında malzeme içerisinde ön oluşmuş hatalar belirler. Hataların, tipi, boyutu, şekli ve konumu göz önüne alındığında sonuç olarak mukavemet de etkilenecektir. Bu yüzden SiC ve diğer seramik malzemeler mukavemet ve malzeme ömrü gibi olasılık işlemleri gerektirmektedir. Mukavemet iki parametreyle belirlenmektedir,  $\sigma_0$  karakteristik mukavemet, ve  $m$ , Weibull modülü. Bu parametreler genelde bükülgen mukavemet datalarından elde edilmektedir (Othmer, K. 1992).

Sinterlenmiş silisyum karbür yükselen sıcaklıkla yüksek mukavemet değerleri göstermektedir ve zamana bağlı olarak mükemmel sürünme ve düşük çatlak ilerleme hızı göstermektedir. Reaksiyon bağlı SiC'de, mikroyapıda serbest silisyumların varlığı, sinterlenmiş silisyum karbürle karşılaştırıldığında ilerleyen sıcaklıklarda daha düşük mukavemet değerleri sergilemesine neden olmaktadır. Çizelge 2.2 silisyum karbürün oda sıcaklığındaki ve ilerleyen sıcaklıklardaki mekanik özellikleri göstermektedir. Şekil 2.5 ince taneli reaksiyon-sinterlenmiş SiC yapısının sıcaklık-eğme mukavemeti ilişkisini göstermektedir.(Othmer, K. 1992, Pierson, Hugh O 1996)

Çizelge 2.2 Farklı SiC'lerin mukavemet değerleri(Othmer, K. 1992)

| Malzeme Tipi                       | Young Modülü<br>Gpa |                | Kırılma<br>Tokluğu<br>Mpa.m | Eğme<br>Mukavemeti |                |
|------------------------------------|---------------------|----------------|-----------------------------|--------------------|----------------|
|                                    | 20°C                | 1400°C         |                             | 20°C               | 1400°C         |
| Sıcak-<br>Preslenmiş SiC<br>aralık | 440<br>430-450      | 380            | 3,9                         | 650<br>300-800     | 500<br>175-575 |
| Sinterlenmiş<br>SiC<br>aralık      | 410<br>375-420      | 372<br>300-400 | 4,6<br>3,5-5,5              | 460<br>345-485     | 460<br>345-485 |
| Reaksiyon Bağlı<br>SiC<br>aralık   | 380<br>360-400      | 275<br>200-320 | 4,9<br>3,5-6                | 310<br>175-450     | 190<br>70-450  |



Şekil 2.5 Reaksiyon sinterlenmiş SiC'ün eğme mukavemeti-sıcaklık ilişkisi(Pierson, Hugh O 1996)

## 2.4 Isı Direnci

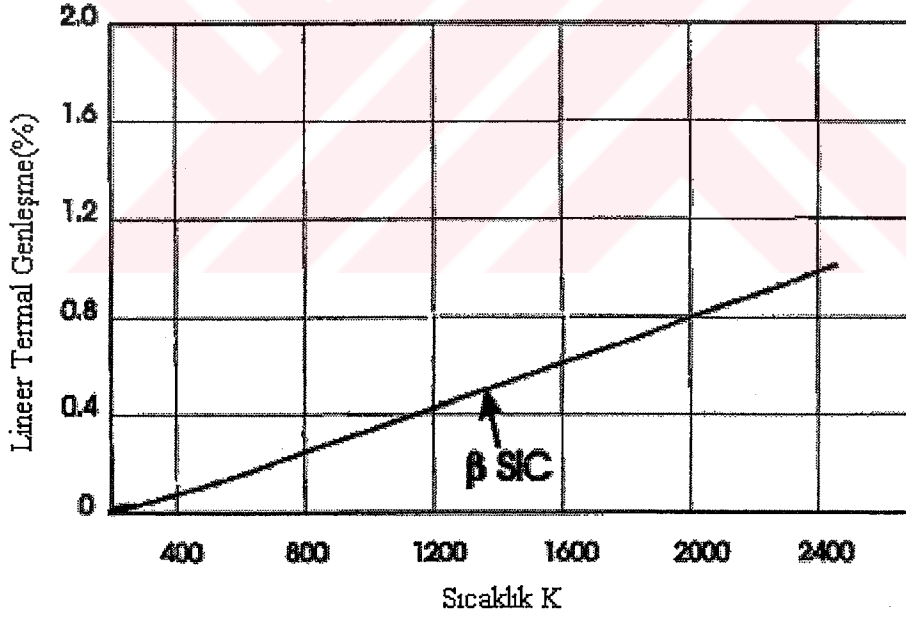
SiC yüksek termal kararlılık gösterdiğinden hava atmosferinde 2000 °C de parçalanmaya başlar. Nitrojenle reaksiyon verdiğinden,nitrojen astmosferinde 1450 °C sonrası Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> oluşacaktır. (Yamada, K., Mohri, M. 1991)

## 2.5 Termal İletkenlik

SiC yüksek elastik module sahip olması, kendisini meydana getiren atomların hafif olması, ve atomik ağırlık değişim miktarı düşük olduğundan dolayı latis titreşimleri harmonik meydana gelmektedir, ayrıca aynı elementten veya benzer atomik kütleli elemntlerden oluşan ve katı eriyik halde atomlar veya anyon boşlukları gibi kusurlar içermeyen malzemelerde fonon iletimi daha verimli olmaktadır. SiC, AlN ,B<sub>4</sub>C benzer atomik kütle ve boyutuna sahip elementlerden oluşmuş olan, düşük fonon saçılması nedeniyle yüksek termal iletkenliğe sahip seramiklerdir ( Yamada, K., Mohri, M. 1991, Kızılırmak, E.V. 2002).

## 2.6 Termal Genleşme Katsayısı

Katılarda, atomlar arası mesafe, atomlar arası çekim kuvveti ve geri itici kuvvet arasındaki potansiyel enerji balansı sayesinde, belli bir kararlılıkta korunur. Yüksek interatomik bağ kuvvetinden SiC düşük termal genleşme katsayısına sahiptir.( $4,3 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ). Şekil 2.6'da  $\beta$ -SiC'ün sıcaklık ve termal genleşme ilişkisi verilmiştir (Yamada K., Mohri M. 1991,Pierson Hugh O 1996).



Şekil 2.6  $\beta$ -SiC'ün sıcaklık-termal genleşme ilişkisi(Pierson, Hugh O 1996)

## 2.7 Elektriksel Özellikleri

Silisyum karbürün elektriksel özellikleri safiyetiyle ve yoğunluğuyla direkt ilgilidir. Ayrıca kullanılan malzemenin elektriksel ve termal geçmişine de bağlıdır (Othmer K. 1992).

Ticari silisyum karbürün oda sıcaklığındaki elektriksel direncinin sıcaklık sabiti negatiftir. Refrakter malzemeler için hiçbir data bulunmamaktadır, çünkü direnç üretim metodundan ve bağların tipi ve miktarlarından önemli şekilde etkilenmektedir. Üreticiler spesifik ürün özelliklerini göz önünde tutmalıdırlar (Othmer K. 1992).

Silisyum karbür aynı zamanda iletkenliğinin metal ve izolatör malzemeler arasında olduğundan ve içerdikleri empürüteler nedeniyle yarı iletkenlik özelliği gösterir. Elektronik yapısının yüksek sıcaklıklarda stabil olmasından yararlanılarak yüksek sıcaklıklarda(>500 °C) yarı iletken olarak kullanılır. Silisyum karbürün taşıyabilme kabiliyeti, politipin, sıcaklığın, empürütelerin ve konsantrasyonun fonksiyonudur. Al içerenler p-tipi yarıiletken, N içerenler n-tipi yarıiletken özellik gösterirler (Othmer, K. 1992, Yamada, K., Mohri, M. 1991).

Direnç, kristal yapıya ve empürütelere kuvvetlice bağlıdır. Genel olarak bor ve azot SiC latisi içindeki C atomları yerini alabilir, aynı şekilde Si atomları yerine Al atomları da geçebilir. Buna rağmen SiC'ün üretim yöntemine göre  $10^{11}$  ohm.cm'lik direnç sağlanabilir. Bu silisyum karbürün yarı iletken malzeme olarak kullanımını sağlar, çünkü SiC alüminadan daha yüksek termal iletkenlik gösterir ve bu da daha iyi ısı dağılımını sağlar. (Othmer K. 1992)

Yüksek yarı iletkenlik özellikleri, tek kristal üretim yöntemlerine bağlıdır. Bu yöntemler:

- sıvı silisyum karbürden kristalizasyon
- çözeltilerden kristalizasyon
- süblimasyon
- termal parçalanma
- termal indirgenme

İlk metodta 2000 °C 'ye ulaşabilen ve yüzlerce atmosferlik basıncı uygulayabilen bir sistem gerektirdiğinden, alışılmış durumlarda bu yöntemi uygulayabilmek imkansızdır (Kosolapova, T.Y. 1971).

İkinci metod oldukça sık kullanılan bir yöntemdir. n ve p tipi SiC kristalları 1600 °C'de sıvı silisyum içerisine Li, Mg, B, Al, Ga, Ge, As, Sb, Cu, Fe, Ni ve Au ilaveleriyle elde edilebilir. Bu yöntemle elde edilen SiC'ler satabilize  $\alpha$  SiC adlandırılır (Kosolapova, T.Y. 1971).

SiC tek kristal büyütmede en çok kullanılan metod süblimasyon yöntemidir. Bu yöntemde, SiC kristallerinin bir silindiri sinterlenir ve grafit tüp fırında ısıtılır. 2500 °C'de inert

atmosferde silindir yapısı korunur ve SiC tek kristalleri silindirin boşluklarında oluşmaya başlar (Kosolapova, T.Y. 1971).

Bir diğer tek kristal SiC üretimi yöntemi gaz fazından, termal parçalanmayla biriktirme yöntemidir. Bu yöntemde SiC tek kristalleri, silisyumtetraflorür, toluen ve hidrojen karışımından elde edilir (Kosolapova, T.Y. 1971).

## 2.8 Kimyasal Kararlılık

SiC çok kararlı bir malzemedir. HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HF veya HF + HNO<sub>3</sub> buharları içinde korozyon göstermez. Ayrıca kostik soda çözeltisi içerisinde de korozyon göstermez. Buna rağmen Na<sub>2</sub>O, veya Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ergiyiklerinde korozyona uğrar. 900 °C üzerinde klorinle reaksiyon verir. Ayrıca 1000 °C üzerinde sülfür gazıyla reaksiyon verir. En fazla reaksiyonu potasyumkromat ve kurşun kromatla karıştırılıp ısıtıldığında verir. 1000 °C üzerinde Ca ve MgO ile reaksiyona girer. 800 °C üzerinde bakıroksitle reaksiyon sonucu metasilisit oluşur. SiC ergiyik potasyum kromat veya sodyum kromat gibi alkalilerle ve boraks veya kriyolit ergiyikleriyle reaksiyon verir ve CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, hava ve buharla reaksiyona girer. SiC 700 °C altında klorine dayanıklıdır. Yüksek sıcaklıklarda C ve silisyumtetraflorürite dönüşür. SiC ergimiş demir içerisinde çözünür ve ergiyik içindeki O<sub>2</sub> ile reaksiyon verir. Bu yöntem metalurjide sıkça kullanılır. Kendiliğinden bağlı SiC 800 °C üzerinde Al'ye 600 °C civarında Bi ve Zn'ye ve 400 °C'de kalaya dayanıklıdır. Hava atmosferinde oksidasyon 850 °C civarında başlar ve SiO<sub>2</sub> filmi oluşturur. Oksidasyon oranı SiO<sub>2</sub> filminin özelliğinden etkilenmektedir. Fakat SiO<sub>2</sub> filminin yoğunluğu Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>'ten daha fazla olduğundan oksidasyon direnci daha yüksektir ( Othmer, K. 1992 , Koichi Yamada, Masahide Mohri 1991).

## 2.9 Oksidasyon

Tüm oksit olmayan seramiklerdeki gibi, görünür oksidasyon eksikliği ve kimyasal inertlik kinetik bariyere bağlıdır. Oksijenin kısmi basıncının yüksek olduğu durumlarda pasif oksidasyon gerçekleşmektedir ve yüzeyde koruyucu SiO<sub>2</sub> tabakası oluşmaktadır.( Othmer, K. 1992)

Hava ortamında SiC'ün oksidasyonu aşağıdaki reaksiyondaki gibidir; ( Othmer K. 1992)



Bu silika katmanı yüzeyle uyumlu bir yapı sergiler ve oksidasyon ilerlemesini yavaşlatır. Silikanın koruyuculuğuna bağlı olarak, SiC refrakterler su buharının kontrol edildiği

ortamlarda kullanılmalldırlar. Oksijen köprülerini daha rahat kırabildiğinden, H<sub>2</sub>O ‘nun SiO<sub>2</sub> içerisindeki       rl ğ  oksijenin       rl ğ nden bin 1000 kere daha iyidir (McColm, I.J., Phil, D. 1983).

Su ile silisyum karbür arasındaki reaksiyon aşağıdaki gibidir; (McColm I.J., Phil D. 1983)



Oksijen kısmi basıncının d     olduğu durumlarda ve gaz ürünlerin çıktığı koşullarda aktif oksidasyon oluşur.



### 3. SİLİSYUM KARBÜRÜN KULLANIM ALANLARI

#### 3.1 Aşınma Yüzeylerinde

Silisyum karbürün yüksek sertliği, aşınma direncinin önemli olduğu kesik hatlarında veya elektrik kontaklarında ve kayma olmaması gereken taban ve merdiven uygulamalarında, güverte boyası formülasyonlarında v.b. uygulamalarda kullanımına uygunluk sağlar. Silisyum karbür yüksek korozyon direnci sayesinde, korozif ortamlarda çalışan karıştırıcılarda, ve kompresörlerin veya pompaların sızdırmazlık contalarında kullanılmaktadır. Silisyum karbürün son zamanlardaki birçok uygulaması otomotiv su pompalarının sızdırmazlık contaları üzerindedir. Diğer uygulamalar,üfleme ve atomizasyon nozüllerinde, roket nozüllerinde, magnetik hareketli pompalarda sürgülü veya hareketli rulmanlarında,pompa gömlekleri, valf yuvaları gibi alanlardadır (Othmer, K. 1992).

#### 3.2 Zırh Malzemelerinde

Silisyum karbür kompozit zırh koruma sistemlerinin kullanımına aday bir malzemedir. Yüksek sertlik, basma mukavemeti ve elastik modülü sayesinde yüksek hız mermi testlerinde mükemmel ballistik özellik gösterir. Buna ilave olarak, düşük spesifik yoğunluğu ağırlığın kritik olduğu uygulamalarda kullanımını sağlar (Othmer, K. 1992).

#### 3.3 Yüksek Sıcaklık Malzemelerinde

Düşük termal genleşme katsayısı ve yüksek ısıl iletkenlik mükemmel termal şok direnci ortaya koyar. Göze çarpan korozyon direnciyle birleştiğinde, reküpatör tüpler gibi ısı değiştirici komponentlerde, termokupul koruma tüpleri gibi fırın elemanlarında, kayıkçıklarda, ve yakıcı komponentlerde kullanılabilir (Othmer, K. 1992).

#### 3.4 Refrakter Malzemelerde

Düşük termal genleşme, yüksek termal iletkenlik ve genel kimyasal ve fiziksel kararlılık silisyum karbürü refrakter malzeme olarak kullanımını sağlamaktadır. Silisyum karbürün refrakter olarak kullanımına uygun şekiller, buhar kazanları duvarını, kontrol tuğlalarını, gürültü kesicileri, fırın kızak raylarını gibi uygulamaları içermektedir (Othmer, K. 1992).

### 3.5 Elektrik Malzemelerinde

Fırınlarda kullanılan ısıtıcı elemanlar rekristalize silisyum karbürden yapılmaktadır ve 1600°C civarlarında kullanılabilir. Isıtıcı elemanlar aynı zamanda gaz veya yağ yakıcılarında ateşleyici olarak, veya kurutma proseslerinde kızılötesi radyasyon yoluyla kurutma işlemlerinde kullanılabilir (Othmer, K. 1992).

Silisyum karbürün yarı iletkenlik özelliğinden yararlanılarak termistör(sıcaklık duyarlı cihazlar) ve varistör(voltaj duyarlı cihazlar) olarak kullanımı mümkündür. Termistörler sıcaklık ölçümü ve kontrolünde ve zaman erteleyici uygulamalarda kullanılmaktadır. Varistörler, röle ve selenoidlerdeki kontakları ve bobinleri yüksek voltaj dalgalanmalarına karşı korur, yağ yakıcıların ateşleyici devrelerinde endüksiyonu limitler (Othmer, K. 1992).

Yüksek sıcaklık termokupullarında silisyum karbür kullanlabilmektedir (Othmer, K. 1992).

### 3.6 Aşındırıcılarda

Silisyum karbür tesviye için geniş formlarda kullanılır; organik veya inorganik bağlayıcılarla karıştırılarak aşındırıcı tekerlek veya sürtme külçeleri halinde şekillendirilir, kağıtla karıştırılıp aşındırıcı diskler, kemerler halinde şekillendirilir. Silisyum karbür ,alümina gibi diğer aşındırıcılardan daha sert olmasına rağmen daha kırılgandır. Tane kırılmaları kolay olduğundan ve keskin kesme hareketini sağlamak için, silisyum karbür aşındırıcılarla genelde öğütülmesi zor, düşük gerilme mukavemetli malzemeler aşındırılır. Bunlara örnek olarak, mermer, granit ve fiber bakır gibi keskin kesme hareketine ihtiyaç duyan malzemeler verilebilir (Othmer, K. 1992).

### 3.7 Metalurji Sektöründe

Silisyum karbür demir-çelik metalurjide geniş alanda kullanılır. Ergimiş metale eklendiğinde, güçlü bir ekzotermik reaksiyon meydana gelir ve silisyum karbür parçalanır. Deoksidasyonu ve metali temizleme ve akışkanlığı artırıcı etkisi vardır. Bu yüzden arzu edilen grafit dağılımı elde edilir ve işlenebilirliği iyi malzeme üretilir. Pratikte silisyum dökme demire silisyum karbür ilevesi kupol ocaklarda briket, indüksiyon ocaklarında geniş granüler formdadır. Ergimiş çeliğe pota içinde granüller eklendiğinde, istenmeyen inklizyonların sayısını düşer ve daha iyi fiziksel özellikli ürünler elde edilir. Bazik oksijen fırında çelik içine granüller eklendiğinde ekzotermik reaksiyona bağlı olarak fırın kapasitesi artar ve daha fazla hurda ergitilebilir (Othmer, K. 1992).

#### 4. TERMODİNAMİK İRDELEME

Silisyum Karbürün bir çok üretim yöntemi olmasına rağmen en ekonomik olanı silikanın karbotermal redüksiyon yöntemidir ( Vix-Guterl, C. and Ehrburger, P. 1997).

Silikatın karbotermal reaksiyonu atmosfer, basınç, sıcaklık ve zaman tarafından kontrol edilir (Othmer, K. 1992). Genel reaksiyon;



Şeklinde. Bu reaksiyon birbirini takip eden iki reaksiyondan meydana gelir(4.2 ve 4.3 reaksiyonları). Reaksiyonun ilk aşaması endotermik reaksiyondur. Katı-katı veya katı-sıvı reaksiyonlarını içerir ve silika ile karbon reaksiyon vererek metalik SiO buharı ve karbonmoksit elde edilir. Daha sonra meydana gelen reaksiyon ekzotermiktir ve metalik SiO buharıyla karbon ve karbonmonoksit reaksiyon verir:(Othmer K. 1992, Vix-Guterl, C. and Ehrburger, P. 1997, Martin P.M. vd. 1998)

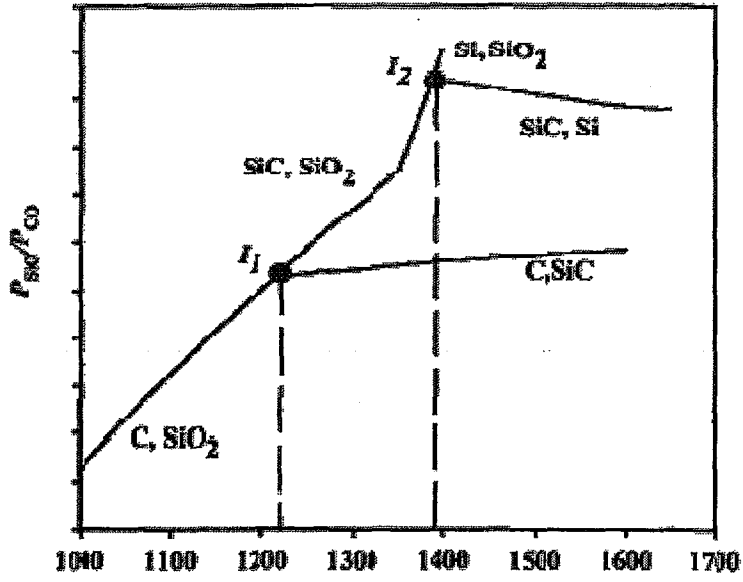


Oluşan SiO gazı aşağıdaki reaksiyona göre karbon ile reaksiyon verir (Vix-Guterl, C. and Ehrburger, P. 1997):



4.2 ve 4.3 reaksiyonlarının meydana gelebilmeleri sıcaklığa ve SiO'nun kısmi basıncı ( $p_{\text{SiO}}$ ) ile CO'nin kısmi basıncına ( $p_{\text{CO}}$ ) bağlıdır. İki veya üç katı fazlarıyla gaz fazlarının  $p_{\text{SiO}}, p_{\text{CO}}$ 'nun toplam basıncın 1kPa'a eşit olduğu denge koşullarına ilişkin  $p_{\text{SiO}}/p_{\text{CO}}$  oranının değerleri Şekil4.1'de sıcaklığa bağlı bir fonksiyon olarak gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi  $p_{\text{SiO}}/p_{\text{CO}}$  oranı sıcaklıkla belirgin bir şekilde, 1220 °C'de  $I_1$  sabit noktasına kadar, yükselmektedir. Bu noktada, SiO + CO gaz karışımı üç yoğunlaşmış fazla denge halindedir (C,SiC,SiO<sub>2</sub>). Böylece 1220 °C üzerinde SiC oluşturulabilmektedir. Ortamdaki silikonlar aşağıdaki iki reaksiyon sonucu oluşmuş olabilirler (Vix-Guterl, C. and Ehrburger, P. 1997):





Şekil 4.1  $p_{SiO}/p_{CO}$  değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi (Vix-Guterl, C. and Ehrburger, P. 1997)

Si oluşumu( $I_2$ ) CO ile karşılaştırıldığında daha fazla SiO gazı gerektirmektedir(Vix-Guterl, C. and Ehrburger, P. 1997).

## 5. SİLİSYUM KARBÜR ÜRETİM YÖNTEMLERİ

### 5.1 Polimer Dönüşümü

Bir orgonasilisyumun ısıtılmasıyla yapıdaki C ve Si'nin SiC oluşturulmasını sağlar. Genelde polikarbosilikonhidrit veya poliborosiloxans kullanılır. Metildiclorasilikonhidrit  $H_2$  gazı yardımıyla tungsten flama üzerinde ince film şeklinde üretmek mümkün (McColm, I.J., Phil, D. 1983, Ghalichechian N. 2002).

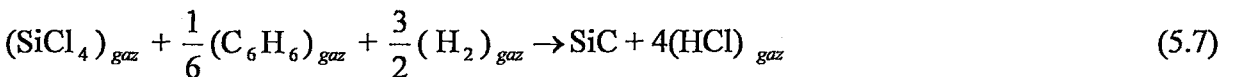
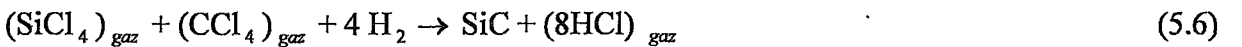
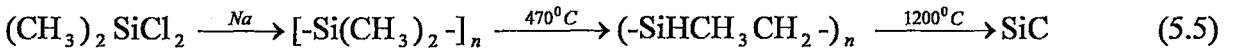


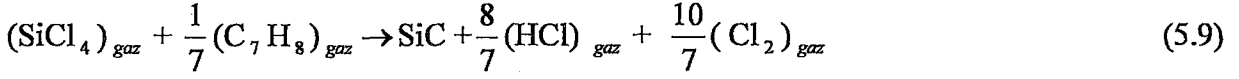
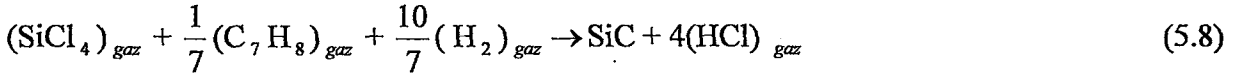
Fakat bu ürün  $900^\circ C$  nin üzerinde kullanılırsa tungsten gövde ile SiC arasında reaksiyon meydana gelir.(McColm I.J., Phil D. 1983).

Poliborosiloxane ile elde edilen  $\beta SiC$  lerin çok ince taneli oldukları ve sinterleşme kabiliyetlerinin çok iyi olduğu literatüre geçilmiştir (Ghalichechian N. 2002).

### 5.2 Gaz Fazı Senteziyle Silisyumkarbür Eldesi

Gaz fazı sentesinin amacı özellikleri kontrol edilebilir süper saf SiC üretimi olarak söylenebilir.  $SiH_4$  veya  $SiCl_4$  gazları karbon verici olarak  $CH_4$ , ve türevleri,  $CCl_4$  gazları kullanılabilir.  $CH_3SiCl_4$ ,  $Si(CH_3)_4$  ve dimetildiklorasilikohidritin deklorizasyonu sonucu oluşan polikarbosilikon hidritin dekompozisyonu sonucunda SiC elde edilebilir (Othmer, K. 199, McColm, I.J., Phil D. 1983, T.Y.Kosolapova 1971).





Tane boyutu ve kimyasal kompozisyon reaksiyon sıcaklığı, gaz konsantrasyonu ve gaz üfleme hızına bağlıdır (Upadhyaya, G. S 2000).

Bir başka SiC üretim yönteminde Si ve C nin direkt reaksiyonu ve gaz buharlaştırma reaksiyonuydur (Upadhyaya, G. S 2000).

### 5.3 Karbonun Silifikasyonu Yoluyla Silisyum Karbür Eldesi

Mezoporos karbon ve metalik silisyum tozu kullanılarak hazırlanan karışım 1200-1300 °C arasında aşağıdaki reaksiyona göre tepkimeye girer (Liu, Z., v.d 2005).



Elde edilen malzeme yüksek yüzey alanına, nano mertebede tane boyutuna, ve mesoporoz bir yapıya sahiptir (Liu, Z., vd. 2005).

### 5.4 Silisyum Karbürün Karbotermal Üretim Yöntemi

#### 5.4.1 Acheson Metodu ile Silisyumkarbür Toz Üretimi

SiC üretiminde %98-%99.5 saflıkta kum ( $\text{SiO}_2$ ) ve C kullanılır. C antrasit, kok, petrol koku, zift olabilir. Hammadde minimum oranda  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , CaO, MgO ve  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  içermeli. Çünkü Al Mg ve Ca oksitleri silikat yapısına katılıp sinterleşmeyi arttırırlar.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de demir silisyum alaşımı oluşturtur. Genelde reaksiyonların gelişimi (Shreve, R.N., [2])



SiC üretim şeması aşağıda verilmiştir. Kum ( $\text{SiO}_{2(c)}$ ) ve C yaklaşık 1/3 oranında karıştırılıp fırına şarj edilir. Talaş ilavesiyle porozite oranı arttırılarak gazların sirkilasyonu sağlanır ve

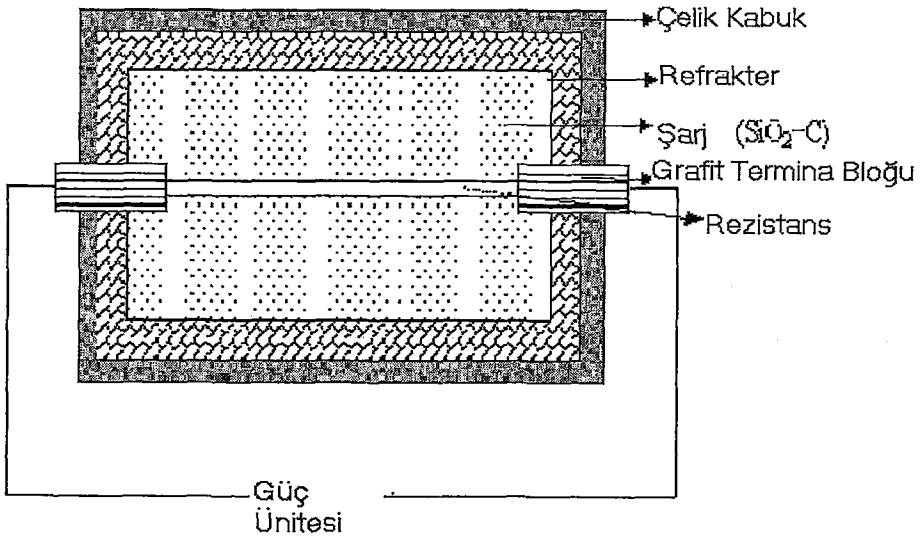
CO çıkışına izin verilir. NaCl ilavesi empürütelerin uzaklaştırılması için kullanılır. Şarj fırın içine granüler C yapılmış ısıtıcı gövdenin etrafına yüklenir. Bu gövde 10-15 m uzunluğundaki fırının merkezindedir ve elektrotlarla bağlanmıştır. Fırın duvarı dökme demirle desteklenmiş gevşek ateş tuğlasındandır. Sistemde aşırı ısı kaybı olmaz, çünkü reaksiyona girmemiş şarj ızalasyon görevi yapar. Tipik olarak elektrotlar arası başlangıç akımı 230V'da 6000 amp. son akım 75V'da 20000 amp.'dir. Akımdaki bu artışın nedeni reaksiyon ilerledikçe elektrik direncindeki düşüştür. Gövdedeki sıcaklık 2200 °C'dir. Sıcaklık bundan yüksek olmamalıdır. Çünkü SiC dekompoze olup gaz Si ve katı C (grafit) ayrışır. Böylece suni grafit elde edilir. Enerji verimi yaklaşık %50 civarında, kimyasal tekniklerle %70-80'e çıkartılabilmektedir (Martin P.M. vd. 1998, Shreve, R.N.).

Şekil 5.2'de SiC üretim akım şeması gösterilmiştir. Reaksiyon yaklaşık 60 saat sürmektedir. Bunun 36 saati ısıtmaya 24 saati soğutmaya harcanmaktadır. Soğutma sonrası SiC kristaller fırın başına 6-8 ton verimle alınmaktadır. Büyük kristaller kırılıp, yıkanıp, kimyasal işlemlerle temizlenmektedir. Kristaller klasifikasyondan sonra son ürün 6 meshten başlayarak daha ince elekler sıralanarak eleminasyon yapılır. Dışarıdaki reaksiyona girmemiş kısım, bir sonraki şarja ilave edilir. Acheson fırının şematik gösterimi Şekil 5.1 de gösterilmiştir. (Martin P.M. vd. 1998, Shreve, R.N. )

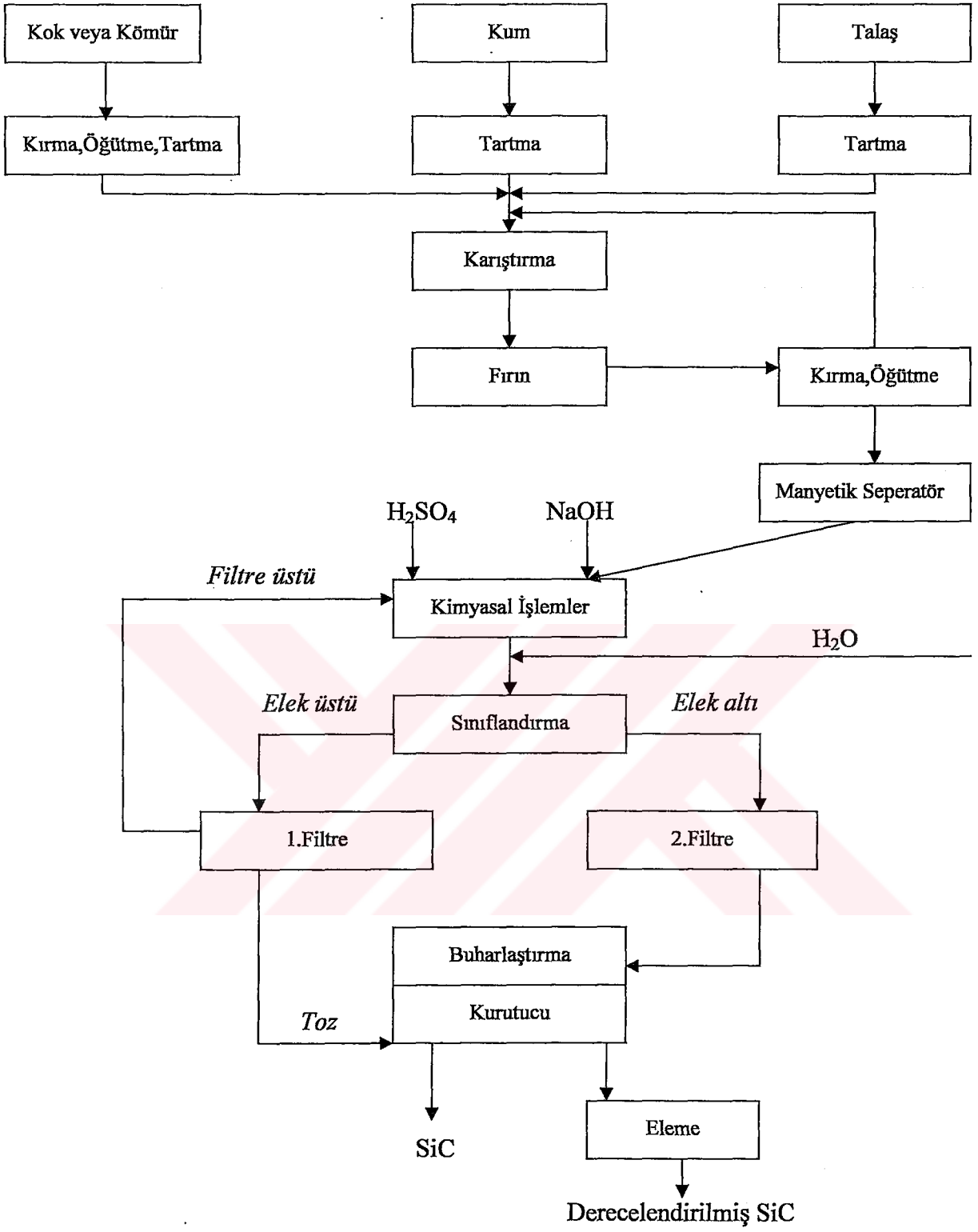


Bu reaksiyon iki aşamadan meydana gelir. İlk olarak silika ile karbon reaksiyon vererek metalik SiO buharı elde edilir. Daha sonra bu metalik SiO buharıyla karbon ve karbonmonoksit reaksiyon verir(Shreve, R.N. ).





Şekil 5.1 Acheson fırın şeması [2]



|            |                 |   |                                           |
|------------|-----------------|---|-------------------------------------------|
| Kum :      | 2,10ton         | } | 1 ton SiC için<br>(dönüşmemiş şarj dahil) |
| Kok :      | 1,40ton         |   |                                           |
| Talaş :    | 0,50ton         |   |                                           |
| Elektrik : | 8000-9000 kw/hr |   |                                           |

Şekil 5.2 SiC'nin üretim akış şeması (Shreve, R.N.)

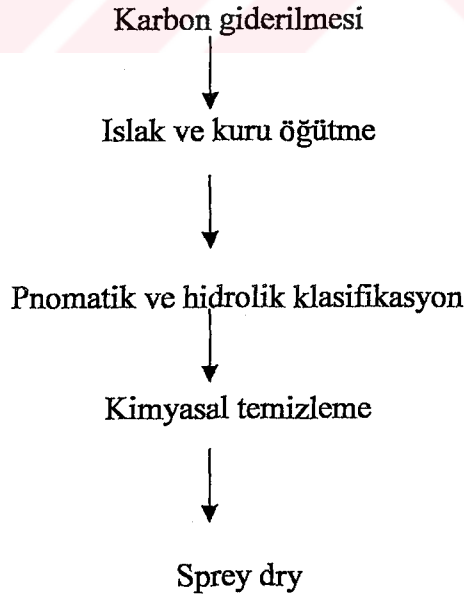
### 5.4.2 Sürekli Silisyum Karbür Üretimi

Bu metotta HSC (Hopkinsville Silicon Carbide) firmı kullanılarak sürekli silisyum karbür üretimi sağlanır. HSC firmı düşey silindirik bir fırındır (Şekil 5.4). Merkez elektrot , SiC'nin akışkan yatağına kısmi daldırılmış konumda tutulmaktadır. Elektrik akımı merkez elektrotla fırın duvarı arasında oluşmaktadır. Fırın duvar malzemesi olarak Grafit kullanılmaktadır.(Goldberger, W.M. 2000)

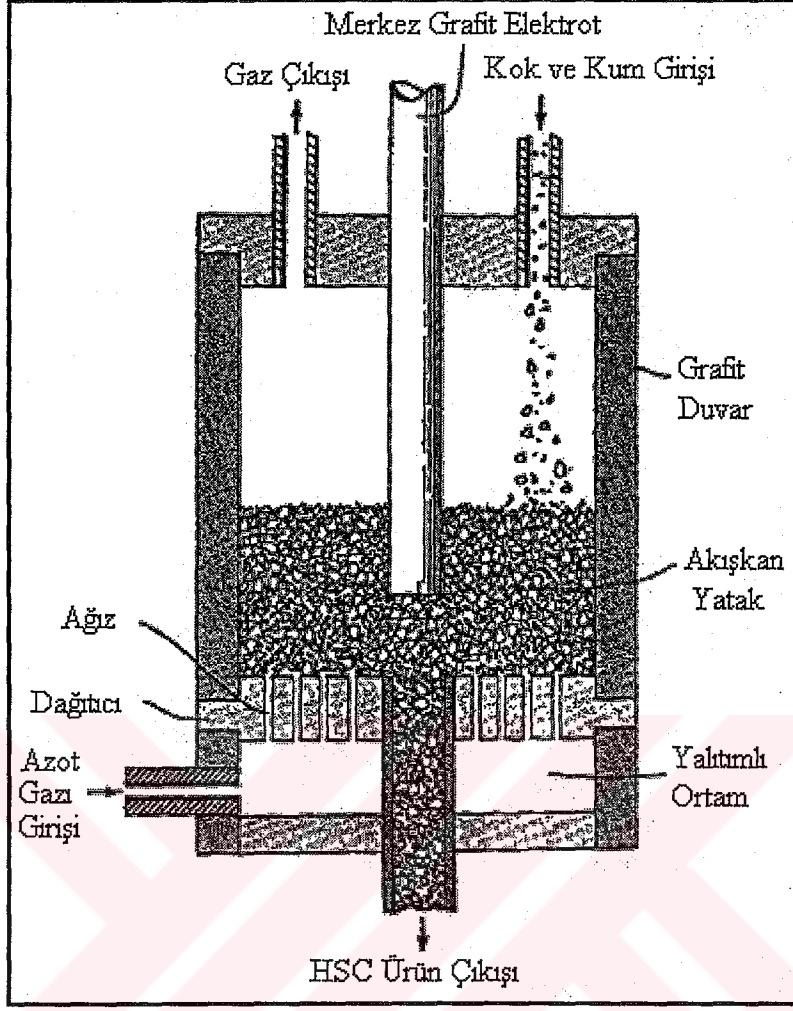
Fırına, hammadde olarak silika ve petrol koku karışımı verilmektedir. Bu metodla besleme ile ürün alma aynı anda sürekli bir şekilde yapılabilir. Akışkanlandırıcı olarak kullanılan nitrojen gazı fırının altından verilmektedir.(Goldberger, W.M. 2000)

Acheson prosesinde olduğu gibi fırın içinde ilerleyen zamanlarda silisyum gaz fazı elde edilmekte ve bu gaz fazındaki silisyum ile kok reaksiyona girerek SiC'yi vermektedir. Kok boyutu ve şekli ürünü fazla etkilememektedir. Oluşan SiC poroz bir yapı sergilemekte ve reaksiyona girmeyen kok tarafından aglomere edilmiş bir şekilde fırından çıkmaktadır. Ek işlemlerle sonucunda yapıdaki serbest C giderilir. Bu işlemler Şekil 5.3 de gösterilmiştir (Goldberger, W.M. 2000).

İşlem sıcaklığı 1850-1900 °C arasında olduğundan elde edilen ürün  $\beta$  SiC formundadır. Aynı zamanda bu ürün sinterlenebilir micron altı tane boyuta sahip yapı göstermektedir (Goldberger, W.M. 2000).



Şekil 5.3 HSC fırın ürününün akış şeması (Goldberger, W.M. 2000)



Şekil 5.4 HSC fırın şeması (Goldberger, W.M. 2000)

#### 5.4.3 Karbotermal Reaksiyona Başlangıç Hammaddelerinin Etkisi

Silisyum karbürün karbotermal yöntemle üretiminde literatürde çok sayıda çalışma olduğu gözlenmiştir. Bunlar arasındaki fark başlangıç hammaddelerindeki seçimlerdir.

SiC tozların sentez metodları, Si metalinin karbürizasyonu, silane'dan CVD, silisyum alkooksitlerin sol-jel'i ve  $\text{SiO}_2$ 'nin karbotermal reaksiyonunu içermektedir. Ekonomi ve verimlilik terimleri göz önüne alındığında karbotermal reaksiyon en iyi seçimdir. Karbotermal reaksiyon başlangıç malzemeleri olarak pahalı olmayan silisyumdioksit ve karbon(veya karbon vericiler)'u içermektedir. Bu başlangıç malzemeleri  $1200^\circ\text{C}$  civarında reaksiyona girerek  $\beta\text{SiC}$ 'ü oluşturur ve  $\beta\text{SiC}$  ürünü ilerleyen sentez sıcaklığıyla beraber artar.  $\text{SiO}_2$ 'nin karbotermal reaksiyonunda, genelde SiC yapısının oluşumunu sağlayan mekanizma  $\text{SiO}$  gazı ile katı C arasındaki reaksiyondur.  $\text{SiO}_{(g)}$ ,  $\text{SiO}_2$  'nin C'la teması ve indirgenmesi sonucu

ortaya çıkan bir ara üründür. Bu yüzden, SiC yapısının oluşumunun devamı SiO<sub>2</sub> ile C'nun temas yüzeyi ve karışımlarının derecesinden etkilenir. Genelde, SiC'ün karbotermal sentezinde başlangıç karbonunun, sonuca götüren öge olduğu kabul edilir. Karbon , reaksiyonun hızını morfolojisini ve sentezlenen SiC'lerin boyutlarını etkilemektedir (Lin, Y.J., Tsang, C.P. 2003).

Farklı silika kaynağı ve karbon kaynağı kullanarak SiC eldesi mümkündür. Bu kaynaklar arasında karbon kaynağı olarak karbon karası, fenolik reçine, aktif karbon, şeker sayılabilir. Silika kaynağı olarakta, koloidal silika, TEOS(Tetraetilortosilikat), kuars kullanılabilir. Bunların haricinde pirolize edilmiş pirinç kabuğu yapsında homojen karışmış silika ve karbon bulundurduğundan direkt hammadde olarak kullanılabilir. bununla beraber kullanılan karbon cinsine bağlı olarak silika yapısında değişmektedir.

Karbon kaynağı olarak karbon karası seçildiğinde, amorf yapıda silika kullanıldığında karbon karası ilerleyen sıcaklıklarda silikanın yapısını değiştirecek ve kristobalit fazına dönüştürecektir dolayısı ile karbotermal reaksiyon kristobalit ile karbon karası arasında gerçekleşmektedir. Bununla beraber fenolik reçine karbon kaynağı olarak kullanıldığında karbotermal reaksiyon kullanılan silika kaynağına bağlı olmaksızın amorf veya kristobalit formundaki silikada gerçekleşebilmektedir. Ayrıca fenolik reçine taneleri daha küçük olduğundan sentezlenen SiC taneleride buna bağlı olarak karbon karası ile sentezlenenlere göre daha küçük olacaktır (Lin, Y.J., Tsang, C.P. 2003).

SiC'ün katı gaz reaksiyonuna göre;



Sentezlenen SiC'ler karbon kaynağına şiddetlice bağlıdır. Bu nedenle , fenolik reçinenin küçük taneleri küçük SiC kristalitlerine neden olur (Lin, Y.J., Tsang, C.P. 2003).

Koloidal silika ve kauars kullanımı arasındaki fark sadece SiO<sub>2</sub>'nin reaksiyonundan SiO<sub>(g)</sub> formunun oranıdır. Koloidal silika daha küçük tanelere sahip olduğundan SiO<sub>2</sub>/C temas alanı artacak ve SiO oluşumuda buna bağlı olarak artacaktır (Lin, Y.J., Tsang, C.P. 2003).

Nano boyutta SiC eldesi için silika sol ve karbon kaynağı olarakta şeker kullanılabilir. Bu sisteme basınç uygulanıp reaksiyon sıcaklığında vakum uygulanırsa nano yapıda SiC elde edilebilir. Serbest karbon oranı SiO<sub>2</sub>/C oranına bağlıdır. Genelde biraz fazla C kullanılması

önerilir. Çünkü şekerin yapısının bozulması sırasında bir miktar C da kayıp olacaktır (Martin P.M.,vd. 1998).

TEOS ve fenolik reçine kullanılarak elde edilen zerojel yapıyla mezoporoz SiC elde edilir. Zerojel eldesinde nikel nitrat kullanımıyla sonuç SiC lerin yüzey alanı ve porozitesi değiştirilebilir (Jin G.Q and Guo X.Y June 2003).

Endüstriyel boyutta SiC üretimi ise sadece Acheson yöntemiyle yapılmaktadır. Kum ( $\text{SiO}_2$ ) ve C yaklaşık 1/3 oranında karıştırılıp fırın içerisine sarj edilir. Şarj fırın içine granüler C yapılmış ısıtıcı gövdenin etrafına yüklenir. Merkezdeki sıcaklık  $2200^\circ\text{C}$ 'yi bulmaktadır (Shreve, R.N.).



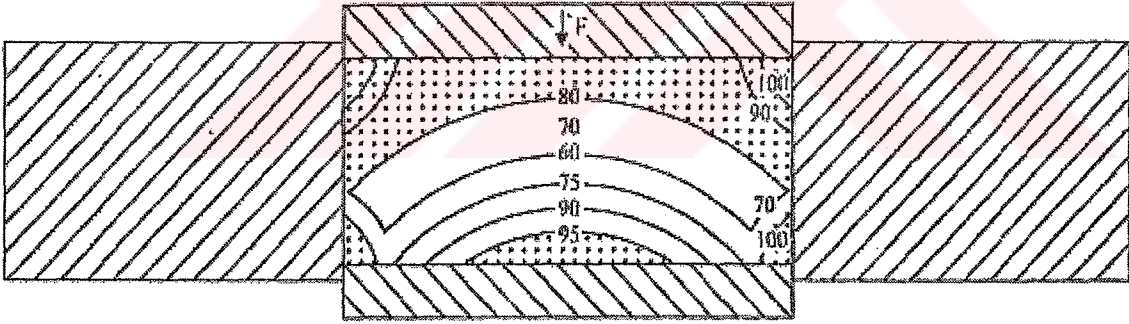
## 6. SİLİSYUM KARBÜRÜN ŞEKİLLENDİRME VE SİNERLEME YÖNTEMLERİ

### 6.1 Şekillendirme Yöntemleri

Seramik şekillendirme yöntemleri şekillendirilecek ürünün üretimi ve özellik beklentilerinin karşılanması açısından oldukça önemlidir. Silisyum karbür şekillendirilmesinde aşağıdaki belirtilen yöntemler kullanılabilir.

#### 6.1.1 Kuru Pres

Kuru presleme tekniği, basit şekilli seramikler için en ekonomik yöntemdir. Çok basit şekilli ve 1mm ile 500 mm arasındaki ölçülerde olan parçaların üretimi için sınırlandırılmış olan bu yöntemde, hidrolik ve mekanik olmak üzere yarı ve tam otomatik olarak çalışan presler kullanılmaktadır. SiC tozlar, metal kalıp içerisinde konularak şekillendirilir. Bu metod kitlesel üretim için çok uygundur. Metal kalıp olarak çelik veya çok sert alaşımlar kullanılabilir. Kuru presleme ile şekillendirilen numunelerin kalıba temas eden yüzey bölgeleri şekil 6.1 de görüldüğü gibi iç kısmına göre daha yoğun bir yapıya sahiptir (Yıldırım, İ. 2003- Yamada K., Mohri M. 1991).



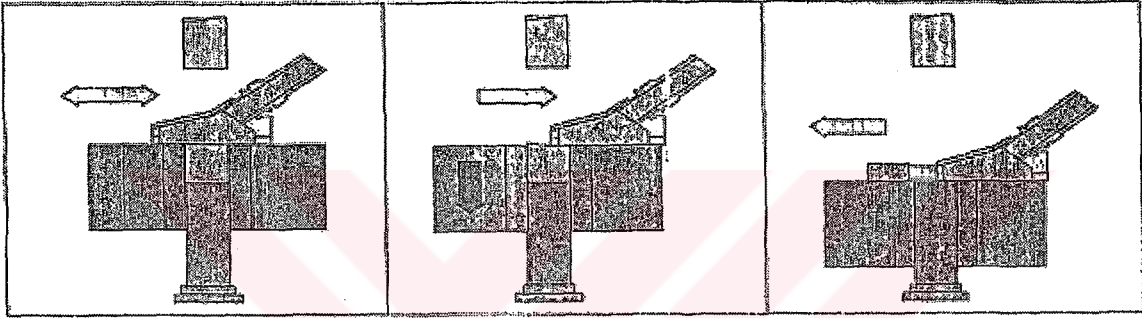
Şekil 6.1 Tek yönlü preslenmiş bir numunenin yoğunluk dağılımı (Yıldırım, İ. 2003)

Meydana gelen bu yoğunluk farkı, sinterleme esnasında farklı büzölmelere ve iç yapı çatlaklarına neden olabilmektedir. İç yapıda oluşabilecek bu tip hataların oluşmaması için aşağıda belirtilen üç şartın beraber gerçekleşmesi gerekmektedir (Yıldırım, İ. 2003).

1. Kalıba doldurulan tozların tamamen homojen dağılmaları gerekmektedir.
2. Homojen bir sıkıştırma temin edilmelidir.
3. Parçanın kalıptan çıkarılması esnasında deformasyona uğramaması gerekir.

Hidrolik pres ile şekillendirmede, kalıp zımbası her stokta, malzemeyi aynı basınçla sıkıştırır. Sıkıştırma işlemi kalıba konan tozun miktarına bağlı değildir. Preslenen malzemenin yoğunluğu toz miktarına bağımlı olmadığından kullanılan tozun miktarı şekil 6.1 de görüldüğü gibi sadece numunenin kalınlığıyla değişmektedir. Üniform yoğunluğu elde edebilmek için, kalıp içine akış kabileyitini hesaba katmak gerekmektedir. Bununla beraber metal kalıbı dizayn ederken, peletlenmiş malzemenin kalıptan rahatça çıkabilmesi gerekmektedir (Yıldırım, İ. 2003- Yamada K., Mohri M. 1991).

Mekanik preslemede zımba hareketini bir kamdan aldığından, ayarlanan kam yolu sabit olduğu için numune kalınlığı değişmez. Tozun fazla kullanılması numunenin kalınlığını değil yaş yoğunluğunu artırır (Yıldırım, İ. 2003).



Şekil 6.2 Kuru presleme tekniğinde şekillendirme hataları (Yıldırım, İ. 2003)

### 6.1.2 Soğuk İzostatik Presleme

Bu yöntemde görüldüğü gibi tozu çevreleyen plastik bir kalıbın etrafında basınç ortamı olarak su veya yağdan oluşan bir sıvı bulunmaktadır. Şekillendirilen malzemenin her tarafına aynı basınç uygulandığından kuru preslemede meydana gelen yoğunluk farkı meydana gelemez. Genelde bu metod birden fazla kalıbın kullanıldığı durumlarda tercih edilir. Ayrıca büyük toz kompakt larında üniform şekillendirilmesine olanak sağlar. Bu metod; yüksek hassasiyet gerektiren ince cidarlı parçaların üretiminde kullanılır (Yıldırım, İ. 2003, Yamada K., Mohri M. 1991).

### 6.1.3 Ekstrüzyonla Şekillendirme

Ekstrüzyonla şekillendirme işlemi sürekli bir prosestir. Bu proseste su ve organik bağlayıcı, genelde metilseliloz, SiC'e plastiklik vermeleri için bağlayıcı olarak kullanılır. Karışım bir vida veya vurucuyla akışkanlaştırılır. Akıcı kıvama getirilmiş seramik çamur, belli bir profildeki kalıptan çıkarılır ve şekillenen çamur istenilen ölçülerde kesilir. Son şeklin iki

aşamada verildiği ekstrüzyonla şekillendirme metodu,klasik seramik ve refrakter üretiminde uzun bir geçmişe sahip olan usullerden biridir. Klasik seramik malzemeler yüksek plastisite özelliğine sahip,kil gibi mineraller ihtiva etmelerine rağmen ileri seramikler,bünyelerinde bu çeşit plastiklik veren maddelere ihtiyaç göstermezler, fakat tozları birbirine bağlayacak organik bir malzemeye ihtiyaç gösterirler. Bu metodla uzun tüpler ve değişik profillere sahip ileri teknoloji seramikleri üretilebilmektedir (Yıldırım, İ. 2003, Yamada K., Mohri M. 1991).

### 6.1.3. Enjeksiyon Kalıplama Tekniği

Enjeksiyonla kalıplama tekniği,seramik toz'un organik polisitren veya waks gibi bağlayıcılarla akıcı kıvama getirilen karışım ısıtılıp yoğurulduktan sonra kalıp boşluğuna enjekte edilmesi prensibine dayanan bir yöntemdir ( Yıldırım, İ. 2003).

Bu yöntem, kuru pres ve ekstrüzyonla şekillendirme gibi yöntemlerle elde edilemeyen ufak ve karmaşık şekilli parçaların şekillendirilmesinde kullanılır. Bu yöntemdeki ana problem cihazın ,çok iyi bir aşındırıcı olan SiC tarafından aşınmasıdır. Bu yüzden yüksek miktarda bağlayıcı gerekmektedir. ( Yıldırım, İ. 2003- Yamada K., Mohri M. 1991).

### 6.1.4 Sıcak Presleme

Sıcak presleme, şekillendirme ile sinterlemenin bir arada gerçekleştiği bir metottur. Sıcak presleme veya basınç sinterlemesi olarakda adlandırılan bu yöntemin homojen iç yapı, teorik yoğunluğa yakın ürün yoğunluğu bazen sinterleme katkısına ihtiyaç duyulması gibi değişik avantajları vardır. Bu metotda, teorik yoğunluğa yakın malzemeler üretilebilir. Grafit kalıp kullanılan bu yöntemde  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , SiAlON ve SiC seramiklerin üretimi gerçekleştirilmektedir (Yıldırım, İ. 2003).

### 6.1.5 Sıcak İzostatik Presleme

Sıcak izostatik presleme,yüksek sıcaklıklarda,iç yapıda hiç bir kalıntı porozitesinin bırakılmadığı ,teorik yoğunluğa sahip malzemelerin üretiminde kullanılan bir prodestir. İlk olarak uranyumun şekillendirilmesi için geliştirilen bu proses son yıllarda, $\text{Si}_3\text{N}_4$  ve SiC gibi non-oksit seramik ve kompozitlerin üretiminde büyük önem kazanmıştır (Yıldırım, İ. 2003).

### 6.1.6 Slip Döküm

SiC tozlar olağan olarak çamur formunda su içerisinde dağılmaktadır. Bu çamur poroz bir kalıba dökülür ve su kalıp tarafından emilir. Bu seramik teknolojisinde kullanılan geleneksel bir yöntemdir ve bu teknikle türbin rotorları ve diğer karmaşık şekilli parçaların üretimi mümkündür (Yamada K., Mohri M. 1991).

## 6.2 SiC Tozların Sinterlenmesi

Yüksek ergime sıcaklığı, düşük yoğunluk, yüksek elastik modül, iyi çatlak ve oksidasyon direnci, yüksek korozyon direnci, yüksek sertlik gibi özellikleri SiC'ün geniş endüstriyel alanlarda kullanımına olanak sağlar. (Othmer K. 1992- Chen D. vd., 2000).

1973'de yapılan çalışmalar yaş kompakt yapılarda  $\beta$  SiC sinterlenmesinde, yoğunluğun artırılması için Bor ve C gerektiğini göstermiştir.  $\alpha$  SiC'ün pahalı olmayan Acheson prosesiyle sinterlendiğinde %98'lik teorik yoğunluk bildirilmiştir. B ve C yedirilmiş SiC'lerde yoğunlaşmada etkin mekanizmalar hacim ve tane sınırı difüzyonudur. B ve C yedirilmiş SiC'ler sinterleme sonrası yüksek mukavemet ,mükemmel sertlik, iyi termal ve kimyasal direnç göstermektedirler. ( Othmer K. 1992).

$\beta - \alpha$  SiC'lerin basınçsız sinterlenmesinde Al ve Al bileşiklerinin C veya nadir elementlerle sinterlenmesi mümkündür.  $Al_2O_3$  ve  $Y_2O_3$  birlikte kullanıldığında iyi akma ve en iyi mikroyapı elde edilmiştir.  $Al_2O_3$  ile nadir elementlerle yapılan sıvı faz sinterlemesi sonuçlarında mükemmel mikroyapılar elde edilmiş oda sıcaklığında 800 Mpa'la kadar mukavemetler rapor edilmiştir. Buna karşılık yüksek sıcaklıklardaki dirençleri B ve C yedirilerek elde edilen SiC'lerden oldukça düşüktür. (Othmer K. 1992).

Be, P, N ve N bileşikleri SiC ün elektriksel özelliklerini arttırırlar. Be ve bileşikleri elektrik direncini arttırırlar, aynı zamanda iyi termal iletkenlik ve elektrik uygulamaları için SiC altlık uygulamalarını arttırırlar. Fakat Be sağlığa zararlı olduğundan kullanımına dikkat edilmelidir. N ve P, Al ve B ile birlikte kullanıldığında elektrik direncini düşürür. Bu sayede elde edilen elektriksel iletken SiC iyi oksidasyon direnci gösterir ve SiC ün ısıtıcı element olarak kullanımını sağlar (Othmer K. 1992).

$\beta$ SiC,  $\alpha$  SiC'e göre daha zor sinterlenmektedir. Bunun sebebi 1900-2000<sup>0</sup>C sıcaklıklarda  $\beta - \alpha$  arasındaki faz dönüşümüdür. Bu faz dönüşümü sırasında  $\beta$  ve  $\alpha$  taneleri arasındaki morfoloji farklılığından kaynaklanan taneler arası poroziter oluşmaktadır. Bu faz dönüşümü sıcak presle engellenebilir ve böylece sinterleme sıcaklığı ve tane büyümesi düşürülmüş olur. Ve sonuç olarak mekanik özellikler artmaktadır (Magnania G. , vd. 2004).

Seramik malzelerde iyi mekanik özelliklerin sağlanabilmesi için mikroyapının çok iyi kontrolü gerekmektedir. Bu yüzden sinterlemeye yardımcı olarak Al-C, B-C, Al-B-C sistemlerinin yanında oksitler ve nitritler kullanılabilir. Şüphesiz iyi bir sinterleme için

seçilecek sinterleme yoluda önemlidir. (Magnania G. vd. 2004).

### 6.2.1 Basıncısız Sinterleme

Basıncısız sinterleme endüstride en önemli yöntemlerden biridir. Düşük maliyet, kitlesel üretim, kompleks şekilli parçaların sinterlenebilmesi ve ürünlerin üstün özellikler taşıması bu yöntemi öne çıkarmaktadır. Silisyum karbür kuvvetli kovalent bağa sahip olduğundan sinterlenmesi zordur. Saf silisyum karbürün sinterlenmesi sırasındaki zorluk, yapı içindeki hataların oluşması ve difüzyon (göç) için gerekli enerjinin fazla olmasıdır. Bu durum düşük self difüzyon katsayısına ve bu nedenle hacim ve tane sınırı difüzyonunun oluşmamasına neden olmaktadır. Bununla beraber, yüksek yoğunluktaki malzemelerin eldesi için bu iki mekanizmanın aktif olması gerekmektedir. Çünkü yüzey difüzyonu porların büzülmesine öncülük etmemektedir (Upudhyaya,G.S. 2000).

SiC'ün sinterlenebilmesi için yapılan çalışmalarda, çok ince tane boyutu ve sinterlemeyi artırıcı ilaveler hacim difüzyonunu artırırken, yüzey difüzyonun oluşumunu geciktirmektedir. Yüksek tane sınırı enerjisi/yüzey alanı enerjisi sinterleme prosesini engellemektedir. Katı faz sinterlemesinin ilerleyebilmesi için gerekli yüzey gerilim eşitliği eşitlik (6.1)'de verilmiştir ki dihedral açı  $\geq 60^\circ$  olmalıdır. ( $\gamma_{ts}/\gamma_{ya} < \sqrt{3}$ ) (Upudhyaya,G.S. 2000 Yamada K., Mohri M. 1991).

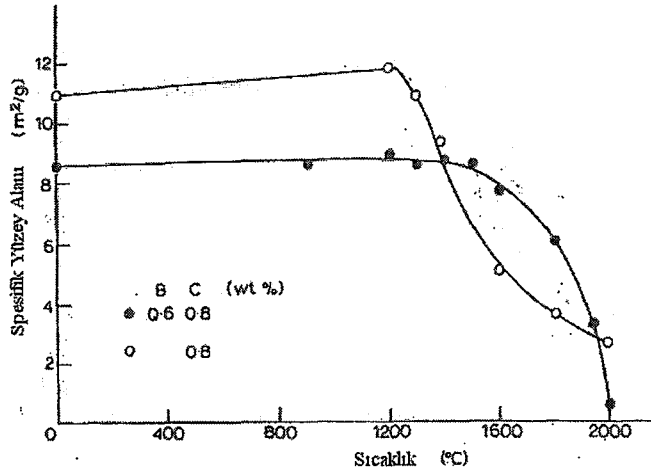
$$\gamma_{ts} = 2 * \gamma_{ya} * \cos(\theta/2) \quad (6.1)$$

Burada  $\gamma_{ts}$  tane sınırı enerjisi ve  $\gamma_{ya}$  yüzey enerjisini simgelemektedir (Yamada K., Mohri M. 1991).

Sisteme B ilavesi yapıldığında tane sınırı enerjisi ( $\gamma_{ts}$ )düşmekte ve C ilavesiyle yüzey alanı enerjisi ( $\gamma_{ya}$ ) artmaktadır. Bu mekanizmayla SiC toz yüzeyinde bulunan oksit tabakası yüzey enerjisini düşürür,ilave karbon,yüzeydeki bu oksit filmini giderir ve  $\gamma_{ya}$  değerini artırır. Tane sınırlarına yerleşen B,  $\gamma_{ts}$  değerini düşürmektedir. Böylece  $\gamma_{ts}/\gamma_{ya}$  değeri düşer ve sinterleme artar. B ve C'un sinterlemeyi arttırmadaki diğer bir özellikleride tane büyümesini engellemeleridir. Artan sıcaklıkla beraber yüzey difüzyonu oluşur ve bu yüzey difüzyonu tane büyümesine neden olur. B ve C yüzey difüzyonu sırasındaki bu tane büyümesini engeller ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen hacim difüzyonu için gerekli itici güç korunmuş olur. B ve C'nun birbirlerinden bağımsız kullanımları sinterlemeye bir etki göstermemektedir. Yapılan alışmalar iyi bir sinterleme için gerekli min. B konsantrasyonunun %3 wt olması gerektiğini ve C konsantrasyonunun %2 civarında olması gerektiğini göstermiştir (Upudhyaya,G.S. 2000,

Yamada K., Mohri M. 1991).

Şekil 6.3'de borun ısıtma sırasında SiC tozun spesifik alanıyla, önleyici etkisi gösterilmektedir;



Şekil 6.3 Sıcaklığın,  $\beta$ SiC kompaktın spesifik yüzey alanı üzerine etkisi (Upudhyaya, G.S. 2000)

B'dan sonraki sinterlemeyi arttırıcı en etkili ilave Al'dir. Al-C ilaveli yoğunlaşma mekanizması B-C ilaveli yoğunlaşma mekanizması hemen hemen birbirinin aynısıdır. Bu sistemde de Al-C sinterleme ilaveleri tane sınırları üzerinde rol oynar fakat Al ihtiyacı B ihtiyacından daha fazladır, çünkü SiC içerisindeki Al'un limit çözünürlüğü B'un limit çözünürlüğünden fazladır. Ayrıca  $Al_4SiC_4$  ve  $Al_4C_3$  ürünleri sinterleme sırasında oluşur ve kolayca buharlaşır (Upudhyaya, G.S. 2000).

Sinterleme atmosferi ve ısıtma rejimi oldukça önemlidir. B ilaveli tozlarda inert gaz atmosferi optimum sonuçları verir ve yüksek basınçlı inert gaz atmosferli sistemlerde sinter yoğunluğunu düşürür.  $N_2$ , B yedirilmiş SiC'ün yoğunlaşmasını geciktirmektedir. Bununla beraber hızlı ısıtma rejimleri sinterleme için tercih edilmez ve sinterleme arttırıcı ilaveli SiC'lerin yavaş ısıtma rejimleri yoğunlaşmada daha etkili olmaktadır (Upudhyaya, G.S. 2000).

### 6.2.2 Sıcak Pres

SiC temelde düşük sinterlenebilme özelliğine sahip bir malzemedir. Saf SiC düşük self sinterleme özelliğine sahip olduklarından kompakt forma getirilen tozlar kendiliğinden sinterlenemezler. Ayrıca silisyum karbürün geleneksel basınçsız sinterleme yoluyla elde

edilen sinterlenmiş SiC'lerin mekanik özellikleri bir çok yerde yetersiz kalabilmektedir. Bu nedenler SiC kompakt malzemelerin sinterlenebilmesi için sıcak pres yönteminin geliştirilmesine öncülük etmiştir (Upudhyaya,G.S. 2000, Yamada K., Mohri M. 1991).

Sıcak Pres yoluyla sinterlenmiş SiC seramikler yoğun bir yapı sergilediklerinden bu yöntem tercih edilmektedir. Bu teknikle kendiliğinden bağlı SiC yapıların üretimi mümkündür. Konvensiyonel sıcak presle üretilen SiC parçaların yoğunlukları %84 teorik yoğunluğa sahiptir,ilave empürüteler yoğunluğu %98 e kadar çıkarmaktadır. Yüksek basınçlarda yapılan çalışmalarda 30 kbar basınçta 1500 °C de teorik %98'lik yoğunluk elde edilmiştir. Sıcak pres sırasında kütle transferi düşüncesi ana rol oynamaktadır ve partiküllerin kayması, plastik deformasyon, buharlaşma ve yoğunlaşma, hacim ve yüzey difüzyonu etkilidir. Herhangi bir ilave olmadan SiC sinterlemesinde,tane morfolojisi,self-difüzyon katsayısı,basıç ve sıcaklık sinterlemeyi önemli derecede etkileyen faktörlerdir. Bununla beraber %1'lik B ilavesiyle 70 MPa basınçta 1950 °C'de %99'luk yoğunluk elde edilir. B ilaveli SiC'lerde katı faz reaksiyonu esas mekanizmadır ( Upudhyaya,G.S. 2000, Yamada K., Mohri M. 1991).

R. O. Ritchie ve arkadaşları Al-B ve C'nun oluşturdıkları tane sınırı fazının artan sıcaklıkla beraber mekanik özelliklere etkisini araştırmışlardır. Kompakt hale getirilen karşım 1900 °C'de, Ar atmosferinde 1 saat boyunca 50 Mpa basınca tabi tutulmuştur. Sonuçta taneler arasında,1nμ kalınlığında ince Al, O ve C'ca zengin amorf tane sınırı filmi oluşmuştur. Bununla beraber arta kalan üçlü ve çoklu tane birleşmeli kitlesel ikincil fazlar oluşmuştur. Bu fazların  $Al_4B_7C_8$  ve  $Al_4O_4C$  olduğunu saptamışlardır. Yaptıkları mekanik deneylerde kırılma tokluğunu oda sıcaklığında 6,2MPa/m<sup>2</sup>, 1300 °C'de ise 4,3 MPa/m<sup>2</sup> olarak rapor etmişlerdir. Buna karşın 1300 °C'de 85 saat tavlama ile bu değerlerin %20 arttığı bulunmuştur. Artan sıcaklıkla beraber eğme dayanımı da önemli ölçüde düşmektedir. Bunun nedeni oda sıcaklığında etkin olan mukavemet değeri yapıdaki hatalara bağlıyken,taneler arasında bulunan amorf yapının, yüksek sıcaklıklarda yumuşayarak yapının mukavemetinin düşmesine neden oluşudur. Bununla beraber tavlama uygulanan numunelerde bu amorf yapı tamamen kristalize form aldığından yüksek sıcaklıklarda dahi yüksek eğme mukavemet değerleri rapor edilmiştir (Chen D., vd.).

Tane kabalaşması SiC ve Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ün her ikisinde de mukavemetin düşmesine ve tokluğun artmasına neden olmaktadır. Buna karşılık, ABC-SiC sisteminde tane sınırları fazı kristalleştirilmesi sonucu mukavemet ve tokluk değerleri düşük sıcaklıklarda ve yüksek sıcaklıklarda artmaktadır.(Chen D.,vd.)

### 6.2.3 Sıvı Faz Sinterlemesi

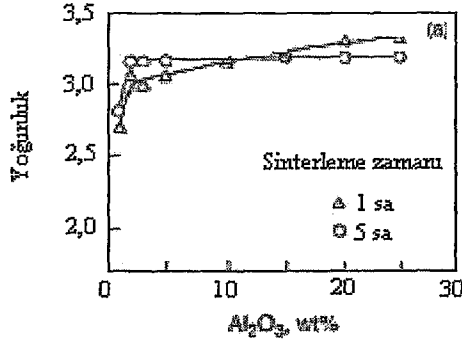
Sıvı faz sinterlemesi yoğun SiC seramiklerin eldesi için sıkça kullanılır. SiC'ün sıvı faz sinterlemesinde  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün sinterlemesindeki yol izlenmektedir ve  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'le kıyaslandığında çok daha iyi özellikler sergilemektedir. Çeşitli sinter ilaveleriyle özellikler artırılabilir. Sıvı faz sinterlemesinin bir avantajı da 2000 °C'nin altında yüksek yoğunlukta sinterleme yapılabilmesidir. Sıvı faz sinterlemesinin bir diğer avantajıda yüksek oksijen içeren SiC tozların yoğunlaştırılabilmesidir (Upudhyaya,G.S. 2000 ).

#### 6.2.3.1 Oksitlerin Sıvı Faz Sinterlenmesine Etkelieri

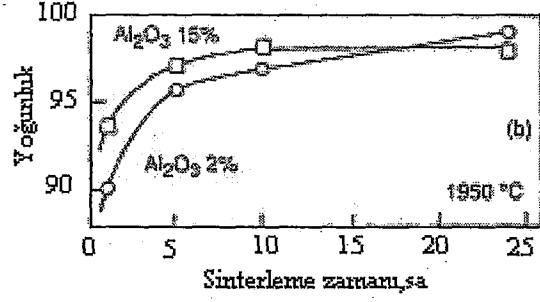
Basıncsız SiC tozların sinterlenmesinde HCl ile  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ve  $\text{HCOOH}$  ile  $\text{Y}_2(\text{OH})_3$  kullanılabilir. Sadece  $\text{Y}_2\text{O}_3$  kullanımı yoğunlaşmayı etkilememektedir.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ilavesi sinterlemeyi arttırmaktadır. Fakat uygun molar oranlarda bu iki oksitin beraber kullanımında daha iyi yoğunlaşmalar elde edilir. 2000 °C 'nin üzerinde  $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ 'un parçalanmasıyla Al ve Si sıvı fazı oluşur ve yoğunlaşma gerçekleşir. Termokimyasal analizlere göre 1950-2150 °C arasında SiC  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sistemi sıvı fazdadır. Serbest C'la daha düşük sıcaklıklarda ötektik yapı oluşturulabilir. Bu sıvılar SiC'ün yoğunlaşmasını sağlamaktadır. Bu yüzden  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ile C kullanımı sinterlemeyi olumlu etkilemektedir (Upudhyaya,G.S. 2000).

Basıncsız, mikron altı SiC'lerin sinterlemesinde min%2'lik  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kullanımında %97'lik teorik yoğunluk sağlanabilir. Yoğunlaşma,sıvı faz sinterleme mekanizmasıyla gerçekleşmektedir. Yüksek  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (%15) içeren SiC'ler 10 saat sonra yoğunlaşma göstermektedirler. Düşük  $\text{Al}_2\text{O}_3$  içeren (%2) SiC'lerde başlangıçtaki yoğunluklarından çok az farklılıklar gösterirler (Upudhyaya,G.S. 2000).

$\text{Al}_2\text{O}_3$  sinterlemeye yardımcı olarak eklendiğinde, sinterleme sırasında ağırlıkta azalma meydana gelmektedir. Bunun nedenini  $\text{Al}_2\text{O}$ , CO, SiO ve Al oluşumlarının meydana gelmesidir. 1950-2170° C arasında, ortamda serbest C bulunmuyorsa sıvı Al oluşabilir. Sıvı fazın bileşimi serbest C miktarına bağlıdır ve gaz oluşum reaksiyonlarına neden olmaktadır. Bununla beraber sinterleme sırasında 2050 °C'de SiC ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  arasındaki reaksiyon oluşumu CO gaz atmosferi kullanıldığında düşürülebilmektedir. Böylece sıvı Al-Si alaşım oluşumu bastırılabilir ve SiO ve  $\text{Al}_2\text{O}$  gaz oluşumları düşürülebilir. Bu yöntemle ağırlık kaybı düşürülmüş olur (Ihle J., Hermann M., Adler J. 2004).



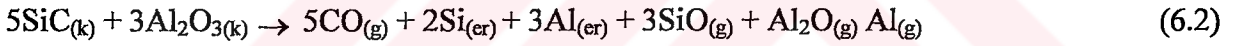
(a)



(b)

Şekil 6.4 (a) 2000 °C'de 1 saat ve 5 saat Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile sinterlenen SiC'ün yoğunluğuna etkisi;(b) sinterleme zamanına göre sinterleme yoğunluğu değişimi. 1950 °C'de %2 ve %15 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilave edilerek sinterlenmiştir.(Upudhyaya,G.S. 2000)

J.Ihle ve arkadaşları Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistemlerini ayrı ayrı çalışmıştır. %50Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve %50 SiC kullanarak 2233° K de Ar atmosferinde yaptıkları çalışmada bu sıcaklıkta SiC ile birlikte metalik Si ve Al ergiyiklerinin bulunduğunu saptamışlardır. 1850°C de yaptıkları çalışmada ise ilk bileşimle kıyaslandığında çok büyük bir değişimin olmadığını saptamıştır, çünkü bu sıcaklıkta dekompozisyon oranı oldukça düşüktür. 1 bar Ar atmosferinde ana parçalanma reaksiyonu ;



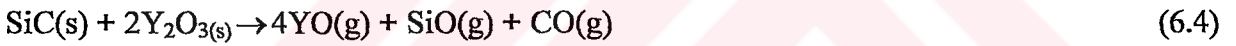
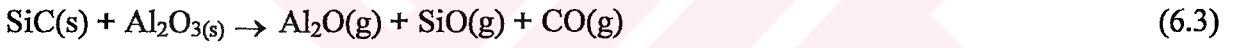
bu reaksiyona göre 1950°C sıcaklıkta SiO,CO,Al<sub>2</sub>O ve Al gazları oluşmaktadır. CO gazının kısmi basıncı ise bu sıcaklıkta diğer gazların kısmi basınçlarından 3 kat daha fazladır. Şayet SiO,CO,Al<sub>2</sub>O veya Al kısmi basınçları eşitliğin basıncından daha büyükse reaksiyon sola hareket edecektir ve parçalanma indirgenecektir. CO basıncının kontrol edilmesiyle Al ve Si metal ergiyiklerinin oluşumu engellenebilir. Ar/CO karışımı atmosfer uygulanarak yapılan çalışmalarda 1950 °C'de SiC ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> arasındaki reaksiyon bastırılmış ve faz bileşenlerinde büyük değişiklikler gerçekleşmemiştir (Ihle J., Hermann M., Adler J. 2004).

Yitriya ilaveli SiC kompakt yapıda sıcak preste sinterleme sırasında Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, Y<sub>4.67</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>O ve Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> fazlarının oluşmaktadır. Ayrıca, 1200 ve 1500 °C de YSi<sub>2</sub> and Y<sub>3</sub>Si<sub>5</sub> kararlı silisitlerinin oluştuğu bildirilmiştir. Deneyler artan sıcaklıkla beraber CO kısmi basıncının arttığını göstermiştir. Sinterleme sıcaklığı ve atmosfere bağlı olarak metal silisitler veya karbürler oluşabilir. Ar atmosferinde yapılan çalışmalarda Y<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>C<sub>2</sub> fazı,vakum altında yapılan sinterlemede ise YC<sub>2</sub> fazı saptanmıştır. Bununla beraber CO Ar ile verildiğinde SiC ile Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

arasındaki reaksiyon engellenmiş ve sinterleme sonrası başlangıç maddeleri tekrar elde edilmiştir (Ihle J., Hermann M., Adler J. 2004).

$\text{Al}_2\text{O}_3$ -  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -SiC sisteminde,sinterleme sırasında meydana gelen  $\text{SiO}$ , $\text{CO}$ , $\text{Al}_2\text{O}$  ve Al gazları ağırlık kaybına neden olmaktadır. Bu ağırlık kaybını önlemenin en yaygın yolu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve SiC tozlardan oluşan bir karışımı sinterleme sırasında yatak olarak kullanmaktır. SiC- $\text{Al}_2\text{O}_3$ /  $\text{Y}_2\text{O}_3$  karışımında sinterleme sırasında meydana gelen parçalanma reaksiyonu SiC- $\text{Al}_2\text{O}_3$  sistemininkiyle aynıdır. Yapılan çalışmalar faz oluşumlarının sistemdeki serbest karbon miktarına, sinterleme sıcaklığına ve oksijen aktivitesine kuvvetli bağlı olduğunu göstermiştir. İlave karbon kullanılmadan yapılan çalışmalarda  $1670$ - $1970^\circ\text{C}$  de Al-Si'ca zengin sıvı metal oluşmaktadır. İlave karbon sıvı metalin oluşum sıcaklığını arttırmaktadır. Diğer çalışmalarda olduğu gibi burada da Ar/CO karışımı gaz kullanılarak yapılan çalışmalarda sinterleme sonrasında SiC YAG(yitrium alüminyum garnet) ve alümina elde edilmiştir (Ihle J., Hermann M., Adler J. 2004).

Giuseppe Magnani ve arkadaşları yatak kullanmadan yaptıkları çalışmada, ağırlık kaybının 3 ve 4 reaksiyonları sonucu oluştuğunu not etmişlerdir; (Magnania G. vd. 2004).



Ağırlık kaybı ve teorik yoğunluk değişimleri sinterleme sıcaklığıyla doğrudan bağlıdır.  $1850$ - $1950^\circ\text{C}$  lerde yapılan çalışmalarda toz yatak kullanarak ve kullanmayarak elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Bu sonuçlara göre, toz yatak kullanmadığında ana ikincil faz  $1900^\circ\text{C}$  nin üzerinde yitrium alüminat monoklinik(YAM) ile birlikte düşük miktarda yitrium silikat ( $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ ) olacaktır. Toz yatak kullanıldığında ise tane sınırı fazı yitrium alüminyum garnet ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , YAG) olmaktadır. Bununla beraber elde edilen SiC'ler katı sinterlenmiş SiC lerle karşılaştırıldığında daha yüksek kırılma tokluğu ve  $1400^\circ\text{C}$ 'de daha yüksek oksidasyon direnci göstermektedir. Buna karşılık sertlikleri katı faz sinterlenmiş silisyum karbüre oranla daha düşüktür (Magnania G. vd. 2004).

Ağırlığın %7,5'lik  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ialeli SiC, bir ötektik yapıya sahiptir ve sinterlemede sıvı faz sinterlemesi etkilidir.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve B bileşikleriyle kullanıldığında yine yüksek yoğunluklar elde edilir.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  sisteminde eklenen düşük miktardaki  $\text{SiO}_2$ , sinterleme sıcaklığını( $1700$ - $1800^\circ\text{C}$ ) kadar düşürmektedir. Bu düşük miktardaki oksijenin sıvı faz dönüşümünün

sıcaklığını düşürmesinden kaynaklanmaktadır (Upudhyaya,G.S. 2000).

Sıcak preste  $Al_2O_3$  kullanımında yine etkin sinterleme mekanizması sıvı faz olmaktadır.  $Al_2O_3$  - $Y_2O_3$ -CaO sisteminin ilavesi  $\beta$ -SiC kompakt yapıları 1750  $^{\circ}C$ 'de tamamı yoğunlaştırılmaktadır (Upudhyaya,G.S. 2000).

Sıvı faz sinteremesiyle elde edilen yapılar daha yoğun, daha mukavemetli ve korozyon dirençleri daha yüksek olmasına karşın yüksek maliyeti nedeniyle bu yöntemle fazla yaklaşmamaktadır(Othmer K. 1992, Magnania G. vd. 2004).

#### 6.2.3.2 Nitritlerin ve Diğer İlavelerin Etkisi

$\beta$ -SiC'ün sinterlenmesinde AlN sıvı faz sinterleyicisi olarak kullanılabilir. Nitrit fazı veya nitrojen atmosferi yoğunlaşmayı ve tane büyüme davranışını önemli ölçüde etkilemektedir. Ayrıca AlN, yitriya ve alüminanın kendilerine özgü davranışlarını arttırmaktadır (Upudhyaya,G.S. 2000).

Al N dışında,SiC sinterlenmesinde sinterlemeye yardımcı olarak  $Al_4C_3$  ve  $B_4C$  kullanılabilir. Sıcak preste sinterleme sırasında yapıya ilave edilen Al,B ve C yapıları 1600-1800  $^{\circ}C$  arasında 20-60 Mpa basınçta  $Al_8B_4C_7$  ikincil fazı oluşturmaktadır. Bu bileşik ikincil fazdır ve yoğunlaşmayı arttırmaktadır.

## 7. PİRİNÇ KABUĞUNUN ÖZELLİKLERİ VE DEĞERLENDİRİLMESİ

Pirinç üretiminde mahsulün %78 pirinç olarak kazanılırken geri kalan %22 lik kesim atık kabuğu oluşturmaktadır. Bu kabuk %75 organik ve %25 pirinç kabuğu külünden oluşmaktadır. Organik bileşenler %40-45 selüloz %25-30 ligninden oluşmaktadır. Pirinç kabuğundaki silis kabuğun iskeletini oluşturur ve amorf yapıdadır.  $\alpha$ -kristobalit külün 800 °C'de 30 saat ısıtılmasıyla ortaya çıkmaya başlamaktadır. Küldeki katyonik empürütelerin düşük olması amorf silikanın kristobalit fazına dönüşümünü kolaylaştırır ([3], Chungsangusit, T. vd. January 2004, Kuşkonmaz N. Temmuz 1993).

Geçmişte pirinç kabuğu atık olarak değerlendirilememekte ve pirinç işletmelerinde büyük yerler işgal etmekteydiler. Bununla beraber açıkta bekletilen pirinç kabuğu mikroorganizmalar tarafından fermentasyona uğratarak metan gazı oluşmakta ve bu gaz küresel ısınmaya neden olmaktadır. Ayrıca pirinç kabuğu ince ve hafif partiküllerden meydana geldiği için solunum yolu problemlerine neden olabilmektedir. Bu nedenlerden pirinç üreticileri bu atığı değerlendirmenin yollarını aramışlardır. Bu bilgilerle her 1000 kg pirinç üretiminde 220 kg pirinç kabuğu ve 55 kg pirinç kabuğu külü elde edilir ([3], Chungsangusit, T. vd. January 2004, Kuşkonmaz N. Temmuz 1993).

Üretim yöntemine göre bir çok kullanım alanı bulunan pirinç kabuğu külünü beton karışımlarında uygulamak mümkündür. Düşük tane boyutu sayesinde yüksek mukavemet ve yoğun bir yapı elde edilir ve beton üretimi için gerekli çimento miktarı azalmaktadır [3].

Aynı zamanda pirinç kabuğu külü süper puzzolan özellikleri taşımaktadır. Bu özelliğinden yararlanılarak özel beton karışımlarında kullanılabilir. İnce amorf silika yapısı sayesinde betona yüksek mukavemet ,düşük su geçirgenliğine sahip yüksek performanslı betonlar üretilmektedir. Yüksek performanslı betonların kullanım alanları başında köprüler ve nükleer santraller yer almaktadır [3].

Pirinç kabuğu külü, mikro seviyede silika içermektedir. Betona ilavesiyle, betonun işlenebilirliğini, mukavemetini, su geçirme özelliğini önemli derecede değiştirdiği gibi aynı zamanda kimyasal ataklara ve korozyona karşı direncini de arttıracaktır. Pirinç kabuğu külü ile takviye edilmiş betonlarda basma direnci %10-20 artmaktadır [3].

Pirinç kabuğu külü kullanıldığında betonun su geçirim direnci %60 oranında azalmaktadır [3].

Ayrıca pirinç kabuğu külü ilave edilmiş betonun hidroliz sıcaklığı %30 civarında düşmektedir. Böylece döküm sırasında çatlak oluşumu engellenecektir [3].

Pirinç kabuğu külünün bir başka kullanım alanı ise döküm sektörüdür. Pirinç kabuğu külü tandış ve potalarda ergimiş metalin üzerine izalatör olarak kullanılır. Böylece pota içindeki 1400 °C civarındaki metal tandışe dökülürken ısı kaybı engellenecektir [3].

Büyüyen elektrik ihtiyacında, elektrik üretiminde alternatif yöntemlerden biride pirinç kabuklarının yakılması yoluyla elektrik üretimidir. Bu yöntemin en büyük rakibi ise fosil yakıt kullanılarak elektrik üretimidir. Fakat fosil yakıt kullanımında atık olarak çıkan SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> gibi gazlar çevreye büyük zararlar vermekte ve küresel ısınmaya neden olmaktadır. Bu yöntemle alternatif olarak, elektrik pirinç kabuğunun yakılması sonucu elde edildiğinde atık gazların oranı oldukça düşüktür. Bir tek eksik yanma sonucu oluşabilecek CO gazı söz konusu olabilir ve yakma tesisinin geliştirilmesiyle bu sorunda ortadan kaldırılabilir (Chungsangusit, T. vd. January 2004).

Elektrik üretimi için pirinç kabuğu kullanıldığında doğanın kendi C çevrimini etkilemeyecek seviyede CO<sub>2</sub> gaz olarak atılır. Buda diğer biomass enerji kaynakları gibi pirinç kabuğunun elektrik üretimindeki en büyük avantajlarından (Chungsangusit, T. vd. January 2004).

Bu yöntemle elektrik üreten işletmeler, kömür veya yağ bazlı işletmelere oranla çevreye daha az SO<sub>2</sub> vermektedirler. Bu yapı pirinç kabuğu içerisindeki %0,4'lük S varlığından ileri gelmektedir. Bu yüzden pirinç kabuğu yakımı ile elektrik üreten işletmeler, gaz bazlı elektrik üreten tesislere oranla daha yüksek SO<sub>2</sub> gazı çevreye vermektedirler. Aynı şekilde NO<sub>x</sub> içinde şartlar değişmemektedir. Fakat NO<sub>x</sub> oluşumu genelde yapı içerisindeki N- bileşiklerinden kaynaklanmaktadır, yakma sıcaklığı 900 °C den düşük olduğundan hava bu NO<sub>x</sub> yapısına etki etmemektedir. Bu sonuçlar incelendiğinde pirinç kabuğu kullanarak elektrik üreten işletmelerin performansı diğer kovensiyonel üreticilere oranla daha yüksektir (Chungsangusit, T. vd. January 2004).

CO oluşumu pirinç kabuğunun tam yanmadığının bir göstergesidir ve bu oluşum diğer yöntemler kullanılarak ortaya çıkan CO miktarından göz ardı edilebilecek miktarda fazladır. Ayrıca yakma tesisinin geliştirilmesiyle bu sorunda ortadan kaldırılabilmektedir (Chungsangusit, T. vd. January 2004).

Rakamsal ifadeler kullanmak gerekirse 290ton/gün ve 1400ton/gün kapasiteli bir işletmede günde 9,8KW'lık bir elektrik enerjisi üretilmektedir. Bu enerjinin 1 KW'ı bu enerjiyi üretmek için harcanacağından net olarak 8.8 KW/gün elektrik üretimi mümkün olabilmektedir (Chungsangusit, T. vd. January 2004).

Bu kullanım alanlarına ilave olarak,çelik endüstrisinde çeliğin soğumasını yavaşlatmak için çelik külçelerin üzerine serilir (Kuşkonmaz N. Temmuz 1993).

Bu tarımsal atığı aktif karbon eldesinde kullanmak mümkündür. Aktive edilmiş karbonlar fiziksel veya kimyasal aktivasyon prosesleri sonucu,genelde yüksek yüzey alanına ve karmaşık gözenek yapısına sahip karbonlardır. Aktive edilmiş karbon yapısı porların üç çeşit gruplandırılmasıyla birleştirilir. Bunlar makroporlar, mezoporlar ve mikroporlardır. Mikroporlar genelde aktive karbonun toplam yüzey alanının %95'i kadardır. Ticari aktif karbonlar yapılarında üç çeşit por yapısının da barındırırlar. Yüksek spesifik yüzey alına sahip olduklarından aktif karbonlar çok etkili absorblayıcılardır (Yalçın N., Sevinç V. 2000).

Pirinç kabuğuna  $ZnCl_2$ ,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $KCl$ ,  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ , gibi tuzlar kullanılarak  $600^{\circ}C$  sıcaklıkta Ar atmosferinde pişirilerek aktif karbon elde dlebilir. Özellikle  $ZnCl_2$  ile elde edilen aktif karbonların yüzey alanları oldukça yüksek değerler içermektedir (Yalçın N., Sevinç V. 2000).

### 7.1 Pirinç Kabuğunun SiC Üretiminde Kullanılması

Pirinç kabuğu yüksek teknoloji seramikleri için iyi bir hammaddedir. İnce ve poroz karbon-silika( $C-SiO_2$ ) tozları,  $Si_3N_4$ ,  $SiC$  gibi,yüksek kaliteli seramik üretiminde başlangıç hammaddesi olarak istenmektedir.  $SiC$ , karbotermal üretimle üretilmek istendiğinde genelde sol-gel tekniği uygulanmaktadır. Fakat bu üretim yöntemi oldukça yüksek maliyete sahiptir. Buna alternatif olarak daha düşük maliyetli ve tarımsal bir atık olan pirinç kabuğu bu tozların üretiminde kullanılabilir. Azot atmosferinde pirolizasyon sonrası homojen karışmış karbon-silika karışımı elde edilir. Bu yapı  $SiC$  eldesi için başlangıç hammaddesi olarak kullanılabilir (Liou, T.H. 2004).

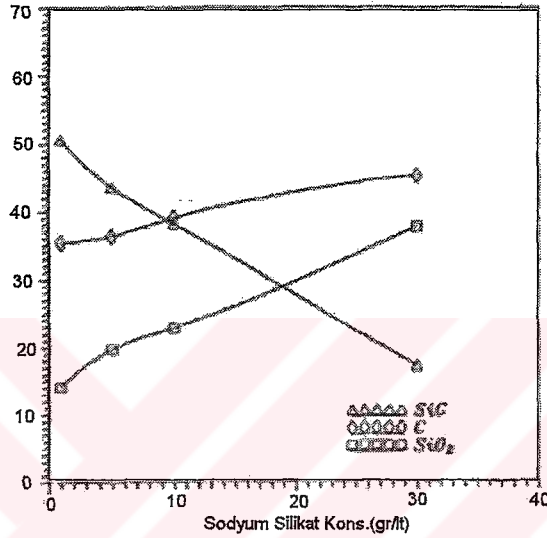
Pirinç kabuğunun yüksek yüzey alanı ve birbirine değen amorf silika ve karbon, düşük sıcaklıklarda  $SiC$  oluşumunu sağlar. Düşük sıcaklıkta gerçekleşen reaksiyonun bir diğer avantajı da eksik aglomerasyon ve partiküllerin birbirlerine bağlanmasıdır. Pirinç kabuğu kullanılarak ince  $SiC$  partiküller ve whisker üretilbilir ve kolaylıkla birbirlerinden ayrılabilirler. Genelde tek adımlı, iki adımlı, üç adımlı olmak üzere 3 çeşit piroliz şekli vardır; (Janghorban K., Tazesh H.R. 1999).

İki adımlı yöntem en eski yöntemdir.  $900^{\circ}C$ 'de 2 saat bekletilen kabuklar  $1500^{\circ}C$ 'de pirolize edilirler. Tek adımda ise direkt pirolize sözkonusudur ve  $1300^{\circ}C$ 'de inert gaz atmosferinde gerçekleştirilir (Janghorban K., Tazesh H.R. 1999).

Çok adımlı yöntemde pirolize işlemi farklı sıcaklıklarda 15'er dakika bekletilerek yapılır. Çok adımlı yöntemde whisker oluşumu artmaktadır (Janghorban K., Tazesh H.R. 1999).

Pirinç kabuğundan SiC eldesi sırasında rekasiyonu arttıracak sodyum silikat,kobalt gibi bir takım katalistler kullanmak mümkündür (Janghorban K., Tazesh H.R. 1999).

Pirinç kabuğuyla beraber  $1\text{gl}^{-1}$ 'lik bir solüsyon hazırlandığında whsiker oluşumu artmaktadır. Sodyum silikatın %SiC,SiO<sub>2</sub> ve C üzerindeki etkisi şekil 7.1 de gösterilmiştir (Janghorban K., Tazesh H.R. 1999).



Şekil 7.1 sodyum silikatın %SiC,C,SiO<sub>2</sub> üzerine etkisi(Janghorban K., Tazesh H.R. 1999)

Şekil 7.1 de görüldüğü gibi 1350 °C'de 1 saat bekletilerek elde edilen sonuçlarda artan sodyum silikat miktarıyla SiC oluşumu düşmektedir. Bunun nedeni artan sodyum silikat yapısının pirinç kabukları üzerinde ince bir film tabakası oluşturmasıdır (Janghorban K., Tazesh H.R. 1999).

Ca,K,Mn ve kompleks silikatlar whsiker oluşumunu arttırmaktadır. Sodyum silikat (Na<sub>2</sub>O.SiO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O) düşük ergime sıcaklığına sahiptir ve kabuklar üzerinde camı silikat yapısı oluşturur. Düşük konsantreli NaSiO<sub>3</sub>'ün kabuklar üzerinde oluşturduğu dağılmış silikat yapısı SiC whiskerlerin çekirdeklenmesi için yer görevi görür (Janghorban K., Tazesh H.R. 1999).

Yüksek konsantrasyonlu NaSiO<sub>3</sub> kabuk yüzeyi üzerinde ince bir kaplama meydana getirir,böylece SiO<sub>2</sub> oluşumu arttırılır. Fakat ortamdaki SiO gazı ve kabuktaki amorf C arasında bir bariyer oluşturur ve piroliz reaksiyonunu geciktirir (Janghorban K., Tazesh H.R. 1999).

Bir diğer katalist ise Co'dır. Pirinç kabuğunun 700 °C sıcaklıkta yakılarak elde edilen silika önce karbon karası ile karıştırılıp SiO<sub>2</sub>-C karışımı elde edilir. Bu karışıma daha sonra katalist olarak CoCl<sub>2</sub> eklenebilir (Krishnarao, R.V., Subrahmanyam, J. 1996).

Co kullanarak yapılan çalışmalarda 1400 °C üzerinde XRD sonuçlarında SiC pikleri görülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda 4 ana reaksiyon gerçekleşmektedir. Bunlar amorf silikanın kristalizasyonu, amorf karbonun kristalizasyonu SiC whisker oluşumu ve SiC partikül oluşumudur. Düşük sıcaklıklarda etkin proses silikanın kristalizasyonudur. Şayet hızlı ısıtma ve düşük bekleme süreli bir rejim uygulanırsa amorf karbonun kristalizasyonu gerçekleşmeyecektir (Krishnarao, R.V., Subrahmanyam, J. 1996).

Co karbon içerisine düfüze olarak , karbonun gözeneklerini genişletir. SiC oluşumu için gerekli SiO ve C arasındaki reaksiyon bu gözeneklerde meydana geldiğinden kobalt kullanımı SiC oluşumunu arttırmaktadır. Ayrıca Co karbonun gazifikasyonunda etkin bir katalizördür. (Krishnarao, R.V., Subrahmanyam, J. 1996).

SiC whisker oluşumu ise SiO gazı ve CO gazı reaksiyonun sonucu SiC'lerin C üzerine çökmesiyle oluşur. Burda etkin iki reaksiyon; (Krishnarao, R.V., Subrahmanyam, J. 1996)

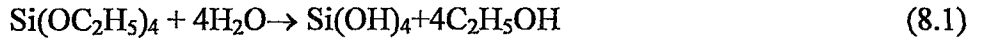


## 8. SİLİKA ESASLI BAĞLAYICILAR

### 8.1 Etil Silikat

Silika, serbest veya metalik oksitlerle birleşmiş halde, yeryüzünün %60'lık kısmını oluşturmaktadır. Silika 1723 °C'ta ergir ve HCl, HF ile güçlü alkaliler dışındaki tüm kimyasallara karşı dayanım göstermektedirler. Bu nedenle silikanın kontrolü biçimde güçerir veya seramik malzeme bünyesine katılması yararlı bir uygulamadır (H.Sarıdikmen 2001).

Silikanın kontrolü biçiminde seramik bünyesine katılmasının yolu organik kökenli tetraetilortosilikatın sulu ayrıştırılması ile silisik asit ve etil alkolün elde edilmesidir (Tepkime 8.1). Sürecin devamında silisik asit suyunu yitirmekte ve silikanın amorf şeklini almaktadır, bu Tepkime 8.2'de görülmektedir.



Silikanın elde edilmesi, silisik asitin suyunu yitirmesiyle olmaktadır. Silisik asit çözeltileri dış görünüm olarak organik pelteleşme gibi yavaş yavaş kıvamlaşmakta ve sonunda tam pelte halini almaktadır. Meydana gelen polimerleşme üç basamakta gerçekleşmektedir (H.Sarıdikmen 2001).

a Monomer polimerleşmesi ile belirgin tanecik oluşmaktadır,

b-Tanecikler ( Ostwald Olgunlaşması ) ile büyümektedir,

c-Taneciklerin birbirine bağlanması ile zincirleşme ve daha sonra sıvı ortamda yayılan yapı- ağı oluşumu ve nihayet kıvamlaşma sonucu pelteleşmektedir (H.Sarıdikmen 2001).

Bu polimerleşme sistemine hakim olan Ostwald Olgunlaşması mekanizması şu şekilde açıklanır; “ Ortamda yüksek çözünürlüğe sahip bulunan küçük tanecikler çözünmektedir ve az çözünür çekirdek üzerine eklenmektedir ve böylece tanecik büyümesi oluşmaktadır ”. Büyük ve küçük taneler arasındaki çözünürlük farkı, birkaç ppm düzeyine geldiğinde tanecik büyümesi sona ermektedir (H.Sarıdikmen 2001).

Ancak özellikle pH >7 ortamında, sıcaklık artışı çözünürlüğü çok fazla miktarda artırmaktadır ve sonuçta tanecikler çok daha büyük boyutlara ulaşmaktadır (H.Sarıdikmen 2001).

Silisik asidin polimerleşmesi işlemi üç pH alanına bölmek uygun olabilir (2<pH=2-7>7).

Tanelerin yüzeydeki elektriksel yükünün sıfır olduğu yani silika taneciklerinin elektriksel hareketlerinin olmadığı izo-elektrik noktası  $pH=1-3$  arasında kritik bölge olup bu yüzden  $pH=2$  değeri sınır kabul edilir (H.Sarıdikmen 2001).

Bunun yanında  $pH \geq 7$  değerinde hem silikanın çözünürlüğünün en büyük mertebesinde bulunmasından ve hem taneciklerin iyonlaşması ile kümeleşme ve pelteleşme olmaksızın tanecik büyümesi mümkün olduğundan bu değerde sınır kabul edilir.

Bağlayıcının pelteleşme hızı yani pelteleşme zamanının belirlenmesinde önemli bir nokta olarak karşımıza çıkar. Sulu ayrışma ve kondensasyon hızı kontrol edilemez ise elde edilecek bağlayıcının özellikleri de kontrol dışına çıkacaktır. Bu nedenle tepkime hızlarını kontrol eden; çözücü tipleri ve miktarları ortam sıcaklığı ve nem değeri, çözeltideki su miktarı, sisteme katılan tezgen miktar ve tipi gibi bir çok etken dikkatle irdelenmelidir (H.Sarıdikmen 2001).

Etil silikat renksiz, hafif ester kokulu sıvı bir malzemedir. Buharlaşma sıcaklığı  $168^{\circ}C$  olup, donma noktası ise  $-77^{\circ}C$ 'tir. Etil silikat su ile karışabilir değildir. Bu nedenle endüstriyel kullanımında aseton, izopropil alkol, metil veya etil alkol içerisinde çözündürülen etil silikat, su ile karıştırılabilirlik özelliğine ulaştırılır (H.Sarıdikmen 2001).

Etil silikatın hidroliz işlemi normal koşullarda çok yavaş olmakta, sisteme bazik veya asidik karakterli bir tezgen eklenmesi ile bu tepkime hızlandırılmaktadır. Bu amaçlı  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ , magnezyum oksit ve kireç kullanılabilir (H.Sarıdikmen 2001).

Havada mevcut nem, silikat çözeltisi ile etkileşime girmekte ve bu nem su ayrışma tepkimesi içinde yer almaktadır. Birçok uygulamada görülmüştür ki kuramsal olarak gerekli su miktarından çok daha az miktarda su kullanımı tetraetilortosilikatın sulu ayrışma tepkimesinin tamamlanmasında yeterlidir. Webber ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada da gözlemlenmiştir bu sonucu destekler veriler ulaşılmıştır. Suyun kuramsal miktardan daha az kullanılması ile esterin bir kısmı yoğun reçinemsı yapışkan bir maddeye dönüşmekte, bunun da çözeltideki su ve alkolün buharlaşmasından sonra silika filmi içinde esnekliği sağladığı ileri sürülmektedir (H.Sarıdikmen 2001)

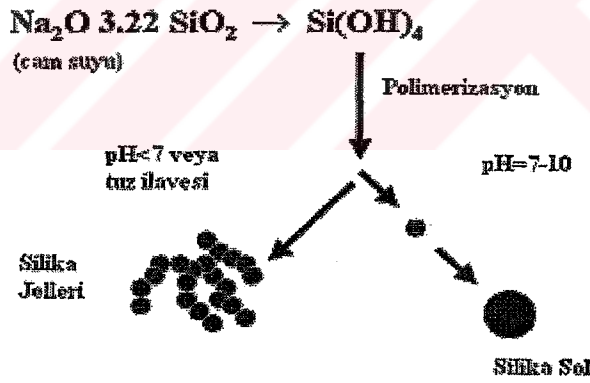
Etil silikat kullanılarak hazırlanmış bir bağlayıcı çözeltisinin havada açık biçimde depolanması durumunda 10 gün zarfında pelteleştiği ve pelteleşen bu bağlayıcının zamanla sertleşerek kullanım imkanını yitirdiği bilinmektedir (H.Sarıdikmen 2001).

Etil silikat kullanımı ile her birinin farklı fiziko-kimyasal özellikleri olan çok sayıda bağlayıcı çözeltisi hazırlanabilir. Çözeltideki  $\text{SiO}_2$  miktarı, hidroliz için ilave edilen su miktarı ve kullanılan tezgen değiştirilerek çeşitlilik sağlanabilir (H.Sarıdikmen 2001).

## 8.2 Kolloidal Silika

Silika sol olarak adlandırılan kolloidal silika ile kuartzın formülleri aynı olmasına karşın( $\text{SiO}_2$ ), iki malzeme birbirinden oldukça farklıdır. Kolloidal silika sıvı formdadır ve kararlı disperse amorf silika partiküllerinden oluşur. Başka değişle, silika partikülleri yer çekiminden etkilenmeyecek kadar küçük partiküllerdir. Partikül boyutu 1-100nm arasında değişmektedir [4,5,6]

Kolloidal silika sodyum silikattan   retilenmektedir.   kil 8.1'de kolloidal silika eldesi şematik olarak verilmiştir. Polimerizasyon koşullarına bağlı olarak partiküller birbirleriyle birleşebilirler veya birle  emezler. Sodyum silikatın ilk asidifikasyonu sonucu  $\text{Si(OH)}_4$  oluşur. Eęer pH değeri 7'nin altına düşürülürse veya tuz ilave edilirse partiküller birbirleriyle zincir hainde birleşme eğilimi gösterirler ve silika jelleri oluştururlar. Şayet pH değeri alkali kısımda korunursa partiküller ayrılmış olarak kalacak ve aşamalı olarak büyüyeceklerdir. Bu   r  n genelde silika sol olarak adlandırılır [5].



  kil 8.1 Kolloidal silika sentezi[5]

Kolloidal silikanın kullanım alanları;

- Seramik ve refrakter sanayiinde bağlayıcı olarak
- Şarap, meyve suyu ve refrakter sanayiinde flokulant olarak
- Yarı iletkenlerde ve optik lenslerde parlaticı olarak

- Latexlerin adhezyon özelliklerini arttırmada
- Katalizör
- Hassas döküm kalıplarında

Olarak sayılabilir [4,6]



## 9. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 9.1 Kullanılan Hammaddeler

#### 9.1.1 Pirinç Kabuğu

Bağlayıcı kullanılarak şekillendirilmiş pirinç kabuklarından silisyum karbür üretim parametrelerini belirlemek amacıyla yapılan deneylerde silis ve karbon kaynağı olarak EMPET Metalurji San. Ve Ticaret Ltd. Şirketinden temin edilen fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 9-1 de verilen pirinç kabukları kullanılmıştır.

Çizelge 9.1 Pirinç kabuklarının Fiziksel ve Kimyasal özellikleri

| Fiziksel Özellikleri |                   |      | Kimyasal Özellikleri * |   |      |
|----------------------|-------------------|------|------------------------|---|------|
| Nem                  | %                 | 9,2  | Ekstraktif Madde       | % | 9,5  |
| Kül                  | %                 | 22,1 | Pentozan               | % | 13,9 |
| Birim                |                   |      |                        |   |      |
| Ağırlık              | kg/m <sup>3</sup> | 100  | Kül                    | % | 22,1 |
| Su tutma             | %                 | 72   | Karbonhidrat           | % | 54,1 |
| Özgül ağırlık        | kg/m <sup>3</sup> | 1125 | Karbonhidrattaki       |   |      |
|                      |                   |      | Lignin                 | % | 23,7 |
|                      |                   |      | Holoselüloz            | % | 75,2 |

\* Kimyasal özellikler saptanırken kabuktaki ekstraktif madde ve pentozan uzaklaştırıldıktan sonra geri kalan kısımda selüloz ve ligninden oluşan karbon hidratlı yapı belirlenmiştir.



Şekil 9.1. Pirinç kabuğu görüntüsü

### 9.1.2 Etil Silikat

Prolize pirinç kabuklarının şekillendirilmesinde bağlayıcı olarak kullanılan etil silikat, Merck KgaA, Almanya firmasından temin edilmiş olunan tetraetilortosilikattır. Bu malzemenin teknik özellikleri ise Çizelge 9.2’te gösterilmiştir.

Çizelge 9.2 Tetraetilortosilikatın teknik özellikleri.

|                       |                               |
|-----------------------|-------------------------------|
| Kimyasal Bileşimi     | $C_8H_{20}O_4Si$              |
| Buharlaşma Basıncı    | 20 °C< 100 hPa                |
| Yoğunluk              | 20°C, 0,93 gr/cm <sup>3</sup> |
| Alev Alma Sıcaklığı   | 38 °C                         |
| Su İle Karışabilirlik | Karışmıyor                    |
| Molarite              | 208,33 gr/mol                 |
| Donma Sıcaklığı       | -77 °C                        |
| Kaynama Sıcaklığı     | 169 °C                        |
| Tutuşma Sıcaklığı     | 270 °C                        |

### 9.1.3 Kolloidal Silika

Numunelerin hazırlanması aşamasında kullanılan kolloidal silika Ar-Ge Kimya firması tarafından temin edilmiştir. Bağlayıcı olarak kullanılan kolloidal silikanın özellikleri Çizelge9.3’te verilmiştir.

Çizelge 9.3 Bağlayıcı olarak kullanılan kolloidal silika özellikleri

|                      |                              |
|----------------------|------------------------------|
| Spesifik Yüzey Alanı | 215-305 m <sup>2</sup> /gr   |
| Na <sub>2</sub> O    | %0.27-0.37                   |
| Vizkozite(20 °C)     | mpas12 max                   |
| pH(20 °C)            | 9,8-10,14                    |
| Yoğunluk             | 1.2-1.21 gr/ cm <sup>3</sup> |

### 9.2 Kullanılan Cihaz ve Aletler

Pirinç kabuklarının pirolizi için Öz Tasarım firması tarafından yapılan Şekil 9.2’de gösterilen max 1200 °C ye çıkabilen atmosfer kontrollü fırın kullanılmıştır.



Şekil 9.2 Piroliz işlemi için kullanılan max 1200 °C' lik atmosfer kontrollü fırın

Pirolize pirinç kabuklarının öğütülmesi için Alümina bilyalı değirmen kullanılmıştır (Şekil 9.3)



Şekil 9.3 Öğütme için kullanılan bilyalı değirmen

Etil silikat bağlayıcının hazırlanması aşamasında kullanılan ısıtıcılı manyetik karıştırıcı ARE, İtalya firmasından temin edilmiştir. Pirolize pirinç kabuğu (PPK) tozu ve etil silikat veya kolloidal silika bağlayıcının karıştırılmasında kullanılan mekanik karıştırıcı Janke & Kunkel GMBH & CO. KG, Almanya firmasının IKA-RÜHRWERKE RW 20 DZM modelidir (Şekil

9.4).



Şekil 9.4 PPK Tozu ve bağlayıcının karıştırılmasında kullanılan mekanik ve manyetik karıştırıcılar

Elde edilen PPK tozu ve bağlayıcı karışımın döküldüğü 16 mm çap ve 7 mm yüksekliğe sahip silindirik silikon kalıplar Şekil 9.5'te gösterilmiştir.

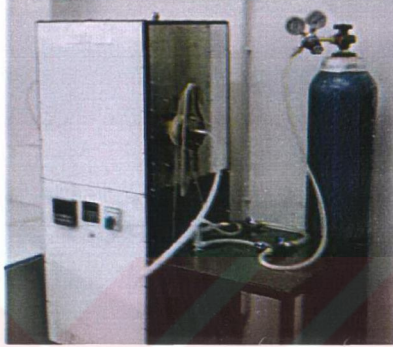


Şekil 9.5 Numunelerin şekillendirilmesinde kullanılan silikon kalıp

Karbotermal yöntemle SiC üretimi Öz Tasarım firması tarafından yapılan max 1700 °C sıcaklığa çıkabilen atmosfer kontrollü yatay tüp fırında gerçekleştirilmiştir (Şekil 9.6).

Reaksiyon tüp fırın içine yerleştirilmiş olan alümina kayıkçıklarda argon gazı akışı altında gerçekleştirilmiştir. Kullanılan deney düzeneği Şekil 9.9'da gösterilmiştir.

Reaksiyon sonrası numunelerde kalan fazla karbonu gidermek amacıyla max 1200 °C yatay tüp fırın kullanılmıştır.



Şekil 9.6 Max 1700 °C Atmosfer kontrollü Tüp fırın

Numunelerdeki faz içeriklerini saptamak amacıyla yapılan X ışınları analizleri İTÜ Kim-Met. Fak. Met. Ve Mlz. Müh. Bünyesinde bulunan Rigaku Difraktometre cihazında  $\text{Cu}_{K\alpha}$  ışıması ve 2°/dak tarama hızı kullanılarak yapılmıştır.

SEM fotoğrafları Y.T.Ü Kim.-Met. Fak. Met.ve Mlz. Müh.bölümünde bulunan JEOL marka JSM 5410 LV model SEM cihazında çekilmiştir. P.P.K.'larının tane boyut analizi Ar-Ge Kimya firması tarafından BT-9300H tane boyut analiz cihazında yapılmıştır.

### 9.3 Deneylerin Yapılışı

#### 9.3.1 Pirinç Kabuklarının Pirolizi ve Şekillendirilmesi

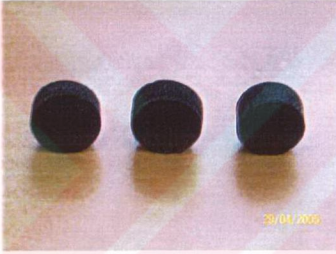
Karbon ve Silika kaynağı olarak kullanılan pirinç kabukları 700 °C'de argon atmosferinde 2 saat süre ile piroliz işlemine tabi tutulmuşlardır.

Pirolize Pirinç Kabuklarına (PPK) alümina bilyalı değirmende 70 devir/dakika hızda 48 saat süre ile kuru öğütme uygulanmıştır.

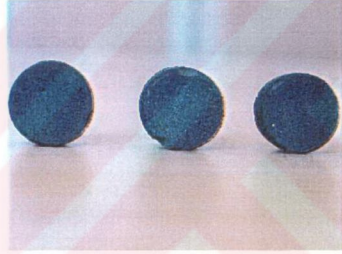
Etil silikat bağlayıcının hazırlanmasında % 10  $\text{SiO}_2$  içeren kimyasal bileşim seçilmiştir. Bağlayıcı içerisinde % 37 etil silikat, % 60 etil alkol ve katalizör olarak %3 HCl (1 Normal)

bulunmaktadır. Bu bağlayıcı bileşimi manyetik karıştırıcıda ağzı kapalı beher içerisinde toplam 20 dakika karıştırılarak hidroliz işlemi tamamlanmış ve bağlayıcı aynı şekilde ağzı kapalı olarak soğumaya bırakılmıştır.

Öğütülmüş PPK'larına bağlayıcı olarak hazırlanan etil silikat veya kolloidal silikadan silikon kalıba dökülebilmesi için minimum PPK/Bağlayıcı oranı 3/2 olacak şekilde mekanik karıştırıcıda karıştırılıp silikon kalıplara titreşim altında dökülmüştür. Elde edilen 16mm çap ve 7mm yüksekliğindeki ortalama 1.5 gr olan silindirik (Şekil 9.7) numuneler kalıp içerisinde pelteleştikten sonra 110 °C de etüvde 24 saat kurutulmuştur. Numuneler bağlayıcı cinslerine ve reaksiyon sıcaklıklarına göre SC4E, SC4K, SC5E, SC5K, SC6E olarak kodlanmıştır. Kodların başındaki SC reaksiyon ürününü, 4 , 5 ve 6 rakamları sırasıyla 1400 °C , 1500 °C ve 1600°C reaksiyon sıcaklıklarını, E harfi numunede etil silikat bağlayıcının, K harfi ise kolloidal silika bağlayıcının kullanıldığını göstermektedir.



(a)



(b)

Şekil 9.7 (a) Etil silikat (b) Kolloidal silika bağlayıcıyla hazırlanmış PPK numuneleri

### 9.3.2 Şekillendirilmiş PPK 'nun Karbotermal Redüksiyon Deneylerinin Yapılması

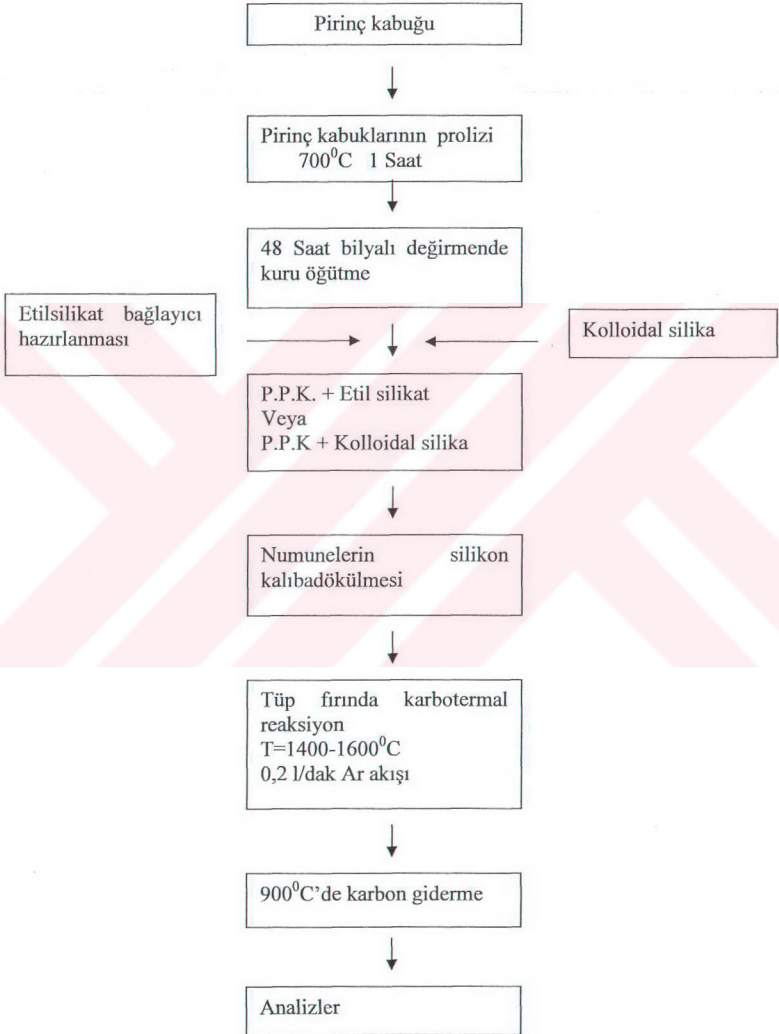
Kurutulmuş numuneler Şekil 9.8 de şematik olarak verilen deney düzeneğinde alümina kayıkcık soğuk haldeki fırının sıcak bölgesinin olduğu merkeze yerleştirilmiştir.

Numuneler 200 °C/saat hız ile ısıtılan 0,2 lt/dk argon akışı altında farklı sıcaklıklarda ( 1400,1500,1600 °C) 2 saat süre ile reaksiyona tabi tutulmuşlardır.Deney süresi sona erdiğinde fırın argon gazı altında oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur.

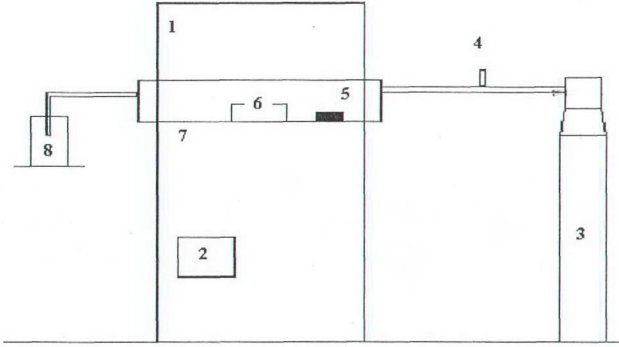
Argon gazında bulunan oksijenin etkisini azaltanbilmek için tüpün içine numune ve gaz girişi arasına aktif karbon yerleştirilmiştir. Deney sonunda elde edilen numunelerde reaksiyona girmemiş karbon 900 °C'de 2 saat süre ile yakılmıştır. Serbest karbonu yakılmış

numunelerde faz analizleri XRD tekniğı ile ve morfolojik incelemelerde SEM alışması ile incelenmiştir.

Bağlayıcılı PPK'dan Silisyum karbür oluşum kademeleri şekil 9.8 'de verilmiştir.



şekil 9.8 Deney akış şeması



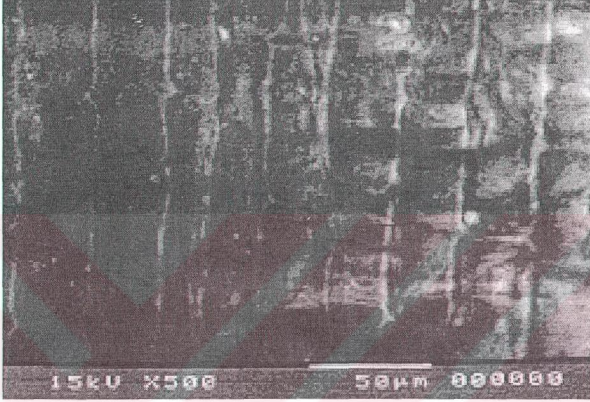
Şekil 9.9 SiC üretim Deneylerinin Yapıldığı Deney Düzenekinin Şematik Görünüşü

1. Yatay tüp fırın, 2. Kontrol paneli, 3. Argon tüpü, 4. Flowmetre, 5. Aktif karbon, 6. Alümina kayıkçık, 7. Alümina tüp, 8. Bubbler

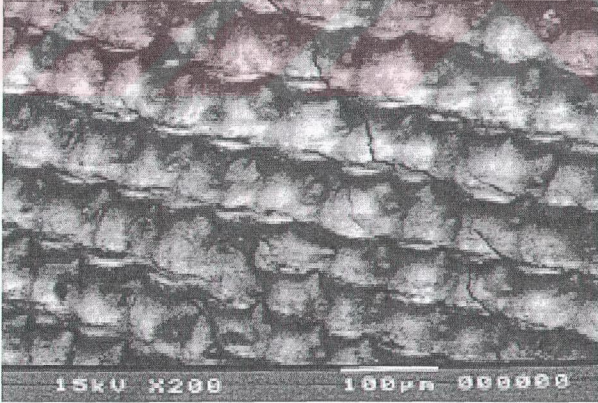
## 10. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEME

### 10.1 Pirinç Kabuğu ve Pirolize Pirinç Kabuğunun İncelenmesi

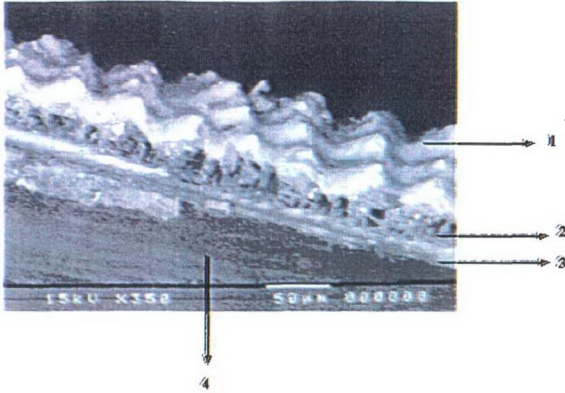
EMPET Metalurji San. Ve Ticaret Ltd. Şirketinden temin edilen pirinç kabuklarının SEM fotoğrafları Şekil 10.1 de gösterilmiştir. Bu fotoğraflar incelendiğinde pirinç kabuğunda silisin ağırlıklı olarak bitkisel hücrelerin (a) üzerinde kabuk oluşturduğu görülmektedir(b,c).



(a)



(b)



(c)

Şekil 10.1 Pirinç kabuğu SEM görüntüleri (a)Pirinç kabuğunun iç yüzünün görünüşü bitkisel hücrelerin dizilişleri görülmekte (b)Pirinç kabuğunun dış yüzünün görünüşü silikat yapısının oluşturduğu kabuk (c)Pirinç kabuğunun dikey kesiti

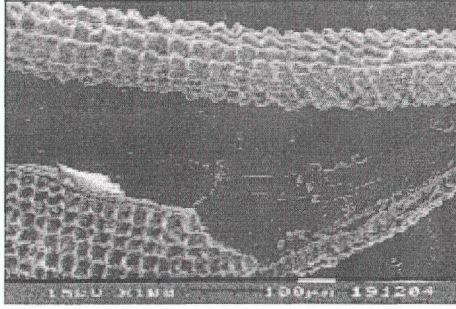
Şekil 10.1 (c)'de görüldüğü gibi kabukta 4 ayrı tabaka yapısı bulunmaktadır. Bunlar

1. Sert dalgalı kalın tabaka, 2. Lifli doku, 3. Odunlaşmış kalın sert doku, 4. Hücrelerden oluşan iç doku

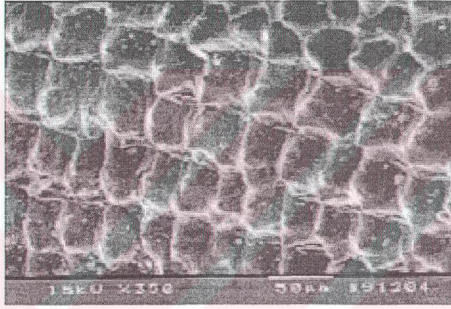
Pirinç kabuğu  $700^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat argon gazı altında piroliz işlemine tabi tutulmuştur. Yapılan piroliz işlemi sonrası pirinç kabuğundaki ağırlık kaybının ortalama %61 olduğu gözlenmiştir. Pirolize pirinç kabuğu görüntüsü Şekil 10.2'de gösterilmiştir. P.P.K yüzey, iç ve dış görünüşlerini içeren SEM fotoğrafı Şekil 10.3'te verilmiştir.



Şekil 10.2 Piroliz sonrası pirinç kabuğu görüntüsü



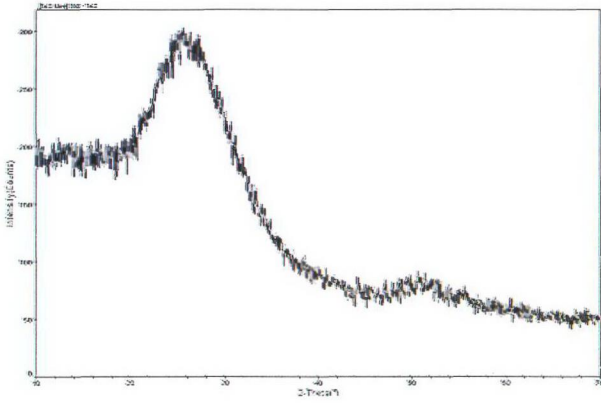
(a)



(b)

Şekil 10.3 Piroliz sonrası pirinç kabuğunun SEM fotoğrafları, (a) Piroliz sonrası pirinç kabuğunun iç tabakasının ve yüzeyinin görüntüsü (b) Piroliz sonrası pirinç kabuğunun yüzeyinin fotoğrafı

Prolize Pirinç kabuğundan alınan EDX analizi sonucu %60.84 C , % 17.56 O ve % 21.60 Si elementlerinin olduğu saptanmıştır. Şekil 10.4 de verilen X ışınları analizi incelendiğinde yapıda bulunan silikanın amorf formda olduğu gözlenmiştir.

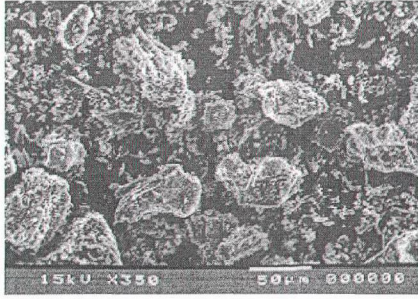


Şekil 10.4 Pirolize pirinç kabuğunun X ışını analizi

Pirolize pirinç kabuklarının 48 saat öğütülmesi sonucu elde edilen PPK tozunun ortalama tane boyutunun  $7\mu\text{m}$  ve yüzey alanının  $806\text{ kg/m}^2$  olduğu belirlenmiştir. Öğütülmüş PPK'nun görüntüsü ve SEM fotoğrafları Şekil 10.5 ve Şekil 10.6 'te verilmiştir.



Şekil 10.5 Alümina bilyalı değirmende 48 saat öğütülen P.P.K



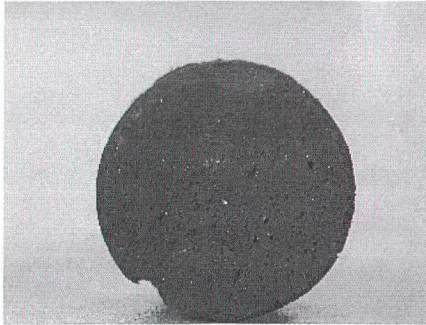
Şekil 10.6 Alümina bilyalı değirmende 48 saat öğütülen PPK SEM fotoğrafı

Öğütülmüş P.P.K'larının hava atmosferinde 1 saat süreyle  $900^{\circ}\text{C}$  de yakılmasıyla yapıda bulunan C miktarı ölçülmüştür. Yapılan ölçümler sonrası yapıdaki C miktarı ortalama %50,24 olarak belirlenmiştir.

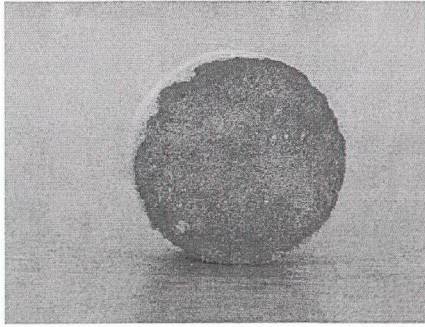
Elde edilen tozun içerdiği  $\text{SiO}_2/\text{C}$  oranı  $\text{SiC}$ 'ün karbotermal reaksiyonu için gerekli  $\text{SiO}_2/\text{C}$  oranını sağlamaktadır.

## 10.2 Pirolize Pirinç Kabuğundan SiC Oluşumunda Sıcaklık ve Bağlayıcının Etkisi

Şekil 10.7 ve 10.8 'de sırasıyla reaksiyon sonrası numunelerin görünüşü ve serbest karbonun yakılması sonucu oluşan yapının görünüşü verilmiştir. Şekiller incelendiğinde reaksiyon sonrası ve serbest karbonun yakılmasından sonra numunelerin başlangıç şekillerini koruduğu görülmektedir.



Şekil 10.7 Reaksiyon sonrası numune görünüşü



Şekil 10.8 Serbest karbonun yakılmasından sonra numune görünüşü

Çizelge 10.1’de 1400,1500 ve 1600 °C sıcaklıklarda 2 saat reaksiyona tabi tutularak elde edilen kolloidal silika bağlayıcılı ve etilsilikat bağlayıcılı numunelerin başlangıçtaki ve reaksiyon sonrasındaki fiziksel özellikleri verilmiştir.

Çizelge 10.1 Etil Silikat, Kolloidal silika bağlı numunelerde reaksiyon sonrası % küçülme , % ağırlık kaybı ve %Reaksiyon ürününde kalan karbon değerleri

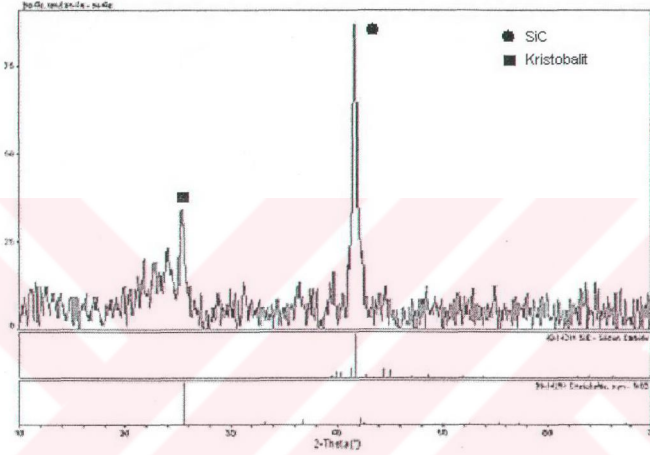
| Numune Adı | %Küçülme | Reaksiyon Sırasında %Ağırlık Kaybı | Serbest Yakılması Sonrası %Ağırlık Kaybı | C |
|------------|----------|------------------------------------|------------------------------------------|---|
| SC4E       | 4,35     | 54                                 | 34,78                                    |   |
| SC4K       | 3,14     | 55,33                              | 29,59                                    |   |
| SC5E       | 5,24     | 58,69                              | 23,68                                    |   |
| SC5K       | 3,82     | 59                                 | 18,92                                    |   |
| SC6E       | 9,73     | 59,02                              | 15,83                                    |   |

Çizelge 10.1 ‘de görüldüğü gibi reaksiyon sıcaklığının artmasıyla numunelerin çaplarındaki küçülme artmaktadır. Ayrıca etil silikat bağlayıcı içeren numunelerde % küçülme değerlerinin kolloidal silika bağlayıcı içeren numunelere oranla daha fazla olduğu saptanmıştır. . Bununla beraber % ağırlık kayıpları artan reaksiyon sıcaklığı ile artmaktadır.

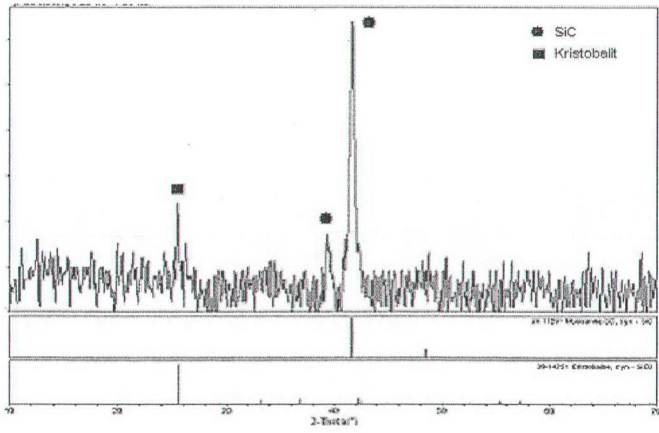
Çizelge 10.1 incelendiğinden de görülebileceği gibi reaksiyon sıcaklığının artması reaksiyon ürününde kalan ve reaksiyona girmemiş serbest karbon yüzdesinin azalmasına yol açmıştır.

Her iki sıcaklıktada koloidal silika bağlayıcı içeren numunelerde reaksiyona girmemiş karbon miktarı daha azdır.

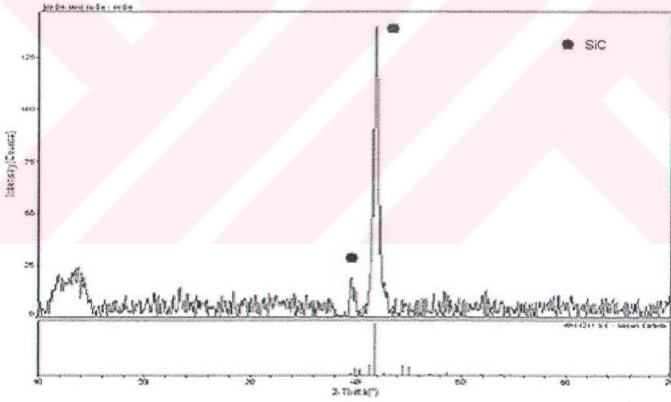
Etil silikat veya koloidal silika bağlayıcı kullanılarak ön şekillendirilmiş PPK 'nun farklı sıcaklıklarda 2 saat süre ile yapılan karbotermal redüksiyon deneyleri sonucunda elde edilen numunelerde yapılan X ışınları difraktogramları (XRD) Şekil 10.9, 10.10 ,10.11, 10.12, 10.13 de verilmiştir.



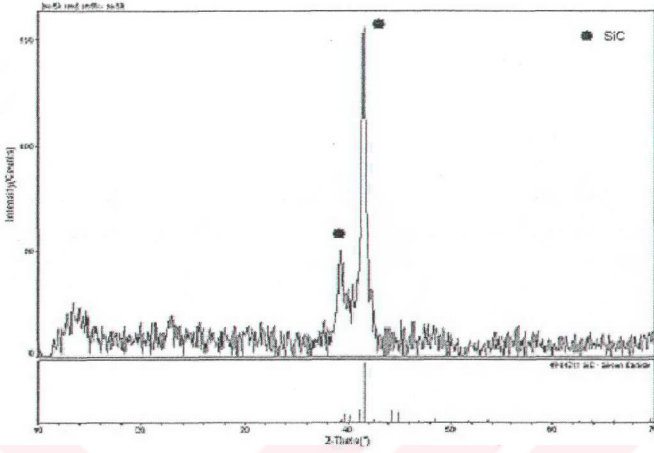
Şekil 10.9 Etil silikat bağlayıcı ile ön şekillendirilmiş PPK tozunun 1400 °C de 2 saat reaksiyonu sonucunda elde edile ürünün X ışınları analizi



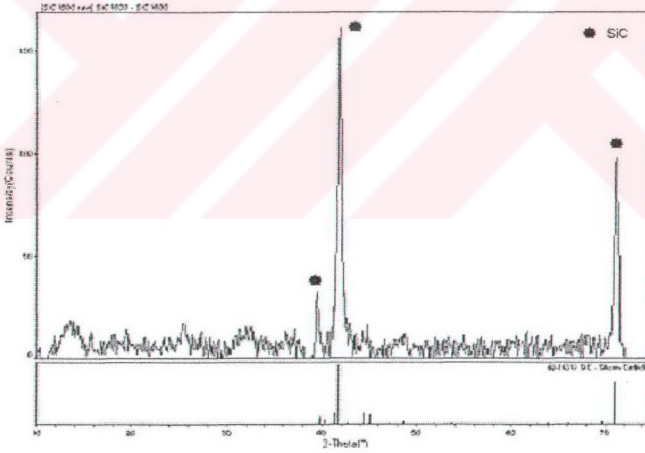
Şekil 10.10 Kolloidal silika bağlayıcı ile ön şekillendirilmiş PPK tozunun 1400 °C de 2 saat reaksiyonu sonucunda elde edile ürünün X ışınları analizi



Şekil 10.11 Etil silikat bağlayıcı ile ön şekillendirilmiş PPK tozunun 1500 °C de 2 saat reaksiyonu sonucunda elde edile ürünün X ışınları analizi

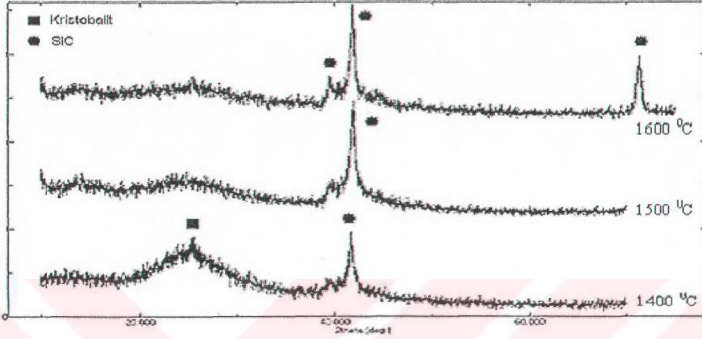


Şekil 10.12 Kolloidal silika bağlayıcı ile ön şekillendirilmiş PPK tozunun 1500 °C de 2 saat reaksiyonu sonucunda elde edile ürünün X ışınları analizi



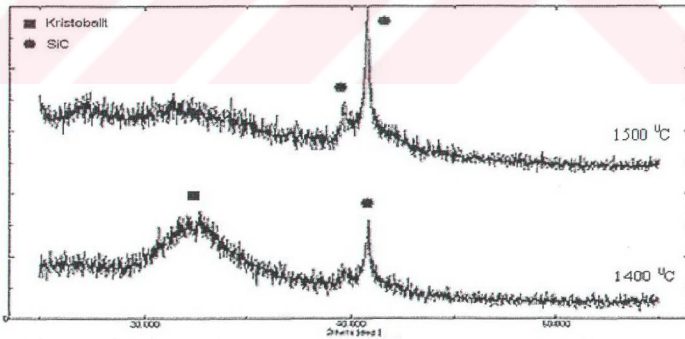
Şekil 10.13 Etil silikat bağlayıcı ile ön şekillendirilmiş PPK tozunun 1600 °C de 2 saat reaksiyonu sonucunda elde edile ürünün X ışınları analizi

Reaksiyon ürünlerinden elde edilen X ışınları incelemesinden de görülebileceği gibi her iki bağlayıcı kullanımı ile ön şekillendirilen numunelerde 2 saat süre ile 1400 °C, 1500 °C , 1600 °C de karbotermal redüksiyon sonucunda Silisyum karbür oluşumunun gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 10.14 Etile silikat bağlayıcılı PPK ‘nun farklı sıcaklıklarda 2 saat süre ile reaksiyon ürünlerinin X ışınları analizi.

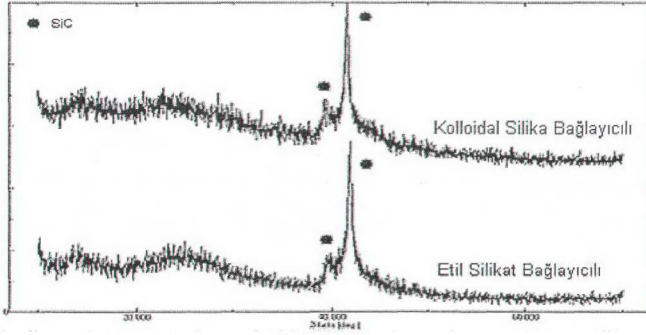
Şekil 10.14 den de görülebileceği gibi reaksiyon sıcaklığının artması ile 1400 °C de görülen kristobalit pikinin kaybolarak silisyum karbür pikinin siddetinin arttığı gözlenmiştir.



Şekil 10.15 Kolloidal silika bağlayıcılı PPK ‘nun farklı sıcaklıklarda 2 saat süre ile reaksiyon ürünlerinin X ışınları analizi

Kolloidal silika bağlayıcılı numunede 1400 °C SiC pikinin olduğu ancak kristobalitin yapıda var olduğu , sıcaklığın 1500 °C ‘ye çıkarılması ile kristobalit pikinin kaybolduğu

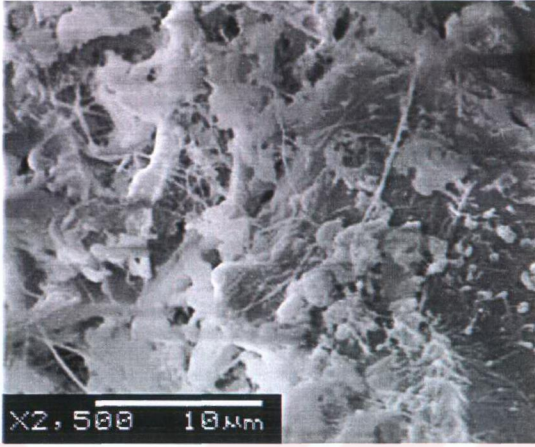
gözlenmiştir.(Şekil 10.15)



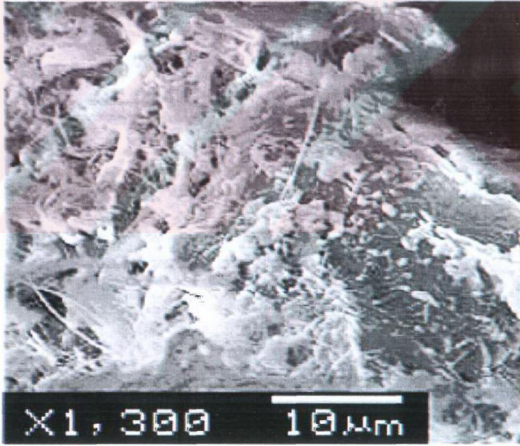
Şekil 10.16 Koloidal silika ve Etil silikat bağlayıcılı PPK 'nun 1500 °C 2 saat süre ile reaksiyon ürünlerinin X ışınları analizi

Pirolize pirinç kabuğu tozunun reaksiyon öncesi şekillendirilmesinde bağlayıcı olarak etil silikat veya koloidal silika kullanılmasının silisyum karbür oluşumuna etkisinin olmadığı Şekil 10.16 incelendiğinde görülmektedir. Ancak reaksiyon sonunda elde edilen ürünler incelendiğinde koloidal silika ile bağlı olanların daha mukavemetli olduğu buna karşılık etil silikat bağlı ürünlerin kolaylıkla dağıldığı tespit edilmiştir.

Koloidal silika ve etil silikat bağlayıcılı numunelerde reaksiyon sonrası karbon giderme işlemi yapılmış bazı numunelerden alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüleri incelendiğinde ( Şekil 10.17, 10.18 ) whisker 'lı yapının oluştuğu bunun yanısıra yeni çekirdeklenen taneler silisyum karbür yapısında oluştuğu gözlenmektedir.



Şekil 10.17 Etil silikat bağlayıcılı PPK numunelerin 1500 °C de 2 saat reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün SEM fotoğrafı



Şekil 10.18 Kolloidal silika bağlayıcılı PPK numunelerin 1500 °C de 2 saat reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün SEM fotoğrafı

## 11. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1-Tarımsal bir atık olan pirinç kabuğunda büyük miktarda amorf silika bulunmaktadır. Pirinç kabuklarının 700 °C 'de argon atmosferi altında 2 saat piroliz işlemi sonunda üründeki serbest karbon %50.24 olarak bulunmuştur.

2-Pirolize pirinç kabuğunun ön şekillendirilmesi için silika esaslı bağlayıcılar, kolloidal silika ve etil silikat kullanılabilir. Dökülerek elde edilen numuneler 110 °C de kurutulma işleminden sonra yeterli mukavemet kazanmaktadır.

3-Silika ve karbonun karbotermal redüksiyonu ile ön şekillendirilmiş SiC üretimi deneylerinde reaksiyon sıcaklığının artmasıyla numunelerin çaplarındaki küçülme artmaktadır. Ayrıca etil silikat bağlayıcı içeren numunelerde % küçülme değerlerinin kolloidal silika bağlayıcı içeren numunelere oranla daha fazla olduğu saptanmıştır. Bununla beraber % ağırlık kayıpları artan reaksiyon sıcaklığı ile artmaktadır.

4-Silika esaslı bağlayıcıların kullanımı ile ön şekillendirilen numunelerde 2 saat süre ile 1400 °C, 1500 °C , 1600 °C de karbotermal redüksiyon sonucunda Silisyum karbür oluşumunun gerçekleştiği görülmüştür.

5- Bağlayıcı olarak etil silikat veya kolloidal silika kullanımının silisyum karbür oluşumunu etkilemediği bunun yanı sıra reaksiyon sonunda elde edilen ürünlerin mukavemetlerinde etkili olduğu saptanmıştır. Kolloidal silika ile bağlı olan reaksiyon ürünlerinin etil silikat bağlı ürünlere göre daha mukavemetli olduğu gözlenmiştir.

6-Elde edilen reaksiyon ürünlerinin taramalı elektron mikroskobu incelemelerinde yapı içerisinde ortalama 1µm çapında SiC whisker'lerin olduğu görülmektedir.

7-Silika esaslı bağlayıcı ile ön şekillendirilerek üretilen SiC ürünlerinde mukavemetin daha iyileştirilebilmesi için SiC sinterlenmesinde kullanılan  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ , B gibi SiC'ün sinterlenmesini kolaylaştırıcı ilavelerin yapılarak SiC oluşumuna ve elde edilen ürünlerin mukavemet özelliklerine etkisi incelenebilir.

## KAYNAKLAR

- Büyükuncu, M.G. Haziran 2000 "Bor Karbür Silisyum Karbür Kompozit Üretimi" İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Haziran 2000 sy:14-16
- Chen, D., Sixta, M.E., Zhang, X.F., De Jonghe, L.C. and Ritchie, R.O. 2000 "Role of The Grain-Boundary Phase on The Elevated-Temperature Strength, Toughness, Fatigue and Creep Resistance of Silicon Carbide Sintered With Al, B and C" *Acta Mater.* 48 (2000) 4599-4608
- Chungsangusit, T., Gheewala, S.H., Patumsawad, S. January 2004 "Environmental assessment of electricity production from rice husk : a case study in thailand" *Electricity Supply Industry in Transition: Issues and Prospect for Asia* 14-16 pg 51-62
- Ghalichechian, N. 2002 "Silicon Carbide Overview of Physical Properties and Thin Film Deposition" *ENEE793, Solid State Electronics Fall*
- Goldberger, W.M. 2000 "ACerS Corporate Technical Achievement Award: Continuous Production of Silicon Carbide" *Ceramic Bulletin* July pg:64-65
- Ihle J., Hermann M., Adler J. 2004 "Phase Formation in Porous Liquid Phase Sintered Silicon Carbide: Part 2: Interaction Between SiC and  $Y_2O_3$ " *J. of European Ceramic Society* 2004
- Ihle J., Hermann M., Adler J. 2004 "Phase Formation in Porous Liquid Phase Sintered Silicon Carbide: Part 1: Interaction Between SiC and  $Al_2O_3$ " *J. of European Ceramic Society* 2004
- Ihle J., Hermann M., Adler J. 2004 "Phase Formation in Porous Liquid Phase Sintered Silicon Carbide: Part 3: Interaction Between  $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$  and SiC" *J. of European Ceramic Society*
- Janghorban, K., Tazesh, H.R. 1999 "Effect of Catalyst and Process Parameters on The Production of Silicon Carbide From Rice Hulls" *Ceramics International* 25 pg:7-12
- Jin, G.Q and Guo, X.Y June 2003 "Synthesis and Characterization of Mesoporous Silicon Carbide" *Microporous and Mesoporous Materials* Vol:60,19,pg:207-212
- Kızıllırmak, E. V. 2002 "Seydişehir Alüminasından Alüminyum Nitrid Toz Üretimi" İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi Mayıs 2002
- Kosolapova, T.Y. 1971 "Carbides" *Institute of Ferrous Metallurgy Academy of Science of the Ukrainian SSR Kiev USSR* pg: 191-199
- Krishnarao, R.V., Subrahmanyam, J. 1996 "Formation of SiC From Rice Husk Silica-Carbon Black Mixture : Effect of Rapid Heating" *Ceramic International* 22 pg:489-492
- Kuşkonmaz, N. Temmuz 1993 "Pirinç Kabuğundan Silisyum Nitrid Tozunun Sentezi" İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Temmuz 1993
- Lin, Y.J., Tsang, C.P. 2003 "The Effects of Starting Precursors on The Carbothermal Synthesis of SiC powders" *Ceramic International* 29 Issue1 pg:69-75
- Liou, T.H. 2004 "Evolution of Chemistry and Morphology During the Carbonization and Combustion of Rice Husk" *Carbon* 42 pg:785-794
- Liu, Z., Shen, W., Bu, W., Chen, H., Hua, Z., Zhang, L., Li, L., Shi, J., Tan S. 2005 "Low-temperature formation of nanocrystalline  $\beta$ -SiC with high surface area and mesoporosity via

reaction of mesoporous carbon and silicon powder” Microporous and Mesoporous Materials 82 (2005) 137–145

Magnania, G., Beaulardib, L., Pilottia, L. 2004 “Properties of liquid phase pressureless sintered silicon carbide obtained without sintering bed” Journal of the European Ceramic Society 2004

Martin, P.M., Ecke, R, Müller, E 1998 “Synthesis of Nanocrystalline Silicon Carbide Powder by Corbothermal Reduction” Journal of the Ceramic Society 18 pg,1737-1742

McColm, I.J., Phil, D. 1983 “Ceramic Science” Senior Lecturer in Industrial Technology University of Bradford Glasgow : L. Hill , pg: 103-107

Othmer, K. 1992 “Encyclopedia of Chemical Technology” 4th Ed. Vol.:4 pg: 891-906

Pierson, Hugh O 1996 “Handbook of refractory carbides and nitrides : properties, characteristics, processing, and applications” Park Ridge,N.Y. : Noyes Publications

Shreve, R.N. “Chemical Process Industries” 3th Ed. pg:260-261

Upadhyaya, G. S 2000 “Sintered Metallic and Ceramic Materials : Preparation, Properties and Application” New York Wiley pg:535,549

Vix-Guterl, C. and Ehrburger, P. 1997 “Effect Of The Properties Of A Carbon Substrate On Its Reaction With Silica For Silicon Carbide Formation” Carbon Vol.35 No.10-11 pg.:1587-1592

Yalçın N., Sevinç V. 2000 “Studies Of The Surface Area And Porosity Of Activated Carbons Prepared From Rice Husk” Carbon 38 pg:1943-1945

Yamada K., Mohri M. 1991 “Properties and Applications of Silicon Carbide Ceramics” Silicon Carbide Ceramics-1 Fundamental And Solid Reaction , Edited by Shigeyuki Sömiya, Yoshizo Inomota Ceramic Research and Development In Japan Series pg:13-45

Yıldırım, İ. 2003 “Alümina ve Silisyum Kırbürün Mukavemet Özellikleri Üzerine Üretim Şartları ve Bileşim Etkisi” İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora tezi

Yrd.Doç.Dr. Toplan, Ö. 2002 “2001-2002 İleri Teknoloji Seramikleri Ders Notları” Sakarya Üniversitesi

## İNTERNET KAYNAKLARI

[1]<http://vshields.jpl.nasa.gov/SiC.html>

[2][http://www.ifm.liu.se/Matephys/new\\_page/research/sic/Chapter3.html#3.1.2](http://www.ifm.liu.se/Matephys/new_page/research/sic/Chapter3.html#3.1.2)

[3]<http://www.ricehuskash.com/details.htm>

[4]<http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=1385>

[5] <http://www4.ncsu.edu/~hubbe/CSIL.htm>

[6] <http://www.colloidalsilica.com>

**ÖZ GEÇMİŞ**

Doğum Tarihi :31.10.1981

Doğum Yeri :İstanbul

Lise :Fenerbahçe Lisesi (Kadıköy/İSTANBUL)

Lisans :1998-2002 Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

Yük.Lisans :2002-2005 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Ens. Metalurji ve Malzeme Mühendisliği ABD. Üretim Programı

**Çalıştığı Kurum**

Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Ens. Metalurji ve Malzeme Mühendisliği ABD. (Devam Ediyor)

