

**KARBON NANOTÜP İLAVESİNİN  
SiC-C REFRAKTER KOMPOZİTİNİN  
TEKNİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Okan ÇOBAN

DANIŞMAN

Doç. Dr. M. Serhat BAŞPINAR

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

Ocak, 2016

**AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KARBON NANOTÜP İLAVESİNİN SiC-C REFRAKTER  
KOMPOZİTİNİN TEKNİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ**

**Okan ÇOBAN**

**DANIŞMAN**

**Doç. Dr. M. Serhat BAŞPINAR**

**METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ  
ANABİLİM DALI**

**Ocak, 2016**

## TEZ ONAY SAYFASI

Okan ÇOBAN tarafından hazırlanan “Karbon Nanotüp İlavesinin SiC-C Refrakter Kompozitinin Teknik Özelliklerine Etkisi” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 22/12/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Danışman** : Doç.Dr. M. Serhat BAŞPINAR  
Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Fakültesi,

**Başkan** : Doç.Dr. Ayhan EROL  
Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Fakültesi,

**Üye** : Yrd.Doç.Dr. Yavuz ERGÜN  
Uşak Üniversitesi Mühendislik Fakültesi,

İmza

İmza

İmza

Afyon Kocatepe Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun  
...../...../..... tarih ve  
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....  
Prof. Dr. Hüseyin ENGİNAR  
Enstitü Müdürü

**BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI**  
**Afyon Kocatepe Üniversitesi**

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı **beyan ederim.**

21.12.2015

Okan ÇOBAN



## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### KARBON NANOTÜP İLAVESİNİN SiC-C REFRAKTER KOMPOZİTİNİN TEKNİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Okan ÇOBAN

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

**Danışman:** Doç. Dr. M. Serhat BAŞPINAR

Bu çalışmanın temel amacı karbon bağlı SiC-C refrakter kompozit malzemenin (reçine bağlı) üretim parametrelerini incelemek, temel üretim parametrelerinin (bağlayıcı miktarı, SiC tane boyut ve dağılımı v.b) malzemenin temel mekanik ve fiziksel özelliklerine olan etkilerini belirlemektir. Bu temel üretim parametrelerinin malzeme özelliklerine olan etkilerini belirledikten sonra, uygun olarak seçilmiş bir reçete üzerinde karbon nano tüp ilavesinin malzeme özelliklerine olan etkileri incelemektir.

Çalışmanın ön hazırlık aşamasında; iki farklı tane boyutunda SiC ve dört farklı grafit yüzdesi ile %(0-4,7-7,1-9,4) oluşturulan reçetelerden hazırlanan numuneler üzerinde uygulanan testler sonucunda en iyi değerleri veren seriler belirlenerek karbon nanotüp ilavesi ile ana reçete belirlenmiştir.

Deneysel çalışmaların sonucunda SiC-C bazlı malzemeye CNT ilavesi %0 grafit haricindeki numunelerde ciddi laminasyona neden olmuştur. Oluşan bu laminasyon CNT ilavesi yapılan numunelerde azalan yoğunlukla birlikte termal iletkenlik artışı beklenen hızda olmamıştır.

Yapı içerisinde grafit miktarındaki ağırlıkça artışa bağlı olarak termal iletkenlik değerleri artmıştır. Grafitin yaratmış olduğu yoğunlaşma etkisi de termal iletkenliğin artmasındaki diğer önemli etkindir. Grafit içermeyen numunede termal iletkenlik değeri 1,46 W/m.K'ken, %9,4 grafit içeren numunede termal iletkenlik değeri 3,41 W/m.K olarak olėlmřtr.

**2015, xiv + 91 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Karbon nanotüp, Silisyum karbür, Refrakter, Kompozit

**ABSTRACT**  
M.Sc Thesis

EFFECT OF CARBON NANOTUBE ADDITION ON THE TECHNICAL  
PROPERTIES OF SiC-C REFRACTORY COMPOSITE

Okan ÇOBAN

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Metallurgy and Materials Engineering

**Supervisor:** Assoc. Prof. M. Serhat BAŞPINAR

Main purpose of this study, investigating product parameters (the amount of binder, SiC grain size and distribution, graphiticization i.e) of carbon bonded SiC-C of refractory composite materials (resin bound) and an effects on the basic physical and mechanical properties of materials.

After it determining the effect to material properties of production parameters, investigating effects of carbon nanotubes added on material properties.

In the preliminary phase of the study; the main prescription is determined by adding carbon nanotubes result from tests on material formed by two different grain sizes SiC and four different graphite percentage (%0-4,7-7,1-9,4).

As a result of experimental studies, CNT addition was caused significantly lamination in SiC-C-based ablation material (except of 0% graphite). Thermal conductivity levels increased as depend on weight in the amount of graphite in the structure.

Thermal conductivity value without raphite sample is 1.46 W / m.k'k and termal conductivity levels in sample containing 9.4% graphite measured as 3,41 W/m.K. However, increaes in thermal conductivity value could not be obtained.

**2015, xiv + 91 pages**

**Keywords:** Carbon nano tubes, Silicon carbide, Refractory, Composite



## TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın konusu, deneysel çalışmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarında dolayı tez danışmanım Sayın Doç. Dr. M. Serhat BAŞPINAR'a, araştırma ve yazım süresince yardımlarını esirgemeyen eşim Sayın Yrd. Doç. Dr. Funda KARABAĞ ÇOBAN'a, her konuda öneri ve eleştirileriyle yardımlarını gördüğüm hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Okan ÇOBAN

AFYONKARAHİSAR, 2015

## İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	iii
TEŞEKKÜR .....	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ .....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
RESİMLER DİZİNİ .....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ .....	3
2.1 Silisyum Karbür .....	4
2.1.1 Silisyum Karbürün Kristal Yapısı.....	4
2.1.2 Silisyum Karbürün Üretim İşlemi.....	5
2.1.3 Silisyum Karbürün Şekillendirme ve Sinterlenmesi.....	12
2.2 Grafit .....	12
2.2.1 Refrakterlerde Grafit Kullanımı.....	14
2.3 Karbon Nanotüp .....	16
2.3.1 Karbon Nanotüpün Yapısı ve Özellikleri .....	18
2.3.1.1 Karbon Nanotüplerin Yapısı.....	18
2.3.1.2 Karbon Nanotüplerin Mekanik Özellikleri.....	24
2.3.1.3 Karbon Nanotüplerin Termal Özellikleri .....	28
2.4 Fenol Formaldehit Reçineler .....	31
2.4.1 Novalak Reçineler.....	32
2.5 Refrakter Malzemeler.....	33
2.5.1 Fiziksel Olarak Sınıflandırma .....	33
2.5.1.1 Şekillenmiş Refrakterler .....	34
2.5.1.2 Şekillenmemiş Refrakterler .....	34
2.5.1.3 Refrakter Harçlar .....	35
2.5.2 Kimyasal Olarak Sınıflandırma .....	35

2.5.2.1 Asidik Refrakterler .....	35
2.5.2.2 Silika Refrakterler.....	35
2.5.2.3 Şamot(Fireclay)/Alümina Silikat Refrakterler .....	36
2.5.2.4 Zirkon/Zirkonya Refrakterler .....	36
2.5.2.5 Nötr Refrakterler.....	39
2.5.2.6 Yüksek Alümina (Alümina-Spinel) Refrakterler .....	40
2.5.2.7 Kromit Refrakterler .....	40
2.5.2.8 Silisyum Karbür Refrakterler .....	40
2.5.2.9 Karbon ve Grafit Refrakterler.....	45
2.5.2.10 Bazik Refrakterler .....	47
2.5.2.11 Magnezya Refrakterler .....	47
2.5.2.12 Magnezya-KromRefrakterler.....	50
2.5.2.13 Magnezya-Spinel Refrakterler.....	51
2.5.2.14 Magnezya-Karbon Refrakterler.....	52
2.6 Refrakter Malzemelerin Özellikleri .....	52
2.6.1 Refrakter Malzemelerin Yapısal Özellikleri.....	52
2.6.2 Refrakter Malzemelerin Fiziksel Özellikleri .....	53
2.6.2.1 Yoğunluk Porozite.....	53
2.6.2.2 Sıcakta ve Soğukta Mukavemet .....	53
2.6.2.3 Soğukta Basma Dayanımı .....	54
2.6.2.4 Soğuk Çatlama Modülü .....	54
2.6.2.5 Sıcak Çatlama Modülü .....	54
2.6.2.6 Aşınma Dayanımı .....	54
2.6.3 Refrakter Malzemelerin Kimyasal Özellikleri.....	55
2.6.4 Refrakter Malzemelerin Seramik Özellikleri.....	56
2.6.5 Refrakter Malzemelerin Termal Özellikleri .....	57
2.6.5.1 Termal Genleşme.....	57
2.6.5.2 Termal Şok .....	57
2.6.5.3 Termal İletkenlik .....	57
2.6.6 Refrakterlerde Bağlayıcı Sistemler .....	58
2.7 Karbon Fiber Takviyeli Kompozitlerde Karbon Yüzeyinin SiC İle Kaplanması Ablasyon Üzerine Etkisi .....	58

3. MATERYAL METOT .....	61
3.1 Ön Hazırlık Çalışmaları .....	63
3.1.1 Ön Hazırlık Çalışma Aşamalarındaki Numunelerin Karakterizasyonu.....	63
3.1.2 Deney Numunelerinin Karışım Oranları.....	64
3.2 Numune Üretiminde Kullanılan Hammaddeler ve İşlemler .....	64
3.2.1 Silisyum Karbürün .....	64
3.2.2 Grafit.....	65
3.2.3 Karbon Nanotüp.....	65
3.2.4 Reçine .....	65
3.2.5 Numune Şekillendirme Kalıbı .....	66
3.2.3 Presleme.....	66
3.2.4 Kürleme .....	67
3.3 Deney Numunelerine Uygulanan Fiziksel ve Mekanik Testler .....	68
3.3.1 Açık Gözeneklilik ve Bulk Yoğunluk Tayini .....	68
3.3.2 Numunelerin Basma Mukavemetlerinin Belirlenmesi.....	69
3.3.3 Numunelerin Termal İletkenlik Değerlerinin Belirlenmesi.....	70
3.4 Mikroyapı ve Faz Analizleri .....	70
4. BULGULAR .....	72
4.1 Bulk Yoğunluğu, Gözeneklilik ve Su Emme Test Sonuçları.....	72
4.2 Hg-Porozimetre Test Sonuçları.....	74
4.3 Basma Mukavemeti Test Sonuçları.....	77
4.4 Termal İletkenlik Test Sonuçları.....	78
4.5 XRD Analiz Sonuçları ve SEM Görüntü Değerlendirmeleri.....	80
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	84
6. KAYNAKLAR.....	86
ÖZGEÇMİŞ.....	91

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

---

$Al_2O_3$	Alüminyum oksit
$B_2O_3$	Bor oksit
$CaO$	Kalsiyum oksit
Si	Silisyum
SiC	Silisyum karbür
C	Karbon
Cg	Grafit
CNT	Karbon nanotüp
$SiO_2$	Silisyum dioksit
$Si_3N_4$	Silisyum nitrid
$MgO$	Magnezyum oksit
$H_2O$	Su
$Fe_2O_3$	Hematit
FeO	Demir oksit
$Cr_2O_3$	Kromit
$ZrO_2$	Zirkonya
Fe	Demir
$N_2$	Azot
HCl	Hidro klorür
$\alpha-Al_2O_3$	Alfa alümina
$\alpha-SiC$	Alfa silisyum karbür
$\beta-Al_2O_3$	Beta silisyum karbür
Mn	Mangan
Mg	Magnezyum
MPa	Megapaskal
TPa	Terapaskal
%	Yüzde
$\mu m$	Mikrometre
Mm	Milimetre

---

### **Simgeler (Devam)**

---

G	Gram
Kg	Kilogram
J	Joule
<	Küçüktür
>	Büyüktür
≤	Küçük eşit
≥	Büyük eşit

---

### **Kısaltmalar**

---

ISO	Uluslararası standartlar enstitüsü
DIN	Alman standartlar enstitüsü
ASTM	Amerikan malzeme test birliği
DPT	Devlet planlama teşkilatı
CFRC	Karbon fiber takviyeli kompozit
CVD	Kimyasal buhar çöktürme
XRD	X-Işınları difraktometresi
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
ANSI	Amerikan standartları enstitüsü

---

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
<b>Şekil 2.1</b> SiC çok tiplerinin kristal yapıları.....	5
<b>Şekil 2.2</b> Acheson fırının şeması.....	6
<b>Şekil 2.3</b> SiC faz diyagramı.....	9
<b>Şekil 2.4</b> Kübik ve hegzagonal SiC yapısı.....	10
<b>Şekil 2.5</b> Grafitin kristal yapısı.....	13
<b>Şekil 2.6</b> Sıvı cüruf, refrakter ve hava yüzey gerilimi ve ara yüzey enerjileri.....	15
<b>Şekil 2.7</b> Karbon nanotüpün kafes yapısı.....	16
<b>Şekil 2.8</b> Çok duvarlı nanotüp.....	17
<b>Şekil 2.9</b> İki Boyutlu grafit hegzagonal örgüde vektörler.....	19
<b>Şekil 2.10</b> Grafit tabakasında (n,m) indisleri.....	20
<b>Şekil 2.11</b> Armchair, zigzag ve chiral nanotüpler.....	21
<b>Şekil 2.12</b> Kapalı uçlu nanotüp (a. Armchair, b. Zigzag, c. Chiral).....	22
<b>Şekil 2.13</b> Tek duvarlı ve çok duvarlı nanotüpler.....	23
<b>Şekil 2.14</b> Tek duvarlı nanotüpün elastikiyeti.....	26
<b>Şekil 2.15</b> Karbon bağlarının katı olarak temsil edilmesi.....	27
<b>Şekil 2.16</b> Karbon atomları arasındaki kuvvetlerin temsil edilmesi.....	27
<b>Şekil 2.17</b> Yalıtılmış tek duvarlı nano tüplerin hesaplanan termal iletkenliği.....	29
<b>Şekil 2.18</b> Yüksek manyetik alanda sıralanan yığın tek duvarlı nano tüplerin termal iletkenliğinin sıcaklığa bağlılığı.....	29
<b>Şekil 2.19</b> Farklı çaplardaki tek duvarlı nanotüplerin ısısal iletkenliğin sıcaklığa oranı.....	30
<b>Şekil 2.20</b> Fenolik novalak reçine sentezi.....	32
<b>Şekil 2.21</b> o-o, o-p ve p-p konumlarından bağlanarak polimerleşen fenolik-novalak yapısı.....	32
<b>Şekil 2.22</b> Refrakter malzemelerin sınıflandırılması.....	34
<b>Şekil 2.23</b> Sürekli çelik döküm işleminde kullanılan izostatik preslenmiş refrakter parçaların kesit görüntüleri.....	39
<b>Şekil 2.24</b> Karbon refrakterlerin üretim şeması.....	47
<b>Şekil 3.1</b> Deney programı.....	62

<b>Şekil 4.1</b>	A, B, C, D ve A-c, B-c, C-c, D-c serilerde gözeneklilik yüzde değişimleri.....	72
<b>Şekil 4.2</b>	A, B, C, D ve A-c, B-c, C-c, D-c serilerde su emme yüzde değişimleri...	72
<b>Şekil 4.3</b>	A, B, C, D ve A-c, B-c, C-c, D-c serilerde bulk yoğunluk değişimleri...	73
<b>Şekil 4.4</b>	% 0 grafit içeren numunelerin Hg-porozimetresi ile elde edilmiş gözenek boyut ve dağılım eğrisi.....	74
<b>Şekil 4.5</b>	% 7,1 grafit içeren numunelerin Hg-porozimetresi ile elde edilmiş gözenek boyut ve dağılım eğrisi.....	75
<b>Şekil 4.6</b>	% 9,4 grafit içeren numunelerin Hg-porozimetresi ile elde edilmiş gözenek boyut ve dağılım eğrisi.....	75
<b>Şekil 4.7</b>	A, B, C, D ve A-c, B-c, C-c, D-c serilerde basma mukavemeti grafiği...	77
<b>Şekil 4.8</b>	A, B, C, D ve A-c, B-c, C-c, D-c serilerde termal iletkenlik değişimleri.	78
<b>Şekil 4.9</b>	A ve D-c serisi numunelerin XRD analizleri.....	80
<b>Şekil 4.10</b>	A ve D-c serisi numunelerin XRD analizleri.....	81



## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
<b>Çizelge 2.1</b> Farklı yapılardaki silisyum karbürün özellikleri.....	8
<b>Çizelge 2.2</b> Kimyasal içeriğine göre SiC sınıflandırılması.....	9
<b>Çizelge 2.3</b> Doğal grafit özellikleri.....	13
<b>Çizelge 2.4</b> Farklı (n,m) değerleri için nanotüp geometrilerinin değerleri.....	20
<b>Çizelge 2.5</b> Nanotüpün young modülü, gerilme kuvveti ve yoğunluğu.....	25
<b>Çizelge 2.6</b> Pişmemiş silika tuğlanın faz dönüşümleri ile boyutları arasındaki ilişki.....	36
<b>Çizelge 2.7</b> Bazık olmayan grafit içerikli refrakter malzemeler.....	37
<b>Çizelge 2.8</b> Malzeme grubuna göre özellikler.....	38
<b>Çizelge 2.9</b> Silisyum karbür malzeme bileşimi.....	42
<b>Çizelge 2.10</b> SiC refrakterlerin fiziksel ve teknik yapı özellikleri.....	43
<b>Çizelge 2.10</b> (Devam) SiC refrakterlerin fiziksel ve teknik yapı özellikleri.....	44
<b>Çizelge 2.11</b> Karbon ve grafit tuğlaların özellikleri.....	45
<b>Çizelge 2.11</b> (Devam) Karbon ve grafit tuğlaların özellikleri.....	46
<b>Çizelge 2.11</b> (Devam) Karbon ve grafit tuğlaların özellikleri.....	46
<b>Çizelge 2.12</b> Magnezya refrakter tuğlanın kimyasal analizleri.....	49
<b>Çizelge 2.13</b> Magnezya refrakter türlerinin özellikleri.....	50
<b>Çizelge 2.14</b> CFRC kompozit malzemede karbotermal indirgeme süresi ve sıcaklığının ablasyon oranına etkisi.....	59
<b>Çizelge 3.1</b> A, B, C ve D numunelerinin reçeteleri.....	63
<b>Çizelge 3.2</b> A-c, B-c, C-c ve D-c numunelerinin reçeteleri.....	64
<b>Çizelge 3.3</b> Çalışmada kullanılan SiC'nin kimyasal bileşimi.....	65
<b>Çizelge 3.4</b> Fenolik novalak reçinenin özellikleri.....	66
<b>Çizelge 4.1</b> A, B, C, D ve A-c, B-c, C-c, D-c serilerde gözeneklilik, su emme yüzdeleri ve bulk yoğunluk miktarları.....	71
<b>Çizelge 4.2</b> Hg-porozimetresi ile elde edilen bulk yoğunluk ve gözeneklilik değerleri.....	74
<b>Çizelge 4.3</b> A, B, C, D ve A-c, B-c, C-c, D-c serilerde basma mukavemet değerleri.....	76
<b>Çizelge 4.4</b> A, B, C, D ve A-c, B-c, C-c, D-c serilerde termal iletkenlik değerleri.....	78

## RESİMLER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
<b>Resim 2.1</b> Geçirmeli elektron mikroskopunda tđnt görüntüsü.....	23
<b>Resim 2.2</b> Geçirmeli elektron mikroskopunda çdnt görüntüsü.....	24
<b>Resim 2.3</b> Sürekli çelik döküm sisteminde refrakterler.....	38
<b>Resim 2.4</b> Sürekli çelik döküm prosesinde kullanılan izostatik preslenmiş refrakter parçalar.....	39
<b>Resim 2.5</b> CFRC’de SiC kaplama sıcaklık indirgemesinin mikroyapı üzerine etkileri a) 1500 °C; b) 1800 °C.....	60
<b>Resim 3.2</b> Çelik kalıp.....	66
<b>Resim 3.3</b> Tek eksenli pres makinesi.....	67
<b>Resim 3.4</b> Nüve marka etüv fırını.....	67
<b>Resim 3.5</b> Micromeritics marka Hg-porozimetre cihazı.....	68
<b>Resim 3.6</b> Utest marka otomatik basma cihazı.....	69
<b>Resim 3.7</b> TCi marka termal iletkenlik katsayısı ölçüm cihazı.....	70
<b>Resim 3.8</b> Leo 1430 vp model SEM cihazı.....	71
<b>Resim 3.9</b> Bruker marka D 8 advance model x ışınları kırınımı XRD cihazı...	71
<b>Resim 4.1</b> B-c, C-c ve D-c kodlu numunelerin kür sonrası görüntüleri.....	82
<b>Resim 4.2</b> A kodlu numunenin 200 °C’de 2 saat kür sonrası sem görüntüleri..	83
<b>Resim 4.3</b> A-c kodlu numunenin 200 °C’de 2 saat kür sonrası sem görüntüsü.	83

## 1.GİRİŞ

Dünyada gelişen teknolojiler nedeniyle var olan malzemelerin teknik performansları yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle yeni malzemelerin geliştirilmesi veya var olan malzemelerin özelliklerinin iyileştirilmesi mühendisler ve araştırmacılar için önemli bir bilimsel çalışma alanı oluşturmaktadır.

SiC-C refrakterler özellikle çok şiddetli termal şok uygulamalarında öne çıkan malzeme seçeneklerinden birisidir. Karbon bağlı refrakterler gerek çelik üretiminde gerekse özel kullanım gerektiren fırın bölgelerinde kullanılmaktadır. Son yıllarda bağlayıcı karbon matrisin getirdiği avantajlar nedeniyle birçok araştırmaya konu olmaktadır.

Refrakterlerin termal şok direncinin artırılması veya iyileştirilmesi önemli bir araştırma konusudur. Ancak SiC ürünlerinin sinterlenmesi önemli bir zorluktur. Sinterleme için yüksek sıcaklıklara çıkmak gerekmektedir. Bu nedenle birçok araştırmada düşük sıcaklıkta sinterleme için yöntemler önerilmiştir. Ancak bu sinterleme işlemlerinde düşük sıcaklıkta eriyen ve sıvı faz sinterlenmesini destekleyen yöntemler olması nedeniyle, bu şekilde üretilmiş olan malzemelerin refrakterlik yani yüksek sıcaklıkta kullanılabilme özellikleri oldukça kötüdür. Bu nedenle karbon bağlı SiC ürünler refrakter performansı olarak öne çıkan malzemelerdir.

Son yıllarda iki önemli endüstri SiC-C refrakter sistemlere olan ihtiyacı arttırmıştır. Bunlardan birincisi dünyada gelişen çevre ve atık yönetiminin ihtiyacı olan çöp atık yakma sistemlerine olan talebin artmasıdır. Bu tip fırın sistemlerinde SiC-C esaslı refrakterler kullanılmaktadır. Bir diğer önemli talep ise savunma sanayinin ihtiyacı olan kısa mesafeli füze sistemlerin ihtiyaç duyduğu yüksek termal şok direncine sahip yüksek refrakterlikte malzemelerdir. İkinci talep göz önüne alındığında, SiC-C ablasyon malzemeleri tercihli olarak kullanım alanı bulmaktadır. Her iki kullanım alanında öne çıkan en önemli refrakterlik özelliği termal şok dayanımıdır.

Refrakterlerde termal şok direncini iyileştirmenin birçok farklı yolu vardır. Refrakter sistemin termal iletkenliğini arttırmak bu yollarından bir tanesidir. Refrakter sistemlerde

karbon içerikli hammaddeler kullanmak sistemin termal iletkenliğini arttıran en önemli bir yoldur. Karbon bağı bu önemli ihtiyaç için tasarlanmıştır. Ancak günümüzdeki yeni üretim yaklaşımları refrakter sistemleri daha fazla zorlamaktadır ve özelliklerinin iyileştirilmesi ihtiyaını doğurmuştur. Son yıllarda gelişen karbon nanotüp malzemeler gün geçtikçe birçok malzeme sisteminde kullanılmaktadır. Mukavemet arttırma üzerine etkileri çok iyi olan karbon nanotüplerin diğer fiziksel özelliklere olan etkilerde çok önemlidir. Bunlar arasında sağladığı termal iletkenlik artışı dikkat çeker.

Bu çalışmanın bilime olan en önemli katkısı, SiC-C refrakter sisteme yapılan karbon nanotüp ilavesinin refrakter sisteme katacağı avantaj ve dezavantajları ortaya çıkarmak ve özelliklerinin iyileştirilmesin de yeni bir yaklaşım getirmektir.

## 2.LİTERATÜR BİLGİLERİ

### 2.1 Silisyum Karbür

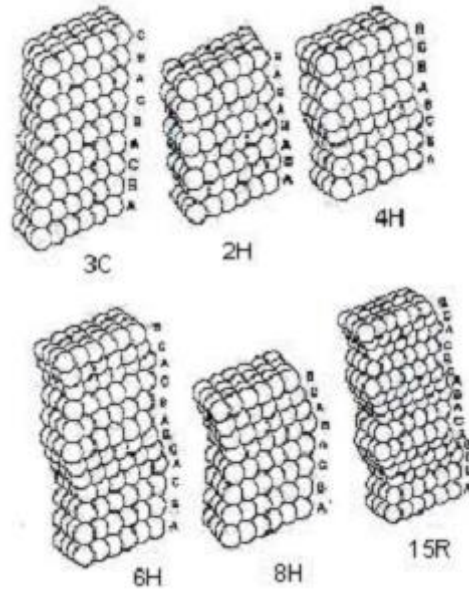
Silisyum karbür ilk defa E.J.Acheson tarafından 1891’de elde edilmiştir. Kil ve toz haline getirilmiş karbon 1600 °C’nin üzerinde karbon arkı kullanılarak karıştırılıp ısıtılmıştır. Suni elmas elde etmeye çalışan Acheson, soğuyan eriyiğin küçük ve sert kristaller halinde şekillendiğini fark etmiştir. İlk olarak Acheson bunun hammaddeden kaynaklanan karbon-alümina temelli bir bileşik olduğunu düşünerek carborundum ismini vermiştir. Daha sonra silisyum karbür keşfedilmiş ama carborundum ismi de aşındırıcı ve refrakter konusunda kullanılmaya devam edilmiştir. Silisyum karbürün büyük bölümü Acheson işleminden elde edilmektedir fakat yüksek saflıktaki fiber üretimi, plaka, toz ve ince film gibi yeni yöntemler de geliştirilmeye çalışılmaktadır. Silisyum karbür yıllık üretimi 700000 ton olan ve en çok kullanılan oksit olmayan seramik malzemedir. Yüksek sertliği ve refrakterlik özelliği ile geniş kullanım alanı bulmaktadır. Silisyum karbürün temel kullanım alanı metalik olmayan ve demir dışı malzemelerin aşındırılması ve işlenmesidir. Silisyum karbürden daha sert malzemeler olmasına rağmen bu malzemelerden hiçbiri konkoidal kırılma moduna sahip değildir ki bu da silisyum karbürü kendinden-keskin bir aşındırıcı yapar. Silisyum karbür yüksek termal iletkenliği, kimyasal inertliği, ergiyik metal ve cüruf tarafından düşük ıslatılabilme özelliği ve yüksek parçalanma sıcaklığından dolayı kullanışlı bir refrakter malzemedir. Silisyum karbürün elektriksel özellikleri ısıtma elementi olarak da kullanılabileceğini göstermektedir. Aynı zamanda ultra-saf ve katkı maddesi ilave edilmiş hali de diyotlarda, yarı iletken ve transistor uygulamalarında da kullanılmaktadır. Silisyum karbürün diğer ana kullanım alanı ise demir çelik metalürjisinde silikon ve karbür ilavesi şeklindedir. Kimya endüstrisinde de boru ve pompa bileşeni olarak; HF ve NaOH gibi korozyif sıvıların olduğu yerlerde kullanılmaktadır. Otomotiv uygulamaları ise hala geliştirilmektedir (Lee and Rainforth 1994).

Silisyum karbür, sahip olduğu birçok özellik sayesinde karmaşık mühendislik şekillerinde, tungsten karbür yerine alternatif bir aşınma direnci uygulayıcısı olarak kullanılmaya başlamıştır. Silisyum nitrürle kıyaslandığı zaman, silisyum karbürü elde

etmek için kullanılan hammaddeler daha ucuzdur ve sonuç olarak elde edilen ürünlerdeki maliyetler tungsten karbürden düşük olduğu için rekabet koşulları yüksektir (Öğünç 2006).

### **2.1.1 Silisyum Karbürün Kristal Yapısı**

Sentetik bir malzeme olan silisyum karbür iki farklı kristal yapıya sahiptir. Bu kristal yapıların biri 1400-1800 °C’ de oluşan ‘ $\beta$ ’ formundaki kübik yapı, diğeri ise; 2000 °C’de oluşan ‘ $\alpha$ ’ formundaki hegzagonal kristal yapıdır. Bu dönüşüm büyük oranda malzemenin termal geçmişi, safsızlık atomları, atmosfer ve basınçtan ileri gelmektedir. C ve Si arasındaki küçük negativite farkından ötürü bağ karakteri kovalenttir. Bu kuvvetli ve yönlü bağlar silisyum karbürün yüksek ayrışma sıcaklığından ve sertliğinden doğrudan sorumludur.  $\alpha$ -SiC çok tiplilik olarak da bilinen özel bir tek yönlü polimorfizme sahiptir. Silisyum karbürde Si–C tetrahedraları köşelerinden birbirine bağlanır ve çift katmanlı atomları oluşturur. Bir tabaka silisyumları diğeri tabaka karbon atomlarını ihtiva eder. En yaygın çok tipler kübik (3C) ve hegzagonal (6H)’dir. Kristal simetrisini ve yığılma sıklığındaki tabaka sayısını tanımlamak için Ramsdell gösterimi kullanılır. 6H hegzagonal simetriden 6 tabakalı yığılma sıklığına, 3C ise kübik simetriden 3 tabakalı yığılma sıklığına sahiptir. 3C’deki çift tabakaların yığılma sıklığı ABCABC şeklinde; 6H ise ABCACBABCACB şeklindedir. ABAB yığılma sıklığına sahip würtzit yapısı 2H olarak dizayn edilir ve nispeten az görülmektedir. Şekil 2.1’de bazı SiC çok tiplerinin kristal yapısını göstermektedir. (Lee and Rainforth 1994, Öğünç 2006)



Şekil 2.1 SiC çok tiplerinin kristal yapıları (Lee and Rainforth 1994).

### 2.1.2 Silisyum Karbürün Üretim İşlemi

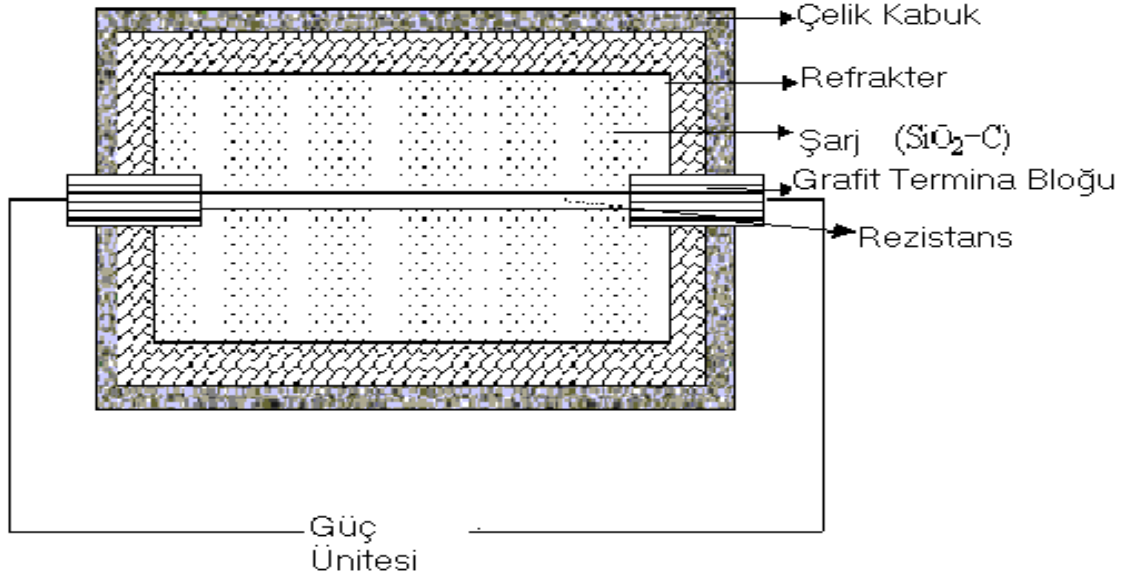
Bol miktarda silisyum karbür üretimi Acheson işlemi ile gerçekleşir (Şekil 2.2). Bu üretim işleminde yüksek saflıktaki silis ve petrol koku aşağıdaki reaksiyona göre elektrik dirençli fırında reaksiyona girerek silisyum karbür meydana gelir (Geçkinli 1991).



Reaksiyon endotermiktir.  $\Delta H_f = +528 \text{ kJ/mol}$ 'dür dolayısıyla yüksek miktarda enerji gerekir. Bu reaksiyon  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$  'den  $2500 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye 36 saatin üzerinde bekleyerek oluşur (Lee and Rainforth 1994).

Bu işlerin gerçekleştiği fırın, 24 m boyunda ve 3 m genişliğindedir. Grafit çekirdek, elektrotlara temas ederek içerisinden 5000 KW elektrik akımı geçer. İşlem esnasında grafit çekirdek başlangıçta  $2600 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar ısınır ve sonra  $2040 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de sabit kalır. Fırına yapılan 75 tonluk yükleme sonunda 11,3 ton siyah silisyum karbür elde edilir. Bu malzemeler aşındırıcı ve metalürji sanayinde refrakter olarak kullanılır. Dünyada Acheson işlemi ile silisyum karbür üretimi 500000 ton/ yıl'dır. (Geçkinli 1991)

Mühendislik uygulamalar için, Acheson yöntemiyle üretilen silisyum karbürün, safiyetinin ve tane boyutunun istenen seviyede olabilmesi için ilave işlem gerekir. Aşırı öğütme ve liç yöntemi ile toz boyutu mikronun altına ve safsızlık seviyesi de %1'in altına iner. Mikrometre boyutundaki silisyum karbür tozu aynı zamanda buhar fazı reaksiyonları ile de üretililebilir (Geçkinli 1991).



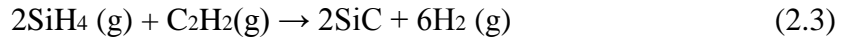
Şekil 2.2 Acheson fırının şeması (Balaban 2005).

Malzemenin miktarı ve fırının büyüklüğü gibi unsurlara bağlı olarak 2 ila 20 gün süren 2.1 numaralı eşitlikteki silika ile karbonun reaksiyonu sonucunda silisyum karbür elde edilir. Yüksek saflıkta silika tozu, düşük sülfür içerikli petrol koku ve 23,8 MJ / kg'lık enerji bu işlemin ana bileşenidir ve 0,45 kg silisyum karbür üretimi için 2,3–3,2 kg silisyum gerektirir (Ergün 2006). Silisyum karbürün saflık oranı elde edilen malzemenin rengini etkilemektedir. Saflık %98,5'in altında olursa renk siyah; %99'a çıkarsa renk koyu yeşil ve %99,8'in üzerinde ise renk açık yeşil olarak gözlemlenmektedir. Renk değişimi safsızlık atomlarının karışmasından ileri gelmektedir (Lee and Rainforth 1994, Ergün 2006).

En yüksek saflıktaki silisyum karbür çekirdeğe (elektroda) en yakın mesafede bulunur. Dış tabakada oluşan malzeme ise; öğütülüp elenerek çeşitli amaçlarda kullanılmak üzere gruplandırılır, çözünme işlemi ile saflaştırılır (Ergün 2006).



Si + C → SiC reaksiyonu ekzotermiktir ( $\Delta H_f = -75$  kJ/mol). Böylece reaksiyon kendiliğinden devam eder, başladığında yanma sentezi ile elde edilir. Genel olarak ultra saf Si ve karbon karası bir bağlayıcı ile karıştırılır, preslenir ve 1200 °C'ye induksiyonla ısıtılır. Tutuşturma bir defa başladığında ısı dalgası 0,1 cm/sn ile numunenin içinde doğru ilerler ve merkezinde sıcaklık 2250 °C'yi bulur. Bu tasarruflu ve seri metot beta silisyum karbürlerin üniform parçacık boyutunda (0,2-0,5 mikron) elde edilmesini sağlar. Safsızlıklar buharlaştığı da ve oksit filmler azaltıldığında tozlar yüksek saflıktadır.  $\beta$ -SiC tozları plazma ve lazer ısıtma ile gaz fazdan da hazırlanabilir. Gaz fazı reaksiyonları silis tetraklorid reaksiyonları da içerir.



Gaz fazı teknikleri ile homojen, kaliteli, parçacık boyutunun 10-20 nm arasında olduğu tozlar üretilebilir. Başlangıç malzemelerinin yüksek fiyatı ve buharlaşabilirliği, çıkan gazlardan ayrıştırılabilmesi ticari kullanımı sınırlar (Lee and Rainforth 1994).

Grafitik karbon ve silis metali safsızlıkları da silisyum karbürün içinde bulunabilir. Serbest karbon ve silis miktarı ile silisyum karbür stokiyometrisinin bilinmesi daha sonraki işlemleri ve yüksek sıcaklık davranışlarını etkiledikleri için önemlidir. Tozun C/Si oranı mutlaka kontrol edilmelidir. Yüzeydeki oksit tabakası ile reaksiyona girmek ve sinterleme kabiliyetini arttırmak için yeterli C safsızlığının tozda bulunmalıdır. Yeterli karbonun bulunmadığı durumlarda (yüzeydeki tüm silika giderildikten sonra C/Si<0.95) yoğunlaşma meydana gelmez fakat tane boyutu büyümesi gözlenir. Karbon yüksek sıcaklıkta serbest Si ile de reaksiyona girer. Eğer C/Si>1 şeklinde olursa sinterlemede tane sınırlarında segregasyon olur ve kütle transferi önlenir, yoğunlaşma önlenir. Aynı zamanda karbonun oksidasyona, silisyumun ergimeye ve oksijenin de SiO ve CO gaz dönüşümüne eğilimli olması nedeniyle bünyede hasar oluşmaması için C, Si ve O içeriğini bilmek önemlidir. (Lee and Rainforth 1994).

**Çizelge 2.1** Farklı yapılarıdaki silisyum karbürün özellikleri (Refractory materials book 2004).

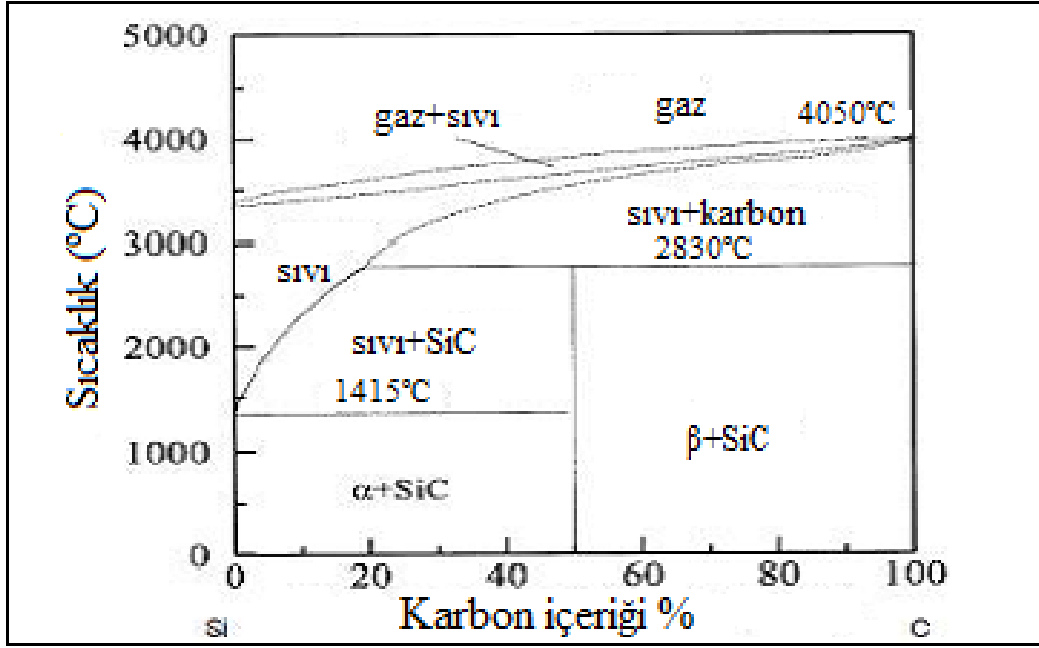
SiC Malzeme Tipleri	Yoğunluk (gr/cm <sup>3</sup> )	Sertlik (Vickers)	Young modülü (GPa)	Genleşme Katsayısı- $\alpha$ 30-1500 °C (10 <sup>-6</sup> /K)	600 °C Termal İletkenlik (W/m.K)	Eğme Muk. 20 °C (MPa)	Eğme Muk. 1400 °C (MPa)
K-SiC	2,55	–	100	5,8	16	30	20
R-SiC	2,6	–	240	5	28	100	100
RB-SiC por.	2,6	–	250	5	25	250	250
RB-SiC yoğ.	3,18	–	280	4,2	–	350	–
Si-SiC	3,12	–	400	4,3	60	350	200
S-SiC	3,15	–	410	4,9	50	430	450
HP-SiC	3,2	–	450	4,5	55	640	650
HIP-SiC	3,21	3100	450	4,5	75	640	610
HIPS-SiC	3,19	–	450	4,8	50	450	450

K: Kristalize, R: Rekristalize, RB: Reaksiyon bağlı, S: Sinter, HP: Sıcak pres, HIP: Sıcak izostatik pres, HIPS: Sıcak izostatik presle sinterleme.

**Çizelge 2.2** Kimyasal içeriğine göre SiC sınıflandırılması (Bengisu 2006).

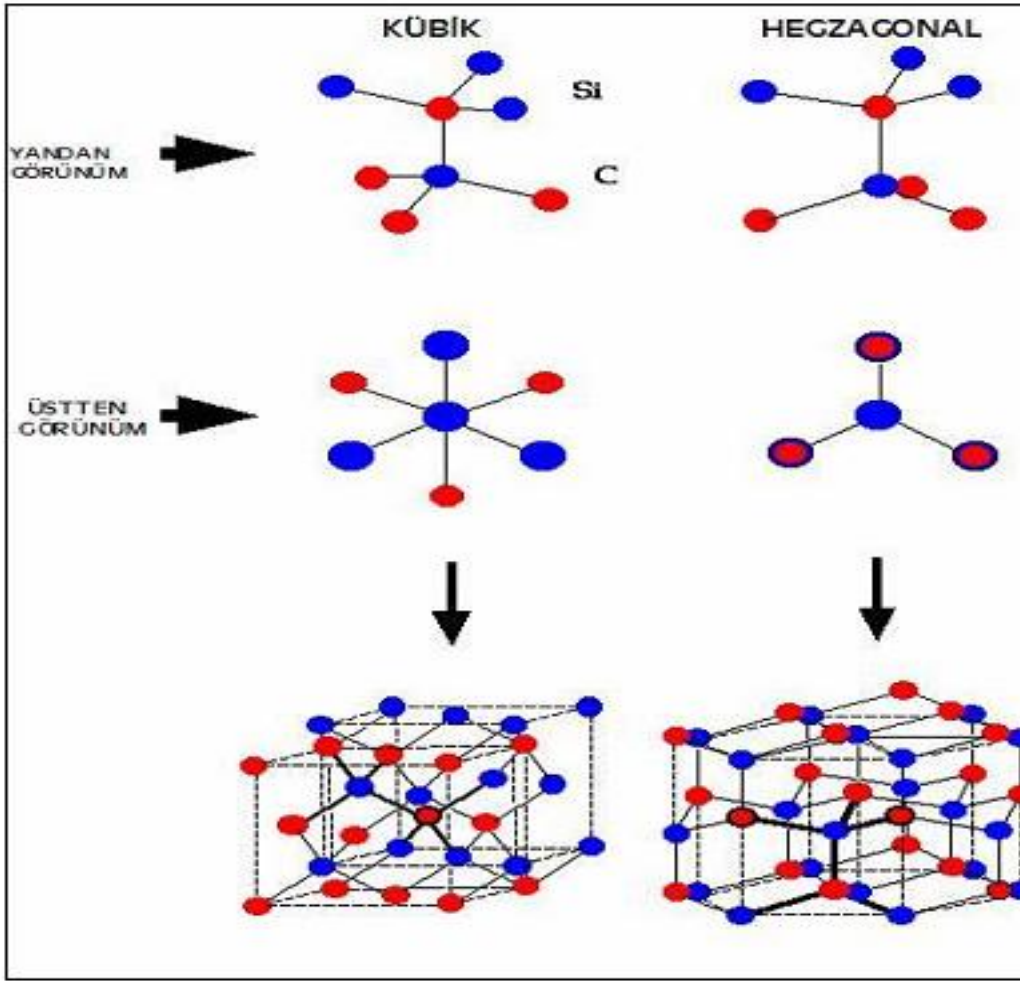
	Yeşil SiC 98		Siyah SiC 97		SiC 90	
	Min/Maks.	Genel	Min/Maks.	Genel	Min/Maks.	Genel
SiC	98	99,2	97	97,8	90	91
Serbest C	0,25	0,12	0,3	0,18	3	1,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,6	0,4	1,2	0,68	2,5	2

Belirli kullanım amaçları için yapılacak malzeme seçiminde en önemli kriter SiC miktarı ve bağlayıcı tipidir. SiC refrakterler kullanılan bağ tipine göre oksit veya silika ve silisyum oksinitrür veya silisyum bağlular olarak ayrılırlar. SiC'nin oksidasyonu tane boyutuna, sıcaklığa, sürece, SiC tipine, fırın atmosferine ve katkı maddelerine bağlıdır (McNaughton 2007).



Şekil 2.3 SiC faz diyagramı (Galesi et al. 2009).

Kimyasal içeriğine göre SiC sınıflandırılması (Çizelge 2.2) ve SiC faz diyagramı (Şekil 2.3)'de belirtilmiştir.

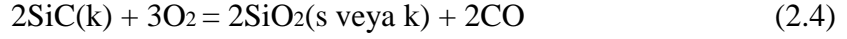


Şekil 2.4 Kübik ve hegzagonal SiC yapısı (Mingü *et al.* 2002).

SiC'ün alfa formu hegzagonal würtzite yapıdadır. Beta formu kübik çinko sülfür yapısındadır. Silisyum karbürün en çok kullanılanı ve mühendislik uygulamalarında tavsiye edileni  $\beta$ -SiC'dür (Emrulloğlu *et al.* 2005).

Kristal şekline bağlı olarak kübik elmas yapısı ve hegzagonal yapıları meydana gelir. Bunların birinci 1400-1800 °C'larda " $\beta$ " formundaki kübik yapı, diğeri ise 2000 °C'lerin üzerinde " $\alpha$ " formundaki hegzagonal yapıdadır. Şekil 2.4.'de birbirine çok yakın olan bu iki yapıyı gösterilmektedir. SiC 2500 °C'de erimeden zengin silikon buharı ve karbon kalıntısına dönüşür. Erimeden kimyasal bozunmaya uğradığı ve kovalent bağa sahip olduğu için basınçsız ve katkısız metotlarla sinterlenmesi çok zor seramik bir malzemedir (Emrulloğlu *et al.* 2005).

SiC yüksek sıcaklıklarda kararlı değildir, yüksek sıcaklıklarda okside olur. Kısmi oksijen basıncı, sıcaklık, safsızlık ve su buharı altında farklı oksitlenme mekanizmalarına sahiptir. SiC 'nin oksitlenmesi pasif ve aktif oksitlenme şeklinde gerçekleşir. Pasif oksidasyonda yüksek oksijen basıncı altında aşağıda gösterilmiş olan reaksiyon gerçekleşir (İda and Taritani 2003).



Reaksiyon hızını belirleyen adım SiC yüzey oksidasyonu ile oluşan silis film aracılığıyla oksijen difüzyonudur. Silika film oluşuncaya kadar oksidasyon hızlı gerçekleşir. Silika film oluşuktan sonra oksidasyon hızında yavaşlama olur. SiC 'nin oksitlenme direnci ince ve sürekli silika kabuğu sayesinde 1500 °C'ye kadar yüksektir. Üretim koşullarına bağlı olarak serbest silikonun varlığı bozunma dayanımının belirlenmesinde önemli bir etkidir. Tepkimeli pişirilmiş SiC genellikle tepkimemiş Si içerir ve bozunmaya karşı savunmasızdır. Aktif oksidasyonda, düşük oksijen kısmi basıncı altında gerçekleşen etkin oksitlenme aşağıda gösterilmiş olan reaksiyonla gerçekleşir (Öğünç 2006).



Oksijen kısmi basıncı yeterince düşükse, SiO gaz oluşumu gerçekleşecek ve oksit tabakası oluşamayacaktır. SiO gaz sistemin dışına yayılır ve kaybolur. Oksit film oluşmadığından pasif oksidasyona nazaran, daha fazla süre gelen reaksiyon gerçekleşmektedir. Bu reaksiyonlar nedeniyle gözenekli ve zayıf yapının oluşması gibi hasarlara neden olmaktadır.

SiC'ün oksidasyon hızını azaltmak için (metal tozu ve alaşımları, yanı sıra karbürler, borürler ve nikel oksit) özel antioksidan katkı maddeleri katılır.

### **2.1.3 Silisyum Karbürün Şekillendirme ve Sinterlenmesi**

Silisyum Karbür, erimeden kimyasal bozunmaya uğradığı ve kovalent bağa sahip olduğu için basınçsız ve katkısız konvansiyonel metotlarla sinterlenmesi oldukça güç bir seramik malzemedir. Düşük oksijen içerikli mikronaltı  $\beta$  - Silisyum karbürü, %0,5 bor ve %1 karbon katkılarıyla 1950-2100 °C’ de vakum ve inert atmosferde, %96-99 yoğunluğa sinterlemiştir (Öğünç 2006).

Üç temel yöntem mevcuttur:

1. Reaksiyon bağlanma
2. Sıcak Presleme
3. Basınçsız Sinterleme (Lee and Rainforth 1994).

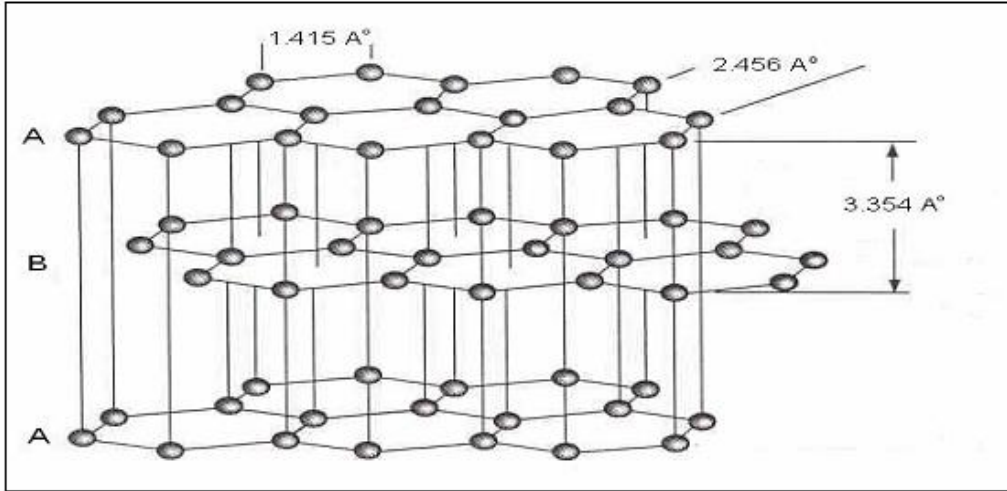
### **2.2 Grafit**

Grafit, karbonun üç ana seklinden (kömür, grafit, elmas) biridir. . Grafitin yoğunluğu 2,1 ile 2,3 g/cm<sup>3</sup>, sertliği, Mohr ölçeğine göre 1-2 arasındadır. Grafit, doğada oluşumlarına göre başlıca üç şekilde bulunmaktadır ve çizelge 2.3’de doğal grafitin özellikleri gösterilmiştir.

- 1- Amorf (amorphous) grafit
- 2- Pulsu (flake) grafit
- 3- Kristalin (crystalline), damar tipi (lump veya vein) grafit (Kenan 1993).

Çizelge 2.3 Doğal grafit özellikleri (Chang 2002).

	Amorf	Pulsu	Kristalin
Karbon (%)	81	90	96,7
Kükürt (%)	0,10	0,10	0,70
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	2,31	2,29	2,26
Grafit içeriği	28	99,9	100
Morfoloji	Granüler	Pulsu	Tabaka



Şekil 2.5 Grafitin kristal yapısı (Sesver *et al.* 2007).

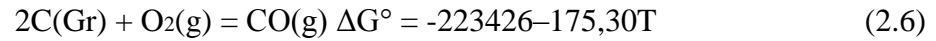
Grafitin bileşimi saf karbon olup, hegzagonal sistemde kristalleşmektedir. Şekil 2.5’de görüldüğü gibi grafit, aralarında kovalent bağ ile bağlanmış karbon atomları düzlemlerinin, zayıf Van der Waals bağları ile bağlanmasından oluşmaktadır. Grafit, bol oksijenli ortamda 620-670 °C’ de yanmakta, normal hava ortamlarında 3500 °C’de ergimekte, 4500 °C’ de ise buharlaşmaktadır (Kenan 1993).

Grafit, yüksek ergime noktası (3650 °C), yüksek sıcaklıkta mukavemet, düşük yoğunluk, yüksek buharlaşma sıcaklığı, ıslanmazlık özelliği ve termal şoka karşı dirençli olması gibi üstün özellikleri nedeniyle ileri teknoloji uygulamalarında kullanılan başlıca malzemeler arasında yer almaktadır. Bununla beraber grafit, bazı istenmeyen

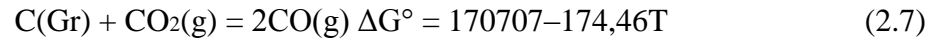
özelliklere de sahiptir. Bunlar, yapı ve özelliklerindeki heterojenlik, oksidasyona karşı düşük direnç göstermesi ile gevrek olmasıdır. Grafitin oksidasyonu hammadde ve üretim parametrelerine karşı çok duyarlıdır. Bu parametrelerden en önemlileri tane ve gözenek boyutu ile gözenek cinsidir. Gözenekli grafitin oksitlenme hızı, yoğun olandan daha hızlıdır. Ayrıca oksitleyici gazların akış hızı da oksidasyonu önemli ölçüde etkilemektedir (Yılmaz 2007).

Grafitin en önemli dezavantajı oksidasyona karşı hassasiyetidir. Grafit oksitlendiğinde, bünyesinde bulunduğu refrakter malzemenin bütünlüğü bozulmakta, porozitesi artmaktadır. Bu bozunma ve porozite artışı cürufaların refrakter tuğlaya penetrasyonunu kolaylaştırmakta, korozyon ve aşınmayı arttırmaktadır.

Grafitin oksijen ile direkt oksidasyonu:



Boudouard reaksiyonu ile refrakter sıcak yüzeyindeki grafitin oksitlenmesi:



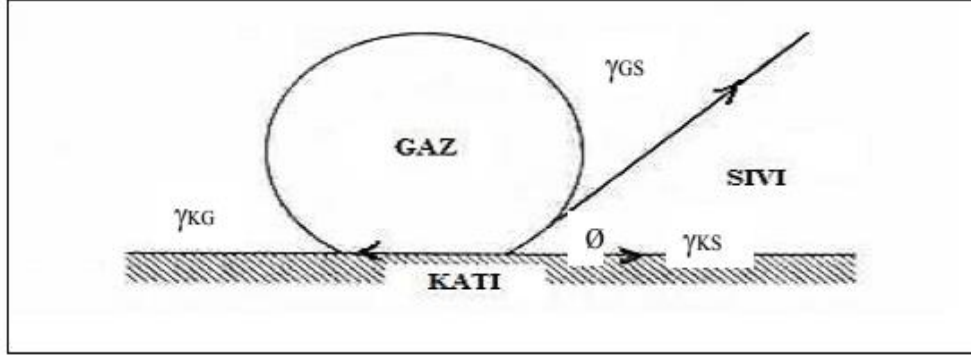
### 2.2.1 Refrakterlerde Grafit Kullanımı

- 1-Refrakterin termal şok direncini arttırması
- 2-Yüksek termal iletkenlik
- 3-Düşük termal genleşme
- 4- Özellikle karbon yükseltmek amacı ile ilave edilen grafitin ıslatmazlık özelliği nedeni ile cüruf atağına karşı direnci arttırması amacı ile yapılır.

Karbon ile cüruf arasındaki indirgeme reaksiyonu cürufun kompozisyonuna bağlı olduğu kadar, karbon içeren maddenin yapısına da bağlıdır. Bu noktada karbonun cüruf tarafından ıslatmazlığı kavramı önem arz etmektedir. Şekil 2.6'da sıvı cüruf, refrakter ve hava yüzey gerilimi ve ara yüzey enerjilerinin şematik gösterimi



görülmektedir. Cürufun ıslatmazlığı cüruf ile karbon temasında katı-sıvı ve gaz sistemindeki ara yüzey kontak açısı ile tanımlanır.



Şekil 2.6 Sıvı cüruf, refrakter ve hava yüzey gerilimi ve ara yüzey enerjileri (Kenan 1993).

Bu üçlü sistemde kontak açısı sistem üzerine etki eden üç ayrı kuvvet tarafından belirlenir.  $\gamma$  katı ile gaz (kg) arasındaki,  $\gamma$  katı ile sıvı (ks) arasındaki,  $\gamma$  sıvı ile gaz (sg) arasındaki yüzey gerilimlerini vermektedir.

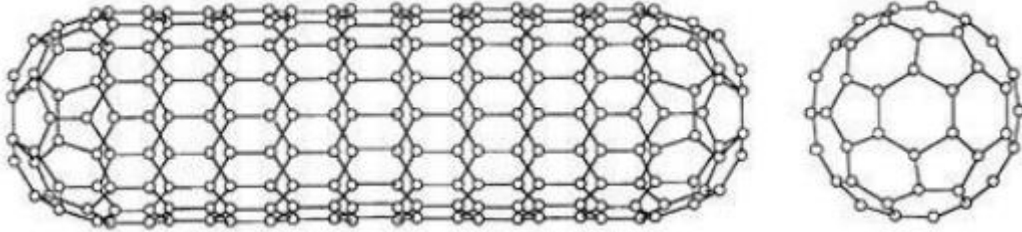
$$\gamma_{kg} - \gamma_{ks} = \gamma_{ks} \cos \Theta \quad (2.8)$$

Formül 2, katı, sıvı, gaz, üçlü sisteminde kontak açısını tanımlamaktadır.  $\Theta < 90^\circ$  ve  $\gamma_{kg} > \gamma_{ks}$  olduğu durumlar sıvının katı yüzeyini ıslattığı veya cürufun grafit yüzeyine geniş bir şekilde temas ettiği,  $\Theta > 90^\circ$  ve  $180^\circ$  ye yaklaştığı ve  $\gamma_{kg} < \gamma_{ks}$  olduğu durumlar ise cürufun grafit yüzeyini ıslatmadığı veya yüzey ile çok az temas ettiği durumları açıklar. ıslatmazlık açısı temas eden fazların yüzey gerilimi değerlerine bağlıdır, yüzey gerilimi değerleri her malzeme ve yüzey koşulu için ayrıdır. Grafit cüruf ile temasında  $\Theta > 90^\circ$  ve  $180^\circ$  'ye yaklaşan ve  $\gamma_{kg} < \gamma_{ks}$  olan yüzey özelliklerine sahiptir.  $\gamma_{ks}$  yani sıvı ile katı arasındaki yüzey geriliminin artması ıslatmazlığı, azalması ise sıvının katı yüzeyi ıslatmasını, yani katı yüzeye tutunmasını tanımlar.

Grafitin bu yüzey gerilimi özelliği onun refrakterlerin cüruf atağına karşı dirençlerini arttırmakta kullanılmasında önemli bir nedendir. Daha basit tanımlaması ile cüruf grafitin yüzeyine tutunamaz, bu tutunamama cürufun yüzey gözenekleri grafit tarafından doldurulmuş olan refraktere nüfuz etmesini de zorlaştırır (Öztürk 2007).

### 2.3 Karbon Nanotüp

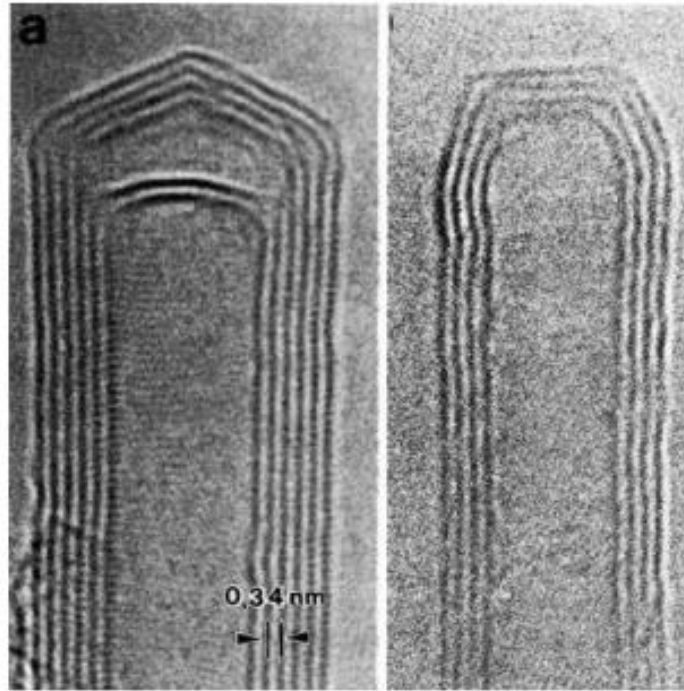
Karbon nanotüpler nanometre ölçeğinde çapa sahip, karbondan yapılan tüp şeklindeki malzemelerdir. Karbon nanotüpler farklı boyda, kalınlıkta, çok katmanlı ve spiral tipte pek çok farklı yapıya sahiptirler. Tek bir grafit plakasının silindir şeklinde kıvrılmasıyla oluşur ve 1-5 nm çapa sahip tek duvarlı karbon nanotüpler (TDKNT) ve ortak eksenli tüplerin bir araya gelmesinden elde edilen iç çapı: 1,5-15 nm, dış çapı: 2,5- 30 nm olan çok duvarlı karbon nanotüpler (ÇDKNT), karbon nanotüp çeşitleridir. Aynı grafit katmandan oluşmalarına rağmen elektriksel özellikleri, geometrilerine göre değişir, metal ve yarı iletken olabilirler (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 Karbon nanotüpün kafes yapısı (Dresselhaus 1996).

Karbon nanotüp silindir şeklindeki bir karbon allotropudur, sırf karbon atomu içerir. S. Iijima tarafından 1991 yılında bulunmuştur. Bulunduğu zamandan bu yana birçok araştırmanın kaynağı olmuştur. Karbon nanotüpleri kıvrılmış grafit yüzeyi gibi düşünebiliriz. Beyaz kâğıdı grafit olarak düşünürsek, boylamasına kıvrırıp elde ettiğimiz silindir karbon nanotüptür. Uçları açık ya da kapalı olabilir. Düzgün karbon nanotüp yapılarında atomlar birbirleri ile  $sp^2$  şeklinde (grafit plakada olduğu gibi) bağlanır, atomlar sadece altıgen geometri oluşturur ve her atomun sadece üç komşusu bulunur. İç içe geçmiş karbon tüplerinde (çok duvarlı tüplerde) iki tüp arasındaki uzaklık, genellikle tüpü oluşturan karbon atomları arasındaki bağ uzaklığından fazladır. Eğer iç içe geçmiş tüplerde, tüplerin duvarları arasındaki uzaklık, karbon atomlarının bağ yapmalarına olanak verecek kadar azsa (0,15 nm), karbon atomları birbirleriyle ( $sp^3$  gibi) bağlanır, başka bir deyişle, her karbon atomunun dört bağlı komşusu bulunmaktadır. Bu durumda oluşan çok duvarlı tüp yapısına “karbon nanoçubuk” denir. Çubuklar içi tamamen boş veya içi kısmen dolu tüp yapılardan oluşmaktadır. Bu yapıların esnekliği tüplere göre daha az; ayrıca tek duvarlı tüplerden farklı mekanik ve elektronik özellikler gösterirler.

Karbon nano halkalar: Karbon nanotüplerin iki ucu birleştirilerek halka "toroid" şeklinde yapıların oluşturulması da söz konusu olmaktadır. Bu yapılar üzerindeki çalışmalar şimdilik yalnızca teorik düzeyde olmakla birlikte, deneysel olarak da kısa zamanda yapılabileceklerine kuşkusuz olarak bakılmaktadır. Farklı iç ve dış çaptaki halkalarla çok değişik halka modelleri oluşturmak mümkündür. Her farklı halkanın, farklı özellikler göstermesi beklenmektedir. Karbon tüpler kıvrılarak, ilginç özelliklere sahip helezoni yapılar da oluşturulabilir (Şekil 2.8).



**Şekil 2.8** Çok duvarlı nanotüp (Dresselhaus 1996).

Karbon nano tüpler insan saçından 10000 kez daha ince, çok kararlı yapılar olup uzunluğu bir mikrometreden fazla olabilir. Karbon nano tüpler yüksek dayanıklılığı ile beraber sıra dışı esnekliğe ve elastikiyete sahiptir. Karbon nanotüplerin uzunluk-çap oranı 1000000'dur. Bu oranı şöyle de hayal edebiliriz: 10 cm çapa sahip 100 km uzunluğunda bir hortumun da uzunluk-çap oranı 1000000'dur.

## 2.3.1 Karbon Nanotüpün Yapısı ve Özellikleri

### 2.3.1.1 Karbon Nanotüplerin Yapısı

Karbon nanotüpler hegzagonal bal peteği formunda ve bir atom kalınlığındaki grafitin yekpare silindirik tüp olarak kıvrılmasıyla oluşur. Tek duvarlı (TDNT; SWNT; Single Wall Nanotube) ve çok duvarlı (ÇDNT; MWNT; Multi Wall Nanotube) olarak sentezlenen karbon nanotüpler "armchair", "zigzag" ve iki boyutlu grafit levhanın hangi açılı ile silindirik tüp yapıldığına bağlı olan "chiral" olmak üzere üç tiptir.

Karbon nanotüplerin karakteristik özelliklerini belirleyen birim atom hücresinde Şekil 2.9'da görüldüğü gibi  $C_h$  vektörüdür. Bu vektör  $a_1$  ve  $a_2$  hegzagonal örgüde birim vektörler,  $n$  ve  $m$  indisleri olmak üzere;

$$C_h = na_1 + ma_2 \quad (2.9)$$

olarak tanımlanır.  $C_h$  ile  $a_1$  arasındaki açı kiriş açısıdır. Grafit levha nanotüpün silindirik kısmını oluşturmak üzere rulo yapıldığında, kiriş vektörlerinin sonları çakışır. Kiriş vektörü nanotüpün dairesel kesitinin çevresini oluşturur. Karbon atomları arasındaki bağ uzunluğu  $a_{c-c}$  olmak üzere sırasıyla kiriş açısı ve nanotüp çapı;

$$\varnothing = \tan^{-1} \times \left[ \sqrt{3} \left( \frac{n}{2m+n} \right) \right] \quad (2.10)$$

$$\frac{C_h}{\pi} = \frac{\sqrt{3} \times a_{c-c} (m^2 + mn + n^2)^{\frac{1}{2}}}{\pi} \quad (2.11)$$

olarak hesaplanır.  $T$  vektörü  $t_1$  ve  $t_2$  indisleri ile

$$T = t_1 \times a_1 + t_2 \times a_2 \quad (2.12)$$

olarak tanımlanır. Burada  $t_1$  ve  $t_2$  indisleri  $n$  ve  $m$  indislerine bağlı olarak;

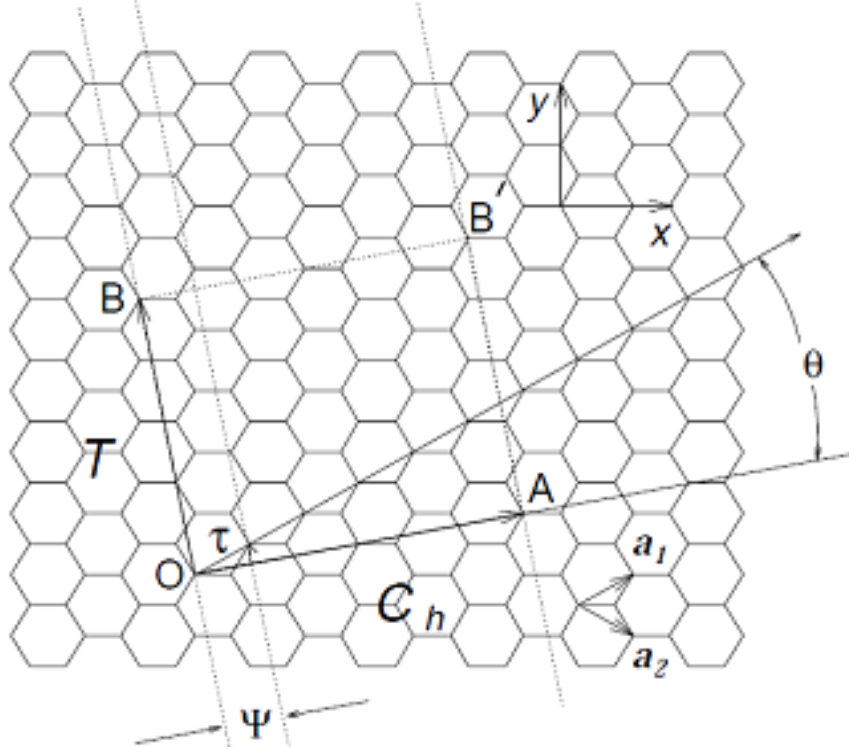
$$t_1 = \frac{(2m+n)}{d_R} \quad (2.13)$$

$$t_2 = \frac{(2m+n)}{d_R} \quad (2.14)$$

şeklinde hesaplanırken,  $d_R$  yüksek ortak bölen olarak;

$$d_R = \begin{cases} d \times (n - m) \\ 3d(n - m) \end{cases} \quad (2.15)$$

olarak hesaplanır.



Şekil 2.9 İki boyutlu grafit hegzagonal örgüde vektörler (Dresselhaus 1992).

Nanotüpün birim hücre başına atomlarının sayısı  $n_c 2N$ 'e eşit olmak üzere  $N$ ;

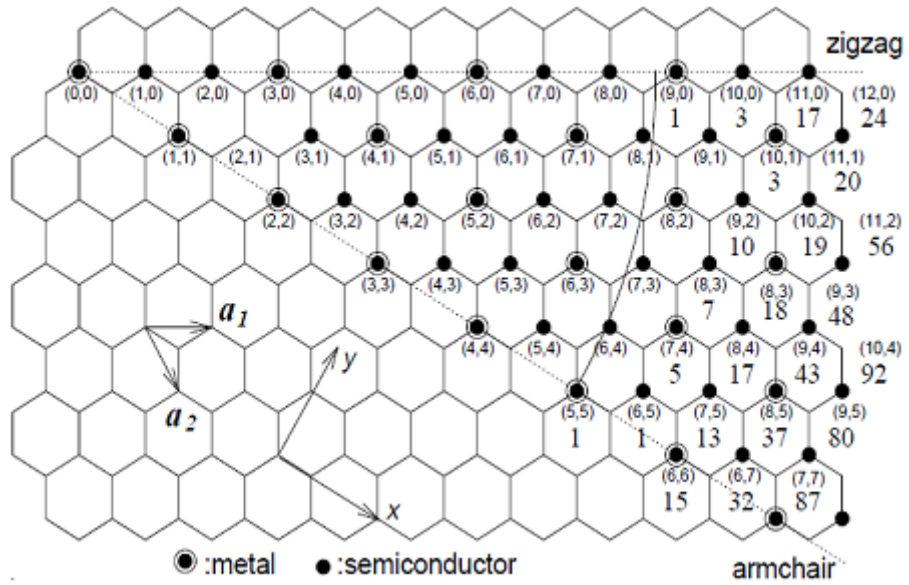
$$N = \frac{2(m^2 + mn + n^2)}{d_R} \quad (2.16)$$

olarak hesaplanır. Yukarıdaki formül tek duvarlı karbon nanotüpün geometrisi ile ilgilidir. Burada grafit düzlemde karbon-karbon bağ uzunluğunun ( $a_{cc-}$ ) aynı olduğu kabul edilir. Çizelge 2.4’de seçilen farklı tipteki nanotüplerin geometrik özelliklerini tanımlayan değerlerini vermektedir (Dresselhaus 1995).

**Çizelge 2.4** Farklı (n,m) değerleri için nanotüp geometrilerinin değerleri (Dresselhaus 1995).

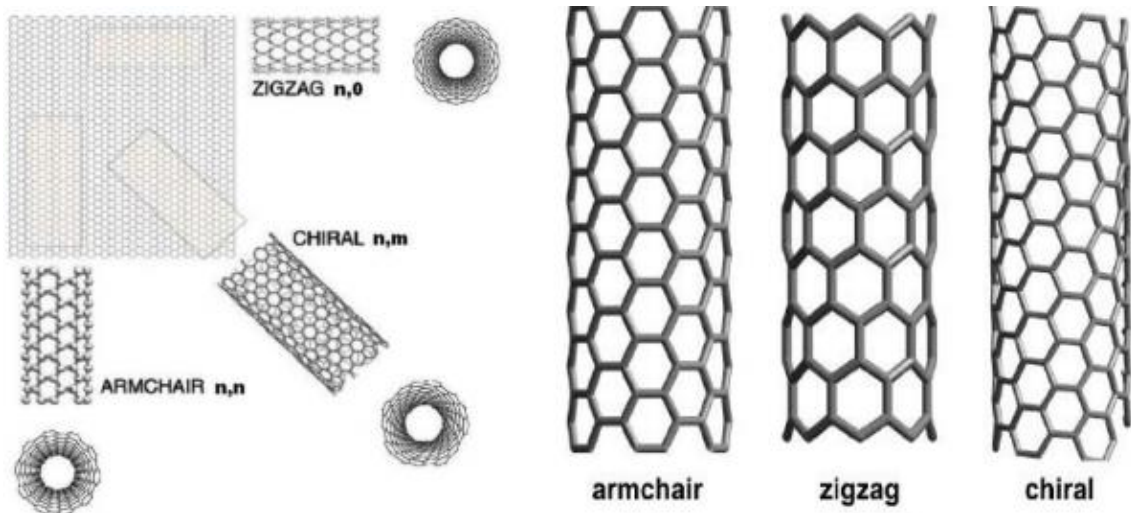
(n,m)	d	$d_R$	$d_t$	T/a	N
(5,5)	5	15	6,78	1	10
(9,0)	9	9	7,05	$\sqrt{3}$	18
(6,5)	1	1	7,47	$\sqrt{273}$	182
(7,4)	1	3	7,55	$\sqrt{31}$	62
(8,3)	1	1	7,22	$\sqrt{291}$	194
(10,0)	10	10	7,83	$\sqrt{3}$	20
(6,6)	6	18	8,14	1	12
(10,5)	5	5	10,36	$\sqrt{21}$	70
(20,5)	5	15	17,95	$\sqrt{7}$	70
(30,15)	15	15	31,90	$\sqrt{21}$	210
(n,n)	n	3n	$\sqrt{3na/\pi}$	1	2n
(n,0)	n	n	$na/\pi$	$\sqrt{3}$	2n

İki boyutlu bal peteği formundaki grafit tabakası üzerine işlenen n ve m indisleri Şekil 2.10’da görüldüğü gibi verilmektedir. Karbon nanotüpün çapı, kiriş açısı ve tipi n ve m indisleri ile belirlenir (Dresselhaus 1996).



Şekil 2.10 Grafit tabakasında (n,m) indisleri (Dresselhaus 1996).

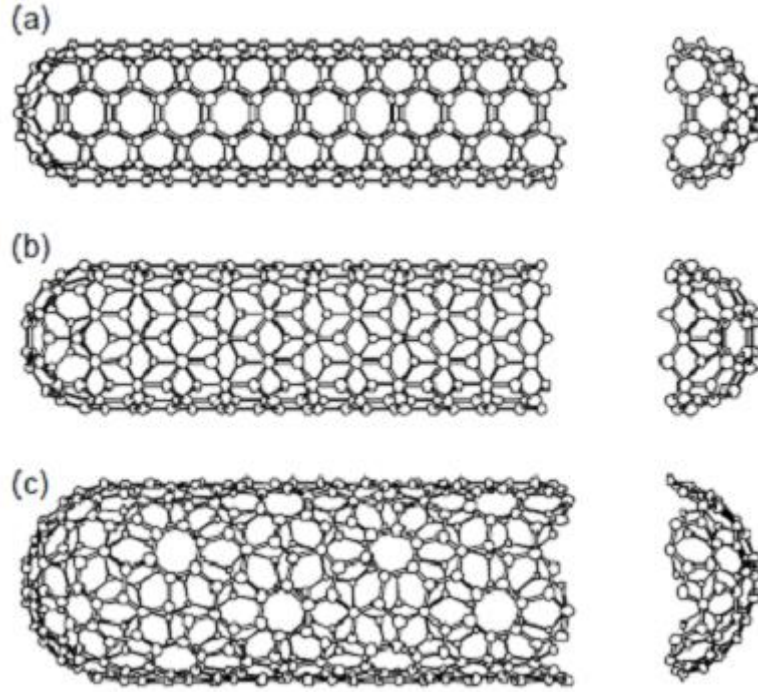
Farklı nanotüp yapılarına m ve n'in değişik değerleri sebep olur; "armchair"  $n=m$  ve kiriş açısı  $30^\circ$  olduğunda, "zigzag" ise  $n=0$  ya da  $m=0$  ve kiriş açısı  $0^\circ$  olduğunda oluşur. Kiriş açıları  $0^\circ$  ile  $30^\circ$  arasında değişen nanotüpler ise "chiral" nanotüp olarak adlandırılır. Zigzag, armchair ve chiral nanotüp yapıları (Şekil 2.11)'de verilmiştir.



Şekil 2.11 Armchair, zigzag ve chiral nanotüpler.

Karbon nanotüpler tek atom kalınlığında grafit tabakasının silindir şeklinde katlanıp yekpare bir tüp haline gelmesiyle oluşurlar. Karbon nanotüplerin bir başka yapısal özelliği de tüp kapsülleri ile ilgilidir. Karbon nanotüpler kapsül ya da açık uçlu olabilirler. Birçok karbon nanotüpün uçları sürekli uyan karbon kabuklarla mühürlenir.

Bu karbon kabuklar fullerenin ( $C_{60}$ ) yarısı gibidirler. Kap kısmında karbon atomları altıgen veya beşgen formdadır (Şekil 2.12). Bir karbon nanotüp yaklaşık olarak 0,4 nm çapında ve 100 nm kadar bir uzunluğundadır. Bir tek grafit yüzeyini kıvrıyarak ise tek duvarlı nanotüp elde edilir. Tek duvarlı nanotüplerin çapı genellikle bir nanometredir ve iki ucu da kapalıdır.

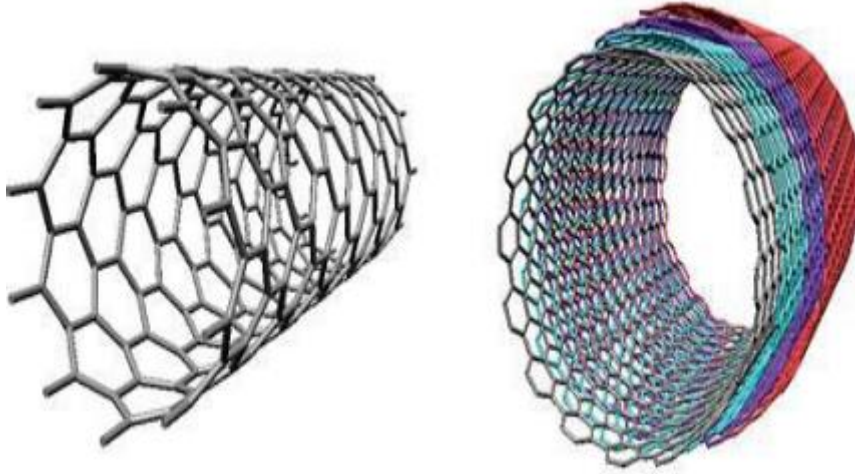


Şekil 2.12 Kapalı uçlu nanotüp a) Armchair, b) Zigzag, c) Chiral (Dresselhaus 1995).

Karbon nanotüpleri oluşturan grafit tabakasının tek olması ile tek duvarlı karbon nanotüp (TDNT), üst üste bir kaç grafit konulup katlanırsa iç içe geçmiş karbon nanotüpler elde edilir. Bu tip nanotüplere çok duvarlı nanotüpler (ÇDNT) denir. Çok duvarlı karbon nanotüplerin her iki katmanı arasındaki mesafe yaklaşık olarak 0,34 nm kadardır (Hernandez *et al.* 1998, Harris *et al.* 1999, Yu 2000). Bal peteği dizilişi ile oluşan hegzagonal yapıya levhaların sarmal formlarında, iç içe geçmiş silindirik tüp yüzeylerinde yer alan atomların yapılandırma durumlarına göre bu tüplerin elektriksel özellikleri yarı iletken veya metalik niteliklerde olabilir. Karbon nanotüpler Iijima tarafından 2-20 tabakadan oluşan çok duvarlı nanotüpler olarak 1991 yılında keşfedilirken tek duvarlı nanotüpler iki yıl sonra gözlenmiştir. Doğadaki en güçlü bağ olan kovalent bağlarla oluşan karbon nanotüplerin çapları ve yapı çeşitlerini, metal veya yarı metal oluşlarını sadece  $C_h = n a_1 + m a_2$  formülündeki n ve m indisleri belirliyor.

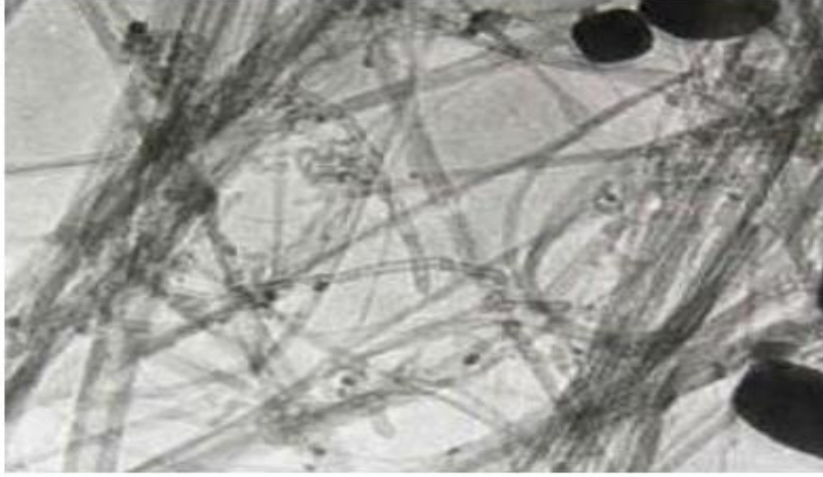


Armchair metalik olurken zigzag ve chiral tüpler metalik veya yarıiletken olabilirler. Tek duvarlı nanotüplerin iki farklı davranışı söz konusudur;  $n/3$  tam sayı ise tüp metal (iletken) değil ise yarı iletken olmaktadır. Tek duvarlı ve çok duvarlı nanotüp yapıları şekil 2.13’de verilmiştir.

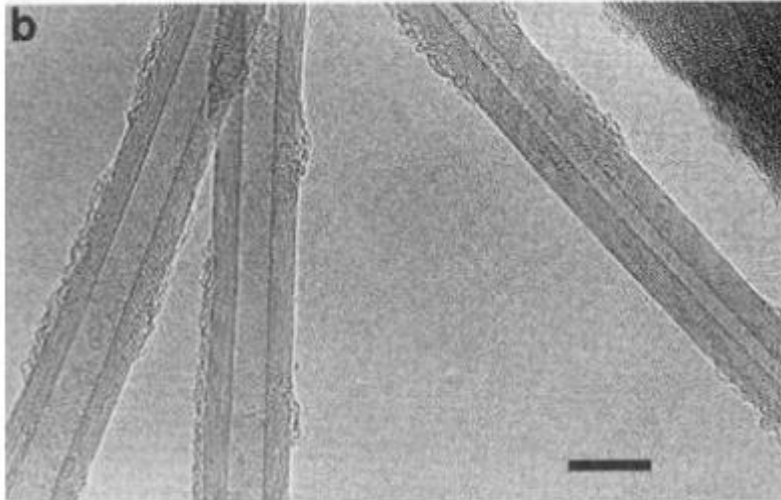
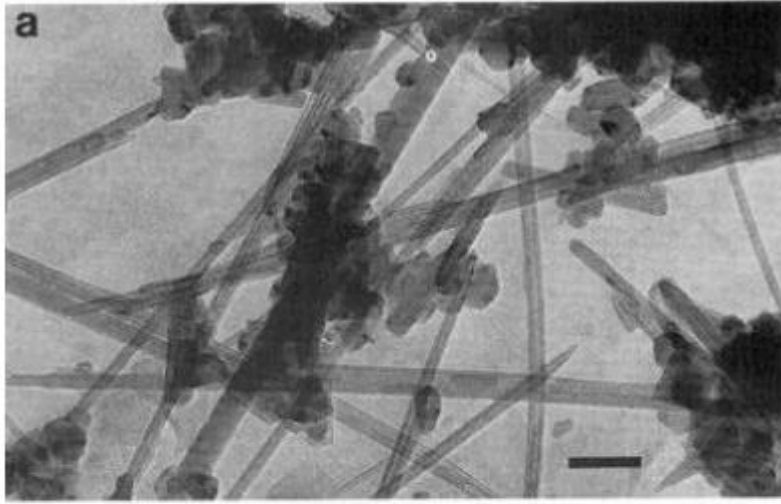


**Şekil 2.13** Tek duvarlı ve çok duvarlı nanotüpler.

Nanotüplerin çaplarının ve giriş açılarının ölçümü tünelleme taramalı mikroskopu ve geçirmeli elektron mikroskopu ile yapılmaktadır. Yine de çapı ve  $\theta$  açısını ölçerken aynı anda örneğin direnç gibi fiziksel bir özelliği de ölçebilmek halen büyük bir zorluk teşkil etmektedir. Çünkü nanotüplerin boyutları çok küçük ve karbon atomları sürekli bir ısısal hareket halindedirler. Ayrıca mikroskoptan gönderilen elektron demeti nanotüplere zarar verebilirler. Her nanotüp birim hücresi ikişer atom içeren altıgenlerden oluştuğuna göre, nanotüp birim hücresi birçok karbon atomu içerir (Resim 2.1).



**Resim 2.1** Geçirmeli elektron mikroskobunda TDNT görüntüsü (Harris *et al.* 1999).



**Resim 2.2** Geçirmeli elektron mikroskobunda ÇDNT görüntüsü (Harris *et al.* 1999).

Karbon nanotüplerin yüksek dayanıklılığı ile beraber sıra dışı esnekliğe ve elastikiyete sahiptirler. Karbon nanotüplerin yapısal düzeni ile mekanik özellikleri arasındaki derin bağlantının anlaşılması karbon nanotüp tabanlı kompozitlerin geliştirilmesi için gereklidir (Resim 2.2).

### 2.3.1.2 Karbon Nanotüplerin Mekanik Özellikleri

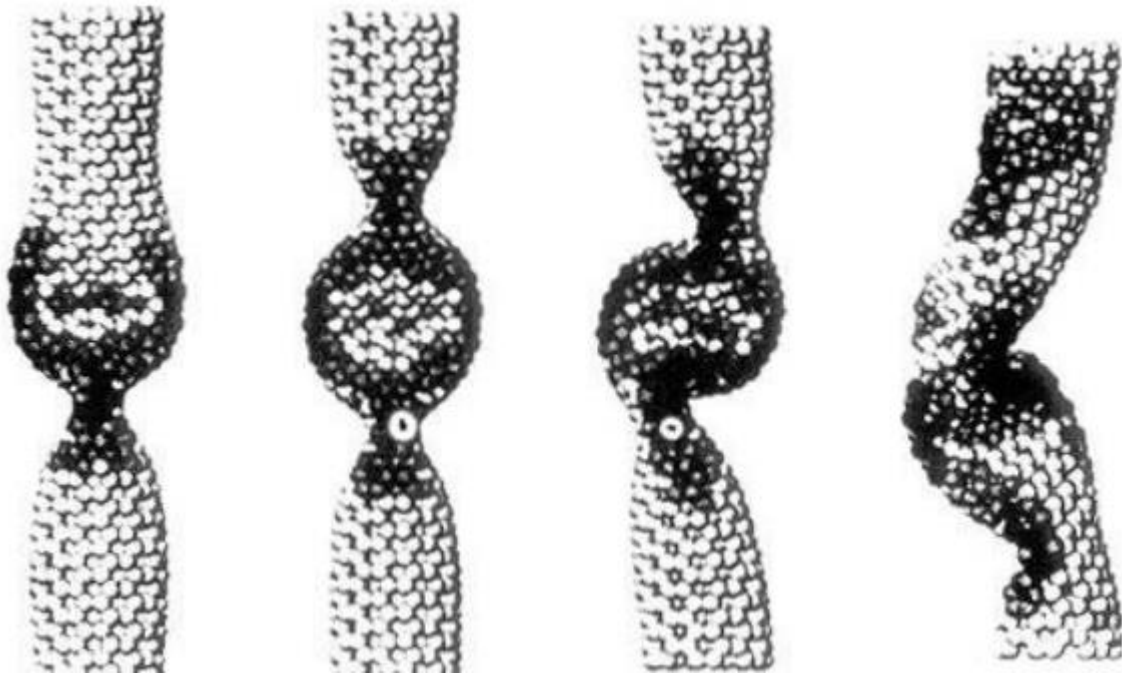
Karbon nanotüpler sıra dışı mekanik özellikleri ile de dikkat çekmektedir. Çelikten daha hafif ve çelikten 10 ve 100 kat aralığında daha güçlü ve bilinen en güçlü fiberdir. Karbon nanotüp bu özelliğini kafes yapıyı bir arada tutan güçlü karbon-karbon bağlarından almaktadır. Her karbon atomu kovalent bağ ile diğer üç karbon atomuna bağlanır. Küçük çaplı karbon nanotüpler, geleneksel mikron boyutlu grafit fiberlere kıyasla önemli mekanik özelliklere sahiptirler. Bu nanotüplerin en dikkat çekici özelliği, yüksek esneklik, yüksek dayanıklılık ve yüksek sertliği bir araya getirmesidir. Eşsiz fiziksel özelliklerinden ve potansiyel uygulamalarından dolayı karbon nanotüpler çalışmalarda yoğun olarak işlenmektedir. Nanodışlı, nanoprobe elektron dağıtıcı vb. uygulamalarının yanı sıra karbon nanotüpler üstün fiziksel özellikleri ile dolgu malzemesi olarak da nanoteknolojide gelecek vaat etmektedir. Örneğin karbon nanotüpler polimerleri takviye etmek için kullanılmaktadır. Hiçbir malzemenin sahip olmadığı bir gerilme kuvvetine sahiptir. Araştırmacılar çok duvarlı nanotüpün gerilme kuvvetinin çelikten yaklaşık 100 kat daha büyük olduğunu göstermişlerdir. Çizelge 2.5’de karbon nanotüpün young modülü, gerilme kuvveti ve yoğunluğunun grafit, çelik ve epoksi ile karşılaştırılmıştır.

**Çizelge 2.5** Nanotüpün young modülü, gerilme kuvveti ve yoğunluğu (Harris *et al.* 1999).

Malzeme	Young Modülü (GPa)	Gerilme Modülü (GPa)	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )
ÇDNT	1200	150	2,6
TDNT	1054	75	1,3
TDNT Yığılı	563	150	1,3
Grafiit	350	2,5	2,6
Çelik	208	0,4	7,8
Epoksi	3,5	0,005	0,6

Karbon nanotüplerin elastikiyetleri Young Modülü ile hesaplanır. Çok duvarlı karbon nanotüplerin elastikiyetleri geçirmeli elektron mikroskobu ile yaklaşık 1 TPa olarak hesaplanmıştır. Bu değer çeliğin elastikiyetine göre 5 kat daha büyüktür. Deneyle, çok duvarlı nanotüplerin young modülünün tüp duvarlarının düzen derecesine bağlı olduğunu göstermiştir. Düzensizliğin artmasıyla young modülü azalır.

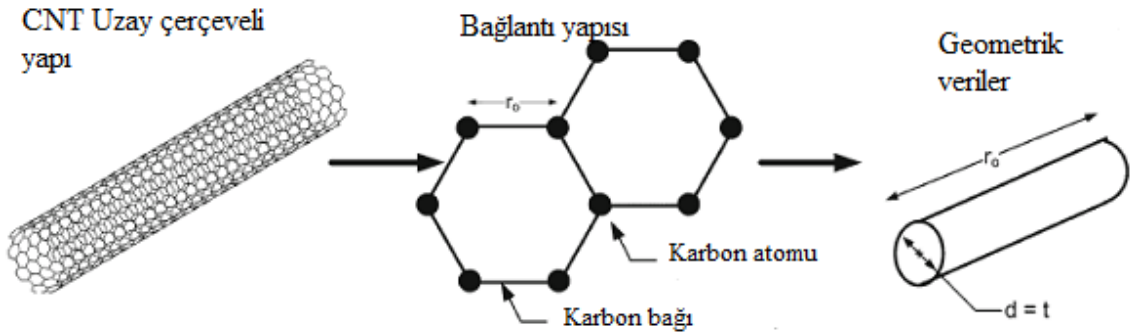
Fiziksel kuvvet uygulandığında hasara karşı oldukça dirençlidir. Nanotüp uç üzerine baskı yapıldığında eğilmesine neden olabilir fakat uç hasar görmez. Kuvvet kaldırıldığında nanotüp eski orijinal durumuna geri döner. Nanotüp üzerine dikey olarak kuvvet uygulandığında şekilde görüldüğü gibi eğilip bükülür. Kuvvet kaldırıldığında nanotüpler orijinal şekline geri döner (Şekil 2.14).



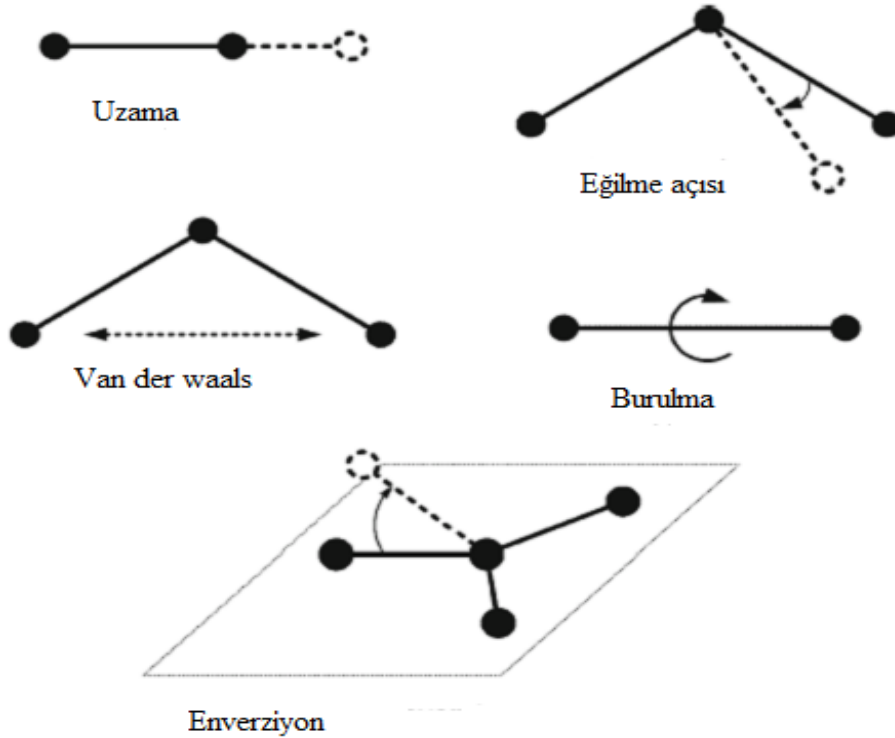
Şekil 2.14 Tek duvarlı nanotüpün elastikiyeti (Harris *et al.* 1999).

Tek ve çok duvarlı karbon nanotüplerin elastik özellikleri deneysel ve teorik çalışmalarında incelenmiştir. Deneysel olarak Treacy vd. (1996) geçirmeli elektron mikroskobu ile çok duvarlı nanotüpün Young Modülünü 1,8 TPa olarak, Krishnam vd. (1998) geçirmeli elektron mikroskobu ile tek duvarlı nanotüpün young modülünü 0,90 ile 1,70 aralığında değişen değerlerde, Wang vd. (1997) atomik kuvvet mikroskobunu kullanarak young modülünü 1,28 TPa olarak hesaplanmıştır.

Karbon nanotüpler üzerindeki deneysel çalışmaların yanı sıra nanotüplerin elastik özellikleri teorik teknik modellemelerle de analiz edilmiştir. Bu modelleri moleküler dinamik (MD) metot ve sonlu katı modelleme metodu olarak iki kategoride sınıflandırabiliriz. Bu metotlardan biri olan moleküler dinamik (MD) metot (Iijima 1996, Gau *et al.* 1998, Zhang *et al.* 1998, Zhou *et al.* 2000, Belytschko *et al.* 2002, Avila 2008, Wernik *et al.* 2009, Flores *et al.* 2011) makroskopik boyuttaki nanotüpün atomları arası kuvvet alanları ve potansiyel enerjilerine dayanan metottur. Bu metotta karbon atomları arasındaki bağ ve potansiyel kuvvetlerin yapının katı modelinde temsil ediliyor (Şekil 2.15, Şekil 2.16).



Şekil 2.15 Karbon bağlarının katı olarak temsil edilmesi (Wernik *et al.* 2009).



Şekil 2.16 Karbon atomları arasındaki kuvvetlerin temsil edilmesi (Wernik *et al.* 2009).

Sonlu katı modelleme metodunda (Zhang *et al.* 2002, Jin *et al.* 2003, Li *et al.* 2003) nanotüp katı bir çubuk veya kafes veya kabuk yapıları tüp olarak temsil edilir. Bu iki metotta yapılan çalışmalarda young modülü 1 Tpa ile 5,5 TPa arasında değişen değerlere ulaşılmıştır.

### **2.3.1.3 Karbon Nanotüplerin Termal Özellikleri**

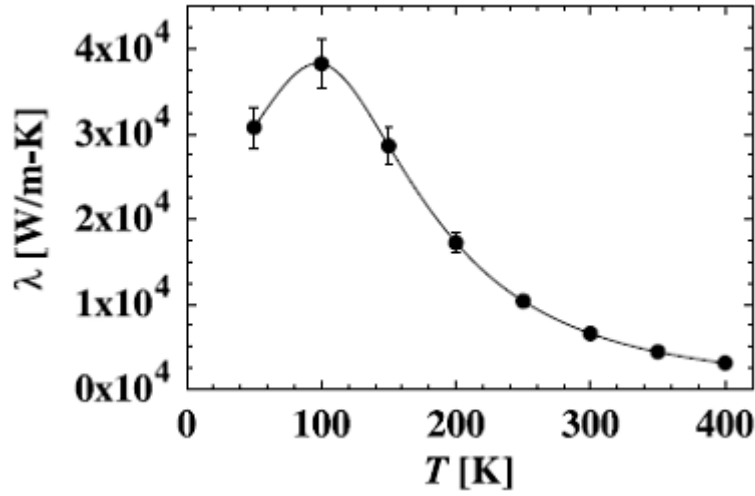
Karbon nanotüpler üstün mekanik özelliklerinin yanı sıra termal özellikleri ile de büyük ilgi çekmektedir. Dayanımı, hafifliği, elektrik ve termal yapıları gibi dikkat çekici özellikleri karbon nanotüpleri geniş bir uygulama alanı için ideal bir malzeme haline getirmektedir. Elektronik ve mekanik cihaz boyutlarının mikron ve nano seviyeye düşmesi ile bu bileşenlerin termal iletkenlik özelliklerini tespit etmek oldukça önemli hale gelmiştir.

Nano elektro mekanik sistemler, entegre devrelerden termoelektrik cihazlara kadar çeşitli uygulamalar üzerinde çalışılmıştır. Karbon nanotüpler polimerlere ve organik sıvılara gömülerek ve yayılarak iyi bir elektrik ve termal iletkenlik sağlamaktadır. Benzer bir uygulama olarak; karbon nanotüpler az miktarda plastiğe katılarak, plastik elektrikli olarak iletken hale getiriliyor. İletken plastikler otomotiv sektöründe elektrikli olarak yüklü boya imal etmek üzere kullanılıyor. Bu elektrostatik boya, sprey boya yöntemine göre daha fazla boya tasarrufu sağlamaktadır.

Karbon nanotüplerin ısı iletkenlikleri deneysel ve teorik olarak çalışılmıştır. Teorik tahminler oda sıcaklığında ısı iletkenliğinin elmas ve grafitten daha yüksek olduğunu göstermektedir.

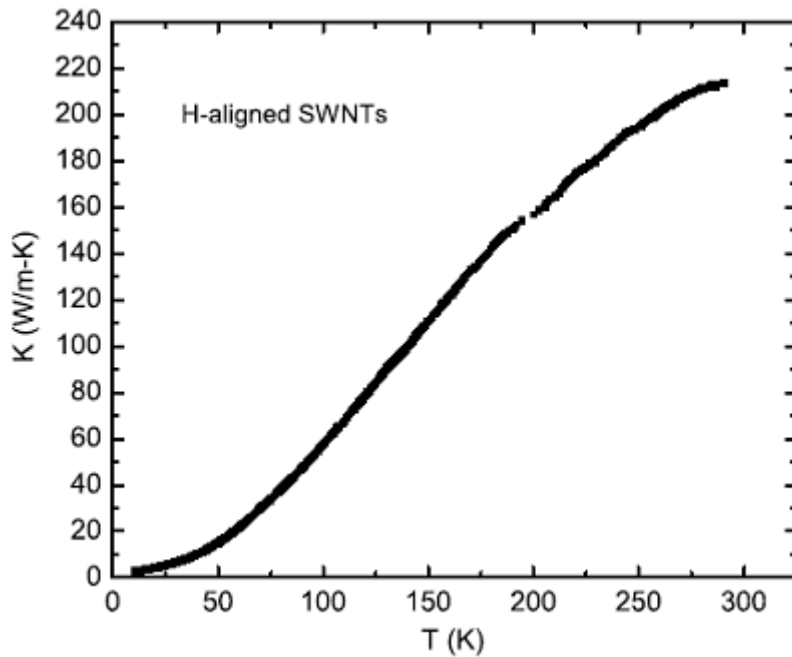
Yalıtılmış nanotüplerin fonon termal iletkenliğini hesaplamışlardır. Yalıtılmış tek duvarlı nanotüpün termal iletkenliğinin teorik olarak hesaplamasının sonucu şekil 2.17’de gösterilmektedir. İletkenlik değeri 100 K sıcaklığında 37000 W/mK’lik maksimum değere ulaşmaktadır. Ölçülen bu değer şimdiye dek ölçülen en büyük termal iletkenlik değeri (41000 W/mK; izotropik saf elmasın 104 K’deki değeri) ile

karşılaştırılabilir. Oda sıcaklığındaki 6600 W/mK olan termal iletkenliği oda sıcaklığındaki saf elmasın termal iletkenliğinden daha fazladır (Berber vd. 2000).



Şekil 2.17 Yalıtılmış TDNT'lerin hesaplanan termal iletkenliği (Berber *et al.* 2000).

Şekil 2.18'de Hone (2004) deneysel çalışmalarına göre tek duvarlı nanotüp demetlerinin ölçülen ısıl iletkenlik-sıcaklık grafiğini vermektedir. Termal iletkenlik 300 K sıcaklığından sonra azalmaya başlamaktadır. Bu çalışmalara göre oda sıcaklığında nanotüplerin ısıl iletkenliği 6600 W/mK iken tek duvarlı nanotüp demetlerinin termal iletkenlikleri ise 200 W/mK değerinin üzerindedir.

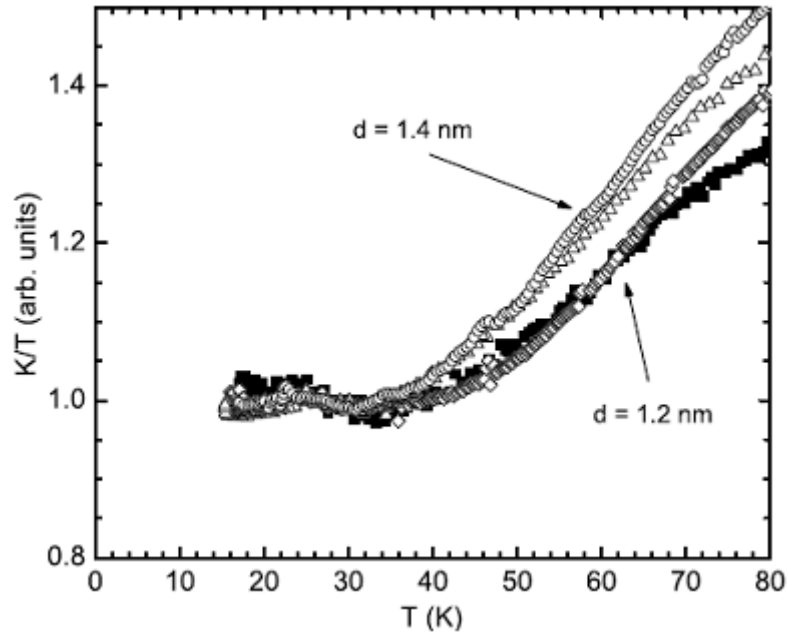


Şekil 2.18 Yüksek manyetik alanda sıralanan yığın TDNT'lerin termal iletkenliğinin sıcaklığa bağlılığı (Hone *et al.* 2000).

Karmaşık tüplerdeki ısısal yol, iki doğrusal nokta arasındaki yola göre daha uzundur. Bu etki, nanotüplerin sıralı büyümesiyle azaltılabilir. Manyetik alanda sıralanan nanotüplerin termal iletkenliği önemli ölçüde artmaktadır. Bu değer, 200 W/mK'in üstüne çıkabilmektedir. Hatta bu örnekler, termal iletkenlik muhtemelen tüp-tüp eklemleriyle sınırlıdır. Bu nedenle, gerçekte tek-tüp termal iletkenliği kesinlikle daha fazladır.

Bütün örneklerde, elektrik ve termal iletkenliğin eşzamanlı ölçümleri, termal iletkenliğe elektronik katkının sadece %1 olduğunu göstermektedir. Bundan dolayı, bütün sıcaklıklarda termal iletkenliğe fononlar hâkimdir.

Düşük sıcaklıklarda, tek duvarlı nanotüp örnekler doğrusal termal iletkenlik sergilerler. Yığın örneklerdeki çok sayıda nanotüp, doğrudan termal iletkenlik göstermeyebilir. Bununla birlikte, değişen çaplardaki tek duvarlı nanotüplerin termal iletkenlik değeri ölçülebilmektedir. Şekil 2.19'da birinin ortalama çapı 1,2 nm ve diğerinin ortalama çapı 1,4 nm olan iki nanotüp örneğinin termal iletkenliğinin sıcaklığa oranı gösterilmektedir.



Şekil 2.19 Farklı çaplardaki TDNT'lerin ısısal iletkenliğinin sıcaklığa oranı (Hone *et al.* 2002).



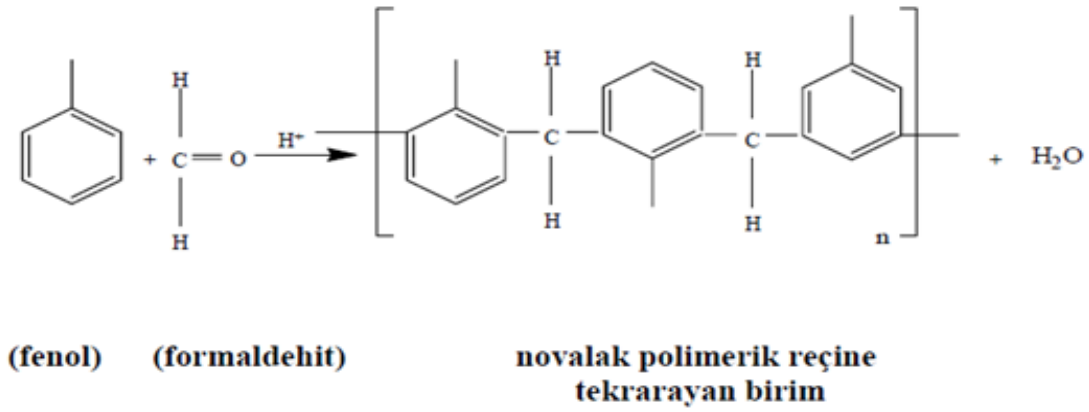
## 2.4 Fenol Formaldehit Reçineler

Endüstriyel ürünlerin rekabet edebilir ve ekonomik olmasının yanı sıra, çevreye de zarar vermemesi gerekir. Benzen halkasının hidroksil grubuna orto ve para konumları serbest olmak koşulu ile fenoller aldehitlerle reaksiyona girer ve kondenzasyon ürünleri oluştururlar. Reaktifliği nedeniyle en çok kullanılan aldehit, formaldehittir. Fenol ile formaldehit arasındaki reaksiyon katalizör yokluğunda çok yavaştır. Reaksiyonun hızlandırılması için hem asitler hem de bazlar katalizör olarak kullanılabilir. Fenolformaldehit reçine sentezinde katalizör seçimi oldukça önemlidir; çünkü reaksiyon ürününün yapısı kullanılan katalizör cinsine bağlıdır (Tihic 2004).

Çinko asetat, sülfürik asit, okzalik asit, hidroklorik asit, dietil sülfat reaksiyon ortamında katalizör olarak kullanılabilen maddelerdir. Baz katalizörler ile resole reçineleri, asit katalizörlerle de novalak reçineleri elde edilir (Zhang 1997, Gürü 2001, Şahin 2006).

Formaldehit, fenolik reçinelerin üretilmesinde kullanılan en önemli aldehit türüdür ve %30–60 aralığında değişen konsantrasyonlarda sulu çözeltileri kullanılır. Bu çözelti aynı zamanda formik asit ve metanol de içermektedir. Metanol, fenolik reçine üretimi sırasında yüksek molekül ağırlıklı polioksimetilenlerin oluşup çökmesini engeller. Ancak yan reaksiyonların oluşmasını önlemek için metanol konsantrasyonu mümkün olduğunca düşük tutulmalıdır (Pişkin 2003).

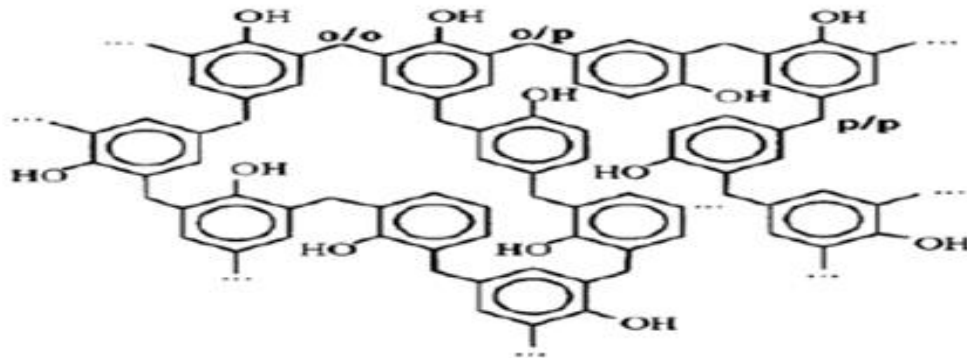
Fenolik reçinelerin sentezinde çeşitli zayıf asit, baz ve baz tuzları kullanılır. Polikondenzasyonda ilk basamak karbonil bileşiğinin (formaldehitin) sırasıyla fenol molekülünün (asit katalizli durumda) veya fenolik anyonun (baz katalizli durumda) para ve/veya orto konumuna yaptığı elektrofilik atak ile başlamaktadır. Bu reaksiyon, fenol ile formaldehitin substitüsyonu ile gerçekleşir. Hidroksimetil bağlı fenoller fenole göre daha reaktif olduğundan hidroksimetilasyon kendiliğinden ilerler. Oluşan hidroksimetil bileşenleri asidik ortamda kararsızdır ve metilen köprüleri kurarak hızla fenolik polimeri oluşturur (Şekil 2.20). Burada olduğu gibi fenolik hidroksil grupları dışında fonksiyonel gruplar içermeyen fenolik reçineler novalaklar olarak isimlendirilir (Pişkin 2003).



Şekil 2.20 Fenolik novolak reçine sentezi (Pişkin 2003).

### 2.4.1 Novolak Reçineler

Fenol ve formaldehitin asitli ortamda kondenzasyonu ile elde edilen reçineye novolak reçinesi denir. Asidik koşullarda metilolfenollerin kondenzasyonu, sadece metilen köprüleri içeren yapıların oluşumuna yol açar. Endüstriyel uygulama formaldehit/fenol mol oranı 0,8 olmak ve %1 dolayında okzalik asit, sülfürik asit vb. katalizörler kullanılarak resole reçinelerinde olduğu gibi elde edilirler. Novolak'ın dehidratasyonu ile elde edilen çözünür reçine, sertleştirici ve kalıp ayırıcı vb. bileşenlerle karıştırılıp öğütülerek kalıplama bileşimlerinin hazırlanmasında veya alkolde çözülerek verniklerin yapımında kullanılır. Fenol ile formaldehitin kondenzasyon tepkimesi ile sentezlenen polimer, fenol-formaldehit reçinesini meydana getirir (Şekil 2.21).



Şekil 2.21 o-o, o-p ve p-p konumlarından bağlanarak polimerleşen fenolik novolak yapısı (Ottenbourgs 1998).

## 2.5 Refrakter Malzemeler

Refrakterler yüksek sıcaklıklarda yeterli mekanik dayanıma sahip, sıvı ve gazların kimyasal etkilerine dayanabilen, termal çevrimlere karşı hacimsel bütünlüğünü koruyabilen, ısı yalıtım yeteneğine sahip endüstriyel malzemelerdir. Refrakterlerden beklenen temel görev, endüstriyel işlem ortamındaki sıcaklığın sistem dışına çıkmasını engellemek ve sistemi koruyarak işlemin devamını sağlamaktır. Fakat bu görevi yerine getirirken, sistem içinde oluşan mekanik, termal ve kimyasal zorlamalara da dayanması istenir. Bu nedenle, ilk bakışta sadece ısı yalıtım yeteneği açısından değerlendirilen refrakterlerden beklenen görevler aslında oldukça zordur (Başpınar 2005).

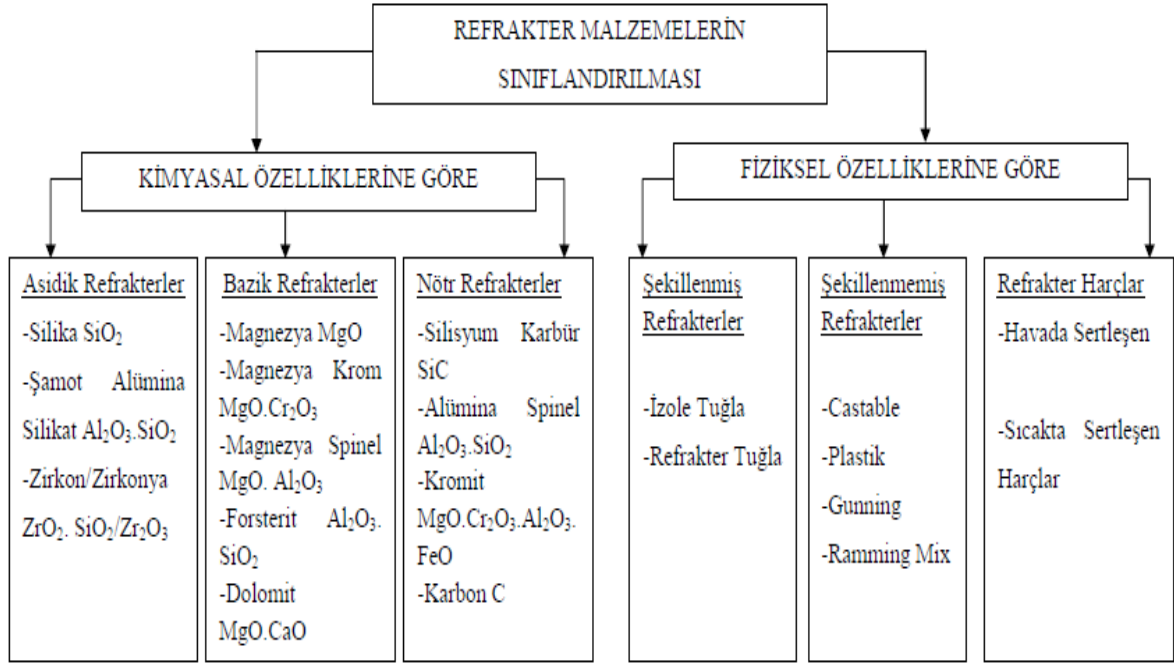
(Çizelge 2.22)'de belirtildiği gibi refrakter malzemeler bir başka deyişle; yüksek sıcaklıkta çalışan fırın ve benzeri ünitelerin yapımında veya içinin kaplamasında kullanılan, sıcaklık altında fiziksel ve kimyasal nitelikte çeşitli aşındırıcı etkilere karşı ergimeden, fiziksel ve kimyasal özelliklerini koruyarak dayanabilen malzemeler olarak adlandırılmaktadırlar (Dombaycı 2007).

Refrakter malzemelerin genel özellikleri şöyledir (Dombaycı 2007):

- Elektriği iyi iletmezler,
- Yük altında kırılganlardır,
- Erime noktaları yüksektir,
- Hava ortamında kararlıdır ve oksidasyona maruz kalmazlar,
- Mikro ve makro yapıda heterojendir.

### 2.5.1 Fiziksel Olarak Sınıflandırma

Refrakter malzemeler şekillendirilme durumuna göre şekillenmiş, şekillenmemiş ve refrakter harçlar olmak üzere üç gruba ayrılırlar.



Şekil 2.22 Refrakter malzemelerin sınıflandırılması.

### 2.5.1.1 Şekillenmiş Refrakterler

Refrakter malzemeler şekillendirilme durumuna göre aşağıdaki gibi adlandırılır.

- 1-Refrakter Tuğla
- 2-İzole Tuğla

### 2.5.1.2 Şekillenmemiş Refrakterler

Refrakter malzemeler şekillendirilmediği takdirde aşağıdaki gibi isimlendirilir.

1. Dökülebilirler
2. Dövme harçlar
3. Püskürtme refrakterler
4. Şekillenebilir refrakterler

### 2.5.1.3 Refrakter Harçlar

Tuğla örümü sırasında kullanılan refrakter harçlar aşağıdaki gibi isimlendirilir

- 1-Havada sertleşen harçlar
- 2-Sıcakta sertleşen harçlar
- 3-Suda sertleşen harçlar

### 2.5.2 Kimyasal Olarak Sınıflandırma

Refrakter malzemeler, kimyasal yapısına göre, asidik, bazik ve nötr olarak 3 ana grupta toplanmaktadır.

#### 2.5.2.1 Asidik Refrakterler

Bu gruba giren refrakter tuğlalar başlıca RO<sub>2</sub> grubu içerirler. Buna göre asidik refrakter tuğlalar içeriklerine göre aşağıdaki gibi isimlendirilirler.

- Silika : SiO<sub>2</sub>
- Samot (Fireclay)/Alümina Silikat : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.SiO<sub>2</sub>
- Zirkon/Zirkonya : ZrO<sub>2</sub>. SiO<sub>2</sub>/Zr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 2.5.2.2 Silika Refrakterler

Silika refrakter tuğlaların pişirilmesinde, kuvarsın alfa fazından beta fazına dönüşümü dikkate alınmalıdır. Aşağıdaki Çizelge 2.6'da pişmemiş bir tuğlanın faz dönüşümleri ile boyutları arasındaki ilişki görülmektedir.

Silika tuğlalar yük altında yüksek refrakterlik özelliğine sahip olmalarına rağmen, yumuşama noktasına ulaşıldığında aniden çökmektedirler. Düşük sıcaklıklarda sıcaklık dalgalanmalarıyla silika tuğlalarda kolayca çatlama oluşur. Bu da tipik tuğla dökülmesi olarak kendini gösterir. Yüksek sıcaklıklarda sıcaklık değiştirme direnci ve mekanik mukavemeti yüksektir.

**Çizelge 2.6** Pişmemiş silika tuğlanın faz dönüşümleri ile boyutları arasındaki ilişki (Takamiya 1998).

Sıcaklık °C	Faz Değişimi	% Doğrusal Değişim	% Hacimsel Değişim
117-163	$\alpha \leftrightarrow \beta_1 \leftrightarrow \beta_2$ -tridimit	+0,17	+0,5
200-210	$\alpha \leftrightarrow \beta$ -kristobalit	+1,00	+2,00-2,80
573	$\alpha \leftrightarrow \beta$ -kuvars	+0,26-0,45	+0,86-1,30
870	$\beta$ -kuvars $\rightarrow$ $\beta_2$ -tridimit	+5,5	+14,4
1250	$\beta$ -kuvars $\rightarrow$ $\beta$ -kristobalit	+6,60	Yaklaşık +17,4
1470	$\beta$ -tridimit $\rightarrow$ $\beta$ -kristobalit	+1,05	-
1670	$\beta_2$ -tridimit $\rightarrow$ Eriyik	+1,05	-
1713	$\beta$ -kristobalit $\rightarrow$ Eriyik	-	Yaklaşık

Silika tuğlalar diğer tuğlalarla karşılaştırıldığında düşük özgül ağırlık ve yüksek ısı iletkenliğe sahiptirler. Ayrıca asidik cürüflara karşı yüksek direnç gösterirler. Dolayısıyla, kok fırınlarında, elektrik ark fırınlarında, cam ergitme fırınlarında ve Siemens Martin fırın kapaklarında kullanılırlar (Erdoğan vd. 1995, Takamiya 1998).

### 2.5.2.3 Şamot (Fireclay)/Alümina Silikat Refrakterler

Alümina Silikat tuğlalar, refrakter tuğlalar içinde oldukça geniş yer kaplar. Her çeşit endüstriyel fırınlarda kullanılır. Alümina silikat tuğla üretilirken pişme esnasında kristal suyun ayrılmasıyla ağırlığından %10-15'lik azalma gösterirler. Bunun sonucunda tuğlada çekme ve çatlaklar görülebilir. Düşük ısıl genleşme ve ısıl iletkenlik gösterirler, aşınma ve korozyona karşı dirençleri oldukça yüksektir ve termal şok direnci yüksek bir refrakterdir. Yüksek sıcaklıkta düşük mukavemet gösterirler. Kok fırınlarında, çimento fırınlarında, kireç fırınlarında, yüksek ısıtma ünitelerinde, tav ocaklarında ile döküm yollarında ve potalarda sıklıkla tercih edilirler (Erdoğan *et al.* 1995).

### 2.5.2.4 Zirkon/Zirkonya Refrakterler

Zirkon tuğlalar iyi bir aşınma direncine, ergimiş metal ve camlara karşı düşük ıslanabilirlik ve mükemmel bir korozyon direncine sahiptirler. Alümina ile beraber kullanıldığında parçalanmalara ve korozyona karşı daha yüksek dayanım gösterirler. Zirkon tuğlalar, cam fırınlarında, tundiş astarlarında ve çelik döküm astarlarında

kullanılırlar. Zirkonya tuğlalar yüksek ergime noktasına (2710 °C), düşük termal iletkenliğe ve yüksek korozyon direncine sahiptir. Ergimiş metallere karşı düşük ıslanabilirlik gösteren malzemelerdir. Zirkonya tuğlalar, petrokimya endüstrisinde, katalitik fırınlarda (cat-crackers) ve sürekli çelik ergitme işlemlerinde nozullar için kullanılır (Takamiya 1998).

Genellikle demirdışı metal sanayinde potalar için kullanılır. Bu ürün grubunun en büyük tüketicisi çelik endüstrisidir. Bazik olmayan grafit içerikli refrakter malzemelerin üretim ve uygulama alanları ile birlikte mekaniksel ve fiziksel değerleri çizelge 2.7-2.8, resim 2.3-2.4 ve şekil 2.27’de verilmiştir.

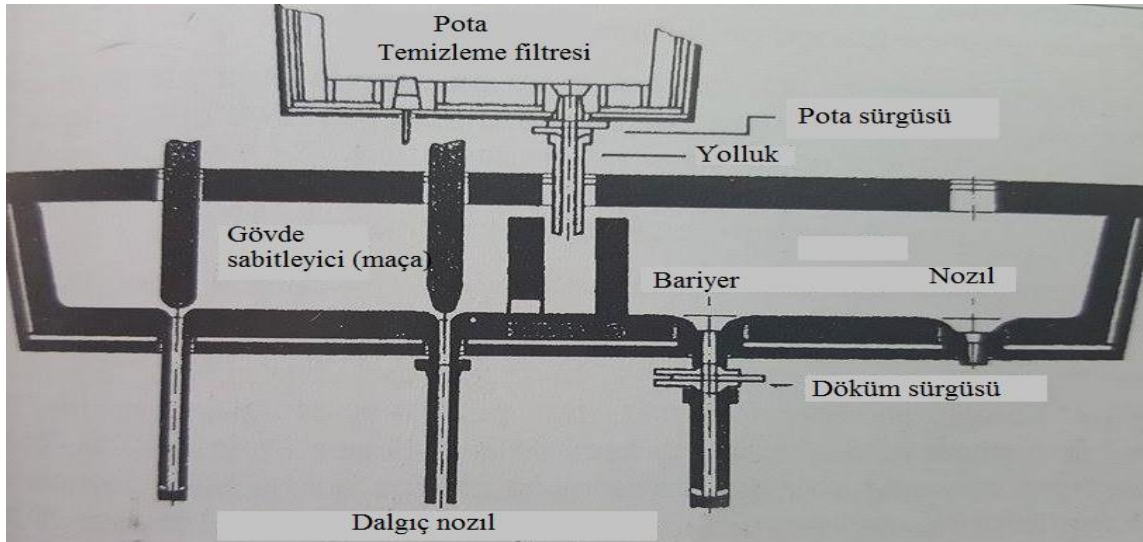
**Çizelge 2.7** Bazik olmayan grafit içerikli refrakter malzemelerin üretim ve uygulama koşulları.

Malzeme	Alümina-Grafit	Zirkon-Grafit	Magnesyum-	
			Grafit	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub> -SiC -C
Hammadde bileşenleri	Pul grafit alümina oksit kalsinit alümina	Pul grafit stabilize ZrO <sub>2</sub> badeleyit	Pul grafit çeşitli manyezit sinterleri antioksidanlar	Yüksek alüminalı hammadeler SiC grafit antioksidanlar
Bağlayıcı	reçine/zift	reçine/zift	reçine/zift	reçine/kil
Şekillendirme	izostatik presleme	izostatik presleme	izostatik presleme	standart presleme
Isıl işlem	800-1000 °C	800-1000 °C	800-1000 °C	300 °C
Isıl işlem sonrası	karbon	karbon	karbon	karbon
bağ yapısı				
Uygulamalar	Sürekli çelik dökümünde kullanılan refrakterlerde	Sürekli çelik dökümde dalgıç nozılın iç yüzeylerinde	Sürekli çelik dökümde gövde sabitleyici maça ve nozullarda	Pik demiri ön alaşımamada kullanılan kaplar, potalarda

**Çizelge 2.8** Malzeme grubuna göre mekaniksel ve fiziksel özellikler.

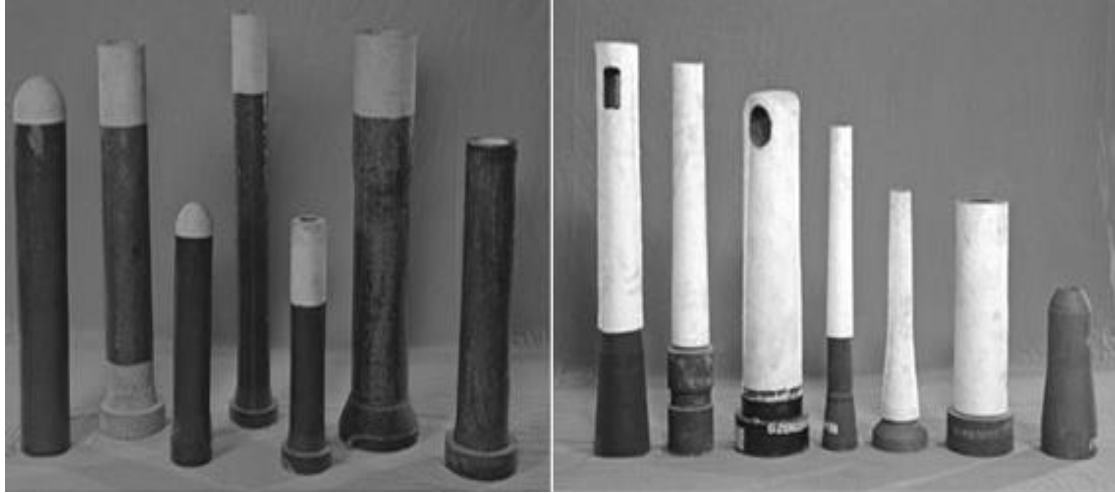
Malzeme tipleri	Bulk yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Açık gözeneklilik (%)	Soğuk basma mukavemeti (N/mm <sup>2</sup> )	Soğuk kopma modülü (N/mm <sup>2</sup> )	E modülü (10 <sup>4</sup> N/mm <sup>2</sup> )
Alümina/grafit	2,40	17,5	-	5	0,25
ZrO <sub>2</sub> /grafit (%8 C)	3,90	16	-	10	0,5-0,7
ZrO <sub>2</sub> /grafit (%16 C)	3,43	15	-	6	0,2-0,3
Magnezya/grafit	2,40	16	-	8	0,4-0,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub> -SiC -C	2,7-2,8	4-10	55-80	-	-

\*Bazık olmayan grafit içerikli refrakter malzemelerin bazı uygulama parçaları aşağıdaki şekillerde detaylı belirtilmiştir.

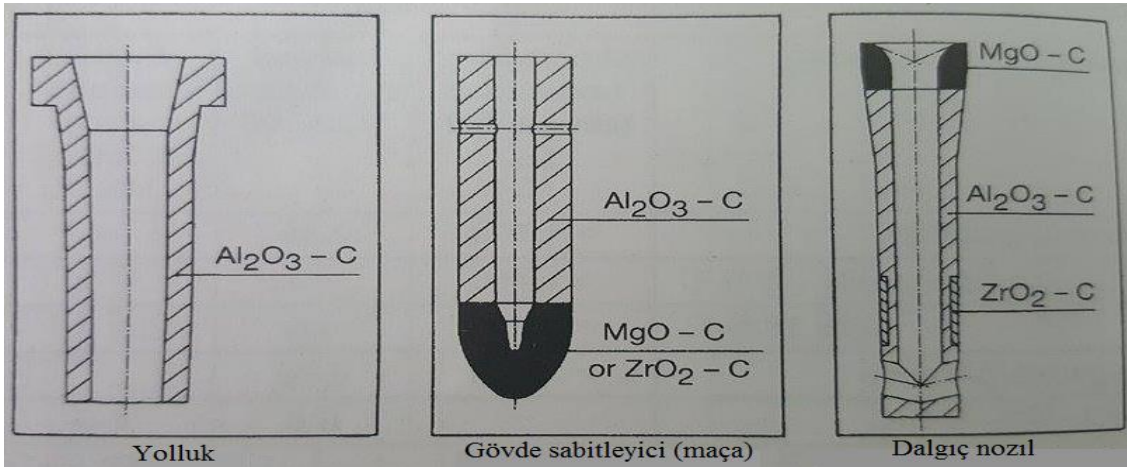


**Resim 2.3** Sürekli çelik döküm sisteminde refrakterler.





**Resim 2.4** Sürekli çelik döküm prosesinde kullanılan izostatik preslenmiş refrakter parçalar.



**Şekil 2.23** Sürekli çelik döküm işleminde kullanılan izostatik preslenmiş refrakter parçaların kesit görüntüleri.

### 2.5.2.5 Nötr Refrakterler

Bu gruba giren refrakter tuğlalar başlıca  $R_2O_3$  veya  $RO.R_2O_3$  grubu içerirler. Nötr refrakter tuğlalar içeriklerine göre aşağıdaki gibi isimlendirilirler (Erdogan *et al.* 1995).

- Yüksek Alümina (Alümina-spinel) :  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$
- Kromit :  $MgO \cdot Cr_2O_3 \cdot Al_2O_3 \cdot FeO$
- Silikon Karbür :  $SiC$
- Karbon :  $C$

### 2.5.2.6 Yüksek Alümina (Alümina-Spinel) Refrakterler

Yüksek alümina tuğlalar  $Al_2O_3$  içeriği %45'den büyük  $Al_2O_3$ -  $SiO_2$  bileşen grubundan refrakterlerdir. Yüksek refrakterlik gösterirler, aşınmaya karşı dayanıklıdırlar, soğukta ve sıcakta yüksek basınca mukavemet gösterirler. Asidik cüruflara karşı düşük, bazik cüruflara karşı yüksek dayanım gösterirler (Erdoğan 1995).

Ayrıca MgO ilavesi ile in-situ  $MgOAl_2O_3$ -spinel oluşumu desteklenmekte, böylece cüruftan gelmesi muhtemel  $Fe^{2+}$  ve  $Mn^{2+}$  yayılımını frenleyerek, cürufa karşı dirençli yapı güçlendirilebilmektedir (Yıldırım 2006).

Alümina silikat tuğlalara nazaran termal iletkenliği yüksektir.  $Al_2O_3$  içeriği arttıkça orantılı olarak iletkenliği de artmaktadır. Elektrik ark ocağı kapağı ve duvarlarında, çimento fırınlarında, nozzle ve stoperlerde, arıtma fırınlarında ve cam ergitme fırınlarında kullanılırlar (Erdoğan *et al.* 1995).

### 2.5.2.7 Kromit Refrakterler

Krom tuğlalar, çelik üretim fırınlarında asidik ve bazik tuğlaların arasında, yondeş reaksiyonu önlemek amacıyla kullanılırlar. Sıcaklık değişikliklerine karşı oldukça duyarlıdırlar, termal şoka karşı oldukça zayıf direnç gösterirler, yüksek sıcaklıklarda sıkışma direnci ve yük altında refrakterlikleri oldukça zayıftır, ısıl genleşmesi ve iletkenliği düşüktür ve bazik cüruflara karşı direnci yüksektir. Tav ocaklarında kullanılırlar (Erdoğan *et al.* 1995).

### 2.5.2.8 Silisyum Karbür Refrakterler

Silisyum karbür refrakterler oksit olmayan refrakterlerin temel yapı tasıdır. Silisyum karbür refrakterler karakteristiklerinden dolayı oksit refrakterlerin sahip olmadığı birçok iyi özelliğe sahiptir. Yüksek termal iletkenlik, yüksek parçalanma dayanımı, yüksek aşınma dayanımı, oksitleyici olmayan cüruflara karşı yüksek korozyon dayanımı ve yüksek sertlik gibi özellikleri vardır. Bütün bu özelliklere dayanarak, Silisyum karbür

refrakterler buhar kazanlarında, demir olmayan metalleri eritmede kullanılan fırınlarda (tabanında, duvarlarında ve tavanında), ısı değişim tüplerinde, seramik endüstrisinde kullanılan tünel fırınlarda, atık yakma fırınlarında (duvar ve taban) ve daha birçok uygulamada kullanılırlar. Ne var ki, bu refrakterler genelde oksit refrakterlere göre daha pahalıdırlar (Takamiya 1998).

İri silisyum karbür tanelerinin sinterleme yeteneğindeki sınırlamalar, hemen hemen tüm SiC refrakterler için farklı bağ sistemleri ile çalışma zorunluluğu gerektirir. Bu sistemler aşağıda belirtilmiştir;

- a) Oksidik veya silikat bağı
- b) Azot içeren bağlar
- c) SiC bağı türleri
- d) zel tipler

Bu bağ sistemleri ile yapılan çalışmalar ve testlerin verileri izelge 2.9 ve 2.10'da verilmiştir.

**Çizelge 2.9** Silisyum karbür malzeme bileşimi (Refractory materials book 2004).

Bağ yapısı tipleri Tanım	Si <sub>2</sub> ON <sub>2</sub> bağı içeren		SiC bağı içeren		Özel tipler		
	Oksidik/ silikat bağı	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (Nitrid) SN SiC	Sialon Si-Al O <sub>2</sub>	β-SiC RB SiC	α-SiC R SiC	Si metalik Si SiC	Sinter S SiC
<b>Kimyasal (%)</b>							
SiC	75-90	70-80	70-80	90-95	> 99	85-92	98-99
SiO <sub>2</sub>	2-15	0,1-3	2-6	< 3	< 1	–	–
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-15	0-1	4-10	–	< 0,1	–	< 1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1-0,8	0,1-0,8	0,1-0,8	< 0,5	< 0,1	< 0,5	–
K <sub>2</sub> O	0,05-0,3	< 0,3	< 0,3	–	–	–	–
Na <sub>2</sub> O	0,05-0,2	< 0,3	< 0,3	–	–	–	–
CaO	0,1-0,3	< 0,5	0,1-0,5	< 0,5	–	–	–
Si, metalik	0-0,2	< 0,5	< 0,5	< 0,8	–	8-14	–
Diğerleri	0-5	< 30	< 15	< 5	< 0,2	< 0,5	B, Al, C
<b>Minerolojik (%)</b>							
SiC	75-90	70-80	70-80	90-95	> 99	85-92	> 98
α+β Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	–	15-25	5-15	2-5	–	–	–
Si <sub>2</sub> ON <sub>2</sub>	–	–	10-20	–	–	–	–
Sialon	–	–	10-20	–	–	–	–
kristobalit/ tridimit	1-10	< 5	–	0-3	< 1	–	–
Müllit	0-10	–	–	–	–	–	–
Alümina	0-10	–	< 5	–	–	–	–
Amorf	2-5	< 5	< 8	0-3	–	–	–

**Çizelge 2.10** SiC refrakterlerin fiziksel ve teknik yapı özellikleri (Refractory materials book 2004).

Bağ yapısı tipleri	Oksidik/ silikat bağ	Si <sub>2</sub> ON <sub>2</sub> bağı içeren		SiC bağı içeren		Özel tipler	
		Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (Nitrid) SN SiC	Sialon Si-Al O <sub>2</sub>	β-SiC RB SiC	α-SiC R SiC	Si metalik Si SiC	Sinter S SiC
Bulk yoğunluk g/cm <sup>3</sup>	2,4-2,7	2,5-2,7	2,6-2,8	2,5-2,7	2,5-2,7	3,0-3,1	3,15-3,2
Açık gözeneklilik %	17-23	12-18	12-18	14-20	14-18	0-2	< 0,1
Ortalama gözenek çapı	5-10	0,1-1	1-3	0,5-1	8,5	0	0
Gaz geçirgenliği nPm	~5	< 0,2	0,3	0,4	0,5-1	0	0
Spesifik yüzey m <sup>2</sup> /g	< 0,5	0,5-0,8	0,3-0,5	0,5-1	< 0,1	0	0
Oksidatif değişim (1400 °C'de 12 saat sonunda açığa çıkan Δ % hava/buhar)	0,4-2	1-2	1,5-3	1,5-3	0,5-1,5	< 0,3	< 0,2

\*SN SiC: Nitrid-SiC, RB SiC: Reaksiyon-SiC, R SiC: Si-metalik-SiC, S SiC: Sinterlenmiş-SiC

**Çizelge 2.10** (Devam) SiC refrakterlerin fiziksel ve teknik yapı özellikleri.

Bağ yapısı tipleri	Oksidik/ silikat bağ	Si <sub>2</sub> ON <sub>2</sub> bağı içeren		SiC bağı içeren		Özel tipler	
		Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (Nitrid)	Sialon Si-Al	β-SiC	α-SiC	Si metalik	Sinter
Tanım		SN SiC	O <sub>2</sub>	RB SiC	R SiC	Si SiC	S SiC
Termal							
genleşme							
20-1, 100 °C 10 <sup>-6</sup> K	5,5-5,8	4,8	4,9	4,9	4,8	4,3	4,1-4,7
Kopma modülü							
20 °C N/mm <sup>2</sup>	15-30	30-45	40-60	30-45	30-40	1200 °C 220	1200 °C 450-600
1400 °C N/mm <sup>2</sup>	15-25	35-50	40-60	35-40	40-50	260	450-600
Soğuk basma mukavemeti							
N/mm <sup>2</sup>	50-150	150-300	150-300	130-180	150-200	800-1000	800-1000
Yük altında refrakterlik							
T <sup>05</sup> °C	≈ 1550	>1700	>1700	>1650	>1700	1350-1400	>1700
Termal iletkenlik							
20 °C W/mK	≈ 11	30-35	20-25	20-25	≈ 30	≈ 150	
1000 °C W/mK	≈ 9,5	15-20	10-18	10-15	≈ 20	≈ 30	–
Maks. çalışma sıcaklığı °C							
	1450	1600	1600	1450	1600	1350	1900
Relatif abrasyon							
	100-80	6-25	–	–	50-75	3-5	1-3

Ayrıca, silisyum karbür refrakter sayesinde daha iyi yanma ve optimize atık gaz kalitesi yüksek çalışma sıcaklıklarında sonucunda çöp ve telef yakma gerçekleştirilebilir.

### 2.5.2.9 Karbon ve Grafit Refrakterler

Karbon bir bileşim yerine doğadan alındığı gibi kullanılan tek refrakter malzemesidir. En geniş kapsamda karbon refrakterler, kok, antrasit, doğal grafit ve yaklaşık 1200 °C' de fırınlanan ya da 2500 °C'nin üstünde grafitlenen yapay grafiti içerir. Sıradan seramik refrakterlerin tersine, karbon refrakterler elektriksel iletkenlerdir, yüksek termal iletkenliğe ve üstün termal şok direncine sahiptirler. Ayrıca, ergimiş metallere ve cürüflara karşı çok dayanıklıdırlar. Grafit modifikasyonları ve amorf karbonlar büyük ölçekte refrakter malzemeler olarak kullanılmıştır (Çizelge 2.11). Onların olağanüstü yüksek sıcaklık özellikleri sayesinde genellikle büyük şekilli bloklar olarak kullanılmasına olanak sağlamıştır (Refractory materials book2004).

**Çizelge 2.11** Karbon ve grafit tuğlaların özellikleri (Refractory materials book 2004).

Malzeme tipleri	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	SiO <sub>2</sub> %	SiC %	C %	E-modül	
					dyn.	Curuf %
(10 <sup>3</sup> N/mm <sup>2</sup> )						
Karbon tuğla	-	-	-	> 92	6-9	≤10
Kısmi-grafit tuğla	-	-	-	> 94	6-9	≤ 5
Grafit tuğla	-	-	-	> 99	5-10	≤ 1
Karbon tuğla, mikro gözenekli	0-12	0-5	3-15	> 60	10-15	20-40
Kısmi-grafit tuğla, mikro gözenekli	0-12	0-5	3-15	> 60	10-15	20-40

**Çizelge 2.11** (Devam) Karbon ve grafit tuğlaların özellikleri.

Malzeme tipleri	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Bulk yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Porozite (%)	Gaz geçirgenliği (nPm)	Soğuk basma mukavemeti (N/mm <sup>2</sup> )	Soğuk kopma modülü (N/mm <sup>2</sup> )
Karbon tuğla	1,80-1,85	1,50-1,60	11-18	< 1.5	25-45	6-9
Kısmi-grafit tuğla	2,14-2,19	1,65-1,75	17-25	< 1.5	18-30	6-9
Grafit tuğla	2,20-2,25	1,55-1,75	15-30	< 1.5	13-25	5-12
Karbon tuğla, mikro gözenekli	2,00-2,05	1,60-1,70	12-19	< 0.5	40-80	10-15
Kısmi-grafit tuğla, mikro gözenekli	2,10-2,35	1,70-1,80	17-25	< 0.5	30-60	10-15

Büyük ebatlarda kolayca üretilmeye izin verirler ve kolayca işlenebilirler. Bu nedenle, çoğunlukla maden ergitme ocaklarında, elektrik ark fırınlarında, döküm ocaklarında, potalarda ve döküm yolluklarında kullanılırlar.

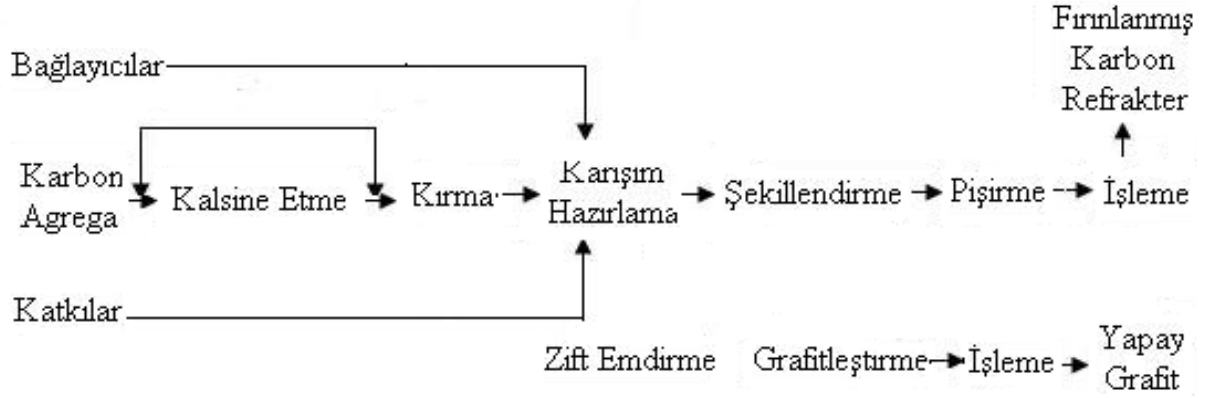
**Çizelge 2.11** (Devam) Karbon ve grafit tuğlaların özellikleri.

Malzeme tipleri	Termal genleşme (1000 °C %)	Termal iletkenlik (1000 °C W/mK)	Pik demir direnci	Alkali direnci
Karbon tuğla	0,35-0,40	6-12	orta	düşük
Kısmi-grafit tuğla	0,35-0,40	15-30	orta	düşük
Grafit tuğla	0,20-0,28	35-80	orta	düşük
Karbon tuğla, mikro gözenekli	0,38-0,44	6-12	süper	çok iyi
Kısmi-grafit tuğla, mikro gözenekli	0,38-0,44	15-30	çok iyi	süper

Karbon refrakterlerin dezavantajı, yüksek sıcaklıklarda karbon dioksit, oksijen ve su buharı ile kolayca okside olabilmesidir. Karbon refrakterler için kullanılan hammaddeler, petro kok, zift kok, metalürjik kok, kalsine edilmiş antrasit, doğal grafit, yapay grafit ve diğer dolgu maddeleri ve zift, katran, fenolik reçine ve diğer



bağlayıcılardır. Aşağıdaki Şekil 2.24’de karbon refrakterlerin genel üretim akım seması verilmiştir (Takamiya 1998).



Şekil 2.24 Karbon refrakterlerin üretim şeması (Takamiya 1998).

### 2.5.2.10 Bazık Refrakterler

Bu gruba giren refrakter tuğlalar ise başlıca RO grubu içerirler. Bazık refrakterler tuğlalar da içeriklerine göre aşağıdaki gibi isimlendirilirler.

Magnezya	: MgO
Magnezya-Krom	: MgO-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Magnezya-Spinel	: MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Forsterit	: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>
Dolomit	: MgO-CaO

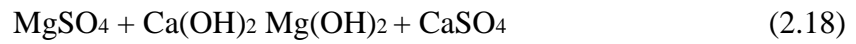
### 2.5.2.11 Magnezya Refrakter

Magnezya refrakterler, bazık refrakter grubunda önemli bir yere sahiptir ve yüksek refrakterlikleriyle (MgO'nun ergime noktası 2800 °C) karakterize edilirler. Magnezya refrakterler demir ve çelik üretim teknolojisinin gelişmesinde önemli bir role sahiptir (Takamiya 1998). Magnezyanın önemi onun; yüksek refrakterliğinden, kabul edilebilir düzeyde ki hidratasyon direncinden, yüksek sıcaklık ve bazık ortamlardaki kimyasal kararlılığından kaynaklanır (Bilgiç 1998). Fakat hammaddenin kendi özelliği olan, küçülme ve yüksek genişleme gibi özellikleri ve ya da demir oksit, kalsit, silika gibi impuritelere sahip olması onun dezavantajıdır. Bu sebeple, magnezya refrakterlerin

performansının arttırması, alümina, krom, karbon ve dolomit gibi diğer malzemelerle kombine edilmesine bağlıdır (Takamiya 1998).

Magnezit tuğla, denizden elde edilen deniz suyu magneziti veya doğal magnezitin sinterleşmesi sonucu elde edilen magnezit klinkerden (sinter magnezit) üretilir (Erdoğan *et al.* 1995).

Doğal olarak çıkarılan magnezit, yüksek sıcaklıkla kullanılabilir refrakter agrega haline getirilir. Deniz suyundan elde edilen magnezit; deniz suyundaki klor ve sülfat tuzlarından 2,15 g/lMg<sup>++</sup> çöktürülmesi ile oluşur. Çözünmeyen Mg(OH)<sub>2</sub>, aşağıdaki reaksiyonlara göre deniz suyundan elde edilir:



Yukarıdaki reaksiyonlardan elde edilen Mg(OH)<sub>2</sub> magnezit klinkeri yapmak için genellikle döner fırınlarda pişirilmesi ile elde edilir. Pişirme sıcaklığına bağlı olarak farklı şekillerde karakterize edilirler. İnce tozlar düşük sıcaklık kullanımıyla kimyasal olarak aktif hale gelir. Ancak klinkerler yüksek sıcaklıkta sinterlenirler ve hard-burned ya da dead burned diye adlandırılırlar. Ayrıca gelişmiş kristal yapıya sahiptirler ve aktiviteleri çokça düşürülür.

Yoğun kristalin magnezit agregaları doğal magnezitin ya da deniz suyu magnezitinin eritilmesi, soğutulması ve kırılmasıyla fused magnezit üretilir (Takamiya 1998).

Erdoğan vd. (1995) Magnezit tuğlaların yüksek refrakterlik, yüksek yük altında refrakterlik, yüksek ısı iletkenlik özellikleri vardır. Ayrıca ısıl genleşmeleri büyüktür ve termal şok dirençleri zayıftır. Ancak bazı cürüflara karşı yüksek direnç gösterirler. Çimento döner fırınları, konverterlerde çelik ve kireç fırınlarında, demir dışı metal endüstrisinde ve cam endüstrisinde kullanılırlar (Erdoğan *et al.* 1995, Othman *et al.* 2005, Han *et al.* 2007).

Magnezya refrakter tuğlalar iyon içeriğine ve (Ca/SiO<sub>2</sub>) oranına göre sınıflandırılır. Magnezya üretiminin hammaddeleri tablo 2.12’de verilmiştir. Manyezit doğada kaba ve ince kristaller formunda bulunur ve en önemli hammadde kaynağıdır. MgCl<sub>2</sub> deniz suyu ve tuzlu su dışında sanayi atık sularında da bulunabilir.

Analiz ve karakteristik özelliklerine göre dört tip sinterlenmiş magnezya vardır. Bunlar;

- Kaba taneli magnezitlerin genellikle demir içerdiği sinterlenmiş tipleri
- Düşük seviyede demir ve bor içeren kristal magnezitlerin sinterlenmiş tipleri
- Bor içeren deniz sinter tipleri
- Düşük bor yüksek MgO içeren tuzlu suyla işlenmiş sinter tipleridir (Çizelge 2.13).

**Çizelge 2.12** Magnezya refrakter tuğlanın kimyasal analizleri (Refractory materials book 2004).

Ürün grupları	CaO/SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	molar oran		% ağırlık				
Düşük demir	2-10	95-99	<0,3	<0,9	0,7-4	<1	<0,06
	0,3-<2	90-96	<0,5	0,1-0,9	0,4-2	1-5	<0,3
Yüksek demir	2-6	88-95	0,2-0,6	1-8	1-4	0,3-1,5	<0,06
	0,5-<2	90-95	0,2-0,6	1-6	0,5-3	1-4	<0,03

\*Özel durumlarda; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> içeriği (< 0,5 %) olmalı.

\*MnO (0,1-0,9 %) demir yönünden çok zengindir magnezya içinde ayrıca yer almaktadır.

**Çizelge 2.13** Magnezya refrakter türlerinin özellikleri (Refractory materials book 2004).

Magnezya tipleri	Kimyasal Analiz % Ağırlıkça						Porozite		Kullanım Miktarı (1996) %	
	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bulk yoğunluk g/cm <sup>3</sup>	Açık		İçten
								%	%	Ağırlık
<b>Sinterlenmemiş magnezya</b>										
<u>Magnezit (MgCO<sub>3</sub>)</u>										
-Kaba kristalli	88-97	<1	0,4-	0,4-8	0,3-5	<0,06	3,15-3,42	3-10	4-12	73
-İnce kristalli	93-98	<0,4	8<0,4	1-4	0,3-5	<0,01	3,35-3,46	1-5	3-7	8
<u>Suni (MgCl<sub>2</sub>)</u>										
-Deniz suyu	91-99	<0,5	<2	0,3-4	0,2-3	0,01-0,3	3,20-3,46	1-6	3-10	9
-Tuzlu su	97->99	<0,2	<0,6	0,5-2,3	<0,7	<0,03	3,40-3,46	1-2	3-5	7
<b>Birkaç magnezya dışında</b>										
eriyik magnezya	96->99	<0,3	<0,8	<2,5	<0,8	<0,02	3,50-3,54	<1	<2,5	4

\*MgO kristalleri genellikle ortama 50-120 µm; kaba kristaller sinterleme öncesi 220 µm, eriyik Mg 1000 µm çaplarındadır.

\*1997 yılı içerisinde...

\*Ek olarak, MnO (< 0,9 %) içerebilir.

### 2.5.2.12 Magnezya-Krom Refrakterler

Erdoğan vd. (1995) Krom magnezit tuğlalarda kromit ve sinter magnezit kullanılır. Krom tuğla ve magnezit tuğlanın zayıf noktalarını gidermek için araştırılıp geliştirilen bir refrakter çeşitlidir. MgO içeriği %50'den küçük olan tuğlalara krom-magnezit tuğla, MgO içeriği %50'den büyük olan tuğlalara magnezit-krom tuğla denmektedir. Halдар vd. (2004) Refrakterlerin Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği uygulama alanına bağlı olarak değişir Krom ve sinter magnezit değişik karışım oranlarında hazırlanarak değişik özelliklere sahip krom-magnezit tuğlalar elde edilir. Bu özellikleri nedeni ile tanımlanması kolay değildir. Örneğin, MgO içeriği fazla olduğunda, yük altında refrakterlik, bazik cürüflara karşı, ısıl genleşme ve ısıl direnç olacaktır. Bununla birlikte ani sıcaklık değişimlerine dayanımı kromit ve magnezit tuğlaya nazaran yüksektir. Aslen, kromit-magnezit tuğlalar bazik siemens-martin fırınları için geliştirilmiştir. Bununla birlikte çeşitli

endüstriyel fırınların önemli kısımlarında geniş kullanım alanı bulmuştur (Erdoğan *et al.* 1995).

Ayrıca manyezit-krom ve krom-manyezit refrakterler yüksek sıcaklıkta mukavemet gerektiren alanlarda, bazik cüruf ve ergimiş metal ataklarına karşı gösterdiği dirençten dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır (Ceylantekin 2006). Çoğunlukla çelik, çimento ve bakır endüstrilerinde yüksek refrakterliği, yüksek ısıl kararlılığı, kısmen düşük termal genleşmesi ve cüruflara karşı olan dayanımı sebebi ile magnezya-krom refrakterler bu endüstrilerde kullanılırlar (Haldar 2004).

### **2.5.2.13 Magnezya-Spinel Refrakterler**

Magnezya-Spinel refrakterler çok iyi termal şok dayanımına ve yüksek refrakterlik özelliğine sahip olmalarına rağmen mekanik özellikleri oldukça düşüktür (Takamiya 1998, Ceylantekin 2006). Magnezya-krom refrakterlerden daha iyi özelliklere sahiptirler ve onların yerine kullanılmak üzere geliştirilmişlerdir (Takamiya 1998). Bu refrakterlerin temel avantajları; düşük ısıl genleşme katsayıları, termo-mekanik gerilmelere karşı yüksek direnç, yakıt ve kül tortularına karşı kimyasal direnç olarak ifade edilmektedir (Ceylantekin 2006).

Korozyon dayanımları Magnezya-Krom refrakterlerinki kadar iyi olmasada, Magnezya-Spinel refrakterlerin termal şok dayanımları çok iyidir. Bu nedenle de, sıcaklık değişimlerinin geniş olduğu döner fırınların soğutma ve geçiş zonlarında kullanılırlar. Spinel refrakterler ağırlıkça %50 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve %50 MgO ya da %70 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve %30 MgO kullanılır. Magnezya-Spinel refrakterlerde, %98 oranında deniz suyu magnezyası kullanılır. Ancak daha düşük maliyetlerde üretim yapabilmek için deniz suyu magnezyası yerini doğal magnezya agregasına bırakmıştır. Magnezya-Spinel refrakterlerin üretiminde; tane boyutlarına ayrılan hammadde karıştırılır, şekillendirilir ve pişirilir (Takamiya 1998).

### **2.5.2.14 Magnezya-Karbon Refrakter Tuğlalar**

Magnezyum karbon tuğlalar ve karbon bağlı magnezyum refrakterler arasındaki farklılıklar karbon miktarına dayanır, karbon miktarına ( $\geq 7\%$  karbon) ve grafit katkısına bağlıdır. Böyle yüksek karbon içerikleri yalnızca bu şekilde elde edilir. Aşağıdaki sınıflandırma kullanılan bağlayıcılara göre en uygundur. Zift bağlı refrakterler (maks.% 15 karbon); sırasıyla kısmen vakum ile emdirilmiş zift bağlı veya ikincil olarak antioksidanlı özel durumlar. Ve sentetik reçine bağlı refrakterler (maks.% 25 karbon) sık sık antioksidanlar ilave edilir. Sağlık ve çevrenin korunması için alternatif bağlayıcı sistemler vardır. Bu karbon karbon bağlarında metalik karbür bağlayıcılar olmaksızın karbon bağlı magnezyum refrakterler gibi, zift ile bağlanmış magnezyum karbür refrakterler 250-300 °C yüksek basınç altında ve 100-200 °C'de karıştırılarak üretilirler. Sentetik reçine bağlı refrakterler sıvı resol veya fenolik novalak reçineler ile 100 °C'de üretilmiştir. Daha sonra refrakterler 120-200 °C'de sertleştirilir. Oluşan katmanlardan dolayı yüksek moleküler bir yapı oluşur. Bu bağ güçlü bir şekilde antioksidanlar ve refrakter yapının sıkışmasından etkilenir. Yüksek oksijen afiniteleri yüzünden antioksidanlar hattaki son karbonu yakmak için eklenir (Refractory materials book2004).

## **2.6 Refrakter Malzemelerin Özellikleri**

### **2.6.1 Refrakter Malzemelerin Yapısal Özellikleri**

Refrakter malzemeler yüksek sıcaklıklara dayanıklıdırlar ve kullanıldıkları yere göre değişen sıcaklıklarda termal gerinim ve zorlanmalara, katı, sıvı ve gaz difüzyonlarından dolayı erozyona ya da korozyona ve mekaniksel aşınmalara maruz bırakılırlar. Kullanılacağı yere göre uygun özelliklerde farklı refrakter ürünler tasarlanır ve üretilir. Genellikle refrakter özellikleri yapılan uygun testlerle öngörülür, doğrudan test yapmanın uygun olmadığı refrakterler için bilgi ve deneyimler öngörüdür. Refrakter özelliklerini test etme gerçek uygulamadaki bir refrakterin performansını büyük olasılıkla gösterir (Banerjee 2004).

## **2.6.2 Refrakter Malzemelerin Fiziksel Özellikler**

Refrakter malzemeler, kullanım ve performansını gösteren fiziksel özellikleri ile nitelendirilirler. Test için hazırlanan refrakter malzeme numunesinin fiziksel görünüşü uygulanan test sonucunu doğru elde etmek için çok önemlidir. Yoğunluk ve porozite, sıcak ve soğuk mukavemet ve aşınma özellikleri ASTM test standartları ile belirlenir ve bu nedenle malzemeler fiziksel test sonuçlarına göre sınıflandırılır ve karakterize edilirler (Banerjee 2004).

### **2.6.2.1 Yoğunluk ve Porozite**

Standart metotlarla belirlenen porozite ve yoğunluk değerleri, spesifik kullanımlarda tavsiye için kullanılır. Genelde daha yüksek yoğunluk daha düşük poroziteye işaret eder. Ayrıca dayanım, aşınma ve ayrıca gaz difüzyonu gibi diğer fiziksel özellikler refrakterin porozitesi ve yoğunluğu ile ilgilidir (Banerjee 2004).

### **2.6.2.2 Sıcakta ve Soğukta Mukavemet**

Sıcak ve soğuk koşullarda fiziksel mukavemet, bir refrakterin yerinde kullanılması gibi ölçülerek nitelendirilirler. Soğuk mukavemet refrakterin işlenmesi ve yüklemesi hakkında bilgi verirken sıcak mukavemet değişen sıcaklıklarda nasıl kullanılacağını gösterir. Şekillendirme işlemi süresince ilk mukavemet gelişir. Şekillendirilmiş refrakterler için sonraki mukavemet pişirme işlemi süresi süresince gelişir. Monolitik refrakterler için başlangıçtaki dayanım yükleme ya da geçici şekillendirme süresince uygulamalar için son dayanım gelişir. Refrakterlerin mukavemetleri, soğuk çatlama modülü ya da sıcak çatlama modülü, soğuk basma mukavemetinde olduğu gibi ölçülür (Banerjee 2004).

### **2.6.2.3 Soğukta Basma Dayanımı**

Refrakterlerin soğuk basma mukavemetleri kullanılacağı yerdeki uygunluğu ile ilgili bilgi verir. Bu test tanelerin ve bağlayıcı sistemlerin dayanımı için refrakter ölçümünün bir karmasıdır (Banerjee 2004).

### **2.6.2.4 Soğuk Çatlama Modülü**

Bir refrakter malzemenin soğuk çatlama modülü esneme dayanımını ve kullanılacağı yerdeki uygunluğunu gösterir. Bu test refrakter üründe bağlayıcı sistemin dayanımını gösterir. Test oda sıcaklığında yapıldığında sadece kullanılacağı yerdeki uygunluğunu gösterir (Banerjee 2004).

### **2.6.2.5 Sıcak Çatlama Modülü**

Sıcak çatlama modülü, yükselen sıcaklıklarda refrakter malzemenin esneme dayanımı ile ilgili bilgi sağlar. Çünkü refrakterler yükselen sıcaklıklarda kullanılır, sıcak çatlama modülü yüksek sıcaklıklarda refrakterlik performansı ve uygunluğunu doğrulayan bir göstergedir. Ayrıca son yıllarda sıcak çatlama modülü, refrakter kullanımı ve seçiminde en önemli etkidir (Banerjee 2004).

### **2.6.2.6 Aşınma Dayanımı**

Aşınma dayanımı refrakterlerin fiziksel, aynı zamanda mekaniksel özelliklerinden birisidir, bağlanmış yapılardaki tanelerin kendi sertliğine ve ayrıca tane boyutu, porozite ya da bağlayıcı gibi mikro yapısal özelliklere bağlıdır. Bu deneyde, doğru açıdaki yüzeyde basınçlı hava ile SiC taneleri tarafından tahrip edilen aşınmış malzemenin hacmi ölçülür (Banerjee 2004).



### 2.6.3 Refrakter Malzemelerin Kimyasal Özellikler

Refrakterlerin kimyasal özellikleri, refrakter tanelerin kimyasal analizleriyle, bağlanma özellikleriyle ve yüksek sıcaklıklara maruz kaldıklarında sıvı fazın etkilerine dayanım yetenekleriyle tanımlanır. Refrakter bir malzemenin kimyasal özellikleri öncelikle kimyasal kompozisyonları ile belirlenir. Ayrıca refrakterlerin bağlayıcı sistemleri de özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir rol oynar. Refrakterlerin kalitesini belirleyen en önemli kriterlerden birisi korozyona olan dayanımlarıdır. Refrakterler, yüksek sıcaklıklarda korozif sıvılardan (cüruf içeren sıvılar) dolayı korozyona maruz kalırlar (Banerjee 2004).

Cüruflar değişik oksitlerin (kalsiya, silika, alümina ve magnezya vd.) karışımından meydana gelen karmaşık bir karışımdır (Gürel 2009). Ergimiş cüruflarla refrakter temas halindeyken sınır bölgedeki refrakter kompozisyonunda konsantrasyon değişimi oluşur. Refrakter komponentleri ara yüzeydeki ince tabakaya doğru difüze olurlar ve sıvı içinde çözünürler. Ara yüzeydeki ince tabaka çözünme oranını etkiler (Banerjee 2004).

Cürufun mevcut olduğu ve temas ettiği yüzeylerde hasar meydana gelir. Genelde, cüruftan kaynaklanan korozyon sonucu gerçekleşen bozunma mekaniksel bozunmadan daha etkilidir (Gürel 2009).

Refrakterler korozyona maruz kaldıklarında, korozyonun refrakter yüzeyini etkileme derecesi refrakter tanelerine ve refrakterlerin bağlanma özelliklerine bağlıdır. Refrakter korozyonuna, sıvı, gaz-sıvı ya da katı reaksiyonlarının etkileşiminde çözünme gibi mekanizmalardan dolayı oluşabilir. Ayrıca gözeneklerde gaz ya da sıvıların penetrasyonundan (nüfuz etmelerinden) dolayı da oluşabilir (Banerjee 2004). Gözeneklerden içeri doğru sızan cürufların refrakter karakteristiğini değiştirdiği açıklanmıştır (Gürel 2009).

Genellikle korozyon bu faktörlerden birkaçının kombinasyonu ile oluşur. Bir sıvıda ki (eriyikteki) refrakterin çözünme oran ve özelliği faz denge diyagramları kullanılarak hesaplanabilir (Banerjee 2004).

Bir refrakterin kompozisyonunun hazırlanmasında tane ve bağ seçimi yukarıda da anlatıldığı gibi çok önemlidir. Doğru tane ve bağ seçimi, refrakterin kullanılacağı yere göre tayin edilir. Buna göre, demir endüstrisinde kullanılan refrakter, çelik endüstrisinde kullanılan refrakterden farklı olacaktır, çünkü metal ve cüruf özellikleri farklıdır. Demir eldesinde karşılaşılan, metal ve sıvı cüruflar esasen nötral ya da içerik olarak çok az asidikken, çelik eldesinde karşılaşılan cüruflar kolaylıkla ayırt edilebilen bazik cüruflardır. Demir endüstrilerinde alümina ve silikaya dayalı refrakterler seçilirken, çelik endüstrilerinde magnezyaya dayalı refrakterler seçilir (Banerjee 2004).

#### **2.6.4 Refrakter Malzemelerin Seramik Özellikler**

Refrakter malzemenin seramik özellikleri ısı işleme maruz kaldıklarında özellikleri ya da reaksiyonları ile tanımlanır. Refrakter malzemeler ısı işleme maruz kaldıklarında refrakter davranışındaki farklılık, refrakter tipine ve onun nasıl şekillendiğine bağlıdır. Pişmiş tuğlalar için, seramik reaksiyon ve bağları yüksek sıcaklık pişirimi ile zaten oluşturulmuştur. Bu nedenle yüksek sıcaklıklara maruz kaldıklarında, daha fazla değişim göstermezler. Fakat pişirilmemiş tuğlalar için, yüksek sıcaklıklarda olması beklenen seramik reaksiyonlardan dolayı kimyasal bileşimler tasarlanır. Bu durumda, şamot, yüksek alümina, magnezya-krom tuğlalar gibi yüksek sıcaklıklarda pişirilmiş tuğlalar, yüksek sıcaklıklara maruz kaldıklarında hiçbir seramik reaksiyon göstermezler. Fakat magnezya-karbon ve alümina-karbon gibi pişmemiş tuğlalar için, kullanım sıcaklığında gelişecek olan seramik özellikleri için kimyasal bileşimler tasarlanır.

Monolitik refrakterlerde ise kimyasal bileşimler, yüksek sıcaklıklara maruz kaldıklarında seramik özelliklerin gelişmesi için yapılır. Plastikler, dövme harçlar karışımlar, kuru vibratablelar, harçlar ve kaplama malzemeleri gibi monolitik refrakterler, kullanıma hazır ürünlerdir, teslim alındığında uygulanabilir olurlar. Buna karşın, dökülebilir refrakterler ve püskürtme refrakterler karışımlar uygulama için su ya da sıvı bağlayıcılarla karıştırılırlar. Bu durumda, monolitik refrakterler için kullanım sıcaklığından önce meydana gelen seramik reaksiyonları bulmak önemlidir (Banerjee 2004).

## **2.6.5 Refrakter Malzemelerin Termal Özellikler**

### **2.6.5.1 Termal Genleşme**

Yüksek sıcaklıklardan oda sıcaklığına kadar soğutmaya maruz kalan refrakterlerin boyutsal kararlılığının bir ölçümüdür. Bu test kalıcı boyutsal değişim olarak tanımlanır (ASTM C-113) ve en uzun mesafelerdeki değişim ölçülür. Refrakter malzemenin çoğu ısıtıldığında genişler. Bu nedenle de refrakterler oda sıcaklığında kullanılacağı yerlere yerleştirildiğinde tüm yapı ısıtılırken gerilir. Fakat eğer bağlayıcı sistemin sıcaklığı, yumuşama sıcaklığından daha yükseğe ulaşırsa, yapı şekil değiştirebilir ya da çökebilir. Bu nedenle, refrakter sistemlerinin kullanım sırasında ulaşacağı sıcaklık, her zaman için refrakter taneleri ve bağlarının yumuşama ve erime sıcaklıklarından daha düşük sıcaklıklarda tasarlanmalıdır (Banerjee 2004).

### **2.6.5.2 Termal Şok**

Refrakterler birbirini izleyen ısıtma ve soğutmalara maruz kaldığında özellikleri değişir. Termal şok, refrakter malzemeler için önemli bir özelliktir. Çoğu yüksek sıcaklık işlemi, ısıtma ve soğutma proseslerini bünyesinde barındıran proseslerdir. Refrakter tane ve bağları ısıtma sırasında genişler, soğutma sırasında büzülür. Benzer tanelere sahip yapılarda, termal şok dayanımı bağlayıcı matris tanelerine bağlıdır (Banerjee 2004).

### **2.6.5.3 Termal İletkenlik**

Termal iletkenlik, refrakterler yüksek sıcaklıklarda genişlediğinde sıcaktan soğuğa ısı iletim gücü ile ilişkisinin değerlendirilmesidir. Termal iletkenlik özellikle termal değişimlerin olduğu bölgelerde kullanılan yalıtkan refrakterler için önemlidir (Banerjee 2004).

## 2.6.6 Refrakterlerde Bağlayıcı Sistemler

Refrakterlerin üretim süreçleri incelendiğinde tanelerin bağlanma şekilleri temel olarak 3 ana sınıfa gruplanabilir; (i) Seramik bağ, (ii) Kimyasal bağ ve (iii) Hidrolik bağ. Seramik bağlar yüksek sıcaklık bağ tipidir. Taneler arasındaki bağlanmayı gerçekleştirmek için gelişecek olan faz yüksek sıcaklıktaki sinterleme sırasında oluşuyorsa seramik bağ olarak adlandırılır. Bağlayıcı faz sinterleme esnasında geliştiği için çoğu zaman in-situ bağ oluşumu olarak da adlandırılır. Pikrokromit ( $MgO.Cr_2O_3$ ) refrakterdeki seramik bağa örnektir. Seramik bağ oluşumu esnasında oluşan mineral fazların yanında önemli derecede camsı fazda oluşur. Seramik bağlar yüksek kararlılığa sahiptir ve refrakterin mukavemet davranışını etkiler. Seramik bağ oluşmadan önce düşük sıcaklıklarda taneleri bir arada tutan başka bir bağ mekanizmasının kullanılması gereklidir. Bu bağda kimyasal bağdır. Kimyasal bağ türü seramik bağa göre daha düşük sıcaklıklarda fakat oda sıcaklığının üstünde etkili olan bir bağ türüdür. Sodyum silikat, fosforik asit, alüminyum fosfat ve karbon bağlayıcılar (zift, katran, reçine) kimyasal bağ tipine örneklerdir. Oda sıcaklığında şekillendirme kolaylığı sağlayan bu malzemeler yüksek sıcaklıktaki sinterleme işlemi sonunda reaksiyona girerek seramik bağa dönüşürler (Başpınar 2005).

## 2.7 Karbon Fiber Takviyeli Kompozitlerde Karbon Yüzeyinin Silisyum Karbür İle Kaplanması ve Ablasyon Üzerine Etkisi

Ablasyon yanma alevinin hızı, basınç ve yüksek sıcaklıktan kaynaklanan termofiziksel faktörler ve termokimyasal, termomekanik kombinasyonlar tarafından maddenin ortadan kaldırılmasını içeren erosif bir olgudur (D'Aleio and Parker 1971).

Düşük termal iletkenlik ve yüksek termal stabilite ablasyon rezistans uygulamalarının kritik faktörleridir ve karbon fiber takviyeli (CFRC) kompozitler bu gereksinimlerin doğruluğunu kanıtlar (Khan 1996). Örnek; tipik bir ablasyon rezistans materyali olan roket ağızlıkları sık sık şiddetli çevre etkenlerine maruz kalırlar ve ağızlık materyali olarak kompozitlerin kullanılması bu olağandışı şartlar altında onların mükemmel özelliklerine faydası olabilir (Patton *et al.* 2002).

Bu avantajlara rağmen kompozitlerin uygulamalar hala nispeten zayıf oksidasyon direnci ile sınırlıdır; (Buckley ve Ceram 1988) bunun en önemli nedeni karbonun oksijenle reaksiyona girmesidir (McKee 1988). Bunu önlemek adına CFRC oksidasyon direncini arttırmak için çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Çizelge 2.14). Örnek; koruyucu tabaka oluşumu ve güçlendiricilerin kullanılması. Refrakter malzemelerde sık kullanılan SiC ve karbon malzemenin oksidasyon koruması etkinliğini kanıtlanmıştır (Sribe *et al.* 1988).

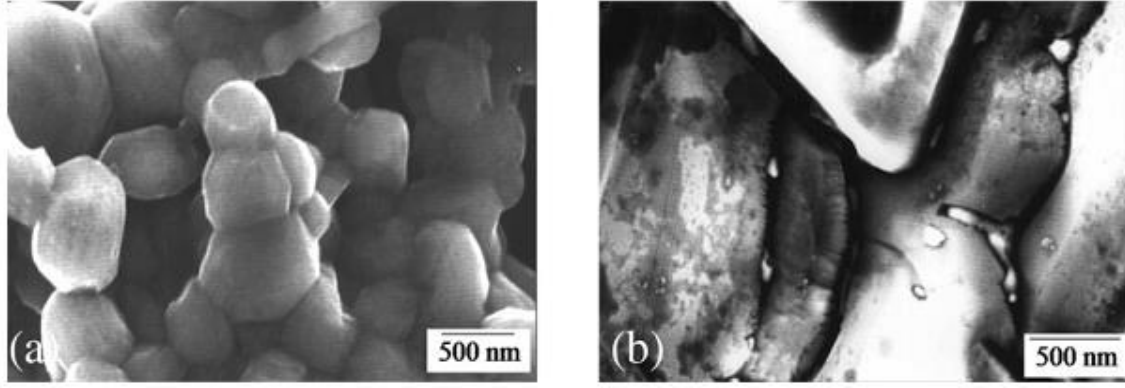
Genel olarak, karbon yüzeylerde SiC kaplama işlemleri iki tip halinde sınıflandırılabilir;

- Kimyasal buhar çöktürme (CVD)
- Karbothermal indirgeme

CVD prosesi sürekli reaksiyon sağladığı için uygulaması daha yaygındır (Lamouroux *et al.* 1995). Ancak, düzensiz kaplama kalınlığı, çatlak oluşumu ve karbon ile düşük uyumluluk durumlarında, genellikle karbothermal indirgeme yöntemi uygulanır (Smeacetto *et al.* 2002). Bu iki basit ve zaman açısından ekonomik yöntem CFRC'in oksidasyon koruması için geliştirilmiştir (Mevrel *et al.* 1986). Ancak, kompozit ablyasyon davranışına SiC kaplamaların etkisi henüz değerlendirilmemiştir.

**Çizelge 2.14** CFRC kompozit malzemede karbothermal indirgeme süresi ve sıcaklığının ablyasyon oranına etkisi (Lee and Joo 2004).

İndirgeme zamanı (saat)	İndirgeme sıcaklığı (°C)	CFRC ağırlık kaybı (g)	Ablasyon değeri (g/s)	CFRC uzunluk kaybı (mm)	Ablasyon değeri (mm/s)
SiC ilavesiz	SiC ilavesiz	3,542	0,059	19,98	0,333
2	1500	0,529	0,0088	13,87	0,2312
4	1500	0,257	0,0043	10,67	0,1778
6	1500	0,212	0,0035	8,23	0,1372
4	1300	0,974	0,0162	15,354	0,2559
4	1800	0,178	0,003	7,863	0,1311



**Resim 2.5** CFRC’de SiC kaplama sıcaklık indirgemesinin mikroyapı üzerine etkileri a) 1500 °C; b)1800 °C (Lee and Joo 2004).

Resim 2.5 SEM görüntülerinde CFRC bileşikler üzerinde SiC kaplamalar karbotermal indirgenmesi suretiyle oluşturulmuştur. Kaplamalar C yüzeylerle uyumlu olduğu ve çatlak gözlenmemiştir Zamanla indirgeme sıcaklığı arttıkça kaplama kalınlığı da artmıştır. Ancak 1800 °C’de kalınlık azalmış, bunun nedeni oksitlenme olarak görülmüştür (Lee and Joo 2004).

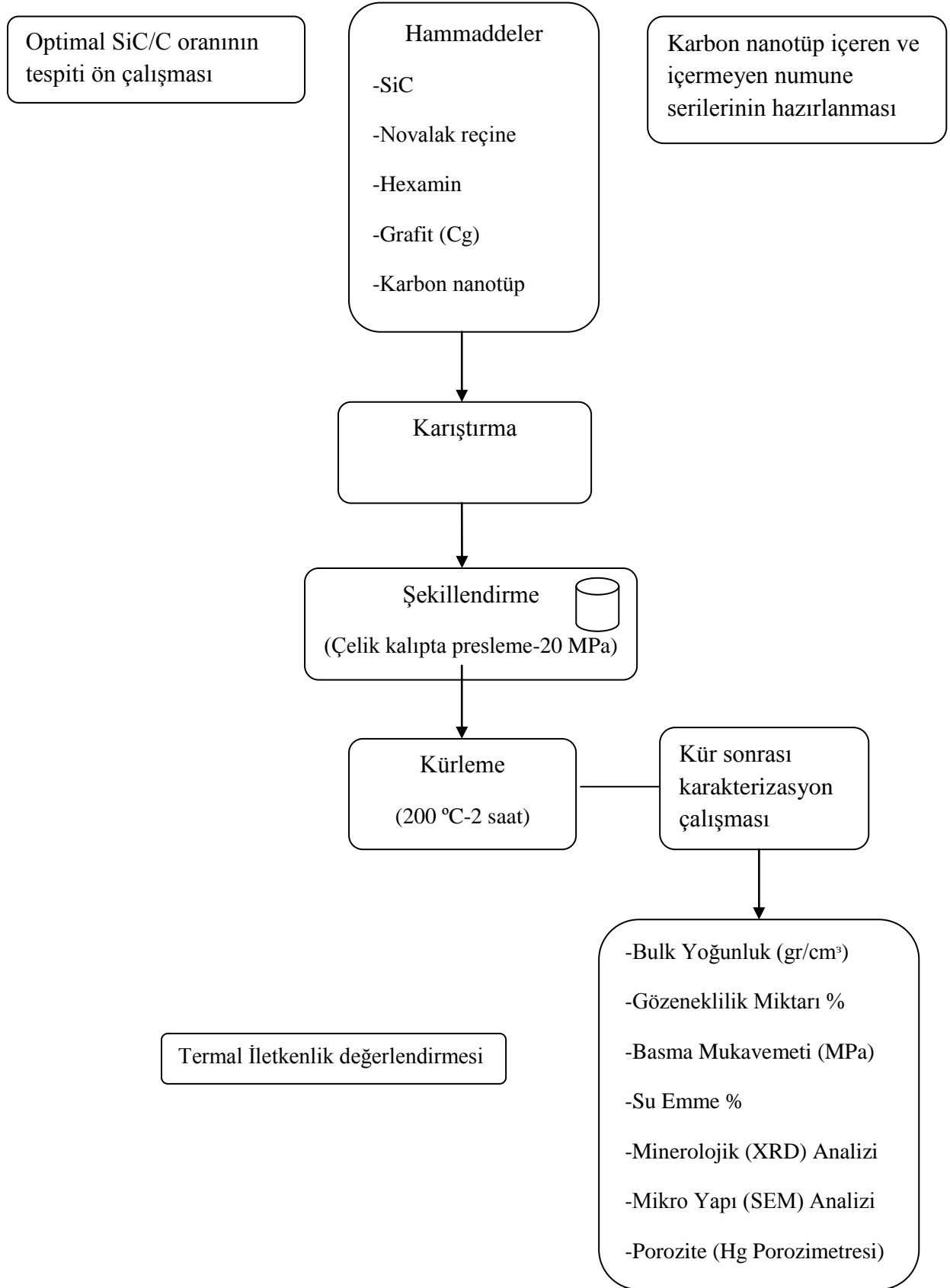
SiC kaplamaları oksidasyon önlenmesi için faydalı olmuştur. Kompozit oksidasyonun önlenmesi, sıcaklık artışı ve zamanla daha da artmıştır. 1800 °C kalınlık azalmasının yani oksidasyonu önleyen kaplamadaki azalma davranışının SiC parçacıklarının büyüklüğüne bağlı olduğu düşünülmektedir (Lee and Joo 2004).

### 3. MATERYAL METOT

Bu çalışmada, (%98) saflıkta SiC taneleri kullanılmıştır. Farklı tane boyut gruplarında SiC taneleri kullanılarak daha iyi paketleme davranışı hedeflenmiştir. Karbon temelli bağlayıcı faz oluşturmak için sıvı fenol formaldehit reçinesi olan “novalak reçine” kullanılmıştır. Reçine sertleştiricisi olarak hexamethylenetetramine (Hexamin) kullanılmıştır. 5 mikron çok duvarlı tip karbon nanotüp ilavesi yapılmıştır. Bağlayıcı matristeki karbon miktarını arttırmak için flake tip grafit kullanılmıştır. Farklı grafit ilavelerinde dört ayrı seriden sekizer adet silindir şeklinde (30 mm çapında, boyları 44-51 mm aralığında) numuneler üretilmiştir.

Numune üretimi için silindirik çelik kalıp kullanılmıştır. Şekillendirme işlemi için tek eksenli presleme tekniği uygulanmıştır. Ön çalışmalar ile belirlenmiş olan presleme basıncı 20 MPa olarak sabit tutulmuştur. Şekillendirme aşaması dahil olmak üzere her üretim aşaması sonunda malzemenin yoğunluk takibi yapılmıştır. Bu aşamalar için bölüm laboratuvar imkanları kullanılmıştır.

Şekillendirilmiş numunelerde bulunan sıvı reçinenin kurlenmesi için, numuneler 200 °C’de 2 saat süreyle etüvde işleme tabi tutulmuştur. Kurlenme sonrası SiC-C kompozit refrakter sistemin mekaniksel ve fiziksel özellikleri karakterize edilmiştir. Bu aşamada basma mukavemeti, bulk yoğunluk ve görünür gözeneklilik değerleri ile termal iletkenlik değerleri ölçülmüştür. İçyapı ve minerolojik özellikler belirlenmiştir. Bu amaçla SEM ve XRD teknikleri kullanılmıştır. Bu ön aşamalardan sonra, özellikleri en ideal olan karışım belirlenmiş ve karbon nanotüp ilavesi yapılarak, SiC-C refrakter kompozit sistemine olan etkileri incelenmiştir. Kurlenme sonrası yapılan tüm karakterisasyon çalışmaları, nanotüp içeren numuneler için de yapılarak, katkının sistem üzerine olan etkileri incelenmiştir. Her aşamada özellikle SiC-C refrakter kompozit sisteminin termal iletkenlik değerleri ölçülmüştür. Uygulanan deney programı şematik olarak Şekil 3.1 de gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Deney programı.



### 3.1 Ön Hazırlık Çalışmaları

Ön hazırlık çalışmaları deneysel çalışmalarda kullanılacak olan reçeteyi ve kütleme sıcaklığını belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu amaç doğrultusunda endüstriyel üretimde sıkça kullanılan bir reçetedeki bileşenlerin tane boyut fraksiyonları ve % miktarları esas alınarak deney numunelerinin üretileceği ana reçetenin oluşturulabilmesi için oluşan bir ön hazırlık çalışma programı (Şekil 3.1)'deki gibi belirlenmiştir.

#### 3.1.1 Ön Hazırlık Çalışma Aşamalarındaki Numunelerin Karışım Oranları

Birinci aşamada, sabit tutulan reçine miktarına artan oranlarda %(0-4,7-7,1 ve 9,4) grafit (Cg) ilavesi yapılarak grafit'in bağlayıcı matrise olan etkisi araştırılmıştır. Söz konusu ilaveler yapılırken ilave grafit miktarı kadar SiC reçeteden çıkarılmıştır. SiC ilavesi, 180 grit (ANSI-63  $\mu\text{m}$ ) ve 60 grit (ANSI-150  $\mu\text{m}$ ) tane boyutlarında kullanılmıştır. Farklı oranlarda grafit ilavesi yapılarak sekizer adet dört farklı seri numuneler üretilmiştir. (Çizelge 3.1).

**Çizelge 3.1** A, B, C ve D numunelerinin reçeteleri.  
I. Aşama Seriler ve (%) Miktarları

Bileşenler	Özellikleri	A	B	C	D
SiC	150 $\mu\text{m}$	62,8	59,7	58,2	56,5
SiC	63 $\mu\text{m}$	31,4	29,8	29,1	28,3
Reçine	Novalak	5,6	5,6	5,6	5,6
Grafit (Cg)	150 $\mu\text{m}$	0	4,7	7,1	9,4
Hexamin	20 $\mu\text{m}$	0,17	0,17	0,17	0,17
CNT	5 $\mu\text{m}$	0	0	0	0

### 3.1.2 Deney Numunelerinin Karışım Oranları

İkinci aşamada, sabit tutulan reçine miktarına artan oranlarda %(0-4,7- 7,1 ve 9,4) grafit (Cg) ve reçinenin (Hexamine) %10'u kadar CNT ilavesi yapılarak sekizer adet 4 farklı seri numuneler üretilmiştir. Söz konusu ilaveler yapılırken ilave grafit miktarı kadar SiC reçeteden çıkarılmıştır. SiC ilavesi, 180 grit (ANSI-63  $\mu\text{m}$ ) ve 60 grit (ANSI-150  $\mu\text{m}$ ) tane boyutlarında kullanılmıştır (Çizelge 3.2).

Deneysel çalışmaların ikinci aşamasında CNT ilavesi ile hazırlanan deney numunelerine standartlar dahilinde fiziksel, mekaniksel ve termal testler uygulanmıştır. Sonrasında numunelerin faz analizleri ve içyapı özellikleri tespit edilmiştir.

**Çizelge 3.2** A-c, B-c, C-c ve D-c numunelerinin reçeteleri.

#### II. Aşama Seriler ve (%) Miktarları

Bileşenler	Özellikleri	A-c	B-c	C-c	D-c
SiC	150 $\mu\text{m}$	62,8	59,7	58,2	56,5
SiC	63 $\mu\text{m}$	31,4	29,8	29,1	28,3
Reçine	Novalak	5,6	5,6	5,6	5,6
Grafit	150 $\mu\text{m}$	0	4,7	7,1	9,4
Hexamin	20 $\mu\text{m}$	0,17	0,17	0,17	0,17
CNT	5 $\mu\text{m}$	0,56	0,56	0,56	0,56

### 3.2 Numune Üretiminde Kullanılan Hammaddeler ve İşlemler

#### 3.2.1 Silisyum Karbür

Bu tez çalışmasında SiC refrakter hammaddesi kullanılmıştır. SiC hammaddesi Kümaş A.Ş firmasından tedarik edilmiştir. SiC 'ün kimyasal bileşimi Kümaş A.Ş firmasından alınan verilere göre çizelge 3.3'de belirtilmiştir.

**Çizelge 3.3** Çalışmada kullanılan SiC'nin kimyasal bileşimi.

Kimyasal Bileşim	%
SiC	95
SiO <sub>2</sub>	4,3
FeO <sub>3</sub>	0,2
C	0,5

### 3.2.2 Grafit

Tez çalışmasında flake grafit kullanılmıştır. Flake grafit 150 mikron olarak harmana ilave edilmiştir. Grafit Kümaş A.Ş.'den temin edilmiştir.

### 3.2.3 Karbon Nanotüp

İkinci aşamada ilave edilen karbon nanotüp (Multiwalled, Sigma Aldrich odıxl 6-9x5 micron, >95% karbon) olarak 5 mikron çok duvarlı tip kullanılmıştır.

### 3.2.4 Reçine

Refrakterlerin gelişimi ile birlikte reçine ziftin yerini alarak en önemli bağlayıcı olarak öne çıkmıştır. Endüstride çok çeşitli reçineler kullanılmakla birlikte, fenol formaldehit reçineler yaygın kullanıma sahiptir. Reçinenin zifte göre çok sayıda avantajı vardır. Reçine bağlı tuğlaların üretimi daha basittir. Ayrıca reçine bağlı refrakterler zift bağlı refrakterlere göre daha yüksek oksidasyon direnci ve daha iyi fiziksel özelliklere sahiptir (Sağlam 2006).

Bu tez çalışmasında bağlayıcı hammaddesi olarak fenol formaldehit reçinenin novalak olan tipi kullanılmıştır. Kümaş A.Ş. firmasından temin edilen bağlayıcı reçine türü fenol formaldehit olan novalak reçinenin kimyasal bileşimi Çizelge 3.4'de verilmiştir.

**Çizelge 3.4** Fenolik novalak reçinenin özellikleri.

Özellikler	Miktar	Optimum Değer
Ph	7,05	8-9
Yoğunluk (20 °C)	1,21 gr/cm <sup>3</sup>	>1,15
Viskozite	>10	Min 10
Renk	renksiz	renksiz
Serbest fenol	% 1	< % 1

### 3.2.5 Numune Şekillendirme Kalıbı

Birinci ve ikinci seri numunelerin üretiminde silindirik çelik kalıp kullanılmıştır. Numune kalıptan çelik maça yardımıyla çıkarılmıştır (Resim 3.2).



**Resim 3.2** Çelik kalıp.

### 3.2.6 Presleme

CNT ilaveli ve ilavesiz serilerin üretiminde, numunelerin şekillendirilmesi ve kalıptan çıkartılması işlemlerinde tek eksenli pres makinesi kullanılmıştır (Resim 3.3).



**Resim 3.3** Tek eksenli pres makinesi.

### 3.2.7 Krleme

elik kalıpta tek eksenli pres makinesi yardımıyla 20 MPa basınçta Şekillendirilmiş numuneler, laboratuvar bünyesinde ki Nüve marka etüv fırınında kr iŐlemine tabi tutulmuştur (Resim 3.4)



**Resim 3.4** Nüve marka etüv fırını.

### 3.3 Deney Numunelerine Uygulanan Fiziksel ve Mekanik Testler

#### 3.3.1 Açık Gözeneklilik ve Bulk Yoğunluk Tayini

Grafit ilavesinin gözenek boyutuna ve dağılımına olan etkisi Micromeritics marka Hg-porozimetresi ile incelenmiştir. Civa porozimetresi, toz veya yığınsal numunelerde gözenek boyutu, gözenek boyut dağılımı ve yüzey alanı ölçümleri ile kütleli yoğunluk tayininde kullanılmaktadır (Resim 3.5). Yapılan değerlendirmeler, Arşimet yöntemi ile elde edilen yoğunluk ve gözeneklilik değerleri ile karşılaştırılmıştır.



**Resim 3.5** Micromeritics marka Hg-porozimetre cihazı.

Ön hazırlık çalışmalarında 200 °C 2 saat kürlenmiş deney numunelerinin açık gözeneklilik ve bulk yoğunluk gibi fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için DIN 51056 normuna uygun gerçekleştirilmiştir. Deneylere ait formülizasyon eşitlik (3.1 ve 3.2)'te belirtilmiştir. Her numune grubundan 4 adet seriler test edilerek ortalaması alınmıştır.

$$\% \text{ Açık Gözeneklilik} = \left[ \frac{(M_D - M_K)}{(M_D - M_A)} \right] \times 100 \quad (3.1)$$

$M_D$ : Su ile doymuş ağırlık (g)

$M_K$ : Kuru ağırlık (g)

$M_A$ : Askı ağırlığı (su içindeki ağırlığı) (g)

Eşitlik 3.1'deki veriler kullanılarak DIN 51065'e göre bulk yoğunluk tayini yapılmıştır.

$$\text{Bulk Yoğunluk } d_b = \left[ \frac{(M_K)}{(M_K - M_A)} \right] \times \rho_{su} \quad (3.2)$$

$\rho_{su}$ : Suyun yoğunluğu (g/cm<sup>3</sup>)

### 3.3.2 Numunelerin Basma Mukavemetlerinin Belirlenmesi

Ön hazırlık çalışmalarında kür sonrası deney numunelerinin soğukta basma mukavemet testleri DIN 51067 standardına uygun olarak oda sıcaklığında gerçekleştirilip deney sonrası mukavemet değerleri eşitlik (3.3)'deki formüle göre hesaplanmıştır. Testler 200 tonluk Utest marka otomatik basma cihazında yapılmıştır (Resim 3.6). Her numune grubundan en az 4 adet numune test edilerek ortalaması alınmıştır.

$$\sigma_{SBM} = \frac{P_{max}}{A} \quad (3.3)$$

$\sigma_{SBM}$ : Soğukta basma mukavemeti (MPa)

$P_{Max}$ : Kırılma anındaki yük (N)

$A$ : Numunenin yük uygulanan yüzeyinin alanı (mm<sup>2</sup>)



**Resim 3.6** Utest marka otomatik basma cihazı.

### 3.3.3 Numunelerin Termal İletkenlik Değerlerinin Belirlenmesi

Termal iletkenlik değerleri TCI marka hassas termal iletkenlik cihazında ölçülmüştür (Resim 3.7).



Resim 3.7 TCI marka termal iletkenlik katsayısı ölçüm cihazı.

### 3.4 Mikroyapı ve Faz Analizleri

Refrakterlerde gözenek yapısı, gözenek boyutu, gözenek dağılımı ve yüzey özellikleri gibi mikroyapısal özellikler Leo 1430 vp marka taramalı elektron mikroskopta (SEM) incelenmiştir. Ayrıca test numunelerinin elementel dağılımı belirlemek amacıyla SEM cihazında enerji dağılımlı X-ışını (EDX) analizleri yapılmıştır (Resim 3.8).





**Resim 3.8** Leo 1430 vp model SEM cihazı.

XRD analizleri Bruker D8 model X ışınları difraktogram cihazında yapılmıştır. Analizlerde Cu K $\alpha$  ışınması kullanılmıştır. Numuneler analizden önce agat havanda öğütülerek toz haline getirilmiştir (Resim 3.9).



**Resim 3.9** Bruker marka D 8 advance model x ışınları kırınımı XRD cihazı.

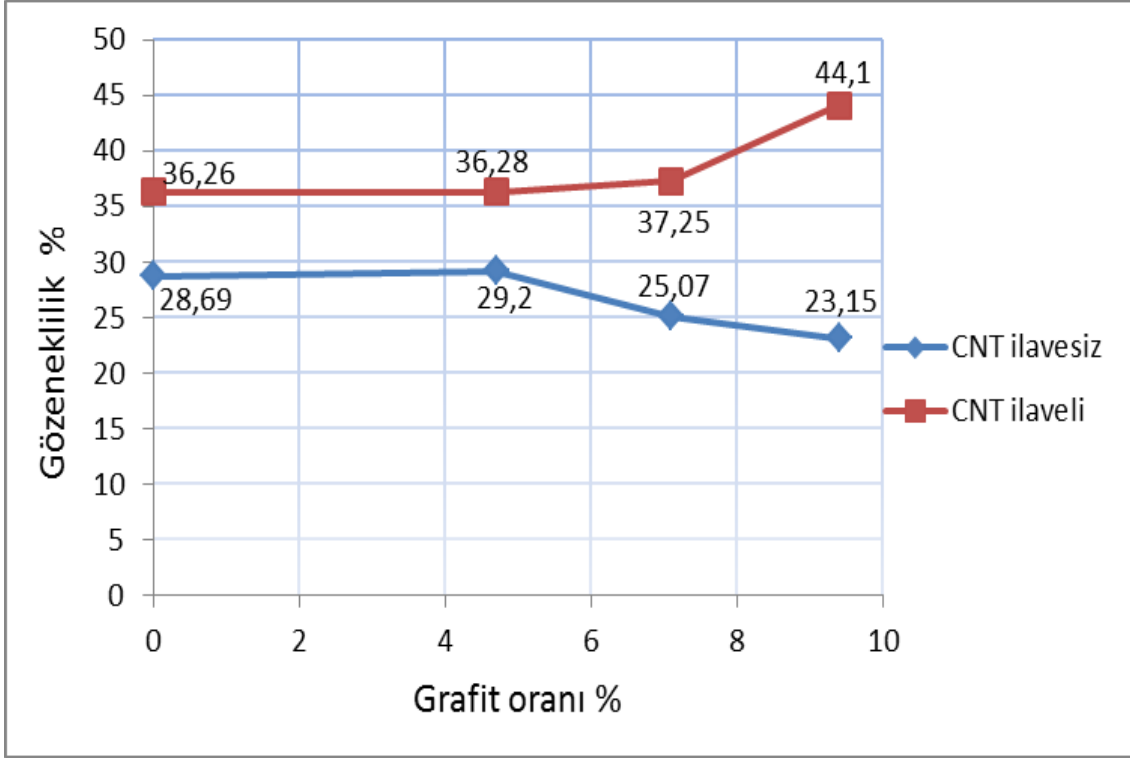
## 4. BULGULAR

### 4.1 Bulk Yoğunluğu, Gözeneklilik ve Su Emme Test Sonuçları

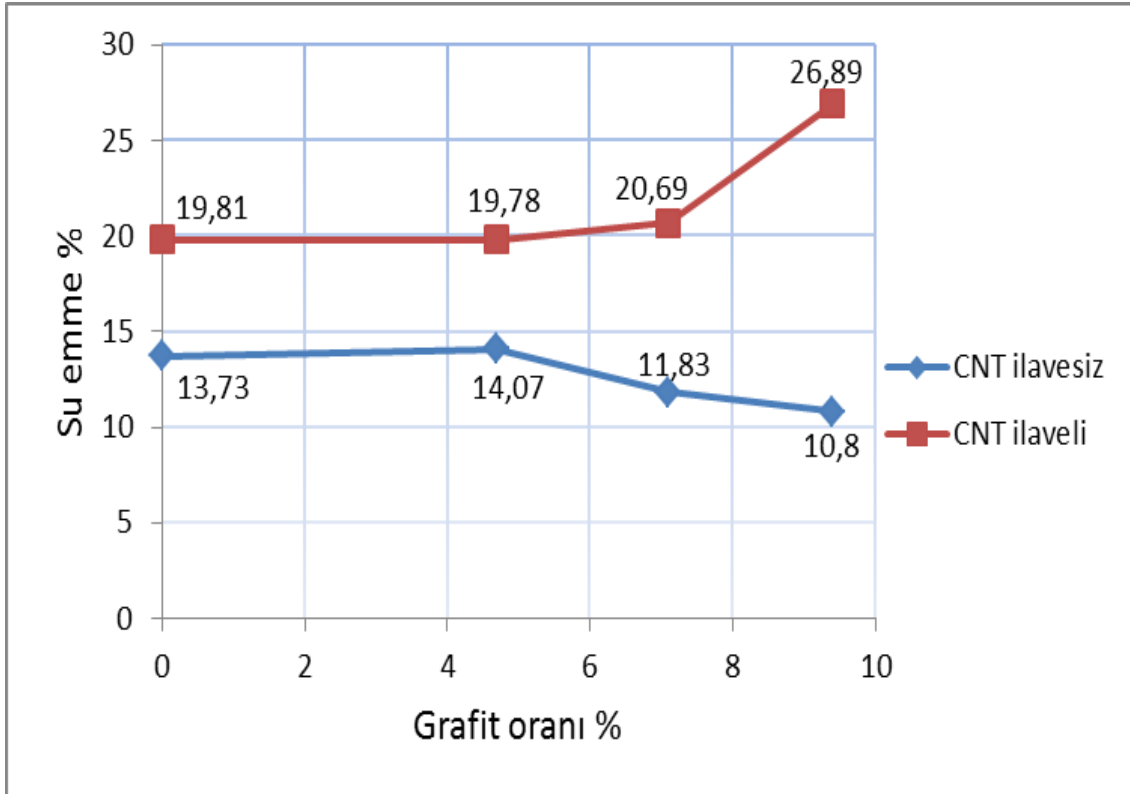
Karbon nanotüp ilavesiz numunelerde grafit oranının artışı gözeneklilik miktarını ve buna bağlı olarak su emme miktarını (< %4,7) düşürmüştür (Şekil 4.1 ve 4.2). Fakat SiC-C refrakter malzemesine CNT ilaveli numunelerde oluşan laminasyondan dolayı gözeneklilik miktarının (< %4,7) artışına neden olmuştur. Oluşan bu artış CNT ilavesi yapılan numunelerdeki bulk yoğunluklarında (< %7,1) ciddi azalmaya şekil (4.3), su emme miktarında da (< %4,7) artışa neden olmuştur (Çizelge 4.1).

**Çizelge 4.1** A, B, C, D ve A-c, B-c, C-c, D-c serilerde gözeneklilik, su emme yüzdeleri ve bulk yoğunluk miktarları.

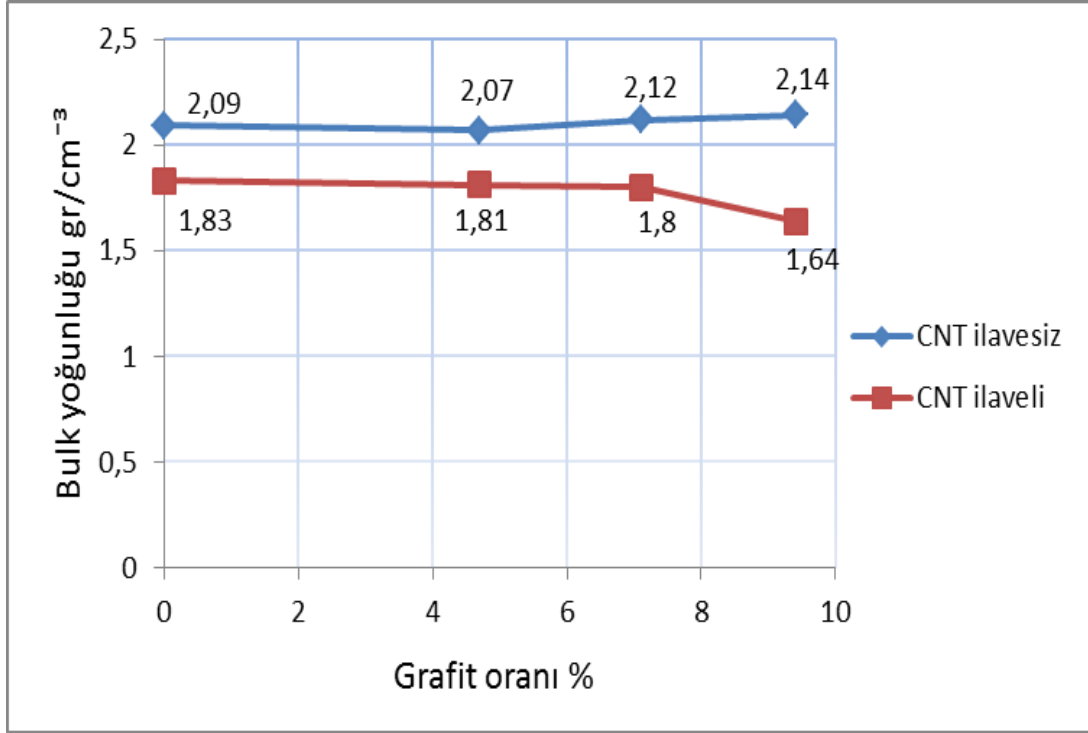
Numune Kodu	Görünür Porozite %	Bulk Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Su Emme %	Numune Kodu	Görünür Porozite %	Bulk Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Su Emme %
A	28,7	2,09	13,73	A-c	36,3	1,83	19,81
B	29,2	2,07	14,07	B-c	36,7	1,81	19,78
C	25,7	2,12	11,83	C-c	37,3	1,8	20,69
D	23,2	2,14	10,8	D-c	44,1	1,64	26,89



Şekil 4.1 A, B, C, D ve A-c, B-c, C-c, D-c serilerde gözeneklilik yüzde değişimleri.



Şekil 4.2 A, B, C, D ve A-c, B-c, C-c, D-c serilerde su emme yüzde değişimleri.



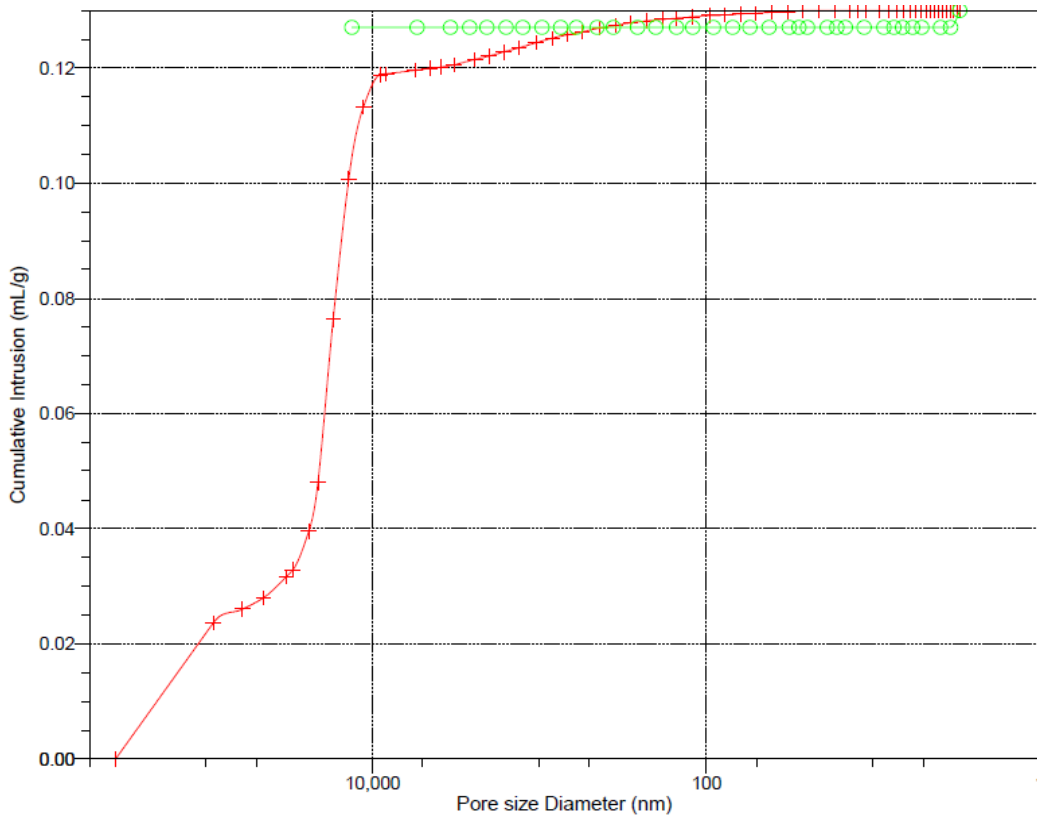
Şekil 4.3 A, B, C, D ve A-c, B-c, C-c, D-c serilerde bulk yoğunluk değişimleri.

#### 4.2 Hg-Porozimetre Test Sonuçları

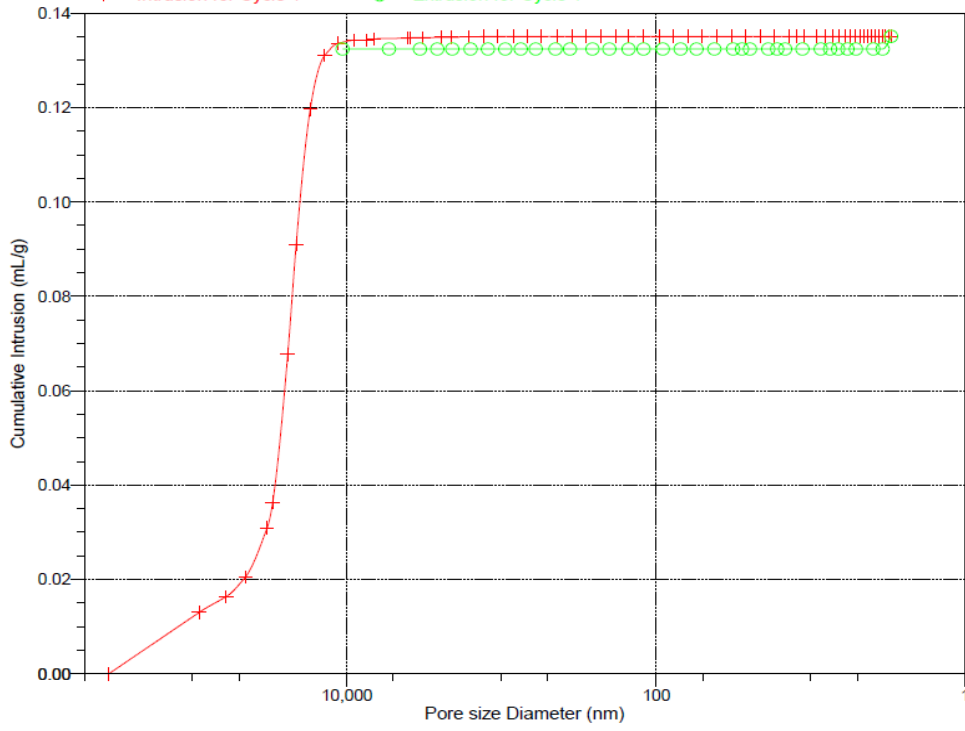
Grafite ilavesinin gözenek boyutuna ve dağılımına olan etkisi Micromeritics marka Hg-porozimetresi ile incelenmiştir. Civa porozimetresi, toz veya yığınsal numunelerde gözenek boyutu, gözenek boyut dağılımı ve yüzey alanı ölçümleri ile kütsel yoğunluk tayininde kullanılmaktadır. Çizelge 4.2'de Hg-porozimetresi ile edilen sonuçlar gösterilmiştir. Yapılan değerlendirmeler sonucunda, elde edilen değerlerin Arşimet yöntemi ile elde edilen yoğunluk ve gözeneklilik değerleri ile yakın benzerlikler gösterdiği sonucuna varılmıştır. Grafite miktarı arttıkça bulk yoğunluk değerlerinde artış ve görünür gözeneklilik değerlerinde azalma ölçülmüştür. Artan grafite miktarı ile gözenek boyutunda bir azalma görülmüştür.

**Çizelge 4.2** Hg-porozimetresi ile elde edilen bulk yoğunluk ve gözeneklilik değerleri.

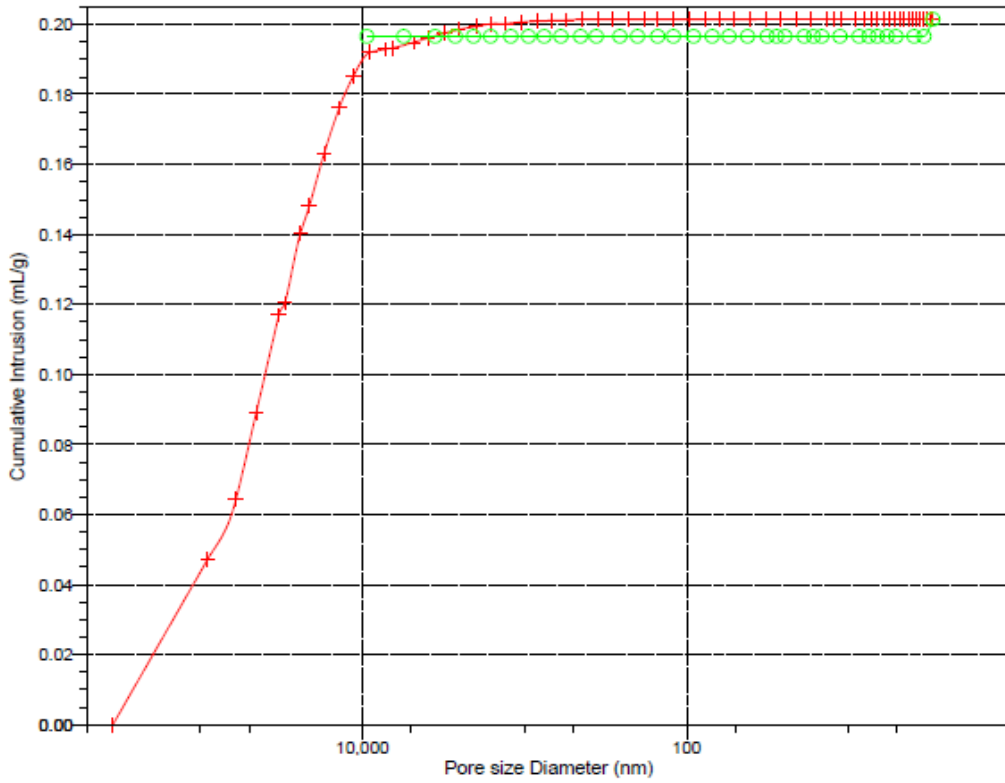
Numune Kodu	Gözeneklilik %	Bulk yoğunluk (gr/cm <sup>3</sup> )	Ortalama gözenek boyutu (µm)
A	29,1	2,08	32,0
B	26,4	2,15	24,3
C	24,5	2,17	15,2



**Şekil 4.4** % 0 grafit içeren numunelerin Hg-porozimetresi ile elde edilmiş gözenek boyut ve dağılım eğrisi.



Şekil 4.5 %7,1 grafit içeren numunelerin Hg-porozimetresi ile elde edilmiş gözenek boyut ve dağılım eğrisi.



Şekil 4.6 % 9,4 grafit içeren numunelerin Hg-porozimetresi ile elde edilmiş gözenek boyut ve dağılım eğrisi.

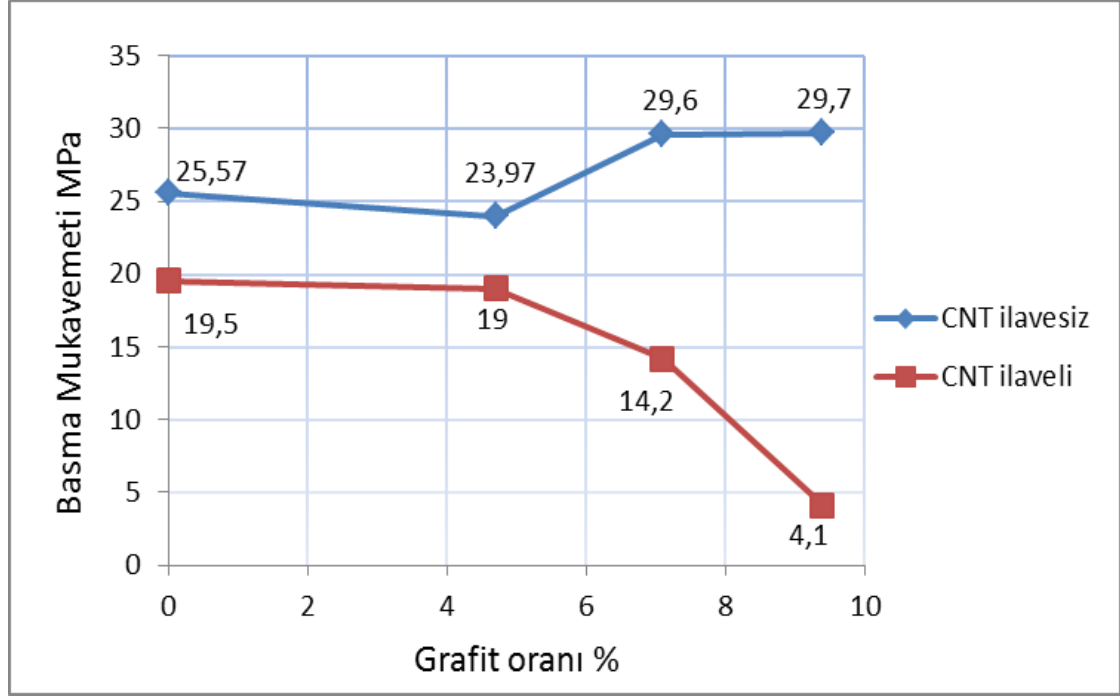
Şekiller (4.4, 4.5 ve 4.6)'de farklı oranlarda grafit içeren numunelerin Hg-porozimetresi ile elde edilmiş gözenek boyut ve dağılım grafikleri gösterilmiştir. Çizelge 4.2 ve Şekiller (4.4, 4.5 ve 4.6)'den de görüleceği gibi, numune içinde grafit miktarının artmasıyla ortalama gözenek boyutunda azalma tespit edilmiştir. Bu davranış grafitin SiC tanelerinin aralarını doldurarak malzemedeki paketlenme davranışını iyileştirmesi olarak yorumlanmıştır. Şekiller (4.4, 4.5 ve 4.6)'den de görüleceği üzere numune içerisindeki grafit miktarı arttıkça dağılım grafikleri sola doğru yani daha küçük boyuta doğru kaymaktadır.

### 4.3 Basma Mukavemeti Test Sonuçları

Farklı oranlarda grafit içeren CNT takviyeli ve takviyesiz reçetelerden hazırlanan numunelere 200 °C'de 2 saat kürleme sonrasında uygulanan basma mukavemeti testi sonuçları çizelge 4.3'deki gibidir.

**Çizelge 4.3** A, B, C, D ve A-c, B-c, C-c, D-c serilerde basma mukavemet değerleri.

Numune Kodu	Basma Mukavemeti (MPa)	Numune Kodu	Basma Mukavemeti (MPa)
A	25,6	A-c	19,5
B	23,9	B-c	19
C	29,6	C-c	14,2
D	29,7	D-c	4,1



Şekil 4.7 A, B, C, D ve A-c, B-c, C-c, D-c serilerde basma mukavemet grafiği.

Karbon nanotüp ilavesiz numunelerde grafit oranının artışı (< %4,7) basma mukavemetini arttırmıştır şekil (4.7). Ancak SiC-C bazlı ablyasyon malzemesine CNT ilavesi %0 grafit haricindeki numunelerde ciddi laminasyona neden olmuştur. Oluşan bu laminasyon CNT ilavesi yapılan numunelerde azalan yoğunlukla birlikte basma mukavemetinde (< % 4,7) ciddi azalmaya neden olmuştur.

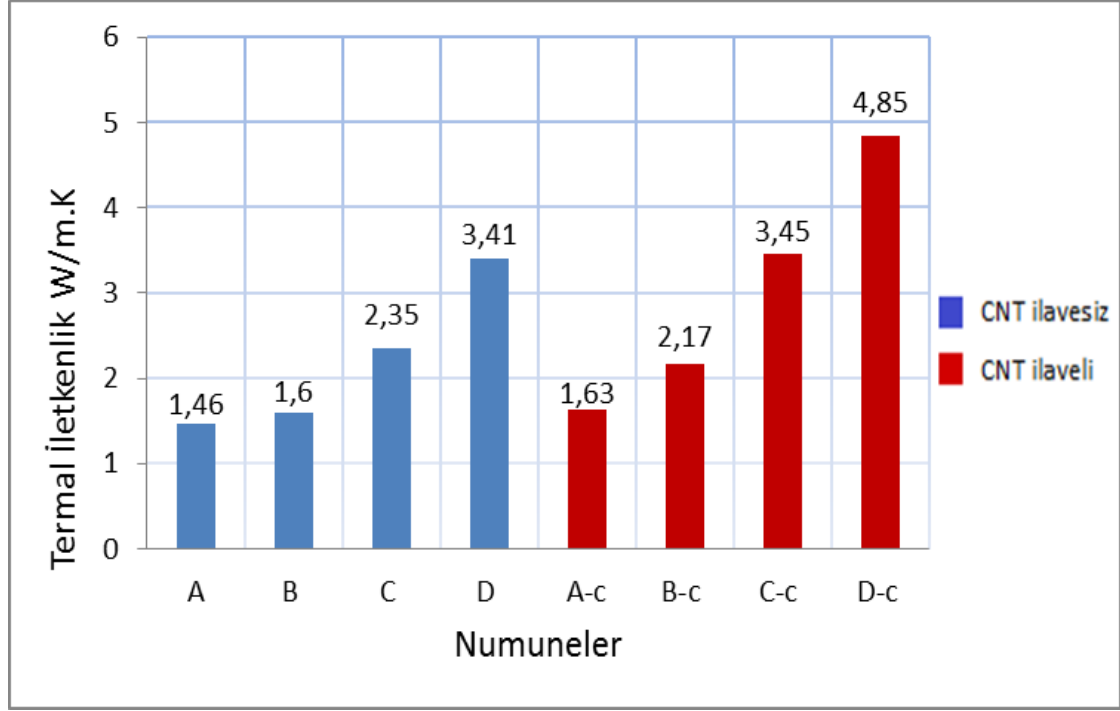
#### 4.4 Termal İletkenlik Test Sonuçları

Termal iletkenlik sonuçları çizelge 4.3’de ve Şekil 4.8’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.4 A, B, C, D ve A-c, B-c, C-c, D-c serilerde termal iletkenlik değerleri.

Numune Kodu	Termal İletkenlik W/m.K	Numune Kodu	Termal İletkenlik W/m.K
A	1,46	A-c	1,63
B	1,6	B-c	2,17
C	2,35	C-c	3,45
D	3,41	D-c	4,85





Şekil 4.8 A, B, C, D ve A-c, B-c, C-c, D-c serilerde termal iletkenlik değişimleri.

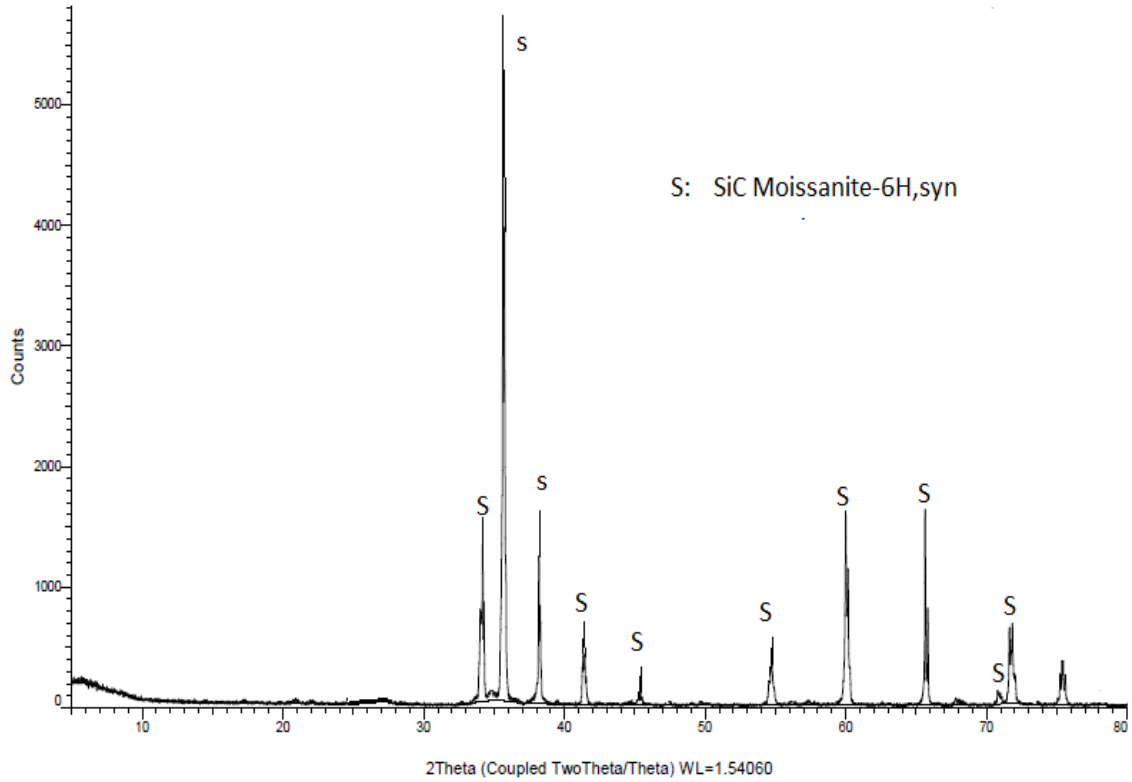
Çizelge 4.4'den de görüleceği gibi numunelerin içinde grafit miktarı arttıkça termal iletkenlik değerleri artmıştır. Literatürde grafit için termal iletkenlik değerlerinin 100~400 W/m.K arasında olduğu belirtilmektedir (Han and Fina 2011). Yapı içerisinde grafit miktarındaki ağırlıkça artışa bağlı olarak termal iletkenlik değerleri artmıştır. Grafitin yaratmış olduğu yoğunlaşma etkisi de termal iletkenliğin artmasındaki diğer önemli etkindir. Çünkü numunelerdeki gözeneklilik miktarı azalmaktadır. Bilindiği gibi malzemelerde bulunan gözenekler termal iletkenliği azaltmaktadır.

Numunelere yapılan CNT ilavesi ile termal iletkenlik değerlerinde artış olacağı beklenmesine rağmen beklenen oranlardaki artış değerleri elde edilememiştir. Literatürde CNT için belirtilen termal iletkenlik değerleri 3000 W/m.K olarak belirtilmektedir (Han and Fina 2011). Ancak elde edilen değerler sadece grafit ilave edilmiş numunelerin termal iletkenlik değerlerinden bile daha düşük ölçülmüştür. Bunun temel nedeninin CNT ilavesinin yapılmasında karşılaşılan zorluklar olduğu düşünülmektedir. Çünkü CNT ilavesi ile numunelerin gözeneklilik değerleri artmıştır. CNT katkısının yapı içinde iyi dağıtılamaması ve topaklaşması numunelerde laminasyonlara neden olmuştur. Bu nedenle yapıda termal iletkenliği belirleyen temel faktör gözeneklilik ve bulk yoğunluk değerleri olmuştur. Sadece grafit ilavesi

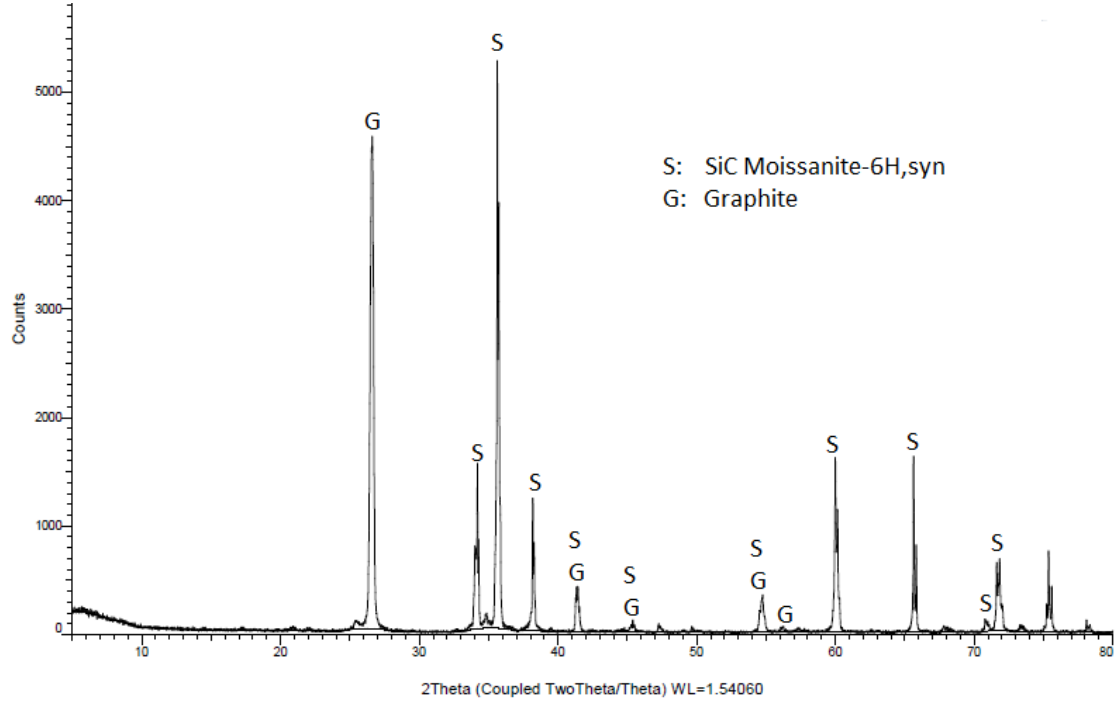
yapılmayan numunelerde CNT ilavesinin termal iletkenlik değerlerini arttırdığı gözlenmiştir.

#### 4.5 XRD Analiz Sonuçları ve SEM Görüntü Değerlendirmeleri

XRD analizleri Bruker D8 model X ışınları difraktogram cihazında yapılmıştır. Analizlerde Cu K $\alpha$  ışınması kullanılmıştır. Numuneler analizden önce agat havanda öğütülerek toz haline getirilmiştir. Şekil 4.9'da grafit ve nanotüp ilavesi yapılmamış (A kodlu numune serisi) ve maksimum oranda grafit ve nanotüp içeren numunenin (D-c kodlu numune serisi) XRD analiz sonuçları gösterilmiştir (Şekil 4.9 a ve Şekil 4.9 b).



a)

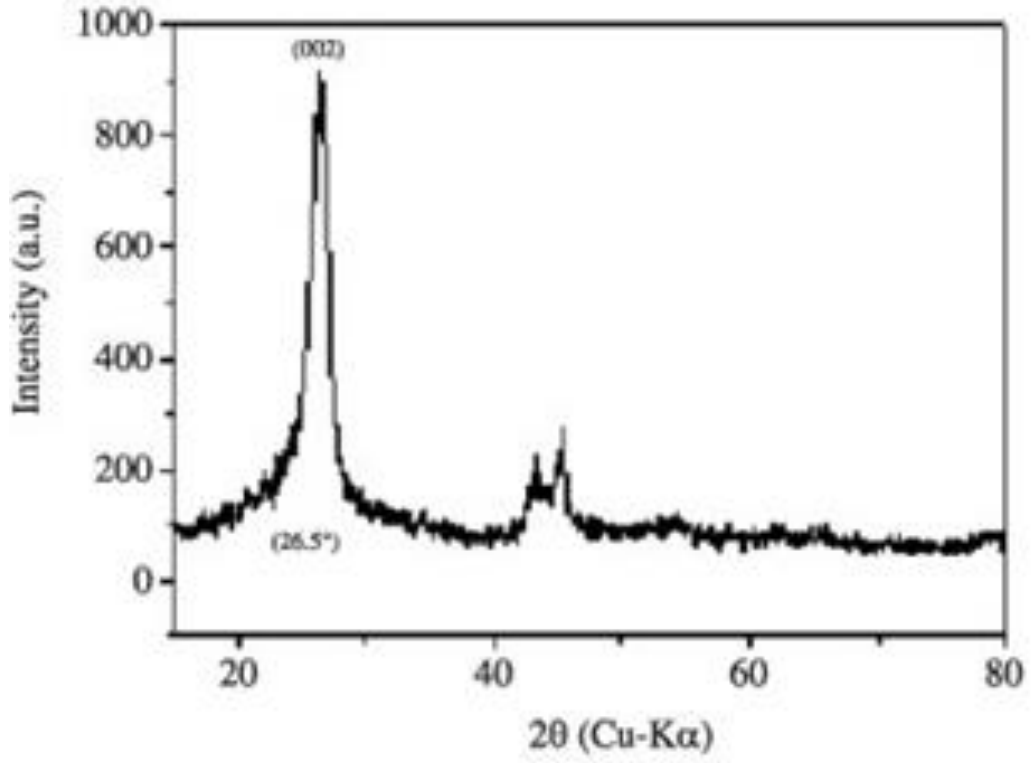


b)

**Şekil 4.9** A ve D-c kodlu numunelerin XRD analizleri.

Şekil 4.9’da görüleceği gibi numune A kodlu numune serisinde tespit edilen kristal faz yapısının Moissanite-6H tip SiC’den meydana geldiği görülmektedir. D-c kodlu ve en yüksek oranda grafit ilavesi yapılan aynı zamanda karbon nanotüp içeren numunenin XRD analizinde Moissanite-6H tip SiC kristal fazının yanında kuvvetli grafit pikleri tespit edilmiştir. D-c serisi numunelerin SiC pik yüksekliklerinde azalma gözlenmiştir. Grafitin numune içeriğine eklenmesi neticesinde SiC miktarının ağırlıkça azalması, SiC pik şiddetlerinde azalmaya yol açmaktadır.

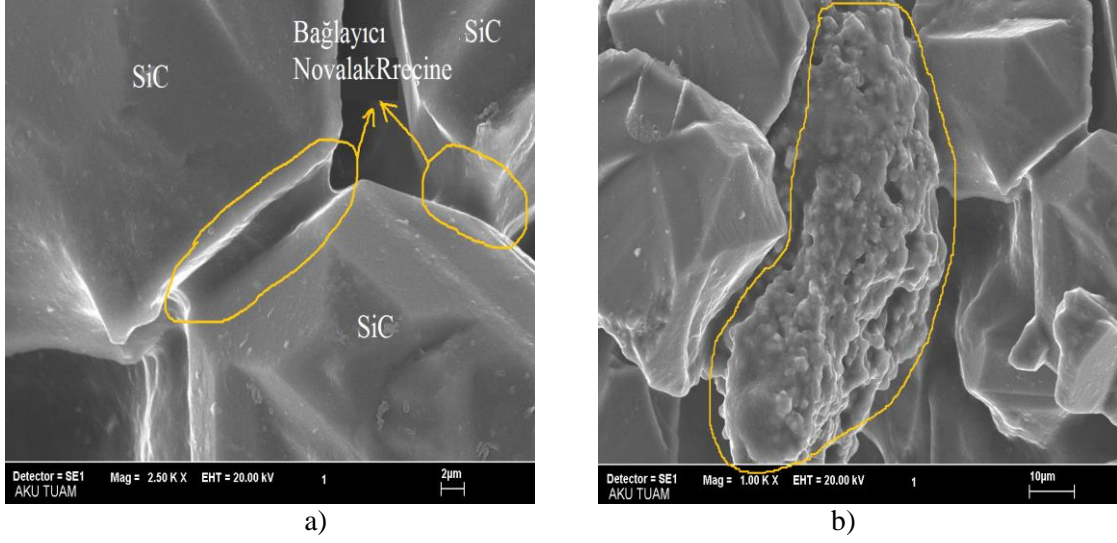
Numunelere ilave edilen karbon nanotüp ile ilgili XRD analizlerinde herhangi bir bulguya rastlanmamıştır. Bunun nedeni karbon nanotüp ilavesinin ağırlıkça miktarının oldukça düşük olmasıdır. Şekil 4.10’da saf karbon nanotüpün XRD analizi görülmektedir. Karbon nanotüpün tanımlayıcı piki  $2\theta=26,5'$ dedir ve aynı difraksiyon açısında grafit fazı da kırınım vermektedir. Bu nedenle tanımlayıcı diğer piklere bakıldığında,  $2\theta=44$  ve  $46$  ‘da gözlenmesi gereken piklerin tespit edilemediği belirlenmiştir.



Şekil 4.10. Saf karbon nanotüpün XRD analizi (Glaucio *et al.*2013).

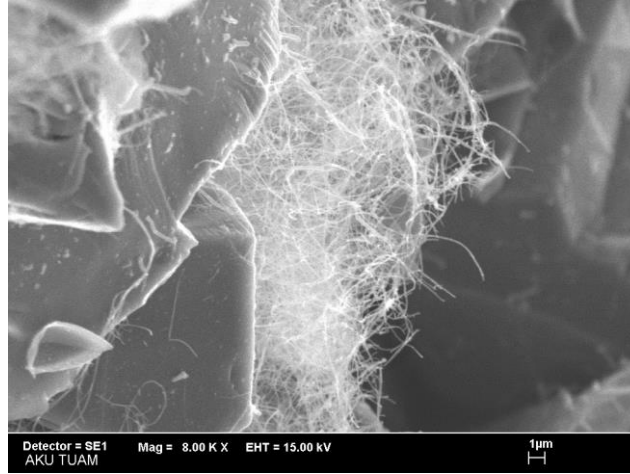


Resim 4.1 B-c, C-c ve D-c kodlu numunelerin 200 °C’de 2 saat kür sonrası görüntüleri.



**Resim 4.2** A kodlu numunenin 200 °C’de 2 saat kür sonrası sem görüntüleri.

Resim 4.11’de farklı oranlarda grafit katkıli %(4,7-7,1-9,4 cg) ve karbon nanotüp ilaveli numunelerin 200 °C’de 2 saat kür sonrası görülmektedir. Resim 4.12 (a) da deney numunesinin SiC tanelerini birbirine bağlayan novalak reçinenin SEM’deki mikro yapıları görülmektedir. Resim 5.12 (b)’de ise homojen karışım sağlanamaması sebebiyle reçinenin SiC taneleri arasında kümeleştiği görülmektedir.



**Resim 4.3** A-c kodlu numunenin 200 °C’de 2 saat kür sonrası sem görüntüsü.

Resim 4.13’de deney numunesinin yapıda iyi dağılmamış CNT kümeleşmeleri görülmektedir. Yapıda iyi dağılmayan CNT kümeleşmeleri laminasyona neden olmuştur.

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Ön hazırlık çalışmaları deneysel çalışmalarda kullanılacak olan reçeteyi ve kütleme sıcaklığını belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu amaç doğrultusunda endüstriyel üretimde sıkça kullanılan bir reçetedeki bileşenlerin tane boyut fraksiyonları ve % miktarları esas alınarak deney numuneleri hazırlanmıştır.

Birinci aşamada hazırlanan reçetedeki numunelere 200 °C'de 2 saat kür sonrası uygulanan açık gözeneklilik, bulk yoğunluk, basma mukavemeti ve termal iletkenlik test sonuçlarında en düşük açık gözeneklilik (%23,2), en yüksek bulk yoğunluk (2,14 g/cm<sup>3</sup>), en yüksek basma mukavemeti (29,7 MPa) ve en yüksek termal iletkenlik değeri (3,41 W/m.K) olarak elde edilmiştir.

İkinci aşamada hazırlanan reçetedeki reçinenin %10'u kadar CNT ilavelisi yapılan numunelerde 200 °C'de kür sonrası açık gözeneklilik, bulk yoğunluk, basma mukavemeti ve termal iletkenlik test sonuçlarında en düşük açık gözeneklilik (%36,3), en yüksek bulk yoğunluk (1,83 g/cm<sup>3</sup>), en yüksek basma mukavemeti (19,5 MPa) ve en yüksek termal iletkenlik değeri (4,85 W/m.K) olarak elde edilmiştir.

Artan oranlarda grafit katkısı SiC ablastyon malzemesinde fiziksel, mekanik ve termal yönden iyileştirme sağlarken, artan grafit katkısına aynı oranlarda karbon nanotüp ilavesi %0 grafit haricindeki numunelerde ciddi laminasyona neden olmuştur. Oluşan bu laminasyon sonucunda CNT ilavesi yapılan numunelerde azalan yoğunlukla birlikte termal iletkenlik artışı beklenen hızda olmamıştır.

Yapı içerisinde grafit miktarındaki ağırlıkça artışa bağlı olarak termal iletkenlik değerleri artmıştır. Grafitin yaratmış olduğu yoğunlaşma etkisi de termal iletkenliğin artmasındaki diğer önemli etkindir. Grafit içermeyen numunede termal iletkenlik değeri 1,46 W/m.K'ken, %9,4 grafit içeren numunede termal iletkenlik değeri 3,41 W/m.K olarak ölçülmüştür.

Fakat CNT ilavesi yapılan numunelerde termal iletkenlik değerlerinde artış olacağı beklenmesine rağmen beklenen oranlardaki artış değerleri elde edilememiştir. Çünkü CNT ilavesi ile numunelerin gözeneklilik değerleri artmıştır. %0 grafit içeren CNT takviyeli numunede termal iletkenlik değeri 1,63 W/m.K'ken, %9,4 grafit içeren CNT takviyeli numunede bu değer 4,85 W/m.K olarak llmüştür.

CNT katkısının yapı içinde iyi dağıtılamaması ve kümeleşmesi numunelerde laminasyonlara ve bu laminasyonlar sebebiyle yapıda termal iletkenliği belirleyen temel faktör, gözeneklilik ve bulk yoğunluk değerleri olmuştur.

Laminasyonu önlemek için; CNT ilavesi uygun reçine vizkositesi ve karıştırma tekniği ile numune hazırlanabilir ve kr sonrası gözenek yapı oluşturan reçine azaltılabilir.

Novalak reçine sadece sıvı fazda değil belli oranlarda toz ve sıvı olarak yapıya dahil edilerek kr sonrası yanma sonucu oluşan gözenek miktarında azalma görülebilir.

SiC tane boyut eşitleri arttırılarak daha sıkı paket yapısı oluşturulabilir.

## 6. KAYNAKLAR

- Ávila AF., Lacerda GSR. (2008). Molecular Mechanics Applied to Single-Walled Carbon Nanotubes. *Materials Research*, **11**: 325-333.
- Balaban, C., (2005). Karbotermal Redüksiyon Yöntemiyle Ön Şekillendirilmiş Silisyum Karbür Üretim Parametrelerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Banerjee S., (2004). Properties of Refractories Answer Technology, Inc., U.S.A, 267-304.
- Başpınar M.S., (2005). Müllit Refrakterlerde Bağlayıcı Fazın Optimizasyonu. Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri, Eskişehir
- Belytschko T., Xiao S., Schatz G. and Ruoff R., (2002). Atomistic Simulation of Nanotube Fracture, *Phys. Rev. B*, **65**: 235-430.
- Bengisu, M. (2003). Seramik Bilimi ve Mühendisliği. Nobel Yayın Dağıtım, Ankara, 42-43.
- Berber S., Kwon Y. K., and Tománek D., (200). *Physical Review Letters*, **4613**: 170-220.
- Bilgiç M., (1998). Magnezya'nın ve Çelik Yapım Refrakterlerinin Geleceğine Kısa Bir Bakış, Kütahya Manyezit İşletmeleri A.Ş.
- Boztaş S.C., (2009). Burdur İli Yeşilova İlçesi Kağılcık Mevkii Kireçtaşlarının Mermer Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri, Adana.
- Ceylantekin R., Aksel, C., (2006). Zirkon İlavesiyle Model MgO-Spinel Kompozit Refrakterlerin Mekanik Özelliklerinin İyileştirilmesi ve Mikro yapısal Karakterizasyonu. 4. Uluslararası Katılımlı Seramik Kongresi, Sakarya
- Ceylantekin R., (2009). ZrSiO<sub>4</sub> ve ZrO<sub>2</sub> İlvelerinin MgO-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Refrakterlerin Mekanik, Isıl Şok ve Korozyon Davranışlarına Etkileri. Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen bilimleri, Eskişehir
- Chang, L. L. Y., (2002). Industrial Mineralogy Materials, Processes and Uses. Prentice Hall Inc., 129-142.
- Dombaycı, A., (2007). Alümina-Spinel-Zirkonya ile Çimentosuz Kendi Kendine Akabilen Dökülebilir Refrakter Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.



- Emrulloğlu, B., Gül, E. ve Emrulloğlu, F., (2005). Kullanılmış SiC Kasetlerden Dökülebilir Refrakter Üretimi. 1.Endüstriyel Fırınlar ve Refrakter Sempozyum Kitabı, Sakarya, 158-159.
- Erdoğan N., Yıldız R., (1995). Magnezit ve Bazik Refrakter Malzeme Teknolojisi. Lale Ofset, Kütahya, 110-153.
- Ergün, N., (2006). Borkarbür-Silisyumkarbür Kompozitlerinin Reaktif Sıcak Presleme ile Üretilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- F. Lamouroux, X. Bourrat, R. Naslain., (1995) *Materials Engineering*, **33**: 482-525.
- F. Smeacetto, M. Salvo, M. Ferraris., (2002) *Materials Engineering*, **40**: 523-583.
- G.F. D'Aleio, J.A. Parker., (1971). Ablative Plastics, Marcel Dekker, New York, 1-39.
- Galesi, D., Alves W. and Mendes, E., (2009). Blast Furnace Trough and Runners: Techniques for Minimizing The Working Lining Oxidation Process. *Alafar Bildiri Kitabı*, Salvador, 108-120.
- Gau G., Cagin T. and Goddard III, W., (1998). Energetics, Structure, Mechanical and Vibrational Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nanotechnology*, **9**: 184-191.
- Geçkinli, E., (1997). İleri Teknoloji Malzemeleri. İ.T.Ü. Kimya Metalurji Fak. Metalurji Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- Gerald Routschka (1997). Pocket manual refractory materials. Oldenbourg Group Company, 2. Edition, Oldenbourg, Germany, 78-100.
- Glaucio Carley, Viviany Geraldo, Sergio de Oliveira, Antonio Ferreira Avila., (2013). Nano-Engineered Composites: Interlayer Carbon Nanotubes Effect. *Materials Engineering*, **3**: 22-72.
- Gürel B., Altun A., (2009). Yüksek Alümina Esaslı Kendiliğinden Akıcı Dökülebilir Refrakterlerin Yüksek Fırın ve Bazik Oksijen Konverter Cürüflarıyla Korozyon Davranışları. *Bilim Teknoloji*, 106-113.
- Gürü, M., (2001). Uçucu Kül ve Pirinadan Plastik Kompozit Malzeme Üretimi. *Politeknik Dergisi*, **4**: 35-38.
- Haldar M.K., Tripathi, H.S., Ghosh, S.K., (2004). Effect of Compositional Variation on The Synthesis of Magnesite-Chrome Composite Refractory. *Ceramics International*, 911-915.

- Han B., Li Y., Guo C., Li N., Chen F., (2007). Sintering of MgO-Based Refractories with Added WO<sub>3</sub>. *Ceramics International*, 1563-1567.
- Han, Z. Fina A., (2011). Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes and Their Polymer Nanocomposites, **36**: 914–944.
- Harris, Peter J. F., (1999). Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-First Century. Cambridge, USA.
- Hernandez E., Goze C., Bernier P., Rubio A., (1998). Elastic Properties of C and BxCyNz Composite Nanotubes. *Physical*, **80**: 4502-4505.
- Hone, J. Batlogg, B. Benes, Z. Johnson, A.T. Fischer, J.E., (2000). Quantized Phonon Spectrum of Single Wall Carbon Nanotubes. *Science*, 1730– 1733.
- Ida, M. and Taritani, Y., (2003). Effect of Nickel Oxide Addition on Oxidization Behavior of Silikon Carbide in Blast Furnace Trough Castable. *Unitecr Bildiri Kitabi*, Osoka, Japan, 365-368.
- Iijima S., Brabec C., Maiti A. and Bernholc J., (1996). Structural Flexibility of Carbon Nanotubes. *J. Chem, Phys*, **104**: 2089-2092.
- J.D. Buckley, Am. Ceram. Soc. Bull., (1988) **67**: 340-364.
- J.R. Srife, J.E. Sheehan, Am. Ceram. Soc. Bull., (1988) **67**: 287-369.
- Jin Y. and Yuan F.G., (2003). Simulation of elastic Properties of Single-Walled Carbon Nanotube. *Composite Science and Technology*, **63**: 1507-1515.
- Kenan, W. M., (1993). Graphite in Refractories Past, Present and Future. *Industrial Minerals*, 73-75.
- Krishnan A, Dujardin E, Ebbesen TW, Yianilos PN, Treacy MMJ., (1998). Young's Modulus of Single-Walled Nanotubes. *Physical Review*, 15-90.
- Lee, E. and Rainforth, W., (1994). Ceramic Microstructures and Property Control By Processing. Chapman & Hall, London, England, 255-380.
- Lee, Y.J., H.J., (2004). Ablation Characteristics of Carbon Fiber Rainforced Carbon Composites in The Priense of Silicon Carbide coating. *Surface and Coatings Technology*, 180-181.
- Li C., Chou T.W., (2003). *Int. J. Solids Struct*, **40**: 2284-2487.
- M. S. Dresselhaus, G Dresselhaus and P C Eklund., (1996). Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. New York, USA.
- M.B. Khan., (1996). *Polym.-Plast. Technologic Engineering*, **35**: 162-187.

- McNaughton, A., (2007). Hight Temperature Compression Testing of Monolithic Silicon Carbide. Yüksek lisans tezi, Maine University Graduate School, Orondo, USA.
- Othman A.G.M., Khalil N.M., (2005). Sintering of Magnesia Refractories Through The Formation of Periclase-Forsterite-Spinel Phases. *Ceramics International*, , 1117-1121.
- Ottenbourgs, B., Adriaensens P., Carleer, R., Vanderzande, D. and Gelan, J., (1998). Quantitative carbon-13 Solid-state n.m.r. and FT-Raman Spectroscopy in Novolac Resins. *Polymer*, **39**: 5293- 5300.
- Öğünç, H., (2006). Sıcak Presleme ile Sinterlenmiş  $\alpha$ -SiC Matriksli B<sub>4</sub>C Kompozitlerin Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Öztürk, M., (2007). SiC İlaveli Alümina Seramik Kompozitler. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- 1- <http://www.belgeler.com/blg/16w5/sic-ilaveli-aluminaseramik-kompozitler-sic-added-alumina-ceramic-composites>. 05.05.2015
- Pişkin, E., (2003). Polimer–II Mühendislik Polimerleri. Pagev Yayınları, 2. Baskı, İstanbul.
- R. Mevrel, C. Duret, R. Pichoir., (1986). *Mater. Sci. Technol.*, **2**: 185-201.
- R.D. Patton, C.U. Pittman, L. Wang, J.R. Hill, A. Day., (2002). *Comp: Part A* **33**: 210-243.
- Saavedra Flores E.I., S. Adhikari, M.I. Friswell , F. Scarpa., (2011). Hyperelastic Finite Element Model for Single Wall Carbon Nanotubes in Tensio., *Computational Materials Science*, **50**: 1083–1087.
- Sağlam M., (2006). Bazik Oksijen Fırınlarında Refrakter Astar Ömrünün Arttırılması. Yüksek Lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul
- Sesver, A., Özdemir, B. ve Sarıoğlu, N.Ç., (2007). MgO Tuğlalarda Grafit Tane Dağılımının Oksidasyon Direncine Etkisi. 2.Endüstriyel Fırınlar ve Refrakter Sempozyum Kitabı, *Ref. tek.*, Sakarya, 31-35.
- Şahin, M., (2006). Antep Fıstığı Kabuklarından Polimer Kompozit Malzeme Üretimi ve Özelliklerinin Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- Takamiya Y., (1998). *Refractories Handbook*. English Edition, Japan

- Tihic, A., (2004). Flexibilization of Phenolic Resin. MSc Thesis, The Technical University of Denmark, Denmark.
- Treacy M.M.J., Ebbesen T.W. and Gibson J.M., (1996). Exceptionally High Young's Modulus Observed for Individual Carbon Nanotubes, *Nature*, **381**: 678-680.
- Wang E.W., Sheehan P.E. and Lieber C.M., (1997). Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes and Carbon Nanotubes, *Science*, **277**: 1971-1973.
- Yıldırım S., Yılmaz S., (2006). MgO Katkılı Alümina-Spinel Refrakter Betonların Fiziksel, Mekanik ve Abrasiv Aşınma Özelliklerinin İncelenmesi. 6. Uluslar Arası Katılımlı Seramik Kongresi, Sakarya, Türkiye
- Yılmaz, E., (2007). Grafit Katkılı Yüksek Alüminalı Dökülebilir Refrakterlerin Mekanik ve Kimyasal Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Yu M., Lourie O., Dyer MJ., Moloni K., Kelly TF., Ruoff RS., (2000). Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load. *Science*, **287**: 637-40.
- Zhang, X., Looney, M.G. and Solomon, D.H., (1997). The Chemistry of Novolac Resins: <sup>13</sup>C and <sup>15</sup>N n.m.r, Studies of Curing With Hexamethylenetetramine. *Polymer*, **23**: 5835-5848.
- Zhou, X. and Sankaranarayanan, K., (2004). Influence of Calcium Aluminate Cement on Rheological Behavior of Bauxite-Based Low-Cement Pumpable Castable. *Refractory Applications And News*, **9**: 18-19.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Okan ÇOBAN  
Doğum Yeri ve Tarihi : Aydın - 1983  
Yabancı Dili : İngilizce  
İletişim (Telefon/e-posta) :0532 612 6660/ okancoban09@gmail.com

### Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise :Aydın Anadolu Teknik Lisesi (1995-2000)  
Lisans :Gazi Üniversitesi (2004-2009)  
Yüksek Lisans :Afyon Kocatepe Üniversitesi (2013-2016)