

2004-446



**TÜRKİYE BİLİMSEL VE
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU**

**THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY**

**SERAMİK MATRİKS KOMPOZİTLERİN DÜŞÜK
SICAKLIKLARDA POLİMER PİROLİZ YÖNTEMİ
İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

53663

PROJE NO:MİSAG-215

1-3-20

**Makina, Kimyasal Teknolojiler,
Malzeme ve İmalat Sistemleri
Araştırma Grubu**

Mechanical Eng., Chemical Tech., Material Science and
Manufacturing Systems Research Grant Committee

**SERAMİK MATRİKS KOMPOZİTLERİN DÜŞÜK
SICAKLIKLARDA POLİMER PİROLİZ YÖNTEMİ
İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

53663

PROJE NO:MİSAG-215

DOÇ.DR. METİN TANOĞLU (İYTE)
ARŞ. GÖR. H. DENİZ AKKAŞ (İYTE)
PROF.DR. M. LÜTFİ ÖVEÇOĞLU (İTÜ)

1.3.2002

1.6.2004

İzmir Yüksek
Teknoloji. Enst.
Müh. Fak. Malzeme

İzmir
1-68

80

EYLÜL 2004
İZMİR

ÖNSÖZ

Bir ileri teknoloji malzemesi olan seramik ve seramik matriks kompozitlerin pek çok alanda uygulama potansiyeli vardır. Geleneksel seramik proses süreçlerine alternatif olarak, seramik malzemelerin polimerlerin özel bir grubu olan önseramik polimerlerin pirolitik dönüşümleri kullanılarak proses edilebilmesi teknolojik potansiyele sahiptir. Bu araştırma projesi kapsamında, aktif ve inert dolgu ilaveli seramik matriks kompozitler polisiloksanların pirolitik dönüşüm ürünü olarak geliştirilmiştir. Bu proje, MİSAG-215 proje no ile TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

ŞEKİL LİSTESİ	1
TABLO LİSTESİ	5
ÖZ.....	6
ABSTRACT	7
Bölüm 1 GİRİŞ.....	8
1.1 Konu	8
1.2 Amaç	8
1.3 Kapsam, İncelenen Parametreler ve İzlenen Yöntemler	9
1.4 Çalışmanın Literatürdeki Yeri.....	9
Bölüm 2 GELİŞME.....	12
2.1 LİTERATÜR ÖZETİ	12
2.1.1 Seramikler, Özellikleri ve Uygulamaları	12
2.1.2 Seramik Üretim Teknikleri.....	16
2.1.2.1 Geleneksel Seramik Üretim Yöntemleri	16
2.1.2.1.1 Cam Üretim Prosesi	17
2.1.2.1.2 Partikül Şekillendirme Prosesleri.....	18
2.1.2.1.2.1 Toz Presleme (Kuru Presleme)	18
2.1.2.1.2.2 Hidroplastik Şekillendirme	18
2.1.2.1.2.3 Slip Döküm	19
2.1.2.2 İleri Seramik Proses Teknikleri.....	19
2.1.2.2.1 Sol-Gel Prosesi.....	20
2.1.2.2.2 Polimer Piroliz Prosesi	22
2.1.2.2.2.1 Önseramik Polimer Precursorlar	25
2.1.2.2.2.2 Polisiloksan Precursorların Piroliz Kimyası	26
2.1.2.2.2.3 Aktif Dolgu Kontrollü Polimer Piroliz Prosesi	30
2.2 DENEYSEL PROSEDÜR	33
2.2.1 Malzemeler.....	33
2.2.2 Dolgu İçermeyen Silikon Oksikarbür Seramiklerin Üretilmesi	34
2.2.3 Kompozit Parçaların Üretimi	35

2.2.4 Polisiloksanların Isıl Dönüşümlerinin Gözlenmesi ve Seramiklerin	
Karakterizasyonları	36
2.2.4.1 X-Işınları Kırınımı Yöntemi (XRD)	36
2.2.4.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	36
2.2.4.3 Kızılötesi Spektroskopisi Tekniği (FTIR).....	36
2.2.4.4 Termal Analizler (TGA-DTA).....	37
2.2.4.5 Optik Mikroskop	37
2.2.4.6 Kütle Kayıpları ve Yoğunlukların Belirlenmesi	37
2.2.4.7 Vickers Sertlik Ölçümleri.....	37
2.3 DENEYSEL SONUÇLAR.....	38
2.3.1 Polisiloksanın Isıl Dönüşümü.....	38
2.3.2 Si-O-C İçeren Seramik Matriks Kompozitlerin (SMK) Mikroyapısal	
Özellikleri.....	42
2.3.3 Isıl Dönüşümler, Seramik Verim ve Kütle Kayıpları.....	51
2.3.4 SiOC Esaslı Kompozitlerin Mekanik Özellikleri.....	61
Bölüm 3 SONUÇ	64
3.1 Sonuçlar.....	64
3.2 Uygulamaya/Bilime Katkıları	65
3.3 İleriye Dönük Öneriler	66
REFERANSLAR	69

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Seramik üretim tekniklerinin sınıflandırılma şeması	16
Şekil 2.2	Cam üretim teknikleri (a) Presleme, (b) Üfleme	17
Şekil 2.3	Toz Presleme (a) Tek eksenli, (b) İzotaktik	18
Şekil 2.4	Slip Döküm Prosesi	19
Şekil 2.5	Sol-Gel prosesi ile cam yapının oluşum adımları	21
Şekil 2.6	Sol-Gel teknolojileri ve ürünleri	21
Şekil 2.7	Silikon oksikarbür ve oksinitrür camların polisiloksan precursorlardan sentezlenmesi	22
Şekil 2.8	SiOC seramik mikro dişli (a) metal kalıp, (b) kalıptan çıkarılmış polimerik SiOC dişli örneğinin piroliz sonrası, (c) SiOC dişlisinin yüksek büyütmedeki görüntüsü.....	24
Şekil 2.9	Çizgisel yapıdaki polisiloksanların depolimerizasyon reaksiyonları (a) Si-OSi/Si- OSi bağlarının yeniden dağılımı veya (b) Terminal silanollerin nükleofilik saldırısı.....	27
Şekil 2.10	Çapraz bağlı polisiloksan kaplamaların ısıl bozunma ürünlerine örnekler (a) Me_2SiO (D) ve SiO_2 (Q) birimleri veya (b) $MeSiO_{1.5}$ (T) birimleri.....	27
Şekil 2.11	Silanolleri içeren kondenzasyon reaksiyonları.....	28
Şekil 2.12	Si-C yada Si-H bağlarının Si-O-Si bağları ile yer değiştirmesini içeren yeniden dağılımlar: (a) Silsesquioxane birimlerinin şematik temsili; (b) SiH_4 ün $HSiO_{1.5}$ gelinden Si-H/Si-O yeniden dağılımı ile oluşumu; (c) $Me_3SiOSiMe_3$ 'ün $MeSiO_{1.5}$ gelinden Si-Me/Si-O yeniden dağılımı ile oluşumu	29
Şekil 2.13	Mineralizasyon basamakları: (a) gazların oluşumu ve $\equiv Si\cdot$ and $\equiv C\cdot$ serbest radikallerinin meydana gelmesi; (b) CSi_4 tetrahedranın oluşumu (methylated precursor).....	29
Şekil 2.14	Silika (a) ve SiO_xC_y camlarının (b, c) karbotermal indirgeme reaksiyonları	30
Şekil 2.15	Aktif/inert dolgu ilavesinin seramik yapılardaki etkileri	31
Şekil 2.16	PPS ve PMS önseramik polimerlerinden SiOC esaslı seramik ve seramik matris kompozit (SMK)'lerin üretim aşamaları	34

Şekil 2.17	Tipik piroliz işlemi.....	35
Şekil 2.18	Dolgunsuz poli(fenil)siloksanın (PPS) Ar atmosferinde değişik sıcaklıklarda pirolizi ile üretilen numunelere ait XRD paternleri.....	38
Şekil 2.19	Dolgunsuz poli(metil)siloksanın (PMS) Ar atmosferinde değişik sıcaklıklarda pirolizi ile üretilen numunelere ait XRD paternleri.....	39
Şekil 2.20	Dolgunsuz poli(metil)siloksanın (PMS) 220°C'de polimerizasyon ve Ar atmosferinde değişik sıcaklıklarda pirolizi sonucu üretilen numunelere ait FTIR sonuçları.....	40
Şekil 2.21	(a) 900°C, (b) 1200°C, (c) 1400°C, (d) 1500°C'de piroliz edilmiş dolgunsuz PPS numunelerinin kırık yüzeylerine ait SEM mikrografikleri.....	41
Şekil 2.22	(a) 1100°C, (b) 1300°C, (c) 1500°C'de piroliz edilmiş dolgunsuz PMS numunelerinin kırık yüzeylerine ait SEM mikrografikleri.....	42
Şekil 2.23	Ağırlıkça % 70 Ti/PMS sistemine ait sıcak presleme ile polimerize edilmiş green yapıya ait SEM mikrografığı (a) SE görüntüsü (b) BSE görüntüsü.....	43
Şekil 2.24	Ağırlıkça % 70 Ti/PMS sistemine ait SEM mikrografığı (a) piroliz öncesi (b) 1100°C'de Ar atmosferinde pirolizi sonrası.....	43
Şekil 2.25	Ar atmosferinde değişik sıcaklıklarda piroliz edilmiş ağırlıkça % 60 Ti/PPS numunelerinin XRD paternleri	44
Şekil 2.26	Ar atmosferinde değişik sıcaklıklarda piroliz edilmiş ağırlıkça % 60 SiC /PPS numunelerinin XRD paternleri.....	45
Şekil 2.27	Ar atmosferinde değişik sıcaklıklarda piroliz edilmiş ağırlıkça % 80 Ti /PPS numunelerinin XRD paternleri.....	46
Şekil 2.28	N ₂ atmosferinde değişik sıcaklıklarda piroliz edilmiş ağırlıkça % 80 Ti /PPS numunelerinin XRD paternleri.....	46
Şekil 2.29	Ar atmosferinde değişik sıcaklıklarda piroliz edilmiş ağırlıkça % 60 Ti /PMS numunelerinin XRD paternleri.....	47
Şekil 2.30	900°C'de ağırlıkça % 80 Ti/PMS sisteminden hazırlanan SMK' ye ait kırık yüzey SEM mikrografığı; (a) 10000X, (b) 25000X büyütme	48
Şekil 2.31	(a) 1100°C (b) 1300°C (c) 1500°C'de ağırlıkça % 80 Ti/PMS sisteminden hazırlanan SMK' ye ait kırık yüzey SEM mikrografığı.....	49
Şekil 2.32	1100°C'de ağırlıkça % 80 Ti/PPS sisteminden hazırlanan SMK' ye ait SEM-EDX-haritalama görüntüleri	50

Şekil 2.33	Ağırlıkça % 0, 60, 70, 80 Ti eklenmiş PPS numunelerinin kütle kayıp değerlerinin piroliz sıcaklığı ile değişimi.....	51
Şekil 2.34	Ağırlıkça % 0, 60, 70, 80 Ti eklenmiş PMS numunelerinin kütle kayıp değerlerinin piroliz sıcaklığı ile değişimi.....	52
Şekil 2.35	Ağırlıkça % 0, 60, 70, 80 aktif Si ilave edilmiş PPS numunelerinin kütle kayıp değerlerinin piroliz sıcaklığının fonksiyonu olarak değişimi	53
Şekil 2.36	Ağırlıkça % 0, 60, 70, 80 inert SiC eklenmiş PMS numunelerinin kütle kayıp değerlerinin piroliz sıcaklığının fonksiyonu olarak değişimi.....	53
Şekil 2.37	(a) Ağırlıkça % 80 aktif Ti (b) ağırlıkça % 80 inert SiC ilaveli 1300°C'de piroliz edilmiş PPS kırık yüzeylerine ait SEM mikrografikleri	54
Şekil 2.38	Dolgunsuz, ağırlıkça % 80 ve 60 aktif Ti ve % 60 inert Al ₂ O ₃ ilaveli N ₂ atmosferinde piroliz edilmiş PPS polimerinin TGA grafiği.....	55
Şekil 2.39	N ₂ atmosferinde pirolizlenen dolgunsuz ve ağırlıkça % 80 Ti ve Al ₂ O ₃ eklenmiş PPS numunelerinin kütle kayıp değerlerine karşılık piroliz sıcaklığı grafiği.....	56
Şekil 2.40	Ağırlıkça % 60, 70, 80 Ti ilave edilmiş PPS polimerinden üretilen kompozitlerin piroliz sıcaklığına karşı yoğunluk değerleri.....	57
Şekil 2.41	Ağırlıkça % 60 ve 80 Ti ilave edilmiş PMS polimerinden üretilen kompozitlerin piroliz sıcaklığına karşı yoğunluk değerleri.....	57
Şekil 2.42	Ağırlıkça % 80 Ti, Si, SiC, and Al ₂ O ₃ ilave edilmiş PPS numunelerinin piroliz sıcaklığına karşı yoğunluk değerleri.....	59
Şekil 2.43	(a) 900, (b) 1100, (c) 1300, (d) 1500°C'lerdeki piroliz sıcaklıklarında hazırlanan ağırlıkça % 80Ti ilave edilmiş PPS numunelerinin parlatılmış yüzey SEM mikrografikleri.....	60
Şekil 2.44	(a) 900, (b) 1100, (c) 1300, (d) 1500°C'lerdeki piroliz sıcaklıklarında hazırlanan ağırlıkça % 80Ti ilave edilmiş PMS numunelerinin parlatılmış yüzey SEM mikrografikleri.....	60
Şekil 2.45	Dolgunsuz ve Ti ilaveli PPS numunelerinin piroliz sıcaklığına karşı Vickers sertlik değerleri	61
Şekil 2.46	Dolgunsuz ve Ti ilaveli PMS numunelerinin piroliz sıcaklığına karşı Vickers sertlik değerleri	62-

Şekil 3.1	Alumina yüzey üzerine kaplanmış ve 200°C'de polimerize edilmiş polisiloksana ait AFM görüntüsü, (2 mikron x 2 mikron tarama alanı).....	67
Şekil 3.2	MEMS uygulamaları için üretilen SiOC seramik esaslı mikro dişlisinin SEM görüntüsü.....	68

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	Seramik ve metal malzemelerin özelliklerinin karşılaştırılması	13
Tablo 2.2	Gelişmiş seramiklerin özelliklerine örnekler	14
Tablo 2.3	Gelişmiş seramiklerin günümüz ve gelecek uygulamaları.....	15
Tablo 2.4	Temel polimerik precursorlar ve bunlardan üretilen seramikler	25
Tablo 2.5	Değişik tipte precursorların piroliz ürünleri ve verimleri	26
Tablo 2.6	Üretilen seramik kompozitlere ait proses parametreleri	35
Tablo 2.7	Değişik sıcaklıklarda piroliz edilmiş dolgusuz PPS numunelerine ait EDX analiz sonuçları	41
Tablo 2.8	Şekil 3.13'de gösterilen kırık yüzeyin işaretli bölgelerinden SEM- EDX ile elde edilmiş elementel dağılım	48
Tablo 2.9	Şekil 3.14'de görülen numunelere ait yüzeyde belirtilen bölgelerdeki elementel dağılımlar	49
Tablo 2.10	Bazı metal ve seramiklerin yoğunluk değerleri.....	58
Tablo 2.11	Bazı seramik yapıların Vickers sertlik değerleri.....	63

ÖZ

Seramik matriks kompozit (SMK) ler önseramik polimerlerin pirolitik dönüşümü kullanılarak geliştirilmiştir. İlk olarak, fenil (PPS) ve metil (PMS) ihtiva eden polisiloksanlar, ısıl dönüşümleri ve faz oluşumlarının incelenmesi için dolgu malzemesi ilave edilmeden, değişik piroliz sıcaklıklarında (900-1500°C) ve argon atmosferinde piroliz prosesine tabi tutulmuştur. Bunun sonucunda, 1300°C'ye kadar inert atmosferde gerçekleşen piroliz ile polimerlerin amorf silikon oksikarbür (SiO_xC_y) seramiklerine dönüştüğü gözlenmiştir. Daha yüksek sıcaklıklardaki dönüşümler β -SiC kristallerinin oluşumuna sebep olmuştur.

SMK'lar, ağırlıkça % 60-80 oranında değişen aktif ve inert dolgular ilave edilerek 15 MPa basınç altında sıcak preslemeyle polimerize edilmiş, inert argon ve reaktif azot atmosferinde 900-1500°C arasındaki sıcaklıklarda piroliz ile üretilmiştir. Dolgu tipi ve oranının, piroliz sıcaklığı ve atmosferin faz oluşumlarına etkileri XRD, SEM-EDX ve TGA yöntemleriyle incelenmiştir. Sonuçlar, Ti gibi aktif bir dolgu maddesinin kullanılması durumunda aktif dolgunun polimerin bozunma ürünleri ile reaksiyonu sonucu amorf matriks içerisinde TiC, TiSi, ve TiO v.b. kristallerin oluştuğunu göstermiştir. Bunun yanında, inert SiC ilaveli kompozitlerde herhangi yeni faz oluşumu gözlenmemiştir. Aktif dolgu kontrollü polimer piroliz (AFCOP) tekniğinin etkilerini incelemek için SMK'ların kütle kaybı ve yoğunluk artışı değerleri ölçülmüştür. Seramik yapılara aktif dolgu ilave edilmesi durumunda, polimer oranının düşmesi ve dolgu malzemesi ile polimer arasındaki reaksiyonların sonucu olarak kütle değişimleri belirgin şekilde etkilenmiştir. Dolgusuz PPS ve PMS numunelerinde 1500°C'de piroliz işlemi sonucu ölçülen % 27 ve 17 'lik kütle kaybının, kompozit sistemlerinde % 2 seviyelerine kadar düştüğü görülmüştür. Vickers Sertlik testleri ile yapılan mekanik özellik karakterizasyonları SiOC esaslı seramiklerin maksimum sertlik değerlerine (dolgusuz PPS için 8.88 GPa, dolgusuz PMS için 10.67 GPa) çatlaksız ve en az gözenek içeren numunelerin üretildiği optimum sıcaklık olan 1100°C'de ulaşıldığını göstermiştir. Ti ilaveli kompozit sistemlerde ise sertlik değerleri 14 GPa kadar çıkmıştır.

Anahtar kelimeler: Seramik matriks kompozit, polimer piroliz, aktif dolgu, SiOC esaslı cam, malzeme karakterizasyon.

ABSTRACT

Ceramic matrix composites (CMCs) from pyrolytic conversion of preceramic polymers has been developed within this study. Initially, phenyl (PPS) and methyl (PMS) containing polysiloxanes were pyrolyzed at elevated temperatures (900-1500°C) without filler addition under argon atmosphere to investigate the thermal conversions and phase formations in the polymer matrix. It was found that pyrolysis of the polymers under inert atmosphere up to 1300°C lead to amorphous silicon oxycarbide (SiO_xC_y) ceramics. Conversions at higher temperatures caused the transformation into the crystalline β -SiC phases.

CMCs were fabricated with the addition of 60-80 wt% active and inert fillers by hot pressing under 15 MPa pressure and pyrolysis at elevated temperatures between 900-1500°C under inert argon and reactive nitrogen atmosphere. Effects of the filler type and ratio, pyrolysis temperature and atmosphere on the phase formations were investigated by using XRD, SEM-EDX and TGA techniques. The results showed that with the incorporation of active Ti fillers, formation of TiC, TiSi, and TiO within the amorphous matrix occurred due to the reactions between the Ti and the polymer decomposition products. However, no new phase development was observed in the case of inert SiC particulate addition. Mass loss and densification values of the CMCs were measured to investigate the effect of active filler controlled polymer pyrolysis process (AFCOP). Weight changes were considerably affected in the case of addition of the fillers into the ceramic structure due to the reduction of the polymer ratio in the composite systems and the reactions between polymer and filler particles. As an example, weight loss of 27 and 17% was measured for PPS and PMS samples without filler addition after pyrolysis at 1500°C, respectively. On the other hand, for the composite systems the weight loss values were reduced up to 2 %. Mechanical property characterization of the samples by Vickers indentation tests results showed that SiOC based materials have the maximum hardness values (8.88 GPa for neat PPS, 10.67 GPa for neat PMS) at 1100°C, which is the optimum temperature for crack free samples with the least amount of porosity. Also, the composite system with Ti addition exhibited the hardness values up to 14 GPa.

Keywords: Ceramic matrix composites, polymer pyrolysis, active filler, SiOC based glass, materials characterization.

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Konu

Bu proje ile, aktif ve inert partikül dolgulu seramik matriks kompozit (SMK) yapıların düşük sıcaklıklarda, polimerik malzemelerin üretim teknolojilerinden faydalanılarak kompleks şekillerin üretilebileceği proses yöntemleri geliştirilmiştir. Uygulanan Polimer Piroliz yöntemi sayesinde, sıcak presleme ve toz prosesi gibi yüksek sıcaklık ve yüksek maliyet gerektiren geleneksel seramik şekillendirme teknikleri yerine, düşük sıcaklık ve düşük maliyette seramik matrix yapının prosesi gerçekleştirilebilecektir. Benzer biçimde, proses kolaylığı, kompleks şekillerin üretilebilirliği ve düşük maliyet gibi avantajlar sunan ve bir polimerik malzeme prosesi teknolojisi olan Pres Kalıplama yöntemi, ön seramik (green body) konsolidasyonu amacı için uygulanabilmektedir. Kontrol edilebilir mikroyapı özelliklerinde üretilebilen seramik matriks kompozitlerdeki mikroyapının malzemenin fiziksel ve mekanik özelliklerine olan etkisi araştırılmıştır.

1.2 Amaç

Bu projenin amacı, bir ileri teknoloji malzemesi olan seramik matrix kompozit yapıların düşük sıcaklıklarda, düşük maliyette, kompleks şekillerin üretilebileceği ve polimer üretim teknolojilerinin avantajlarından faydalanılarak elde edileceği proses tekniklerini geliştirmektir. Seramik kompozitlerin, inert (SiC , Al_2O_3) ve aktif (Ti, Si) dolguların ilave edildiği ve polimer precursorlar olan poli(fenil)siloksan ve poli(metil)siloksanın pirolitik dönüşümü ile geliştirilmesi amaçlanmıştır. Kompozitlerin üretiminin yanında her iki polimerin pirolitik dönüşümünü takip etmek de projenin bir amacıdır. Kontrol edilebilir bir mikroyapı ile üretilecek bu malzemelerde proses-mikroyapı-özellik ilişkisini ortaya çıkarabilmek için çeşitli karakterizasyon çalışmaları amaçlanmıştır. Bu kapsamda, seramik mikroyapısında yer alacak inert ve aktif dolgu malzemelerinin ve proses ve piroliz koşullarının CMC mikroyapı ile fiziksel ve mekanik özelliklere olan etkileri araştırılması amaçtır.

1.3 Kapsam, İncelenen Parametreler ve İzlenen Yöntemler

Proje kapsamında, poli(fenil)siloksan ve poli(metil)siloksan dolgu ilavesi olmaksızın 900-1500°C arasındaki sıcaklıklarda argon atmosferinde piroliz işlemine tabi tutulmuş ve numunelerin faz oluşumları ve termal dönüşümleri X-ışınları kırınımı ve kızılötesi spektroskopisi (FTIR) teknikleri ile gözlemlenmiştir. Polimerizasyon prosesi ile siloksan monomerleri reaksiyona girerek rigid bir polimeri ve piroliz prosesi ile bu polimer, serbest karbon ihtiva eden, amorf silikon oksikarbür (SiC_xO_y) seramik yapıya dönüşmektedir. Dolgusuz numunelerin mikroyapısal özellikleri EDX analizörü bağlı taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak araştırılmıştır. Dolgusuz numunelerin ağırlık değişimleri numunelerin piroliz öncesi ve sonrası kütleleri ölçülerek takip edilmiştir. SiC_xO_y matriksli SMK kompozitler, ağırlıkça %60-80 arasında aktif ve inert dolguların ilavesiyle, 15 MPa basınç altında polimerize edilerek, inert argon veya reaktif nitrojen atmosferi altında 900-1500°C arasındaki üst sıcaklıklarda piroliz ile üretilmiştir. Seramik yoğunluğunu daha da artırabilmek amacı ile, piroliz sırasında açığa çıkan uçucu gazlar ve karbon yapıları ile reaksiyona girebilecek, reaktif titanyum v.b. partiküller dolgu malzemeleri olarak denenmiştir. Dolgu tipinin ve oranının, piroliz sıcaklığının ve atmosferinin faz oluşumlarına etkileri incelenmiştir. SEM-EDX analizleri faz oluşumlarının takibi için kullanılmıştır. SMK'lerin kütle kayıpları ve yoğunlukları aktif dolgu kontrollü piroliz (AFCOP)'in etkisini incelemek için ölçülmüştür. Kütle değişimlerini ölçmek için ayrıca termal gravimetrik analiz (TGA) tekniği kullanılmış, dolgusuz ve dolgu ilaveli numunelerin mekanik özellik karakterizasyonları Vickers sertlik ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir.

1.4 Çalışmanın Literatürdeki Yeri

Seramik malzemeler, ileri teknolojik malzemeler veya mühendislik malzemeleri olarak değerlendirilmelerini gerektirecek birçok üstün özellikler göstermektedir. Bunlardan en önemlileri; yüksek sıcaklıklarda mukavemetlerini koruyabilmeleri, metallerle kıyaslandığında daha düşük bir yoğunluk, yüksek modulus ve sertlik değeri, ve mükemmel elektrik yalıtım özelliklerine sahip olmalarıdır. En önemli dezavantajları; düşük tokluk, darbe dayanımı ve çatlak ilerlemesine gösterdikleri direnç ile birlikte üretimlerinin ve kompleks şekillerin elde edilmesinin zorluğudur. Aynı zamanda, seramikler termal ve mekanik şok etkilere duyarlıdırlar. Seramik yapıya, mukavemetlendirici özellikte partikül, kısa veya sürekli fiber

formunda ikinci bir fazın ilavesi, seramik malzemenin orijinal özelliklerini kötü yönde değiştirmeksizin kırılma tokluğunu artırabilmektedir [1-5]. Bu yolla elde edilebilecek seramik matris kompozit (SMK)'lerin, birçok biyomedikal, otomotive, havacılık, elektronik ve savunma sanayi uygulamaları örnek verilebilir. Bunlara, seramik gaz türbin ve türbin kanatları, otomotiv motor valfleri, missile radomeleri ve elektrik motoru aşınma indikatörleri örnektir. SMK üretimi için geleneksel olarak kullanılan sıcak presleme ve toz prosesi gibi yöntemler, yüksek sıcaklık, yüksek maliyet gerektirmesinin yanında kompleks şekil ve near-net-shape parça üretimi için uygun değildir. Sıcak presleme sıcaklıkları genelde 1000°C'in oldukça üzerindedir. Bu yüksek proses sıcaklıkları, mukavemetlendirici bileşenlerin zarar görmesi ve fonksiyonunu yitirmesine yol açabilmektedir. Geleneksel yöntemlerin bu dezavantajlarından uzaklaşabilmek amacı ile, son yıllarda, piroliz prosesine tabi tutulduğunda seramik yapılara dönüşebilen önseramik polimerler sentezlenmiştir [6-13]. Bu polimerlerin zincir yapıları, Si, C, N, O veya B atomları içerebilen ve yüksek sıcaklıklarda birtakım kimyasal ve fiziksel değişimler gösterebilecek bir moleküler yapıya sahiptirler. Bu değişimler, polimerin kimyasal bağlarında cleavage oluşması, bunu takiben volatile (uçucu) moleküllerin gelişimi ve geride bir seramik ürünün (ceramic residue) toplanmasıdır. Preseramik polimerin seramik malzemeye dönüşüm oranı seramik ürün ve poroziteyi belirleyecektir. Poly(silanes), -(carbosilanes), -(silazanes) ve -(siloxanes) ticari olarak bulunabilmeleri ve yüksek seramik verimlerinden dolayı en çok üzerinde çalışılan önseramik polimer precursor malzemeleri olmuştur. Bu polimerlerden SiC, Si₃N₄, B₄C gibi teknik seramiklerin yanında SiOC, SiON gibi camların prosesi gerçekleştirilebilmiştir. Silikon atomlarının rasgele karbon ve oksijen atomlarına bağlı olduğu yapıya sahip silikon oksikarbür (SiOC) camlar bazı spesifik polimer precursorların pirolitik dönüşümü ile üretilebilen malzemelerdir. Silikanın iki değerlikli oksijen atomlarının bir kısmının dört değerlikli karbon atomlarıyla yer değiştirmesi termomekanik özelliklerinde bir gelişmeye yol açmıştır [30-33]. Silika camındaki oksijenin karbon ile yer değiştirme reaksiyonu, yüksek proses sıcaklıklarından (1600-1800°C) dolayı geleneksel cam eritme teknikleriyle fizibil değildir. Bununla birlikte bu malzemeler polimerlerin pirolizi yoluyla elde edilebilmiştir (HARSHE, 2004). Organik maddelerin gaz fazında uzaklaşmasıyla oluşan doğal yoğunluk artışı nedeniyle gözenek ve çatlakların oluşmasıyla sonuçlanan kritik büzölmeler söz konusu olabilmektedir. Bu etkiyi kompanse etmek ve çatlak oluşumunu ve büzölmeyi kontrol etmek için göreceli olarak yeni bir konsept olan aktif dolgu kontrollü polimer piroliz yöntemi (AFCOP) geliştirilmiştir [34-36]. Bu yöntem son günlerde diğer pek çok araştırmanın konusu olmuştur [32, 37-40]. Bu yöntem

göre polimerdeki büzülme azaltmak ve çatlaksız bulk seramiklerin üretimini sağlamak için polimer yapı aktif ve inert partiküller ile kısmen doldurulur. Aktif dolguların ilavesi ile, tipik olarak başlangıç ön ürünler ile kıyaslandığında, seramik ürününün hacim artışı ile sonuçlanan, polimer ve partiküller arasında reaksiyonlar söz konusudur. Bu artış densifikasyon esnasında kompanse etki yapar ve boyutsal olarak daha kararlı çatlaksız ürünlerin eldesini sağlar. Uygun aktif dolgular bir takım metal elementler ve bileşiklerdir. Al, B, Si, Ti, CrSi₂, MoSi₂ benzeri aktif elementler ve bileşikler karbür, nitrür veya oksit reaksiyon ürünleri açığa çıkardığı literatürde yer almıştır.

Önseramik polimerlerin kullanımı ve polimer piroliz yöntemi sayesinde SMK malzemelerin düşük sıcaklıkta (800 – 1400 °C) eldesi mümkündür [23-29]. Literatürde bu tür polimerler üzerine çok sayıda çalışma [13-26] olmasına rağmen, bu çalışmaların çoğunluğu bu polimerlerin sentezlenme kimyası üzerinde odaklanmıştır. Bu malzemelerin proses edilebilme özelliklerinin araştırılması ve SMK yapıların üretiminde değerlendirilmesi yönünde çalışmalar oldukça sınırlı kalmıştır. Pres Kalıplama gibi geleneksel polimer matris kompozit proses metodlarının near-net-shape-SMK üretimi için değerlendirilmesi büyük bir potansiyele sahiptir.

BÖLÜM 2

Tablo 2.1. Seramik ve metal materyallerin fiziksel özellikleri (70).

Seri	Seramikler					Kaplama Malzemeleri	
	Alumina	Bezilye	Karbür	Zirkonyum	Orta	Alüminyum	Niob
1	150	200	300	130	200	210	210
2	150	200	300	130	200	210	210
3	150	200	300	130	200	210	210
4	150	200	300	130	200	210	210
5	150	200	300	130	200	210	210
6	150	200	300	130	200	210	210
7	150	200	300	130	200	210	210
8	150	200	300	130	200	210	210
9	150	200	300	130	200	210	210
10	150	200	300	130	200	210	210
11	150	200	300	130	200	210	210
12	150	200	300	130	200	210	210
13	150	200	300	130	200	210	210
14	150	200	300	130	200	210	210
15	150	200	300	130	200	210	210
16	150	200	300	130	200	210	210
17	150	200	300	130	200	210	210
18	150	200	300	130	200	210	210
19	150	200	300	130	200	210	210
20	150	200	300	130	200	210	210
21	150	200	300	130	200	210	210
22	150	200	300	130	200	210	210
23	150	200	300	130	200	210	210
24	150	200	300	130	200	210	210
25	150	200	300	130	200	210	210
26	150	200	300	130	200	210	210
27	150	200	300	130	200	210	210
28	150	200	300	130	200	210	210
29	150	200	300	130	200	210	210
30	150	200	300	130	200	210	210
31	150	200	300	130	200	210	210
32	150	200	300	130	200	210	210
33	150	200	300	130	200	210	210
34	150	200	300	130	200	210	210
35	150	200	300	130	200	210	210
36	150	200	300	130	200	210	210
37	150	200	300	130	200	210	210
38	150	200	300	130	200	210	210
39	150	200	300	130	200	210	210
40	150	200	300	130	200	210	210
41	150	200	300	130	200	210	210
42	150	200	300	130	200	210	210
43	150	200	300	130	200	210	210
44	150	200	300	130	200	210	210
45	150	200	300	130	200	210	210
46	150	200	300	130	200	210	210
47	150	200	300	130	200	210	210
48	150	200	300	130	200	210	210
49	150	200	300	130	200	210	210
50	150	200	300	130	200	210	210

2.1 LİTERATÜR ÖZETİ

2.1.1 Seramikler, Özellikleri ve Uygulama Alanları

Seramik malzemeler, genellikle yüksek sıcaklık prosesleri ile üretilebilen, pek çoğunda atomlar arası bağların ya tamamen yada baskın olarak özelliklerle iyonik olduğu, bunun yanında bir miktar kovalent özelliğinin taşıdığı metalik ve metalik olmayan elementler arasındaki bileşiklerdir. Geçmişte bu türdeki en önemli malzemeler geleneksel seramikler diye adlandırılmıştır. Geleneksel seramiklerin ana maddesi genelde kil olmakla birlikte ve bu grupta yer alan ürünler; porselen, tuğla, kiremit, bir kısım camlar ve yüksek ısı seramikleridir. Bunlara drenaj sistemleri için borular, çatı kaplama malzemesi, sıhhi malzeme, cam, metalürji için fırın astarı olarak iş gören ateşe dayanıklı (yüksek ısı) refraktör malzemeleri ilave edilebilir. Son yıllarda seramik malzemeler yeni tipleri; teknik (ileri, gelişmiş) seramikleri de içine daha geniş bir anlam kazanmıştır (WILLIAM, 1991).

İleri seramikler, yüksek rafine malzemelerden yararlanılarak üretilen, çoğunlukla yeni şekil verme teknikleri ve özel pişirme işlemleri kullanılan ve sıklıkla kapsamlı son işleme gerektiren malzemelerdir. Bu "yeni" veya "gelişmiş" seramikler, mühendislik malzemeleri olarak değerlendirildiğinde, örneğin Tablo 2.1'de görülebileceği gibi, metal ve plastik sistemlere göre bir takım üstün özelliklere sahiptir. İlave olarak, seramik matriks kompozitler (SMK) gelişmiş seramik kategorisine göreceli olarak yeni katılan malzemelerdir. Matriks malzemesi olarak seramik malzemenin tasarlandığı bir kompozit grubu seramiklerin uygulamalarının gelişimi için yeni bir alandır. Buna ilaveten polimer matriks ve metal matriks kompozitlerde seramik yada cam güçlendiricilerin kullanımı oldukça yaygınlaşmıştır, (çoğunlukla dolgu olarak seramik fiberler, whisker'lar ve platelets ile birlikte) (JONES, 1993).

Alumina en yaygın olarak kullanılan gelişmiş seramiklerden biridir. Alumina, yüksek sıcaklıkta koruyucu olarak kullanılır, malzeme yapılarına uygulandıktan sonra yüksek performanslı ve izafi olarak uygun maliyetli elde edilmektedir. Alumina, yüksek sıcaklıkta çalışmaları için elektronik cihazlarda kullanılan bir malzemedir. Bu diğer örnekler, silika, alümina ve seramiklerdir. Alumina, yüksek sıcaklıkta çalışmaları için kullanılan bir malzemedir. Alumina, yüksek sıcaklıkta çalışmaları için kullanılan bir malzemedir. Alumina, yüksek sıcaklıkta çalışmaları için kullanılan bir malzemedir.

Tablo 2.1 Seramik ve metal malzemelerin özelliklerinin karşılaştırılması [70].

Özellikler	Seramikler				Karşılaştırma Malzemeleri		
	Alumina	Berilya	Silikon Karbür	Zirkonya	Orta karbonlu çelik	Alüminyum	Nylon
Erime Noktası (yaklaşık °C)	2050	2550	2800	2662	1370	660.2	215
Isıl genişleme katsayısı (m/m/k)x10 ⁶	8.1	10.4	4.3	6.6	14.9	24	90
Özgül ağırlık	3.8	-	3.2	-	7.9	2.7	1.15
Yoğunluk (kg/m ³)	3875	2989	3210	9965	7833	2923	1163
Dielektrik gücü (V/m)x10 ⁶	11.8	-	-	9.8	-	-	18.5
Elastik modülü (MPa)x10 ⁴	34.5	39.9	65.5	24.1	17.2	6.9	0.33
Sertlik (Mohs)	9	9	9	8	5	3	2
Maximum service sıcaklığı (K)	2222	2672	2589	2672	-	-	442

Son yıllarda gelişmiş veya yüksek teknoloji seramik malzemeleri endüstriyel uygulamalar ve araştırmalar için ilgi uyandırmıştır. Gelişmiş seramikler genel olarak; yüksek ergime sıcaklığına, eğme, çekme mukavemet ve modüllerine sahip olup, korozyona ve aşınmaya dayanıklı üstün özellikler sergilemektedir. Sertlik, fiziksel stabilite, yüksek ısıda yüksek mekanik dayanıklılık, yüksek modül, düşük yoğunluk, radyasyon direnci, ısıya aşırı dayanıklılık, kimyasal olarak inert özellik, biyoyumluluk, yüksek elektriksel yalıtım özellikleri ve seri üretim ürünlerinde stabil olma özellikleri seramikleri dünyadaki en önemli malzeme gruplarından biri yapmıştır (SOMIYA, 1989). Seramiklerin en büyük dezavantajları, düşük kırılma tokluklarından dolayı kırılma olmaları ve darbe dayanımlarının düşük olmasıdır. Bununla birlikte yüksek sertliklerinden dolayı üretim sonrası şekillendirmenin oldukça güç olması diğer bir dezavantajdır. Bugün gelişmiş seramiklerin, oksitler, karbürler, nitritler, boritler, silikatlar, cam seramikler ve kompozit malzemeler –(PMK, MMK, SMK ve SSK malzemeler) içeren geniş bir alanı mevcuttur. En yaygın olarak kullanılanlar, alumina, zirkonya, silikon nitrit, silikon karbür, steatite, cordierite ve daha pek çok değişik çeşittir (LIANG, 2001).

Alumina en yaygın olarak kullanılan gelişmiş seramiklerden birisi olmuştur. Aşınma direnci, korozyon direnci yüksektir, mukavemet gerektiren koşullarda yüksek performans gösterir ve izafi olarak uygun maliyette elde edilebilmektedir. Alüminanın yüksek dielektrik özellikleri elektronik ürünlerde kullanım bulmuştur. Bir diğer örnek olarak silikon nitrit; ısıya yüksek dayanımında diğer seramiklerden daha üstün performans göstermiştir. Bununla birlikte,

düşük yoğunluk, yüksek dayanım, düşük termal genleşme, iyi korozyon direnci ve çatlama dayanıklılığın mükemmel kombinasyonuna sahiptir. Silikon karbür bütün gelişmiş seramikler arasında en yüksek korozyon direncine sahiptir. Aynı zamanda 1400°C gibi yüksek sıcaklıklarda dayanıklılığını korur ve mükemmel bir aşınma direnci ve termal şok direnci sunar. Zirkonya bütün gelişmiş seramikler arasında oda sıcaklığında en yüksek mukavemete sahiptir. Çok ince tane boyutuna sahip olmaları son derece düzgün yüzeyler ve keskin kenarlar içeren ürünler için olanak sağlar (KINGERY, 1976). Tek kristal safir en üst seviyede mekanik özellikler ve ışık iletimine bağlı kimyasal stabilite sunar [69]. Benzer tip seramik malzemelerin bazı özellikleri Tablo 2.2'de gösterilmiştir.

Tablo 2.2 Gelişmiş seramiklerin özelliklerine örnekler [69].

Malzeme		Silikon Nitrür (Si ₃ N ₄)		Silikon Karbür (SiC)		Zirkonya (ZrO ₂)	Alumina (Al ₂ O ₃)				Alüminyum Nitrür AlN		
		SN-220	SN-235P	SC-211	SC-1000		A-479	A-479G	99.9% Alumina	99.95% Alumina	AN2000	AN2170	
Kyocera No.						Z-201N	A-479	A-479G	99.9% Alumina	99.95% Alumina	AN2000	AN2170	
Renk		Siyah	Gri	Siyah	Siyah	Fildişi	99% Beyaz	99.5% Fildişi	99.9% Fildişi	99.95% Beyaz	Fildişi	Kahve	
Bulk Yoğunluk	—	3.2	3.2	3.2	3.16	6.0	3.8	3.8	3.95	3.95	3.2	3.4	
Su emilimi	%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Vickers Sertlik (yük 500g)	GPa	13.7	14.2	23.5	24.0	12.3	16.2	17.6	17.6	20.6	10.0	10.0	
Eğme Mukavemeti (4-nokta eğme *3-nokta eğme)	R.T.	kg/mm ² MPa	60 590	69 676	55 539	49 480	100 *980	31 *304	33 *323	50 *490	60 *588	27 267	35 343
	800°	kg/mm ² MPa	61 600	69 676	—	—	42 *412	28 *274	—	—	—	25 246	—
	1000°	kg/mm ² MPa	52 510	60 600	48 470	49 480	28 *274	18 *176	—	—	—	24 235	—
	1200°	kg/mm ² MPa	33 323	40 392	40 392	49 480	17 *167	—	—	—	—	21 208	—
	1300°	kg/mm ² MPa	12 117	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	1400°	kg/mm ² MPa	—	—	36 353	49 480	—	—	—	—	—	—	—
Kırılma tokluğu (K _{IC})M.I	MPa√m	5.7	5.9	5.6	—	6.7	—	—	—	—	3.1	1.8	
Young's Modülü R.T.	x10 ⁶ psi GPa	43 294	43 294	63 431	63 430	30 206	50 343	53 363	56 391	56 391	43 298	44 304	
Poisson's Oranı (O.S.)*	—	0.28	0.28	0.16	0.17	0.31	0.25	0.23	0.23	0.23	0.24	0.24	
Doğrusal ısı genleşme katsayısı	40-400°C	(x10 ⁶ /°C)	2.6	2.6	4.0	3.9	10.5	7.1	7.1	—	—	5.0	4.8
	40-800°C	(x10 ⁶ /°C)	3.2	3.1	4.4	4.5	11.0	7.9	7.9	—	—	—	5.4
Isıl iletkenlik (O.S.)	cal/cm • sec • °C	0.05	0.06	0.15	0.31	0.009	0.06	0.06	0.08	0.09	0.22	0.41	
	W/m • K	21	25	63	130	4	25	25	33	37	91	170	
Özgül ısı R.T.	cal/g • °C	0.16	0.16	0.15	0.16	0.12	0.19	0.19	0.19	0.19	0.18	0.18	
Isı şok direnci ΔT	°C	550	670	400	300	300	300	—	—	—	290	350	
Volume Rezistansı (O.S)	Ω • cm	>10 ¹⁴	>10 ¹⁴	8x10 ¹⁴	10 ³	2x10 ¹²	>10 ¹⁴	>10 ¹⁴	>10 ¹⁴	>10 ¹⁴	>10 ¹⁴	>10 ¹⁴	

* O.S.: Oda sıcaklığı

Seramiklerin uygulamaları; yapısal seramikler, elektriksel seramikler, seramik kompozitler ve seramik kaplamalar olarak sınıflandırılabilir. Gelişmiş seramiklerin günümüz ve gelecek uygulamaları Tablo 2.3'de gösterilmiştir. Bugün seramikler, aşınan parçalarda, contalarda, düşük ağırlıklı bileşenler ve yakıt hücrelerinde, ulaşım endüstrisinde parçaların ağırlığını azaltmak, özellikle yüksek ısılarda performansı artırmak, ürünün ömrünü uzatmak ve yanmanın verimini geliştirmek amacı ile bir takım parçalarda yaygın olarak kullanım bulmuştur (BARSOUM, 2003).

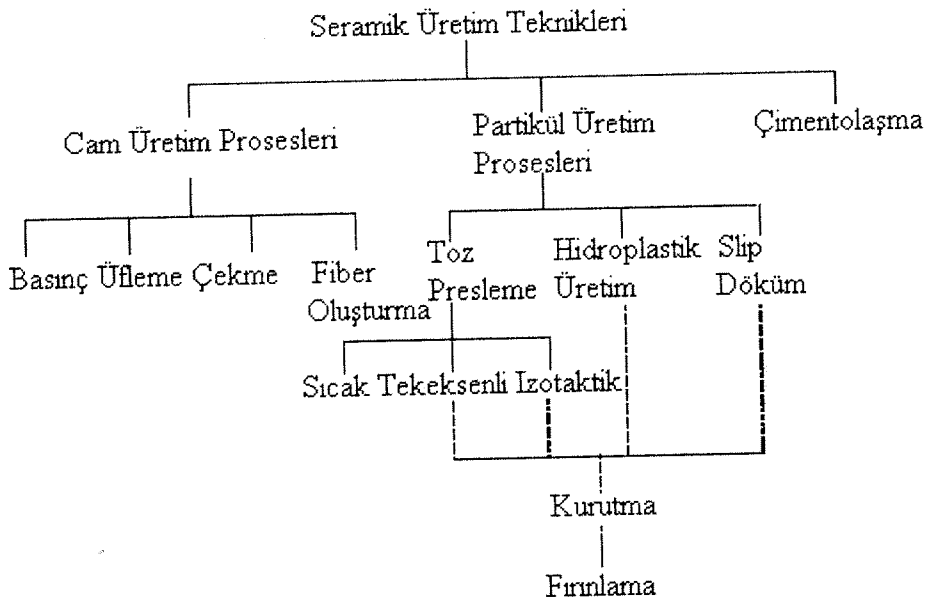
Tablo 2.3 Gelişmiş seramiklerin günümüz ve gelecek uygulamaları (LIANG, 2001).

Makina Mühendisliği	Havacılık	Otomotiv	Savunma Sanayi
Kesme aletleri ve kalıpları	Yakıt sistemleri ve valfleri	Isı motorları	Tank için güç kanalları
Aşındırıcılar	Güç üniteleri	Katalitik dönüştürücüler	Denizaltı şaft sızdırmazlık parçaları
Hassas aparat parçaları	Düşük ağırlıklı parçalar	Drive train components	Zırh
Erimiş metal filtresi	Yakıt hücreleri	Türbinler	Yakıt sistemleri
Türbin motor parçaları	Termal koruma sistemleri	Fixed boundary recuperators	Kara destek araçları
Düşük ağırlıklı dönen cihaz parçaları	Türbin motor parçaları	Yakıt enjeksiyon parçaları	Askeri silah sistemleri
Aşınma parçaları	Yakıcılar	Turbocharger roter	Askeri hava araçları
Bearing	Bearing	Düşük ısı çekme dizeller	Aşınma dayanımlı parçalar
Sızdırmazlık parçaları	Sızdırmazlık parçaları	Su pompa contaları	
Solid lubricants	Yapılar		
Biyolojik, Kimyasal proses mühendisliği	Elektrik, Manyetik Mühendisliği	Nükleer sanayi	
Suni diş, kemik ve birleşimleri	Hafıza elemanları	Nükleer yakıt	
Katalizörler	Rezistans ısıtma elemanları	Nuclear fuel cladding	
Kalp kapağı	Varistör sensör	Kontrol malzemeleri	
Isı değiştirici	Devre plakası	Moderating materials	
Refraktörler	Çok tabakalı kapasitör	Reaktör	
Egzost malzemesi			
Petrol endüstrisi			
Bearing	Elektrik güç üretimi	Optik mühendisliği	Termal mühendisliği
Akış kontrol valfleri	Bearing	Lazer diyot	Elektrot malzemeler
Pompalar	Seramik gaz türbini	Optik iletişim kablo	Heat sink for electronic parts
Rafineri ısıtıcı	Yüksek sıcaklık parçaları	Isı dayanımlı porselen	Yüksek sıcaklık fırın parçaları
Blast sleeves	Yakıt hücreleri	Işık yayan diyot	
	Fitreler		

2.1.2 Seramik Üretim Teknikleri

2.1.2.1 Geleneksel Seramik Üretim Yöntemleri

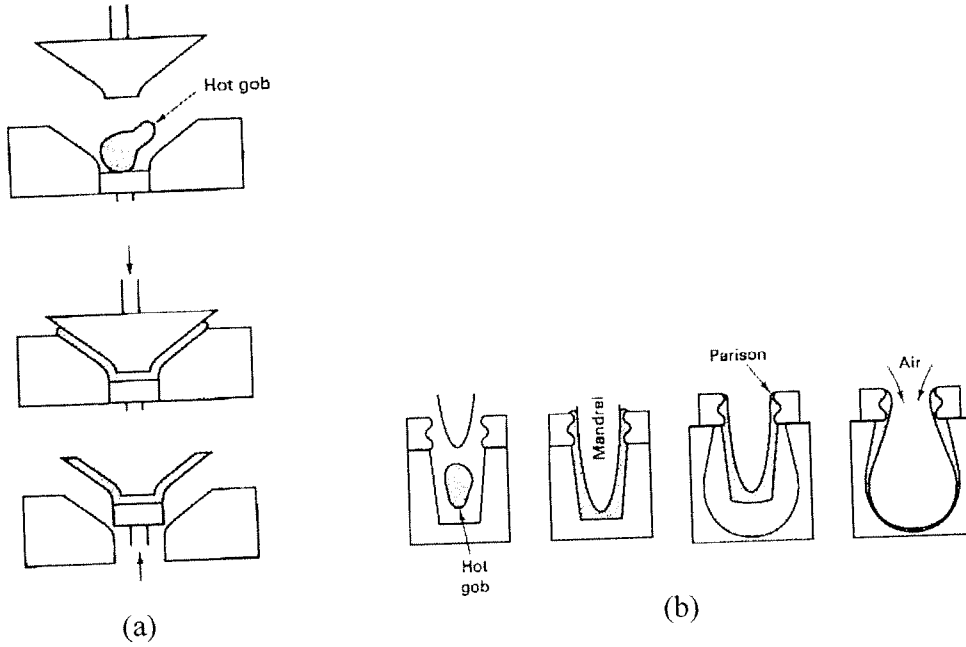
Seramik üretim tekniklerinin genel sınıflandırılması Şekil 2.1’de sunulmuştur. Metal şekillendirme işlemlerinin çoğu döküm ve/veya plastik şekillendirme tekniklerine dayanmaktadır. Seramik malzemeler göreceli olarak yüksek ergime sıcaklıklarına sahip olduklarından dolayı bu malzemelerin döküm ile üretimi ekonomik değildir. Ayrıca, bu malzemelerin kırılabilirliği plastik şekillendirmenin uygulanabilirliğini önlemektedir. Seramikler genel olarak cam şekillendirme prosesleri, partikül şekillendirme ve çimentolaştırma yöntemlerinden biri ile üretilebilir. Toz şekillendirme ile üretilen bazı seramik parçalar öncelikle presleme, hidroplastik şekillendirme veya slip döküm ile şekillendirilir ve nihai adımda kurutma ve fırınlama uygulanır. Cam şekillendirme akıcı bir kütleden yüksek ısılarda oluşturulur, katılaşmadan dolayı kalıcı bir mukavemet oluşur.



Şekil 2.1 Seramik üretim tekniklerinin sınıflandırılma şeması (WILLIAM, 1991).

2.1.2.1.1 Cam Üretim Prosesi

Cam, hammaddenin ergimenin meydana geldiği sıcaklığın üstüne ısıtılmasıyla üretilir. Çoğu ticari camlar silika-soda-kireç karışımıdır. Cam ürünlerinin fabrikasyonunda dört değişik şekillendirme yöntemi kullanılır. Presleme, üfleme, çekme ve fiber şekillendirme yöntemler arasında yer alır (REED, 1995). Presleme nispeten kalın cidarlı parçaların fabrikasyonunda kullanılır (Şekil 2.2). Cam parçaya grafit kaplı dökme demir kalıplarda basınç uygulanarak istenilen şekil verilir. Üfleme cam kavanozlar, şişeler ve ampul gibi ürünlerin üretimi için tamamen otomasyona sahip cihazlarla uygulanabilmektedir (WILLIAM, 1991). Bu yöntemde cam ürün geçici bir şekle sahip kalıp içerisinde mekanik bir basınç uygulanarak oluşturulur. Ön şekilli parça bitirme veya üfleme kalıbına sokulur ve şiddetli bir hava akımı ile yaratılan basınçla kalıbın çevresine basınçlanır. Çekme yöntemi uzun cam parçalarına şekil vermek için, örneğin sabit dikine kesite sahip olan fiberler, tüp, çubuk ve tabakaların üretiminde kullanılır (REED, 1995).

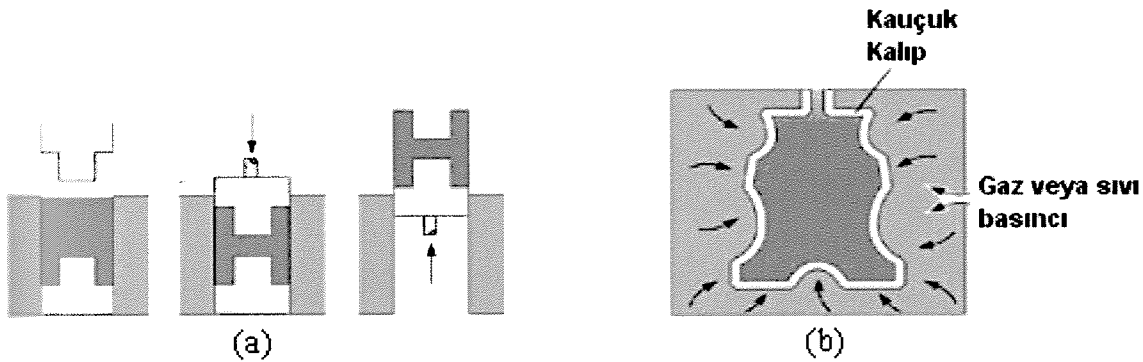


Şekil 2.2 Cam üretim teknikleri (a) Presleme, (b) Üfleme [74].

2.1.2.1.2 Partikül Şekillendirme Prosesleri

2.1.2.1.2.1 Toz Presleme (Kuru Presleme)

Seramik parçalar bir takım seramik tozlardan çoğunlukla hiç nemlendirmeden veya nispeten düşük nemli içerikleri ile yüksek basınç altında şekillendirilebilir. İri ve ince parçacıklardan oluşan karışım kullanılarak kompaktmanın derecesi maksimize edilir ve boşlukların oranı en aza indirilir (REED, 1995). Üç temel toz presleme yöntemi vardır. Tek yönde uygulanan basınçla bir metal kalıp içine konan toza şekil verme tekniği tek eksenli presleme (uniaxial pressing) diye adlandırılır (Şekil 2.3a). Bu teknik yüksek üretim hızıyla pahalı olmayan bir yöntemdir. Bununla birlikte bu teknik ile sadece basit şekiller üretilebilir. İzotaktik preslemede toz malzeme kauçuk bir kılıf içinde bulundurulur ve basınç her yönde aynı büyüklükte uygulanır (Şekil 2.3b). İzotaktik presleme kullanarak tek eksenli presleme ile kıyaslandığında daha kompleks şekiller üretilebilir, ancak bu yöntem pahalı ve zaman açısından uzun süreler gerektirir. Bahsedilen presleme yöntemleri kurutma ve fırınlamayla sonuçlanır. Sıcak preslemede, toz presleme ve ısıl işlem aynı anda uygulanır (CAHN, 1996). Bu pahalı bir fabrikasyon tekniğidir ve belli limitleri içerir. Kalıp ve pafta (mold & die) her bir çevrim esnasında ısıtılıp soğutulduğu için pahalı bir yöntemdir. Buna ilaveten kalıplar yüksek maliyetlidir ve kısa ömürlüdür (JONES, 1993).



Şekil 2.3 Toz Presleme (a) Tek eksenli, (b) İzotaktik [74].

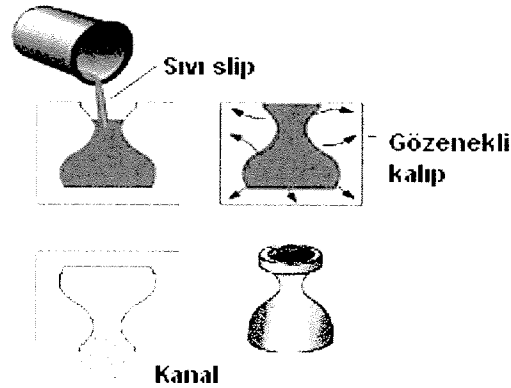
2.1.2.1.2.2 Hidroplastik Şekillendirme

Kil mineralleri suyla karıştırıldığında son derece akışkan ve plastik özellikte olurlar, dolayısı ile çatlama olmadan kolaylıkla kalıplanabilirler. Hidroplastik kütlede su-kil oranı, kullanma ve kuruma sırasında şekillenmiş parçanın biçimini koruyabilmesi için yeterli akma

direncine sahip olmalıdır. Ekstrüzyon en yaygın hidroplastik şekil verme yöntemidir. Bu teknikte katı seramik kütle kalıbın ağzından dışarı çıkarılır. Tuğla, boru, seramik bloklar ve kiremitler yaygın olarak bu method ile üretilir (REED, 1995).

2.1.2.1.2.3 Slip Döküm

Slip, kil ve/veya diğer plastik olmayan malzemelerin su içerisindeki bir süspansiyonudur. Genellikle alçıdan yapılmış olan gözenekli bir kalıba slip dökülür. Su, ıdıpten kalıbın içine absorbe olur, bunun sonucu kalıp duvarında zamana bağlı olarak kalınlığı artan katı bir tabaka oluşur (Şekil 2.4). Bu işleme kalıp duvarı tamamen katılaşıncaya kadar devam edilir veya katı kabuk oluşumu duvar istenilen kalınlığa ulaştığında bitirilebilir. Katı duvar oluşumu sonrası kalıp ters çevrilir ve fazla slip dışarı akıtılır. Slip dökümde üretim hızı ve boyutlarının toleransı çok düşüktür. Slip yüksek yoğunlukta akışkan olmalı, döküm köpüklerden arınmış olmalıdır. Ürünlerin kuruma çekmesi düşük, dayanıklılığı yüksek olmalıdır (JONES, 1993).



Şekil 2.4 Slip Döküm Prosesi [74].

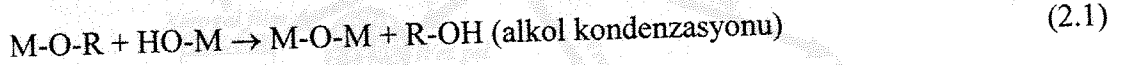
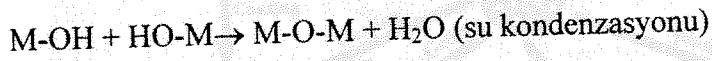
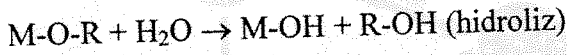
2.1.2.2 İleri Seramik Proses Teknikleri

Gelişmiş seramikler üstün özellikleri yanında bir takım dezavantajlara sahiptir. Mikroçatlaklara karşı hassas ve kırılğan olmaları, işlenebilirliklerinin düşük olmasından dolayı fabrikasyonları zordur. Ürünün özellikleri, hammaddenin fiziksel özelliklerine ve işleme yöntemine bağlıdır. Üretim parametrelerindeki küçük değişiklikler nihai ürün özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Geleneksel olarak uygulanmış ileri seramik işleme teknikleri yüksek

sıcaklık özelliği dolayısı ile yüksek maliyetli süreçlerdir, kompleks ve yüksek boyut toleranslı şekiller üretmek zordur. Düşük üretim sıcaklıklarına sahip, kompleks şekillerin elde edilebileceği, son ürünün gelişmiş özelliklerini kontrol edebilme potansiyeline sahip yeni üretim tekniklerinin geliştirilmesi gerekli olmuştur. Sol-gel ve polimer piroliz teknikleri bu alanda bahsedilen potansiyele sahip en yeni tekniklerdir. Si içeren polimerlerin pirolizi esas alınarak seramik malzemelerin üretimi; düşük üretim sıcaklıkları, çeşitli plastik şekil verme tekniklerinin uygulanabilirliği, yüksek saflıkta precursor malzemelerinin eşsiz kombinasyonu ile kullanılabilirliği nedeniyle büyük ilgi çekmektedir. Oldukça çeşitli tip seramik esaslı malzemelerin bu teknik ile üretilebilirliğine ilave olarak oksijen ve karbon atomlarına rasgele bağlı durumda silikon atomları içeren silikon oksikarbür esaslı seramikler sol-gel veya polimer piroliz ile üretilen malzemelerdir. Silikanın divalent oksijen atomlarının bir kısmının tetravalent karbon atomuyla yer değiştirmesi termomekanik özelliklerde iyileşmeye yol açtığı görülmüştür (MUTIN, 1999).

2.1.2.2.1 Sol-Gel Prosesi

Sol-Gel yöntemi yüksek saflık ve homojenlikteki seramik malzemelerin geleneksel oksitlerin sinterleme yönteminden farklı olarak sentezlenmesini sağlar. Bu proses, yeni bir fazın oluşumuna yol açan yoğunlaşma reaksiyonları ve hidroliz yoluyla organometalik precursorlardan (TMOS, TEOS, Zr(IV)-Propoxide, Ti(IV)-Butoxide, vb.) meydana gelen sıvı solüsyonundan (SOL) oluşur. Sol-Gel yöntemindeki reaksiyonlar denklem 2.1'de genelleştirilmiştir.



(M = Si, Zr, Ti)

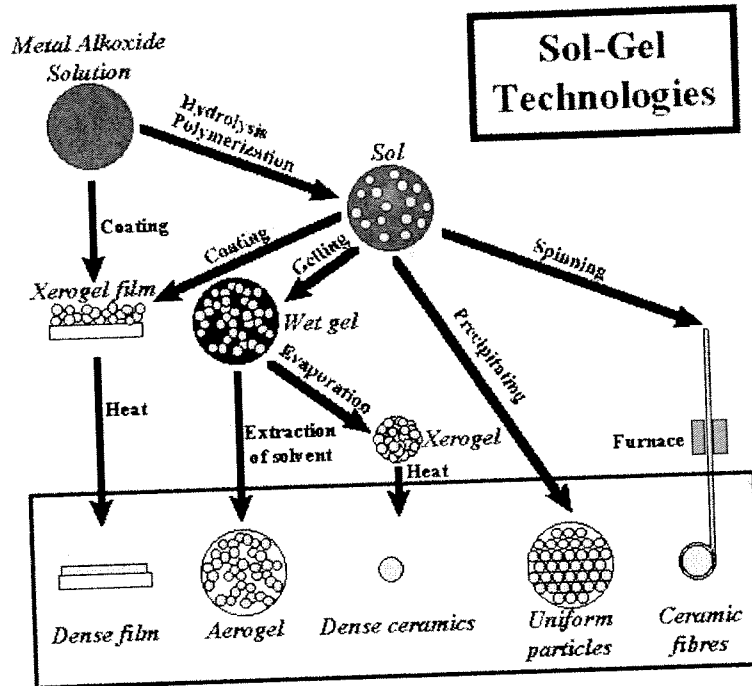
SOL sıvı faz içinde süspansiyon olan birkaç yüz nm çapındaki katı parçacıklardan meydana gelir. Katı makromoleküllerin sıvı bir faz (çözücü) içinde yüzdüğü yeni bir fazda (GEL) parçacıklar kodanseye olur. Düşük sıcaklık (25-100°C) işlemleriyle GEL'i kurutma gözenekli katı matriksin (xerogels) oluşumunu mümkün kılar. 600°C'den daha yüksek bir ısı işlem Xerogellerden yoğun seramik yapıların oluşumu ile sonuçlanır (Şekil 2.5) [72].

Şekil 2.6 Sol-Gel Teknikleri ve Ürünleri [72]



Şekil 2.5 Sol-Gel prosesi ile cam yapının oluşum adımları [72].

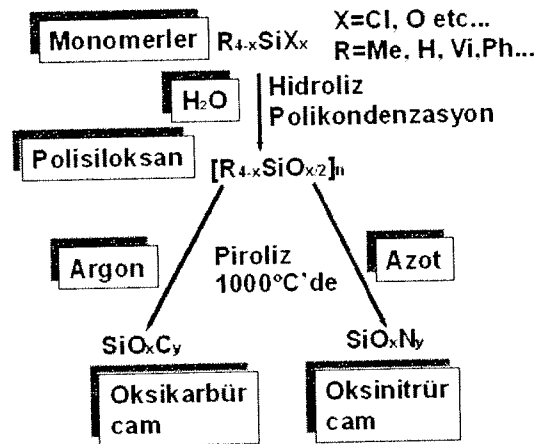
Sol-Gel işleminin esas özelliği oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda seramik malzeme üretimini olası kılmasıdır. İnce filmler bir alttaş (substrate) üzerinde spin-coating veya dip coating ile üretilebilir. SOLun bir kalıba dökümünde ise sıvı GEL oluşacaktır. Daha fazla kurutmayla ve ısı işlemler ile GEL yoğun seramiğe veya cam parçalara dönüştürülebilir. Gel'deki sıvı kontrollü bir şekilde uzaklaştırılırsa aerogel olarak adlandırılan yüksek gözenekli ve çok düşük yoğunluklu malzeme elde edilir. Bir SOL'un viskozitesi optimum bir viskozite aralığına değiştirebildiği durumda seramik fiberler SOL'dan çekilebilir. Çok ince ve düzgün seramik tozlar çökeltme, sprey piroliz ve emülsiyon tekniklerle oluşturulabilir (Şekil 2.6) [72].



Şekil 2.6 Sol-Gel Teknolojileri ve Ürünleri [72].

2.1.2.2.2 Polimer Piroliz Prosesi

Polimerik precursörlerin pirolizi, geleneksel seramik üretim yöntemleri ile kıyaslandığında düşük sıcaklıklarda, seramik yapıların oluşumu için değerlendirilecek diğer bir alternatif yöntemdir. Si içeren polimerler $[R_{1...2}, Si(C,N,B,O)_{0.5...1.5}]$ bu prosesler için kullanılabilir. Kimyasal yapıda R organik fonksiyonel grupları (örneğin alkil, aril, vb.) temsil eder. Çapraz bağlı poli(silanes), -(carbosilanes), -(silazanes), -(siloxanes) ve bunların moleküler karışımları sıklıkla kullanılan yüksek seramik verimli precursörlerdir. Bu tip polimerlerde başlangıç polimer ağırlığının ağırlıkça %50'sinden fazlası seramik yapıda kaldığı bulunmuştur (GREIL, 1998). Polimer piroliz tekniğinde, son seramik yapının saflığının kontrol edilebilmesi ve kompleks şekillerin üretilebilirliği geleneksel seramik üretim yöntemlerine göre avantajlar sağlar. Buna ilaveten bu işlemlerde istenen göreceli düşük sıcaklıklar yarı kararlı fazların hazırlanmasına olanak verir. Örnek olarak, polisiloksan precursörlerin nitrojen veya argon atmosferi altında pirolizi, sırası ile, silikon oksikarbür ve oksinitrür camların üretimini olanaklı kılmaktadır (Şekil 2.7) [31, 32, 49].



Şekil 2.7 Silikon oksikarbür ve oksinitrür camların polisiloksan precursörlerden sentezlenmesi (MUTIN, 1999).

Polimer piroliz işlemi, bulk seramiklerin üretimi yanında farklı uygulama amaçları için de değerlidir. Örneğin, seramik tozlar için bağlayıcılar olarak kullanımı durumunda çeşitli seramik malzemelerin üretiminde kullanılabilme potansiyeline sahiptirler. Stuart ve grubu (SCHWAB, 1998) bağlayıcı olarak kullanmak üzere Si_3N_4 'ün sentezlenmesi için polisilazanelerin dönüşümü üzerinde çalışmıştır. Yüksek seramik verimli bağlayıcıların

kullanımı ile seramikte yüksek yoğunluğa olanak sağlarken, geleneksel uçucu bağlayıcıların kullanımı ile bağlayıcıların yanması esnasında gözeneklerin oluşumu görülmüştür (SCHWAB, 1998).

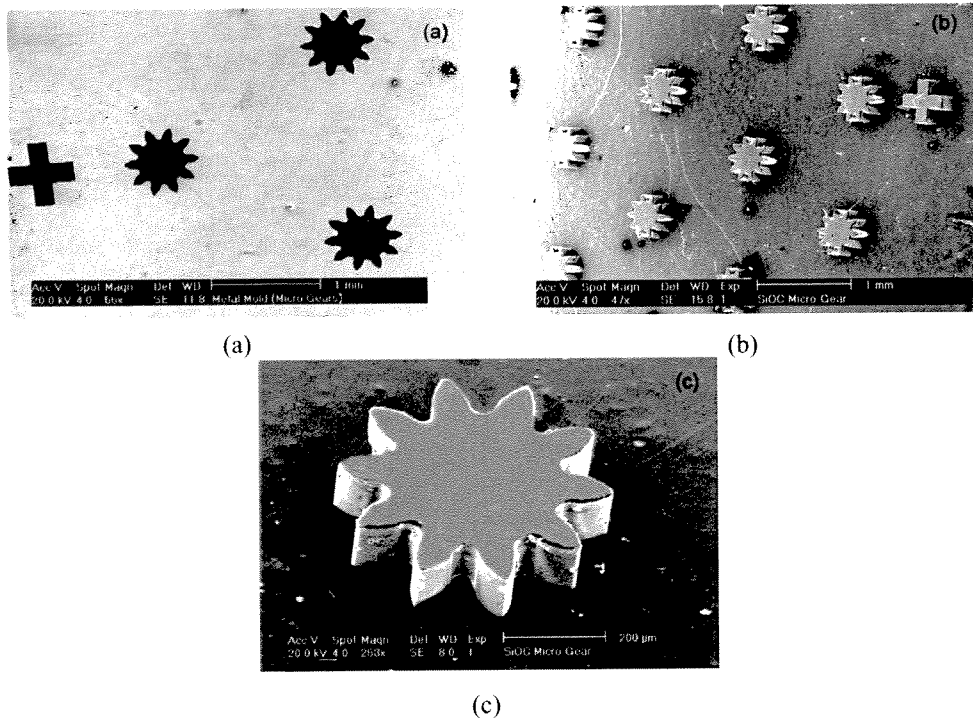
Piroliz tekniğinin bir başka uygulaması seramik matriks kompozit üretimi içindir. Seramik matriks kompozitler yüksek sıcaklık uygulamalarında polimer matriks kompozitlerin orta sıcaklık uygulamalarındaki kadar, önemli rol oynamaktadır. Fiberlerle güçlendirilmiş seramik kompozitlerde matriks oluşumu için piroliz tekniğinden yararlanılmaktadır. Piroliz yönteminin alternatif olması yanında, slurry infiltrasyonu, eriyik infiltrasyonu, kimyasal buhar infiltrasyonu, gaz eritme reaksiyonu ve sol-gel gibi üretim teknikleri uzun fiber SMK'lerin fabrikasyonu için de değerlendirilmiştir. Polimer piroliz yöntemi, karbon fiber, silikon karbür fiber ve Si-C-N fiber gibi gelişmiş fiberlerin fabrikasyonunda da başarıyla kullanılmıştır. Temel yapısında Si-N içeren polisilazane'ler Si_3N_4 matriksli SMK'lerin fabrikasyonu için uygun precursörler olmuştur. Proses parametrelerinin iyi kontrolü, uygun moleküler yapı ile polisilazane'lerin pirolitik ve kimyasal özellikleri Si_3N_4 bazlı kompozitlerin fabrikasyonuna başarıyla götürmüştür [52, 53].

Goerke ve yardımcıları, precursor solüsyonunu spreyleme ve takip eden pirolizle değişik malzemeler üzerinde, seramik kaplamalar üretmek için geliştirilmiştir. Spreylemeye yeterli düşük viskozite sergilemesi ve organik bir solüsyonda iyi çözülme özelliklerinden dolayı Si esaslı organik polimerler kullanmışlardır (GOERK, 2004).

Gözenekli seramik yapıların (köpük) üretimi Colombo ve yardımcıları tarafından çalışılmıştır [54-56]. Gözenekli silikon oksikarbür (SiOC) seramikler, özellikle bulk ve hücresel yapılar polimer piroliz yöntemiyle üretilmiştir. Uygun piroliz parametreleri (ısıtma hızı, maksimum sıcaklık vb.) kullanılarak, katı dolguların veya kimyasal olarak aktif katkıların eklenmesi ile 600°C üzerindeki sıcaklıklarda özel yüzey alanının kaybıyla kontrollü gözenek oluşumu ve gözenek yapısının çökmesinin önlenmesi sağlanmıştır. Bununla birlikte yavaş piroliz hızlarında yüksek yüzey alanlarıyla birleşen 1200°C'ye kadar olan sıcaklıklarda mezogözeneklilik korunabilmiştir. Ayrıca önseramik polimer/poliüretan solüsyonların pirolizi ve polimerin direkt köpüklenmesinin sağlandığı yeni bir prosesle elde edilen seramik köpüklerin mekanik özellikleri de bahsedilen çalışmada incelenmiştir[54-56].

SiOC esaslı seramiklerinin bulk olarak üretilmeleri ve kullanım alanlarının geliştirilmesi içinde çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Riedel ve grubu (HARSHE, 2004) poli(metil)siloksanı değişik oranlarda katalizör ile polimerleştirerek SiOC ve alüminyum alkoksit ile modifiye ederek Si(Al)OC esaslı yapıları üretmiştir, iki farklı seramik yapıdaki

gözenek ve çatlak oluşumlarını incelemişlerdir. Örnekler katalizör veya alüminyum alkoksit ile karıştırılıp kurutulduktan sonra sıcak presleme ile hazırlanmıştır. Çatlaksız bulk örneklerin oluşumu polimerlerin sıcak presleme esnasındaki viskoelastik davranışlarına bağlı olduğu bulunmuştur. Katalizör içeren green örnekler yoğun bir yapıda iken alüminyum ile modifiye edilmiş örnekler gözenekli bir yapıda olduğu görülmüştür. Gaz fazların yapıdan uzaklaşmaları da büzülme ve dolayısıyla çatlak oluşumlarına neden olmaktadır. Ancak yapıdaki geçici gözeneklilik gazların çıkışını kolaylaştırdığı için çatlaksız seramik yapılar elde edilebilmiştir ki bu Si(Al)OC örneklerde açıkça görülmüştür. Katalizör ilaveli SiOC seramiklerde ise çatlak oluşumları ancak 0.6mm kalınlığın altındaki örneklerde, gaz çıkışı sağlanabildiği için önlenmektedir. Riedel ve grubu seramik matriks kompozitlerin yanı sıra Si esaslı polimerleri yeni bir uygulama alanı olan mikro-elektro-mekanik-sistemler (MEMS) alanında kullanılan mikro dişli üretiminde de denenmiştir. Bunun için mikro boyutlu metal kalıplar hazırlanmıştır. Si-esaslı polimerlerin kalıpları kolay ısıtıp doldurması, kalıbın şeklini kolayca alarak ısıtma işlemleriyle polimerize olması kalıptan bu mikro parçaların kolayca ayrılabilmesi bu malzemelerin üretimi için uygun olduklarını göstermiştir. (Şekil 2.8) (HARSHE, 2004).



Şekil 2.8 SiOC seramik mikro dişli (a) metal kalıp, (b) kalıptan çıkarılmış polimerik SiOC dişli örneğinin piroliz sonrası, (c) SiOC dişlisinin yüksek büyütmedeki görüntüsü (HARSHE, 2004).

2.1.2.2.1 Önsesamik Polimer Precursorlar

Metal-organik Si içeren polimerler genelde precursor olarak sentezlenebilmiştir ve araştırmalarda en yaygın olarak çalışılan polimerler ve bunların ürünleri Tablo 2.4'de gösterilmiştir. Bu polimer yapılarda sentezleme sırasında oluşan bir takım kovalent bağlar bütün proses adımları boyunca sistemde değişmeden kalabilmektedir. Polimer prosesi sayesinde toz proseslerinde görülebilecek problemler; örneğin, aglomerasyon, partikül paketlenmesi, heterojenlikler ve yüksek sinterleme ısıları v.b. den kaçınmak avantajına sahip olunur. Temel olarak Si içeren polimerler, kısa zincirli precursorlarla başlayan termoset malzemelerdir ve ısıtma, radyasyon veya katalizör etkisiyle ağ (network) oluşumları meydana gelir. Ağ oluşumu sonrası malzeme erimez ve çözünemez haldedir ancak hala polimer özelliğini taşımaktadır. Piroliz, yan grupların kaybı nedeniyle bütün moleküler yapıyı değiştirir ve geride amorf inorganik esaslı camı bir malzeme bırakır (GOERK, 2004). Camların yapısı ve bileşimi, precursorların yapı ve bileşimine ve piroliz adımları sırasında yer alan reaksiyonlara bağlıdır. Polisiloksanlar, silikon oksikarbür camların precursorları olarak özel ilgi görmüştür (SCHIAVON, 2002). Polimer precursorların seramik dönüşüm verimleri (yield) oldukça önemli bir karakteristiktir. Tablo 2.5'de çeşitli precursorların piroliz ürünleri ve dönüşüm verimlerini göstermiştir (SOMIYA, 1989).

Tablo 2.4 Temel polimerik precursorlar ve bunlardan üretilen seramikler.

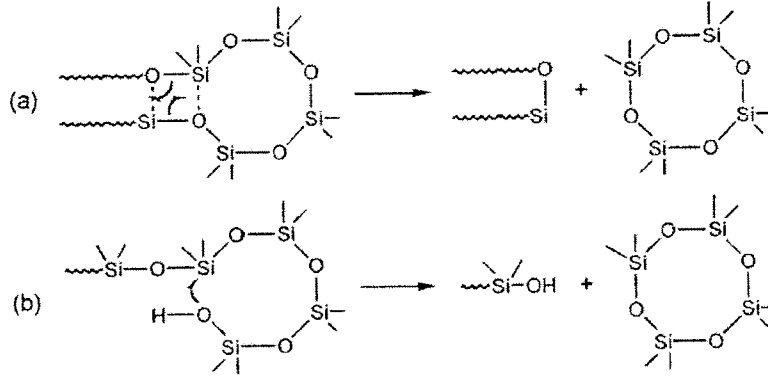
Polimer Precursorlar		Seramik Ürünler	Referanslar
Polikarbosilan	$[-R_2SiCH_2-]_n$	SiC(O)	[21, 57, 58]
Polisilazen	$[-RSiNH_{1.5}-]_n$	Si ₃ N ₄ (C)	[59-62]
Polisiloksan	$[-RSiO_{1.5}-]_n$	SiO ₂ , SiC, C	31, 34, 49, 63-66
Poliborosilazen	$[-N(BR)_2SiR_2-]_n$	SiBN _x C	67, 68

Tablo 2.5 Değişik tipte precursorların piroliz ürünleri ve verimleri (SOMIYA, 1989).

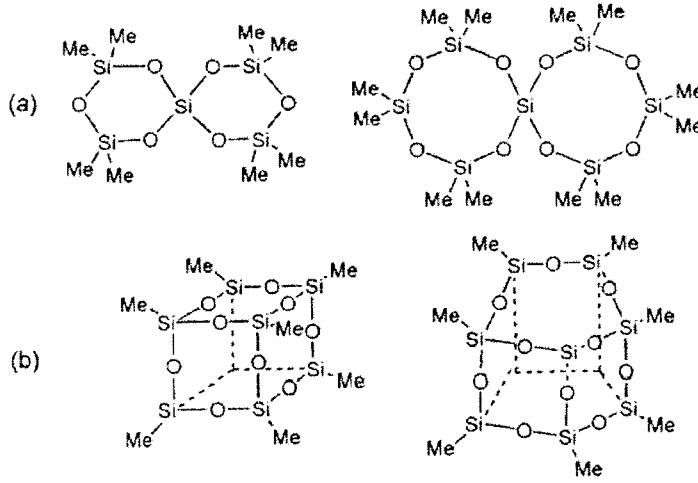
Precursor	Max. Verim (ağ.%)		
	Ürünler	Ölçülen	Gözlenen
Carborane-Siloxane (Dexsil, 202)	SiC/B ₄ C	64.5	60
Carborane-Siloxane (Ucarsil)	SiC/B ₄ C	64.5	70
1,1,1,2,3,3,3-Heptamethyl-2-vinyltrisilane	SiC	60	50
Polyfurfuryl alcohol ester	Camsı Karbon	60	50
Poly(borodiphenyl)siloxane	SiC/B ₄ C	43	43
Ammonioborane	BN	81	65
Boronylpyridine	B ₄ C	27	22
Alkalenetrisilazane	SiC/Si ₃ N ₄	20	10
Tetraphenylsilane	SiC	50	6
N,N-Diphenyltetraphenylcyclodisilazane	SiC/Si ₃ N ₄	15	5
Diphenyldipropenylsilane	SiC	15	3
Triphenylvinylsilane	SiC	69	2
Carborane	B ₄ C	78	2
Phenyltrimethylsilane	SiC	27	1
Triphenylsilane	SiC	15	1
N-6,9-Bis(trimethylsilyl)adenine	SiC/Si ₃ N ₄	33	1
Triphenylboron	B ₄ C	23	<1
Trimethylaminoborane	BN/B ₄ C	-	0
Bis(diethylamino)dimethylilane	Si ₃ N ₄ /SiC	-	0
Polydimethylsilane	SiC	-	0
1,1,3,3-Tetramethyldisilazane	Si ₃ N ₄ /SiC	-	0
Tetramethylammonium tetrahydroborate	BN/B ₄ C	-	0

2.1.2.2.2 Polisisiloksan Precursorların Piroliz Kimyası

Çizgisel moleküler yapıya sahip polisisiloksanların pirolizi genellikle yetersiz seviyede seramik ürün ile sonuçlanır. Bu yapı, uçucu cyclic oligomerlerin oluşumuna yol açan silanollerin nükleofilik saldırısı veya Si-OSi/Si-OSi bağlarının yeniden dağılımını kapsayan depolimerizasyon reaksiyonlarının oluşumuna neden olabilir (Şekil 2.9). Bunun tersine, yüksek oranda çapraz bağlı polisisiloksanlar daha yüksek seramik verimine (yield) götürür. Bu durumda, depolimerizasyon reaksiyonları, zincirlerin hareketsizliği ile engellenir. Üstelik çapraz bağlı yapıda polimer ağır parçalara ayrılması birkaç depolimerizasyon adımıyla gerçekleşir ve oluşan parçalar düşük uçuculuğa sahiptir (Şekil 2.10).

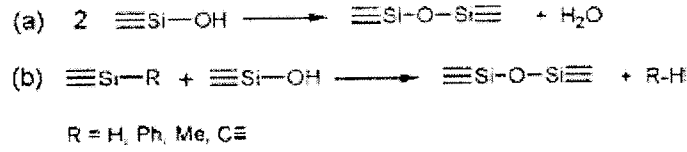


Şekil 2.9 Çizgisel yapıdaki polisiloksanların depolimerizasyon reaksiyonları (a) Si-OSi/Si-OSi bağlarının yeniden dağılımı veya (b) Terminal silanollerin nükleofilik saldırısı (MUTIN, 1999).



Şekil 2.10 Çapraz bağlı polisiloksan kaplamaların ısı bozunma ürünlerine örnekler (a) Me_2SiO (D) ve SiO_2 (Q) birimleri veya (b) $\text{MeSiO}_{1.5}$ (T) birimleri (MUTIN, 1999).

Polisiloksan gel precursorlarının çoğu, depolimerizasyon öncesi tüketilmediği sürece depolimerizasyonda muhtemelen önemli bir yer tutan artık silanol gruplar içerir. Siloksan zincirler ve su formasyonuna götüren Si-OH/Si-OH kondenzasyonundan ayrı olarak (Şekil 2.11(a)), bu silanoller Si-R gruplarıyla yoğunlaşarak tüketilebilirler (Şekil 2.11(b)). Bu reaksiyonla Si-H bağlarının kırılması 250°C üzerinde oluşur, Si-Ph bağlarının yarılması 300°C 'nin üzerinde ve linear PMPS' deki gibidir. Öte yandan, Si-OH tarafından alifatik Si-C bağlarının kırılması 500°C 'nin çok üzerinde bir sıcaklığa ihtiyaç duyar.

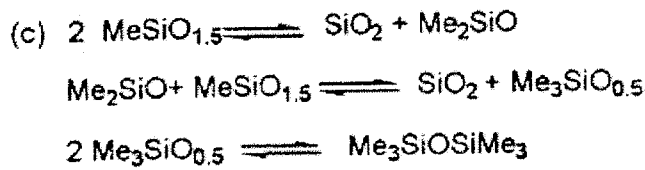
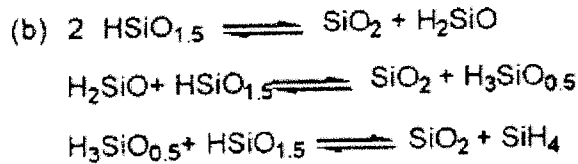
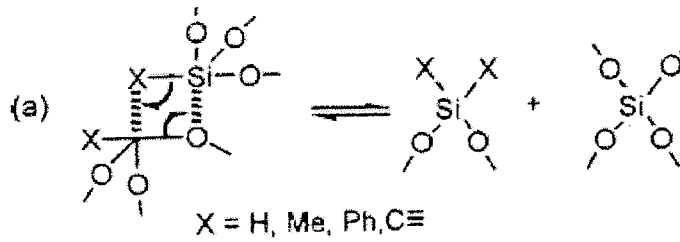


Şekil 2.11 Silanoller içeren kondenzasyon reaksiyonları (MUTIN, 1999).

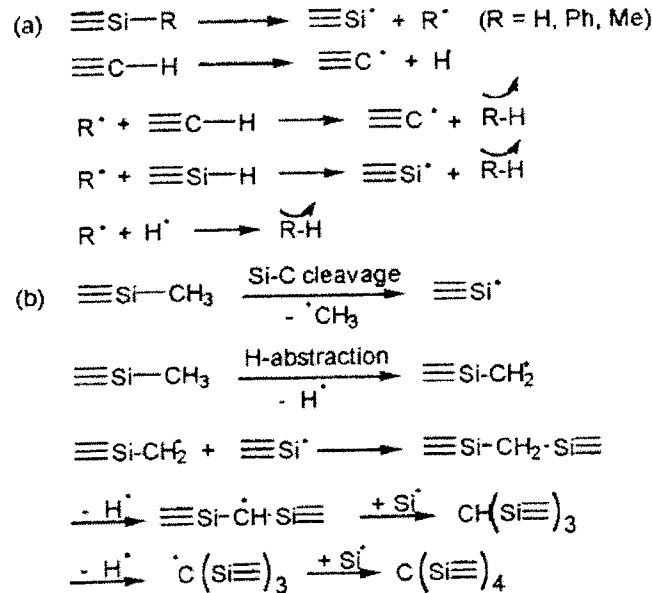
Çapraz bağlı polisiloksanların artan termal stabilitesi Si-C bağlarının (500°C üzerinde) değişimini kapsayan, yeniden dağılım reaksiyonlarına olanak sağlar. Bu reaksiyonlar silsesquioxane gel için Şekil 2.12(a) da gösterildiği gibi (^{29}Si NMR ile kanıtlanan) yeni siloksan ünitelerinin $\text{SiO}_x\text{X}_{4-x}$ oluşumuyla tanımlanır (MUTIN, 1999). D ve Q birimlerinden oluşan bir gel'in 500°C 'de ısıtılması T birimlerinin oluşmasını sağlar ki bu da bu reaksiyonların geri dönüşebilirliğini gösterir. Başarılı yeniden dağılım adımları uçucu silikon bileşiklerin oluşumuna götürür. Örneğin $\text{HSiO}_{1.5}$ gel durumunda SiH_4 veya $\text{MeSiO}_{1.5}$ gel'de $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ (Şekil 2.12 (b) ve (c)) dir.

Yüksek sıcaklıklarda ($500-1000^\circ\text{C}$), Si-C, C-C kırılması ve C-H bağlarının oluşumunu kapsayan reaksiyonlar, hidrojen ve hidrokarbonların uzaklaşmasına ve inorganik bir malzemenin oluşumuna yol açar. Gazların oluşumu basit mekanizmalarla ölçülebilir. Bu mekanizmalar; hidrojen ayırma, birleştirme veya yeniden düzenlemeleri izleyen homolitik bağ kırılmasıyla serbest radikallerin oluşumunu kapsar (Şekil 2.13(a)).

Son ürün (residue) oluşumu çok daha komplikedir ve sadece genel eğilim verilebilir. Hidrojen atomları bol olduğu sürece, en olası reaksiyon hidrojen ayrılmasıdır. Sıcaklık yükselirken, hidrojen atomları hidrojen ve hidrokarbonların serbest kalmasından dolayı azalır ve bağ ayrılması oranı artar. Si ve C serbest radikallerinin birleşme olasılıkları Si ve C atomları etrafındaki çapraz bağlanmanın artmasına sebep olduğu için gitgide önem kazanır. Başarılı bağ kırılmaları, kombinasyonları ve yeniden düzenlemeleri yavaş yavaş oksikarbür fazın CSi_4 ünitelerinin formasyonuna yol açar. Örneğin metil içeren precursorlarda 750°C 'de Si- CH_2 -Si bileşiklerinin oluşumu IR spektroskopisi ile kanıtlanmıştır (MUTIN, 1999). Böyle bileşiklerin oluşumu serbest radikal mekanizmasıyla hesaplanabilir (Şekil 2.13(b)).

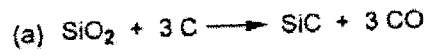


Şekil 2.12 Si-C yada Si-H bağlarının Si-O-Si bağları ile yer değiştirmesini içeren yeniden dağılımlar: (a) Silsesquioxane birimlerinin şematik temsili; (b) SiH₄ ün HSiO_{1.5} gelinden Si-H/Si-O yeniden dağılımı ile oluşumu; (c) Me₃SiOSiMe₃'ün MeSiO_{1.5} gelinden Si-Me/Si-O yeniden dağılımı ile oluşumu (MUTIN, 1999).

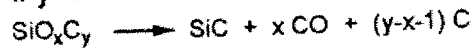


Şekil 2.13 Mineralizasyon basamakları: (a) gazların oluşumu ve ≡Si· and ≡C· serbest radikallerinin meydana gelmesi; (b) CSi₄ tetrahedranının oluşumu (methylated precursor) (MUTIN, 1999).

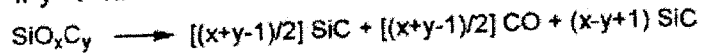
1450°C'nin üzerinde silika, karbon monoksit ve silikon karbür vermeye üzere karbonla reaksiyona girer. Bütün reaksiyon Şekil 2.14 (a)'da verilmiştir. SiO_xC_y bileşimli silikon oksikarbür bir camda reaksiyon ürünleri camdaki karbon miktarına bağlıdır. Karbon içeriğinin yeteri kadar yüksek olması durumunda ($y > 1+x$) karbotermal indirgeme karbonmonoksitin uzaklaşması ile serbest karbon ve silikon karbür oluşumuna yol açar (Şekil 2.14 (b)). Bu reaksiyon polisiloksan precursorundan silikon karbür hazırlamak için kullanılmıştır. Bunun yanında y , $1+x$ 'den daha düşük olduğunda, karbotermal indirgeme, silikon monoksit ve karbonmonoksitin kaybıyla SiC 'ün oluşumuna yol açar (Şekil 2.14 (c)).



(b) if $y > 1+x$:



(c) if $y < 1+x$:



Şekil 2.14 Silika (a) ve SiO_xC_y camlarının (b, c) karbotermal indirgeme reaksiyonları (MUTIN, 1999).

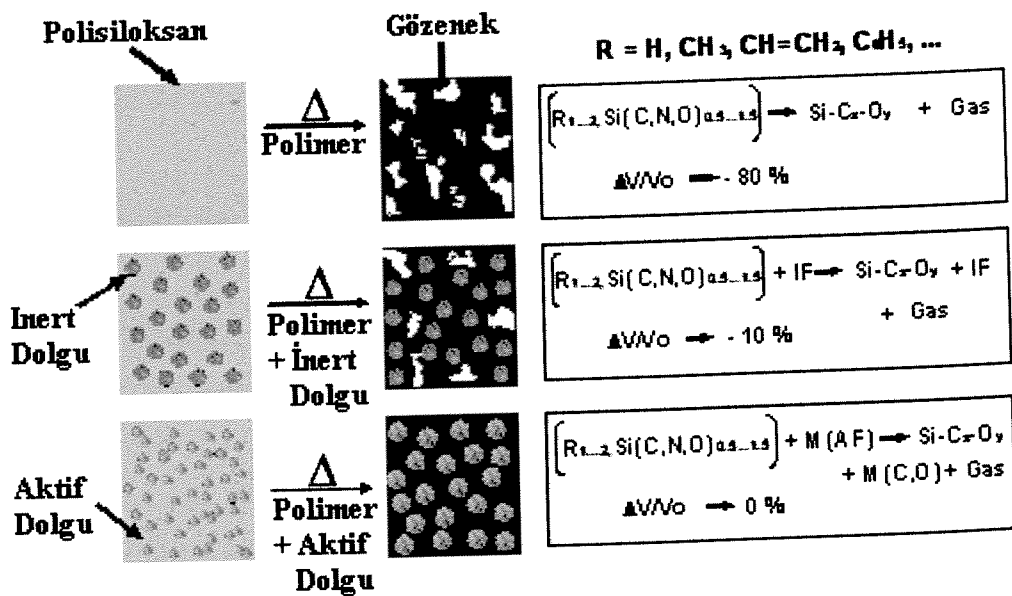
2.1.2.2.3 Aktif Dolgu Kontrollü Polimer Piroliz Prosesi

Polimer piroliz tekniği fiberler, toz parçacıkları, ince filmler ve/veya koruyucu kaplamalar formundaki gelişmiş seramiklerin prosesi için çok ümit verici ve göreceli olarak yeni bir tekniktir. Bu tekniğe uygun polimerlerden elde edilen malzemelerin en büyük avantajı, atomik seviyede homojenliği, oldukça düşük işleme sıcaklıkları ve kompleks şekillendirmede polimer üretim yöntemlerinin kullanılabilirliğidir. Bununla beraber piroliz tekniğinin monolitik bulk parçaların fabrikasyonuna uygulanabilirliği, özellikle polimer-seramik dönüşümlerine bağlı iç mikroçatlakların oluşmasına sebep olan hacimsel büzülme veya gözenek oluşumlarının söz konusu olduğu düşünülürse güçtür.

Genel olarak, organometalik bileşiklerden seramik monolitlerin üretilmesi başlangıç polimerinin çapraz bağlanmasını (polimerizasyonunu) takip eden artan sıcaklıklarda inert yada reaktif atmosferlerde pirolizi içerir. Uygulanan ısı organik-inorganik geçişi başlatır ve amorf kovalent bağlı seramik oluşumu sona erdirir. 1000°C'yi aşan ısılarda tavlama, %15'e varan kalıcı gözenekliliğini ve bazı hallerde yüksek mikroçatlak yoğunluğunu yaygın olarak ortaya çıkaran kısmen yada tamamen kristalleşmiş seramik malzemeyi üretir. Bu son

aşamadaki problemin üstesinden gelebilmek için, modifiye edilmiş bir işlem olan, aktif dolgu kontrollü polimer piroliz (Active Filler Controlled Polymer Pyrolysis, AFCOP) Greil ve yardımcıları tarafından geliştirilmiştir [34-36]. Bu kavram son günlerde diğer bir çok araştırmannın faaliyet alanı olmuştur [33, 37-40].

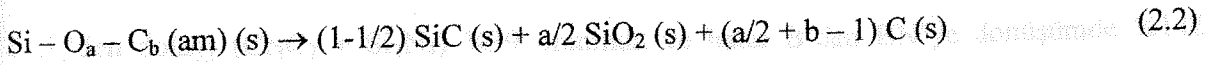
Bu methoda göre, polimer, çatlaksız bulk seramiklerin üretimine izin vermek ve büzülmeyi en aza indirmek için, aktif veya inert toz parçacıklarıyla kısmen doldurulur. Aktif dolguların kullanımı sonucu, dolgu malzemeleri ve precursor arasında bir reaksiyon gelişir. Bu da tipik olarak başlangıç bileşikleriyle kıyaslandığında reaksiyon ürününün hacimce genişlemesiyle sonuçlanır. Bu genişleme, yoğunluk artışları sırasındaki büzülmeyi kompanse eder ve düzgün şekilli çatlaksız bulk yapıların üretimini olanaklı kılar. Uygun aktif dolgular, Al, B, Si, Ti, CrSi₂, MoSi₂ vb. element yada bileşiklerdir. Bu dolgular reaksiyon sırasında hacim artırıcı etki sergileyip, oksit, karbür ve nitrür gibi reaksiyon ürünlerini oluşturabilir. Seramik dolgular (AlN, B₄C gibi), örneğin siloksan polimeriyle reaksiyona girdiğinde borosilikat, mulit veya sialon tipi matriksi oluşturmayı mümkün kılar. NiO, Mn₂O₃, CuO gibi metal oksit dolgular kullanıldığında, aktif dolguların indirgenmesi ile, metal veya metal silikat partiküller içeren yeni seramik kompozit malzemelerin oluşumuyla sonuçlanır. Aktif dolgular piroliz işlemi sırasında reaksiyona girmeyen fakat malzemeye özel bir fonksiyon sağlayan inaktif (inert) dolguyla kısmen yer değiştirebilir veya birleşebilir. İnert dolgulardan yararlanıldığında polimer oranı hacimce azalır ki bu örneğin hacimsel değişikliklerini azaltır (Şekil 2.15).



Şekil 2.15 Aktif/inert dolgu ilavesinin seramik yapılarıdaki etkileri (GREIL, 1998).

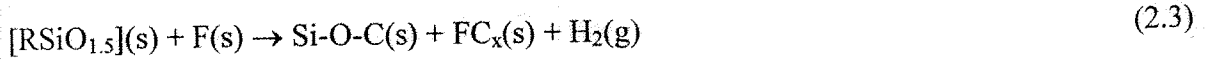
Piroliz sıcaklığındaki artışın bir fonksiyonu olarak görülebilen polimer/dolgu reaksiyonları aşağıdaki gibi tanımlanabilir:

1. 600-800°C arasında: başlangıç polimerinin kompozisyonuna bağlı olarak $a+b=4$ olan $\text{Si}(\text{C}_a\text{O}_b)$ tipinin tetrahedral yapısının üzerine kurulmuş amorf hydrogenated oksikarbürle sonuçlanan organik-inorganik dönüşüm.
2. 800°C üzerinde: turbostratic karbonun network oluşturması için fazla karbonun çökmesi.
3. 1100-1600°C: SiC ve SiO_2 gibi kristalleşmiş çökeltinin oluşması (Denklem 2.2)
4. SiO ve CO'nun buharlaşması nedeniyle oksijen içeriğinin azalması ve amorf fazın tüketimiyle sonuçlanan tane irileşmesi.

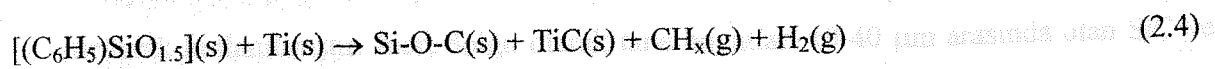


Reaktivitelerine bağlı olarak dolgu parçacıkları 400°C (Ti) veya 1300°C (B) de katı veya gaz bozunma ürünleriyle reaksiyona girmeye başlar. Reaktif dolguların kullanımı ile katı karbon ve gaz hidrokarbon türler, seramik üründe önemli bir seramik verim artışına neden olan karbür fazlar oluşturmak için reaksiyona girebilir (Denklem 2.3).

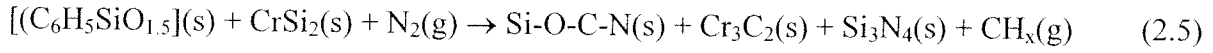
2.3.1. Reaksiyonlar



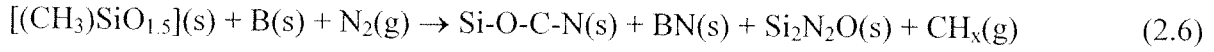
Örneğin Ti ile yüklü ve 1000°C'de Ar atmosferinde piroliz edilen poli(fenil)siloksan, silikon oksikarbür kompozitini oluşturur (Denklem 2.4). Aynı zamanda TiC katı fazda elde edilebilmektedir.



CH_x esas olarak C_6H_6 'yı gösterir. Piroliz bir reaksiyon ortamında gerçekleştirildiğinde, dolgu parçaları, 400-800°C arasında polimer bozunması esnasında oluşan (geçici gözeneklilik) veya 1000°C üzerindeki bir sıcaklıkta karbotermal bozunma nedeniyle oluşan açık gözenek networkünde bulunan gaz fazıyla reaksiyona girebilir. Örneğin 1400°C'de, N_2 atmosferinde CrSi_2 ile poli(fenil)siloksan'ın reaksiyonu bir silikon oksit karbonitrit seramik kompoziti verir (Denklem 2.5)



Dolgu parçacığının yüzeyindeki karbon aktivitesi yeterince yüksekse ($a_c > 0.1$) polimer bozunmasıyla oluşan karbon kromla reaksiyona girer, bu arada silikon reaktif atmosferdeki azot ile reaksiyona girerek dolgu parçası yüzeyinde $Cr_3C_2-Si_3N_4$ fazlarını oluşturur. Nitrit oluşturmak için gereken itici güç nitrojen basıncı yükseltilerek artırılabilir. $1500^\circ C$ 'de N_2 atmosferinde poli(metil)siloksanın reaksiyonu (Denklem 2.6) nitrit ve oksinitrit reaksiyon ürünlerinin oluşmasıyla sonuçlanır.



CrS_2 'den dolayı ($Cr_3C_2 + Si_3N_4$) %39 oranında ve hatta B'den BN'ye dönüşümde %142 oranında özel bir hacim artışı nedeniyle, % 30-40 dolgu hacim oranında, sifıra yakın hacimsel büzülmenin gerçekleştiği polimer-seramik dönüşüm elde edilebileceği görülmüştür [34].

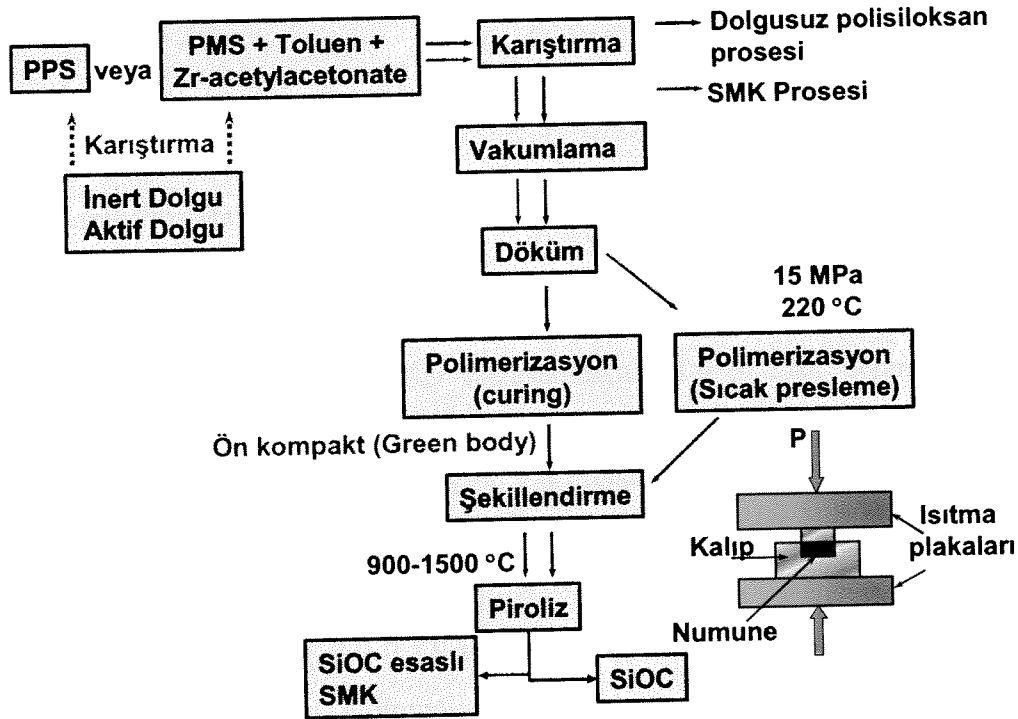
2.2 DENEYSEL PROSEDÜR

2.2.1 Malzemeler

Bu araştırmada, birer önseramik polimer (preceramic precursor) olan poli(fenil)siloksan (PPS) (H62C, Wacker Chemie, Almanya) ve poli(metil)siloksan (PMS) (MK, Wacker-Belsil, Almanya) kullanılmıştır. PPS temin edildiği şekilde herhangi bir ön işleme tabi olmadan kullanılmıştır. PMS ise katı toz formunda olmasından dolayı öncelikle tolüen içerisinde çözülerek polimerizasyon için katalizör olan Zr-acetylacetonate ile karıştırılarak kullanılmıştır. İnert dolgu olarak tane boyutları 10-40 μm arasında olan SiC ve 1-5 μm arasında olan Al_2O_3 , aktif dolgu olarak ise tane boyutları -149 μm olan Ti ve -635 μm olan Si tozları kullanılmıştır.

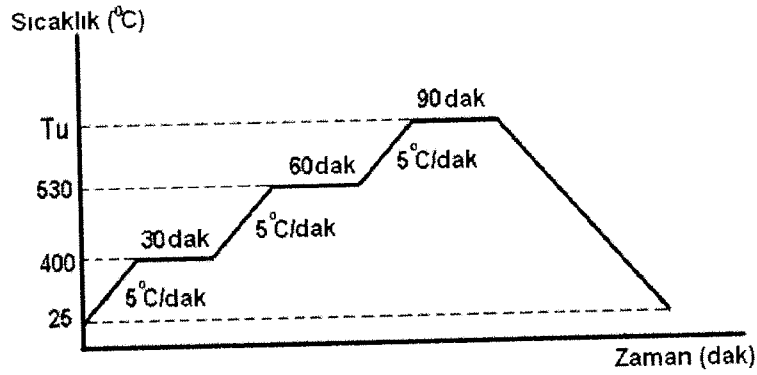
2.2.2 Dolgu İçermeyen Silikon Oksikarbür Esaslı Seramiklerin Üretilmesi

Önseramik polimerlerin ısıl dönüşümlerini gözlemek için dolgu içermeyen polimer numuneler hazırlanmıştır. Şekil 2.16 dolgu içermeyen SiOC esaslı seramiklerin ve ilave olarak dolgu içeren kompozitlerin (SMK) üretim aşamalarını göstermektedir.



Şekil 2.16 PPS ve PMS önseramik polimerlerinden SiOC esaslı seramik ve seramik matriks kompozit (SMK)'lerin üretim aşamaları.

PPS veya katalizör ilave edilmiş PMS numuneler yarım saat vakumlandıktan sonra Teflon kalıplara dökülmüş ve bir etüv içerisinde açık hava atmosferinde 220°C'de polimerize (curing) edilmiştir. Katı formda elde edilen yapıların işlenebilir (delme, kesme vb. ile) özellikte olduğu görülmüştür. Dolgusuz numunelerin pirolizi argon atmosferin altında bir tüp fırın içerisinde değişik piroliz sıcaklıklarında (900-1500°C) gerçekleştirilmiştir. Tipik ısıtma-soğutma döngüsü Şekil 4.2'de gösterildiği gibi; 5°C/dak. ile 400°C'ye ısıtma, bu sıcaklıkta 30 dak. bekleme, 5°C/dak. ile 530°C'ye çıkıp burada 60 dak. bekleme ve yine 5°C/dak. ile son sıcaklığa (Tu) ısıtılıp 90 dak. bekleme ve en son aşamada numunelerin oda sıcaklığına soğutulması şeklindedir. İnert argon atmosferine ilave olarak reaktif azot atmosferinde de aynı üretim aşamaları kullanılarak numuneler hazırlanmıştır.



Şekil 2.17 Tipik piroliz işlemi.

2.2.3 Kompozit Parçaların Üretimi

Aktif ve inert dolgu ilavesinin kompozit mikroyapısına ve mekanik özelliklerine etkilerini gözlemlemek için numuneler hazırlanmıştır (Tablo 2.6). Seramik kompozitleri hazırlamak için, inert ve aktif tozlar polimerlere ağırlıkça % 60-80 arasında değişen oranlarda karıştırılmıştır (Şekil 2.16). Karışımlar metal kalıplara dökülüp, 150°C'de bir etüv içerisinde kısmen stabilize edildikten sonra bir sıcak pres yardımı ile 220°C'de ve 15MPa basınç altında 2 saat boyunca tek eksenli presleme altında polimerize edilmiştir. Numuneler istenen boyutlarda kesildikten sonra Şekil 2.17'deki ısıtma çevrimi uygulanarak tüp fırın içerisinde N₂ veya Ar atmosferinde piroliz edilmiştir.

Tablo 2.6 Üretilen seramik kompozitlere ait proses parametreleri.

Polimer Tipi	Dolgu Tipi	Dolgu Oranı	Piroliz Sıcaklığı (°C)	Atmosfer
Poli(fenil)siloksan (PPS)	Ti	60, 70, 80	900, 1100, 1300, 1500	Ar, N ₂
	Si			
	SiC			
	Al ₂ O ₃			
Poli(metil)siloksan (PMS)	Ti	60, 70, 80	900, 1100, 1300, 1500	Ar, N ₂
	Si			
	SiC			
	Al ₂ O ₃			

2.2.4 Polisioksanların Isıl Dönüşümlerinin Gözlenmesi ve Seramik Kompozitlerin Karakterizasyonları

Önseramik polimerlerin seramik yapılara pirolitik dönüşümleri çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanılarak takip edilmiştir. İlave olarak, dolgu ilavesinin kompozit numunelerin mikroyapı, ısıl dönüşüm ve mekanik özellikleri üzerine etkileri incelenmiş ve dolgusuz numunelerin özellikleriyle karşılaştırılmıştır.

2.2.4.1 X-Işınlari Kırınımı Yöntemi (XRD)

Dolgusuz seramik ve kompozit numunelerin piroliz ürünleri X-ışınları kırınımı (XRD) yöntemiyle, Philips X'Pert Pro kırınım cihazı kullanılarak $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu ile ölçülmüştür. Değişik sıcaklık aralıklarında (900-1500°C) piroliz edilen numuneler öğütölüp, 5-70° arasındaki kırınım açılarında (2 θ) difraksiyon değerleri analiz edilmişlerdir. Bu yöntemle, sıcaklığın, piroliz atmosferinin ve dolgu ilavesinin mikroyapıda faz oluşumlarına olan etkileri karakterize edilmiştir.

2.2.4.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

SEM kullanılarak dolgusuz seramik ve kompozit numunelerin mikroyapıları karakterize edilmiştir. Kesilip istene boyuta getirilen ve reçine ile kalıplanan numuneler zımparalama ve parlatma ile hazırlanmıştır. Zımparalama 180, 240, 400, 600, 800, 1000 ve 1200'lük zımpara kağıtları kullanılarak, parlatma ise 9, 6, 3 ve 1 μm 'luk elmas sıvıları kullanılarak ipek keçeler üzerinde yapılmıştır. Parlatılmış ve kırık yüzey mikroyapı analizleri Philips XL 30SFEG SEM cihazı kullanılarak yapılmıştır. İlave olarak, SEM-EDX (Enerji Dispersiyon Spektroskopisi) aparatı kullanılarak elementel analiz yapılmıştır.

2.2.4.3 Kızılötesi Spektroskopisi Tekniğı (FTIR)

Kızılötesi spektroskopisi tekniğı (FTIR) Nicolet Magna-IR 550 spektrometresi ile pirolitik ısıl uygulamalar sonucu oluşan yapısal değişimleri tanımlamak için kullanılmıştır. Numuneler 220°C'de polimerize edildikten ve değişik sıcaklık aralıklarında (900-1500°C) pirolizlendikten sonra öğütölüp FTIR ile analiz edilmiştir.

2.2.4.4 Termal Analizler (TGA-DTA)

Termal analizler polimer yapının değişik sıcaklıklardaki kütle değişimlerini ve açığa çıkan reaksiyonları takip için kullanılmıştır. Ayrıca, değişik dolgu ilavesi ile kütle değişimlerinin ve faz gelişimlerinin incelenmesi için gerçekleştirilmiştir. Numuneler 5°C/dak ile 1300°C'ye nitrojen atmosferinde cihaz analiz hücresinde ısıtılarak piroliz edilmişlerdir.

2.2.4.5 Optik Mikroskop

Kompozit yapılarda parçacık ve gözeneklerin dağılımları optik mikroskop kullanılarak karakterize edilmiştir. Nikon Eclipse L150 optik mikroskobu parlatılmış numunelerin analizi için kullanılmıştır.

2.2.4.6 Kütle Kayıpları ve Yoğunlukların Belirlenmesi

Dolgu tipi ve oranı ile piroliz sıcaklığının kütle kayıplarına ve yoğunluk değişimlerine olan etkileri ölçülmüştür. Kütle kayıpları numunelerin piroliz öncesi ağırlıklarına (m_1) ve piroliz sonrası ağırlıklarına (m_2) bağlı olarak eşitlik 2.1 ile belirlenmiştir.

$$\%Kütle\ Kaybı = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (2.1)$$

Arşimet metodu kullanılarak yoğunluk değerleri ölçülmüştür. Bu amaç için Precisa XB 220A Arşimet Terazisi kullanılmıştır.

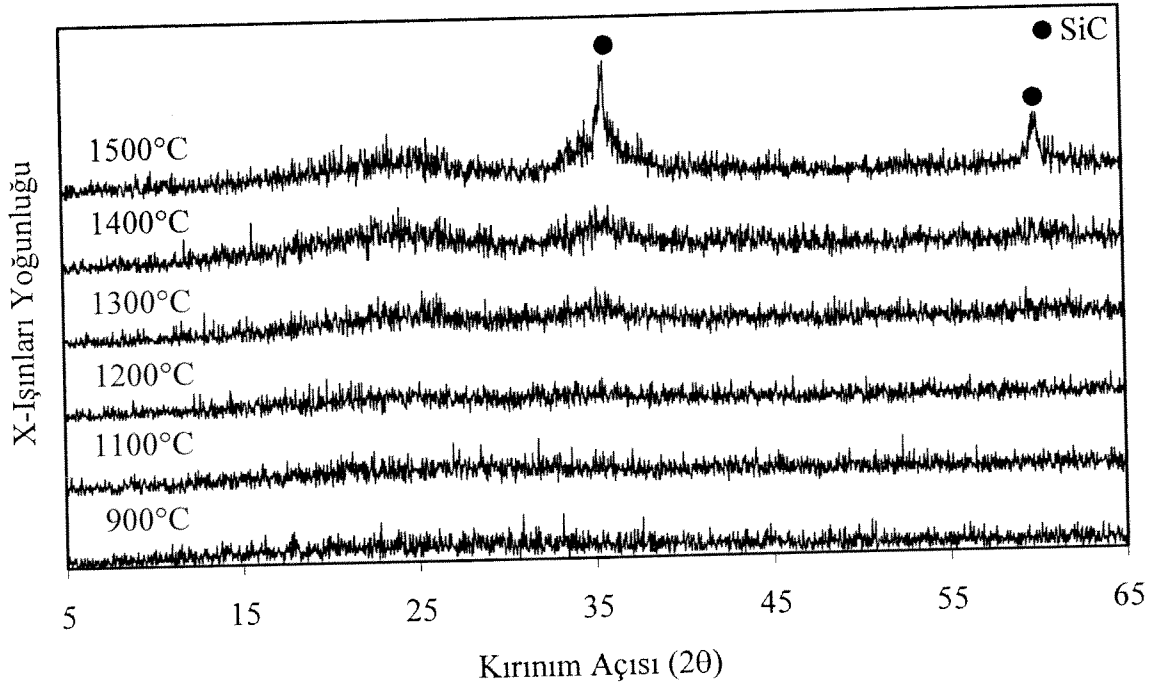
2.2.4.7 Vickers Sertlik Ölçümleri

Üretilen numunelerin mekanik özelliklerini belirlemek için dolgusuz seramik ve kompozit numunelerin sertlik değerleri Vickers yöntem ile ölçülmüştür. Sertlik testleri için Zwick / Roell – Test X'Pert V9.0 cihazı ile HV10 (100N) skalasında parlatılmış numuneler kullanılarak ölçümler yapılmıştır.

2.3 DENEYSEL SONUÇLAR

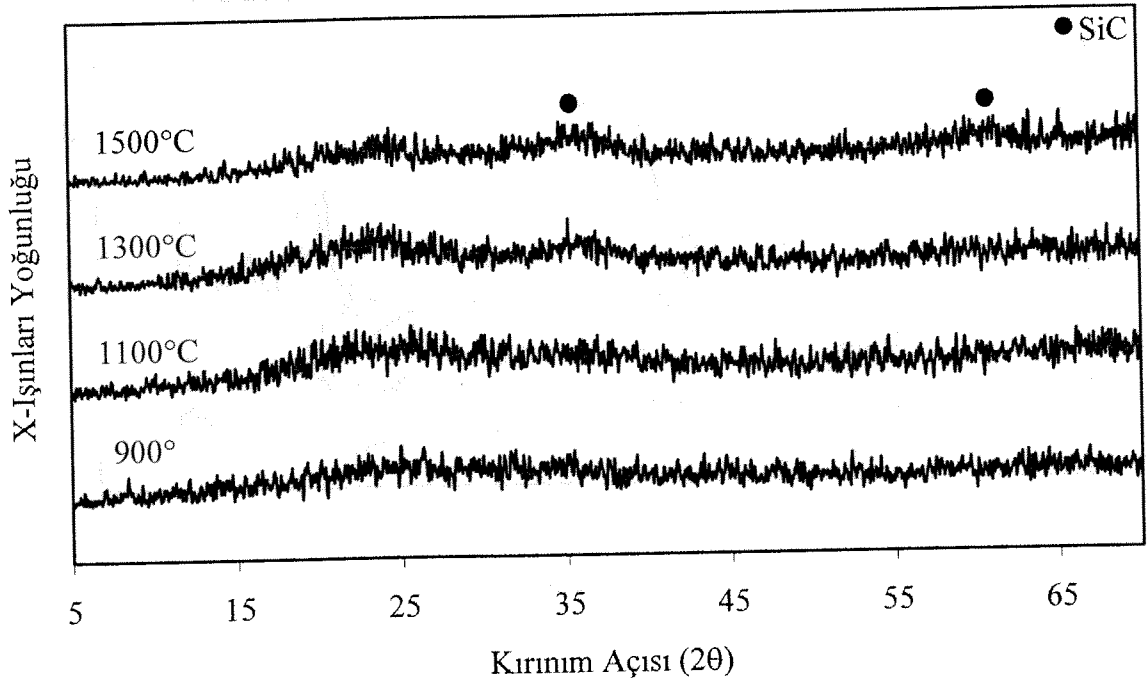
2.3.1 Polisiloksanın Isıl Dönüşümü

Polimer precursor olarak kullanılan poli(fenil)siloksan ve poli(metil)siloksan'ın 220°C'de polimerizasyonları sonucu önsesamik (green) yapılar elde edilmiştir. Green yapıların stabilitesi network oluşumunu göstermektedir. Organik-inorganik dönüşümler IR spektroskopisi ve X-ışınları kırınımı yöntemleri ile incelenmiştir. Şekil 2.18'de dolgusuz poli(fenil)siloksan (PPS)'in değişik sıcaklıklarda (T_u) pirolize tabi tutulması ile üretilen numunelerin XRD paternleri gösterilmiştir. 1300°C'ye kadar olan numunelere ait paternler amorf SiO_xC_y malzeme özelliğindedir. 1300°C'nin üzerinde piroliz edilmiş numuneler için görülen düşük yoğunluklu geniş pikler β -SiC'e ait kırınımlardır. 1500°C'de görülen $2\theta = 36^\circ$ ve 60° 'deki pikler β -SiC kristallerinin oluştuğunu gösterir karakteristik pikleridir.



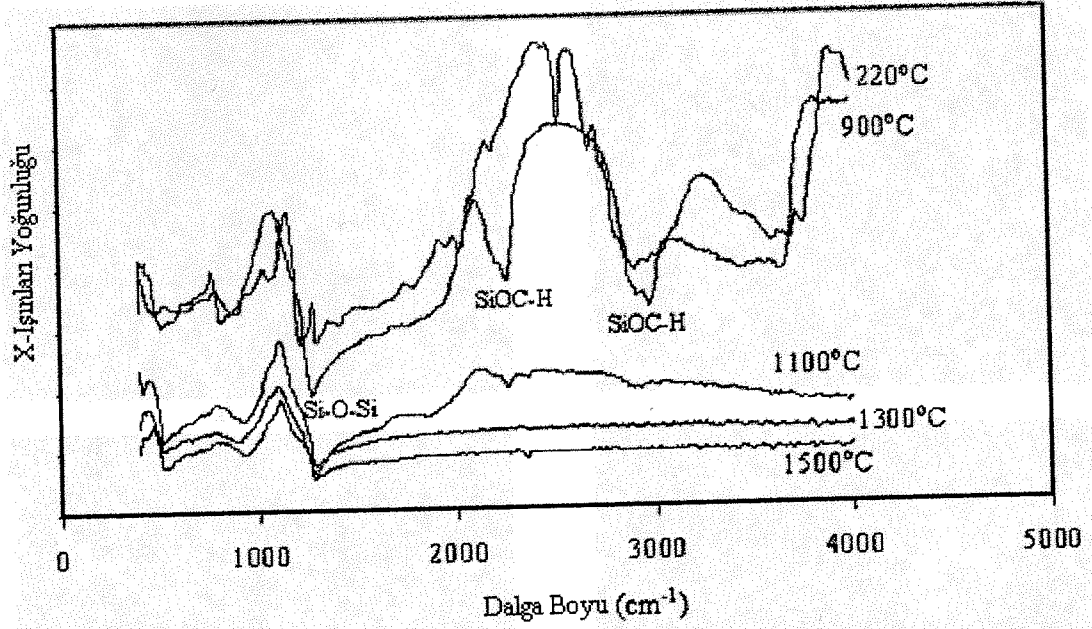
Şekil 2.18 Dalgusuz poli(fenil)siloksanın (PPS) Ar atmosferinde değişik sıcaklıklarda pirolizi ile üretilen numunelere ait XRD paternleri.

Şekil 2.19'de ise PMS polimerinin pirolizine ait XRD paternleri görülmektedir. Benzer biçimde, 1500°C'de ve kırınım açıları $2\theta = 36^\circ$ ve 60° 'de β -SiC kristalleri düşük yoğunlukta oluşmaktadır. Düşük sıcaklıklarda ise amorf yapının oluştuğu gözlemlenmiştir.



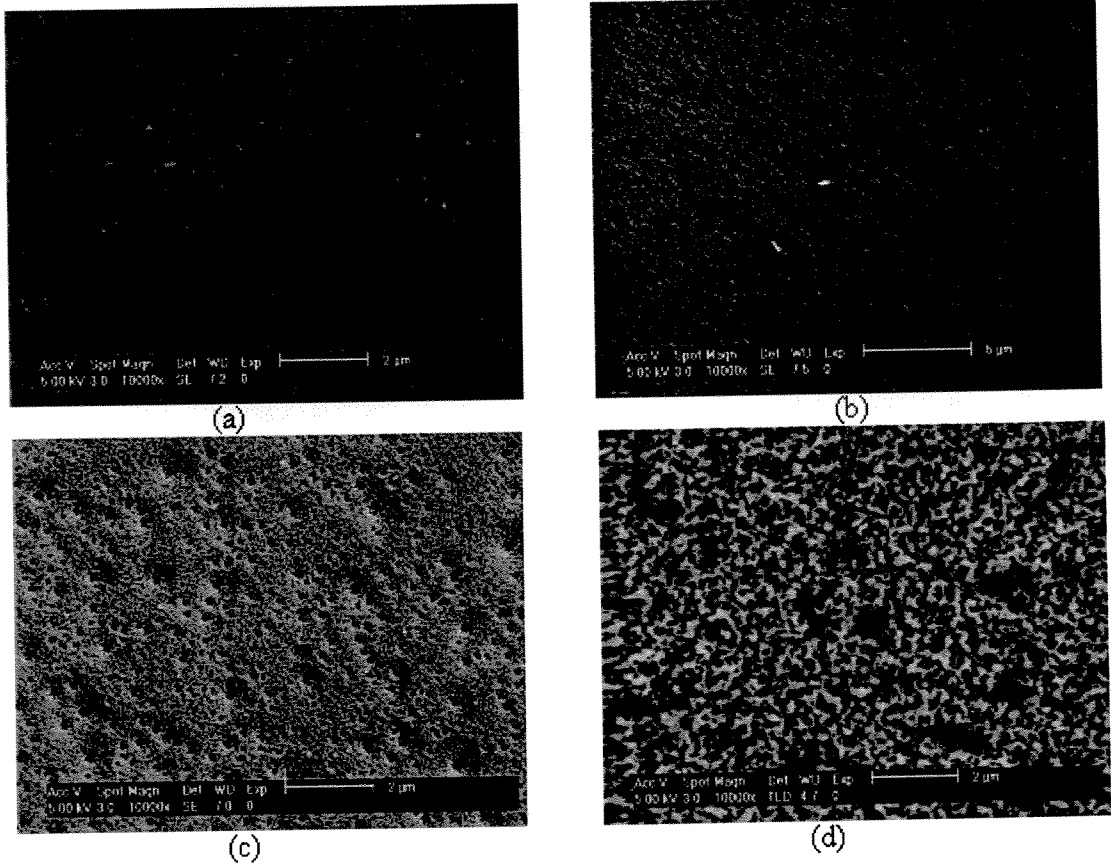
Şekil 2.19 Dolgusuz poli(metil)siloksanın (PMS) Ar atmosferinde değişik sıcaklıklarda pirolizi ile üretilen numunelere ait XRD paternleri.

Organik siloksan ağından inorganik seramik yapılara dönüşüm FTIR yöntemiyle de incelenmiştir. Şekil 2.20’de değişik sıcaklıklarda pirolize tabi olan dolgusuz PMS polimerine ait kızılötesi spektrumu gösterilmiştir. Spektrumda 220°C’den 900°C’ye kadar sıcaklıklarda hazırlanan numuneler için; 770 (assym. nSi-CH₃), 1030 (Si-OR), 1120 (Si-O-Si), 1280 (sym. Si-CH₃) ve 2000-3000 (SiOC-H) arasında geniş titreşim bantları görülmektedir. Numunelerin 1100°C’nin üzerinde piroliz işlemi sonucu uçucu hidrokarbonların yapıdan uzaklaştığı görülmektedir. C-H absorpsiyon bantları belirtilen sıcaklığın üzerindeki işlemlerde görülmemektedir.



Şekil 2.20 Dolgusuz poli(metil)siloksanın (PMS) 220°C'de polimerizasyon ve Ar atmosferinde değişik sıcaklıklarda pirolizi sonucu üretilen numunelere ait FTIR sonuçları.

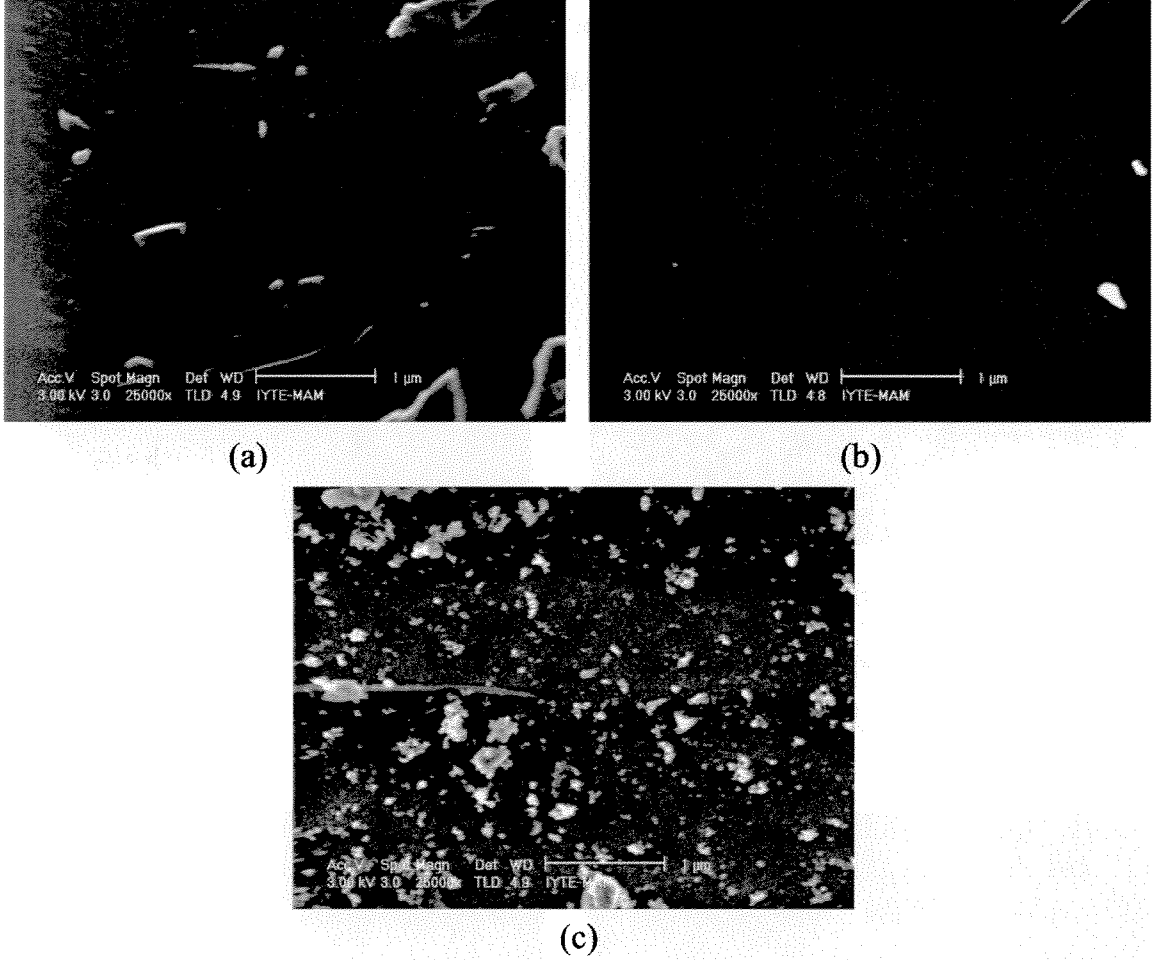
Şekil 2.21'de PPS'in değişik sıcaklıklarda pirolizi ile üretilen numunelere ait kırık yüzey SEM mikrografikleri gösterilmiştir. Düşük piroliz sıcaklıklarında camsı yüzeylerde gözenekliliğin düşük olduğu gözlenmiştir. Yüksek piroliz sıcaklıkları polimerden seramik yapıya dönüşümlere bağlı olarak mikron altı boyutunda gözeneklerin oluşmasına sebep olmuştur. Bunun yanında artan sıcaklıklarda piroliz ile üretilmiş dolgusuz PMS'in mikroyapısının PPS'den farklı olduğu görülmüştür. Gözenek oluşumu bu polimerde gözlenmemektedir. (Şekil 2.22). PPS ile kıyaslandığında değişik mikroyapının görülmesinin nedeni polimerin farklı olarak metil grubu içermesi ile ilişkilendirilebilir. SEM-EDX analizleri aynı yüzeylere uygulanmıştır ve değişik sıcaklıklarda piroliz edilen dolgusuz PMS ve PPS numunelerin kimyasal kompozisyonları Tablo 2.7'de gösterildiği gibi belirlenmiştir. Bahsedilen numuneler için SEM-EDX analizleri de SiOC yapısının dönüşüm sonucu oluşumunu onaylamıştır.



Şekil 2.21 (a) 900°C, (b) 1200°C, (c) 1400°C, (d) 1500°C’de piroliz edilmiş dolgunsuz PPS numunelerinin kırık yüzeylerine ait SEM mikrografikleri.

Tablo 2.7 Değişik sıcaklıklarda piroliz edilmiş dolgunsuz PPS numunelerine ait EDX analiz sonuçları.

Numune	Piroliz Sıcaklığı (°C)	Ağ.% C	Ağ.% O	Ağ.% Si
PPS	900	47	20	3
	1200	34	28	39
	1300	9	36	55
	1400	41	15	44
PMS	900	26	54	20
	1100	21	41	39
	1300	15	46	39
	1500	23	38	40

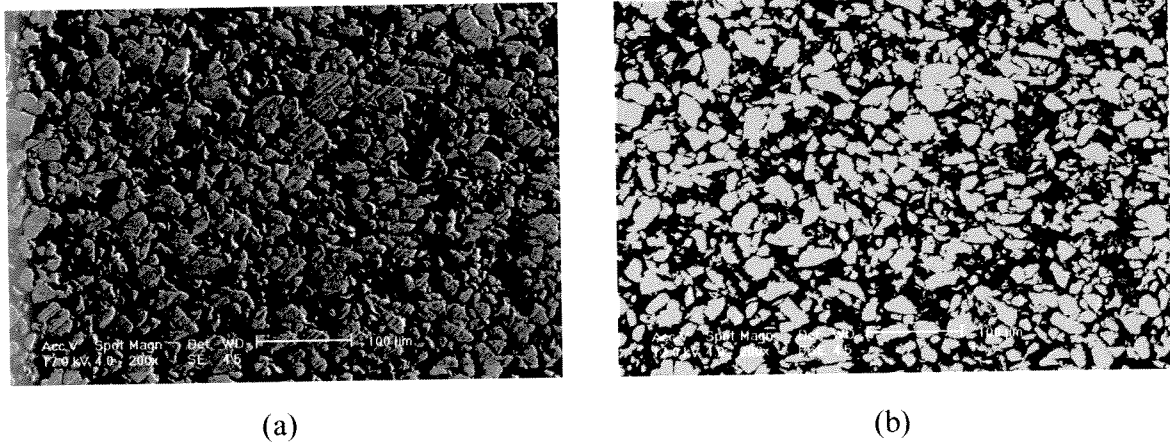


Şekil 2.22 (a) 1100°C, (b) 1300°C, (c) 1500°C'de piroliz edilmiş dolgunsuz PMS numunelerinin kırık yüzeylerine ait SEM mikrografikleri.

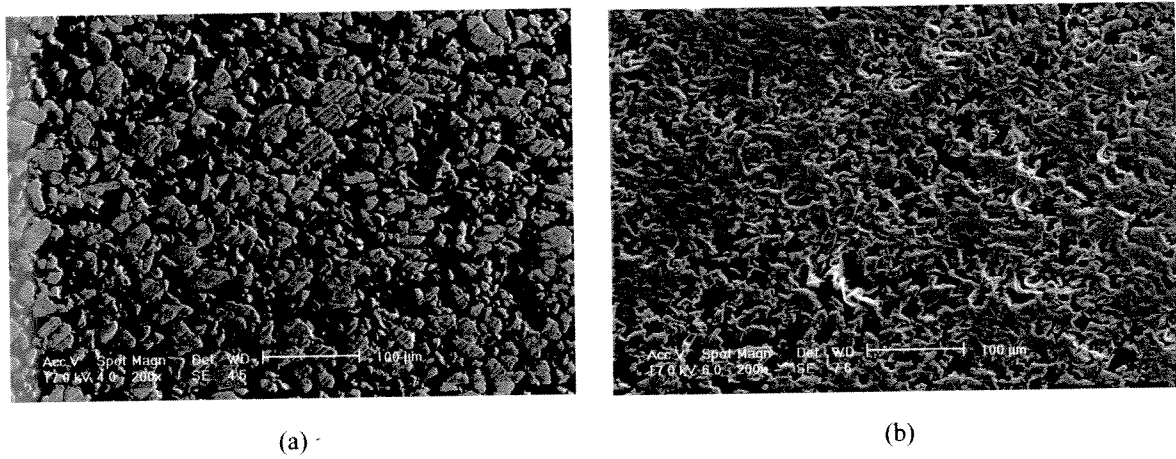
2.3.2 Si-O-C Esaslı Seramik Matriks Kompozitlerin (SMK) Mikroyapısal Özellikleri

Değişik konsantrasyonlarda aktif ve inert dolgu içeren monolitik SMK yapılar değişik piroliz sıcaklıklarında hazırlanmıştır. Şekil 2.23'da aktif Ti/PMS sistemine ait sıcak presleme ile polimerizasyon sonrası piroliz işlemine tabi olmamış numunelere ait sekonder elektron (SE) ve back scattered electron (BSE) görüntüleri görülmektedir. BSE görüntülerinde beyaz renkte görülen parçacıklar Ti partiküllerini temsil etmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi malzemelerin karıştırma ve sıcak preslenme yöntemleri ile hazırlanması sonucu parçacıkların polimer matriks içerisinde homojen dağılımının gerçekleştiği görülmüştür. Aynı tip malzemenin 1100°C'de piroliz prosesine tabi olması ile elde edilen yapıya ait parlatılmış yüzey SEM görüntüsü Şekil 2.24(b)'de görülmektedir. Mukayese amacı ile piroliz öncesi mikroyapı görüntüsü Şekil 2.24(a)'da verilmiştir. Sonuçlar, 1100°C gibi sıcaklıkta piroliz

işlemi sonucu yapıda bulunan Ti partiküllerinin difüze olarak piroliz öncesi gözlemlenen partikül dağılımı yerine sürekli formda yapının oluştuğunu göstermiştir.



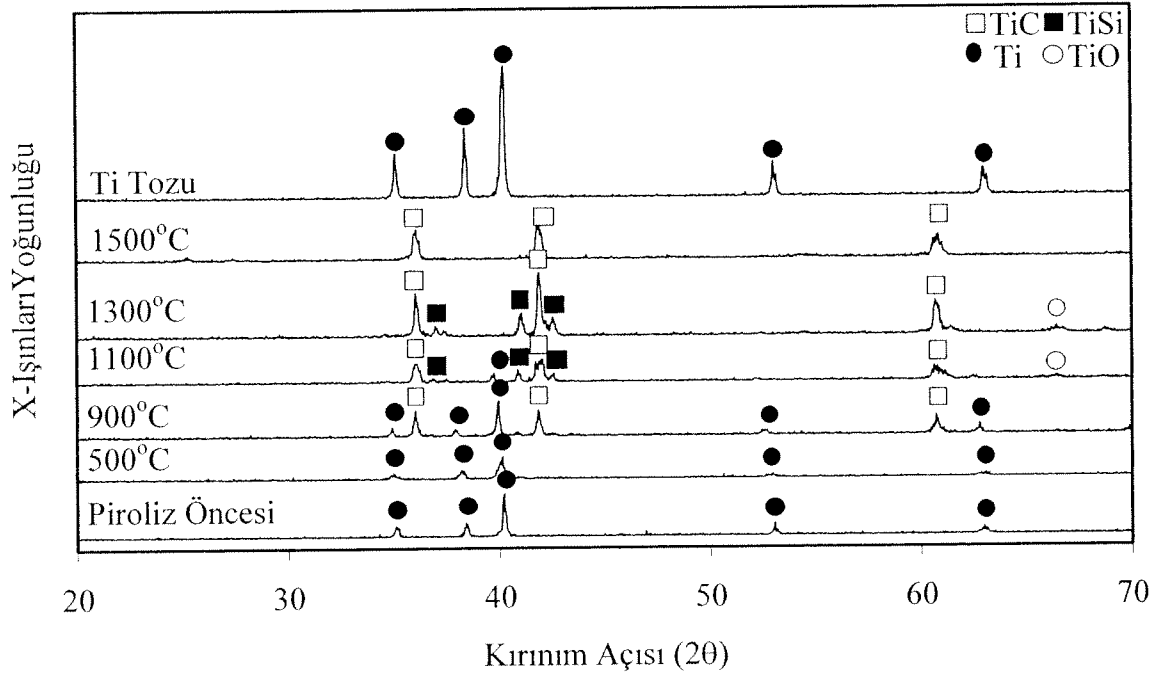
Şekil 2.23 Ağırlıkça % 70 Ti/PMS sistemine ait sıcak presleme ile polimerize edilmiş green yapıya ait SEM mikrografı (a) SE görüntüsü (b) BSE görüntüsü.



Şekil 2.24 Ağırlıkça % 70 Ti/PMS sistemine ait SEM mikrografı (a) piroliz öncesi (b) 1100°C'de Ar atmosferinde pirolizi sonrası.

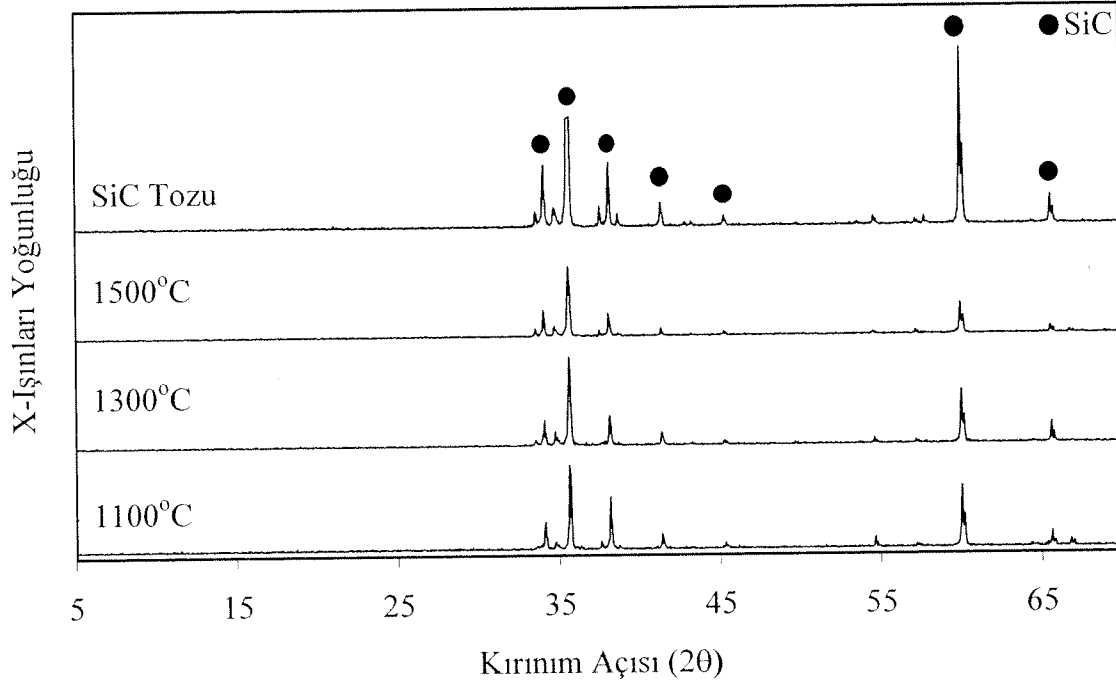
Bu çalışmada; dolgu tipi ve oranının, piroliz sıcaklığı ve atmosferinin numunelerin mikroyapısal özelliklerine olan etkileri incelenmiştir. Şekil 2.25 ve 2.26 sırasıyla ağırlıkça % 60 aktif Ti ve % 60 inaktif SiC parçacıkları ilave edilmiş PPS'den değişik sıcaklıklarda üretilmiş SMK'lere ait XRD grafiklerini göstermektedir. Şekillerde, Ti ve SiC partiküllerine ait XRD paternleri mukayese amacı ile gösterilmiştir. Ti tozlarına ait 35, 38, 40, 53 ve 62° değerlerinde karakteristik pikler görülmüştür. Ayrıca, Şekil 2.25'de % 60 Ti/PPS sistemine ait piroliz öncesi XRD pikleri verilmiştir. Piroliz edilmemiş numunelerde Ti pikleri izafi olarak

düşük intensitede görülmektedir. İntensitinin daha düşük görülmesi polimer faz ile Ti partiküllerinin karışım içerisinde yer almasından dolayıdır. Sonuçlar, aktif dolguların kullanımı ile TiC, TiSi, ve TiO gibi yeni fazların polimerin dönüşümü ile açığa çıkan ürünler ve Ti partikülleri arasındaki reaksiyonlara bağlı olarak amorf matriks içerisinde oluştuğunu göstermiştir.



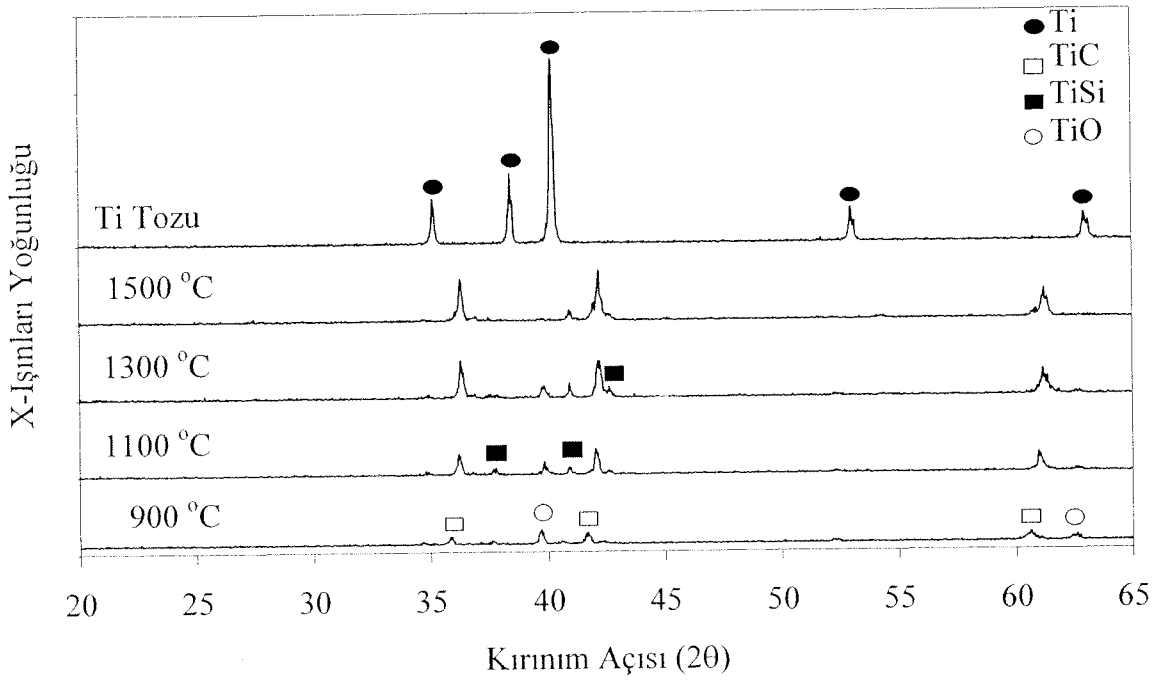
Şekil 2.25 Ar atmosferinde değişik sıcaklıklarda piroliz edilmiş ağırlıkça % 60 Ti/PPS numunelerinin XRD paternleri.

Yeni fazların oluşmasındaki en kritik parametre piroliz sıcaklığıdır. 500°C'ye kadar olan sıcaklıklarda Ti pikleri görülmektedir. 900°C'de TiC oluşumları gözlenmiştir. Artan piroliz sıcaklığıyla pik yoğunlukları da artmıştır. 1100°C TiSi oluşumu için kritik sıcaklıktır. Silikat fazları 1300°C'ye kadar görülmektedir. 1500°C'de TiC oluşumu belirgin hale gelmektedir. İnert dolgu ilavesi durumunda ise, Şekil 2.26'de görüldüğü gibi, SiC/PPS sisteminde yeni faz oluşumları görülmemiştir. Bu yapı içerisinde, yüksek sıcaklıklarda dolgusuz numunelerde olduğu belirlenen amorf SiOC'nin matriks fazında oluşması ve yüksek sıcaklıklarda SiC kristalizasyonu söz konusu olabilir. Ancak, bahsedilen kristal fazlar kullanılan SiC dolguya ait pikler ile örtüşebileceği için ayırt edilememiştir.

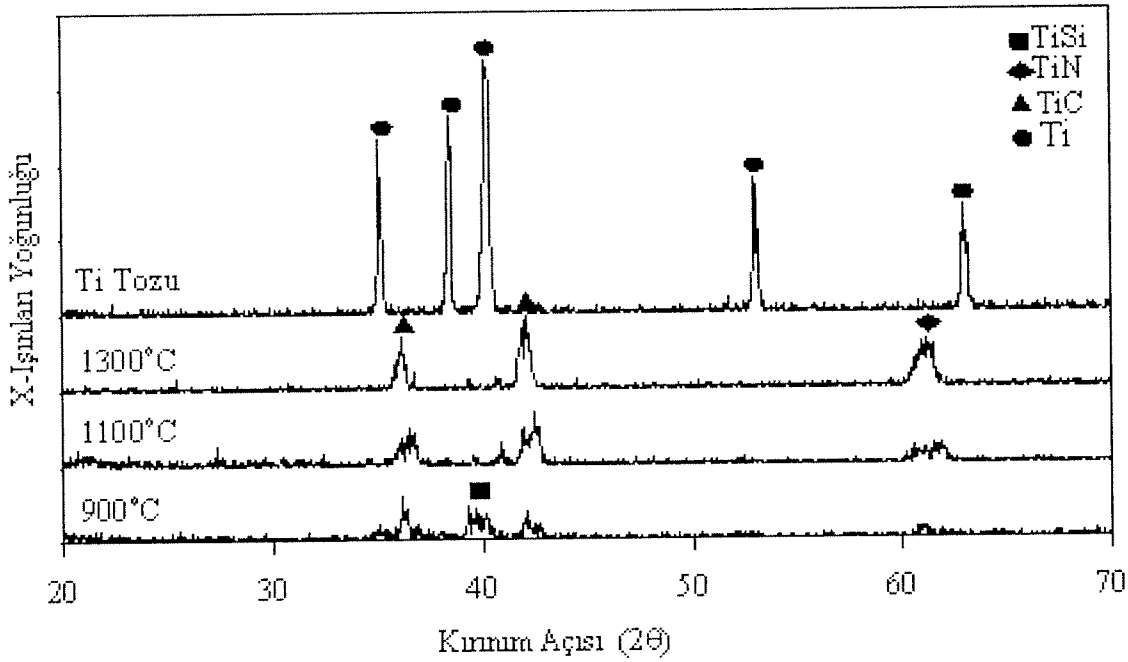


Şekil 2.26 Ar atmosferinde değişik sıcaklıklarda piroliz edilmiş ağırlıkça % 60 SiC /PPS numunelerinin XRD paternleri.

Şekil 2.27 ağırlıkça % 80 Ti içeren PPS numunelerine ait XRD paternlerini göstermektedir. Bu numunelerde % 60 Ti içeren numunelere benzer biçimde düşük sıcaklıklarda TiC ve TiO fazlarının ve daha üst sıcaklıklarda TiSi fazlarının oluştuğu gözlemlenmiştir. Sıcaklığın artışı ile kristallenen TiC faz oranının arttığı bu fazlara ait intensity (X-ışınları yoğunluğu) değerlerinin artışından anlaşılmaktadır. Sonuç olarak; kompozit yapı içerisinde aktif Ti konsantrasyonunun artışının açığa çıkan fazların tiplerini değiştirmedeği % 60 ve % 80 Ti içeren numunelerin XRD paternlerinin mukayesesi ile belirlenmiştir. Piroliz atmosferinin yeni fazların oluşumuna ve mikroyapısal özelliklere belirgin etkilerinin olduğu görülmüştür. Şekil 2.28 ağırlıkça % 80 Ti ilave edilmiş PPS numunelerinin artan sıcaklıklarda N₂ atmosferinde piroliz ürünlerine ait XRD paternlerini göstermektedir. N₂ atmosferinde TiO oluşumu gözlemlenmiştir, buna ilave olarak TiN oluşmuş ve bu faza ait X-ışınları yoğunluğu piroliz sıcaklığının artmasıyla artmıştır. Düşük sıcaklıklarda (900°C) TiC ve TiSi fazlarının oluşumu daha belirgin olmasına rağmen TiN fazı da düşük yoğunluklu olarak görülmüştür. Daha yüksek sıcaklıklarda TiN yoğunluğu belirgin olarak artmıştır.



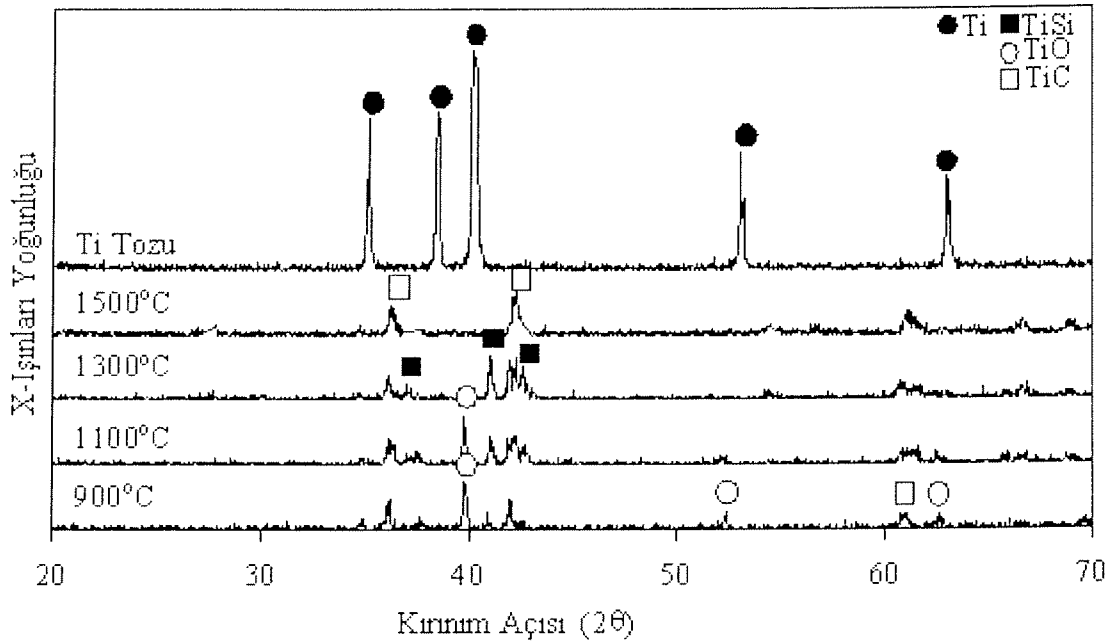
Şekil 2.27 Ar atmosferinde değişik sıcaklıklarda piroliz edilmiş ağırlıkça % 80 Ti /PPS numunelerinin XRD paternleri.



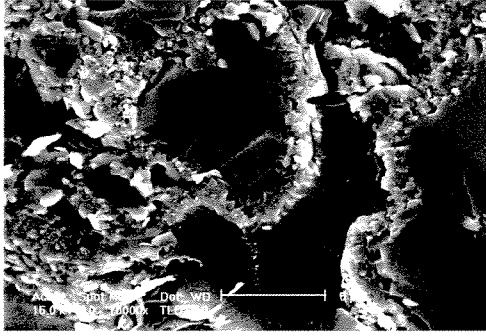
Şekil 2.28 N₂ atmosferinde değişik sıcaklıklarda piroliz edilmiş ağırlıkça % 80 Ti /PPS numunelerinin XRD paternleri.

Mikroyapısal oluşumlara polimer tipinin etkisini gözlemlemek için PPS ile hazırlananlara ilave olarak PMS polimeri ile de kompozit numuneler hazırlanmıştır. Şekil 2.29 PMS'e ağırlıkça % 60 Ti eklenerek hazırlanmış SMK'lerin değişik sıcaklıklarda piroliz edilmiş numunelerine ait XDR paternlerini göstermektedir. PPS'e benzer olarak Ti/PMS green yapıların pirolizi sonucu da TiC, TiSi ve TiO fazları oluşmuştur. Düşük sıcaklıklarda piroliz edilmiş numunelerde Ti, TiC, TiSi ve TiO fazları gözlemlenmesine rağmen 1500 °C'de sadece TiC pikleri gözlemlenmiştir. Düşük sıcaklıklarda yoğun intensiteye sahip olan TiO fazlarının üst sıcaklıklarda dönüşüm göstererek TiO piklerinin yok olduğu görülmüştür.

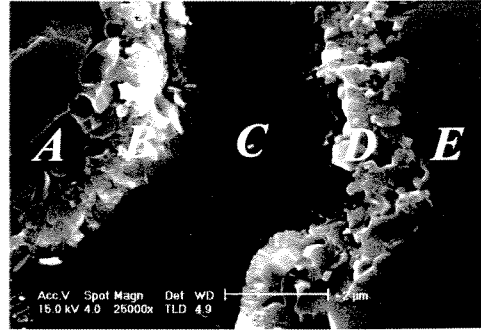
Faz gelişimleri SEM-EDX analizleri ile de izlenmiştir. Şekil 2.30'de % 80 Ti/PMS sisteminin 900 °C'de pirolize tabi olan numunesine ait kırık yüzey SEM mikrografisi gösterilmiştir. Şekil 2.30(b)'de aynı yüzeyin daha yüksek büyütmede görüntüsü verilmiştir. Bu şekilde A'dan E'ye uzanan çizgi boyunca yer alan elementel dağılım Tablo 2.8'de verilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi A ve E bölgeleri titanyumca zengin bölgelerdir ve komşu titanyum partikülleri arasında kompozisyonsal değişimlerin mevcut olduğu matriks bölgeleri bulunmaktadır. Matriks, önseramik polimerlerin bozunma ürünleri ve bunların Ti ile reaksiyonlarından oluşan ürünleri içermektedir. B ve D bölgeleri TiO, TiSi, ve TiC karışımlarından oluşabileceği gibi, C bölgesi SiOC'ce zengin bölgedir.



Şekil 2.29 Ar atmosferinde değişik sıcaklıklarda piroliz edilmiş ağırlıkça % 60 Ti /PMS numunelerinin XRD paternleri.



(a)



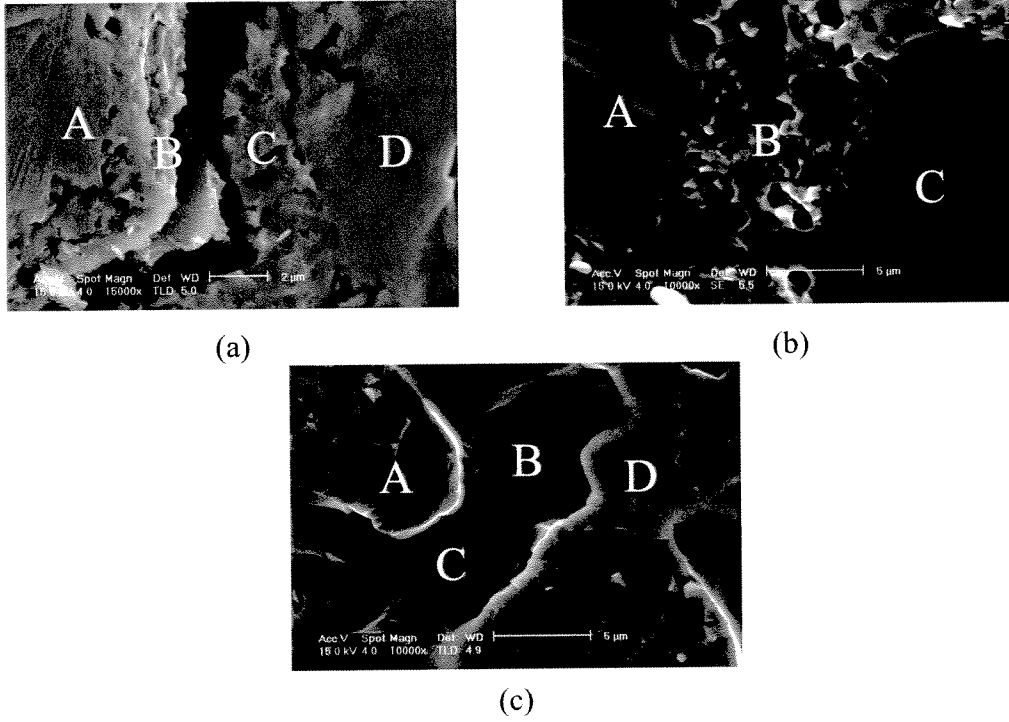
(b)

Şekil 2.30 900°C’de ağırlıkça % 80 Ti/PMS sisteminden hazırlanan SMK’ye ait kırık yüzey SEM mikrografisi; (a) 10000X, (b) 25000X büyütme.

Tablo 2.8 Şekil 3.13’de gösterilen kırık yüzeyin işaretli bölgelerinden SEM-EDX ile elde edilmiş elementel dağılım.

<i>Bölge</i>	<i>Ağ. % C</i>	<i>Ağ. % Si</i>	<i>Ağ. % Ti</i>	<i>Ağ. % O</i>
A	3	4	82	11
B	3	17	44	36
C	5	47	7	41
D	4	12	71	13
E	2	1	80	17

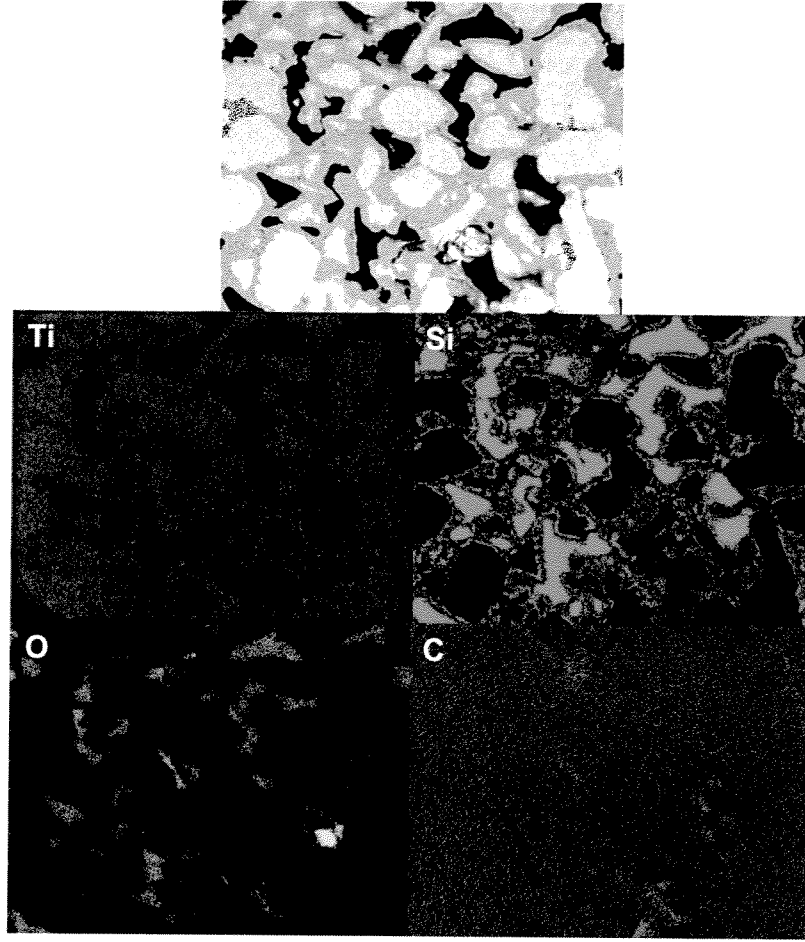
Ancak, 900°C’de görülen elementel dağılımın tersine, 1100°C’nin üzerindeki piroliz sıcaklıklarında bahsedilen elementel dağılımlar görülmemektedir. Şekil 2.31’de değişik sıcaklıkta % 80 Ti/PMS sisteminden üretilen malzemelerin kırık yüzeyleri ve Tablo 2.9’de bu yüzeyler üzerinde SEM-EDX analizlerinin yapıldığı noktaların kompozisyonu gösterilmiştir. Artan sıcaklıklarda, dolgu ile piroliz ürünleri arasındaki geniş reaksiyon/difüzyona bağlı olarak elementel farklılıklar azalmaktadır. Diğer bir deyişle seramik matrikste elementler difüzyondan dolayı daha homojen bir dağılım kazanmıştır. Bu durum, özellikle 1300°C üzerinde üretilen malzemeler için geçerli olmuştur, 1100°C’de ise farklılıklar daha belirgin durumdadır. Örneğin, Şekil 2.31 (a)’da A ve D noktaları Ti’ca zengin ara bölgeler Si, O ve C yoğun matriks bölgeleridir.



Şekil 2.31 (a) 1100°C (b) 1300°C (c) 1500°C'de ağırlıkça % 80 Ti/PMS sisteminden hazırlanan SMK'ye ait kırık yüzey SEM mikrografigi.

Tablo 2.9 Şekil 2.31'de görülen numunelere ait yüzeyde belirtilen bölgelerdeki elementel dağılımlar.

Numune	Bölge	Ağ.% C	Ağ.% Si	Ağ.% Ti	Ağ.% O
(a)	A	2	1	81	17
	B	2	19	57	22
	C	9	6	68	18
	D	2	1	75	22
(b)	A	2	0.25	90	8
	B	2	3	90	5
	C	2	0.3	88	10
(c)	A	1	24	65	9
	B	6	0.4	73	21
	C	1	25	63	11
	D	2	0.4	74	23



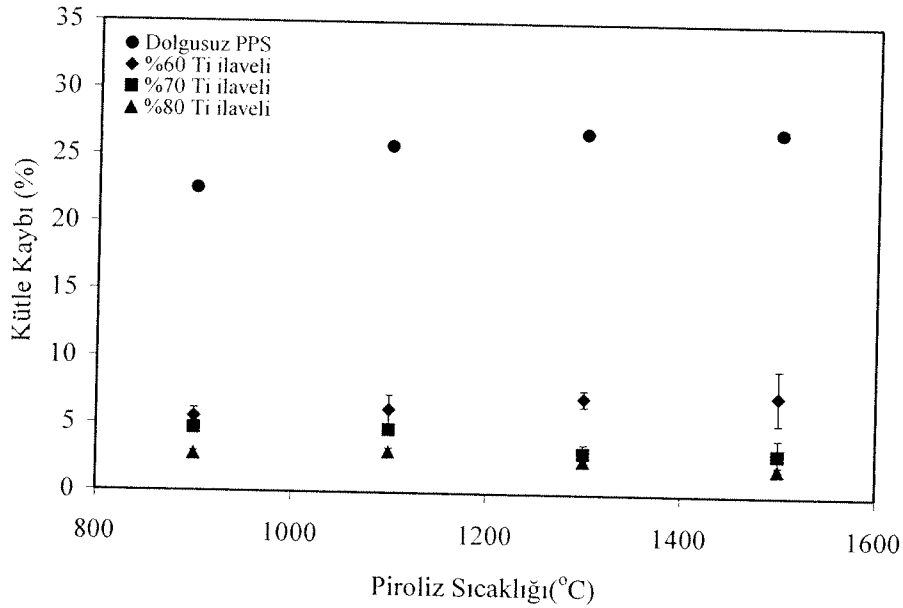
Şekil 2.32 1100°C'de ağırlıkça % 80 Ti/PPS sisteminden hazırlanan SMK'ye ait SEM-EDX-haritalama görüntüleri.

SMK'lere ait mikroyapısal oluşumlar ve fazların malzeme yapısındaki dağılımları SEM-EDX haritalandırma analizleri ile de incelenmiştir. Şekil 2.32'de ağırlıkça %80 Ti ilave edilmiş PPS polimerinin 1100°C'de piroliz edilmesiyle hazırlanan numuneye ait harita analiz görüntüleri görülmektedir. 1100°C'de pişen örnekte partikül, matriks ve ara fazların daha belirgin olmasından dolayı analiz bu sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Siyah-beyaz renkteki görüntü parlatılmış yüzeye ait mikrografiktir ve beyaz parçacıklar Ti tozlarına, siyah kısım ise matrikse aittir. Haritalarda ise, yapıdaki her bir element farklı bir renkle belirtilmiştir (Yeşil-Ti, Kırmızı-Si, Sarı-O ve Mor-C). Analiz sonuçlarına göre yapıda, Ti partikülleri ise Ti, O ve Si içeren ara fazlarla çevrelenmiş durumdadır. PPS polimerinin dönüşümü ile oluşan matriks ise Si, C ve O'in ağırlıkta olduğu SiOC yapısındadır.

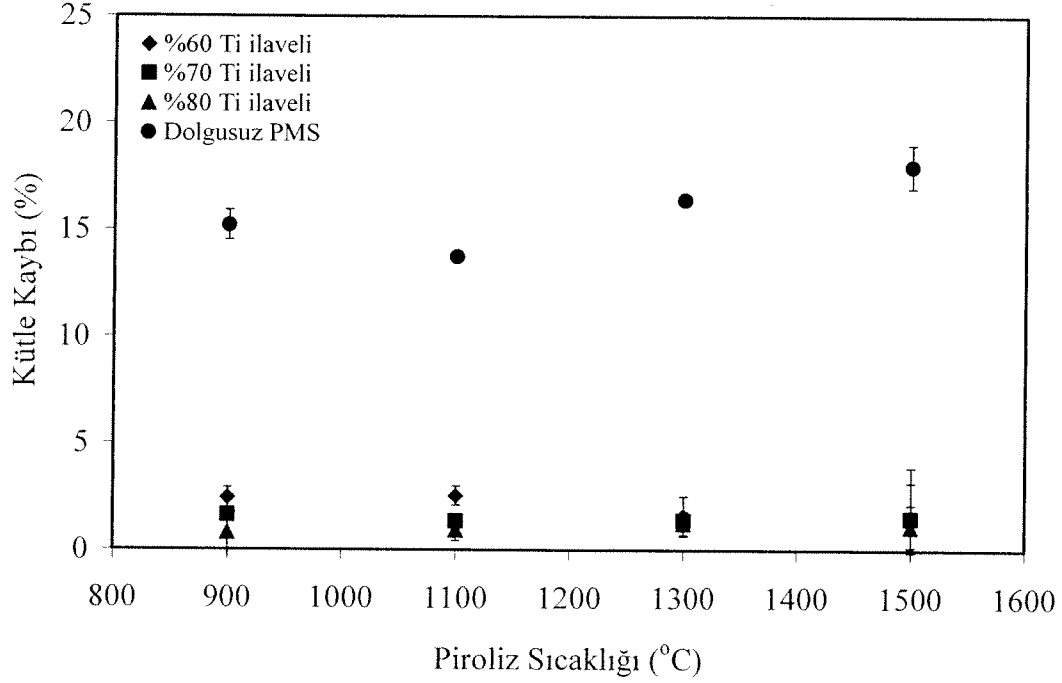
2.3.3 Isıl Dönüşümler, Seramik Verim ve Kütle Kayıpları

Polimerik precursörlerin Si-O-C sistemlerine pirolitik dönüşümleri sırasında açığa çıkan gaz ürünler kütle kayıplarına, hacimsel değişmelere, büzülmelemlerden doğan mikroçatlaklara sebep olabilir. Dolayısı ile piroliz yöntemi ile üretim aşamalarında kütle kayıplarının belirlenmesi oldukça önemlidir. Şekil 2.33 ve 2.34 dolgusuz ve değişik konsantrasyonlarda aktif Ti ilave edilmiş PPS ve PMS numunelerinin değişik sıcaklıklarda piroliz edilmelerinden sonraki kütle kayıplarını göstermektedir. 900-1500°C arasındaki pirolizler için fenil içeren precursor (PPS) ağırlığının % 22-27'sini, metil içeren precursor (PMS) ise % 15-17'sini kaybetmiştir. PPS' de görülen daha fazla kütle kaybı PPS polimerinin yüksek karbon içermesine bağlı olabilir.

Kütle kayıpları aktif Ti ilavesi ile belirgin ölçüde etkilenmiştir. Bunun nedeni green kompozitlerdeki polimer oranının düşmesine ve dolgu parçacıkları ile polimerin bozunma ürünleri arasındaki reaksiyonlara bağlıdır. PPS polimerine Ti ilavesi kütle kayıp değerlerini % 2'lere (% 80 Ti için) ve % 5'lere (% 60 Ti için) indirmiştir. Dolayısı ile Ti/PPS sisteminde, dolgu oranının kütle kayıplarına etkisi belirgindir. Buna karşılık Ti/PMS sisteminde dolgu oranının değişiminin kütle kayıplarına belirgin bir etkisi olmadığı görülmüştür. Bunun yanında, Ti ilavesi dolgusuz polimere ait olan % 17'lik kütle kaybı değerinden, dolgu ilavesi ile % 15'lik kayıplara indirmiştir.

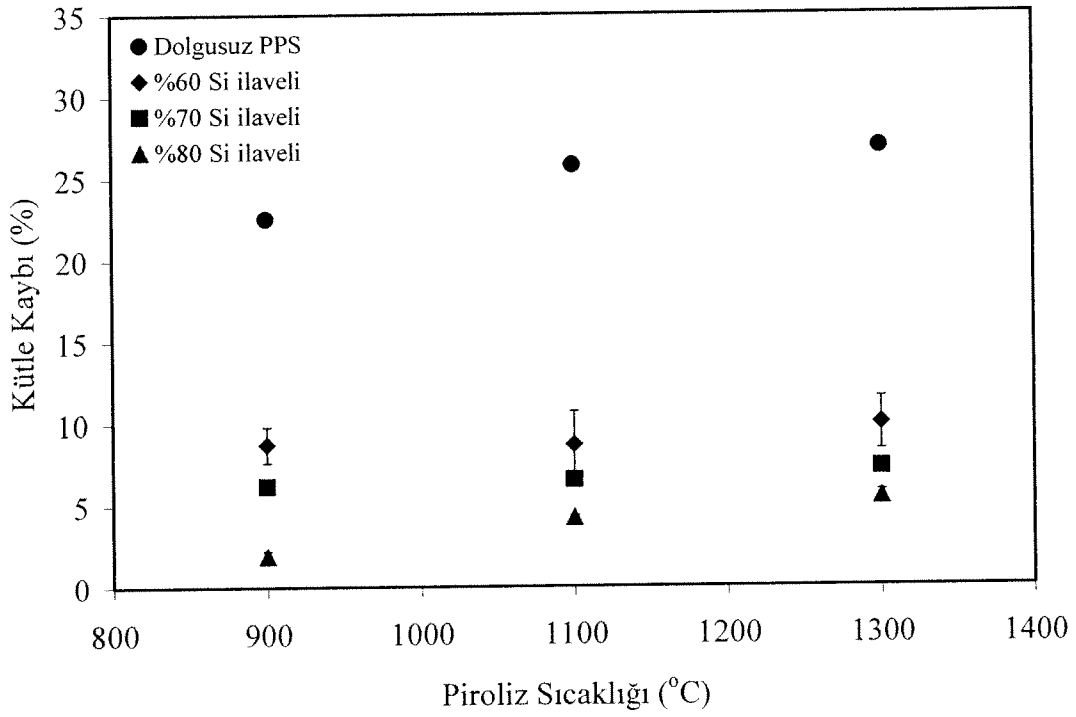


Şekil 2.33 Ağırlıkça % 0, 60, 70, 80 Ti eklenmiş PPS numunelerinin kütle kayıp değerlerinin piroliz sıcaklığı ile değişimi.

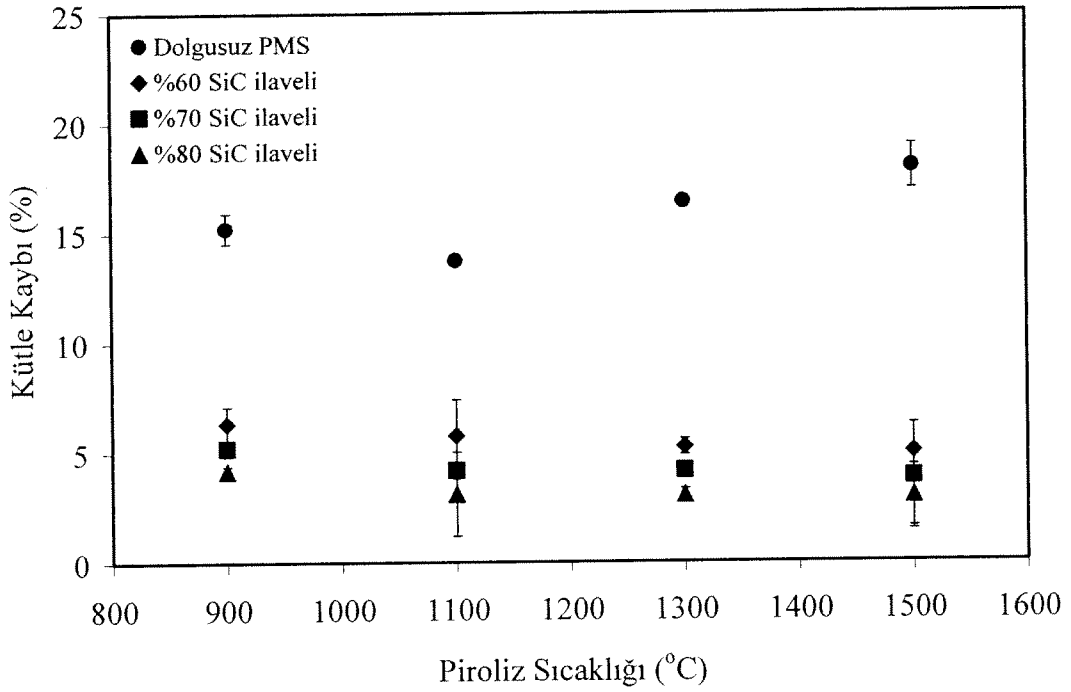


Şekil 2.34 Ağırlıkça % 0, 60, 70, 80 Ti eklenmiş PMS numunelerinin kütle kayıp değerlerinin piroliz sıcaklığı ile değişimi.

Şekil 2.35 ise aktif Si/PPS sisteminin kütle değişim değerlerini göstermektedir. Si ilavesi de kütle değişim değerlerini belirgin ölçüde etkilemektedir. Kütle kayıplarındaki azalmalar öncelikli olarak sistemde polimer oranının azalmasından dolayıdır. Bu sistemde dolgu oranının etkileri daha belirgin olarak görülmektedir. 900°C’de piroliz sonrası, kütle kaybı sırası ile % 60, 70 ve 80 Si içeren numuneler için ortalama % 8, 6 ve 3’tür. Bu değer, sıcaklık artışı ile % 60 Si içeren numunelerde bir miktar artış göstermesine rağmen, yüksek konsantrasyonda Si içeren numuneler için benzer değerlerde kalmıştır. Şekil 2.36’de inert SiC/PPS sisteminin kütle kayıp değerleri gösterilmiştir. Benzer şekilde, kütle kayıp değerleri dolgu oranının artmasıyla azalmaktadır, ancak toplam kayıp değerleri %5 civarındadır.

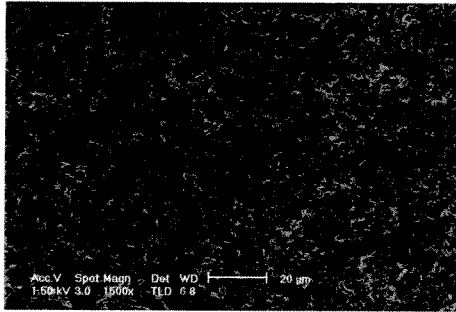


Şekil 2.35 Ağırlıkça % 0, 60, 70, 80 aktif Si ilave edilmiş PPS numunelerinin kütle kayıp değerlerinin piroliz sıcaklığının fonksiyonu olarak değişimi.

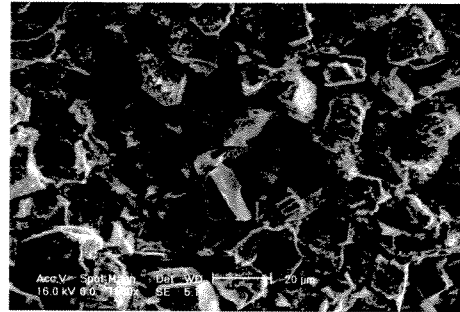


Şekil 2.36 Ağırlıkça % 0, 60, 70, 80 inert SiC eklenmiş PMS numunelerinin kütle kayıp değerlerinin piroliz sıcaklığının fonksiyonu olarak değişimi.

Aktif ve inert dolgulu kompozitlerin piroliz sonrası mikroyapılarındaki farklılıklar SEM analizleriyle kolayca gözlemlenebilmektedir. Şekil 2.37 (a) ve (b) sırası ile aktif Ti ve inaktif SiC ilave edilmiş PPS polimerinin 1300°C’de piroliz edilmiş numunelerinin kırık yüzeylerine ait SEM mikrografiklerini göstermektedir. Polimer ile dolgu partikülleri arasındaki ara yüzeyde bağlanmanın aktif dolgulu numunede daha üst seviyede olduğu ortaya çıkmıştır. Aktif dolgu malzemesi ile matriksin termal dönüşümü sonucu açığa çıkan ürünlerin interdifüzyonu bu bağlanmayı daha mukavemetli hale getirmiştir. Partikül/matriks ara yüzeyinde oluşan kristalin fazlarda bağlanmayı etkilemiştir. Bu tip mikroyapıdaki malzemenin ara yüzey mekanik özelliklerinin izafi olarak daha üst seviyede olması beklenir. Bunun yanında, inert dolgu kullanımı sonucu herhangi interdifüzyon v.b. mekanizmanın oluşumu beklenmediği ve ara yüzeyde iyi bir bağlanmanın olmaması neticesinde, partikül/matriks ara yüzey mekanik özelliklerinin düşük, dolayısı ile kompozitin mekanik performansının düşük olacağı beklenir. Bu durum Şekil 2.37 (b)’de görülmektedir. Ara yüzey mukavemetinin düşük olması ve sınırlı adhesyondan dolayı numune partikül/matriks ara yüzeyi boyunca kırılmış, bundan ötürü de SEM görüntülerinde partiküller direkt olarak görülebilmektedir.



(a)



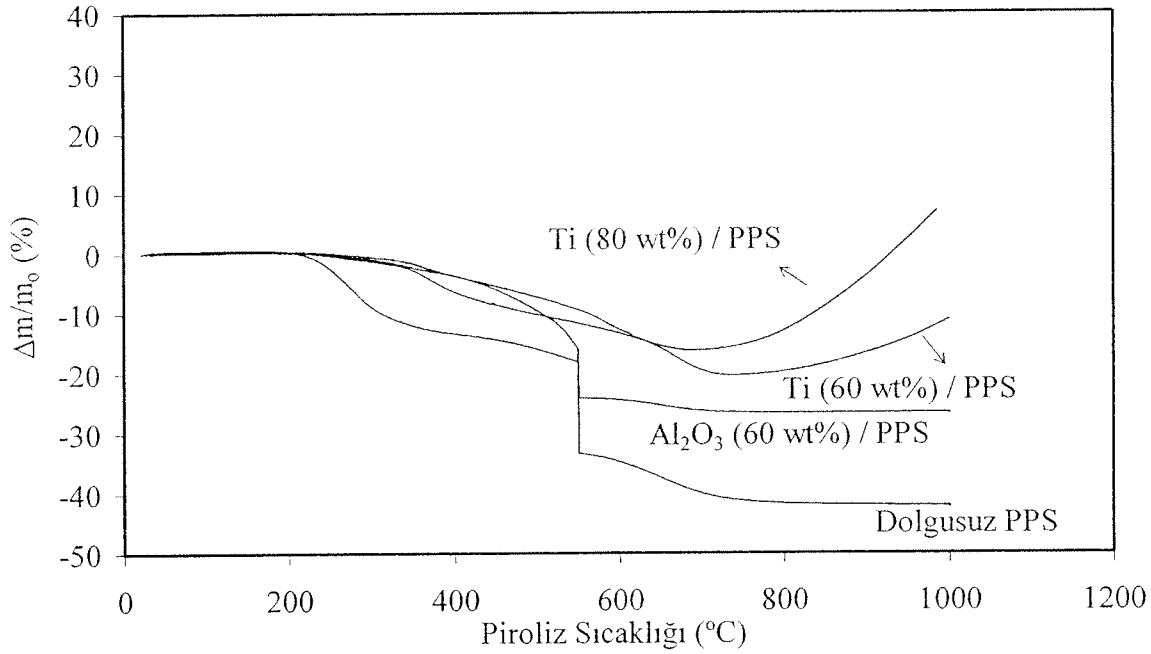
(b)

Şekil 2.37 (a) Ağırlıkça % 80 aktif Ti (b) ağırlıkça % 80 inert SiC ilaveli 1300°C’de piroliz edilmiş PPS kırık yüzeylerine ait SEM mikrografikleri.

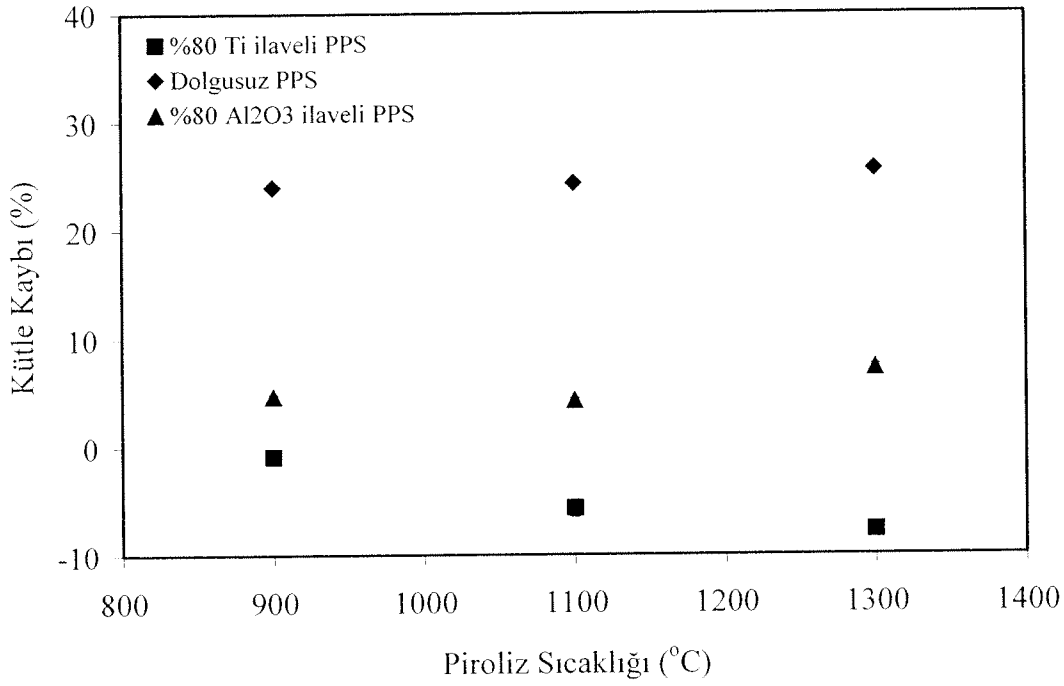
TGA analizleri ile de kütle kayıplarındaki değişimler sıcaklığın fonksiyonu olarak N₂ atmosferinde takip edilmiştir (Şekil 2.38). TGA analizleri numunelerdeki kütle kayıplarının yaklaşık 230°C’de başladığını göstermiştir. Bunun yanında, belirgin kütle kaybı 550°C’ye yakın değerlerde gerçekleşmektedir. Dolgusuz polimer 1000°C’de ağırlığının % 41’ini kaybetmiştir. Dolgu ilavesi ile polimer oranının azalmasına bağlı olarak kütle kayıp değerleri de azalmıştır. % 60 Al₂O₃ ilaveli numunelerde kütle kaybı % 25 olarak ölçülmüştür. Aktif Ti

(ağırlıkça % 60) dolgu ilavesinde kütle kaybı yaklaşık 430°C'ye kadar, aynı ağırlık oranında inert Al₂O₃ ilave edilmiş numuneler ile, aynı seviyede kalmıştır. Ancak, 430°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda aktif Ti içeren numunelerdeki kayıplar minimize olarak en fazla % 20 oranında bir kayıp ölçülmüştür. Bu durum dolgu parçacıkları ve dönüşüm ürünü seramik matriks ile reaktif gaz atmosferi arasındaki reaksiyonlar ve bunun sonucu oluşan yeni fazlar ve reaksiyon ürünlerinden dolayı kütle kaybının kompanse edilmesi ile ilişkilidir. Bu durum, 700°C'nin üzerinde daha belirgin olup, kütle kaybı durumu kütle artışına değişerek yaklaşık 1000°C'de kütle kaybı % 0 olarak ortaya çıkmıştır. Bu % 80 Ti ilave edilmiş numuneler için çok daha açık olarak görülebilmektedir. Bu numunelerde kütle kaybı 680°C'lerde kompanse edilirken 900°C'lerde kayıp %0 olarak ölçülmüştür.

Şekil 2.39'de tüp fırın içerisinde N₂ atmosferinde piroliz edilen numunelere ait kütle değişimleri, bahsedilen reaksiyonlara bağlı kütle artışlarını onaylamaktadır. Buna ilaveten, N₂ atmosferinde hazırlanan numunelerin XRD analizleri ile belirlenen yeni faz oluşumları da bu sonucu desteklemektedir.

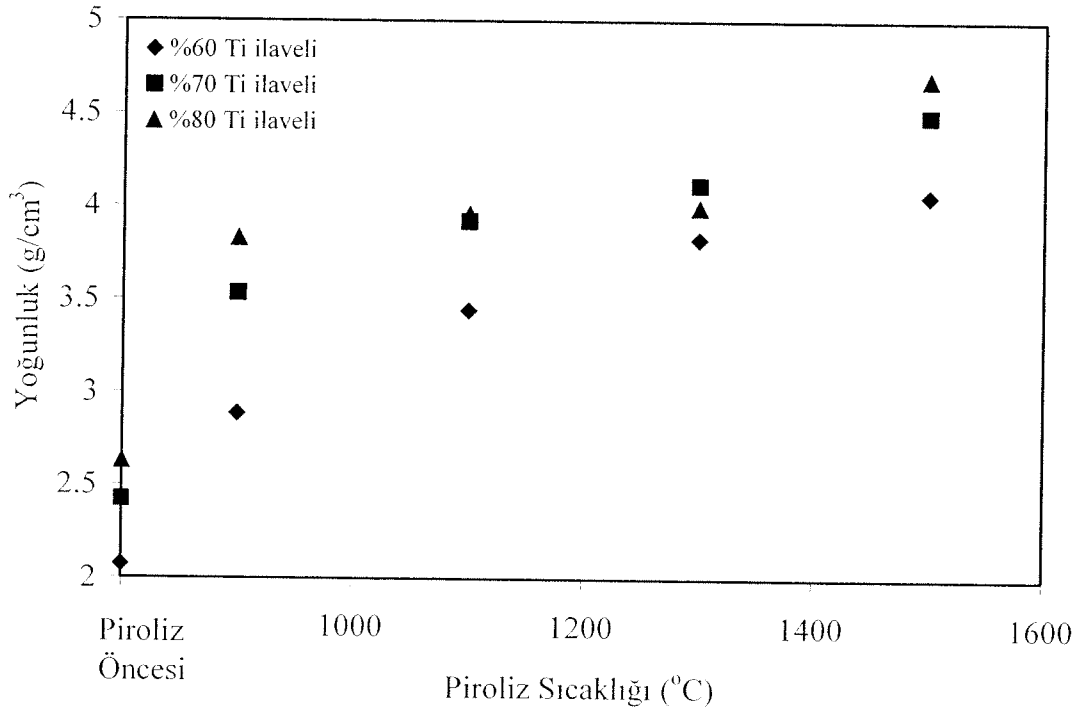


Şekil 2.38 Dolgusuz, ağırlıkça % 80 ve 60 aktif Ti ve % 60 inert Al₂O₃ ilaveli N₂ atmosferinde piroliz edilmiş PPS polimerinin TGA grafiği.

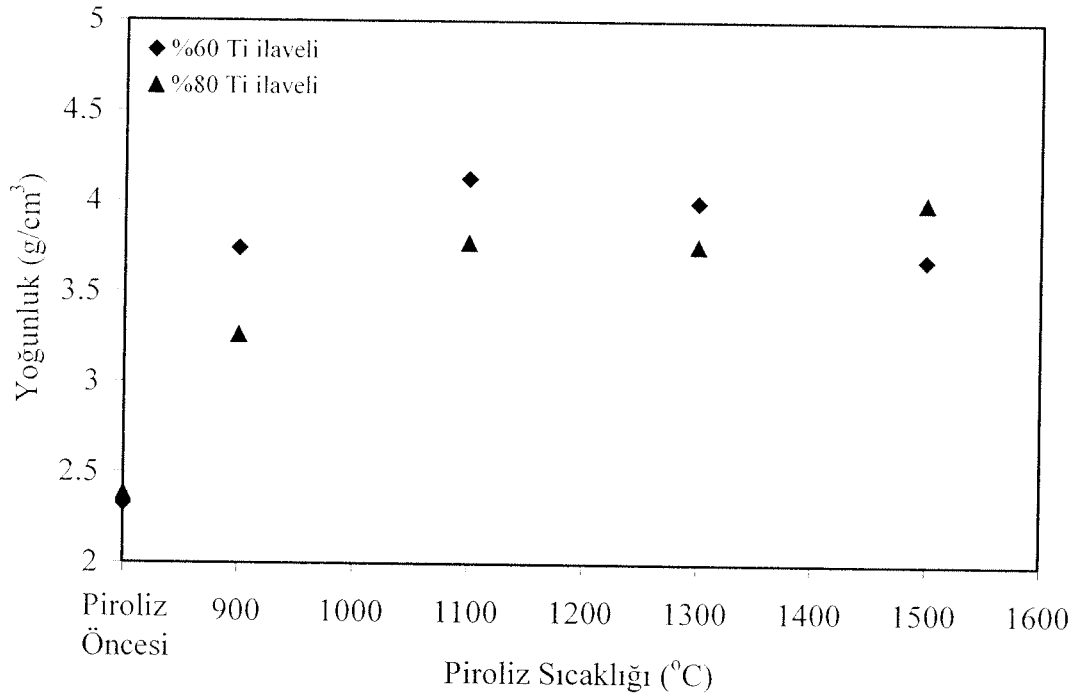


Şekil 2.39 N₂ atmosferinde pirolizlenen dolgunsuz ve ağırlıkça % 80 Ti ve Al₂O₃ eklenmiş PPS numunelerinin kütle kayıp değerlerine karşılık piroliz sıcaklığı grafiği.

Organik-inorganik dönüşümler sırasındaki yoğunluk artışı büzölmeleri, gözenek ve mikroçatlakları oluşturabilir. Bu oluşumları kontrol etmek için aktif dolguların ilavesi ile polimer oranının düşürölüp, dolgu polimer bozunma ürünleri arasındaki reaksiyonların geliştirilmesi esas alınmıştır. Polimer tipinin ve piroliz sıcaklığının PPS ve PMS'den üretilen SMK'lerin yoğunluklarına etkileri sırasıyla Şekil 2.40 ve 2.41'de gösterilmiştir. Green yapıların piroliz öncesi yoğunlukları 2-2.7 g/cm³ aralığında ölçölmüştür. SMK'ler için en yüksek yoğunluk değeri ağırlıkça % 80 Ti ilaveli PPS numunelerinde 1500°C'de (4.689 g/cm³) elde edilmiştir. Buna karşılık PMS numunelerinde en yüksek yoğunluk değeri olan 4.2 g/cm³'e % 80 Ti ilavesi ile 1100°C'de ulaşmıştır. PPS numunelerinde yoğunluk değerleri piroliz sıcaklığının artmasıyla artmış, buna karşın PMS numunelerinde 1100°C optimum sıcaklık olarak tespit edilmiştir.



Şekil 2.40 Ağırlıkça % 60, 70, 80 Ti ilave edilmiş PPS polimerinden üretilen kompozitlerin piroliz sıcaklığına karşı yoğunluk değerleri.

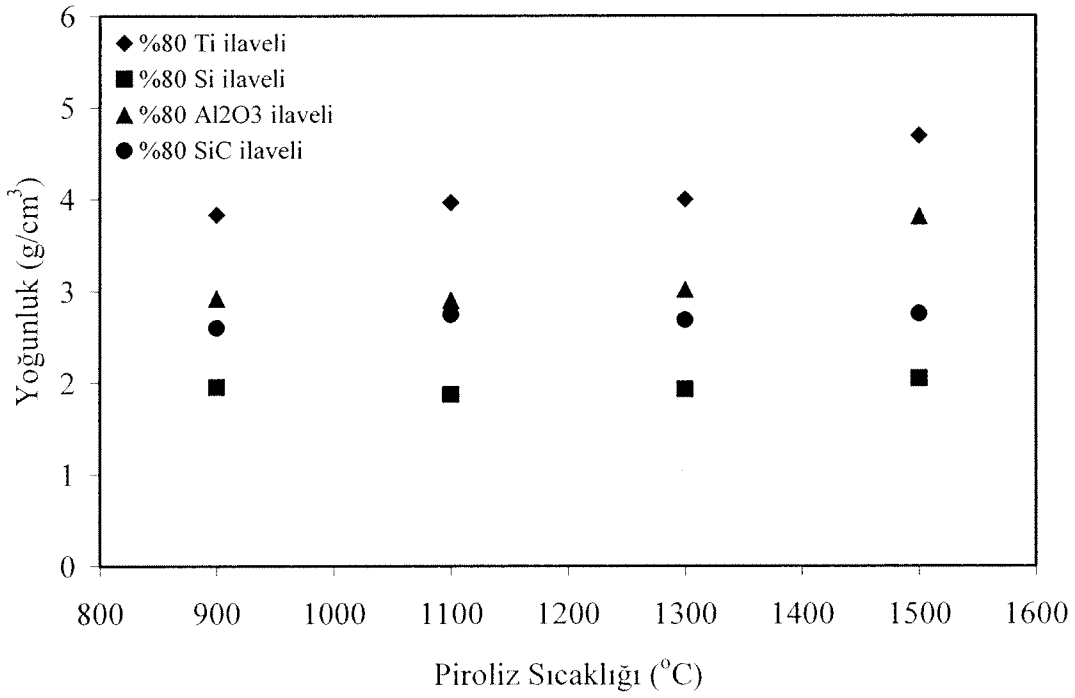


Şekil 2.41 Ağırlıkça % 60 ve 80 Ti ilave edilmiş PMS polimerinden üretilen kompozitlerin piroliz sıcaklığına karşı yoğunluk değerleri.

Dolgu tipinin yoğunluk değişimlerine etkileri de ölçülmüştür. Ağırlıkça % 80 aktif (Ti, Si) ve inert (Al_2O_3 , SiC) dolgu ilave edilmiş PPS numunelerinin yoğunluk değerleri Şekil 2.42’de gösterilmiştir. İlave olarak, metallerin ve seramiklerin literatürde yer alan yoğunluk değerleri de Tablo 2.10’de karşılaştırma için verilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi Ti metalinin yoğunluğu 4.5 g/cm^3 ’dür. Polimerin termal dönüşümdeki kütle kaybı da hesaba katılırsa % 80 Ti ilaveli SiOC matriks yapısının yoğunluğu yaklaşık 4 g/cm^3 olarak beklenebilir. Bu değer Şekil 2.42’de görülen ve düşük sıcaklıklarda ölçülen değerler ile oldukça yakındır. Bununla birlikte, yoğunluk değerleri üst sıcaklıklarda artarak aynı numune için 4.7 g/cm^3 ’e ulaşmıştır. Bu sonuç, XRD sonuçlarında görülen TiC fazlarının oluşumu ile ilişkilidir. TiC’ün yoğunluğu 4.94 g/cm^3 ’tür ve yapıda TiC faz oluşumunun artışı ile kompozit yapının yoğunluğunda artışlar söz konusu olmuştur. Bunun yanında, inert SiC dolgu ilavesi ile yoğunluk 2.8 g/cm^3 civarında ölçülmüş ve değerler sabit kalmıştır.

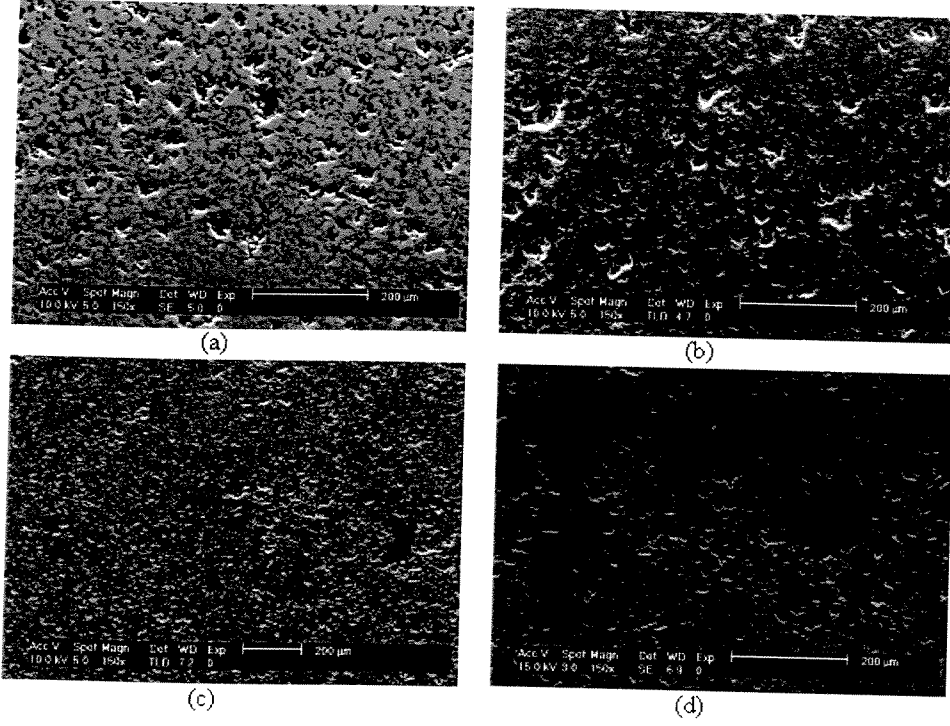
Tablo 2.10 Bazı metal ve seramiklerin yoğunluk değerleri [75].

<i>Malzeme</i>	<i>Yoğunluk (g/cm^3)</i>
Ti	4.5
TiC	4.94
Si	1.5
SiC	3.2
Al_2O_3	3.96
Cam	2.6

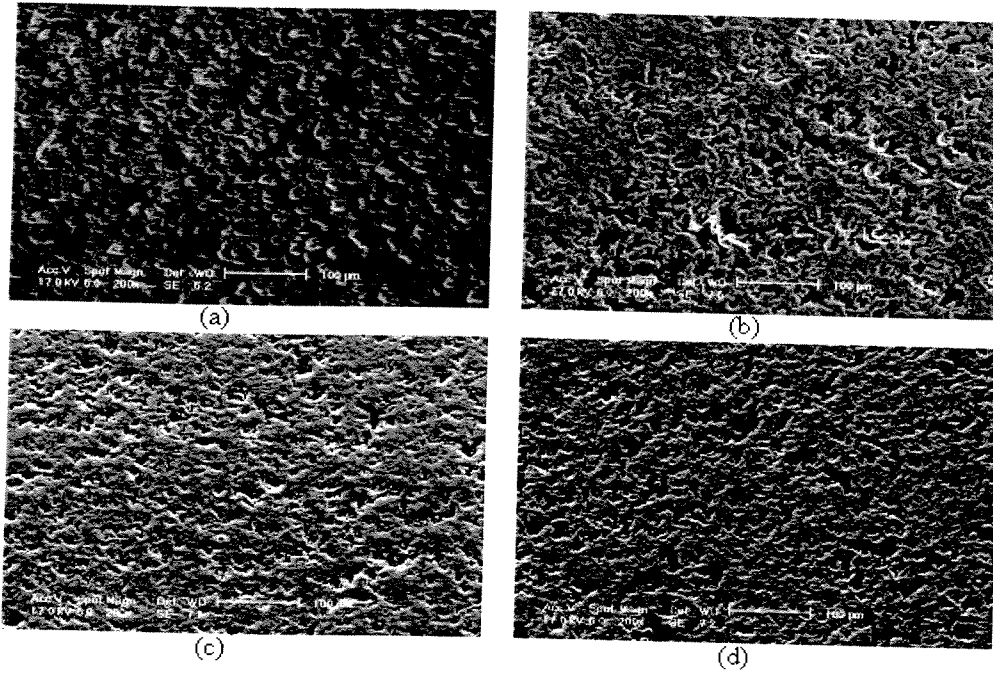


Şekil 2.42 Ağırlıkça % 80 Ti, Si, SiC, and Al₂O₃ ilave edilmiş PPS numunelerinin piroliz sıcaklığına karşı yoğunluk değerleri.

Ağırlıkça %80 Ti ilave edilmiş PPS ve PMS polimerlerinin değişik sıcaklıklarda pirolizi ile elde edilen SMK'lerin parlatılmış yüzeylerine ait SEM şekilleri sırasıyla Şekil 2.43 ve 2.44'da gösterilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi, piroliz sıcaklığı arttıkça PPS numunelerinde gözeneklilik oranı azalmakta, PMS numunelerinde ise bu oran artmaktadır. Bu sonuçlar da numunelerin yoğunluk ölçümleriyle uyumluluk göstermektedir. PPS numuneleri için yoğunluk değerleri piroliz sıcaklığı ile artmakta ve gözeneksiz ürünler elde edilmekte, buna karşılık PMS numunelerinde 1500°C'de ölçülen düşük yoğunluk değerleri gözenek oranının artışı ile ilişkilidir.



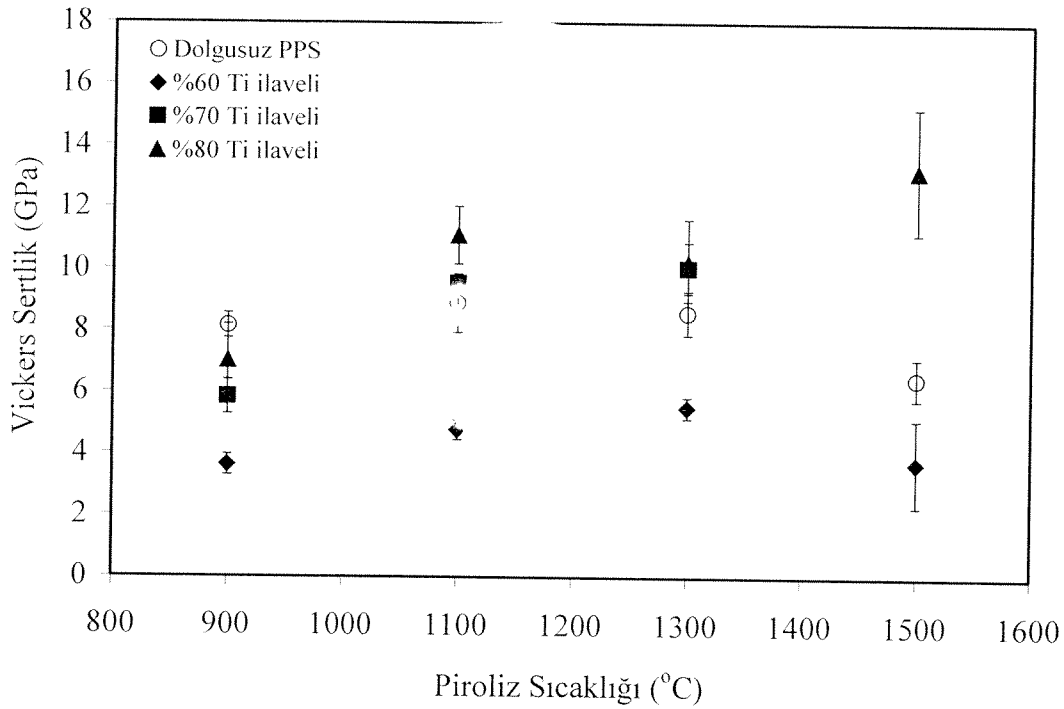
Şekil 2.43 (a) 900, (b) 1100, (c) 1300, (d) 1500°C’lerdeki piroliz sıcaklıklarında hazırlanan ağırlıkça % 80Ti ilave edilmiş PPS numunelerinin parlatılmış yüzey SEM mikrografikleri.



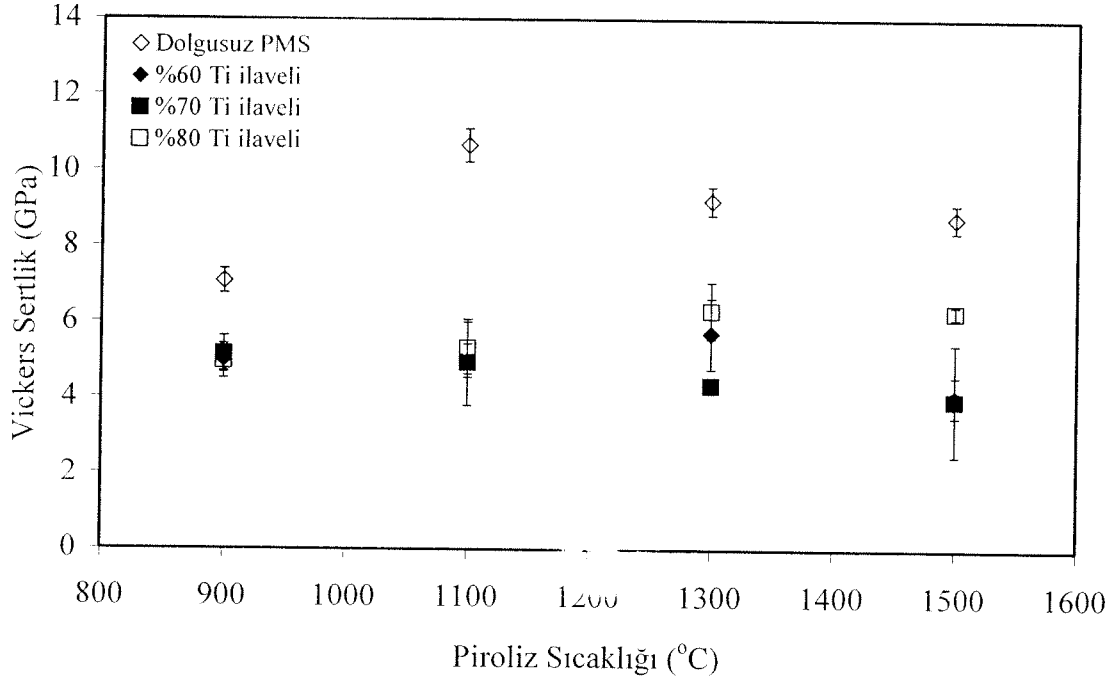
Şekil 2.44 (a) 900, (b) 1100, (c) 1300, (d) 1500°C’lerdeki piroliz sıcaklıklarında hazırlanan ağırlıkça % 80Ti ilave edilmiş PMS numunelerinin parlatılmış yüzey SEM mikrografikleri.

2.3.4 SiOC Esaslı Kompozitlerin Mekanik Özellikleri

Piroliz sıcaklığının ve kompozitlerde dolgu ilavesinin mekanik özelliklere etkileri sertlik testleri ile incelenmiştir. Şekil 2.45 ve 2.46 sırası ile dolgusuz ve Ti ilaveli PPS ve PMS numunelerinin sertlik değerlerini göstermektedir. Dalgusuz seramiklerin, mikroçatlaksız ve en düşük gözenek oranında elde edildiği optimum piroliz sıcaklığı olan 1100°C'de üretilen malzemeler maksimum sertlik değerine (dalgusuz PPS ürünü seramik için 8.88 GPa, dolgusuz PMS ürünü seramik için 10.67 GPa) ulaştığı görülmüştür. Ancak Ti ilavesi ile seramiklerin sertlik değerlerinde belirgin değişiklikler gözlemlenmiştir. PPS ile üretilen seramikler için, düşük dolgu oranında ve düşük piroliz sıcaklığında Ti ilavesi sertlik değerlerini düşürmüş, ancak %70 üzerindeki konsantrasyonlarda ve üst piroliz sıcaklıklarında dolgusuz seramik ile kıyaslandığında daha yüksek sertlik değerleri (10-13 GPa aralığı) elde edilmiştir. Bu numuneler için maksimum sertlik değeri 13.2 ± 2 GPa olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar, yoğunluk ölçümleri ve SEM mikroyapı karakterizasyon sonuçları ile ilişkilendirilebilmektedir. PPS numuneleri için Ti, konsantrasyonunun artışı ile ölçülen yoğunluk artışı sertlik artışı ile ilişkilidir. Bununla birlikte, % 80 Ti içeren numuneler için, Şekil 2.43'de görülen SEM görüntülerinde olduğu gibi, sıcaklık artışının fonksiyonu olarak gözeneklilik oranının azalması da sertlik değerlerinin artmasına neden olur.



Şekil 2.45 Dolgusuz ve Ti ilaveli PPS numunelerinin piroliz sıcaklığına karşı Vickers sertlik değerleri.



Şekil 2.46 Dolgusuz ve Ti ilaveli PMS numunelerinin piroliz sıcaklığına karşı Vickers sertlik değerleri.

Bunun yanında, PMS ürünü kompozit numuneleri için, sertlik değerleri dolgusuz seramikler ile kıyaslandığında daha düşük olarak ölçülmüştür. Bu sonuç metil içeren polimerin piroliz ürünü mikroyapısı ile ilişkilidir. Bununla birlikte bu numunelere ait yoğunluk değerlerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak hemen hemen sabit olması ve hatta bir miktar azalma göstermesi, bu malzemelere ait sertlik değerlerinin yaklaşık olarak birbirine yakın olması ve hatta sıcaklığın fonksiyonu olarak biraz azalma göstermesi ile ilişkilidir. Şekil 2.44'da görülen mikroyapı görüntüleri ile de kıyaslandığında, artan sıcaklık ile mikroyapıda gözeneklilik oranının artması sertlik değerinin azalması ile ilişkilendirilebilir.

Tablo 2.11'de bazı teknik seramiklerin Vickers sertlik değerleri karşılaştırma amacıyla gösterilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi bazıları 5-10 GPa sertlik değerindedir. Dolgusuz PPS ürünü SiOC yapıların (~9GPa) ve dolgusuz PMS ürünü SiOC yapıların (~11GPa) 1100°C'deki sertlik değerleriyle karşılaştırıldığında elde edilen sonucun tutarlı olduğu görülmektedir. Ti ilavesinden sonra sertlik değerleri PPS için en yüksek 14GPa'a ulaşmıştır ki elde edilen bu değer alumina (Al_2O_3) ve silikon nitrürün (Si_3N_4) sertlik değeri aralığındadır. Bunun sonucu olarak dolgu ilaveli numunelerin sertliklerinin endüstriyel uygulamalara sahip teknik seramiklerin değerleri ile aynı mertebede olduğu ve bu tip malzemelerin kullanım alanları içerisinde uygulama bulabileceğini göstermektedir.

Tablo 2.11 Bazı seramik yapıların Vickers sertlik değerleri [76].

<i>Malzeme</i>	<i>Vickers Sertlik (HV) GPa</i>
Camlar	5 - 10
Zirkonyalar, Aluminium Nitrürler	10 - 14
Aluminalar, Silicon Nitrürler	15 - 20
Silikon Karbürler, Boron Karbürler	20 - 30
Küp Boron Nitrür CBN	40 - 50
Elmas	60 - 70 >

BÖLÜM 3

SONUÇ

3.1 Sonuçlar

Aktif ve inert dolgulu seramik kompozitler fenil ve metil içeren polisiloksanların pirolitik dönüşümlerine dayanarak geliştirilmiştir. Bu çalışmada dolgu tipi ve oranının, piroliz sıcaklığı ve atmosferinin SiOC esaslı seramik matriks kompozitlerdeki faz gelişmelerine ve malzemelerin mekanik özelliklerine etkileri incelenmiştir. X-ışınları kırınımı (XRD) ölçümleri dolgusuz polimerlerin 1300°C'nin altındaki sıcaklıklarda ısıl dönüşümleri sonucu amorf silikon oksikarbür (SiO_xC_y) yapısını ortaya çıkarmıştır. Bu oluşumlar seramik yapılarda uygulanan SEM-EDX elementel analizleriyle de doğrulanmıştır. Daha yüksek sıcaklıklarda (~1500°C) ise β -SiC kristal fazları oluşmuştur. Kızılötesi spektroskopisi (FTIR) yöntemiyle 900°C'nin üzerindeki piroliz sıcaklıklarında önsesamik polimerinin bozunmasıyla uçucu hidrokarbonların yapıdan uzaklaştığı belirlenmiştir. Polimerlerin bozunması ve hidrokarbonların yapıdan uzaklaşması hacimsel büzülme ve gözenek oluşumlarıyla sonuçlanmıştır. Dolgusuz poli(fenil)siloksan (PPS) SEM mikroskopikleri gözenek oluşumunun artan piroliz sıcaklığı ile arttığını göstermiştir, ancak poli(metil)siloksanda (PMS) gözenek oluşumunun çok daha düşük oranda olduğu görülmüştür. Bunun nedeni PMS öncüsünün metil içeren farklı yapısı ve mikroyapı düzenlenmesinin farklılığı ile ilişkilendirilmiştir.

Aktif (Ti, Si) ve inert (Al_2O_3 , SiC) dolgular polimerin bozunmasından kaynaklanan kütle kaybı ve büzülmenin negatif etkilerini kompanse edebilmek için polimerlere ilave edilmiştir. Üretilen kompozitlerde inert dolgular polimer oranının azalması nedeni ile kütle kayıplarını düşürmüştür. Aktif dolgular ise hem polimer oranını düşürerek hem de polimerin bozunma ürünleriyle reaksiyona girerek kütle kayıplarını en aza indirmiştir. XRD sonuçları, Ti partikülleri ile polimerin bozunma ürünlerinin reaksiyonlarından dolayı amorf SiOC matriks içerisinde TiC, TiSi ve TiO fazlarının oluştuğunu göstermiştir. Ancak, inert SiC ilavesinde yeni herhangi bir faz oluşumu gözlenmemiştir. Numunelerin inert Ar yerine reaktif N_2 atmosferinde pirolizi sonucu TiN gibi yeni fazlar oluşmuştur. Isıl dönüşümlerin kütle kayıplarına ve yoğunluk değişimlerine etkileri ölçülmüş ve dolgu ilavesinin değerlere belirgin etkileri olduğu gözlenmiştir. Dolgusuz PPS numuneleri

yaklaşık %25 PMS ise %17'lik bir kayıp göstermiştir. Aktif ve inert dolguların ilavesi bu değerleri %2 mertebesine kadar düşürmüştür. Dolgu oranının kütle kaybı değerlerine önemli etkileri belirlenmiştir. Sonuçlar piroliz sıcaklığının numunelerin yoğunluk değişim özelliklerine belirgin etkileri olduğunu göstermiştir. En yüksek yoğunluk değerleri PPS polimerine %80 Ti ilave edilerek hazırlanan SMK'lerde elde edilmiştir. Bunun yanında PMS numunelerinde dolgu oranının etkileri göz ardı edilebilecek seviyededir, Ti/PMS sisteminde artan piroliz sıcaklığı ile yoğunluk değerleri düşmüştür. Yoğunluk değişimleri mikroyapıda oluşan gözenek oranı ile ilişkilidir. Ti ilave edilmiş PPS ve PMS numunelerinin parlatılmış yüzeyleri üzerindeki SEM analizleri yüksek piroliz sıcaklıklarında Ti/PMS sisteminde gözenek oluşumlarının daha yüksek oranda olduğunu gösterirken, Ti/PPS sisteminde daha az gözenekli yüzeyler gözlenmiştir.

Ti ilavesi ile SiOC yapının mekanik özelliklerinde belirgin değişimler göstermiştir. Dolgusuz numuneler maksimum sertlik değerlerine çatlaksız ve en az gözenek görüldüğü optimum sıcaklık olan 1100°C'de ulaşmıştır. Dolgusuz numunelerden ölçülen maksimum sertlik değerleri geleneksel camların özelliklerine benzer olarak yaklaşık 10GPa'dır. PPS sistemine Ti ilavesi ile üretilen kompozitlerin sertlik değerleri artan dolgu oranına bağlı olarak artış göstererek, alumina ve silikon nitrür tipi seramiklerin sertlik değerlerine benzer olarak yaklaşık 14GPa'a ile ulaşmıştır. Ancak PMS polimerine dolgu ilavesi tüm kompozisyonlarda sertlik değerlerini düşürmesi numunelerin mikroyapısal özelliklerinden ve daha yüksek gözenek oranı ile ilişkilendirilmiştir.

3.2 Uygulamaya/Bilime Katkılar

Bir ileri teknoloji malzemesi olan seramiklerin pek çok alanda uygulama potansiyeli vardır. TÜBA – TÜBİTAK –TTGV, Bilim – Teknoloji – Sanayi Tartışmaları Platformunun da öncelikli atılım alanı olarak önerdiği, *İleri Teknoloji Malzemelerinden* biri olan seramik kompozitlerin geliştirilmesi ülkemiz üretim süreçlerini ve ekonomik gelişimine katkı koyacağı düşünülebilir.

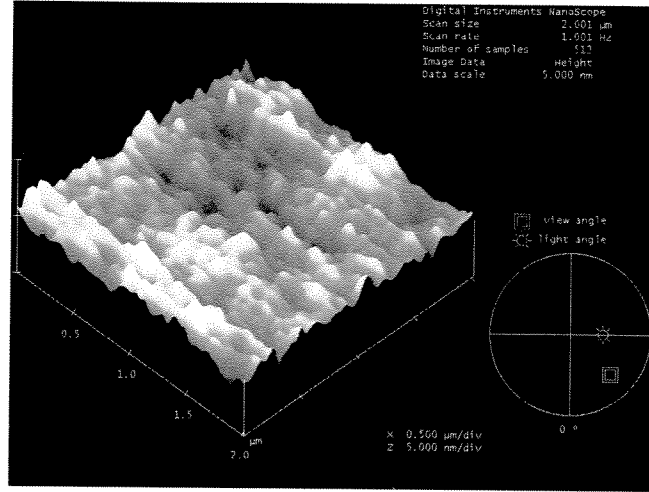
Önseramik polimerlerin kullanımı ve polimer piroliz yöntemi sayesinde seramik esaslı ve seramik matriks kompozit (SMK) malzemelerin düşük sıcaklıkta (800 – 1400°C) eldesi mümkün görünmektedir. Literatürde bu tür polimerler üzerine çok sayıda çalışma olmasına rağmen, bu çalışmaların çoğunluğu bu polimerlerin sentezlenme kimyası üzerinde

odaklanmıştır. Bu malzemelerin proses edilebilme özelliklerinin araştırılması ve SMK yapıların üretiminde değerlendirilmesi yönünde çalışmalar oldukça sınırlı kalmıştır.

Proje ile, seramik kompozitlerin precursor polimerlerin pirolitik dönüşümlerinden yararlanılarak geliştirilmesine katkıda bulunulmuştur. Seramik yapıların; düşük sıcaklık ve maliyette, kontrol edilebilir bir mikroyapı, kolay uygulanabilir ve kompleks şekiller ile üretilebileceği proses yöntemlerinin geliştirilmesi bu malzemelerin uygulamaları açısından büyük öneme sahiptir. Seramik yapının üretimi için polimer precursorların kullanımı bahsedilen özelliklerin elde edilebilmesi için büyük bir potansiyel sunmaktadır. Seramik yapıların 1000°C'nin altında üretilebilirliği, mikroyapının kontrol edilebilir olması ve hammaddelerin yüksek saflıkta ürünlere dönüşümü, polimerik malzeme üretim teknolojilerinin seramik ön şekillerin üretiminde değerlendirilebilir olması, piroliz tekniğini seramik ve seramik kompozitlerin üretimi için önemli bir alternatif durumuna getirmektedir. Seramik ön yapıların polimer malzeme üretim teknolojileri olan enjeksiyon kalıplama, transfer kalıplama, reçine transfer kalıplama, basma kalıplama, ekstrüzyon, pultrasyon gibi teknikler ile şekillendirilebilmesi seramik üretimi söz konusu olduğunda oldukça önemlidir. Proje ile seramik kompozitlerin gelişimine ve bu malzemelerin polimer piroliz tekniği ile proses edilebilmesi konularına katkıda bulunulmuştur.

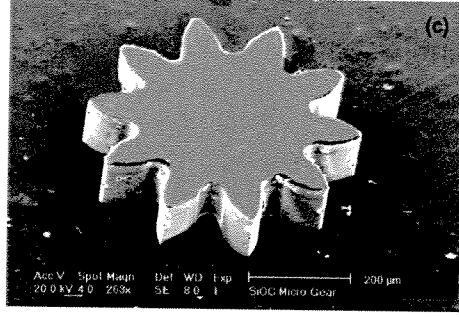
3.3 İleriye Dönük Öneriler

Bu çalışmada, bulk seramik kompozitlerin polimer piroliz yöntemi ile üretimi çalışılmıştır. Piroliz tekniği bir takım diğer uygulamalar içinde önemli potansiyele sahiptir. İleriye dönük olarak diğer tip uygulamaların geliştirilebileceği araştırmaların ortaya konulması önerilir. Değişik yapıda seramik esaslı yüzey kaplamalarının metal, seramik v.b. alttaşlar üzerinde elde edilebilmesi polimer piroliz tekniği ile gerçekleştirilmesi mümkündür. Değişik yüzeylerin kontrol edilebilir kalınlıklarda ve saflıkta seramik malzemeler ile kaplanması sonucu uygulama yüzeyi korozyon, aşınma dayanımı ve kimyasal inertness gibi bir takım özellikler kazanabilecektir. Kaplamaların başlangıç olarak polimer özellikleri ile gerçekleştirilebilir olması ise rotasyonla kaplama (spin coating), spreyleme gibi üretim süreçlerinin uygulanabilmesini mümkün kılacaktır. Şekil 3.1'de örnek olarak alumina alttaş yüzeylerine kaplanmış polysiloxane ait Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) görüntüsü yer almaktadır. Bu tip denemeler, seramik yüzeyin mikron kalınlık mertebesinde homojen olarak kaplanabildiğini göstermiştir.



Şekil 3.1 Alumina yüzey üzerine kaplanmış ve 200°C’de polimerize edilmiş polisiloksana ait AFM görüntüsü, (2 mikron x 2 mikron tarama alanı) (AKKAS ve TANOGLU, 2004)

Yüzey kaplamaları yanında, birtakım yüksek sıcaklık performanslı seramik yapıların birleştirilmesinde (adhezyon ile kaynaklama) önsesamik polimerlerin kullanımı araştırma konusu olabilir. Başlangıçta polimer özelliklerinde uygulanan bağlayıcı polimerin piroliz ile seramik yapıya ve dolayısı ile yüksek sıcaklık dayanım özelliklerinde birleştirme malzemesine dönüşümü söz konusudur. Bir diğer uygulama gözenekli seramiklerin üretimidir. Açık yada kapalı hücreli seramiklerin üretimi, tozların bir arada tutunabilmesi için bağlayıcıların kullanımını ve yüksek sıcaklıklarda sinterleme gerektiren proses yöntemleri yerine, piroliz yöntemi ile bağlayıcı kullanmaksızın düşük sıcaklıklarda geliştirmek mümkündür. Yüksek sertlik ve aşınma dayanıma sahip değişik boyutlarda üretilen kompleks şekilli seramiklerin pek çok uygulamaları söz konusudur. Örnek olarak, Riedel ve grubu (HARSHE, 2004) Si esaslı polimerlerin dönüşümü ile elde edilen SiOC esaslı seramik malzemeleri yeni bir uygulama alanı olan mikro-elektro-mekanik-sistemler (MEMS) alanında kullanılan mikro dişli üretiminde de denenmiştir (Şekil 3.2). Buna benzer pek çok uygulamada değerlendirilebilecek seramik esaslı malzemelerin proses teknolojilerinin geliştirilmesi için araştırmaların ortaya konması önem arz eder.



Şekil 3.2 MEMS uygulamaları için üretilen SiOC seramik esaslı mikro dişlisinin SEM görüntüsü (HARSHE, 2004).

REFERANSLAR

1. Scholer, L. J., Stiglich, J. J., "Ceramic matrix Composites: A Literature Review, Ceramic Bulletin, v 65, no 2, (1986) 289-292.
2. Tanoğlu, M. "Fabrication and Characterization of Nicalon Fiber Reinforced SiC-Based Composites and Pressureless Sintered SiC Bodies Using Polycarbosilane", M.Sc. Thesis, University of Delaware (1996).
3. Sheppard, L., "Progress in Composites Processing", Ceramic Bulletin, v 69, no 4, (1990) 666-673.
4. Cornie, J. A., Chiang, Y., Uhlman, D. R., "Processing of Metal and Ceramic Matrix Composites", Ceramic Bulletin, v 65, no 2, (1986) 293-303.
5. Rice R., "Processing of Advanced Ceramic Composites", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol 32, (1984) 337-386.
6. Pouskouleli, G., "Metalorganic Compounds as Pre ceramic Materials I. Non-Oxide Ceramics", Ceramics International, 15, (1989) 213-229.
7. Rice, R.W., "Ceramics from Polymer Pyrolysis, Opportunities and Needs-A Material Perspective", Ceramic Bulletin, v.62, no 8, (1983) 889-892.
8. Toreki, W., "Polymeric Precursors to Ceramics-A Review", Polymer News, v.16, no.1, (1991) p. 6-14.
9. Seyferth, D., "Pre ceramic Polymers: Past, Present and Future", Office of Naval research Contract N00014-91-J-1590, Technical Report No.37, 1992.
10. Yajima, S., "Special Heat-Resisting Materials from Organometallic Polymers", Ceramic Bulletin, v.62, no.8, (1983) 893-898.
11. Okamura, K., "Ceramic Fibres from Polymer Precursors", Composites, v.18, no.2, (1987) 107-120.
12. Fitzer, E., Gadow, R., "Fiber Reinforced Silicon Carbide", Am. Ceram. Soc. Bull., 65 [2] (1986) 326-335.
13. Eror, N., Anderson, H., "Polymeric Precursor Synthesis of Ceramic Materials", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol 73 (1986) 571-577.
14. Kawamura, K., Koga, J., Iwata, T., Jamanaka, S., Ono, M., "Silicon Carbide Coating on Alumina Film Using Polycarbosilane", Nihon Seramikkusu Gakujutsu Ronbunshi, 99, 1 (1991) 94-96.
15. Walker, B.E., Rice, R.W., Becher, P.F., Bender, B.A., Coblenz, W.S., "Preparation and Properties of Monolithic and Composite Ceramics Produced by Polymer Pyrolysis", Ceramic Bulletin, v.62, no.8, (1983) 916-923.

16. Hurtado, A.M., Dose, H.R., Alkan Z., "Production of Pressureless-Sintered SiC-Base Materials Using Polycarbosilane as Binder", CFI/Ber., DKG, 68, no.12, (1991) 578-583.
17. Andersson, C-H, Warren, R., " Silicon Carbide fibres and their potential for use in composite materials. Part 1", Composites, Volume 15, no 1, (January 1984) 16-24
18. Sartori, P., Habel, W., van Aefferden, B., Hurtado, A.M., Dose, H.R., Alkan, Z., "Directly Synthesized Polycarbosilanes as Binding Agents for Pressurelessly Sintered SiC-Materials", Eur. J. Solid State Inorg. Chem., t.29, (1992) 127-146.
19. Schilling, C.L., Wesson, J.P., Williams, T.C., "Polycarbosilane Precursors for Silicon Carbide", Ceramic Bulletin, vol 62, no.8 (1983) 912-915.
20. Soraru, G.D., Babenneau, F., Mackenzie, J.D., "Structural evolutions from polycarbosilane to SiC ceramic", J. of Mat. Sci., 25 (1990) 3886-3893.
21. Schilling, C.L., "Polymeric Routes to Silicon Carbide", British Polymer Jou., vol 18, no.6 (1986) 355-358.
22. Strife, J. R., Brennan, J. J., Prewo, K. M., "Status of Continuous Fiber-Reinforced Ceramic Matrix Composite Processing Technology", Ceram. Eng. Sci. Proc. 11[7-8] (1990) 871-919.
23. Boisvert, R.P, Diefendorf, R.J., "Polymeric Precursors SiC Matrix Composites", Ceram. Eng. Sci. Proc., 9[7-8] (1988) 873-880.
24. Lee, B., Chou, K.T., "Ceramic Composites from Organometallic Precursors", Chemical Processing of Advanced Materials, (1992) 753-765.
25. Erny, T., Seibold, M., "Microstructure Development of Oxycarbide Composites during Active-Filer Controlled Polymer Pyrolysis", J. of Am. Ceram. Soc., 76 [1] (1993) 207-213.
26. Fox, J. R., White, D. A., "Pyrolyses of Organosilicon Gels to Silicon Carbide", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol 73 (1986) 395-400.
27. Sinclair, R. A., "Polysilanes as Possible Precursors to Silicon Carbide", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol 32 (1984) 397-389.
28. Xu, Y., Zangvil, A., "Microstructure and Microchemistry of Polymer-Derived Crystalline SiC Fibers", J. of Am. Cer. Soc., 76 [12] (1993) 3034- 3040.
29. Tanoğlu, M., Parvizi-Majidi, A. "A SiC/SiC Composite Produced by Polymer Pyrolysis of Polydiphenylcarbosilane" Science and Engineering of Composite Materials, 7, 3, (1998) 239-247.

30. Parmentier J., Soraru G. D., Babonneau F., "Influence of the Microstructure on the High Temperature Behavior of Gel-Derived SiOC Glasses", *J. Eu. Ceram. Soc.* 21 (2001) 817-824
31. Mutin P. H., "Control of the Composition and Structure of Silicon Oxycarbide and Oxynitride Glasses Derived from Polysiloxane Precursors", *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 14 (1999) 27-38
32. Harshe R., Balan C., Riedel R., "Amorphous Si(Al)OC Ceramic from Polysiloxanes: Bulk Ceramic Processing, Crystallization Behavior and Applications", *J. Eu. Ceram. Soc.* V:24 I:12 (2004) 3471-3482
33. Walter S., Soraru G. D., Brequel H., Enzo S., "Microstructural and Mechanical Characterization of Sol-Gel Derived Si-O-C Glasses", *J. Eu. Ceram. Soc.* 22 (2002) 2389-2400
34. Greil P., "Near Net Shape Manufacturing of Polymer Derived Ceramics", *J. Eu. Ceram. Soc.* 18 (1998) 1905-1914
35. Kaindl A., Lehner W., Greil P., Kim D. J., "Polymer-Filler Derived Mo₂C Ceramics", *Mat. Sci. and Eng.* A260 (1999) 101-107
36. Greil P., "Near Net Shape Manufacturing of Ceramics", *Mat. Chem. Phys.* 61 (1999) 64-68
37. Michalet T., Parlier M., Addad A., Duclos R., Crampon J., "Formation at Low Temperature with Low Shrinkage of Polymer/Al/Al₂O₃ Derived", *Ceram. Int.* 27 (2001) 315-319
38. Soraru G. D., Kleebe H. J., Ceccato R., Pederiva L., "Development of Mullite-SiC Nanocomposites by Pyrolysis of Filled Polymethylsiloxane Gels", *J. Eu. Ceram. Soc.* 20 (2000) 2509-2517
39. Schiavon M. A., Radovanovic E., Yoshida I. V. P., "Microstructural Characterisation of Monolithic Ceramic Matrix Composites from Polysiloxane and SiC Powder", *Pow. Tech.* 123 (2002) 232-241
40. Michalet T., Parlier M., Beclin F., Duclos R., Crampon J., "Elaboration of Low Shrinkage Mullite by Active Filler Controlled Pyrolysis of Siloxanes", *J. Eu. Ceram. Soc.* 22 (2002) 143-152
41. William D., Callister J. R., "Materials Science and Engineering. An Introduction"; published by John Wiley and Sons, (1991)
42. Jones J. T., Benard M. F., "Ceramics Industrial Processing and Testing", Iowa State University Press, (1993).

43. Liang Y., Dutta S. P., "Application Trend in Advanced Ceramic Technologies", *Technovation* 21 (2001) 61-65
44. Somiya S. "Advanced Technical Ceramics", Academic Press, (1989)
45. Kingery W. D., Bowen H. K., Uhlmann D. R., "Introduction to Ceramics", Wiley-Interscience Press, (1976)
46. Barsoum M. "Fundamentals of Ceramics", Iop Institute of Physics, (2003)
47. Reed J. S., "Principals of Ceramic Processing", Wiley-Interscience Press, (1995)
48. Brinker C. J., Scherer G. W., "Sol-Gel Science-The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", New York, Academic Press, (1990)
49. Schiavon M. A., Redondo S. U. A., Pina S. R. O., Yoshida I. V. P., "Investigation on Kinetics of Thermal Decomposition in Polysiloxane Networks Used as Precursors of Silicon Oxycarbide Glasses", *J Non-cryst. Solids*. 304 (2002) 92-100
50. Goerk O., Feike E., Heine T., Trampert A., Schubert H., "Ceramic Coatings Processed by Spraying of Siloxane Precursors (Polymer-Spreying)", *J. Eu. Ceram. Soc.* 24 (2004) 2141-2147
51. Schwab S. T., Blachard C. R., "The Use of Organometallic Precursors to Silicon Nitride as Binders", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 121, (1998)
52. Lu C. C., Wei T., Pajidi A. P., "Fabrication of a SiC Fiber Reinforced Ceramic Composites by Polymer Pyrolysis Method"
53. Suttor D., Erny T., Greil P., "Fiber Reinforced Ceramic Matrix Composites With a Polysiloxane/Boron Derived Matrix", *J. Am. Ceram. Soc.* 80 [7] (1997) 1831-1840
54. Schmidt H., Koch D., Grathwohl G., Colombo P., "Micro/Macroporous Ceramics from Pre ceramic Precursors", *J. Am. Ceram. Soc.* 84 [10] (2001) 2252-55
55. Colombo P., Hellmann J. R., Shelleman D. L., "Mechanical Properties of Silicon Oxycarbide Ceramic Foams", *J. Am. Ceram. Soc.* 84 [10] (2001) 2245-51
56. Colombo P., Gambaryan-Roisman T., Scheffler M., Buhler P., Greil P., "Conductive Ceramic Foams from Pre ceramic Polymers", *J. Am. Ceram. Soc.* 84 [10] (2001) 2265-68
57. Kotani M., Kohyama A., Katoh Y., "Development of SiC/SiC Composites by PIP in Combination with RS", *J. Nuclear Mater.* 289 (2001) 37-41
58. Kaneko K., Kakimoto K. I., "HRTEM and ELNES Analysis of Carbosilane Derived Si-O-C Bulk Ceramics", *J. Non-cryst. Solids*. 270 (2000) 181-190

59. Bao X., Edirisinghe M. J., "Different Strategies for the Synthesis of Silicon Carbide-Silicon Nitride Composites from Pre ceramic Polymers", *Composites: Part A* 30 (1999) 601-610
60. Wills R. R., Markle R. A., Mukherjee S. P., "Siloxanes, Silanes, and Silazanes in the Preparation of Ceramics and Glasses", *J. Am. Ceram. Soc.* (1983) 904
61. Trassl S., Motz G., Rössler E., Ziegler G., "Characterization of the Free-Carbon Phase in Precursor Derived SiCN Ceramics", *J. Non-cryst. Solids* 293-295 (2001) 261-267
62. Ziegler G., Richter I., Suttor D., "Fiber Reinforced Composites with Polymer Derived Matrix: Processing, Matrix Formation and Properties", *Composites: Part A*. 30 (1999) 411-417
63. Radovanovic E., Gozzi M. F., Gonçalves M. C., Yoshida I. V. P., "Silicon Oxycarbide Glasses from Silicon Networks", *J. Non-cryst. Solids*. 248 (1999) 37-48
64. Michalet T., Parlier M., Addad A., Duclos R., Crampon J., "Formation at Low Temperature with Low Shrinkage of Polymer/Al/Al₂O₃ Derived", *Ceram. Int.* 27 (2001) 315-319
65. Educhi K., Zank G. A., "Silicon oxycarbide Glasses Derived from Polymer Precursors", *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 13 (1998) 945-949
66. Wei Q., Pippel E., Woltersdorf J., Scheffler M., Greil P., "Interfacial SiC Formation in Polysiloxane Derived Si-O-C Ceramics", *Mat. Chem. Phys.* 73 (2002) 281-289
67. Haug R., Weinmann M., Bill J., Aldinger F., "Plastic Forming of Pre ceramic Polymers", *J. Eu. Ceram. Soc.* 19 (1999) 1-6
68. Baufeld B., Gu H., Wakai F., Aldinger F., "High Temperature Deformation of Precursor Derived Amorphous Si-B-C-N Ceramics", *J. Eu. Ceram. Soc.* 19 (1999) 2797-2814
69. www.americas.kyocera.com
70. <http://mst-online.nsu.edu/mstonline/ceramics/Tablo72.htm>
71. <http://optoweb.fis.uniroma2.it/opto/solgel>
72. <http://ceiba.cc.ntu.edu.tw/U1200/chap13/11>
73. Cahn R. W., Haasen P., Kramer E. J., "Processing of Advanced Ceramics Part I", *Materials Science and Technology*, Vol:17 (1996)
74. http://www.mcelwee.net/html/densities_of_various_materials.html
75. http://www.mcelwee.net/html/densities_of_various_materials.html

76. <http://www.dynacer.com/hardness.htm>
77. Akkas, H. D., Öveçoğlu, M.L., Tanoğlu, M. *Development of Si-O-C Based Ceramic Matrix Composites Produced via Pyrolysis of a Polysiloxane*, Key Engineering Materials, vol 264-268 (2004) 961-964.
78. Akkas, H. D., Öveçoğlu, M.L., Tanoğlu, M. “*Microstructure and Mechanical Properties of Ceramic Matrix Composites (CMCs) from Polysiloxane and Inert / Active Fillers*” Proceedings of ECCM11, 11th European Conference on Composite Materials, Rhodes, Greece, (June 2004).
79. Akkas, H. D., Öveçoğlu, M.L., Tanoğlu, M. “*Active – inert filler reinforced ceramic matrix composites processed from the pyrolysis of poly(phenyl) siloxane*” 10. Denizli Malzeme Sempozyumu bildirileri, Pamukkale Universitesi, Denizli (14 Nisan 2004).
80. Akkas, H. D., *Development of Si-O-C Based Ceramic Matrix Composites Produced via Pyrolysis of a Polysiloxane*, Yüksek Lisans Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü (2004)

PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Kodu: MİSAG-215
Proje Başlığı: Seramik Matriks Kompozitlerin Düşük Sıcaklıklarda Polimer Piroliz Yöntemi ile Üretimi ve Karakterizasyonu
Proje Yürütücüsü ve Yardımcı Araştırmacılar: Doç. Dr. Metin Tanoğlu (İYTE) Prof. Dr. M. Lütfi Öveçoğlu (İTÜ) Arş. Gör. H.Deniz Akkaş (İYTE)
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik Fakültesi, Makina Mühendisliği Bölümü Gülbahçe Kampüsü, 35437, Urla, İzmir
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 01.03.2002 - 01.06.2004
Öz : Seramik matriks kompozitler, önseramik fenil (PPS) ve metil (PMS) ihtiva eden polisiloksanların pirolitik dönüşümü ile geliştirilmiştir. Polisiloksanların inert atmosferde 1300°C'ye kadar gerçekleşen piroliz ile amorf silikon oksikarbür (SiO _x C _y) seramiklerine dönüştüğü, daha yüksek sıcaklıklarda β-SiC kristallerinin oluştuğu gözlenmiştir. SMK'lar ağırlıkça % 60-80 oranında değişen aktif ve inert dolguların ilavesi ile sıcak preslemeyle üretilmiş, inert argon ve reaktif azot atmosferinde 900-1500°C arasındaki sıcaklıklarda piroliz edilmişlerdir. Dolgu tipi ve oranının, piroliz sıcaklığı ve atmosferin mikroyapı ve faz oluşumlarına, kütle kayıplarına ve mekanik özelliklere etkileri incelenmiştir.
Anahtar Kelimeler: Seramik matriks kompozit, polimer piroliz, aktif dolgu, SiOC esaslı cam, seramik malzeme.
Projeden Kaynaklanan Yayınlar: • Akkas, H. D., Öveçoğlu, M.L., Tanoğlu, M. <i>Silicon oxycarbide based composites produced from pyrolysis of polysiloxanes with active Ti filler. Journal of the European Ceramic Society.</i> , (2005) kabul edildi. • Akkas, H. D., Öveçoğlu, M.L., Tanoğlu, M. <i>Development of Si-O-C Based Ceramic Matrix Composites Produced via Pyrolysis of a Polysiloxane, Key Engineering Materials</i> , vol 264-268 (2004) 961-964. • Akkas, H. D., Öveçoğlu, M.L., Tanoğlu, M. "Microstructure and Mechanical Properties of Ceramic Matrix Composites (CMCs) from Polysiloxane and Inert / Active Fillers" <i>Proceedings of ECCM11, 11th European Conference on Composite Materials</i> , Rhodes, Greece, (June 2004). • Akkas, H. D., Öveçoğlu, M.L., Tanoğlu, M. "Active – inert filler reinforced ceramic matrix composites processed from the pyrolysis of poly(phenyl) siloxane" 10. Denizli Malzeme Sempozyumu bildirileri , Pamukkale Üniversitesi, Denizli (14 Nisan 2004). • Akkas, H. D., <i>Development of Si-O-C Based Ceramic Matrix Composites Produced via Pyrolysis of a Polysiloxane, Yüksek Lisans Tezi</i> , İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü (2004).
Bilim Dalı: Malzeme ve Metalurji Mühendisliği Doçentlik Bilim Dalı Kodu: 915