

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SİLİSYUM-PVA VE SİLİSYUM-PVC KOMPOZİT TOZLARININ
PİROLİZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Nida YILDIZ USLU**

Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Programı : Seramik Mühendisliği

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Burak ÖZKAL

EYLÜL 2009

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SİLİSYUM-PVA VE SİLİSYUM-PVC KOMPOZİT TOZLARININ
PİROLİZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Nida YILDIZ USLU**

Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Programı : Seramik Mühendisliği

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Burak ÖZKAL

EYLÜL 2009

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim sırasında tezimin yönetilmesi ve çalışmalarımın yönlendirilmesinde her zaman yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm, bilimsel bakış açısı kazanmamı sağlayan danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Burak ÖZKAL 'a teşekkürlerimi sunarım.

Türkiye'nin belki de Avrupa'nın en iyi laboratuvarlarından biri olan partikül malzemeler laboratuvarında yüksek lisans çalışmalarım için imkan veren hocam Prof. Dr. M. Lütfi ÖVEÇOĞLU 'na teşekkür ederim.

Birlikte çalışmaktan mutluluk duyduğum arkadaşlarım Şeyma DUMAN, Kübra YUMAKGİL, Sezen Seda YAKAR, Toygan SÖNMEZ, Aziz GENÇ ve deneysel çalışmalarım boyunca her türlü konuda bana yardımcı olan partikül malzemeler laboratuvarı araştırma görevlileri; Araş. Gör. A. Umut SÖYLER, Araş. Gör. Demet TATAR, Araş. Araş. Gör. Hasan GÖKÇE, Araş. Gör. Cengiz HAMZAÇEBİ ve Araş. Gör. Hülya KAFTELEN 'e teşekkür ederim.

Numunelerimin taramalı elektron mikroskobu ile görüntülerinin alınmasında yardımcı olan Çiğdem ÇAKIR KONAK 'a teşekkür ederim.

Tüm yaşamım boyunca her türlü desteği sağlayan ve daima yanımda olan aileme ve eşime teşekkürlerimi sunarım.

Eylül 2009

Nida YILDIZ USLU

(Seramik Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER	v
KISALTMALAR	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. TOZ METALURJİSİ	5
3. ÖĞÜTME	11
3.1 Yüksek Enerjili Öğütme Sisteminde Kullanılan Öğütücüler.....	11
3.1.1 Spex.....	11
3.1.2 Atritör.....	12
3.1.3 Gezegen tipi öğütücü.....	13
4. SİLİSYUM KARBÜR.....	15
4.1 Silisyum Karbürün Kristal Yapısı.....	15
4.2 Silisyum Karbürün Genel Özellikleri.....	16
4.3 Silisyum Karbürün Üretim Prosesi	18
4.4 Alternatif Silisyum Karbür Üretim Yöntemleri	19
4.4.1 Kıl veya silikat bağlı silisyum karbür üretimi.....	19
4.4.2 Rekristalize silisyum karbür üretimi	19
4.4.3 Nitrür bağlı silisyum karbür üretimi	20
4.4.4 Reaksiyon bağlı silisyum karbür üretimi	20
4.5 Silisyum Karbürün Kullanım Alanları	21
5. PLASTİK ATIKLARIN GERİ DÖNÜŞÜMÜ	23
5.1 Plastik Atıkları Geri Kazanmada Temel Yöntemler	24
5.1.1 Mekanik geri dönüşüm.....	25
5.1.2 Enerji üretiminde kullanma.....	25
5.1.3 Kimyasal geri dönüşüm	27
5.1.3.1 Hidroliz	27
5.1.3.2 Gazlaştırma	27
5.1.3.3 Hidrojenasyon	27
5.1.3.4 Depolimerizasyon	27
5.1.3.5 Piroliz.....	27
6. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN CİHAZLAR	35
6.1 Yüksek Enerjili Öğütme.....	35
6.2 Piroliz.....	35
6.3 Karakterizasyon Çalışmaları	36
6.3.1 Faz analizi	36
6.3.2 Mikro yapı karakterizasyonu	36
6.2.3 Yüzey alanı ölçümleri	37
6.2.4 Partikül boyut ölçümü.....	37

6.2.5 Raman spektrometre	38
6.2.6 Görünür yoğunluk ölçümü	38
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	39
7.1 Başlangıç Tozlarının Karakterizasyonu	41
7.2 Farklı Karıştırma Sürelerinin ve Polimer Oranlarının Si/PVA ve Si/PVC Tozlarının Pirolizine Etkisi (ROTA-1)	43
7.3 Farklı Pres Basınçlarının Piroliz İşlemi Uygulanan Toz Numunelere Etkileri (ROTA-2).....	59
7.4 Karbon Kaynağı Olarak Polimer Yerine Grafit Kullanılmasının Isıl İşlem Sonrası Etkileri (ROTA3	70
8. SONUÇLAR	81
KAYNAKLAR.....	85

KISALTMALAR

TM	: Toz Metalurjisi
XRD	: X-Işınları Difraktometresi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1 : Endüstride kimyasal içeriğine göre (%) SiC'ün sınıflandırılması.....	17
Çizelge 7.1 : Başlangıç Silisyum, PVA ve PVC tozları için partikül boyut ölçümü sonuçları	42
Çizelge 7.2 : Si/PVA ve Si/PVC 'nin 700°C'de gerçekleşen piroliz sonrası % ağırlık değişim miktarları.....	58
Çizelge 7.3 : Si/PVA ve Si/PVC'nin 700°C'de gerçekleşen piroliz sonrası görünür yoğunluk ölçüm sonuçları.....	58
Çizelge 7.4 : Yüzey Alanı Ölçüm Sonuçları.	59
Çizelge 7.5 : Si:Polimer:1/1 oranında, başlangıç tozları ile ve 1 saat yüksek enerjili öğütme ortamında karıştırma ardından farklı ve pres basınçlarında hazırlanmış toz örneklerinin piroliz işlemi sonrası partikül boyut ölçüm sonuçları.....	68
Çizelge 7.6 : Si/Polimer:1/1 oranında başlangıç tozları ve 1saat yüksek enerjili sistemde karıştırılan ve farklı basınçlarda preslenen tozların 700°C'de gerçekleşen piroliz sonrası % ağırlık artışı miktarları.....	69
Çizelge 7.7 : Si/Polimer:1/1 oranında başlangıç tozları ve 1saat yüksek enerjili ortamda öğütülen tozların farklı basınçlarda preslenmesinin ardından 700°C' de gerçekleşen piroliz sonrası görünür yoğunluk değişimleri	70
Çizelge 7.8 : Piroliz işlemi sonrası Si/Grafit toz örnekleri partikül boyut ölçüm sonuçları	73
Çizelge 7.9 : Si/Grafit'in farklı grafit oranlarında ve karıştırma sürelerinde hazırlanıp 700°C' de gerçekleşen ısı işlem sonrası % ağırlık değişim miktarları	78
Çizelge 7.10 : Si/Grafit'in farklı grafit oranlarında ve karıştırma sürelerinde hazırlanıp 700°C'de gerçekleşen ısı işlem sonrası görünür yoğunluk değişim sonuçları.....	79

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1 : SPEX 8000 karıştırıcı/öğütücü ve WC kap ve bilyeler	12
Şekil 3.2 : Atritörün şematik gösterimi	13
Şekil 3.3 : Gezegen tipi öğütücü.....	13
Şekil 4.1 : Kübik ve hegzogonal SiC yapısı.....	16
Şekil 4.2 : Acheson prosesi fırın planı.....	19
Şekil 6.1 : SPEX™ yüksek enerjili bilyalı öğütücü.....	35
Şekil 6.2 : OTF-1200X tüp fırın	36
Şekil 6.3 : BRUKER™ X Işınları difraktometresi.....	36
Şekil 6.4 : Taramalı elektron mikroskobu Jeol™-JSMT330.....	37
Şekil 6.5 : QUANTACHROME™ Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı	37
Şekil 6.6 : Malvern Instruments™ Partikül Boyut Ölçüm Cihazı	38
Şekil 6.7 : Arnold yoğunluk ölçer	38
Şekil 7.1 : ROTA-1 için akış şeması	39
Şekil 7.2 : ROTA-2 için akış şeması	40
Şekil 7.3 : ROTA-3 için akış şeması	40
Şekil 7.4 : Başlangıç silisyum tozunun SEM görüntüsü.....	41
Şekil 7.5 : Başlangıç silisyum tozu partikül boyut dağılım grafiği.....	41
Şekil 7.6 : Başlangıç polimerlerinin SEM görüntüleri; (a) PVA (b) PVC.....	42
Şekil 7.7 : Başlangıç tozlarının partikül boyut dağılımı; a) PVA b) PVC.....	42
Şekil 7.8 : Silisyum başlangıç tozu için XRD diyagramı	43
Şekil 7.9 : Farklı karıştırma sürelerinde 1/1 oranında hazırlanmış Si/PVA ve Si/PVC tozlarının piroliz işlemi sonrası SEM görüntüleri; a) Si/PVA (0 sa), b) Si/PVC (0 sa), c) Si/PVA(1 sa), d) Si/PVC(1 sa), e) Si/PVA(4 sa), f) Si/PVC(4 sa)	44
Şekil 7.10 : Farklı karıştırma sürelerinde 1/1 oranında hazırlanmış Si/PVA ve Si/PVC tozlarının piroliz işlemi sonrası partikül boyut dağılımları; a)Si/PVA(0 sa), b)Si/PVC (0 sa), c)Si/PVA(1sa), d) Si/PVC (1 sa), e) Si/PVA (4 sa), f) Si/PVC(4 sa).	45
Şekil 7.11 : Si/PVA:1/1 oranında, farklı sürelerde karıştırılan ve piroliz uygulanan toz numunelerinin XRD grafikleri; a)Başlangıç Si tozu, b)Başlangıç tozları karışımı, c)1 sa, d)4 sa	46
Şekil 7.12 : Farklı polimer oranlarına ve karıştırma sürelerine sahip Si/PVA tozlarının raman spektrometresi diyagramları; a) (1/1, 0 sa), b) (1/1, 1 sa), c) (1/4, 0 sa), d) (1/4, 1 sa).....	47
Şekil 7.13 : Si/PVC:1/1 oranında, farklı sürelerde karıştırılan ve piroliz uygulanan toz numunelerinin XRD grafikleri; a) Başlangıç Si tozu, b) Başlangıç tozları karışımı, c) 1 sa, d) 4 sa	48
Şekil 7.14 : Farklı polimer oranlarına ve karıştırma sürelerine sahip Si/PVC tozlarının raman spektrometresi sonuç diyagramları; a) (1/1, 0 sa), b) (1/1, 1 sa), c) (1/4, 0 sa), d)(1/4, 1 sa).....	49

Şekil 7.15 : Farklı karıştırma sürelerinde ve 1/2 oranında hazırlanmış Si/PVA ve Si/PVC tozlarının piroliz işlemi sonrası SEM görüntüleri; a) Si/PVA (0 sa), b) Si/PVC (0 sa), c) Si/PVA (1 sa), d) Si/PVC (1 sa), e) Si/PVA (4 sa), f) Si/PVC (4 sa)	50
Şekil 7.16 : Farklı karıştırma sürelerinde ve 1/2 oranında hazırlanmış Si/PVA ve Si/PVC tozlarının piroliz işlemi sonrası partikül boyut dağılımları; a) Si/PVA (0 sa), b) Si/PVC (0 sa), c) Si/PVA(1 sa), d) Si/PVC (1 sa), e) Si/PVA (4 sa), f) Si/PVC(4 sa) ...	51
Şekil 7.17 : Farklı karıştırma sürelerine sahip Si/PVA:1/2 oranında hazırlanıp piroliz uygulanmış toz numunelerinin XRD grafikleri; a) Başlangıç Si tozu, b) Başlangıç tozları karışımı, c) 1 sa, d) 4 sa. ...	52
Şekil 7.18 : Farklı karıştırma sürelerine sahip Si/PVC:1/2 oranında hazırlanıp piroliz uygulanmış toz numunelerinin XRD grafikleri; a) Başlangıç Si tozu, b) Başlangıç tozları karışımı, c) 1 sa, d) 4 sa.	53
Şekil 7.19 : Farklı karıştırma sürelerinde 1/4 oranında hazırlanmış Si/PVA ve Si/PVC tozlarının piroliz işlemi sonrası SEM görüntüleri; a) Si/PVA (0 sa), b) Si/PVC (0 sa), c) Si/PVA(1 sa), d) Si/PVC(1 sa), e)Si/PVA(4 sa), f) Si/PVC(4 sa).....	54
Şekil 7.20 : Farklı karıştırma sürelerinde 1/4 oranında hazırlanmış Si/PVA ve Si/PVC tozlarının piroliz işlemi sonrası partikül boyut dağılımları; a) Si/PVA (0 sa), b) Si/PVC (0 sa), c) Si/PVA(1 sa), d) Si/PVC (1 sa), e) Si/PVA (4 sa), f) Si/PVC(4 sa).	55
Şekil 7.21 : Farklı karıştırma sürelerine sahip Si/PVA:1/4 oranında hazırlanıp piroliz uygulanmış toz numunelerinin XRD grafikleri; a) Başlangıç Si tozu, b) Başlangıç tozları karışımı, c) 1 sa, d) 4 sa.	56
Şekil 7.22 : Farklı karıştırma sürelerine sahip Si/PVC:1/4 oranında hazırlanıp piroliz uygulanmış toz numunelerinin XRD grafikleri; a) Başlangıç Si tozu, b) Başlangıç tozları karışımı, c) 1 sa, d) 4 sa	57
Şekil 7.23 : Başlangıç tozları ile ve 1 saat yüksek enerjili öğütme sisteminde 1/1 oranında hazırlanmış Si/PVA tozlarının farklı basınçlarda preslenmesinin ardından piroliz işlemi sonrası SEM görüntüleri; a) Si/PVA (0 sa, 50 MPa), b) Si/PVA (1sa, 50 MPa), c)Si/PVA (0 sa, 100 MPa), d)Si/PVA (1 sa, 100MPa), e) Si/PVA (0 sa, 150 MPa), f)Si/PVA (1sa, 150 MPa) ...	60
Şekil 7.24 : 1/1 oranında farklı öğütme tipi ve farklı pres basınçlarında piroliz işlemi uygulanan toz numuneleri partikül boyut dağılımı; a) Si/PVA (0 sa,50MPa), b) Si/PVA (1sa,50MPa), c) Si/PVA (0sa,100MPa), d) Si/PVA (1sa,100MPa), e) Si/PVA (0sa,150MPa), f) Si/PVA (1sa, 150MPa)	61
Şekil 7.25 : Si/PVA:1/1 olmak üzere başlangıç tozlarından hazırlanan ve farklı pres basınçları uygulanan tozların piroliz sonrası XRD grafikleri; a) Başlangıç Si tozu, b) 50MPa, c) 100 MPa, d) 150 MPa.	63
Şekil 7.26 : Si/PVA:1/1 olmak üzere 1 saat yüksek enerjili ortamda karıştırılan ve farklı pres basınçları uygulanan tozların piroliz sonrası XRD grafiği.	64
Şekil 7.27 : Si:Polimer:1/1 oranında, 1saat yüksek enerjili öğütme sisteminde karıştırılan ve farklı pres basınçlarında piroliz işlemi uygulanan Si/PVA ve Si/PVC toz numunelerin partikül boyut dağılımı; a)Si/PVA (1 sa,50MPa), b)Si/PVC (1sa,50MPa), c)Si/PVA (1sa,100MPa), d)Si/PVC (1sa,100MPa), e)Si/PVA (1sa,150MPa), f)Si/PVC (1sa, 150MPa).....	65

Şekil 7.28 : Si:PVC:1/1 oranında ve 1 saat yüksek enerjili ortamda oranında karıştırılan tozların piroliz sonrası SEM görüntüleri; a) (50MPa), b) (100 MPa), c) (150 MPa).....	66
Şekil 7.29 : Si/PVC:1/1 olmak üzere 1 saat yüksek enerjili ortamda karıştırılan ve farklı pres basınçları uygulanan tozların piroliz sonrası XRD grafiği	67
Şekil 7.30 : Grafitin partikül boyut dağılım grafiği.....	71
Şekil 7.31 : Başlangıç grafit tozunun SEM görüntüsü	71
Şekil 7.32 : Farklı grafit oranlarına ve öğütme sürelerine sahip ısıtılmış uygulanmış toz numunelerinin SEM görüntüleri; a) Si/Grafit(1/1,0sa), b) Si/PVA (1/4,0sa), c) Si/Grafit (1/1,1sa), d)Si/Grafit(1/4,1sa), e) Si/Grafit (1/1, 4 sa), f) Si/Grafit (1/4, 4 sa).....	72
Şekil 7.33 : Farklı grafit oranlarına ve öğütme sürelerine sahip ısıtılmış uygulanmış toz numunelerinin partikül boyut dağılımı; a) Si/Grafit (1/1,0sa), b) Si/PVA (1/4,0sa), c) Si/Grafit (1/1,1sa), d) Si/Grafit (1/4,1sa), e) Si/Grafit (1/1, 4 sa), f)Si/Grafit (1/4, 4 sa).....	73
Şekil 7.34 : Si/Grafit:1/1 oranında ve farklı karıştırma sürelerinde hazırlanan toz örneklerinin XRD diyagramları; a) Başlangıç Si tozu, b) 0 sa, c) 1 sa, d) 4 sa.....	75
Şekil 7.35 : Si/Grafit:1/1 oranında ve farklı karıştırma sürelerinde hazırlanan toz örneklerinin Raman diyagramı; a) 0 sa, b) 1 sa c) 4 sa.	75
Şekil 7.36 : Si/Grafit:1/4 oranında ve farklı karıştırma sürelerinde hazırlanan toz örneklerinin XRD diyagramları; a) Başlangıç Si tozu, b) 0 sa, c) 1 sa, d) 4 sa.....	77
Şekil 7.37 : Si/Grafit:1/4 oranında ve farklı karıştırma sürelerinde hazırlanan toz örneklerinin Raman diyagramları ; a) 0 sa, b) 1 sa, c) 4 sa ...	77

Si-PVA VE Si-PVC KOMPOZİT TOZLARININ PİROLİZİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Plastikler modern yaşamın çok çeşitli alanlarında sağladıkları önemli avantajlar nedeniyle tercih edilen ve tüketimi sürekli artış gösteren bir malzeme grubudur. Bununla birlikte plastiklerin, tabiatta meydana getirdiği en büyük problem; organik maddeler gibi çürüyüp parçalanmamaları ve yüzyıllarca dünyamızı kirletecek olmalarıdır. Polimer kökenli olan atık plastikler giderek daha büyük bir problem haline gelmekte ve günümüzde şehir çöp atıklarının (ağırlık olarak %7 ve hacim olarak %20’lik kısmını) önemli bir oranını işgal etmektedirler. Bu sebeple çöplüklerden toplanıp tekrar kullanma ya da geri dönüşüm amaçlarıyla işlenmeleri gerekmektedir. Bu bağlamda daha ekonomik ve çevreci plastik geri dönüştürme teknolojilerine ihtiyaç olduğu açıktır.

Silisyum karbür malzemeler yüksek mekanik mukavemet, yüksek oksitlenme direnci ve ısıl şok direnci gibi üstün özelliklere sahiptir. Endüstride büyük ölçeklerde Acheson yöntemi ile üretilen silisyum karbür elektrikli fırın ortamında ve yaklaşık 2000°C sıcaklığın üzerinde silis ve kok arasında gerçekleşen karbotermik reaksiyonla meydana gelir. Özellikle pişirme fırınlarında kullanılan refrakterler içerisinde önemli bir yere sahip olan silisyum karbür; balistik zırh plakalar, aşınmaya dirençli nozul, döküm filtresi, döküm potası ve seramik fırın malzemelerinde, korozyona karşı yüksek dayanım gösterdiğinden yaygın olarak aşındırıcı olarak ve demir-çelik yapımında metalurjik katkı olarak da kullanılır. Bu ilginç özelliklerinin yanında SiC yüksek sıcaklıklarda yapısındaki karbonu bırakmadan kararlılığını koruyabilmektedir.

Bu çalışmada; karbon kaynağı olarak kullanılan polimerler PVA ve PVC’nin silisyum ile yüksek enerjili öğütme ortamlarında karıştırılmasının ardından 700°C’de gerçekleştirilen piroliz işlemi esnasında açığa çıkan parçalanma ve bozunma ürünlerinin silisyum ile etkileşimi incelenmiş ve bozunma ürünlerindeki karbonun SiC gibi kararlı bir bileşik olarak yapıda tutulabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla; farklı sürelerde uygulanan karıştırma işleminin farklı silisyum toz ve polimer oranlarının fonksiyonu olarak piroliz öncesi ve sonrasında tozların fiziksel özelliklerindeki değişimler, kalıntı karbon ve yeni faz oluşumları üzerine olan etkisi incelenmiştir.

PYROLYSIS AND CHARACTERIZATIONS OF SILICON-PVA AND SILICON-PVC COMPOSITE POWDERS

SUMMARY

Plastics encompass a large material group preferred in many varieties of modern life whose consumptions are exhibiting a continuous increase. However, the biggest problem of plastics is that they do not degrade like organic materials and they will pollute our planet throughout centuries. Therefore, polymer based waste plastics have been increasingly becoming a major problem depending on increasing consumption figures and occupy (7% by weight and 20% by volume as average) huge volume in the consumer waste. For this reason, plastics must be collected from garbage and be processed for reuse or recycling purposes. It is clear that, more economical and environmentally advantageous technologies are still needed instead of current methods of plastic waste assessment

Silicon carbide materials are known with their superior properties such as high mechanical strength, high oxidation resistance and thermal shock resistance. Silicon carbide which occurs through carbothermic reactions between silica and coke approximately above 2000°C and is produced in large scales by the Acheson method. Silicon carbide is widely used in refractory furnaces and it is also used in many other areas such as ballistic armor plates, corrosion resistant nozzles, casting filter, crucibles for melting. Beside these interesting physical properties it has, SiC is very stable even at high temperatures without losing its carbon.

In this study; the polymers PVA and PVC used as carbon source and mixed with silicon powder via high-energy milling process. The mixtures were pyrolysed at 700 °C under argon atmosphere and products were examined for the investigation of the reaction of decomposition and degradation products with silicon. For this purpose, before and after pyrolysis, experiments were carried out as a function of mixing time and Si/polymer ratio. Level of carbon residue, phase analysis and variations in physical properties of before and after pyrolysis were characterized.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Çevremizde gördüğümüz, günlük hayatta kullandığımız pek çok şey; plâstikten, yani polimerlerden yapılmıştır.

Polimerler (poly=çok, meros=parça, ünite); birbirine benzer küçük molekül birimlerinin zincir şeklinde birbirine eklenerek meydana getirdiği dev moleküllerdir.

Çok sık kullandığımız naylon poşetlerden, araba lâstiklerine; çocuk oyuncaklarından, kışın giydiğimiz botların tabanlarının yapımına kadar, pek çok sahada kullanılmaktadır.

Polimerlerin, tabiatta meydana getirdiği en büyük problem; organik maddeler gibi çürüyüp parçalanmamaları ve yüzyıllarca dünyamızı kirletecek olmalarıdır. Onun için çöplüklerden toplanıp ısı ile veya kimyevî yöntemlerle tekrar tekrar kullanıma sokulmaları gerekir.

PVC, PET, PVA, PE, PP, PL, PA günümüzde yaygın olarak kullanılan polimerler olmakla beraber geri dönüşümü en zor ve en tehlikeli olanlarından biri PVC'dir.

PVC kısa kullanım ömürlü örneğin ambalaj (yağ şişeleri, blister paketler), mobilya (masa, sandalye, koltuk), sentetik deri, kredi kartları ve uzun ömürlü kullanım (örneğin inşaat sektöründe kapı, pencere, oluk, boru, lambiri, panjur, marley, muşamba vs) alanlarında kullanılmaktadır. Kısa ömürlü PVC'ler birkaç yılda çöp alanlarına dönerken uzun ömürlü PVC çöp alanlarına ortalama 34 yılda dönmektedir. Dünyada üretilen plastiğin yarısından fazlası inşaat sektöründe kullanılmaktadır. Dünyadaki plastik akımı 1960'lı yıllarda başlamıştır. Bugün ise dünyada Amerikan Çevre Koruma Ajansına (EPA) göre 150 milyon ton PVC'nin bulunduğu tahmin edilmektedir. Gelişmiş ülkelerde 1960'lardan beri kullanılan PVC'ler artık ömürleri dolduğundan çöp alanlarına geldikçe PVC atık sorunu derinden hissedilmeye başlamıştır.

Türkiye'de ise 1980'lerden sonra yaygın kullanılan uzun ömürlü PVC'ler kısa bir süre sonra kullanım ömürlerini tamamlayıp çöplüklere geri dönecek ve tehlikeli sorunlar yaratacaktır. Son yıllarda özellikle gelişmekte olan Türkiye gibi ülkelerde

PVC'nin inşaat sektöründe çok yaygın kullanılması ileride Türkiye'de geri dönüşümü pek olmayan ve çevreye oldukça zararlı PVC dağlarının büyümesine neden olacaktır [4].

PVC, % 56 klor ve % 60'a kadar katkı maddesi (plastikleştiriciler, Pb, Ba/Zn, Ca/Zn, Cd türü dengeleyiciler, alev geciktiriciler, dolgu maddeleri ve yağlayıcılar) içeriği ile yok edilmesi/geri dönüşümü en zor, çok pahalı ve çevreyi çok kirleten bir malzemedir.

Batı Avrupa'da hali hazırda tüm plastik çeşitlerinin sadece % 6'sı mekanik olarak geri dönüştürülebilirken, PVC'nin sadece Avrupa'da % 0.6'sı, ABD'de % 0.1'i ve Avustralya'da % 0.25'i geri dönüştürülebilmektedir.

PVC geri dönüşümü dünyada genellikle temiz üretim atıkları/ıskartalarından yapılmakta olup, tüketici sonrası kullanılmış ürünlerden geri dönüşüm çok azdır. Almanya'da geri dönüşüm maliyeti, lojistik maliyet hariç, 409 €/ton'dur.

Geri dönüştürülmüş PVC, hem ham PVC'den çok pahalı hem de daha düşük kalitededir. Bu yüzden sektörde pek tercih edilmemektedir.

PVC'nin kimyasal geri dönüşümü çok pahalı, çevreyi kirletici ve fazla enerji tüketen bir yöntemdir. PVC'deki klor onu çok tehlikeli yapmaktadır. Kimyasal geri dönüşüm prosesleri yüksek sıcaklıkta PVC'den toksik dioksinlerin çıkmasına yol açabilir. Ayrıca kimyasal geri dönüşüm esnasında PVC'den hidroklorik asit (HCl) de oluşur. Bu asit çok aşındırıcı ve çevreye yayıldığında önemli problemler yaratabilen tehlikeli bir maddedir. PVC'nin oksijensiz ortamda yakılması/pirolizi HCl ve klorlu hidrokarbonları oluşturur. HCl'in piroliz gazından uzaklaştırılması dioksin oluşturur. PVC'nin yakılıp ondan enerji üretimi uygun bir yöntem değildir çünkü elde edilen enerji PVC'yi yapmak için gerekli olan enerjiden daha azdır. Plastik yakma aynı zamanda karbon dioksit gazı (CO₂) çıkararak sera gazı etkisi de yapmaktadır. Yakma tesisi atıkları ve uçucu külleri de toksik yapıdadır. PVC yakmadan oluşan dioksinler hem hava emisyonun da hem de katı atıklarda oluşur. PVC tesis atıklarından ağır metallerin liçini hızlandırır. PVC'nin içindeki klorun yaklaşık % 25'i tesis atık külünde kadmiyum klorür olarak kalır buda liç olabilirliği artırır.

Yakma tesisinde oluşan HCl asitinin kireçtaşı ve/veya sodyum hidroksit ile tuzlaştırılarak nötralleştirilmesi şarttır. Danimarka PVC konseyine göre 1 kg PVC'nin yakılması 2-5 kg nötralleştirilmesi gerektirilen tehlikeli atık üretmektedir [4].

Silisyum karbür (SiC); yüksek sıcaklıkta üstün oksitlenme direncine sahip, çok sert, kimyasal olarak kararlı ve aşınmaya dirençli bir karbürdür. Oksit dışı olmasına rağmen, yüksek sıcaklıklarda oluşturduğu silisyum dioksit (SiO_2) kabuğu ana malzemeyi koruduğundan bu sıcaklıklarda mükemmel bir oksitlenme direnci vardır. Buna rağmen SiC nispeten kırılğan ve düşük kırılma tokluğuna sahip olmasından dolayı ince taneli, yüksek yoğunlukta seramik parça olarak üretilmesi zordur [1].

SiC doğada yalnızca meteor kaynaklı demirde bulunmuştur. α -SiC endüstride büyük ölçeklerde Acheson yöntemi ile üretilir [2].

Acheson prosesine göre, elektrikli fırın ortamında ve yaklaşık 2000°C sıcaklığın üzerinde silis ve kok arasında gerçekleşen karbotermik reaksiyonla SiC bileşiği meydana gelir. Bu tepkime endotermik bir tepkimedir ve yüksek ölçüde enerji gerektirir [3]. SiC'den mamül fırın refrakterlerinin zaman içerisindeki gelişimi sırasında farklı SiC malzeme türleri geliştirilmiştir.

Silisyum karbür; üstün mukavemet özellikleri, düşük ağırlığı, mükemmel korozyon direnci, yüksek aşınma direnci gerektiren uygulamalarda tungsten karbüre alternatif bir malzeme olması nedeniyle geniş bir kullanım alanına sahiptir. Otomobil endüstrisinde sensör malzemesi olarak, uydu verimini artırması ve uydunun ağırlığını azaltmasına bağlı olarak maliyeti düşürmesi nedeniyle uzay araştırmalarında, havacılık endüstrisinde, seramik fırın malzemelerinde, korozyona karşı yüksek dayanım gösterdiğinden yaygın olarak aşındırıcı olarak ve demir-çelik yapımında metalurjik katkı olarak da kullanılır.

Yukarıda anlatıldığı üzere kimyasal geri dönüşümü çok pahalı, sera gazı etkisi oluşturarak dünyamızı tehlikeye sokacak ve fazla enerji tüketen geleneksel plastik atık değerlendirme yöntemleri yerine ekonomik ve çevreye duyarlı bir sistem olan piroliz teknolojisinden yararlanmak giderek artan kullanımlarıyla beraber depolanması ve geri dönüşümü zorlaşan plastik malzemelerin değerlendirilmesinde en doğru yol olacaktır.

Bu çalışmada; yukarıda bahsedilen durumlar göz önünde bulundurularak; günümüzde yaygın olarak kullanılan fakat geri dönüşümü dünyamız için tehlikeli olan PVC ile geri dönüşümü zor ve ekonomik olmayan PVA'nın karbon kaynağı olarak kullanılmak amacıyla silisyum ile silisyum-karbon etkileşimini incelemek üzere karıştırılmasında yüksek enerjili bir öğütme yöntemi tercih edilmiştir.

Yüksek enerjili öğütme yöntemiyle karıştırma sonrasında gerçekleştirilen piroliz ile silisyum-karbon etkileşimi incelenmiş ve farklı sürelerde uygulanan karıştırma işleminin farklı silisyum toz ve polimer oranlarının fonksiyonu olarak piroliz öncesi ve sonrasında tozların fiziksel özelliklerindeki değişimler, kalıntı karbon ve yeni faz oluşumları üzerine olan etkisi araştırılmıştır.

2. TOZ METALURJİSİ

Metalik parçaların üretiminde bilinen en modern ve aynı zamanda en eski üretim yöntemlerinden biri olan toz metalurjisi ile yüksek kaliteye sahip karmaşık şekillerdeki parçaların istenilen toleranslarda kayıpsız ya da çok az kayıpla ekonomik olarak elde edilebilmesi mümkündür [5].

Toz metalurjisi (T/M), uygun sıkıştırma yöntemleri ve sıcaklıklar kullanılarak metal veya metal dışı tozların birleştirilmesi yolu ile yarı ürün ya da son ürün boyutlarında malzeme üretim tekniği olarak tanımlanabilir. Fakat bunun öncesinde T/M ile üretim tekniklerinin ana kaynağını oluşturan “toz” kavramının tanımlanmasını yapmak oldukça önemlidir [6].

Tozlar, akışkan benzeri davranış gösteren, genellikle 1mm’den küçük ve üretim yöntemine göre küre, küp, tel, yassı, disk, kar tanesi gibi düzenli ya da tamamen düzensiz şekillere sahip saf ya da alaşım halinde özel olarak hazırlanan malzeme grubu olarak tanımlanır [7-9].

Toz teknolojisi; parçacık üretimi ve üretilen parçacıkların şekli, boyutu, mikro yapısı, bileşimi ve besleme stoğu için karıştırma özellikleriyle ilgilenir. Toz işleme adımı tozların sıkıştırılarak şekillendirilmesini ve sinterlenmesini kapsar. Yumuşak tozlar tam yoğunluğa yakın preslenebilir. Sert tozlar preslenmeye dirençli olduklarından polimer katkıları kullanılır ve kullanılan polimer sinterleme işleminden önce yakılır. Üçüncü adımda üretilen parçaların karakterizasyonu yer alır. T/M’ nin önemli avantajlarından birisi mikro yapı kontrolüdür [10].

Toz metalurjisinde önemli kademe tozların preslenmesi ve ardından iyi bir bağlanma sağlanması için sinterleme işlemidir.

Bu yöntem nispeten otomatikleşmiş operasyonları düşük enerji tüketimi, yüksek malzeme kullanım verimi ve düşük toplam maliyetle kullanır.

Bu karakteristiği toz metalurjisini verim, enerji ve hammadde konuları göze alındığında daha ilgi çekici bir pozisyona sokmaktadır. Toz metalurjisi gelişmekte ve geleneksel üretim yöntemlerini değiştirmektedir. Böylece daha esnek üretim

sağlayarak geniş bir alanda yeni malzemelerin geliştirilmesi ve üretilmesi sağlanabilmektedir [7].

Toz metalurjisinin tarihçesi metal ve seramiklerin sinterlenmeye başlanması ile eş zamanlıdır. Sinterleme; sert metal ya da seramik parçaların tozlardan başlanarak üretilmesini içermektedir [11]. Metal tozlarının tarihte ilk dünya üzerindeki kullanımları incelendiğinde; İknalar altın tozlarını pişirerek mücevher yapmışlardır, Mısırlılar demir tozlarını milattan önce 3000 yıllarında kullanmışlardır. Bir başka örnek milattan sonra 300 yıllarında yapılan Hindistan'daki Delhi sütunudur. Bu yapı yaklaşık olarak 6.5 ton demir tozu kullanılarak yapılmıştır. 1800'lerde toz metalurjisinin kullanımı gelişmeye başlamıştır. Platin laboratuvar malzemelerine olan ihtiyaçtan dolayı yüksek sıcaklıklara çıkılmadan yapılabilinecek üretim yöntemlerinin geliştirilmesi bu konuda yeni bir rotanın çizilmesini sağlamıştır. Benzer çalışmalar İngiltere ve Rusya'da da yapılmış ve tozların sıcak işleme şekillendirilerek yüksek sıcaklıklara gerek duyulmadan üretim yapılması döküm ile üretilen parçaların üretiminde alternatif bir yöntem olduğunu da ortaya çıkarmıştır. Aynı zamanlarda paralar da toz halinde bakır, gümüş ve kurşun malzemelerin preslenip sinterlenmesi ile üretilmekteydi. Toz metalurjisinin modern çağı Edison'un tungsten tozlarından dayanıklı bir lamba filamanı yapması ile başlamıştır. Sonradan sement karbürler, poroz bronz ve bakır-grafit elektrik iletkenleri 1930'larda üretilmiştir. 1940'larda toz metalurjisi tungsten alaşımları, yapısal ferro alaşımlar ve refrakter malzemelerin üretimini de içermeye başladı. En genel yapısal toz metalurjisi parçaları demir tabanlıdır. Ayrıca nükleer, uçak, uzay sanayi, elektrik ve manyetik uygulamalar için de toz metalurjisi kullanılmaktadır [7].

Bu gelişimin en etkileyici yanı uygulamalardaki devrimsel gelişmedir. Toz metalurjisi kullanılmasındaki amaç tarihsel süreçte değişmiştir. İlk zamanlarda toz metalurjisi ile üretilen malzemeler düşük maliyetlerinden dolayı tercih edilmekteydiler.

Günümüze gelindikçe toz metalurjisi yönteminin tercih edilmesindeki amaç; arttırılmış kalite, homojenizasyon ve özelliklerin çekici maliyetler ve üretim kolaylığı ile birleşmesidir.

Yüksek sıcaklık nikel temelli süper alaşımlar, yüksek dayanımlı alüminyum uçak alaşımları, kontrollü termal genleşmeli alüminyum kompozitler bu gelişmenin örnekleridir. Sadece üretim maliyetleri konusunda toz metalurjisi avantaj

sağlamamakta bunun yanında kimyasal yapının ve mikroyapının kontrolünü de sağlamaktadır. Daha saf ve eşsiz özelliklere sahip malzemeler üretilme ihtiyacı devam ettikçe toz metalurjisi de o alanlara doğru genişlemeye devam edecektir [7].

Yüksek kalitede, karmaşık şekilli ve düşük boyutsal toleranslara sahip parçaların ekonomik olarak üretilmesine imkan veren toz metalurjisi aşamalarını,

- Toz üretimi
- Toz şekillendirmesi
- Şekillendirilmiş kompaktların sinterlenmesi

olarak kısaca üçe ayırmak mümkündür.

Toz metalurjisinde başarılı bir son ürün elde edebilmek için başlangıç malzemeleri çok önemlidir. Tozların kimyasal bileşimi ve saflığının yanında partikül boyutu, partikül boyut dağılımı, partikül şekli ve tozların yüzey yapısında dikkat edilmesi gereken konulardır [12].

Metal tozları üretim yöntemine göre şekilleri küreselden karmaşık yapıya kadar değişebilir. Partikül toz yüzeyini, tozun akış özelliklerini, yüzey alanını ve presleme sonrası yoğunluğunu etkileyen bir parametredir. Kimyasal bileşim ve saflıkta tozların preslenmesini etkileyen faktörlerdir [13]. Metal tozların üretiminde temel olarak dört çeşit yöntem vardır:

- Atomizasyon yöntemi
- Kimyasal tepkimelerle toz üretimi
- Elektroliz yöntemi
- Mekanik öğütme ve mekanik alaşımlama [5].

Atomizasyon ergimiş metalin sprey ile aniden soğutularak toz haline getirilmesidir. Bunun için çeşitli yöntemler vardır.

Birisi ergimiş metal akarken su püskürtülerek ani soğutma ile küçük partiküller elde edilmesidir. Su atomizasyonu metali çok hızlı soğutur bu sebeple daha düzensiz şekilli parçalar elde edilir. Su aynı zamanda bazı metalleri oksitler. Daha uygun bir atomizasyon yöntemi ergimiş metale inert bir gaz püskürtülmesidir. Bu yöntemle malzeme daha yavaş soğutulur böylece daha yuvarlak şekilli tozlar elde edilebilir.

Bir başka yöntem de ergimiş metali dönen bir disk üzerine dökülmesi ile yapılır. Bu şekilde malzeme dönen diskten fırlayarak kabın duvarlarına yapışır ve toz elde edilir [14].

Kimyasal indirgeme metal tozları üretimi için bir başka yöntemdir. Farklı kimyasal reaksiyonlar içeren bu yöntemle metalin elementel toz haline indirgenmesidir [12]. Genelde tüm metal tozları kimyasal tekniklerle üretilir. Kimyasal yöntemlerle sentezlemede, katı, sıvı, veya buhar fazı tepkimeleri ile toz üretimi gerçekleştirilebilir [5].

Elektroliz de bir başka toz üretim tekniğidir. Bu yöntem elektriği kullanarak metali çözüp çok ince toz haline getirme işlemidir. Bu yöntemle, oldukça saf tozlar anot toz elde edilmek istenen malzemeden üretilir. Elektrik malzemeyi anottan katoda taşır ve kolayca yıkanabilen bir film üstüne yapıştırır. Bu filmler temizlenip kurutularak istenilen toz elde edilmiş olunur [12].

Mekanik alaşımlama ise çoğunlukla katı hal alaşımlaması olarak da isimlendirilen, kontrollü mikro yapıya sahip ve tane boyutu oldukça ince tozlardan oluşan kompozit metal alaşım tozları üretiminde kullanılan kuru ve yüksek enerjili bir öğütme işlemidir [15]. Mekanik alaşımlamada, yüksek enerjili öğütme sırasında toz partikülleri tekrar tekrar soğuk kaynak ile birleşir ve kırılır. Bilyelerin çarpışması ile üretilen kuvvet, partiküllerde plastik deformasyona ve bunun sonucunda sertleşerek kırılmalarına neden olur. Kırılma sonucu oluşan yeni yüzeyler birbirine kaynar ve bu şekilde partikül boyutunda düşüş gözlenir. Eğer sünek-sünek veya sünek-gevrek malzeme kombinasyonu kullanılıyorsa, öğütme işleminin başında partiküller yumuşaktır ve birbirlerine kaynaşarak daha büyük partiküller oluşturma eğilimindedir.

Bu aşamada kompozit partiküller tabakalanmış bir yapıya sahiptir. Devam eden deformasyon ile bu partiküller sertleşir ve kırılır [16].

Karıştırılan tozlar daha sonra belirli bir ham mukavemet değeri elde etmek amacıyla pekiştirilirler. Pekiştirme işlemi oda sıcaklığında tek yönlü yada çift yönlü mekanik veya hidrolik preslerde yapılabileceği gibi soğuk sıcak izostatik kalıplama, ekstrüzyon, enjeksiyon ve haddeleme yöntemleriyle de gerçekleştirilebilir.

Bu aşama aslında sinterleme öncesi ham mukavemet ve şekil sağlamak amacını içerse de pekiştirme işlemini birçok faktör etkilediğinden hesaplamanın bu aşamada yapılması gerekmektedir.

Toz metalurjisi işlemlerinin temeli ve de son aşama sinterlemedir. Sıkıştırılmış tozlar, mutlak ergime sıcaklıklarının yarısı üzerindeki sıcaklıklara ısıtıldıklarında

aralarında sıkı bir bağ oluştururlar. Bu olay, sinterleme olarak isimlendirilir. Seçilen sinterleme sıcaklığı ve atmosferi sinterleme süreçlerini önemli ölçüde etkiler. Sinterleme sıcaklığında bileşenlerin hepsi katı halde olabileceği gibi, bir kısmı sıvı halde de olabilir. Ayrıca sinterleme esnasında sisteme etki eden bir basıncın bulunup bulunmaması durumuna göre basınçlı ya da basınçsız sinterleme sınıflandırmaları yapılır. Sisteme etki eden basınç ya da sıvı faz varlığı, sinterleme sıcaklıklarını düşürmektedir [17].

3. ÖĞÜTME

Malzemelerin özelliklerine ve işlem ekonomisine bakılmaksızın esasen bütün malzemeler toz şekline dönüştürülebilirler. Her zaman toz üretim şekli ile ürünün kimyası, mikro yapısı, şekli ve boyutu arasında bir ilişki vardır. Sınırsız sayıda toz üretim şekli bulunmasına rağmen ticari anlamda metal tozları dört yaklaşımdan biri ile üretilirler. Bunlar kimyasal, elektrolitik, atomizasyon ve yüksek enerjili mekanik öğütme teknikleridir. Tozların yüzey morfolojisi, şekli ve boyutundaki çeşitlilik metal veya alaşımın oluşumunu kontrol eden şartları yansıtır ve istenilen bileşimi oluşturacak olan tozlar yukarıda anlatılanların ışığında seçilerek belirli oranlarda karıştırılırlar. Karıştırmanın amacı, tüm toz kütleğinde özelliklerin homojen bir şekilde dağılımının sağlanmasıdır [17].

Klasik öğütme süreçleri ile mümkün olmayan katı halde alaşımlama işlemi yüksek enerjili öğütme ortamı sağlayan sistemler olan atritör, gezegen top değirmeni, bazı titreşimli değirmenler ile laboratuvar ölçekli Spex™ değirmenlerinde mekanik alaşımlama ile gerçekleştirilir [5].

Klasik öğütme süreçlerinde toz boyutunun ufaltılması, boyut homojenizasyonun sağlanması ve/veya çeşitli tozların birlikte üretilebilmeleri ile kompozit toz üretiminin gerçekleştirilmesi hedeflenirken, yüksek enerjili öğütme sistemlerinde geleneksel ergitme ile üretimi mümkün olmayan alaşımların üretimi gerçekleştirilir [5].

Yüksek enerjili öğütme sistemlerinde üretilen tozun yapısına ve özelliklerine etki eden en önemli parametreler öğütmede kullanılan bilya:toz ağırlık oranı, öğütme süresi ve öğütmede kullanılan sıvı ya da öğütme atmosferidir [5].

3.1 Yüksek Enerjili Öğütme Sisteminde Kullanılan Öğütücüler

3.1.1 Spex

Genellikle laboratuvar araştırmalarında kullanılan SPEX öğütücü, bir defada 10-20 g toz öğütebilir. İleri-geri çalkalama ve yanal hareketler ile bilyeler numuneyi öğütür

ve karıştırır. Kabin 5 cm genişlikte ve 1200 devir/dakika hızda hareket etmesi ile bilyeler 5 m/s hıza ulaşır ve bu nedenle SPEX yüksek enerjili öğütücü kategorisindedir.

Bu sistemde başlangıç tozları sürekli olarak kırılır, parçalanır ve bu parçacıklar başka toz parçacıkları ile birleşerek son aşamada kompozit tozları oluştururlar.

Bu cihaz için öğütme kapları paslanmaz çelik alümina, tungsten karbür, zirkonya, silikon nitrür gibi malzemelerden yapılmaktadır [16,18]. Şekil 3.1’de SPEX 8000 karıştırıcı/öğütücü ve tungsten karbür (WC) kap ve bilyeler görülmektedir.



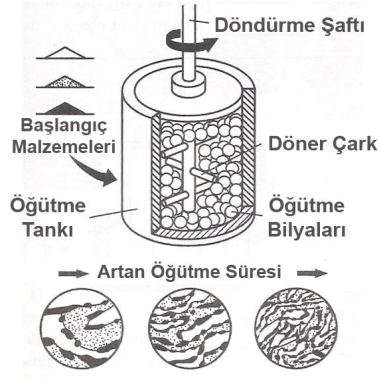
Şekil 3.1 : SPEX 8000 karıştırıcı/öğütücü ve WC kap ve bilyeler [16].

3.1.2 Atritör

Bu öğütücü tipinde fazla miktarlarda toz öğütülebilir. Öğütme esnasında bilyelerin hızı 0.5 m/s kadardır ve bu nedenle düşük enerjili öğütücü kategorisindedir. Ticari olarak farklı büyüklük ve kapasitelerde atritörler mevcuttur.

Öğütücü kaplar; paslanmaz çelik veya paslanmaz çelik kaplanmış alümina, silisyum karbür, silisyum nitrür, zirkonya malzemelerinden yapılmıştır.

Öğütülecek toz aşındırıcı bilyelerle bu kaplara yerleştirilir ve 250 d/d hızla dönen ve kolları olan bir şaft ile karıştırılır [16].



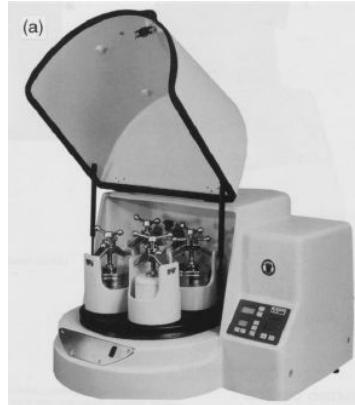
Şekil 3.2 : Atritörün şematik gösterimi [7].

Atritörle öğütülmüş tozlar Gauss dağılımı gösterirler. Bu tozlardan partikül boyutu olarak heterojen bir karışım elde edilir ve bunun sonucunda sinterleme sırasında karbür tanelerinin daha fazla büyümesine neden olur [19]

3.1.3 Gezegen tipi öğütücü

Bir defada birkaç yüz gram mertebesinde toz öğütülebilir. Dönen bir disk üzerine yerleştirilmiş kaplar kendi etrafında dönerler. Öğütücü kaplar ve bilyeler silisyum nitrür, zirkonya, krom çeliği, tungsten karbürden yapılmaktadır.

Gezegen tipi öğütücüde (Şekil 3.3) bilyelerin lineer hızı SPEX' e göre daha yüksek olsa da SPEX' te çarpışma frekansı daha yüksektir. [16].



Şekil 3.3 : Gezegen tipi öğütücü [16]

4. SİLİSYUM KARBÜR

Silisyum karbür en çok kullanılan yapısal seramiklerden bir tanesidir. Yüksek sertlik ve yüksek kimyasal uyumluluk gibi özellikleri nedeniyle mühendislik uygulamaları için önemli bir malzemedir [20]. Sahip olduğu birçok özellekle ve en önemlisi karmaşık mühendislik şekillerinde, tungsten karbür yerine çekici bir aşınma direnci uygulayıcı olarak kullanılmaya başlanmıştır [21].

SiC yüksek sıcaklıklarda elektriksel özellikleri, yüksek bozulma voltajı ve yüksek elektron hareketliliği nedeniyle ile elektronik cihaz üretiminde umut vaat eden bir malzemedir. Ayrıca çeşitli yüksek sıcaklık uygulamalarında ısıtma elementi ve fırınlar için refrakter malzemesi olarak, yüksek kırılma mukavemeti, mükemmel sürünme direnci, korozyona yüksek direnci, iyi ısıl iletkenliği, nispeten düşük termal genleşme katsayısı, kimyasal ve ısıl kararlılığı nedeniyle dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır. [22].

Doğada direkt rastlanmamasına rağmen, ana bileşenleri olan silisyum ve karbon, oldukça bol miktarda rastlanmaktadır [23]. Mineral ismi moissanit olan SiC sentetik olarak üretilmektedir [24].

4.1 Silisyum Karbürün Kristal Yapısı

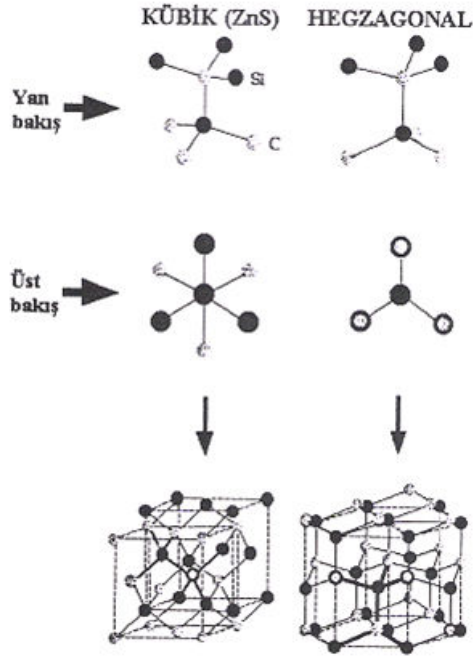
Si ve C valans seviyelerinin yarı dolu olmasından dolayı güçlü kovalent bağ yaparlar ve her iki elementte hibrit durumuna ve sp^3 hibrit durumuna kolay geçmektedir. Böylece üç boyutlu kovalent bağ oluşur. Sentetik bir malzeme olan silisyum karbür SiC'nin karakteristik yapı elementi bir düzgün dörtyüzlüdür. Dörtyüzlü her üç Si ve üç C atomu (111) ve (0001)'e paralel katmanlar şeklinde duran açılanmış altıgenler oluşturacak şekilde düzenlenmiştir.

Si ve C atomları baştanbaşa birbirini takip eder ve katmanlar en yoğun bilye dizilişinin kübik ya da hegzagonal oluşuna göre ABC ve AB ritimlerinde tekrarlanabilir [25].

Kristal şekline bağlı olarak kübik elmas yapısı ve hegzagonal yapıları meydana gelir. Bunların birinci 1400-1800°C’larda “ β ” formundaki kübik yapı, diğeri ise 2000°C’lerin üzerinde “ α ” formundaki hegzagonal yapıdadır [23,25].

Şekil 3.4 birbirine çok yakın olan bu iki yapıyı göstermektedir.

SiC’ün alfa formu hegzagonal vurtzit [(Zn,Fe),S] yapıdadır. Beta formu kübik çinko sülfür yani sfalerit yapısındadır [25].



Şekil 4.1 : Kübik ve hegzagonal SiC yapısı [25].

Silisyum karbürün en çok kullanılanı ve mühendislik uygulamalarında tavsiye edileni β -SiC’dür. (3C:kübik). Diğeri bütün tipler ise (4H, 6H, 15H), α -SiC kristal yapısındadır.

β -SiC’nin sinterlenmesinde 2000°C’lara (yüksek sıcaklıklara) gelindiğinde, kübik kristal yapıdan, hegzagonal kristal yapıya (α -SiC) dönüşüm olduğu ifade edilmektedir [23].

4.2 Silisyum Karbürün Genel Özellikleri

Karbür bileşikler sınıfında yer alan SiC; 40,1 molekül ağırlığına, 3,2 g/cm³ yoğunluğa, 2500°C bozunma sıcaklığına, 27,4 GPa sertliğe (mohs skalasına 9,5-9,75), 126W/m°K ısı iletkenliğe ve 5.10⁻⁶ °C ısı ıl genişleme, düşük özgül dirence (0,1.10⁻⁶Ωcm) ve kullanılabilir bir elektriksel dirence sahiptir [23-25].

Genel olarak SiC kimyasallara karşı tepkimesizlerdir. Bazık, asidik ve tuzlu çözeltilere karşı konsantrasyona karşı bağılı olmaksızın hiç etkilenmezler. Organik çözeltilerde SiC'ü etkilemez [26]. Saf SiC renksiz (saf α /hegzogonal), sarı (β /kübik), yeşil (azot veya fosfor daldırılmış), mavi (alüminyum daldırılmış), kahverengi (bor daldırılmış) ve siyah (yoğun bir şekilde alüminyum daldırılmış) olarak hazırlanmaktadır [21, 23-25]. Endüstride kimyasal içeriğine göre (%) SiC'ün sınıflandırılması Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 :Endüstride kimyasal içeriğine göre (%) SiC'ün sınıflandırılması

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

Silisyum karbür çok sert aşındırıcı bir malzemedir. Silisyum karbür, 2500°C'de erimeden zengin silikon buharı ve karbon kalıntısına dönüşür. Bu malzeme çok yüksek sürünme mukavemetine sahiptir. Değişik kristal yapılarında olabilen silisyum karbürün en çok kullanılanı β -SiC'dir [23].

Sinterlenmiş silisyum karbür seramik malzemeler içerisinde en dayanıklı olanlardan biridir.

Mukavemetinin sınırlanması kristalit aglomeratlara, aşırı büyümeye, uzamış taneler ve porozite gibi farklı hatalara bağlıdır. Silisyum karbür manyetik özellik göstermemektedir [21].

SiC katkısının mekanik özellikleri ve sinterleşmeyi olumsuz etkilediği, daha gözenekli ürünler oluşmasına neden olduğu yapılan çalışmalarda görülmektedir. Amaç gözenekli durum elde etmek olduğu durumlarda SiC'ün katılabileceği anlaşılmaktadır. SiC'ün yüksek sıcaklıklarda oksijenli ortamlarda korozyona uğradığı da bilinmektedir [25].

4.3 Silisyum Karbürün Üretim Prosesi

Birçok SiC tozu, SiO₂'nin karbon ile karbotermik reaksiyonu ile 2000-2300°C sıcaklık aralığında üretilirler. Bunun yanı sıra SiC; laser indükleme sentezi, plazma indükleme sentezi, gaz faz reaksiyonu, (Si(CH₃)₄), (CH₃)₃SiCl, ve ((CH₃)₃SiH)'ın pirolizi ve sol-jel gibi bazı fiziksel ve kimyasal proseslerle de üretilir. Fakat adı geçen birçok SiC üretim yöntemi 1500°C'den fazla sıcaklık gerektirmektedir. 2008 yılında yapılan bir çalışmada sıcaklık olmadan da SiC sentezlenebilmiştir. Bu çalışmada; saf silisyum ve karbon tozları ortam sıcaklığında yüksek enerjili bir öğütme sistemi olan mekanik alaşımlama ile 20 saatten itibaren sentezlenebilmektedir. [20].

Saf silisyum ve karbon tozlarının katı hal reaksiyonu ile mekanik alaşımlama yolu ile yüksek enerjili öğütme ortamında 300 saat öğütülmesinden sonra ymk-SiC elde edildiği bilinmektedir [27].

SiC üretim yöntemlerinden belki de en yeni olanı Si tozlarını Ar-H₂-CH₄ ile bir aerosol reaktör içinde termal plazma tekniğiyle nano SiC üretimidir [28].

En yaygın olarak kullanılan silisyum karbür üretim prosesi ise, Acheseon prosesi olarak isimlendirilen procestir. Bu proses silisyum karbür üretim tarihinin en eski olanıdır ve adına tasarımcısı olan Edward ACHESON (1856-1931)'dan almıştır [23]. SiC'ün Acheson Prosesi ile üretiminde; grafit elektrot silika ve kok ile çevrelenir, ısıtılır, elde edilen kristal blok öğütölür, istenilen saflığa ulaştırılır (silis giderme işlemi hidroflorik asitle yıkama işlemi ile yapılır) ve sınıflandırılır [21,23,24].

Modern bir fırının kapasitesi hammadde bazında 400 tona kadar olabilmektedir. Böylece bir fırın 40 saatlik bir çalışmadan sonra 50 ton teknik silisyum karbür üretmektedir [24]. 2500°C'nin üzerindeki sıcaklıklara çıkılır. 2500°C' nin üzerinde ki sıcaklıklarda SiC ergimez grafit ile silisyuma bozunur [25,26].

Bu proceste silika, karbon, ahşap talaşı ve tuz (Örneğin: % 50 Silika+% 40 kok+% 7 silis tozu+% 3 tuz) karışımı, Şekil 4.2'de görölen elektrikli fırında 2700°C' ye ulaşınca kadar ısıtılır ve kademeli olarak soğutulur. [23].

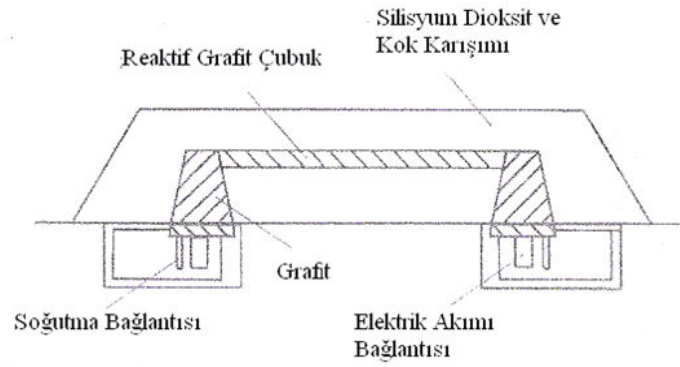
Silisyum karbür 19. yüzyılın sonunda elektrikli fırında geliştirilen bir proses ile üretilmiştir. Yüksek saflıkta silika tozu, düşük sülfür içerikli petrol koku ve 23,8 Mj/kg enerji bu prosesin ana bileşenidir. Hammadde bileşimi, merkezindeki grafit

çekirdeğin etrafına yerleştirilmiştir. Bu grafit çekirdekten geçen akım maksimum 2700°C’larda sıcaklık oluşturur [23].

Dönüştürücü ve fırın büyüklüğüne bağlı olarak 2 – 20 gün süren silika ile reaksiyonu, silisyum karbür oluşumu ile sonuçlanır.

Reaksiyon 0,4 – 0,45 kg silisyum karbür için 2,3 - 3,2 kg gerekir. En yüksek saflıktaki silisyum karbür, çekirdeğe (elektroda) en yakın mesafe bulunur.

Dış tabakada ise; sonraki mesafede bulunur. Dış tabakada ise; sonraki proseslerde kullanılmak üzere ayrılır. Bu dış tabaka daha sonra öğütülüp elenerek çeşitli amaçlarda kullanılmak üzere gruplandırılır [23].



Şekil 4.2 : Acheson prosesi fırın planı [23].

4.4 Alternatif SiC Üretim Yöntemleri

4.4.1 Kil veya silikat bağlı silisyum karbür

Bağlayıcı olarak kullanılan kil, pişme sırasında sıvı fazı meydana getirmektedir. Düşük viskoziteli fazın yüksek sıcaklıkta mukavemeti olumsuz etkilemesi nedeniyle bu tür malzemenin uygulaması kısıtlı kalmıştır.

Alümina-silikat ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) esaslı mullit fazını bağlayıcı olarak içeren malzemenin sıvı faz miktarı, kil bağlıya kıyasla daha düşük ve viskozitesi daha yüksek olduğundan mekanik mukavemet biraz daha yükselmektedir. Ancak, yine de yeterli servis ömrü sağlamaktan uzak kalmıştır [29].

4.4.2 Rekrystalize silisyum karbür (RSiC)

Yeniden kristalleşen SiC üretiminde, iri ve çok ince fraksiyonlardan meydana gelen hammadde karışımı kullanılır. Pişirme işlemi sırasında çok ince fraksiyon

buharlaşarak iri tanelerin köşelerinde yeniden kristallenir (rekristalizasyon) ve taneler arası bağlayıcı faz oluşur.

Pişirme sırasında gerçek anlamda bir sinterlenme ve yapıda pekişme meydana gelmediği için şekillendirme prosesinde yüksek yoğunluk sağlanmaya çalışılır. Üründe porozite oranı yaklaşık % 15-18 gibi yüksek seviyede olduğundan mekanik mukavemet ve oksitlenmeye karşı direnç özellikleri günümüzün standartlarını karşılamaktan uzak kalmıştır [29].

4.4.3 Nitrür bağlı silisyum karbür (NSiC)

Nitrür bağlı silisyum karbür, serbest silisyum ilave edilen bir SiC bünyenin, azot ortamında pirilmesi sırasında silisyum nitrür (Si_3N_4) bağ oluşumu sonucunda üretilir.

Silisyumun azot gazı ile reaksiyona girmesi sonucu meydana gelen silisyum nitrür, hacimsel genleşme meydana getirerek, orijinal porozitenin daralmasını sağlar.

Silisyum nitrür bağlayıcı fazı mikro poroz bir yapıya sahip olup, malzemede ayrıca camsı bir bağlayıcı faz bulunmaz.

Sinterleme sırasında porozite tamamen kapanmadığı için şekillendirme işleminden sonraki yoğunluk ve porozite seviyeleri önem kazanır.

Şekillendirme, yeniden kristallenmiş SiC'da olduğu gibi genellikle slip döküm yöntemiyle yapılır. Pişirme sonrası üründe %10 - 11 seviyesinde bir porozite seviyesi bünyede kalır [29].

4.4.4 Reaksiyon bağlı silisyum karbür (RBSiC)

Reaksiyon bağlı (veya silisyum infiltreli) SiC, açık porları silisyum infiltrasyonu ile kapatılmış silisyum karbür bünye yapısına sahiptir. Pişirme işlemi sırasında silisyum ergiyerek ve karbon fazı ile reaksiyona girerek SiC tanelerle reaksiyon bağ yapısı oluşturur ve partiküller arasındaki tüm gözeneklere infiltrasyon sağlar. Böylece meydana gelen hacimsel artış porozitenin kapanmasını sağlarken, arta kalan gözeneklerde silisyum tarafından dolar.

RBSiC fırın malzemelerinin şekillendirilmesinde ekstrüzyon veya asıltı döküm yöntemleri kullanılabilir. Her iki yöntem ile de hassas boyut toleranslarının elde edilmesi sağlanır.

Silisyum karbür fırın malzemelerinin servis ömrünü belirleyen etkenlerin başında oksitlenme gelir. Gözenek yapısının içerisinde oksijen ile reaksiyon sonucu, zamanla silisyum karbür, silisyum oksite dönüşmeye başlar. SiO_2 fazı oluşumu ile hacimsel genişlemenin de meydana gelmesi sonucu, SiC bünyede tahribat zaman içerisinde gelişir.

Gözeneksiz yapısı sayesinde oksijen iyonlarının difüzyonu engellendiği için, RBSiC malzemelerin oksitlenmeye karşı dirençleri çok yüksektir. Ayrıca, yüksek sıcaklıkta eğilmeye karşıda üstün mukavemet özelliğine sahiptir [29].

4.5 Silisyum Karbürün Kullanım Alanları

Yüksek performans seramiklerinde bütün dikkatler ısı-motor uygulamalarına yöneldiyse de, en çok kullanılan sinterlenmiş silisyum karbür ticari uygulamalarında sertlik, kimyasal saflık ve aşınma dirençli karakteristiklerinden dolayı kullanılırlar [21].

Silisyum karbür, ileri teknoloji malzemelerine ihtiyaç duyulan çok yerde kullanılmakla birlikte genel olarak saflık seviyelerine göre; metalurjik, aşındırıcı ve sinter amaçlı olmak üzere üç ana grupta toplandığı ifade edilmektedir [23].

Bu uygulamalardan birçoğu kimyasal işlem endüstrisi için kaplamalar ve valfler, kum boruları için memeler, hidrosiklonlar, lens kalıpları, roket memeleri, spreyci kurutmalar için aşınma plakalarıdır [21].

Yüksek sıcaklıktaki (yeşil renk) silisyum karbür, yüksek performanslı seramiklerde sinter amaçlı kullanılırken, saflığın % 97.5 veya daha düşük olmasında ise, söz konusu malzeme abrezif ve refrakter amaçlı olarak kullanılırlar. Saflığın %90'ın altına düşülmesi durumunda ise metalurjik uygulamalarda kullanılır [23]. Aşınma, erozyon dirençli silisyum karbür uygulamaları, havacılık endüstrisinde pompa malzemeleri ve kalıplarda kullanılır.

Isı dayanımından dolayı uzay teknolojisinde, yüksek sıcaklık roket meme bağlantılarında, ısı değişim tüplerinde, difüzyon fırını parçalarında kullanılır [21].

Ayrıca seramik motorlarda ve turbo şarj kısımlarda silisyum karbür uygulamaları deneme aşamasındadır. Türbin motorlarında uygulamaları artmaktadır. Silisyum karbür bilgisayar çiplerinde de kullanılır [21].

5. PLASTİK ATIKLARIN GERİ DÖNÜŞÜMÜ

Plastik, dünyanın en değerli doğal kaynaklarından biri olan petrolden üretilir. Plastikler ucuz, dayanıklı, kolay işlenebilir, hafif ve temiz olmaları gibi avantajları nedeniyle kullanımları oldukça yaygındır ve genelde ambalaj malzemesi olarak kullanılır, ardından çöpe gider. Plastikler günlük hayatımızda çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Plastikler doğada parçalanma süresi en uzun olan maddelerdir, bu nedenle bu maddelerin mümkün olduğunca ayrı biriktirilip geri kazanılmaları sağlanılmalıdır. Plastiklerin çoğunu geri kazanmak mümkündür fakat toplama, kaba temizleme, ayırma, yıkama ve tekrar işleme zorluğundan dolayı genelde mevcut durumda 3 tür plastik geri kazanılmaktadır. Bunlar; yüksek yoğunlukta polietilen (HDPE), polivinil klorür (PVC), polietilen teraftalat (PET).’dır Geri dönüşüm sayesinde hammaddelerin azalması ve doğal kaynakların tükenmesi önlenecek, böylelikle ülke ekonomisine katkı sağlanacaktır. Plastikler geri kazanılıp tekrar kullanıldığında; plastik hammadde kaynakları korunur, tekrar kullanımı artar, depolama alanlarının ömrü uzar, yeni iş alanları oluşur ve atıkların enerjiye dönüşümü artar [29].

Bütün dünyada plastik atıkların sürekli olarak çoğalması beraberinde büyüyen ve masraflı bir problemi de beraberinde getirmektedir. Bu atıkların düzenli depolanması veya yakılması değerli kimyasalların kaybı ile sonuçlanmaktadır. 1998 yılında Amerika Birleşik Devletleri’nde 145×10^6 ton olan kentsel katı atık miktarı 2000 yılında 172 mt’ ye ulaşmıştır. Bu atıkların % 80’i depolanırken, % 10’u geri dönüşüme uğramakta ve % 10’u yakılmaktadır. Ağırlıkça % 4-14 ve hacimce % 20-30 yer kaplayan plastik atıklar yakma yoluyla imha edildiğinde istenmeyen atık gaz oluşumuna sebep olmaktadır [31,32].

Kuzey Amerika’da tipik plastik atıkların % 46’sını PE, % 16’sını PS, % 16’sını PP, % 7’sini PVC, % 5’ini PET ve % 5’ini ABS oluşturmaktadır. Bilhassa klorin içerikli olanları zehirli klorür içerikli hidrokarbonlar oluştururlar [33, 34].

Çevreye ve sağlığa zararlı olan benzen, dioksinler, asidik gazlar, ağır metal içeren parçalar, alifatik ve aromatik bileşikler kontrolsüz yakma prosesi ile oluşur [35, 36].

Çin’de ise hızlı ekonomik gelişmelere bağlı olarak artan yıllık kentsel atık tüketimi acil ele alınması gereken bir durum teşkil etmektedir. 2005’te 1.5×10^8 ton olarak açıklanan kentsel katı atık miktarı yıllık % 4.2 artış göstermektedir. Atıkları değerlendirirken çevreyi koruyan ve ekonomik yönden gelişmeyi sağlayan etkili bir katı atık değerlendirme yöntemine gerek duyulmaktadır. Bu nedenle; katı atık geri dönüşümünde ısı işlemler popüler hale gelmektedir [36].

Türkiye’de evlerden kaynaklanan katı atık miktarı ise 12 milyon ton seviyesinde tahmin edilmektedir. Ticarethane ve işyerleri ile birlikte bu atık miktarı 15-16 milyon ton civarındadır. Bu katı atıklarda plastiklerin bulunma oranı ağırlıkça % 5-9, hacimce ise % 15-20’dir.

Bu atıkların içinden geri dönüşümü mümkün olan plastiklerden biri PET ‘dir. PET şişeler tesislerde tekrar elyaf olarak değerlendirilmektedir. Her yıl 10 bin ton PET şişe geri kazanılmaktadır. Polietilen ve polipropilen türü plastik atıklar ise küçük ölçekli çok sayıda işletme tarafından geri kazanılmaktadır. Yılda yaklaşık 150-200 bin ton civarında atık plastik işlenerek geri dönüştürülmektedir [37].

Türkiye’de plastik geri dönüşüm ile ilgilenen çok az kuruluş vardır. Bunlardan İzmit Yarımca’da kurulan ilk PET geri dönüştürülmek amacı ile kurulan fabrikanın yanına daha sonra ikinci bir fabrika ilave edilerek YYPE geri dönüşümü yapılan Yeşil Plastik adlı fabrikadır. Fabrikanın saatteki kapasitesi 900 kg, yıllık kapasitesi ise 5000 tondur [38].

Geri kazanılamayan ve her sene milyonlarca tona ulaşarak yoğunlaşan plastik dağların yaratacağı sonuçlar ortadadır. Bu atıkların yararlı hale getirilmesi hem ekonomik olarak hem de çevre kirlenmesi açısından çok önemlidir.

Hem yaşadığımız çevreyi, hem dünyamızı ve enerji kaynaklarımızı korumak, hem de üstün özelliklerinden faydalanmaya devam etmek için plastik malzeme geri dönüşümü giderek önem arz eden bir konudur.

5.1 Plastik Atıkları Geri Kazanmada Temel Yöntemler

5.1.1 Mekanik geri dönüşüm (malzemenin geri kazanılması)

Mekanik geri dönüşüm; literatürde ikincil geri dönüşüm olarak da geçmektedir ve plastik atıkların mekanik anlamda yeniden kazanımını sağlar [39]. Bu uygulamaya en

yatkın plastikler PE, PP, PVC, PET gibi tek-bileşenli plastiklerdir. Atık ne kadar karmaşık ve kirliyse mekanik geri dönüşümü o kadar zordur [40].

Plastik malzeme homojen olarak işlenerek geri kazanılacaksa önce plastik atığın sınıflandırılması gerekir. Bu sınıflandırma elle, gözle, sulu çözeltiler, çözücüler veya hidrosiklonlar yardımıyla yapılabilir. Plastik malzemelerin karışık olarak işlenme durumunda ise bir çeşit sınıflandırma yapılarak, her atığın rast gele alınmamasına çalışılır. Plastiğin işlenmesinde sıcaklığın uniform olarak sağlanması çok önemlidir.

Bu sorunları gidermek için karışımlardaki partikül boyutlarının azaltılması, yüksek akma gücüne sahip proses ekipmanının kullanılması, işleme ekipmanında kalma süresinin kısaltılması, karışımlara kimyasal modifikasyon uygulanması ve koekstrüzyon veya koenjeksiyon işleme tekniklerinin kullanılması gibi yöntemler önerilmektedir.

Mekanik geri dönüşüm aşamaları şu şekildedir [41]:

- Kesme/parçalama: Bu aşamada büyük plastik parçaları daha küçük parçalara ayrılır.
- Kirliliği ayırma: Kağıt, çöp ve diğer kirlilikler bir siklonun içinde plastiklerden ayrılır.
- Yüzdürme: Değişik türde plastikler yoğunluk farklılıklarına göre yüzdürme tankında ayrılır.
- Öğütme: Ayrılmış tek bileşenli parçalar bir araya getirilir. Bu aşamayı geri dönüşüm yapanlar ilk aşama olarak da kabul eder.
- Yıkama ve kurutma: Bu aşamada genelde su kullanılır ama yapıştırıcıları plastikten uzaklaştırmak için kimyasal yıkamada kostik soda (sodyum hidroksit) ve yüzey aktifler de kullanılır.
- Aglutinasyon: Ürünün biriktirilip toplandığı aşamadır.
- Ektrüzyon: Tek polimer plastik üretmek üzere plastikler ekstrüde edilir.
- Su verme: Plastiğin soğuması gerekiyorsa bu aşamada su verilir.

5.1.2 Enerji üretiminde kullanma

Bu yöntem özellikle büyük şehirlerde ve çöp depolama alanlarının sınırlı olduğu yerlerde atık miktarını azaltmak için kullanılır. Yakma işlemi büyük ebatlı fırınlarda gerçekleştirilir. Bu yöntemle aşırı ısınmadan dolayı fırınlar zarar görmektedir. Ayrıca hava kirliliğine sebep olup, çevre ve insan sağlığına zarar vermektedir.

Yakma işlemi enerji elde etmek için ya da enerji elde etmeden yakma olarak ikiye ayrılır. Enerji elde etmek amacıyla yapılan yakma işleminden elde edilen enerji büyük tesislerin ve konutların ısıtılmasında veya elektrik enerjisi üretilmesinde kullanılabilir.

Örneğin Almanya Frankfurt'ta çöplerin yakılarak enerjiye dönüştürülmesiyle 38.000 nüfuslu bir yerleşim biriminin merkezi ısıtılması ve elektrik ihtiyacı karşılanmaktadır.

Enerji elde etmeden yakma işleminde ise ortaya çıkan zehirli gazlar çevre kirliliğine sebep olur ve insan sağlığını tehdit edebilir. Yakma sonucu ortaya çıkan kurşun, çinko, civa, krom ve kadmiyum gibi ağır metaller asit gazları oluşturur ve asit yağmurlarına neden olurlar. Özellikle PVC'nin yakılmasıyla ağırlığının % 50'sini oluşturan klor, HCl'e dönüşür, çevre ve insan sağlığı açısından tehlikeli hale gelir [40].

5.1.3 Kimyasal geri dönüşüm

Üçüncül geri dönüşüm olarak da bilinen kimyasal geri dönüşüm tekniklerinde geri dönüşüm gerçekleşecek plastik malzemeler daha küçük moleküllere, sıvılara ya da gazlara dönüşür [39].

Depolama, yakma ve tekrar işleyerek değerlendirmedeki problemler plastik atıkların kimyasal yöntemlerle enerji, yakıt ve polimer, monomer gibi kimyasal hammaddelere dönüştürülmesini zorunlu kılmıştır. Mekanik geri dönüşümde gerekli olan temizleme ve ayırma işlemleri kimyasal geri kazanımda gerekli değildir. Bu da toplama ve ayırma maliyetini azaltmaktadır. Kimyasal geri dönüşüm yöntemleri şunlardır:

5.1.3.1 Hidroliz

Polikarbonat, polyester, poliamid ve poliüretan gibi plastikler yüksek sıcaklık ve basınç altında başlangıç maddelerine veya benzer maddelere dönüştürülebilmektedir. Bu yöntemde plastik malzemeler su, alkali, asit ve metanol ortamında parçalanır.

5.1.3.2 Gazlaştırma

Bu teknikle plastik atıklar 50-70 bar basınç altında yakılarak 1300-1500°C sıcaklığa maruz bırakılır ve sisteme saf O₂ ilavesi yapılır. Bunu sonucunda H₂, CO₂, CO, H₂O gibi gazlar üretilir. Dünyada Shell ve Veba Oel Technologie gibi bazı şirketler metanol, amonyak ve hidrojen gazları üretmek için kullanılmış otomobillerden elde ettikleri plastikleri kullanmaktadır.

5.1.3.3 Hidrojenasyon (hidrojen ortamında parçalama)

Plastik atıkların hidrojen ortamında ısı etkisiyle (500°C) benzin ve motorin gibi petrokimya endüstrisinde kullanılabilecek değerli ürünler elde edilir.

5.1.3.4 Depolimerizasyon

Plastik atıkları monomerlerine dönüştürülmek ve makro moleküllerine ayırmak için ergimiş metal tuzları kullanılır. 1650°C'deki, çelik banyosuna konulan plastik atık karbonmonoksit ve hidrojen gibi gazlar ile kimyasallar ve alaşımlara dönüşür.

5.1.3.5 Piroliz

Organik bileşikler ısıtılmaları halinde bozunmaya uğrarlar. Bu termal bozunma ilk olarak odunun endirek yanmasında gözlenmiş, bundan dolayı piroliz-pyrolysis olarak adlandırılmıştır (Eski Yunanca pyro:ateş, lysis:bozunma).

Piroliz, inert veya kendi atmosferinde termal bozunmadır. Ürün, gazlar, buharlaşabilen sıvılar ve kalıntı karbondur [42].

Organik maddeler termal olarak kararsız olduklarından, oksijenin bulunmadığı bir atmosferde yüksek sıcaklıklara ısıtıldıklarında, ısı parçalanma ile gaz, sıvı ve katı ürünlere ayrılırlar. Piroliz bu prosesi tanımlamak için kullanılan terimdir. Hayli ekzotermik olan yanma prosesine karşılık, piroliz prosesi oldukça endotermiktir.

Piroliz prosesi ileri geri dönüşüm teknolojisi olup, ortaya çıkan atık maddeler temiz ve 22-30 Mj/m³ gibi yüksek bir kalorifik değere sahiptir [40].

Piroliz işlevsel, çevresel ve mali avantajlar sağlayan bir geri dönüşüm tekniğidir. İşlevsel avantajı; piroliz atıklarının diğer petrokimyasal proseslerde hammadde veya yakıt olarak kullanılabilir olmasıdır. Depolamaya ve yakmaya alternatif olduğu için sera gazı ve CO₂ gazı üretimini azaltmasıyla çevreye dost bir sistemdir. Yüksek kalorifik değerde yakıt üretmesi nedeniyle elektrik ve ısı üretimi için kullanılması ise pirolizin finansal getirisi [43].

Piroliz ile boşa ısı atığı olmaz ve üretilen bütün fazların kolaylıkla elde edilebilir. Piroliz işleminde hava kullanılmadığı için prostesten çıkan gaz miktarı düşüktür ve hava kirliliği oluşturmaz. Ayrıca; gaz soğutma problemi yoktur, bu nedenle soğutma suyu ekonomisi sağlanmış olur ve sıvı ve gaz fraksiyon ayrıldıktan sonra kalan proses katısı, kok sterildir ve parçalanabilir formdadır. Yakıt olarak veya aktif karbon kaynağı olarak kullanılabilir. Pirolizin bir başka avantajı da gaz ve sıvı ürünlerin, enerji kaynağı olarak başka bir tarafa taşınması kolaydır. Yani piroliz, atıkları kolay elde edilebilir bir enerji şekline dönüştürmektedir. Yukarıdaki nedenlerden dolayı piroliz yöntemi düşük yatırım ve işletme masrafları ile de diğer sistemlerden daha avantajlı olabilir [44].

Piroliz süreci şu şekilde gerçekleşmektedir: Oksijensiz ortamda karmaşık organik moleküller 400-600°C sıcaklık bölgesinde parçalanarak, distilasyon, polimerizasyon, kondenzasyon reaksiyonları ile parçalanarak daha küçük moleküllere ayrılarak yanabilen ve yanma özelliği olmayan gazlara ve katran türevlerine dönüşür. Piroliz, orta sıcaklıkta, kısa süreli reaksiyonlarla oluşur.

Piroliz sonucunda % 75 karbon ağırlıklı biyokütle, % 12 katran, % 13 gaz oluşur. Piroliz işlemi sonucu açığa çıkan gaz bileşenleri: % 50 CO₂, % 35 CO, % 10 CH₄, % 5 diğer hidrokarbonlar ve H₂ 'dir. Sıvı ürünler ise sulu kısım ve katrandır.

Piroliz sonucu elde edilen üç ana fraksiyonun karakteristikleri şöyledir:

- Piroliz edilen malzemenin organik yapısına bağlı olarak öncelikle hidrojen, metan, karbonmonoksit, karbondioksit ve diğer bileşenleri içeren bir gaz akımı.
- Oda sıcaklığında sıvı olan, katran ve asetik asit, aseton, metanol gibi kimyasalları bulunduran sıvı.
- Hemen hemen saf karbon ile prosese giren inert malzemeleri içeren yarı kok haldeki katı fraksiyon [44].

Yakmada olduğu gibi piroliz sırasında da katı atığın hacminde azalma oluşur ve saf son ürünler ortaya çıkar. Fakat yakma işleminin aksine, piroliz hava kirliliğini yok eder ve yararlı ürünler sağlar [45].

Piroliz reaksiyonları genellikle endotermiktir ve ısı iletim hızı reaksiyon hızını sınırlar. Bu nedenle reaksiyon ısısının belirlenmesinin hayati önemi vardır.

Bir piroliz veya gazlaştırma işleminin termal verimi ise, yanma ısısının orijinal yakıttaki tüm ürünlerin en yüksek yanma ısılarına oranı olarak tanımlanır. Sistemin karmaşıklığına bağlı olmakla birlikte bu oran 0,6 ile 0,85 arasındadır [46].

Piroliz işlemi, kullanılan hammaddenin fiziksel haline bağlı olarak gaz, sıvı ve katı haldeki maddelerin pirolizi olma üzere üçe ayrılır.

Gaz faz pirolizi serbest radikal mekanizması ile oluşur. Reaksiyon mertebesi tahminidir ve bu tahmin, sıcaklığa, basınca ve dönüşüme bağlı olarak değişmektedir. Düşük değerler ısı transfer hızının reaksiyon hızından daha çok hız kontrol edici olduğunu göstermektedir [46].

Sıvı faz pirolizi hakkında çok az bilgi bulunmaktadır. Piroliz ürünleri olarak hem daha hafif hidrokarbonlar, hem de oldukça ağır hidrokarbonlar ele geçer.

Kuşkusuz piroliz türleri içinde en önemlisi ve en çok inceleme konusu olanı katı maddelerin pirolizidir.

Katı maddelerin bozunması pek çok fiziksel etkene bağlıdır. Bu etkenler aşağıda olduğu gibi sıralanabilir:

- Katı parçacıklara ısı transferi
- Parçacıkların ısı kapasitesi
- Uçucu ürünlerin, partikül yüzeyine ve oradan da gaz faza difüzyonu

Piroliz süreçleri günümüzde çok gelişmiştir. Şimdilerde gündeme gelen süreçlerde, kinetik kanunlar önemli rol oynamaya başlamış ve ısı iletimi teknolojileri geliştirilerek, piroliz ürünlerinde farklılıklar oluşturma hedeflenmiştir. Piroliz teknolojilerini iki bölümde inceleyebiliriz:

1. Geleneksel piroliz teknolojisi
2. İleri piroliz teknolojileri

- a. Vakumda piroliz teknolojileri
- b. Hidropiroliz teknolojileri
- c. Hızlı ısıtma piroliz teknolojileri

*Hızlı piroliz teknolojileri

*Flaş piroliz teknolojileri

Piroliz süreçlerini birbirinden ayıran en önemli noktalardan biri reaktör tipidir. Reaktör tipinin değişmesi, çalışma koşulları, beslenen malzeme büyüklüğü gibi değişkenleri de etkiler ve farklı ürün bileşimlerine ulaşılır. Pirolizde sabit yataklı, hareketli yataklı, akışkan yataklı ve taşınımlı yataklı reaktörler kullanılabilir.

En iyi sıvı ürün verimine, düşük sıcaklık, yüksek ısıtma oranı, kısa alıkonma süresi koşullarında, taşınımlı yataklı reaktörlerde erişildiği belirtilmektedir [47].

Pirolizde, reaktörde gerekli ısının iletimi de önemlidir. Isı pirolizde doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki yolla aktarılabilir. Doğrudan ısıtmada, madde reaktör dışında ısıtılmış gaz ya da yüksek sıcaklıktaki yanma gazları ile temas ettirilerek ısıtılır. Dolaylı ısıtmada ise, maddeye katı yüzeyden kondüksiyon ile ısı aktarılır [48].

Geleneksel piroliz süreçleri, yüksek verimli, ucuz maliyete sahip, sürekli sistemlerdir.

Süreç şartlarına bağlı olarak ürünler farklı miktarlarda elde edilirler. Geleneksel piroliz süreçlerine örnek olarak Amerika Birleşik Devletleri'nde ticari uygulanan ve hareketli tip reaktör kullanan süreç (Georgia Tech Vertical Bed Pyrolysis Process) verilebilir [48].

İleri piroliz yöntemlerinden olan vakumda pirolize örnek olarak ise Kanada'da geliştirilen süreç örnek verilebilir. Bu süreçte, çeşitli atıkların, 450°C'de vakumda, 25 kg beslenen madde/saat debi ile pirolizi yapılmaktadır. Pirolitik sıvı, ısıtma amacı ile yakıt veya özel tip kimyasallar olarak değerlendirilmektedir. Süreçte çok fırınlı bir reaktör kullanılmaktadır [48].

Hidropiroliz teknolojisi, henüz endüstriyel aşamada değildir; konuya ilişkin laboratuvar ölçeğindeki çalışmalar sürdürülmektedir.

Hızlı piroliz ise çeşitli ısıtma oranlarında uygulanmakta ve değişik adlarla (fast pyrolysis, rapid pyrolysis, ultra pyrolysis, flash pyrolysis) anılmaktadır. Ancak ısıtma hızı değerleri için kesin bir sınıflama bulunmamaktadır. Bu nedenle, bu çalışmada yüksek ısıtma hızlı piroliz ve flash piroliz sınıflaması yapılarak örnekleri

verilmektedir. Örnek olarak, Kanada ENSYM Technologies Inc. Firması tarafından geliştirilen ve ticari uygulamalardaki başarısını kanıtlamış süreç “Hızlı Isıl Süreç (HIS)” verilebilir [49-52].

HIS, 30 milisaniye ile 1,5 saniye sürede, 400-950°C sıcaklık aralığında, ortam basıncında, oksijensiz ortamdaki reaktörde katalitik olarak ve katalizörsüz uygulanmakta hızla ve ani olarak ürüne soğutma yapılabilmektedir. Süreçte en önemli nokta, sürenin doğru bir şekilde kontrol edilerek, ısıнын hızlı iletiminin sağlanabilmesidir [53].

Dünyadaki ilk piroliz uygulamalarından biri Avusturya, Almanya, Kore, İtalya ve İsviçre’ de özellikle 1978 ve 1996 yılları arasında uygulanan PYROPLEQ® prosesidir. Plastik katı atıkların 450-500°C’ de piroliz işlemi gördüğü sistem dıştan ısıtmalı döner silindirden oluşmaktadır. Diğer kentsel katı atık değerlendirme yöntemlerine göre başarılı olmuş bir prosestir [40].

Hollanda’da uygulanan ve PVC bakımından zengin plastik katı atıkların değerlendirilmesinde başarılı olmuş bir proses olan Akzo prosesi saatte 30 kg besleme kapasitelidir ve iki reaktörlü akışkan yataklı bir sistemdir [54].

Başarılı olmuş bir diğer piroliz projesi NRC prosesidir. Bu prosesin amacı; hidrojen klorür (HCl) yerine saf sodyum klorür (NaCl) üretmektir. Proses girdisi kablo, döşeme ve profil gibi PVC atıklarıdır. Diğer plastik katı atıklar bu sisteme beslenmezler.

PKA piroliz ise diğer bir piroliz teknolojisidir. Bu teknoloji yüksek sıcaklıklarda modüler piroliz ve gazlaştırma kavramlarını kapsar. Ayırma, eleme ve parçalama ile başlayan proses, endüstriyel ve plastik değişik türde atıkların 500-550°C sıcaklık aralığında 45-60 dakika dıştan ısıtmalı döner fırında pirolizi ile devam eder.

En önemli piroliz proseslerinden biri de BP polimer çatlama prosesidir [54]. 1994-1998 yılları arasında yapılan bir dizi denemeden sonra İskoçya’da kurulmuş yıllık 25.000 ton kapasiteli bir tesistir.

Bu sistemde beslenecek atıklar; tane boyutunun küçültülmesinin ardından havasız ortamda 500°C’deki ısıtmalı akışkan yatağa beslenir.

Plastik çatlamayla beraber hidrokarbonlar akışkan hale gelen gazlarla beraber yatağı terk eder [55]. Bu sisteme giren plastiklerin % 85’i sıvı hidrokarbon olarak sistemi

terk ederken kalan % 15'i oda sıcaklığında gazdır. Bu gaz yüksek oranda etilen ve propilen monomerine ve % 15 metanlı hidrokarbonlara sahiptir [56].

Ana piroliz teknolojilerinden bir diğeri de BASF prosesidir. Bu prosesin deneme işletmesi 1994 yılında Almanya Ludwigshafen'da yıllık 15.000 ton kapasiteli olarak başlatılmıştır. Karıştırılan plastik katı atıkların öğütülmesi, metal ve aglomera malzemelerden ayrılması ile proses başlar. Plastik katı atıkların değerli petrokimyasallara dönüşümü çok aşamalı ertitme ve redüksiyon prosesleri ile meydana gelir. Bu sistemle PVC'den kaynaklı klor satılabilir HCl haline dönüşür. Az miktarda kullanılabilir NaCl ve CaCl₂ atığı da elde edilir. [57].

Plastik katı atıkların özellikle de PVC kablo atıklarının geri dönüşümünde çok başarılı olmuş alternatif teknolojik yöntem ise NKT prosesidir. Prosesin başlangıç aşamalarında PP, PE gibi hafif plastikler ahşap, kum, demir, çelik, pirinç, bakır ve diğeri metalik kirliliklerden arındırılır. Plastik katı atıklar daha sonra 2-3 bar gibi düşük basınçlarda reaktöre beslenir ve 375°C sıcaklıkta dengede tutulur. Bu proseste ortama ne dioksinler, klor ve metaller ne de plastikleştiriciler yayılır. Aynı zamanda bütün akışkanlar sistemde geri dönüşüme uğradığı için sıvı atık akışı da yoktur. CaCO₃ ve HCl arasında gerçekleşen reaksiyon nedeniyle az miktarda CO₂ oluşur.

Bu sistemle; metal, kum, toprak, PE, PP, ahşap ve lastikle karışık halde bulunan PVC inşaat atıkları başarılı bir şekilde işlem görür [39].

Noell proses yöntemi de çoklukla uygulanan bir proses olup, beslenen atıkların % 25'i gaza dönüşmektedir [54]. Bu proseste döner fırına beslenen atıkların yoğunluğu 250 kg/m⁻³ 'dir. Bu piroliz tekniği polyolefin hammaddesi ve poliüretan köpükler için hızla önem kazanmaktadır [58].

Endüstriyel anlamda yapılan çalışmaların yanı sıra deneme ölçekli gerçekleştirilen piroliz çalışmaları da mevcuttur. Bunlardan ilki 1995 yılında gerçekleştirilen çok iyi ısı ve malzeme transferi gözlenen akışkan yataklı piroliz denemesidir [59].

1996 yılında ise PE ve PS karışımlarının bozunma davranışını inceleyen co-piroliz çalışması gerçekleştirilmiştir [60].

1998 yılında yapılan bir diğeri çalışma ise PVC, PE ve PS'nin pirolizidir [61].

2001 yılında yapılan bir çalışmada, piroliz esnasında değişik polimerlerin etkileşiminin sayısal mekanik modellemesi ve co-proses esnasında oluşturdıkları sinerjik etkiler araştırılmıştır [62].

Polimer-partikül arası etkileşimin araştırılması ve PE'nin geri dönüşümü amaçlı 650°C'de gerçekleştirilen piroliz çalışmasını 2002 yılında yapmıştır [39]. 2005 yılında ise PE atıklarının iki basamaklı novel pirolizi çalışmasını gerçekleştirir [63].

2004, 2005, 2008 yıllarında da LDPE, HDPE ve PP gibi polyoefinlerin petrokimyasallara bozunması Ga-ZSM kullanarak gerçekleştirilmiştir [64-66].

Yukarıda anlatılan uygulamalar haricinde 2006 yılında Cu, CuO, CuCl₂ içeren PVC kablo atıklarının pirolizi çalışması gerçekleştirilerek, PVC'nin ısı bozunma ürünlerini araştırılmış ve değişik türde bakır muhtevasında bozunma ürünlerinin özellikleri tespit edilmiştir [35].

Piroliz teknolojisini hem bir plastik geri dönüşüm yöntemi olarak kullanıp, aynı zamanda plastiklerin pirolizi sonucu ortaya çıkan bozunma ürünlerini değerlendirerek ayrı bir kompozisyon oluşturabilen bir çalışmaya literatürde rastlanmamıştır.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN CİHAZLAR

Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar ve kullanım koşulları aşağıda tanıtılmaktadır.

6.1 Yüksek Enerjili Öğütme

Yüksek enerjili öğütme çalışmaları, 8000D™ Spex öğütücüde 1200 devir/dakika hızda yapılmıştır. Öğütücü ortam olarak tungsten karbür öğütücü kap ve bilyeler (6.35 mm) kullanılmıştır. Çalışmada kullanılacak bilye/toz oranı 10:1 olarak seçilmiştir. Öğütücü ortamdan toz karışımına karışabilecek malzeme miktarı, öğütücü kap ve bilyeler alaşımlama işlemi öncesinde ve sonrasında tartılarak takip edilmiştir. Şekil 6.1’de yüksek enerjili öğütme işlemlerinin gerçekleştirildiği çift kavanozlu “Spex™ 8000D” yüksek enerjili bilyalı öğütme cihazı görülmektedir.



Şekil 6.1 : SPEX™ yüksek enerjili bilyalı öğütücü.

6.2 Piroliz

Piroliz çalışmaları, OTF-1200X tüp fırında 5°C/dk ısıtma hızı ile Ar gazı altında 700°C’de gerçekleştirilmiştir.

Yüksek enerjili öğütme ile farklı zaman aralıklarında hazırlanan toz karışımlarının alümina krozelerde gerçekleşen pirolizinin öncesinde ve sonrasında kroze ve toz

ağırlıkları tartılarak takip edilmiştir. Şekil 6.2’ de piroliz için kullanılan tüp fırın gösterilmektedir.



Şekil 6.2 : OTF-1200X tüp fırın.

6.3 Karakterizasyon Çalışmaları

6.3.1 Faz analizleri

Başlangıç tozları ve piroliz işlemi sonrası numunelerin faz analizleri BRUKER™ D8 Advance marka X ışınları difraktometresi (XRD) cihazında, 40kV ve 40mA şartlarında CuK_α ışını kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.3’de BRUKER™ D8 Advance marka X ışınları difraktometresi cihazı görülmektedir.



Şekil 6.3 : BRUKER™ X Işınları difraktometresi.

6.3.2 Mikro yapı karakterizasyonu

Çalışmada kullanılan tüm başlangıç tozları, farklı sürelerde yüksek enerjili öğütme ile hazırlanmış tozlar ve piroliz işlemi sonrası numunelerin mikroyapı karakterizasyon

alışmaları Jeol™-JSMT330 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.4’ de Jeol™-JSMT330 marka taramalı elektron mikroskobu görölmektedir.



Şekil 6.4 : Taramalı elektron mikroskobu Jeol™-JSMT330.

6.3.3 Yüzey alanı ölçümleri

Piroliz numunelerinin yüzey alanları, Autosorb-1™ cihazı kullanılarak ölçölmüştür. Yüzey alanı ölçömlerinde çok tabaka gaz adsorpsiyonu yöntemi (multi-point BET) kullanılarak 5 noktadan yüzey alanı ölçömleri alınmıştır. Şekil 6.5’te yüzey alanı ölçömlerinin gerekleştirildiğı cihaz görölmektedir.



Şekil 6.5 : QUANTACHROME™ Yüzey alanı ölçüm cihazı.

6.3.4 Partiköl boyutu ölçümü

Başlangıç tozlarının ve piroliz işlemi sonrasında tozların partiköl boyut dağılımı ölçömleri, Malvern Instruments™ marka Mastersizer 2000 (Şekil 6.6) model lazer partiköl boyut ölçüm cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Partiköl boyut ölçömleri saf su

ortamında yapılmıştır. Şekil 6.6’da partikül boyut ölçümlerinin yapıldığı cihaz görülmektedir.



Şekil 6.6 : Malvern InstrumentsTM partikül boyut ölçüm cihazı.

6.3.5 Raman spektrometresi

Si/polimer:1/1 ve 1/4 olarak 0 ve 1 saat öğütülüp piroliz işlemi uygulanan tozların ve aynı şekilde hazırlanan Si/grafit tozlarının yapısındaki karbonun bağ türünün tespiti Horiba Jobin YvonTM, HR 800 Micro-Raman ile gerçekleştirilmiştir.

6.3.6 Görünür yoğunluk ölçümü

Farklı Si:polimer ve Si:grafit oranlarına ve farklı öğütme sürelerine sahip tozların piroliz işlemi sonrasında görünür yoğunluk ölçümleri Arnold yoğunluk ölçer ile tespit edilmiştir. Şekil 6.7’de arnold yoğunluk ölçer görülmektedir.



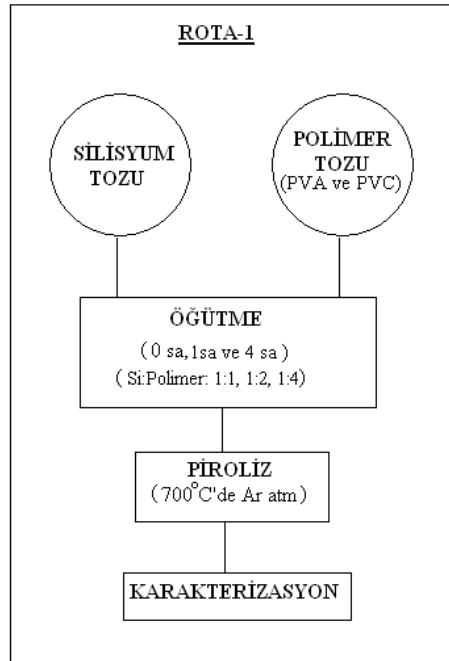
Şekil 6.7 : Arnold yoğunluk ölçer.

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada; yüksek enerjili öğütme sistemi ile işlenen silisyum ve polimerler PVA ve PVC toz karışımları arasındaki piroliz öncesi ve sonrasındaki etkileşim, tozların fiziksel özelliklerindeki değişim, kalıntı karbon ve yeni faz oluşumları araştırılmıştır.

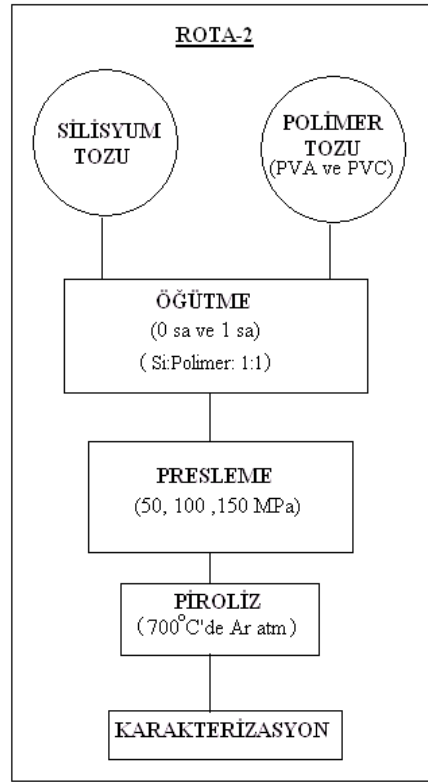
Piroliz işleminde kullanılacak toz numuneler üç farklı yol izlenerek hazırlanmıştır.

Birinci yol; ROTA-1 olarak adlandırılmış ve Şekil 7.1’de gösterilmiştir. Yüksek enerjili öğütme yöntemiyle hem farklı zaman aralıklarında hem de farklı polimer oranlarında karıştırılan silisyum ve polimer tozları ile piroliz gerçekleştirilmiştir.



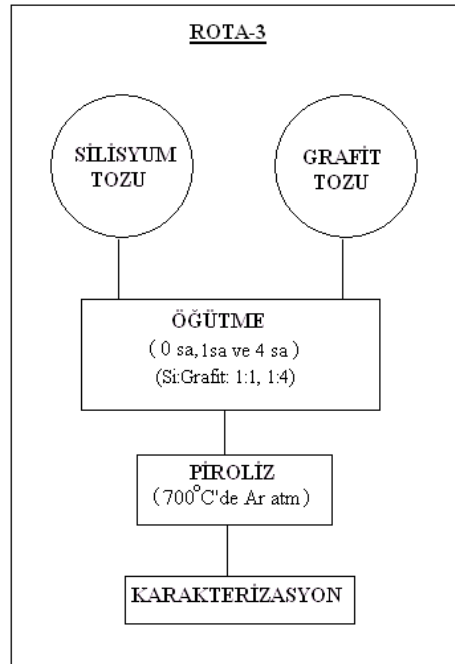
Şekil 7.1 : ROTA-1 için akış şeması.

İkinci yol; ROTA-2 olarak adlandırılmış ve Şekil 7.2’ de gösterilmiştir. Silisyum ve polimer tozları agat havanda ve yüksek enerjili öğütme ortamında 1/1 oranında karıştırıldıktan sonra 50, 100, 150 MPa gibi farklı basınç oranlarında preslenmesinin ardından piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7.2 : ROTA-2 için akış şeması.

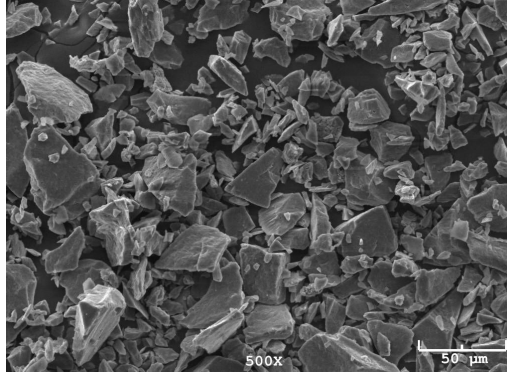
Üçüncü yol; ROTA-3 olarak adlandırılmıştır ve şekil 7.3’de gösterilmiştir. Bu yöntem karşılaştırma seti olarak yapılmış olup silisyum ve grafitin 1/1 ve 1/4 oranlarında 1 saat yüksek enerjili öğütme sisteminde karıştırılmasının ardından tozların pirolizi gerçekleştirilmiştir.



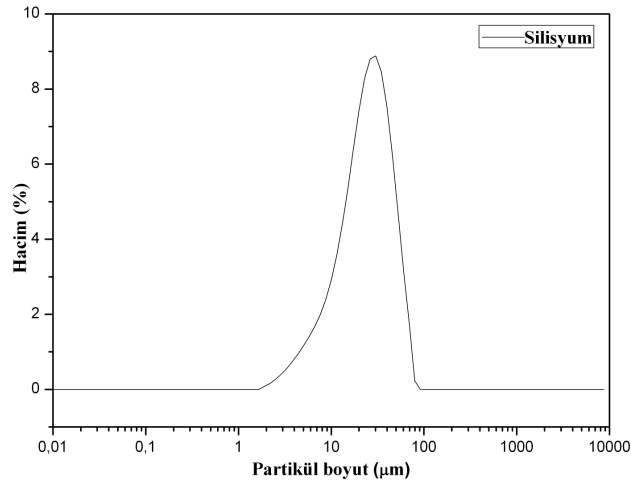
Şekil 7.3 : ROTA-3 için akış şeması.

7.1 Başlangıç Tozlarının Karakterizasyonu

Bu çalışmada kullanılan silisyum tozu Alfa Aesar firmasından temin edilmiştir. Kullanılan silisyum tozunun tane boyutu 28,8 μm , PVA'nın 414,0 μm , PVC'nin ise 145,2 μm 'dir. Başlangıç silisyum tozunun (Şekil 7.4), polimerler PVA (Şekil 7.6a) ve PVC (Şekil 7.6b)'nin SEM görüntüleri verilmiştir. Ayrıca başlangıç silisyum tozunun partikül boyut dağılımı (Şekil 7.5), başlangıç PVA tozunun partikül boyut dağılımı (Şekil 7.6a)ve başlangıç PVC tozunun partikül boyut diyagramı (Şekil 7.6b) verilmiştir. Başlangıç silisyum tozunun XRD sonucu Şekil 7.8'de görülmektedir.

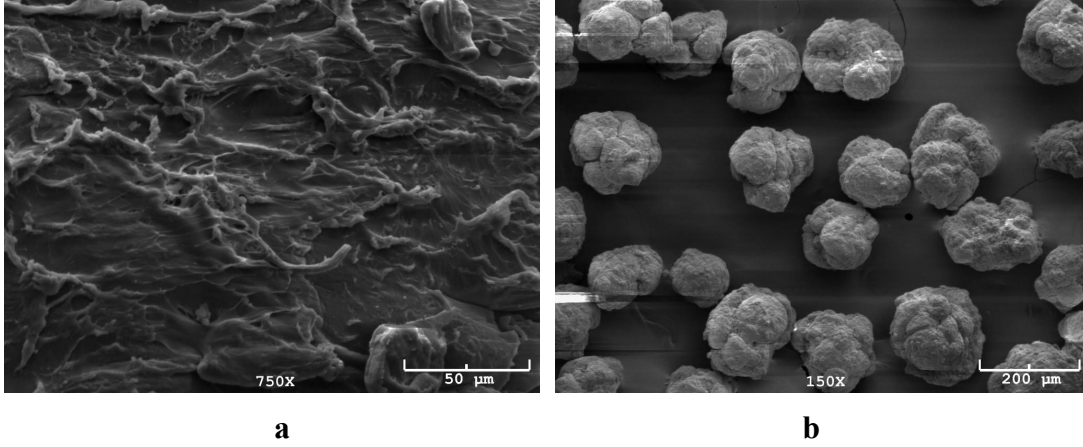


Şekil 7.4 : Başlangıç silisyum tozunun SEM görüntüsü.

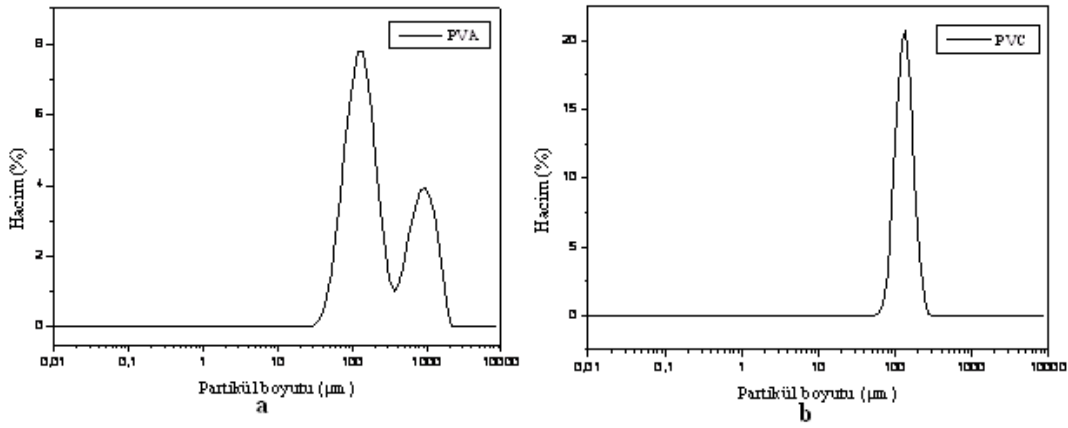


Şekil 7.5 : Başlangıç silisyum tozu partikül boyut dağılım grafiği.

Deneylerde kullanılan polimerler PVA ve PVC'nin başlangıç tane boyut dağılımı Şekil (7.7a) ve (7.7b)'de verilmiştir. Partikül boyut dağılımı sonuçlarına göre; başlangıç silisyum tozunun ortalama partikül boyutu 28,8 μm , D_{50} değeri 26,2 μm 'dir. Başlangıç silisyum tozunun aglomera yapıda olmadığı görülmektedir.



Şekil 7.6 : Başlangıç polimerlerinin SEM görüntüleri; a) PVA b) PVC.

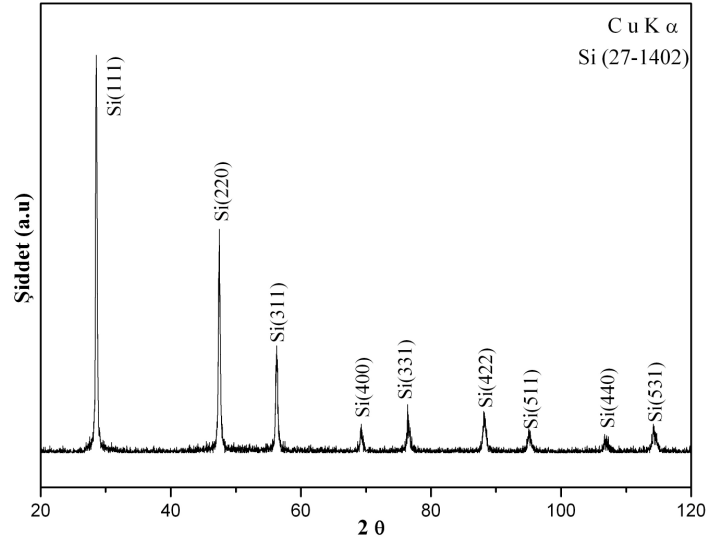


Şekil 7.7: Başlangıç tozlarının partikül boyut dağılımı; a) PVA b) PVC.

Partikül boyut dağılımı sonuçlarına göre; başlangıç PVA tozunun ortalama partikül boyutu 414 μm , D_{50} değeri ise 180 μm olmakla birlikte PVC tozunun ortalama partikül boyutu 145,2 μm , D_{50} değeri ise 140,8 μm 'dir. Başlangıç silisyum, PVA ve PVC tozlarının partikül boyut ölçüm sonuçları Çizelge 7.1'de verilmiştir.

Çizelge 7.1: Başlangıç Silisyum, PVA ve PVC tozları için partikül boyut ölçümü sonuçları.

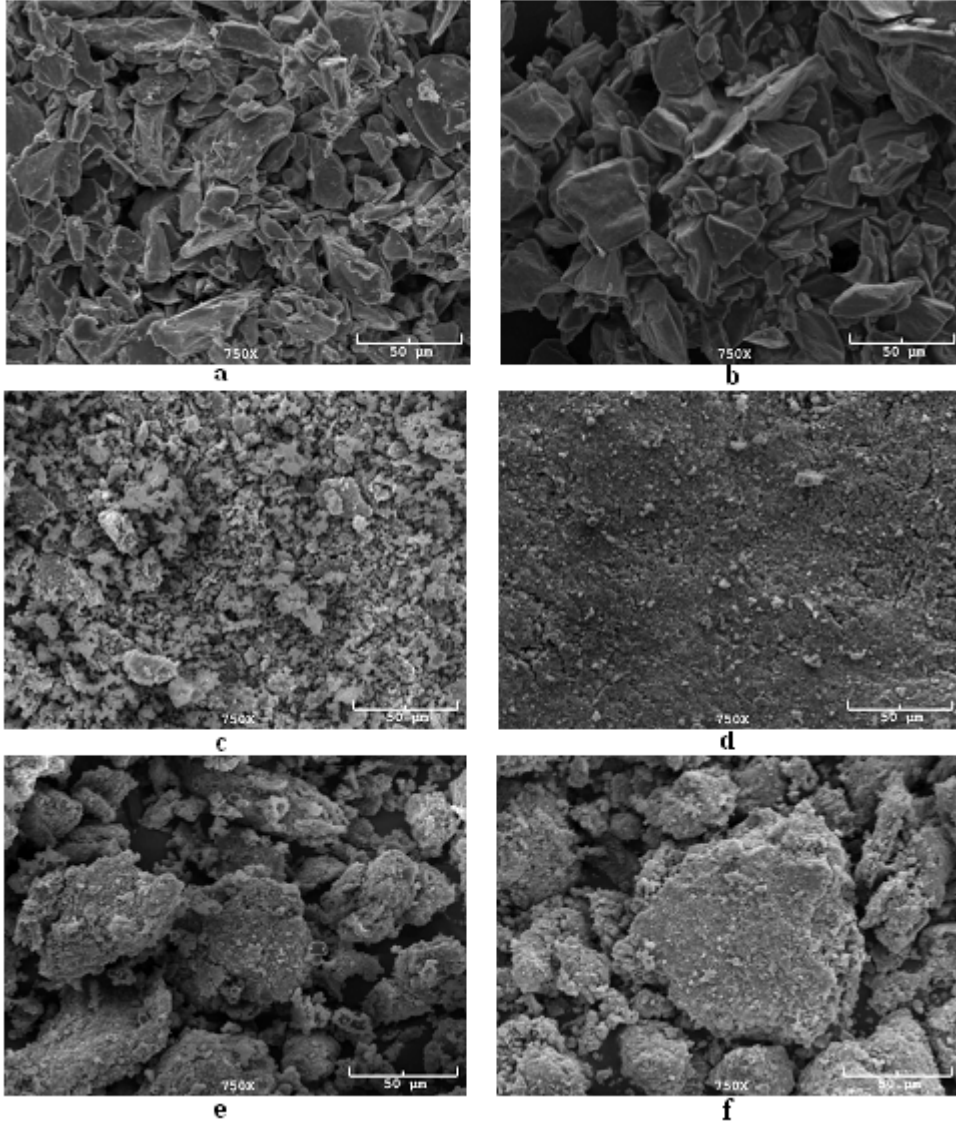
	Silisyum	PVA	PVC
D_{10}	9.0 μm	80.9 μm	101.9 μm
D_{50}	26.2 μm	180.0 μm	140.8 μm
D_{90}	52.3 μm	1151.0 μm	194.6 μm
D_{Ort}	28.8 μm	414.0 μm	145.2 μm



Şekil 7.8 : Silisyum başlangıç tozu için XRD diyagramı.

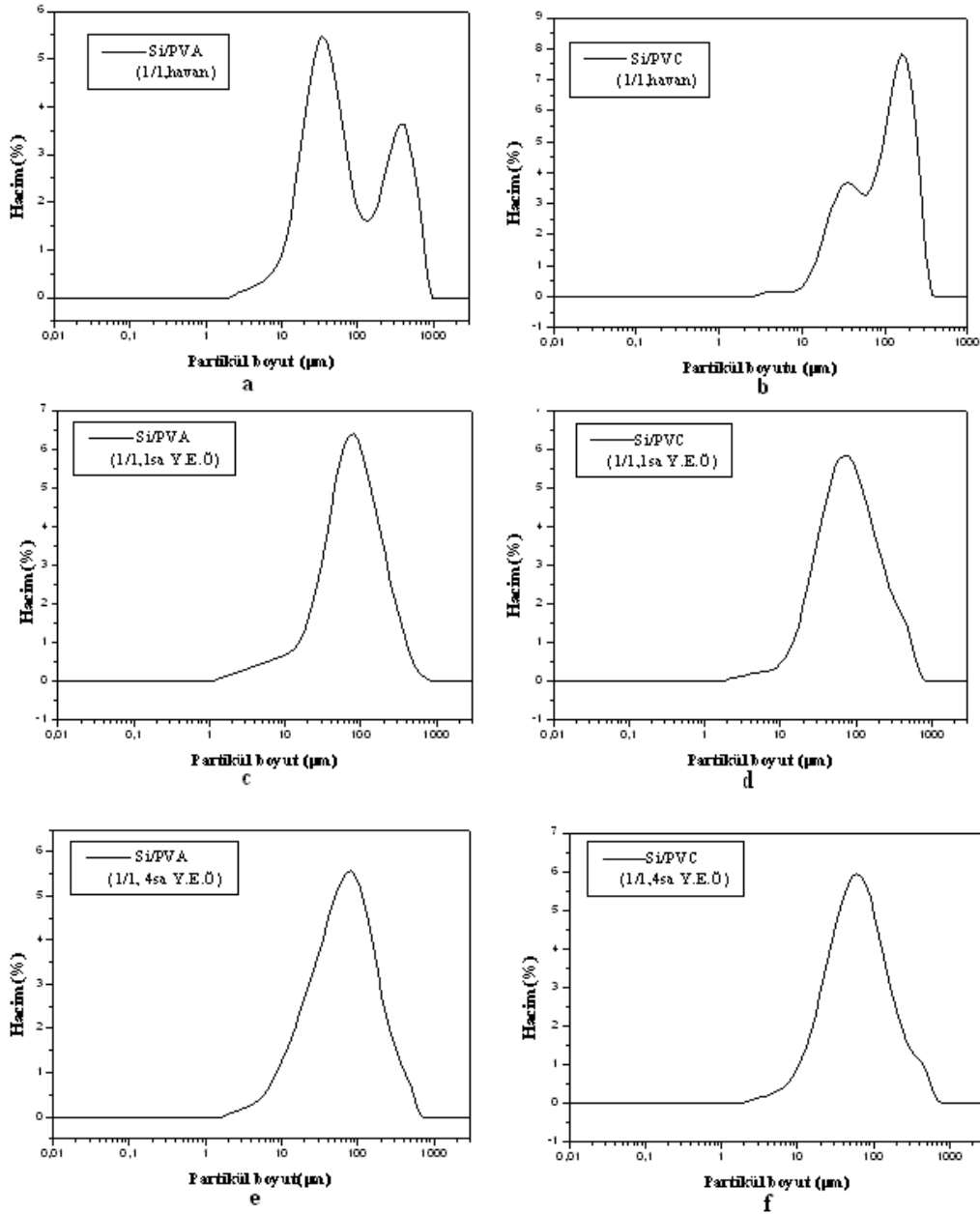
7.2 Farklı Karıştırma Sürelerinin ve Polimer Oranlarının Si/PVA ve Si/PVC Tozlarının Pirolizine Etkisi (ROTA-1)

Bu yöntemde; Si/Polimer (PVA veya PVC) bileşiminde olmak üzere farklı polimer oranlarında ve farklı karıştırma sürelerinde hazırlanan tozlar 700°C’de piroliz işlemine tabi tutulmuştur. Farklı zaman aralıklarında Si/polimer:1/1 oranlarında karıştırılmış Si/PVA ve Si/PVC tozlarının SEM görüntüleri şekil 7.9’da verilmiştir. Buna göre; başlangıç silisyum ve polimer tozlarından 1/1 oranında hazırlanan karışımın toz numunelerinin piroliz işlemi sonrasındaki SEM görüntüsünde silisyum tozunun polimer matris içinde homojen olarak dağılmadığı ve partikül boyutlarının oldukça büyük olduğu, 1 saat yüksek enerjili öğütme sisteminde karıştırılan ve daha sonra piroliz işlemi gerçekleştirilen toz numunelerinde ise silisyum tozunun mekanik olarak yüzey alanının artması ve eşzamanlı olarak polimer matris içinde homojen olarak dağıldığı görülmüştür. Ayrıca toz tane boyutlarında azalma meydana gelmiştir. Yüksek enerjili sistemde 4 saat karıştırılan ve piroliz işlemi uygulanan Si/PVA ve Si/PVC toz numunelerinde ise artan karıştırma süresiyle beraber partikül boyutunun azalıp, yüzey enerjisinin artmasına bağlı olarak aglomerasyon oluşumu gözlemlenmiştir. Yüksek enerjili öğütmenin bir sonucu olarak polimer matris içinde çözünen silisyum tozları ile yapının daha homojen bir hal aldığı görülmüştür.



Şekil 7.9 : Farklı karıştırma sürelerinde 1/1 oranında hazırlanmış Si/PVA ve Si/PVC tozlarının piroliz işlemi sonrası SEM görüntüleri; a) Si/PVA (0 sa), b) Si/PVC (0 sa), c) Si/PVA(1 sa), d) Si/PVC(1 sa), e) Si/PVA(4 sa), f) Si/PVC(4 sa).

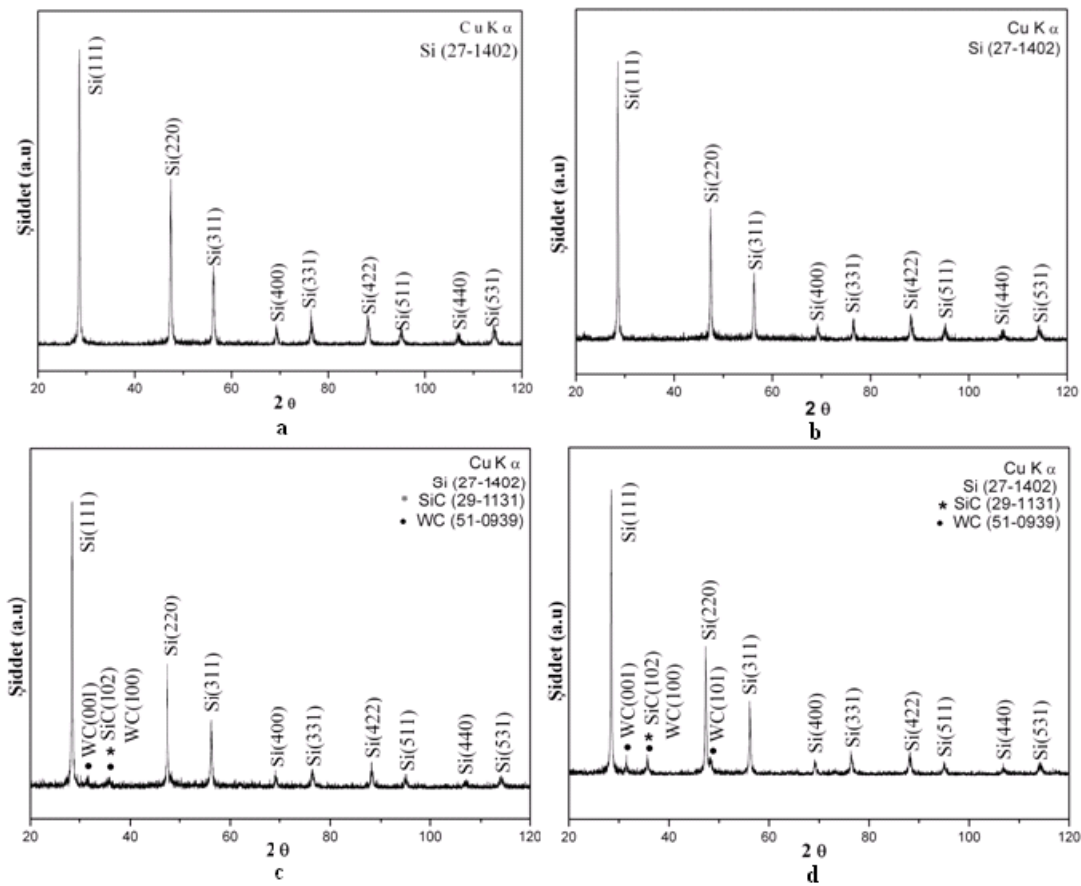
Şekil 7.10’da Si:polimer:1/1 oranında ve farklı sürelerde karıştırılan tozların partikül boyut dağılımı grafikleri verilmiştir. Analiz sonucuna göre; havanda öğütülüp piroliz işlemi uygulanan tozların aglomera yapıya sahip olduğu, 4saat yüksek enerjili öğütme sonunda piroliz uygulanan toz numunelerde 1saat öğütülüp piroliz işlemi uygulanan numuneler göre partikül boyutunun azaldığı tespit edilmiştir.



Şekil 7.10 : Farklı karıştırma sürelerinde 1/1 oranında hazırlanmış Si/PVA ve Si/PVC tozlarının piroliz işlemi sonrası partikül boyut dağılımları; a) Si/PVA(0 sa), b) Si/PVC (0 sa), c) Si/PVA(1sa), d) Si/PVC (1 sa), e) Si/PVA (4 sa), f) Si/PVC(4 sa).

Şekil 7.11’de 1/1 Si:PVA oranında öğütülmüş tozların piroliz işlemi sonrası XRD diyagramı görülmektedir. Farklı sürelerde öğütölüp piroliz işlemi uygulanan bu tozların faz analizinde; başlangıç silisyum ve PVA tozu ile hazırlanan toz karışımının XRD diyagramında SiC oluşumuna rastlanmazken, yüksek enerjili öğütme sisteminde 1 ve 4 saat olmak üzere karıştırılıp piroliz uygulanan tozların XRD diyagramında SiC tespit edilmiştir.

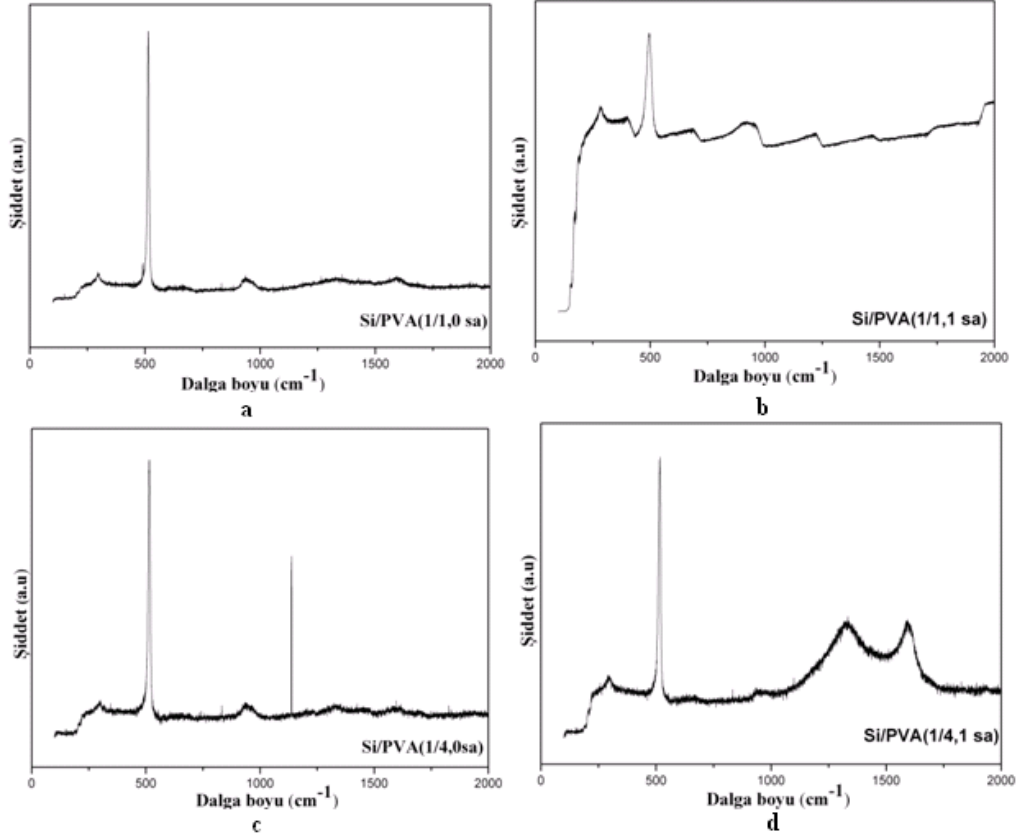
Bunun nedeni olarak; yüksek enerjili öğütme koşullarında karıştırılma sırasında silisyum tozunun mekanik olarak ufalanarak yüzey alanının artması ve eş zamanlı olarak polimer matris içinde çözünmesi ve meydana gelen bu homojen yapının piroliz sırasında açığa çıkan parçalanma ürünleri ve silisyum tozu arasındaki etkileşim süresini ve reaksiyon ara yüzeyini artırdığı düşünülmektedir. Bununla beraber, öğütme ortamından sisteme WC girdiği tespit edilirken, öğütme süresinin artmasına bağlı olarak SiC ve WC fazlarının piklerinin arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 7.11 : Si/PVA:1/1 oranında, farklı sürelerde karıştırılan ve piroliz uygulanan toz numunelerinin XRD grafikleri; a) Başlangıç Si tozu, b) Başlangıç tozları karışımı, c) 1 sa, d) 4 sa.

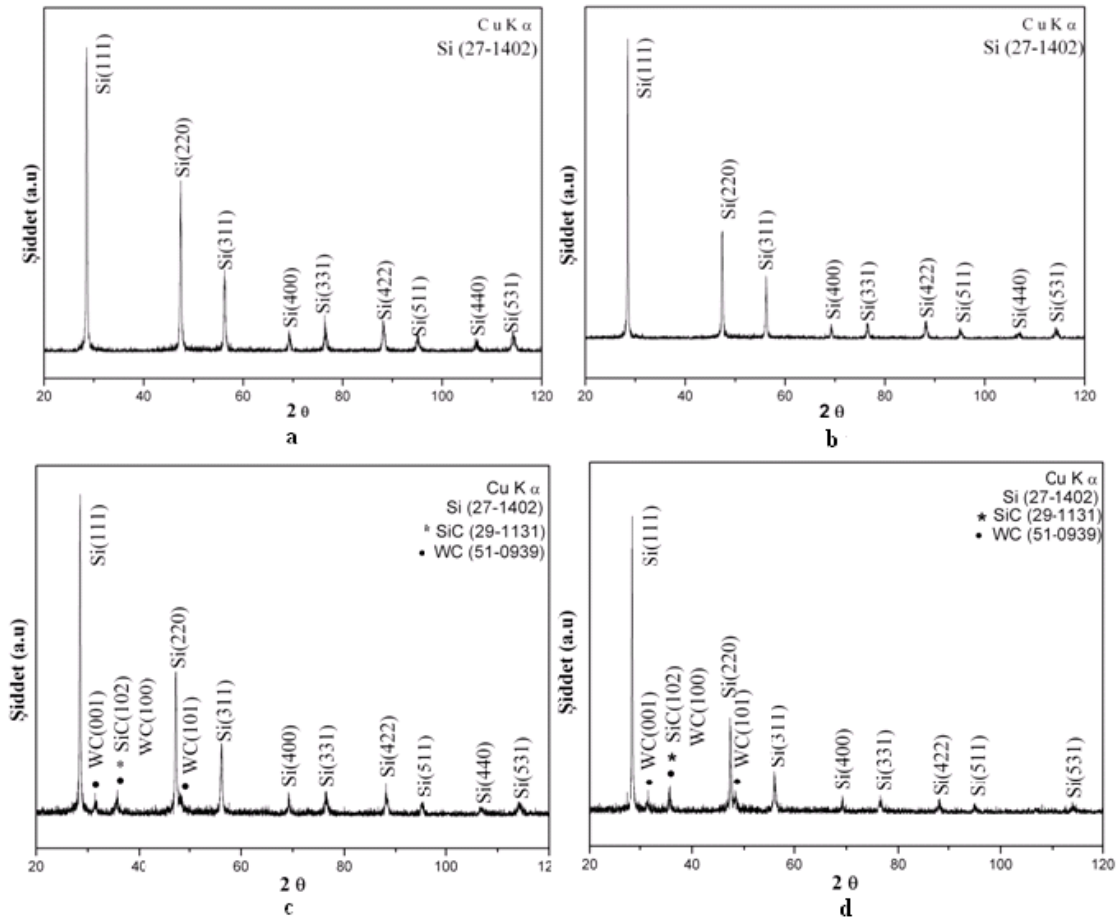
Şekil 7.12’de farklı başlangıç tozları ve 1 saat yüksek enerjili ortamda öğütme ardından piroliz uygulanan Si/PVA tozlarını raman spektrometre diyagramı verilmiştir.

Buna göre; polimer oranı artırılıp, yüksek enerjili sistemde 1 saat karıştırılan ve piroliz uygulanan toz örneğinde (Şekil7.12d) yaklaşık $1300-1600\text{cm}^{-1}$ arasında meydana gelen iki pikin XRD diyagramında tespit edilemeyen amorf karbon olduğu tespit edilmiştir.



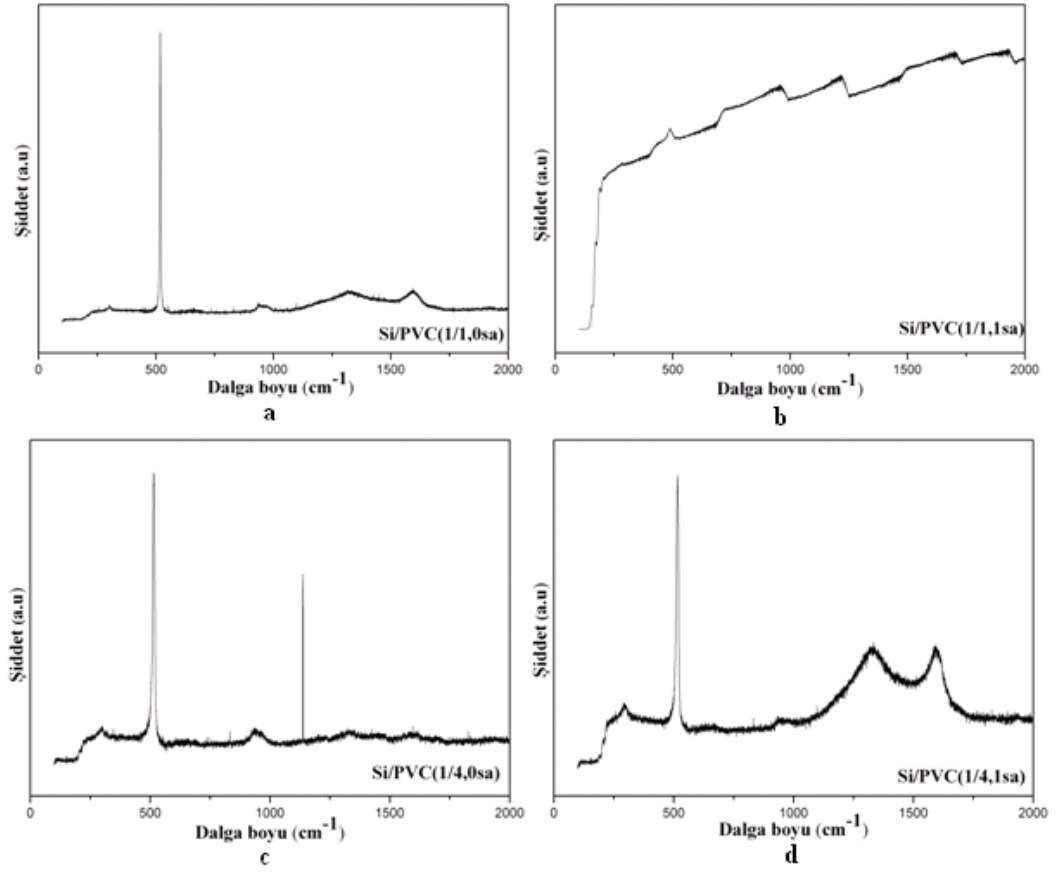
Şekil 7.12 : Farklı polimer oranlarına ve karıştırma sürelerine sahip Si/PVA tozlarının raman spektrometresi diyagramları; a) (1/1, 0 sa), b) (1/1, 1 sa), c) (1/4, 0 sa), d) (1/4, 1 sa).

Şekil 7.13’de 1/1 Si:PVC oranında öğütülmüş tozların piroliz işlemi sonrası XRD diyagramları görülmektedir. Farklı sürelerde karıştırılan ve ardından piroliz işlemi uygulanan toz numunelerinin faz analiz sonucuna göre; başlangıç silisyum ve PVC tozlarının karışımından hazırlanan ve piroliz işlemine tabi tutulan toz numunelerinin faz analizinde SiC fazının oluşumu görülmezken, yüksek enerjili sistemde 1 ve 4 saat öğütülen tozlarda SiC oluşumu görülmektedir. Bu oluşumun nedeni; yüksek enerjili öğütme sisteminin etkisiyle polimer yapı içinde çözünen silisyumun piroliz sırasında açığa çıkan bozunma ürünleriyle reaksiyona girmesidir. Bunlara ilave olarak; karıştırma kabından ve öğütme amaçlı bilyelerden sisteme WC karışmaktadır.



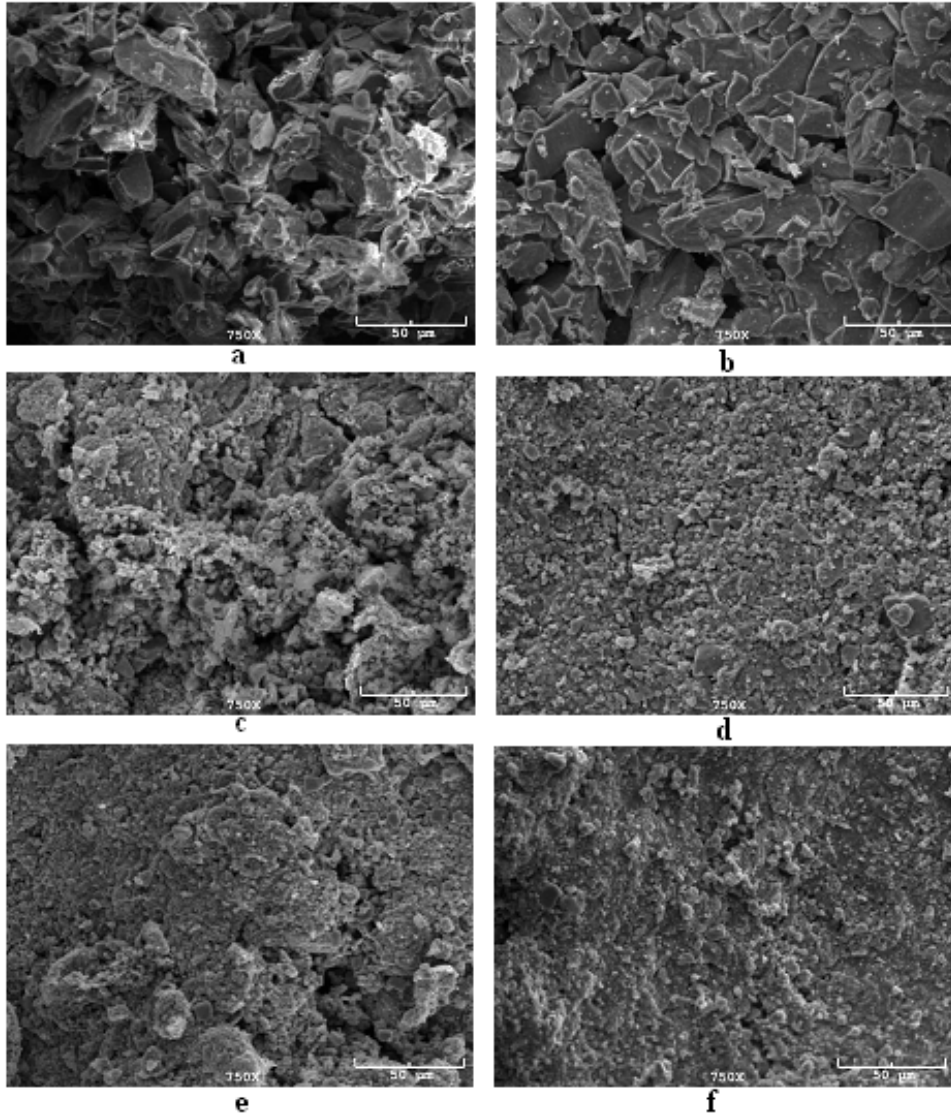
Şekil 7.13 : Si/PVC:1/1 oranında, farklı sürelerde karıştırılan ve piroliz uygulanan toz numunelerinin XRD grafikleri; a) Başlangıç Si tozu, b) Başlangıç tozları karışımı, c) 1 sa, d) 4 sa.

Şekil 7.14'de başlangıç tozları karışımı ve 1 saat yüksek enerjili ortamda karıştırma ardından piroliz uygulanan Si/PVC tozlarının raman spektrometre diyagramı verilmiştir. Buna göre; Si:PVC:1/4 oranında hazırlanıp, 1 saat yüksek enerjili sistemde karıştırılmış ve ardından piroliz işlemi uygulanan toz numunesinin (Şekil 7.14d) raman diyagramında görülen $1300-1600\text{ cm}^{-1}$ de oluşan pikler yapıda amorf karbon olduğunu göstermektedir.



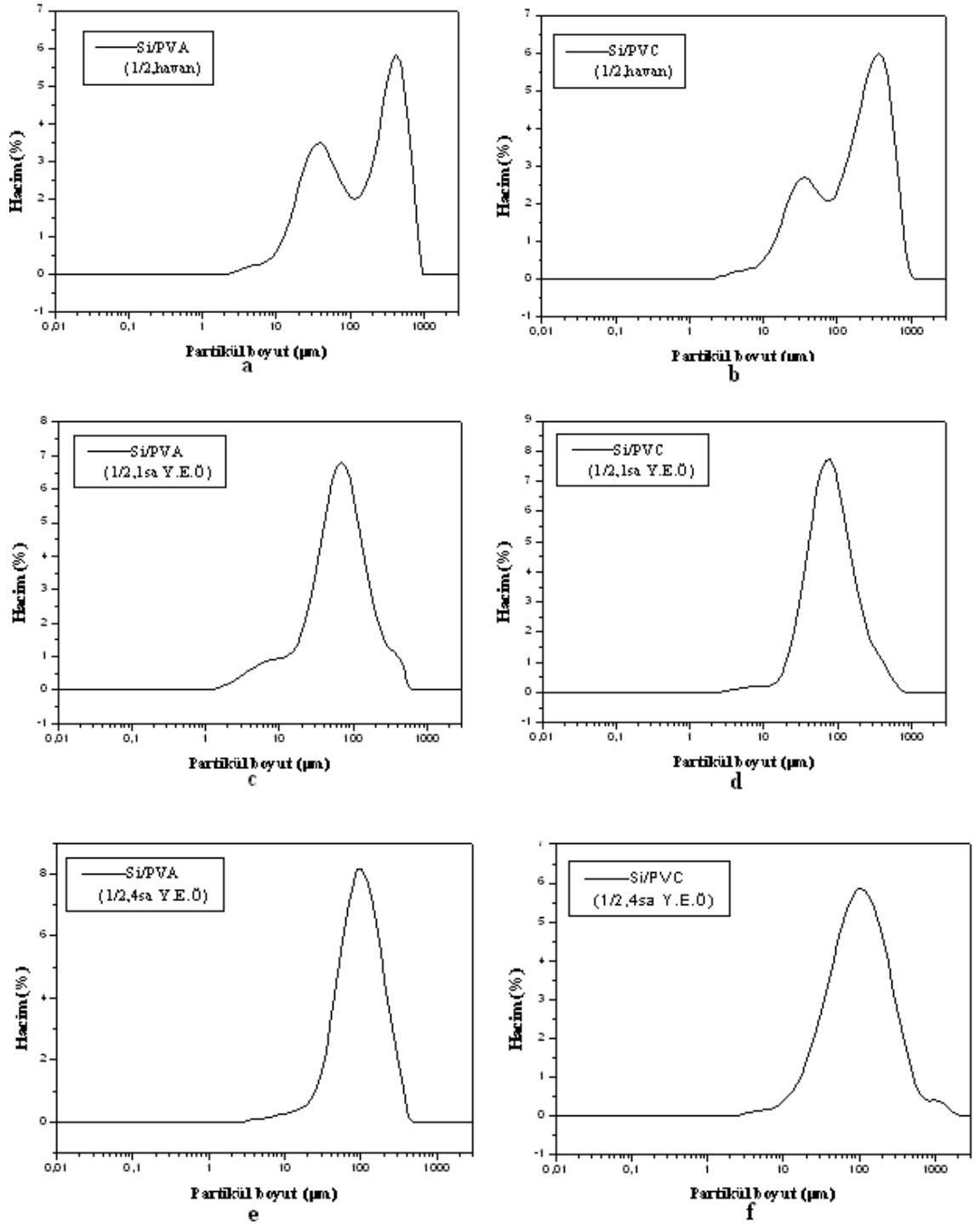
Şekil 7.14 : Farklı polimer oranlarına ve karıştırma sürelerine sahip Si/PVC tozlarının raman spektrometresi sonuç diyagramları; a) (1/1, 0 sa), b) (1/1, 1 sa), c) (1/4, 0 sa), d) (1/4, 1 sa).

Farklı karıştırma sürelerinde Si/polimer:1/2 oranlarında karıştırılmış Si/PVA ve Si/PVC tozlarının SEM görüntüleri şekil 7.15’de verilmiştir. Buna göre; başlangıç tozları ile hazırlanan ve piroliz işlemi uygulanan tozlar Si/PVA (Şekil 7.15a) ve Si/PVC (Şekil 7.15b) hem büyük tane boyları hem de aglomera olmuş yapıları nedeniyle birbirine benzerken, 1 saatlik öğütme ardında uygulanan piroliz işlemi sonunda Si/PVA (7.15c) ve Si/PVC(7.15d) toz numunelerinin partikül boyutlarının küçüldüğü aynı zamanda yapıdaki aglomerasyonun da dağıldığı gözlemlenmiştir. 4 saat yüksek enerjili öğütme ve ardından uygulanan piroliz işlemi sonrasında Si/PVA (7.15e) ve Si/PVC(7.15f) toz numunelerinin tane boyutlarında artış gözlemlenmiş fakat aglomera olmuş bir yapıya rastlanmamıştır.



Şekil 7.15 : Farklı karıştırma sürelerinde ve 1/2 oranında hazırlanmış Si/PVA ve Si/PVC tozlarının piroliz işlemi sonrası SEM görüntüleri; a) Si/PVA (0 sa), b) Si/PVC (0 sa), c) Si/PVA (1 sa), d) Si/PVC (1 sa), e) Si/PVA (4 sa), f) Si/PVC (4 sa).

Şekil 7.16’da Si:Polimer oranı 1/2 olacak şekilde farklı sürelerde karıştırılan ve ardından piroliz işlemi uygulanan tozların partikül boyut dağılımı grafikleri verilmiştir. Analiz sonucunda ortalama partikül boyutlarının başlangıç tozları ile hazırlanan ve piroliz uygulanmış toz numunelerinden Si/PVA için 167,5 µm, Si/PVC için 203,9 µm, 4 saat karıştırılıp piroliz işlemine tabi tutulmuş tozlar Si/PVA için 103,3 µm ve Si/PVC için 107,5 µm’dir. Bu sonuçlara göre; artan öğütme süresi ile tozların ortalama partikül boyutunun azaldığı tespit edilmiştir.

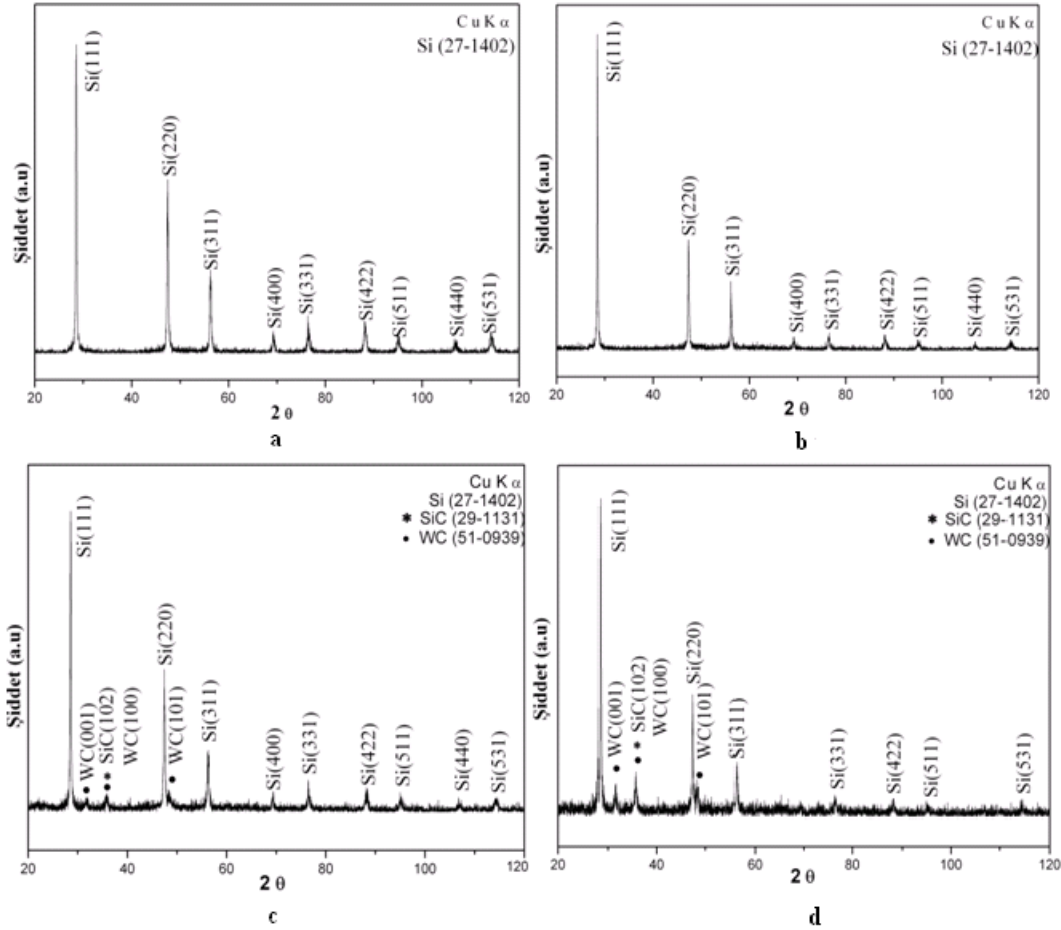


Şekil 7.16 : Farklı karıştırma sürelerinde ve 1/2 oranında hazırlanmış Si/PVA ve Si/PVC tozlarının piroliz işlemi sonrası partikül boyut dağılımları; a) Si/PVA (0 sa), b) Si/PVC (0 sa), c) Si/PVA(1 sa), d) Si/PVC (1 sa), e) Si/PVA (4 sa), f) Si/PVC (4 sa).

Şekil 7.17’te Si:PVA:1/2 oranında öğütülmüş tozların piroliz işlemi sonrası XRD diyagramı görülmektedir.

Buna göre; başlangıç tozları ile hazırlanan ve piroliz uygulanan toz numunelerinin faz analizinde SiC oluşumuna rastlanmazken, yüksek enerjili sistemde karıştırılan ve

piroliz uygulanan toz numunelerinin yapısında SiC fazı tespit edilmiştir. Polimer oranı ve öğütme süresinin artmasına bağlı olarak SiC pikinin şiddeti artmaktadır. Sisteme karıştırma kabından ve öğütme amacıyla kullanılan bilyelerden kaynaklanan WC kontaminasyonu olduğu ve bu durumun artan karıştırma süresiyle arttığı tespit edilmiştir.



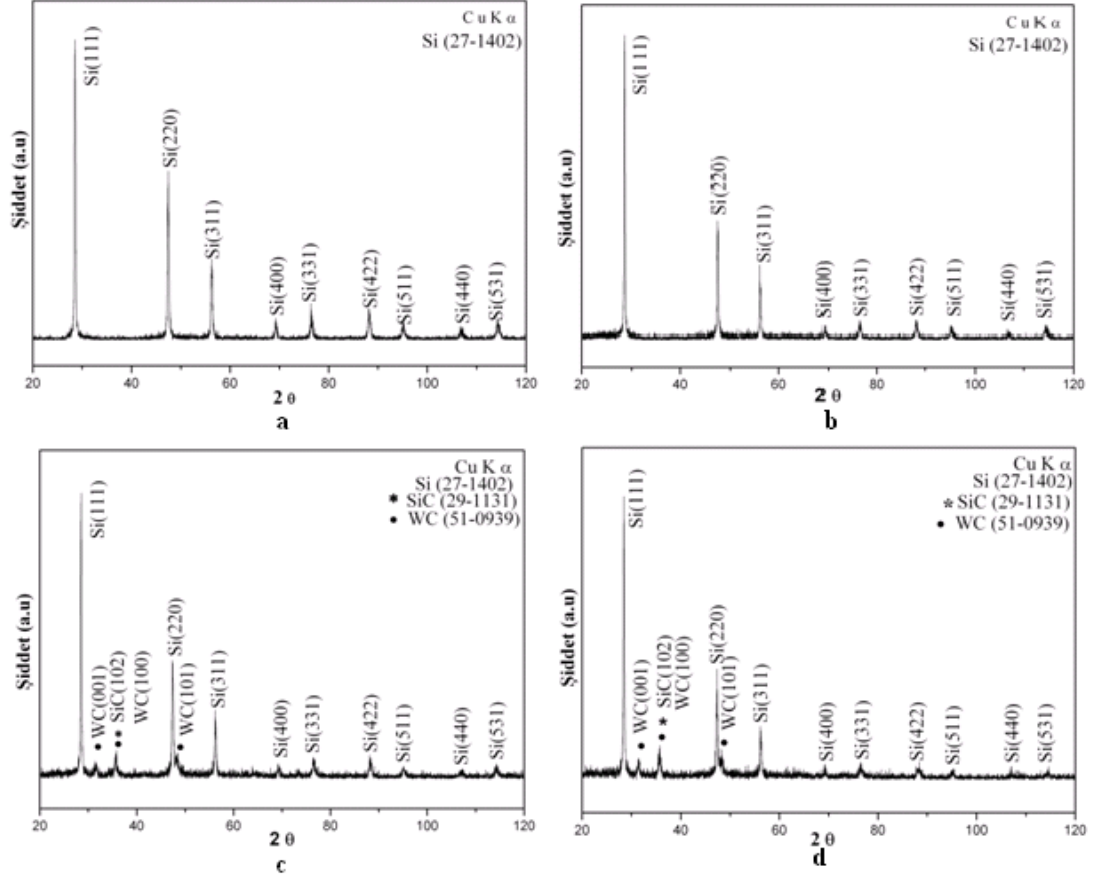
Şekil 7.17 : Farklı karıştırma sürelerine sahip Si/PVA:1/2 oranında hazırlanıp piroliz uygulanmış toz numunelerinin XRD grafikleri; a) Başlangıç Si tozu, b) Başlangıç tozları karışımı, c) 1 sa, d) 4 sa.

Şekil 7.18’te Si:PVC:1/2 oranında öğütülmüş tozların piroliz işlemi sonrası XRD diyagramı görülmektedir.

Faz analiz sonucuna göre; başlangıç toz karışımları ile hazırlanan örneklerde piroliz sonrası SiC’ye rastlanmazken, yüksek enerjili sistemde karıştırılan ve piroliz uygulanan toz numunelerinde SiC oluşumu gerçekleşmiştir.

Silisyumun polimer matris içinde homojen olarak dağılması ve ardından piroliz sırasında açığı çıkan bozunma ürünleri ile silisyumun arasında oluşan reaksiyon sonucu, SiC oluştuğu düşünülmektedir.

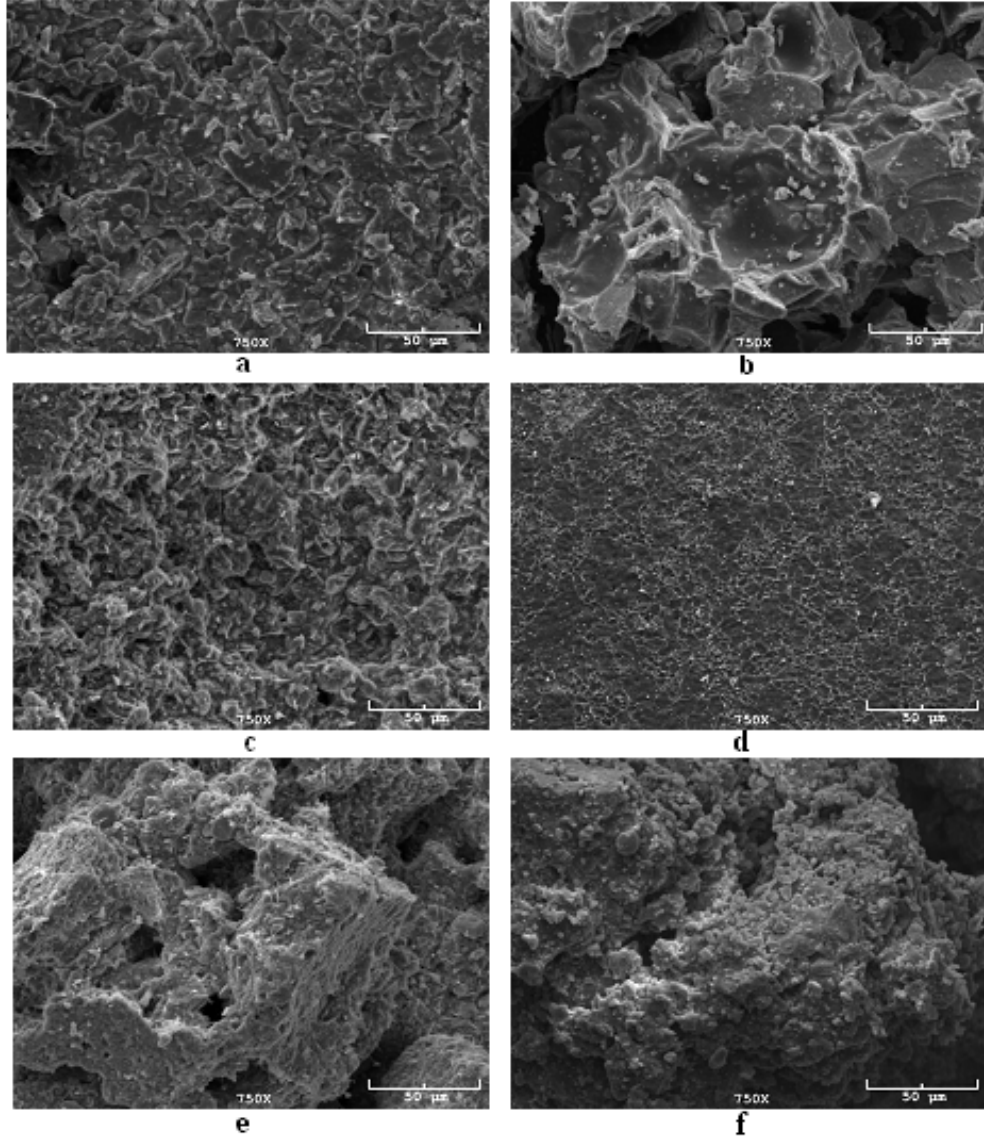
Bunlara ilave olarak; öğütme süresinin ve polimer oranının artmasına bağlı olarak SiC pik şiddeti artmaktadır. Sisteme karıştırma kabından dahil olan WC'nin pik şiddetinin de aynı şekilde öğütme süresi ve polimer oranının artması nedeniyle arttığı tespit edilmiştir.



Şekil 7.18 : Farklı karıştırma sürelerine sahip Si/PVC:1/2 oranında hazırlanıp piroliz uygulanmış toz numunelerinin XRD grafikleri; a) Başlangıç Si tozu, b) Başlangıç tozları karışımı, c) 1 sa, d) 4 sa.

Farklı karıştırma sürelerinde ve 1/4:Si/polimer oranlarında hazırlanmış ve piroliz uygulanmış Si/PVA ve Si/PVC tozlarının SEM görüntüleri şekil 7.19'da verilmiştir.

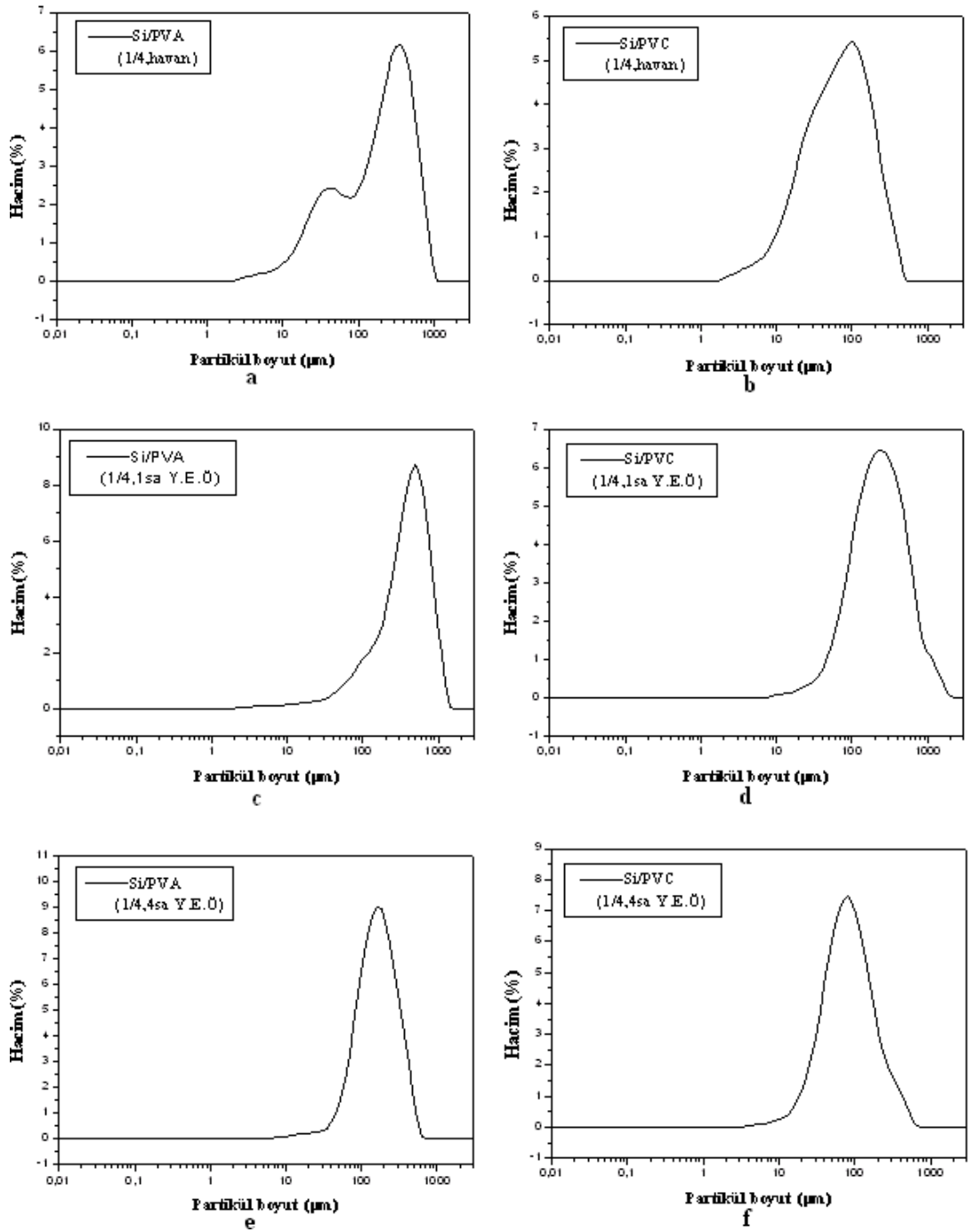
Buna göre; başlangıç tozlarından hazırlanan ve piroliz işlemi uygulanan Si/PVA (7.19a)'da aglomera bir yapı gözlemlenirken, Si/PVC (7.19b)'de tane boyutu, yüksek enerjili öğütme sisteminde öğütülen ve piroliz uygulanan toz numunelerinden düşüktür. 1 saat öğütme ardından piroliz uygulanan Si/PVA (7.19c) ve Si/PVC (7.19d)'de partikül boyutunun oldukça büyüdüğü fakat 4 saat öğütülen ve piroliz işlemine tabi tutulan Si/PVA (7.19e) ve Si/PVC (7.19f) toz numunesinde partikül boyutunun yeniden azaldığı görülmüştür.



Şekil 7.19 : Farklı karıştırma sürelerinde 1/4 oranında hazırlanmış Si/PVA ve Si/PVC tozlarının piroliz işlemi sonrası SEM görüntüleri; a) Si/PVA (0 sa), b) Si/PVC (0 sa), c) Si/PVA (1 sa), d) Si/PVC(1 sa), e) Si/PVA (4 sa), f) Si/PVC (4 sa).

Şekil 7.20’de Si:Polimer oranı 1:4 olacak şekilde ve farklı sürelerde yüksek enerjili öğütme sisteminde karıştırılan ve ardından piroliz işlemi uygulanan tozların partikül boyut dağılımı grafikleri verilmiştir.

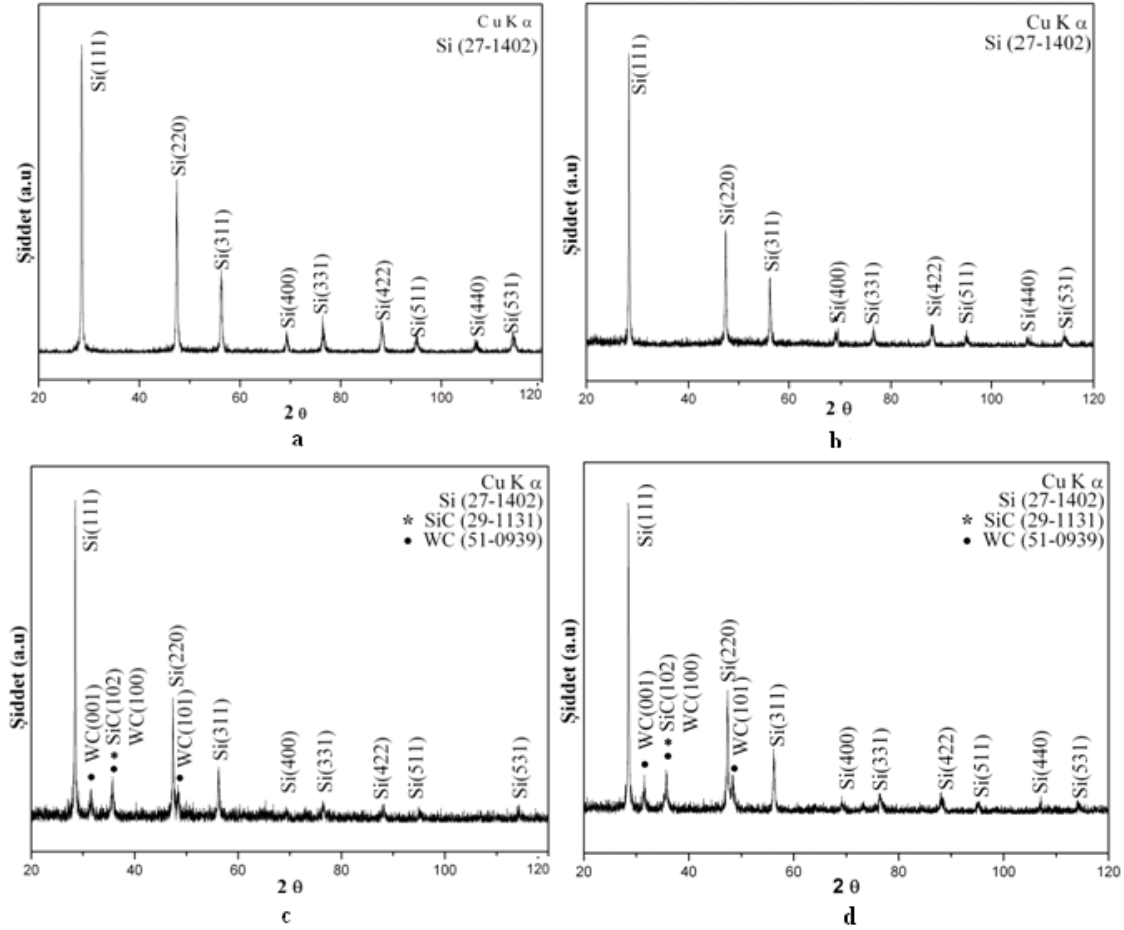
Analiz sonucunda ortalama partikül boyutlarının havanda öğütülüp piroliz uygulanmış toz numunelerinden Si/PVA için 223,9 μm , Si/PVC için 72,6 μm , 4 saat öğütülüp piroliz işlemine tabi tutulmuş tozlar Si/PVA için 172,0 μm ve Si/PVC için 86,4 μm olduğu görülmüştür.



Şekil 7.20 : Farklı karıştırma sürelerinde 1/4 oranında hazırlanmış Si/PVA ve Si/PVC tozlarının piroliz işlemi sonrası partikül boyut dağılımları; a) Si/PVA (0 sa), b) Si/PVC (0 sa), c) Si/PVA(1 sa), d) Si/PVC (1 sa), e) Si/PVA (4 sa), f) Si/PVC (4 sa).

Şekil 7.21’de Si:PVA:1/4 olacak şekilde ve farklı öğütme sürelerinde karıştırılan ve piroliz uygulanan toz numunelerinin XRD diyagramı görülmektedir. Bu sonuçlara göre; başlangıç tozları ile hazırlanan ve piroliz işlemi uygulanan toz numunelerinde SiC oluşumu görülmemiştir. Fakat 1 saat ve 4 saat yüksek enerjili öğütme sisteminde karıştırıldıktan sonra piroliz uygulanan numunelerde, yüksek enerjili karıştırma

sisteminin bir etkisi olarak silisyumun polimer matris içinde dağılması ile meydana gelen yapının, piroliz sırasında silisyumun ve polimerden kalan parçalanma ürünleri ile etkileşiminin artırması sonucu SiC oluşumu meydana gelmektedir. Artan öğütme süresi ve polimer oranıyla beraber SiC fazının artması yanı sıra, karıştırma ortamından kaynaklanan WC'nin de sisteme girdiği tespit edilmiştir.

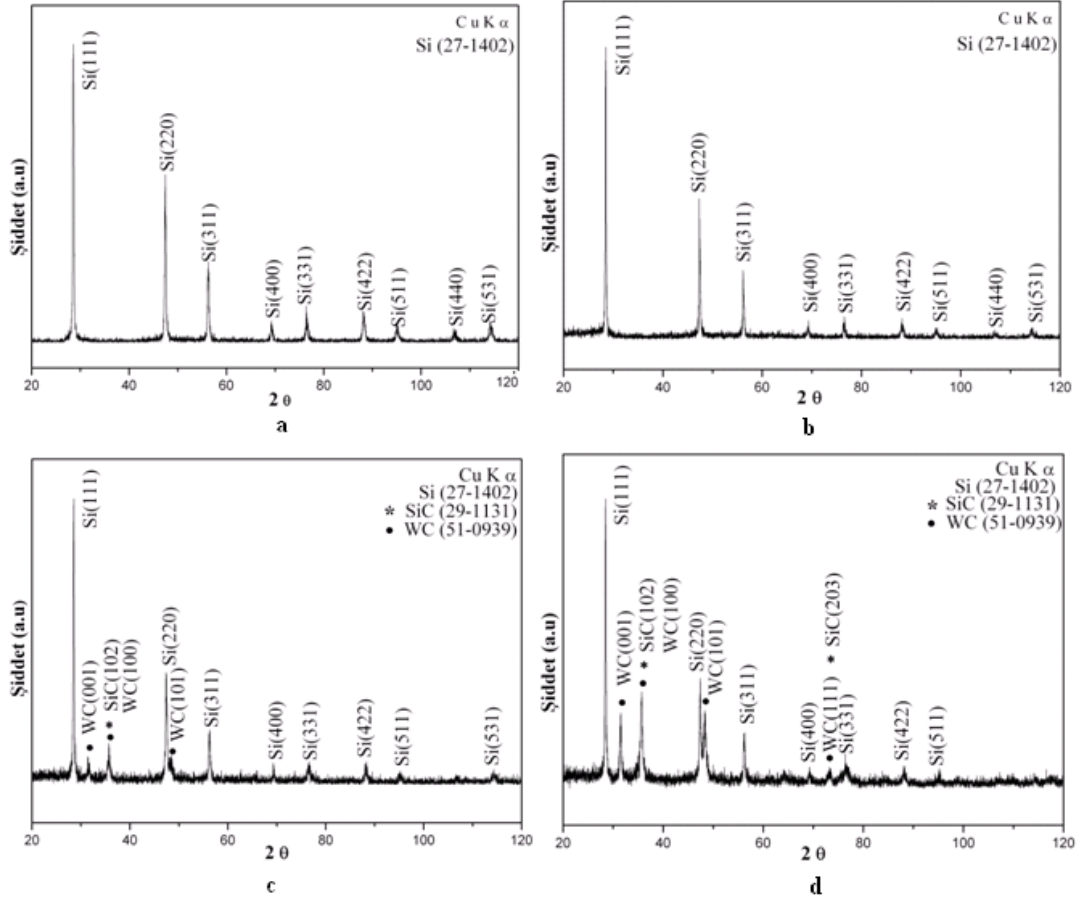


Şekil 7.21 : Farklı karıştırma sürelerine sahip Si/PVA:1/4 oranında hazırlanıp piroliz uygulanmış toz numunelerinin XRD grafikleri; a) Başlangıç Si tozu, b) Başlangıç tozları karışımı, c) 1 sa, d) 4 sa.

Şekil 7.22’de Si:PVC:1/4 olacak şekilde ve farklı öğütme sürelerinde karıştırılan ve piroliz uygulanan toz numunelerinin XRD diyagramı görülmektedir.

Faz analizi sonucuna göre; başlangıç tozları ile karıştırılan ve piroliz uygulanan toz numunesinde hiçbir şekilde SiC oluşumu görülmezken, yüksek enerjili ortamda karıştırılan ve pirolize tabi tutulan toz örneklerinde SiC oluşumu tespit edilmiştir. Aynı zamanda SiC pik şiddetinin Si/PVA:1/4 oranında hazırlanan ve piroliz uygulanan toz numunelerinden daha fazla olduğu görülmektedir. Sistemde artan polimer ilavesi ve öğütme süresine bağlı olarak artan SiC’e ilave olarak karıştırma

kabından ve bilyelerden kaynaklanan WC'ye de rastlanmıştır. WC'nin pik şiddeti de artan polimer ilavesi ve karıştırma süresi ile artmaktadır.



Şekil 7.22 : Farklı karıştırma sürelerine sahip Si/PVC:1/4 oranında hazırlanıp piroliz uygulanmış toz numunelerinin XRD grafikleri; a) Başlangıç Si tozu, b) Başlangıç tozları karışımı, c) 1 sa, d) 4 sa.

Çizelge 7.2’de ise Si/PVA ve Si/PVC ‘nin 700°C’de gerçekleşen piroliz sonrası % ağırlık değişim miktarları verilmektedir.

% Ağırlık değişimi; yapıdan piroliz esnasında yapıdan uzaklaşan polimerden kalan artık miktarındaki değişimi ifade etmektedir.

Yüksek enerjili öğütme süresine ve değişen polimer oranlarına göre piroliz numunelerinin % ağırlık değişiminde farklılıklar gözlemlenmiştir. Bu sonuçlara göre; piroliz işlemi sonrasında toz örneklerinde öğütme süresi arttıkça % ağırlık değişim oranı artmaktadır.

Polimer oranındaki artış ise Si/PVC’nin tüm piroliz sonrası numunelerinde % ağırlık değişim oranını artırırken Si/PVA’nın piroliz sonrası numunelerinde % ağırlık artış oranının istikrarlı bir artış ya da azalma göstermediği görülmektedir.

Çizelge 7.2 : Si/PVA ve Si/PVC ‘nin 700°C’de gerçekleşen piroliz sonrası % ağırlık değişim miktarları.

% Ağırlık Değişim		0 sa öğütme	1 sa öğütme	4 sa öğütme
1/1	Si/PVA	3,02	6,31	7,23
	Si/PVC	5,96	12,38	13,99
1/2	Si/PVA	3,57	5,62	10,15
	Si/PVC	9,98	13,18	16,42
1/4	Si/PVA	2,83	7,84	9,02
	Si/PVC	14,57	16,14	22,46

Çizelge 7.3’de görünür yoğunluk ölçüm sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlara göre; 1 saat yüksek enerjili karıştırma sisteminde öğütülen ve piroliz işlemi uygulanan toz numunelerinin görünür yoğunluk değerleri, başlangıç tozları karışımının piroliz işlemi sonrası yoğunluk değerlerine göre düşüş gösterirken, 4 saat karıştırma sonucunda yoğunluk değerleri yeniden artmaktadır.

Çizelge 7.3 : Si/PVA ve Si/PVC’nin 700°C’de gerçekleşen piroliz sonrası görünür yoğunluk ölçüm sonuçları.

Görünür Yoğunluk (g/cm ³)		0 sa	1 sa	4 sa
1/1	Si/PVA	0,55 g/cm ³	0,39 g/cm ³	0,66 g/cm ³
	Si/PVC	0,73 g/cm ³	0,47 g/cm ³	0,54 g/cm ³
1/2	Si/PVA	0,68 g/cm ³	0,24 g/cm ³	0,55 g/cm ³
	Si/PVC	0,85 g/cm ³	0,50 g/cm ³	0,65 g/cm ³
1/4	Si/PVA	0,67 g/cm ³	0,90 g/cm ³	0,73 g/cm ³
	Si/PVC	0,62 g/cm ³	0,55 g/cm ³	0,60 g/cm ³

Bunlara ilave olarak yapılan yüzey alanı ölçümlerinde; PVC’nin PVA’ya göre yüzey alanını daha çok artırdığı tespit edilmiştir.

Öğütme süresi ve polimer oranının artmasının da yine yüzey alanını artırıcı bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Başlangıç silisyum tozunun yüzey alanının ise 0,165 m²/g olduğu bulunmuştur.

Çizelge 7.4’te bazı toz numunelerinin piroliz sonrası yüzey alanı ölçüm sonuçları verilmiştir.

Çizelge 7.4 : Yüzey Alanı Ölçüm Sonuçları.

Yüzey Alanı(m ² /g)	1/1, 0 sa	1/1, 1 sa	1/2, 1sa	1/4, 4sa
Si/PVA	6,37 m ² /g	19,96 m ² /g	40,56 m ² /g	59,87 m ² /g
Si/PVC	26,96 m ² /g	59,15 m ² /g	90,36 m ² /g	116,23 m ² /g

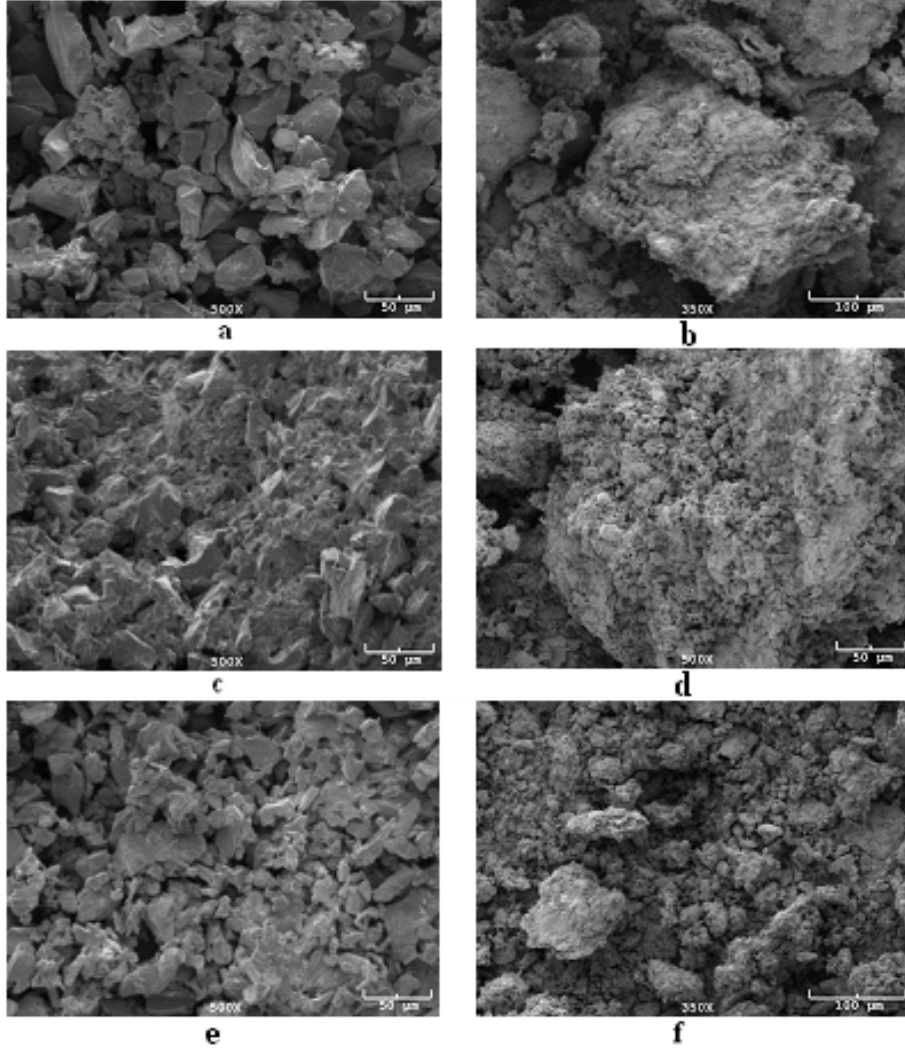
7.3 Farklı pres basınçlarının piroliz işlemi uygulanan toz numunelere etkileri (ROTA-2)

Bu yöntemde; 1/1 oranında başlangıç tozları karışımı ve 1 saat yüksek enerjili öğütme sisteminde karıştırılan Si/Polimer toz örnekleri 50, 100 ve 150 MPa gibi farklı pres basınçlarında preslenip piroliz işlemine tabi tutulmuşlardır.

Buradaki amaç; farklı pres basınçlarıyla, silisyum ve polimer tozları arasındaki mesafeyi azaltarak piroliz sırasında tozlar arasındaki etkileşimin artıp artırmadığının tespitini yapmaktır. Fakat başlangıç tozları ile yapılan karıştırmada Si/PVC tozları ile istenilen presleme gerçekleşmediğinden, 1 saat yüksek enerjili sistemde karıştırılan Si/PVC tozları preslenmiş ve piroliz işlemi uygulanmıştır. Bu nedenle Şekil 7.23’ de farklı basınçlar uygulanan başlangıç tozları ile karıştırılarak piroliz uygulanan ve 1 saat yüksek enerjili ortamda karıştırılarak pirolize tabi tutulan Si/PVA tozlarının SEM görüntüleri verilmiştir. Buna göre; başlangıç tozları ile yapılan karıştırmanın ardından farklı basınçlarda preslenen ve piroliz işlemi uygulanan toz numuneleri (7.23a, 7.23c, 7.23e)’de pres basıncı arttıkça tane boyutu azalmıştır ve aglomera yapılar görülmüştür.

1 saat yüksek enerjili öğütme sisteminde karıştırılan tozlarda ise (7.23b, 7.23d, 7.23f) aynı şekilde pres basıncı arttıkça tane boyutu azalmıştır fakat aglomerasyon oluşmadığı görülmektedir.

Başlangıç tozları ile yapılan karıştırmanın ardından piroliz işlemi uygulanan Si/PVA toz numunelerin partikül boyutları, yüksek enerjili ortamda 1 saat öğütülen ve piroliz uygulanan Si/PVA toz numunelerinden düşüktür.

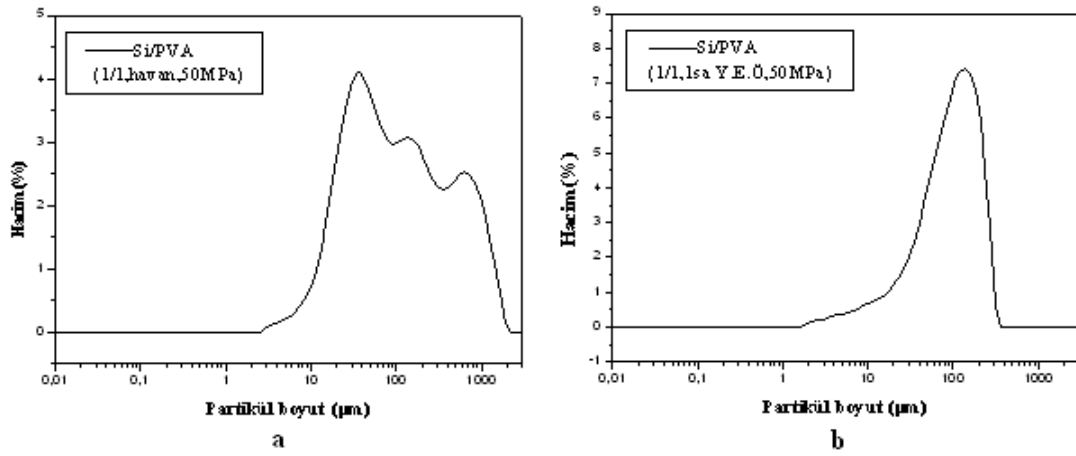


Şekil 7.23 : Başlangıç tozları ile ve 1 saat yüksek enerjili öğütme sisteminde 1/1 oranında hazırlanmış Si/PVA tozlarının farklı basınçlarda preslenmesinin ardından piroliz işlemi sonrası SEM görüntüleri; a) Si/PVA (0 sa, 50 MPa), b) Si/PVA (1sa, 50 MPa), c) Si/PVA (0 sa, 100 MPa), d) Si/PVA (1 sa, 100MPa), e) Si/PVA (0 sa, 150 MPa), f) Si/PVA (1sa, 150 MPa).

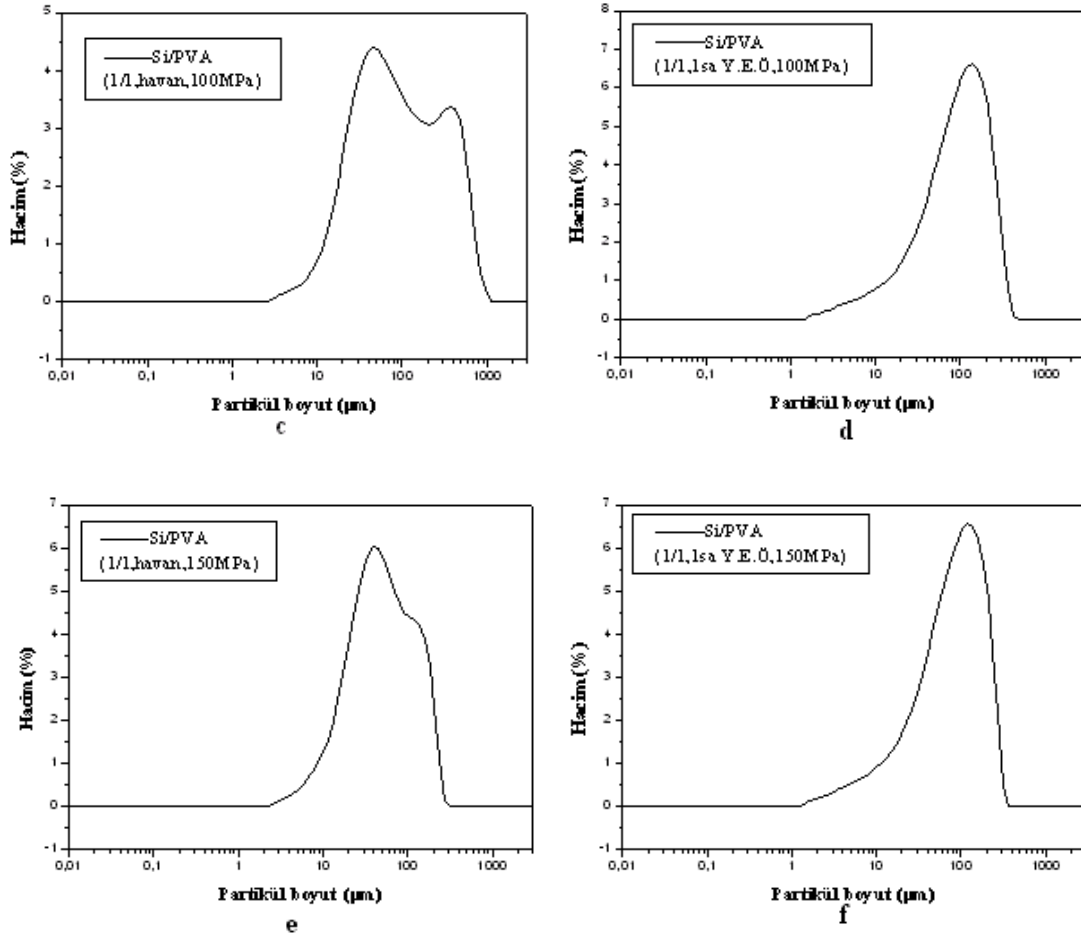
Şekil 7.24’de Si:PVA oranı 1/1 olacak şekilde karıştırılan başlangıç tozları ve 1 saat yüksek enerjili öğütme sisteminde karıştırılan tozlara farklı pres basınçları uygulanan ve ardından piroliz işlemi uygulanan bu tozların partikül boyut dağılımı grafikleri verilmiştir.

Analiz sonucunda pres basıncının artmasına bağlı olarak başlangıç tozları ile karıştırılan ve 1 saat karıştırılan toz örneklerinin piroliz sonrası ölçümlerinde pres basıncı arttıkça partikül boyutlarının düştüğü, 1 saat yüksek enerjili sistemde öğütülen piroliz uygulanmış toz örneklerinde ise partikül boyutunun başlangıç tozları ile hazırlanan ve piroliz işlemi gören toz numunelere göre artmış olduğu görülmüştür.

Çizelge 7.4’de 1/1 oranında ve başlangıç tozları ile 1 saat öğütmeye tabi tutulan ve preslenmelerinin ardından piroliz işlemi uygulanmış Si/PVA toz numunelerinin partikül boyut ölçüm sonuçları verilmiştir. Si/PVA’nın başlangıç tozları ile hazırlanan ve 50MPa pres basıncı uygulanan toz örneğinin piroliz sonrası partikül boyutu 100,3 μ m, 150 MPa basınç uygulanarak piroliz edilen toz örneğinin partikül boyutu 51,1 μ m iken, Si/PVA’nın 1saat öğütülerek hazırlanan toz örneğinin 50MPa basınç uygulanıp piroliz uygulanmış toz örneğinin piroliz sonrası partikül boyutu 104,0 μ m, 150MPa basınç uygulanmış ve pirolize tabi tutulmuş örneğin partikül boyutu 88,0 μ m’dir.



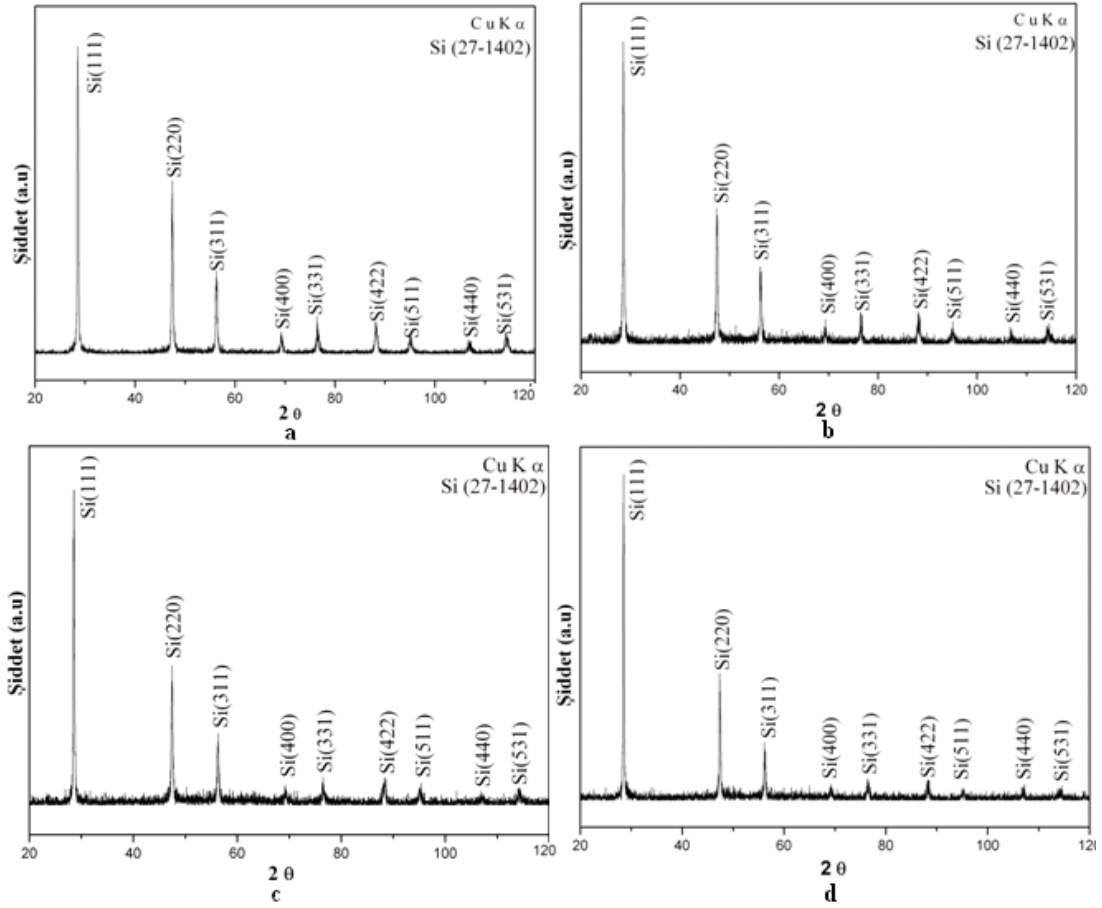
Şekil 7.24 : 1/1 oranında farklı öğütme tipi ve farklı pres basınçlarında piroliz işlemi uygulanan toz numuneleri partikül boyut dağılımı; a) Si/PVA (0 sa,50MPa), b) Si/PVA (1sa,50MPa), c) Si/PVA (0sa,100MPa), d) Si/PVA (1sa,100MPa), e) Si/PVA (0sa,150MPa), f) Si/PVA (1sa, 150MPa).



Şekil 7.24 (devam): 1/1 oranında farklı öğütme tipi ve farklı pres basınçlarında piroliz işlemi uygulanan toz numuneleri partikül boyut dağılımı; a) Si/PVA (0 sa, 50MPa), b) Si/PVA (1sa, 50MPa), c) Si/PVA (0sa, 100MPa), d) Si/PVA (1sa, 100MPa), e) Si/PVA (0sa, 150MPa), f) Si/PVA (1sa, 150MPa).

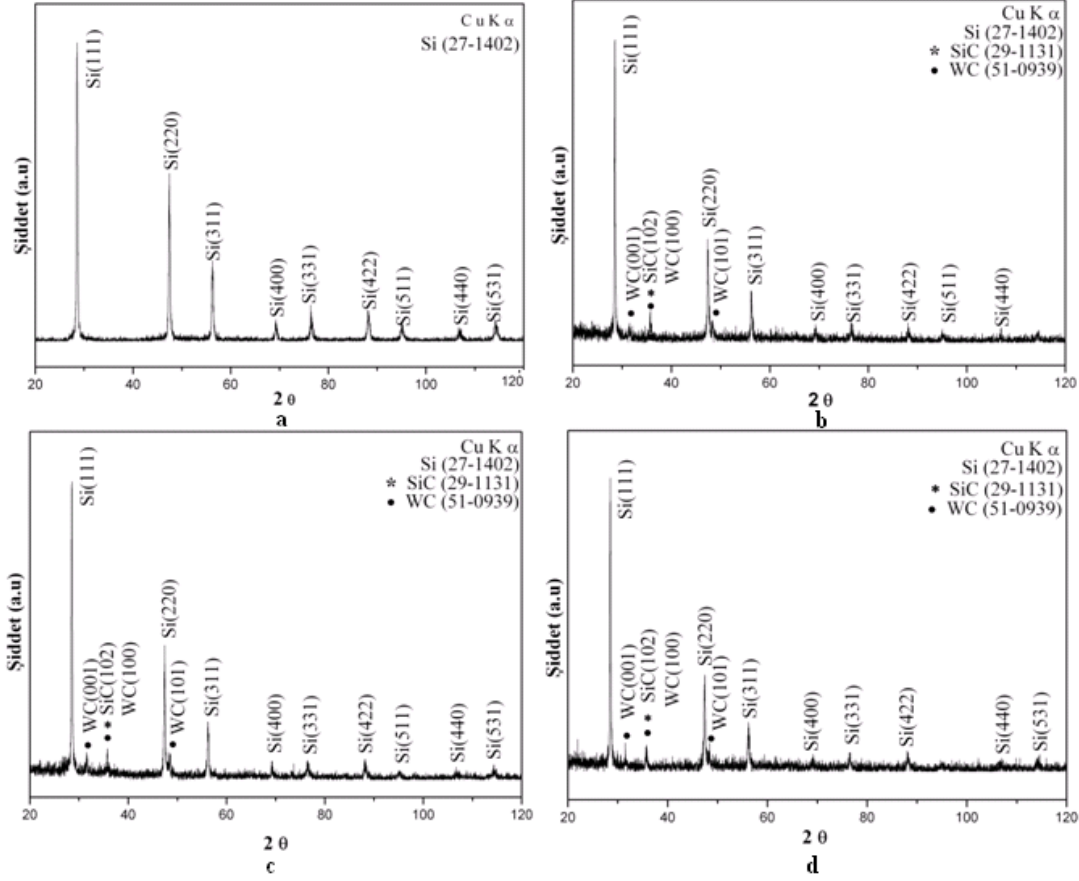
Şekil 7.25'te Si:PVA:1/1 olacak şekilde hazırlanmış başlangıç tozları karışımının farklı basınçlarda preslenmesinin ardından uygulanan piroliz sonrası faz analizi diyagramı görülmektedir.

Buna göre; yüksek enerjili karıştırma sonrasında uygulanacak ilave presleme işleminin SiC oluşumuna etkisi olmadığı, yüksek enerjili öğütme ortamı olmaksızın başlangıç tozları ile hazırlanan toz karışımlarında silisyumun polimer matris içinde dağılmamasından dolayı SiC oluşumu için gerekli tozlar arası etkileşimin gerçekleşmediği tespit edilmiştir.



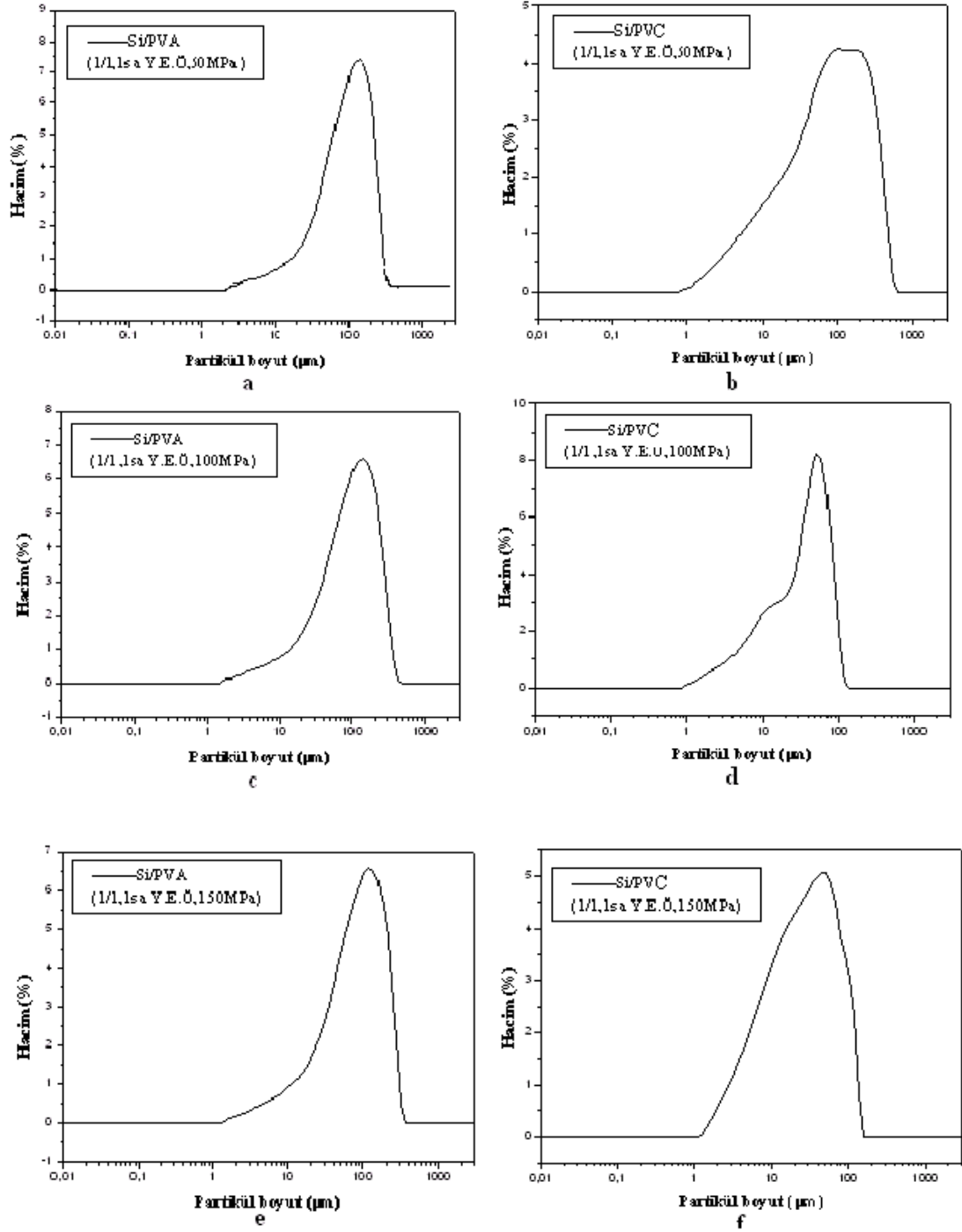
Şekil 7.25 : Si/PVA:1/1 olmak üzere başlangıç tozlarından hazırlanan ve farklı pres basınçları uygulanan tozların piroliz sonrası XRD grafikleri; a) Başlangıç Si tozu, b) 50MPa, c) 100 MPa, d) 150 MPa.

Şekil 7.26’da Si:PVA:1/1 olacak şekilde hazırlanmış ve 1 saat yüksek enerjili öğütme ortamında karıştırılan tozların farklı basınçlarda preslenmesinin ardından uygulanan piroliz sonrası XRD faz analiz diyagramı görülmektedir. Faz analiz sonucuna göre; yüksek enerjili öğütme sisteminin bir etkisi olarak yapıda SiC oluşumuna rastlanırken, kullanılan karıştırma kabı ve bilyelerden sisteme WC’de dahil olmaktadır. Ayrıca ilave presleme işleminin SiC oluşumuna etkisi olmadığı tespit edilmiştir.



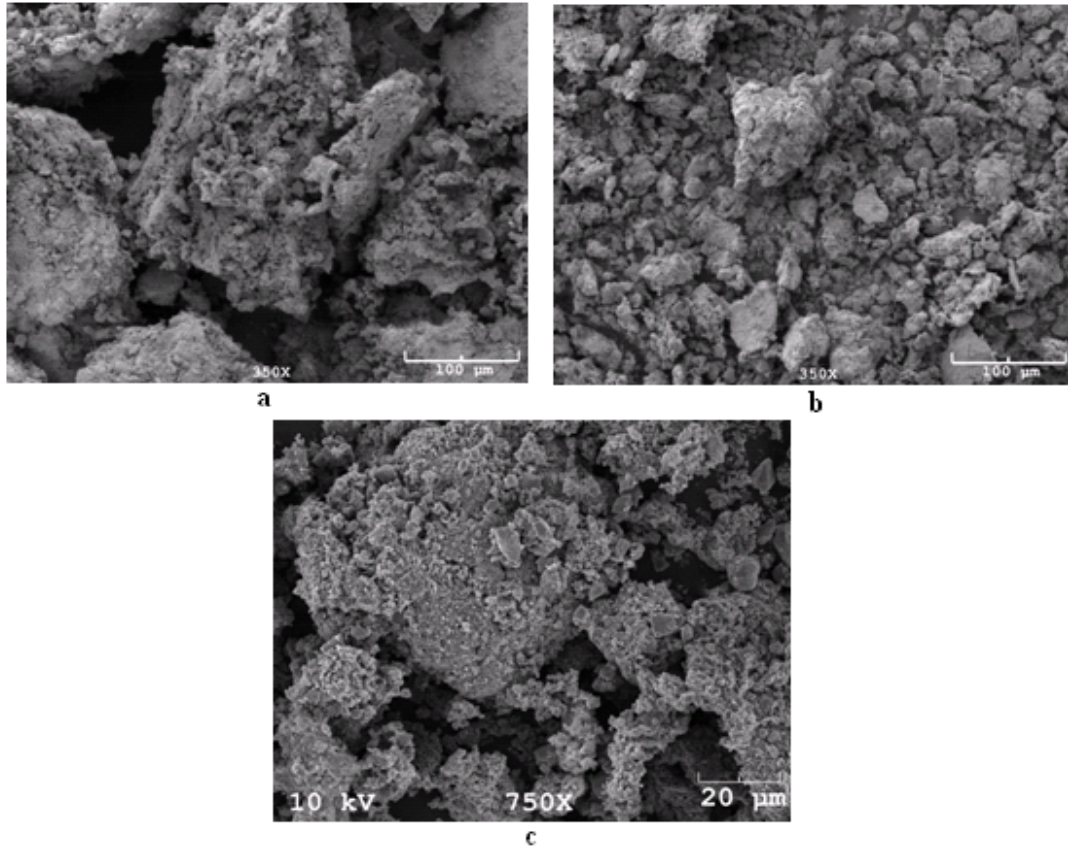
Şekil 7.26 : Si/PVA:1/1 olmak üzere 1 saat yüksek enerjili ortamda karıştırılan ve farklı pres basınçları uygulanan tozların piroliz sonrası XRD grafikleri; a)Başlangıç Si tozu, b) 50MPa, c) 100 MPa, d) 150 MPa.

Şekil 7.27’de 1/1 oranında 1 saat yüksek enerjili ortamda karıştırılan ve farklı basınçlarda preslenen Si/PVA ve Si/PVC toz numunelerinin piroliz işlemi sonrası partikül boyut dağılımı arasındaki karşılaştırma verilmiştir. Bu sonuçlara göre; PVA’lı toz örneklerinin piroliz sonrası partikül boyut değerleri PVC’li toz örneklerinin piroliz sonrası partikül boyut değerlerinden yüksektir. Si/PVA’nın başlangıç tozları ile hazırlanan ve 50 MPa pres basıncı uygulanan toz örneğinin piroliz sonrası partikül boyutu 100,3 µm iken, 150MPa pres basıncı uygulanan toz örneğinin piroliz sonrası partikül boyutu 51,1 µm’dir.



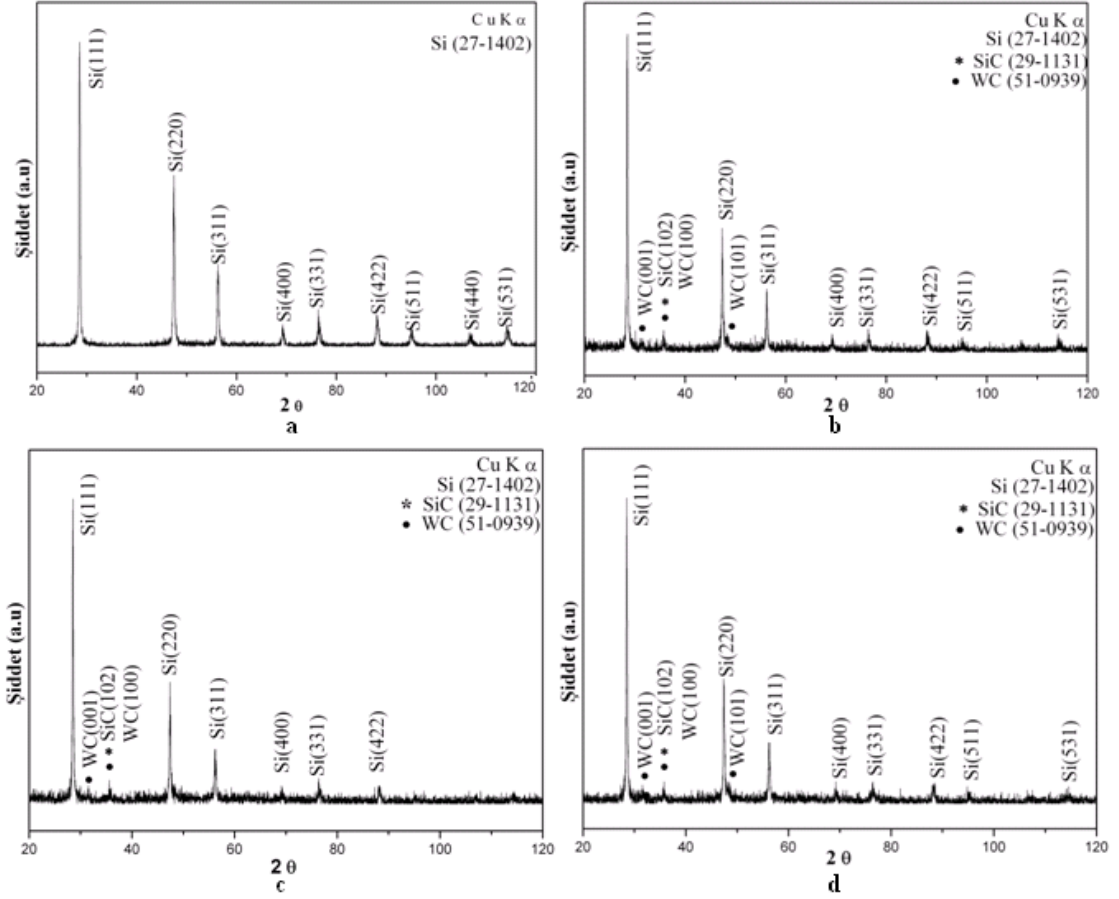
Şekil 7.27 : Si:Polimer:1/1 oranında, 1saat yüksek enerjili öğütme sisteminde karıştırılan ve farklı pres basınçlarında piroliz işlemi uygulanan Si/PVA ve Si/PVC toz numunelerin partikül boyut dağılımı; a) Si/PVA (1 sa,50MPa), b) Si/PVC (1sa,50MPa), c) Si/PVA (1sa,100MPa), d) Si/PVC (1sa,100MPa), e) Si/PVA (1sa,150MPa), f) Si/PVC (1sa, 150MPa).

Şekil 7.28’de Si:PVC:1/1 oranında ve 1 saat yüksek enerjili ortamda oranında karıştırılan ve 50, 100, 150 MPa pres basınçlarında preslenen toz numunelerinin piroliz sonrası SEM görüntüleri verilmiştir. Bu sonuçlara göre; farklı basınçlarda preslenen toz numunelerinin piroliz sonrasında preslenen ve piroliz işlemi gören diğer toz numunelerine göre (7.23b, 7.23d, 7.23f) partikül boyutlarında azalma meydana geldiği ve aglomerasyon oluşmadığı görülmektedir.



Şekil 7.28 : Si:PVC:1/1 oranında ve 1 saat yüksek enerjili ortamda oranında karıştırılan tozların piroliz sonrası SEM görüntüleri; a) 50MPa, b) 100 MPa, c) 150 MPa.

Şekil 7.29’da Şekil 7.26’da Si:PVC:1/1 olacak şekilde hazırlanmış ve 1 saat yüksek enerjili öğütme ortamında karıştırılan silisyum ve PVC tozlarının farklı basınçlarda preslenmesinin ardından uygulanan piroliz sonrası faz analizi diyagramı görülmektedir. Buna göre; yüksek enerjili öğütmenin bir etkisi olarak yapıda SiC oluşumu gözlemlenirken, Si/PVA’lı toz örneğine nazaran (Şekil 7.26) SiC pik şiddetinin azaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca sistemde karıştırma kabından ve bilyelerden kaynaklanan WC’de mevcuttur.



Şekil 7.29 : Si/PVC:1/1 olmak üzere 1 saat yüksek enerjili ortamda karıştırılan ve farklı pres basınçları uygulanan tozların piroliz sonrası XRD grafikleri; a) Başlangıç Si tozu, b) 50MPa, c) 100 MPa, d) 150 MPa.

Çizelge 7.5’de Si:Polimer:1/1 oranında olmak üzere başlangıç tozları ve 1 saat yüksek enerjili öğütme ortamında karıştırılan tozların farklı pres basınçlarında hazırlanmış toz örneklerinin piroliz işlemi sonrası partikül boyut ölçüm sonuçları verilmektedir. Bu sonuçlara göre; Si/polimer tozlarının piroliz sonrası partikül boyut ölçümünde pres basıncı arttıkça, partikül boyutunun azaldığı tespit edilmiştir. Aynı zamanda başlangıç Si/PVA toz karışımının piroliz sonrası boyutu, 1 saat yüksek enerjili ortamda karıştırılan Si/PVA toz karışımının piroliz sonrası partikül boyutundan yüksektir.

Çizelge 7.5 : Si:Polimer:1/1 oranında, başlangıç tozları ile ve 1 saat yüksek enerjili öğütme ortamında karıştırma ardından farklı ve pres basınçlarında hazırlanmış toz örneklerinin piroliz işlemi sonrası partikül boyut ölçüm sonuçları.

Partikül boyut (μm)	0 MPa	50 MPa	100 MPa	150 MPa
Si/PVA (0 sa)	164,5 μm	269,3 μm	174,4 μm	71,4 μm
Si/PVA (1sa)	109,8 μm	116,7 μm	119,0 μm	103,6 μm
Si/PVC (0 sa)	122,6 μm	* ¹	*	*
Si/PVC (1sa)	127,5 μm	122,7 μm	40,9 μm	38,8 μm

Çizelge 7.6’ da ise Si/Polimer: 1/1 oranında başlangıç tozları ve 1 saat yüksek enerjili ortamda öğütülen tozların ve farklı basınçlarda preslenmesinin ardından 700° C’de gerçekleşen piroliz sonrası % ağırlık değişim miktarları verilmektedir. Yüksek enerjili öğütme süresine ve farklı pres basınçları uygulanmasına bağlı olarak piroliz işlemi uygulanan numunelerin% ağırlık değişimlerinde farklılıklar gözlemlenmiştir. Bu sonuçlara göre; havanda öğütülen, preslenen ve piroliz uygulanan toz numunelerinde pres basıncı arttıkça % ağırlık artışı oranı artmaktadır. Bununla birlikte 1 saat yüksek enerjili öğütme sisteminde öğütülen, preslenen ve piroliz işlemi uygulanan toz numunelerinde havanda öğütülenlere göre % ağırlık artışı oranı artarken, pres basıncı arttıkça % ağırlık artışı oranı düşmektedir

¹ (* Preslenemeyen ve dağılan bu nedenle pirolizi gerçekleştirilemeyen toz numuneleri ifade etmektedir.)

Çizelge 7.6 : Si/Polimer:1/1 oranında başlangıç tozları ve 1saat yüksek enerjili sistemde karıştırılan ve farklı basınçlarda preslenen tozların 700°C’de gerçekleşen piroliz sonrası % ağırlık artışı miktarları.

% Ağırlık artışı	0 MPa	50 MPa	100 MPa	150 MPa
Si/PVA (0sa)	3,0	-	1,09	5,16
Si/PVA (1sa)	6,3	22,06	21,21	19,06
Si/PVC (0sa)	5,9	* ²	*	*
Si/PVC (1sa)	12,3	17,7	15,6	11,0

Çizelge 7.7’de Si/Polimer:1/1 oranında hazırlanan başlangıç toz karışımı örneği ve 1saat yüksek enerjili öğütme sisteminde karıştırılan toz örneklerinin farklı basınçlarda preslenmesinin ardından 700°C’de gerçekleştirilen piroliz sonrası toz numunelerinin görünür yoğunluk değişimleri verilmiştir. Görünür yoğunluk değerleri 1 saat yüksek enerjili ortamda öğütülüp piroliz uygulanan tozlarda başlangıç toz karışımı örneklerine göre daha yüksek olup, 100 MPa pres basıncına tabi tutulan numunelerde artan yoğunluk 150 MPa basınç uygulandığında düşüş göstermektedir.

² (* Preslenemeyen ve dağılan bu nedenle pirolizi gerçekleştirilemeyen toz numuneleri, - ise % ağırlık artışı sonucunun negatif olduğunu ifade etmektedir.)

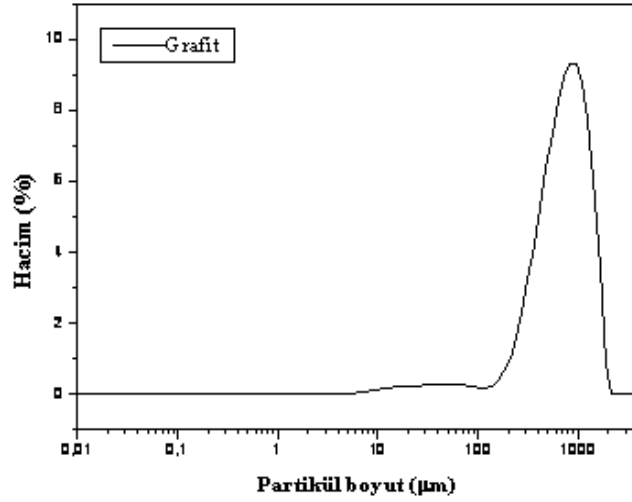
Çizelge 7.7 : Si/Polimer:1/1 oranında başlangıç tozları ve 1saat yüksek enerjili ortamda öğütülen tozların farklı basınçlarda preslenmesinin ardından 700°C’ de gerçekleşen piroliz sonrası görünür yoğunluk değişimleri.

Görünür yoğunluk (g/cm ³)	0 MPa	50 MPa	100 MPa	150 MPa
Si/PVA (0 sa)	0,55 g/cm ³	0,35 g/cm ³	0,38 g/cm ³	0,39 g/cm ³
Si/PVA (1sa)	0,39 g/cm ³	0,52 g/cm ³	0,61 g/cm ³	0,57 g/cm ³
Si/PVC (0 sa)	0,73 g/cm ³	* ³	*	*
Si/PVC (1 sa)	0,47 g/cm ³	0,59 g/cm ³	0,61 g/cm ³	0,57 g/cm ³

7.4 Karbon Kaynağı Olarak Polimer Yerine Grafit Kullanılmasının Isıl İşlem Sonrası Etkileri (ROTA-3)

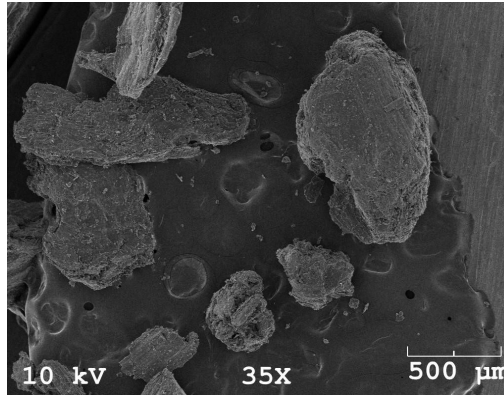
Bu yöntemde; karbon kaynağı olarak grafit kullanılmıştır ve Si:Grafit:1/1 ve 1/4 oranlarında, farklı sürelerde karıştırılmasının ardından 700°C’de gerçekleştirilen ısıtma işlem sonrasında silisyum ve grafit tozları arasındaki etkileşim incelenmiş ve polimerin ısıtma işlem sırasında açığa çıkan parçalanma ürünleri ile direk karbon kaynağı olarak kullanılan grafitin ısıtma işlem sırasında yapıda oluşturduğu etkiler kıyaslanmıştır. Şekil 7.30’de grafitin partikül boyut dağılımı, Şekil 7.31’de ise başlangıç grafit tozunun SEM görüntüsü verilmiştir.

³ (* Preslenemeyen ve dağılan bu nedenle pirolizi gerçekleştirilemeyen toz numuneleri ifade etmektedir.)³



Şekil 7.30: Grafitin partikül boyut dağılım grafiği.

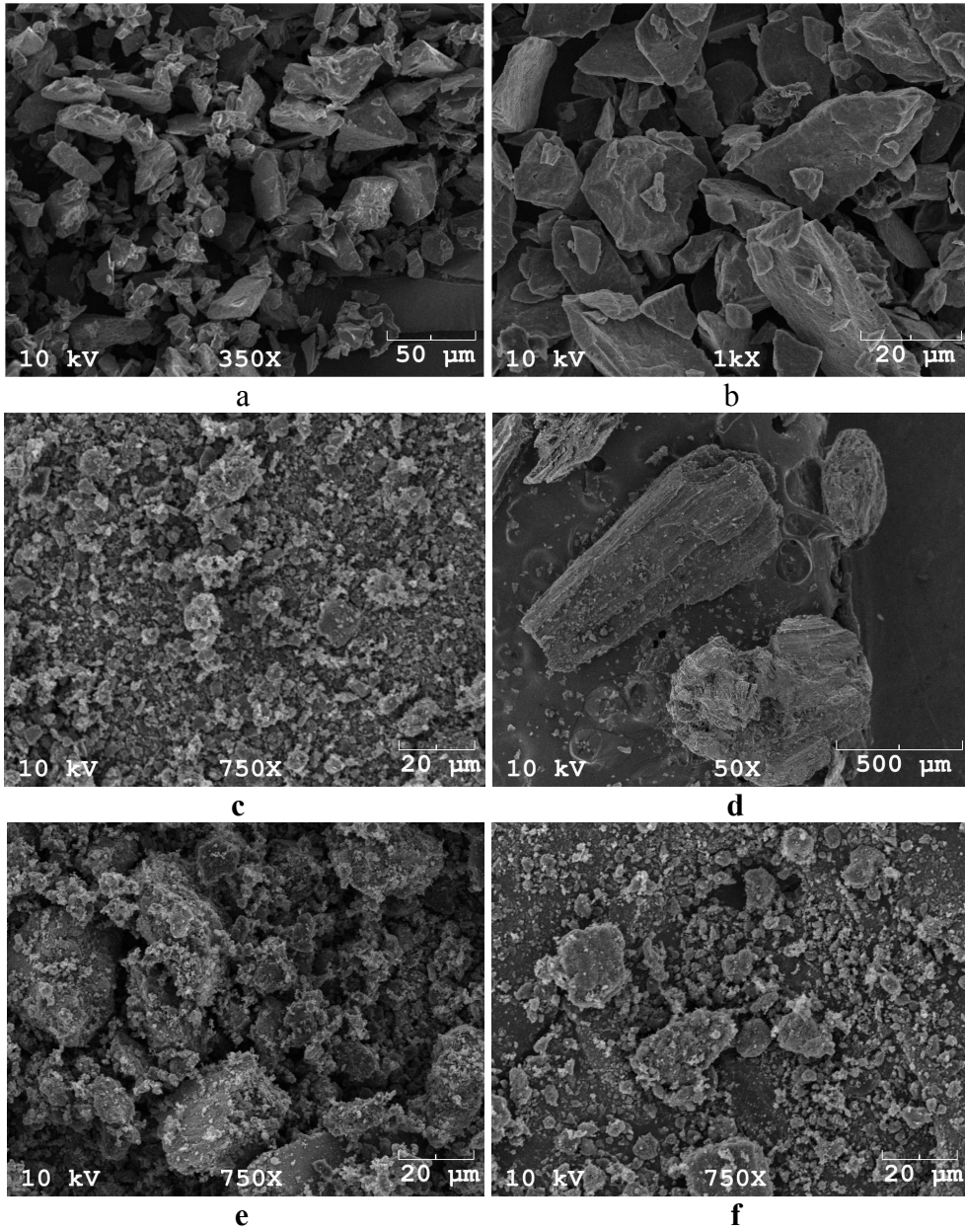
Partikül boyut dağılımı sonuçlarına göre; başlangıç grafit tozlarının ortalama partikül boyutu 829,9 µm, D₅₀ değeri 778,5 µm'dir.



Şekil 7.31 : Başlangıç grafit tozunun SEM görüntüsü.

Şekil 7.32'de Si/Grafit:1/1 ve 1/4 oranlarında farklı karıştırma sürelerinde hazırlanan ve ısıtma işlemi uygulanan toz numunelerinin SEM görüntüleri verilmiştir.

Buna göre; 1/1 oranında karıştırılan ve ısıtma işlemi uygulanan toz numunelerinin partikül boyutlarında karıştırma süresi arttıkça azalma meydana geldiği görülmektedir. Fakat grafit miktarı artırılan ve ısıtma işlemi uygulanan numunelerde ise 1 saat karıştırma ile artan partikül boyutu 4 saat karıştırma ile oldukça azalmıştır.



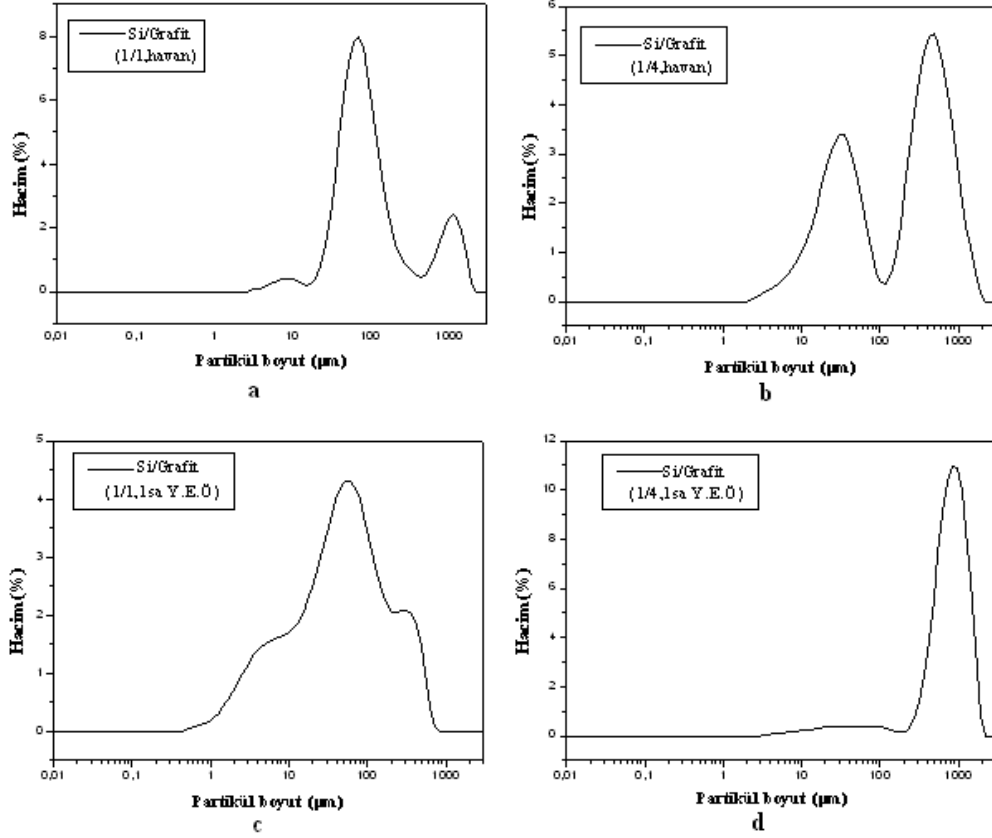
Şekil 7.32 : Farklı grafit oranlarına ve öğütme sürelerine sahip ısıtılmış toz numunelerinin SEM görüntüleri; a) Si/Grafit(1/1,0sa), b) Si/PVA (1/4,0sa), c) Si/Grafit (1/1,1sa), d)Si/Grafit(1/4,1sa), e) Si/Grafit (1/1, 4 sa), f) Si/Grafit (1/4, 4 sa).

Şekil 7.33’de Si:Grafit oranı 1/1 ve 1/4 olacak şekilde başlangıç tozları ve yüksek enerjili öğütme sisteminde 1 ve 4 saat karıştırılan tozların ısıtılmış işlem sonrasında partikül partikül boyut dağılımı grafikleri verilmiştir. Bu sonuçlarda 1/1 oranında hazırlanıp ısıtılmış işlem uygulanan toz örneklerinde partikül boyutu öğütme süresi arttıkça artarken, 1/4 oranında hazırlanan ve ısıtılmış işleme tabi olan toz örneklerinde 1 saat yüksek enerjili öğütme sonucunda atan partikül boyutu, 4 saat karıştırma sonunda yeniden azalmaktadır.

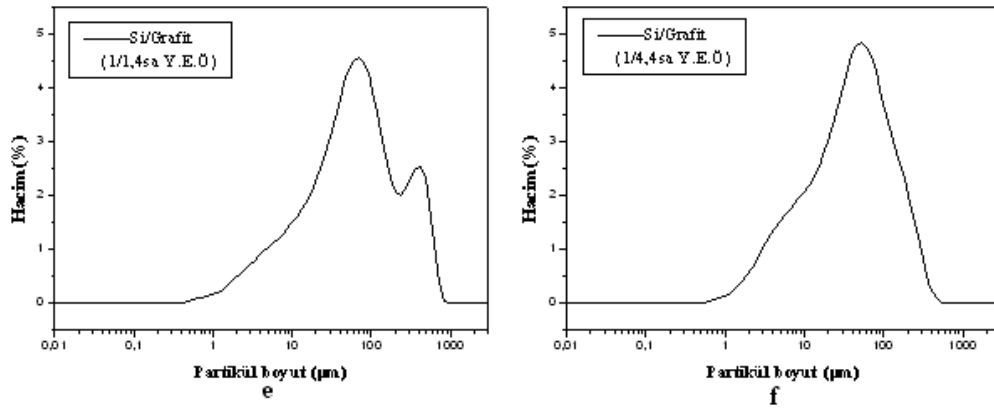
Buna göre; 1/1 ve 1/4 oranında hazırlanan örneklerde ısıt işlemler sonrası partikül boyut ölçüm değerleri Çizelge 7.8’de verilmiştir.

Çizelge 7.8 : Isıt işlemler sonrası Si/Grafit toz örnekleri partikül boyut ölçüm sonuçları.

Partikül boyut (μm)	0 sa öğütme	1sa öğütme	4 sa öğütme
Si/Grafit (1/1)	34,8 μm	50,7 μm	64,7 μm
Si/Grafit (1/4)	280,3 μm	841,4 μm	43,3 μm



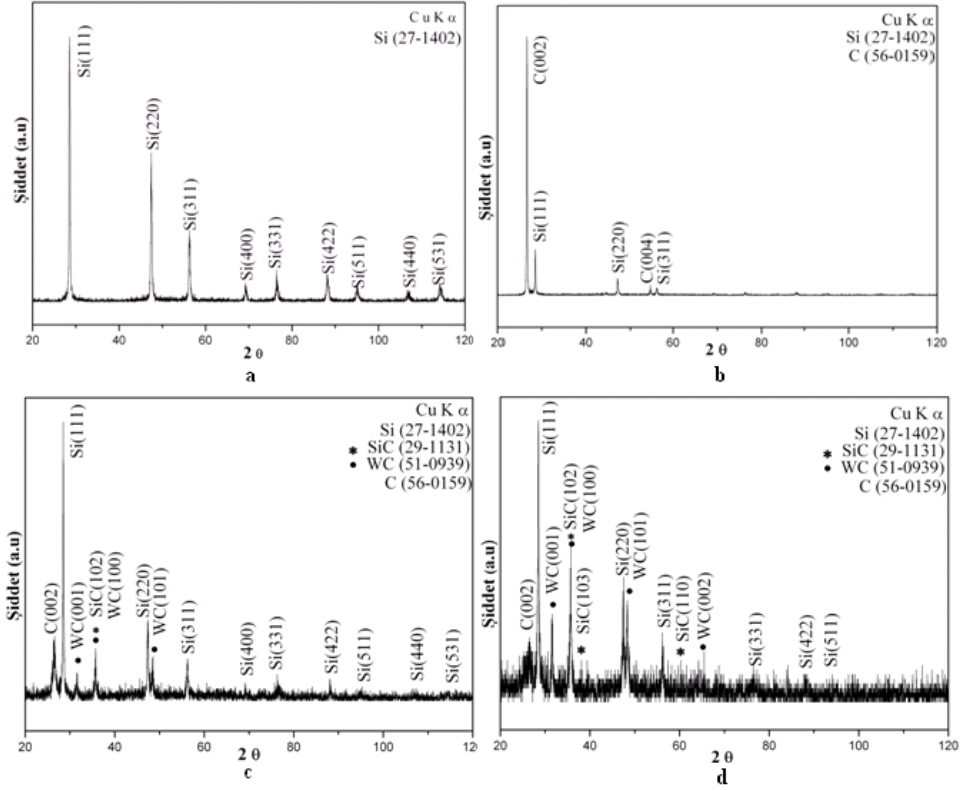
Şekil 7.33 : Farklı grafit oranlarına ve öğütme sürelerine sahip ısıt işlemler uygulanmış toz numunelerinin partikül boyut dağılımı; a) Si/Grafit (1/1,0sa), b) Si/PVA (1/4,0sa), c) Si/Grafit (1/1,1sa), d) Si/Grafit (1/4,1sa), e) Si/Grafit (1/1, 4 sa), f)Si/Grafit (1/4, 4 sa).



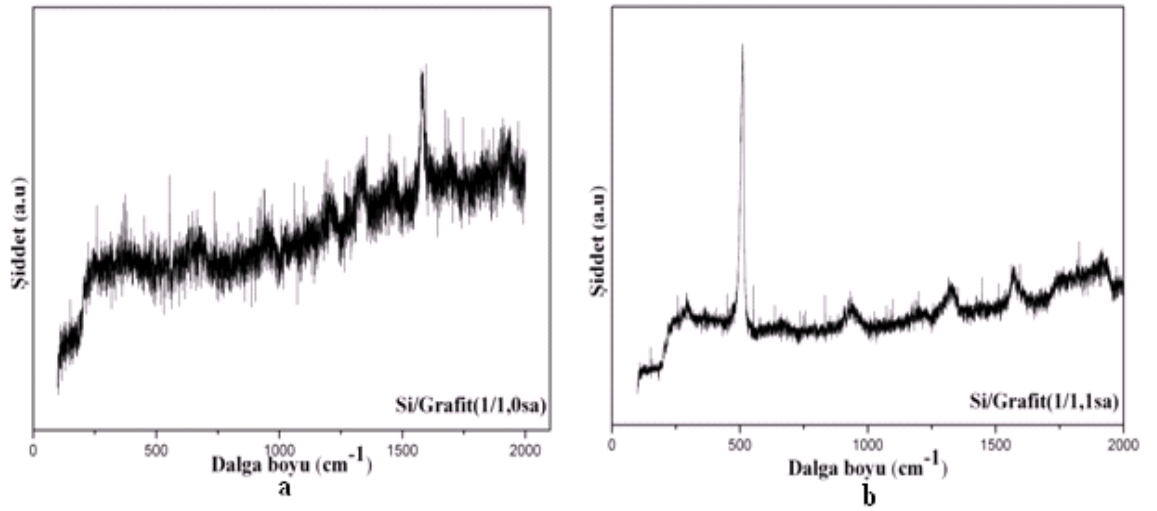
Şekil 7.33 (devam) : Farklı grafit oranlarına ve öğütme sürelerine sahip ısıtılmış toz numunelerinin partikül boyut dağılımı; a) Si/Grafit (1/1,0sa), b) Si/PVA (1/4,0sa), c) Si/Grafit (1/1,1sa), d) Si/Grafit (1/4,1sa), e) Si/Grafit (1/1, 4 sa), f) Si/Grafit(1/4, 4 sa).

Şekil 7.34’de Si/Grafit:1/1 oranında ve farklı karıştırma sürelerinde hazırlanan toz örneklerinin XRD diyagramı verilmiştir. Faz analizine göre; başlangıç silisyum ve grafit tozları ile hazırlanan toz karışımının ısıtılmış işlem sonrasında yapıda SiC oluşumuna rastlanmazken, 1 ve 4 saat yüksek enerjili ortamda yapılan karıştırma sonrasında SiC oluşumu tespit edilmiştir.

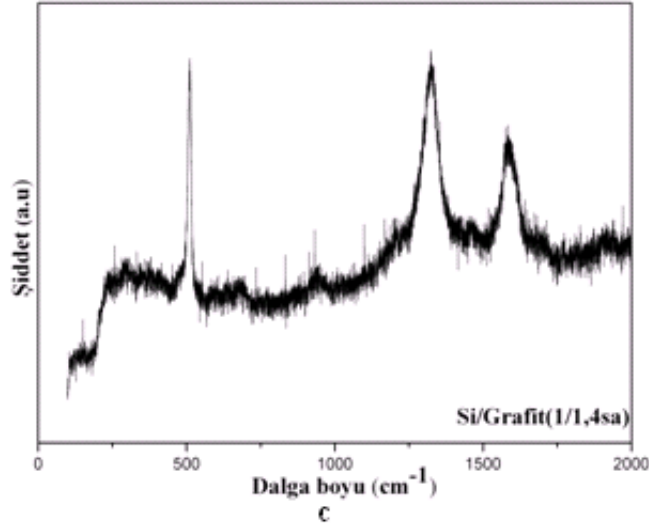
Öğütme kabından ve bilyelerden kaynaklanan WC’nin de bu sistemde mevcut olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, C pikinin öğütme süresi arttıkça oldukça azaldığı ve SiC pikinin arttığı tespit edilmiştir. Buna neden olarak, Tang ve arkadaşlarının 2008 yılında yaptığı çalışma örnek alınarak, öğütme sırasındaki bozulmalar, klivaj gibi sebeplerden dolayı yapıda amorf karbon oluşana kadar meydana gelen kırılmaların karbon pikini yok ettiği tespit edilmiştir. [20]. Bu nedenle XRD ile amorf karbon teşhis edilemeyeceği için yapılan Raman çalışması Şekil 7.35’de verilmiştir. Buna göre; yapıda yaklaşık 1300 ve 1600 cm^{-1} ’de bulunan iki karakteristik pik amorf karbonun varlığını ispatlamaktadır. Yine aynı çalışmada karbonun silisyumdan daha küçük atom numarasına sahip olması nedeniyle ve karbon elementinin X-Ray difraksiyon şiddetinin silisyumdan düşük olması sebebiyle öğütme süresi arttıkça karbon pikinin şiddetinin düştüğü tespit edilmiştir. Ayrıca karbon atomunun yarıçapının silisyum atomunun yarıçapından düşük olması nedeniyle, karbon atomlarının silisyum latisi içine yerleşerek katı eriyik oluşturmalarını ve bu nedenle karbon pikinin şiddetinin azaldığı düşünülmektedir.



Şekil 7.34 : Si/Grafit:1/1 oranında ve farklı karıştırma sürelerinde hazırlanan toz örneklerinin XRD diyagramları; a) Başlangıç Si tozu, b) 0 sa, c) 1 sa, d) 4 sa.



Şekil 7.35 : Si/Grafit:1/1 oranında ve farklı karıştırma sürelerinde hazırlanan toz örneklerinin Raman diyagramı; a) 0 sa, b) 1 sa c) 4 sa.

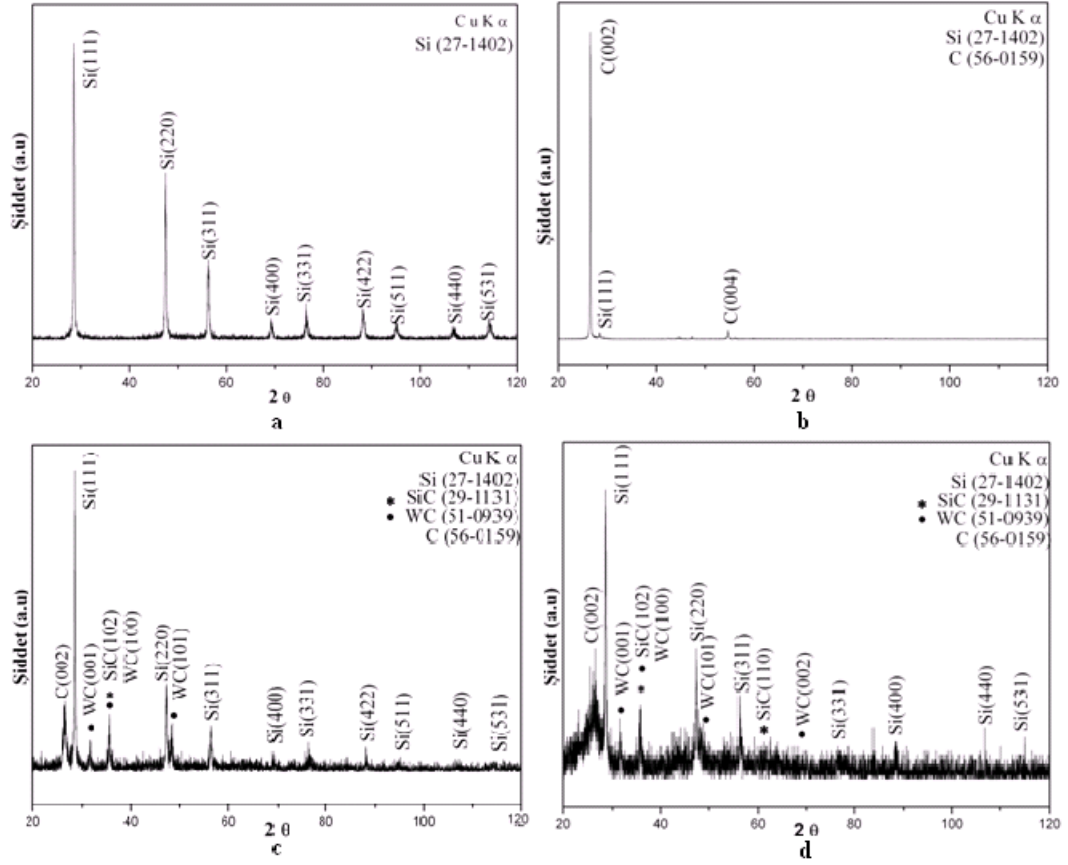


Şekil 7.35 (devam) : Si/Grafit:1/1 oranında ve farklı karıştırma sürelerinde hazırlanan toz örneklerinin Raman diyagramı; a) 0 sa, b) 1 sa c) 4 sa.

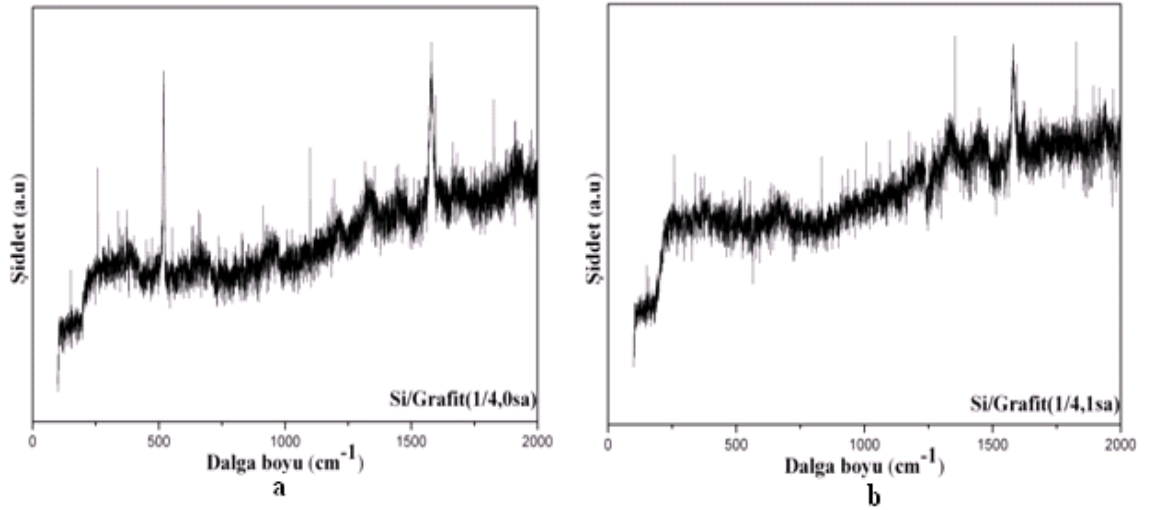
Şekil 7.36’de Si/Grafit:1/4 oranında ve farklı karıştırma sürelerinde hazırlanan toz örneklerinin XRD diyagramı verilmiştir. Bu sonuçlara göre; başlangıç tozlarının karışımı ile hazırlanan ve ısıtma işlemi uygulanan toz numunelerinde ve yüksek enerjili sistemde 1 ve 4 saat karıştırma ardından ısıtma işlemi tabi tutulan toz örneklerinde SiC oluşumuna rastlanmamıştır. XRD ile amorf karbon teşhis edilemeyeceği için yapılan Raman çalışması ise Şekil 7.37’de verilmiştir. Buna göre; yapıda yaklaşık 1300 ve 1600 cm^{-1} ’de bulunan iki ana pik yapıda amorf karbon olduğunu göstermektedir.

Tang ve arkadaşları; yaptıkları çalışmada karbon pikinin 5 saat öğütmeden itibaren yok olmasının nedeni olarak; öğütme sırasında kristal yapıdaki bozulmalar, klivaj gibi nedenlerden dolayı amorf karbon oluşana kadar hekzagonal yapıda oluşan kırılmaların karbon pikini yok ettiğini tespit etmişlerdir. Ayrıca karbonun, silisyumdan daha küçük atom numarasına sahip olması nedeniyle, karbon elementinin X-ray difraksiyon şiddetinin silisyumdan düşük olması nedeniyle öğütme süresi arttıkça karbon pikinin kaybolduğunu ifade etmişlerdir. [20].

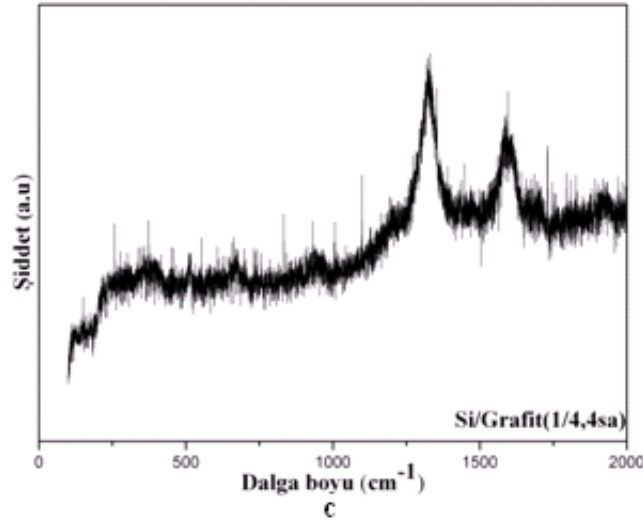
Karbon atomunun yarıçapının (0.0914 nm), silisyum atomunun yarıçapından (0.1172 nm) küçük olması nedeniyle, karbon atomlarının silisyum latisi içine yerleşerek katı eriyik oluşturmalarını ise karbon pikinin 5 saat öğütme itibarıyla yok olmasına neden olarak göstermektedirler [20].



Şekil 7.36 : Si/Grafit:1/4 oranında ve farklı karıştırma sürelerinde hazırlanan toz örneklerinin XRD diyagramları; a) Başlangıç Si tozu, b) 0 sa, c) 1 sa, d)4 sa.



Şekil 7.37 : Si/Grafit:1/4 oranında ve farklı karıştırma sürelerinde hazırlanan toz örneklerinin Raman diyagramı; a) 0 sa, b) 1 sa, c) 4 sa.



Şekil 7.37 (devam) : Si/Grafit:1/4 oranında ve farklı karıştırma sürelerinde hazırlanan toz örneklerinin Raman diyagramı; a) 0 sa, b) 1 sa, c) 4 sa.

Çizelge 7.9’da Si/Grafit’in 1/1 ve 1/4 grafit oranlarında, farklı karıştırma sürelerinde hazırlanıp, 700°C’de gerçekleşen ısıtma işlemi sonrası % ağırlık değişim miktarları verilmiştir. Buna göre; Si/Grafit: 1/1 ve 1/4 oranında hazırlanmış ve farklı öğütme sürelerinin ardından ısıtma işlemi uygulanmış toz numunelerinde öğütme süresi arttıkça % ağırlık değişim oranı düşerken, grafit oranının artması ile birlikte % ağırlık değişim oranı artmıştır.

Çizelge 7.9: Si/Grafit’in farklı grafit oranlarında ve karıştırma sürelerinde hazırlanıp 700°C’de gerçekleşen ısıtma işlemi sonrası % ağırlık değişim miktarları.

% Ağırlık Değişim	0 sa öğütme	1 sa öğütme	4 sa öğütme
Si/Grafit (1/1)	49,98	49,50	47,98
Si/Grafit (1/4)	80,01	79,80	75,09

Çizelge 7.10’da Si/Grafit’in 1/1 ve 1/4 oranlarında, farklı sürelerde karıştırılmasının ardından 700°C’de gerçekleşen ısıtma işlemi sonrası görünür yoğunluk değişim sonuçları verilmiştir.

Çizelge 7.10 : Si/Grafit'in farklı grafit oranlarında ve karıştırma sürelerinde hazırlanıp 700° C'de gerçekleşen ısıtma işlem sonrası görünür yoğunluk değişim sonuçları.

Görünür yoğunluk (g/cm ³)	0 sa	1sa	4 sa
Si/Grafit (1/1)	0,92 g/cm ³	0,50 g/cm ³	0,66 g/cm ³
Si/Grafit (1/4)	0,77 g/cm ³	0,80 g/cm ³	0,33 g/cm ³

8. SONUÇLAR

Deneysel çalışma kapsamında elde edilen bulgular aşağıda özetlenmiştir:

1. Farklı polimer oranı ve karıştırma sürelerinde hazırlanmış tozların (ROTA-1), piroliz işlemi sonrası XRD faz analiz sonucuna göre; yüksek enerjili sistemde 1 ve 4 saat karıştırılan Si/Polimer toz karışımlarında piroliz sonrası SiC oluşumu görülürken, piroliz sonrası işlem görmemiş başlangıç toz karışımlarında SiC oluşmamaktadır. Yüksek enerjili öğütme koşullarında karıştırılma sırasında silisyum tozunun mekanik olarak ufalanarak yüzey alanının artması ve eşzamanlı olarak polimer matris içine homojen olarak dağıtılmasının bu duruma neden olduğu ve bu suretle piroliz sırasında açığa çıkan parçalanma ürünleri ile silisyum tozu arasındaki reaksiyon arayüzeyi ve etkileşim süresinin arttığı düşünülmektedir.
2. Si/Polimer tozlarının yüksek enerjili sistemde karıştırma süresi artırılarak hazırlanan toz örneklerinin XRD sonucunda; piroliz sonrası SiC pik şiddetinin arttığı tespit edilmiştir.
3. Si/polimer tozlarının pirolizinde polimer oranının artmasının da SiC oluşumunu artırdığı tespit edilmiştir.
4. Sisteme karıştırma kabından ve öğütme amacıyla kullanılan bilyelerden kaynaklanan WC kontaminasyonu olduğu ve bu durumun artan karıştırma süresiyle arttığı XRD faz analizi sonuçlarından tespit edilmiştir.
5. Si/Polimer tozlarının karıştırma süresi arttıkça piroliz esnasında bozunarak yapıdan uzaklaşan polimerden arta kalan kalıntı miktarında artış meydana gelmektedir. Polimer oranındaki artış ise Si/PVC'nin tüm piroliz sonrası toz örneklerinde kalıntı miktarını artırırken, Si/PVA'nın piroliz sonrası örneklerinde anlamlı bir artış tespit edilememiştir.
6. Piroliz sonrası yapıda bulunan amorf karbonun tespitinin XRD ile yapılması mümkün olmadığı için yapılan Raman çalışmasında; Si/Polimer:1/4 oranında 4 saat yüksek enerjili sistemde karıştırılan ve piroliz uygulanan toz numunelerinde yaklaşık

1300-1600 cm^{-1} değerleri arasında meydana gelen iki ana pikin amorf karbona ait olduğu doğrulanmıştır.

7. Piroliz sonrası SEM görüntüleri incelenen Si/Polimer toz numunelerinin başlangıç toz karışımları ile hazırlanan örneklerinin homojen bir yapıya sahip olmadığı, yüksek enerjili sistemde karıştırılıp piroliz uygulanan toz numunelerinde ise silisyumun polimer yapı içinde gömüldüğü, yapının homojen hale geldiği tespit edilmiştir.

8. Farklı sürelerde ve polimer oranlarında karıştırılan ve piroliz işlemi uygulanan numunelerin partikül boyut ölçüm sonuçlarında, 1/2 oranında hazırlanan toz örnekleri hariç diğer toz numunelerinde karıştırma süresi arttıkça partikül boyutunda azalma gözlenmiştir.

9. Yapılan görünür yoğunluk lmlerinde; 1 saat karıştırılan ve piroliz uygulanan Si/Polimer rneklerinin görünür yoğunluğu piroliz uygulanan başlangıç toz karışımlarına göre düşerken, 4 saat karıştırma sonucunda piroliz uygulanan örneklerde yeniden artmaktadır.

10. Piroliz sonrası elde edilen kompozit tozların yüzey alanı lmlerinde polimer olarak PVA yerine PVC kullanılması durumunda kompozit tozun yüzey alanında daha büyük artış tespit edilmiştir. Ayrıca artan öğütme süresi ve polimer oranının da yüzey alanını artırıcı etkileri olduğu bulunmuştur.

11. Farklı pres başınları uygulanarak silisyum ve polimer arasındaki mesafeyi azaltıp, piroliz sırasında tozlar arasındaki etkileşimin artıp artmadığını tespit etmek için yapılan çalışmada (ROTA-2), piroliz uygulanmış başlangıç toz karışımlarının XRD faz analizi sonucu; yine SiC oluşumu görülmezken, yüksek enerjili sistemde hazırlanıp piroliz uygulanan toz örneklerinde SiC tespit edilmiştir.

12. Yüksek enerjili karıştırma sonrasında uygulanacak ilave presleme işleminin piroliz sırasında SiC oluşumunu artırıcı bir yönde katkısı olduğu yönünde bir bulguya rastlanmamıştır. Piroliz sonrası kompozit tozların partikül boyut lmlerinde; piroliz öncesinde uygulanan presleme başıncının artmasının partikül boyutunu düşürücü yönde bir etkiye sahip olduğu görülmüştür.

13. Si/Polimer:1/1 oranında 1 saat yüksek enerjili sistemde karıştırılan ve preslenen ardından pirolize tabi tutulan kompozit tozların analizleri presleme başıncının artmasıyla % ağırlık değişim değerinin azaldığına, Si/PVA:1/1 oranında başlangıç

tozlardan hareketle hazırlanan kompozit tozlar için ise % ağırlık değişimi artmasına işaret etmektedir.

14. Karbon kaynağı olarak polimer yerine grafit kullanılması durumunda (ROTA-3) ise XRD faz analizi sonuçlarına göre; yüksek enerjili sistemde karıştırılan toz karışımlarının ısıtılması sonrası SiC oluşumu görülürken, başlangıç Si ve grafit toz karışımlarının ısıtılması sonrasında SiC oluşumuna rastlanmamıştır.

15. Si/Grafit toz karışımlarının ısıtılması sonrası yapılan XRD faz analizinde dikkati çeken başka bir husus karıştırma süresi arttıkça karbon pikinin şiddetinin düşmesi ve SiC pikinin şiddetinin artmasıdır. Buna neden olarak; Tang ve arkadaşlarının 2008 yılında yaptığı çalışma örnek gösterilmiş ve öğütme sırasındaki bozulmalar, klivaj gibi sebeplerden dolayı yapıda amorf karbon oluşana kadar meydana gelen kırılmaların karbon pikini yok ettiği tespit edilmiştir. Bu nedenle XRD ile tespit edilemeyen amorf karbonun tespiti için Raman çalışması yapılmış ve yapıda özellikle 4 saat karıştırılıp ısıtılması uygulanan Si/Grafit numunelerinde 1300-1600 cm^{-1} değerleri arasında meydana gelen iki ana pik amorf karbona ait olduğu bulunmuştur. Yine aynı çalışmadan esinlenerek; karbonun, silisyumdan daha küçük atom numarasına sahip olması nedeniyle ve karbon elementinin X-ray difraksiyon şiddetinin silisyumdan düşük olması sebebiyle öğütme süresi arttıkça karbon pikinin şiddetinin düştüğü tespit edilmiştir. Ayrıca karbon atomunun yarıçapının silisyum atomunun yarıçapından küçük olması nedeniyle, karbon atomlarının silisyum latisi içine yerleşerek katı eriyik oluşturmalarını ve bu nedenle karbon pikinin şiddetinin azaldığı düşünülmektedir.

16. 700°C’de ısıtılması uygulanan Si/Grafit toz örneklerinin % ağırlık değişiminin karıştırma süresi arttıkça azaldığı tespit edilmiştir.

17. Bu çalışma kapsamında elde edilen bulgular; günümüzde gün geçtikçe ciddi bir problem haline gelen polimerik atıkların geri dönüşümü sırasında uygulanan yöntemlerden biri olan piroliz işlemi sırasında açığa çıkan parçalanma ve bozunma ürünleriyle etkileşime girebilecek inorganik katkıların varlığının, çoğu çevreye zararlı olan ve CO₂ emisyonuna neden olan bozunma ürünlerinin, uygun reaksiyonlarla SiC gibi kararlı bileşikler halinde yapıda tutulabileceğini göstermesi bakımından oldukça önem arz etmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Smith, W.**, 2001. *Principles of Materials Science and Engineering*, University of Central Florida, USA
- [2] **Bengisu, M.**, 2006. *Seramik Bilimi ve Mühendisliği*, Nobel Yayınları, Ankara.
- [3] **Rhine, W.E., Bowen H.K.**, 1991. An overview of Chemical and Physical Routes to Advanced Ceramic Powders. *Ceram. Int.* **17**, 143-52
- [4] **Kaya, M.**, 2001. Kentsel Atıklar, Osmangazi Üniversitesi, TEKAM Araştırmaları, Eskişehir.
- [5] **Canaran, M.**, 2002. Mekanik Alaşımlamanın Volfram Ağır Alaşımlarının Yüksek Sıcaklık Sinterleme Davranışlarına Olan Etkisinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [6] **Özkal, B.**, 2001. Bakır Kaplanmış Volfram Tozlarının Karşılaştırmalı Sinterleme İncelemeleri, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [7] **German R.M.**, 1994. *Powder Metallurgy Science*, Princeton, New Jersey.
- [8] **German R.M.**, 1996. *Sintering Theory and Practice*, Princeton, New Jersey.
- [9] **Metals Handbook**, 1984. *Powder Metallurgy*, ASM International, Materials Park 9 th Edition vol 7, Ohio.
- [10] **Sarıtaş S., Türker M., Durlu N.**, 2007. *TM ve parçacıklı malzeme işlemleri*, Ankara.
- [11] **Kainer K.U.**, 2006. Metal Matrix Composites. Custom-made Materials for Automotive and Aerospace Engineering, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
- [12] **Newkirk, J.W. , Kosher, R.A.**, 2004. *Designing with powder metallurgy alloys in Handbook of Mechanical Alloy Design*, Eds. Totten, G.E., Xie, L. and Funatani, K, M. Dekker, New York.
- [13] **Demirkesen, E.**, 2003. *Kompozit Malzemeler Ders Notları*, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [14] **Clyne, T.W.**, 2001. Metal Matrix Composites: Matrices and Processing, in *Encyclopaedia of Materials : Science and Technology*, Ed. Mortensen, A., Elsevier
- [15] **Fair, G.H., Wood, J.U.**, 1993. MA of Iron- Aluminum Intermetallics, *Powder Met.*, **36**, pp. 123-128.
- [16] **Suryaranayana**, 2001. Mechanical Alloying and Milling, *Progress in Materials and Science*, **46**; pp. 1-184.

- [17] **Kara Hüdaı.,** 1996. Elementel W ve C Tozlarından Mekanik Alaşımlama Süreçleri Sonucu Geliştirilen WC Toz Alaşımı ile Sinter WC-Co Alaşımının Mikroyapısal Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [18] **Goff, A.,** 2003. Modeling and synthesis of a piezoelectric ceramic-reinforced metal matrix composites. *M.Sc. Thesis*, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA.
- [19] **Lassner E. ve Schubert W.D.,** 1999. Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, *Alloys and Chemical Compounds*, Kluwer Academic, New York.
- [20] **Tang W., Zheng Z., Wu Y., Xu G., Lü J., Liu J., Wang J.,** 2008. Structural evolution of Si-50 % C powder during mechanical alloying and heat treatment, *Trans. Nonferrous Met. Soc.*, **18**, pp. 865-871
- [21] **Büyükuncu, G.,** 2000. Bor Karbür / Silisyum Karbür Kompozitlerinin Üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [22] **D. Chaira a, B.K. Mishra b, S. Sangal.,** 2007. Synthesis and characterization of silicon carbide by reaction milling in a dual-drive planetary mill, *Materials Science and Engineering*, A 460-461:111-120.
- [23] **Yıldırım, İ.,** 2002. Al₂O₃ ve SiC'ün Mukavemet Özellikleri Üzerine Üretim Şartları ve Bileşimin Etkisi, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [24] **Emrulloğlu, Ö. F., Çılha, E., Emrulloğlu, S. B.,** 2005a. Alümina SiC Seramik Kompozit Üretimi, *IV Uluslararası Toz Metalürjisi Sempozyumu*, Sakarya.
- [25] **Mingü, K.,** 2002. Alümina Esaslı Dökülebilir Refrakterlerin SiC ve C İlavesi ile Geliştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [26] **Emrulloğlu, S.B., Gül, S., Emrulloğlu, Ö.F.,** 2005b. Kullanılmış SiC Kasetlerden Dökülebilir Refrakter Üretimi, *I. Endüstriyel Fırınlarda ve Refrakter Sempozyumu*, Sakarya.
- [27] **El-Eskandarany MS., Konno TJ., Sumiyama K., Suzuki K.,** 1996. Formation of titanium and silicon carbides by mechanical alloying, *Japon Society Powder & Powder Metallurgy*, **43**, pp. 579-583.
- [28] **Li Y., Ishigaki T.,** 2007. Synthesis and structural Characterization of Core-Shell Si-SiC Composite Particles by Thermal Plasma In-Flight Carburization of Silicon Powder, *Journal of the Ceramic Society of Japon*, **115**; pp.717-723
- [29] **Özgen S.,** 2006. Seramik Endüstrisinde Silisyum Karbür Fırın Refrakter Malzemeleri, *Metalurji Dergisi*, **23**, 121. sayı: Seramik
- [30] **Tan E., Tarakçılar A. R., Yurtseven R.,** 2007. Plastik Geri Kazanımları ve Plastik Atıklardan Plastik Geri Kazanım Teknolojileri, *Metal Dünyası*, İstanbul.
- [31] **Hegberg, B.A., Hallenbeck W.H., Brenniman G.R.,** 1993. Plastics Recycling Rates, Resource, Conversation and Recycling.

- [32] **Kirkman A. and Kline C.**, 1991. Recycling Plastics Today. CHEMTECH, pp. 606-614.
- [33] **Ida T, Nakanishi M, Goto K.**, 1974. *Polym Sci, Polym Chem Ed.*, 12:737.
- [34] **Christmann W., Kasioko D., Kloppel KD., Partocht H, Rotard W.**, 1989. *Chemosphere* ; **19** (1-6):387.
- [35] **Grimes S., Lateef H., Jafari A., Mehta L.**, 2006. Studies of the effects of copper, copper(II)oxide and copper(II) chloride on the thermal degradation of poly(vinyl chloride), *Polymer Degradation and Stability* **91**, pp. 3274-3280
- [36] **Jiao Zheng., Yu-qi J., Yong C., Jun-ming W., Xu-guang J., Ming-jiang N.**, 2008. Pyrolysis characteristics of organic components of municipal solid waste at high heating rates, *Waste Management* **29**: pp. 1089-1094.
- [37] **Url-1** <<http://www.mericplastic.com>>, alındığı tarih 11.07.2009.
- [38] **Url-2** <<http://www.duraltasarim.com>>, alındığı tarih 18.07.2009.
- [39] **Mastellone, M.L.**, 1999. Thermal treatments of plastic wastes by means of fluidized bed reactors. *Ph.D. Thesis*, Department of Chemical Engineering, Second University of Naples, Italy.
- [40] **Al-Salem S.M, Lettieri P., Bayens J.**, 2009. Recycling and recovery routes of plastic solid waste(PSW):A review, doi:10.1016/j.wasman
- [41] **Aznar, M.P., Caballero, M.A., Sancho, J.A., Francs, E.**, 2006. Plastic waste elimination by co-gasification with coal and biomass in fluidized bed with air in pilot plant. *Fuel Processing Technology* **87** (5), pp. 409–420.
- [42] **Hilmioğlu, B.**, 1991. Atık Plastiklerin Akışkan Yatakta Pirolyzi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [43] **Ciliz, N.K., Ekinci, E., Snape, C.E.**, 2004. Pyrolysis of virgin and waste polyethylene and its mixtures with waste polyethylene and polystyrene. *Waste Management* **24**(24), pp. 173–181.
- [44] **Sarı, N.**, 1990. Aktif ve Kimyasal Çamurların Pirolyzi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [45] **Tchobanoglous, G.**, 1984. Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse, Metcalf and Eddy, Tata McGraw-Hill Publ., New Delhi, pp. 1-3, 393-404, 430, 665-667.
- [46] **Buekens, A., G., Schoeters, J.G.**, 1988. *Pyrolysis and Gasification*, Dept. Of Chemical Engineering and Industrial Chemistry Free University of Brussels, Belgium.
- [47] **Deglise, X., Magne, P.** 1987, *Pyrolysis and Industrial Charcoal*, John Wiley & Sons Ltd., pp. 221-228.
- [48] **Mattuci, E., Grassi, G., Palz, W.**, 1989. Pyrolysis as Basic Technology for Large Agro-Energy Projects, Commission of the European Communities, CD-NA-11382-EN-C, Brussels.

- [49] **Karaosmanoğlu, F., Tüter, M., Cıgızoğlu, K.B., Cift, B.D.,** (1991) Hızlı Isıl Piroliz Süreci ile Biyokütleden Biyoyakıt Üretimi, *Türkiye 7. Enerji Kongresi*, İstanbul.
- [50] **ENSYN Technologies Inc.,** (1996). Ontrario-Kanada firmasından iletilen yazılı bilgiler.
- [51] **Graham, R.G., Freel, B.A., Huffman, D.R., Bergougnou, M.A.,** 1994. Commercial-Scale Rapid Thermal Processing of Biomass, *Biomass and Bioenergy*, Vol.7.No.1-6, pp. 261-258.
- [52] **Rooden, G.,** 1993 The New Alchemy: Twining Waste into Oil and Chemicals, *Canadian Chemical News*, **45**, No.8.
- [53] **Tetik, E.,** 1997. Kolza Sap-Samanının Pirolizi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [54] **Tukker, A., D. Groot, H., Simons, L., Wiegersma, S.,** 1999. Chemical recycling of plastic waste: PVC and other resins. *European Commission, DG III, Final Report*, STB-99-55 Final. Delft, the Netherlands.
- [55] **EVCM,** 1997. PVC feedstock recycling in Europe: an overview of process and recent developments.
- [56] **Brophy, J.H., Hardmann, S., Wilson, D.C.,** 1997. Polymer cracking for feedstock recycling of mixed plastic wastes. In: Hoyle, W., Karsa, D.R. (Eds.), *Chemical Aspects of Plastics Recycling, The Royal Society of Chemistry Information Services*, Cambridge, UK.
- [57] **Heyde, M., Kremer, S.,** 1999. LCA Packaging Plastics Waste. *LCA Documents* 2, No. 5. EcoMed, Landsberg, Germany.
- [58] **Zia, K.M., Bhatti, H.N., Bhatti, I.A.,** 2007. Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: a review, *Reactive & Functional Polymers*, **67** (8), pp. 675–692.
- [59] **Kaminsky, W., Schlesselmann, B., Simon, C.,** 1995. Olefins from polyolefins and mixed plastics by pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **32**, pp. 19–27.
- [60] **McCaffrey, W.C., Brues, M.J., Cooper, D.G., Kamal, M.R.,** 1996. Thermolysis of polyethylene/polystyrene mixtures, *Journal of Applied Polymer Science* **60** (12), pp. 2133–2140.
- [61] **Bockhorn, H., Hornung, A., Hornung, U.,** 1998. Stepwise pyrolysis for raw material recovery from plastic waste, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **46** (1), pp. 1–13.
- [62] **Wong, H.W., Broadbelt, L.J.,** 2001. Tertiary resource recovery from waste polymers via pyrolysis: neat and binary mixture reactions of polypropylene and polystyrene, *Industrial and Engineering Chemistry Research* **40** (22), pp. 4716–4723.
- [63] **Horvat, N., Ng, F.T.T.,** 2005. Tertiary polymer recycling: study of polyethylene thermolysis as a first step to synthetic diesel fuel, *Fuel* **78** (4), pp. 459–470.

- [64] **Nishino, J., Itoh, M., Fujiyoshi, H., Ishinomori, T., Kubota, N.,** 2004. Development of feedstock recycling process for converting waste plastics to petrochemicals, *IHI Engineering Review* **37** (2), pp. 64–70.
- [65] **Nishino, J., Itoh, M., Fujiyoshi, Y., Matsumoto, Y., Takahashi, R., Uemichi, Y.,** 2005. Development of a feedstock recycling process for converting waste plastics to petrochemicals. In: *Proceedings of the Third International Symposium on Feedstock Recycle of Plastics & Other Innovative Plastics Recycling Techniques*, Karlsruhe, Germany, 25–29th, pp. 325–332.
- [66] **Nishino, J., Itoh, M., Fujiyoshi, H., Uemichi, Y.,** 2008. Catalytic degradation of plastic waste into petrochemicals using Ga-ZSM-5. *Fuel* **87** (17–18), pp. 3681–3686.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Nida YILDIZ USLU

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 1983

Lisans Üniversitesi: Dumlupınar Üniversitesi, Seramik Mühendisliği

Yayın Listesi:

ÖZKAL B. YILDIZ USLU N., 2009. Preparation and Characterization of carbon-coated W and Si based composite powders by polymer pyrolysis method. *Metalurgia International* vol. **XIV**, no.12, pp. 68-73