İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DEMİNERALİZE ASFALTİTTEN KARBON KÖPÜK ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Müh. Azime Gaye SERTAKAR

Anabilim Dalı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

Programı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

HAZİRAN 2008

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DEMİNERALİZE ASFALTİTTEN KARBON KÖPÜK ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Müh. Azime Gaye SERTAKAR
(506051011)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 5 Mayıs 2008
Tezin Savunulduğu Tarih : 9 Haziran 2008

Tez Danışmanı : **Prof.Dr. Mehmet Ferhat YARDIM**

Diğer Jüri Üyeleri **Prof.Dr. Ekrem EKİNCİ (I.Ü.)**

Prof.Dr. Ahmet AKAR (İ.T.Ü.)

HAZİRAN 2008

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Şırnak-Avgamasya asfaltitine uygulanan demineralizasyon işlemlerini, demineralize asfaltitten karbon köpük üretimini, demineralizasyon aşamalarının karbon köpük örneğine etkilerini, yüksek ve düşük basınç uygulaması ile karbonizasyon aşamasının etkilerini içermektedir. Geliştirilen yöntemle birlikte düşük yoğunluklu ve yüksek dayanıma sahip karbon köpük üretilmiştir. Bu yeni yöntem ile asfaltitin kullanılabilirlik alanları arttırmak ve Türkiye ekonomisine katkıda bulunmak hedeflenmiştir.

Öncelikle, hazırlık ve deneysel aşamalarda; yardımını ve desteğini esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ferhat Yardım'a teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmam boyunca, akademik ve kişisel tavsiyelerinden ötürü Sayın Prof. Dr. Ekrem Ekinci'ye teşekkür ederim.

Karakterizasyon işlemleri sırasında yardımlarını esirgemeyen Kimya Yüh. Müh. Işık Yavuz'a, Araş. Gör. Özgür Çelik'e, Kimya Yüh. Müh. Esra Engin'e ve çalışmam boyunca yardımları için Araş. Gör. Ayşenur Gül' e teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmam boyunca hep yanımda bulunan ve yardımlarını esirgemeyen Esra Işıksal'a, Araş. Gör. Pelin Demirçivi'ye, Deniz Baran'a ve eş zamanlı olarak bitirme çalışmalarını yapan Cem Özgür ve Mustafa Yılmaz'a teşekkür ederim.

Son olarak, tez çalışmam boyunca desteklerini ve sevgilerini esirgemeyen eşim ve aileme teşekkür ederim.

Haziran, 2008 Azime Gaye SERTAKAR

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR v

TABLO LİSTESİ vi
ŞEKİL LİSTESİ vii
ÖZET ix
SUMMARY xi

1.GİRİŞ VE AMAÇ 1

2.GENEL BİLGİ 3

2.1 Karbon 3

2.2 Karbon Allotropları 5

2.3 Karbonun Değişik Formları 7

2.4 Karbon Köpük 11

2.5 Karbon Köpüğün Tarihçesi 15

2.6 Karbon Köpük Hammaddeleri 18

2.6.1 Mezofaz zift bazlı karbon köpük 19
2.6.2 Petrol veya katran zifti bazlı karbon köpük 21
2.6.3 Kömür bazlı barbon köpük 22
2.6.4 PAN bazlı karbon köpük 23
2.6.5.Asfaltit bazlı karbon köpük 24
2.6.5.1 Asfaltit tanımı 24
2.6.5.2.Rezervler ve özellikleri 26
2.6.5.3.Mineral madde giderme işlemleri 27
2.6.6 Diğer karbon köpük hammaddeleri 28

2.7. Karbon Köpüğü Üretiminde Stabilizasyon, Karbonizasyon ve Grafitizasyon 29

2.7.1. Stabilizasyon 29
2.7.2. Karbonizasyon 30
2.7.3. Grafitizasyon 30

2.8. Karbon Köpüğün Kullanım Alanları 31

2.8.1 Isı alıcıları 33
2.8.2. Isı değiştiriciler 34

2.8.3 Yakıt hücreleri 35
2.8.4 Uzay mekiği 36
2.8.5 Koruyucu giysiler 37
2.8.6. Diğer alanlar 38

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 40

3.1. Kullanılan Asfaltit Numunesinin Özellikleri 41

3.2. Demineralizasyon İşlemleri 42

3.2.1. Karbonat ve sülfatları giderme işlemleri 44
3.2.2. Silis ve silikatları giderme işlemleri 45
3.2.3. Pirit giderme işlemleri 47

3.3. Demineralize Asfaltitden Karbon Köpük Üretimi 48

3.3.1. Köpükleşme aşaması 48
3.3.2 Karbonizasyon aşaması 50

3.4. Karakterizasyon Ekipmanları 54

3.4.1.Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 54
3.4.2. Basma testi 54
3.4.3 X-Işını difraksiyon spektroskopisi (XRD) 55
3.4.4. Örneklerin karakterizasyonu 56

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 57

4.1 Demineralizasyon İşlemlerinin Asfaltit Numunesine Etkileri 57

4.2. Karbon Köpük Üretiminde Demineralizasyon İşlemlerinin Etkisi 64

4.3 Yüksek Basınç ve Düşük Basıncın Karbon Köpüğüne Etkisi 69

4.4. Karbonizasyonun Karbon Köpük Yapısına Etkisi 74

5. GENEL SONUÇLAR 79

6. ÖNERİLER 80

KAYNAKLAR 81

ÖZGEÇMİŞ 88

KISALTMALAR

PAN : Poliakrilinnitril
SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD : X-Işını Difraksiyon Spektroskopisi
TGA : Termogravitik Analiz
SFE : Süper Kritik Sıvı Ekstraksiyonu

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1	Karbon Elementinin Özellikleri.....	4
Tablo 2.2	Karbon Elementinin İzotopları.....	4
Tablo 2.3	Ornl Karbon Köpüğü Özellikleri İle Alüminyum Karşılaştırılması.....	14
Tablo 2.4	Güneydoğu Asfaltit Maddelerin Rezervleri.....	26
Tablo 2.5	Tüm Filoların Ortalama Analiz Sonuçları.....	27
Tablo 2.6	Karbon Köpük Uygulama Alanları.....	32
Tablo 3.1	Asfaltit Numunesine Uygulanan Analiz Sonuçları.....	41
Tablo 3.2	Asfaltit Numunesinin Elemental Analiz Sonuçları.....	42
Tablo 3.3	HCl İle Muamele Gören Asfaltit Numunesi Analiz Sonuçları.....	45
Tablo 3.4	%10 HCl İle Muamele Gören Asfaltit Numunesinin Elemental Analiz Sonuçları.....	45
Tablo 3.5	%10 HCl Ve %10 HF İle Muamele Gören Asfaltit Numunesine Analiz Sonuçları.....	47
Tablo 3.6	%10 HCl Ve %10 HF İle Muamele Gören Asfaltit Numunesinin Elemental Analiz Sonuçları.....	47
Tablo 3.7	%10 HCl Ve $1*10^{-3}$ Gram Çinko Tozu İle Muamele Gören Asfaltit Numunesinin Elemental Analiz Sonuçları..	48
Tablo 3.8	%10 HCl Ve $1*10^{-3}$ Gram Çinko Tozu İle Muamele Gören Asfaltit Numunesinin Elemental Analiz Sonuçları..	48
Tablo 3.9	Karbonizasyon İşlemi Koşulları.....	51
Tablo 4.1	Değişik Konsantrasyonlu Asit Uygulaması Yapılan Asfaltit Numunesinin Analiz Sonuçları.....	57
Tablo 4.2	Elemental Analiz Sonuçları.....	58
Tablo 4.3	Yapılan Analiz Sonuçları.....	59
Tablo 4.4	Karbon Köpük Elemental Analiz Sonuçları.....	66
Tablo 4.5	Elde Edilen Karbon Köpük Örneklerinin Yoğunluk Sonuçları.....	68
Tablo 4.6	Elde Edilen Karbon Köpük Örneklerinin Dayanım Sonuçları.....	68
Tablo 4.7	Yüksek Ve Düşük Basınç Uygulanan Karbon Köpük Örneklerinin Yoğunluk Sonuçları.....	72
Tablo 4.8	Yüksek Ve Düşük Basınç Uygulanan Karbon Köpük Örneklerinin Dayanım Sonuçları.....	73
Tablo 4.9	Karbonizasyon Aşamasından Sonraki Karbon Köpük Örneklerinin Yoğunluk ve Dayanım Sonuçları	77
Tablo 4.10	Karbonizasyon Aşamasından Önce Ve Sonra Elde Edilen Değerlerin Kıyaslanması.....	78

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1 : Elmas Görünüşü ve Yapısı 5
Şekil 2.2 : Grafit Görünüşü ve Yapısı 6
Şekil 2.3 : Fullurenin Yapısı 7
Şekil 2.4 : Grafitize Edilemeyen, Kısmen Grafitize Edilebilen, Grafitize Edilebilen 8
Şekil 2.5 : Izotropik Karbon, Anizotropik Karbon 9
Şekil 2.6 : Alimünyumdan Elde Edilen Köpük 11
Şekil 2.7 : Epoksi Matriksi İçinde Cam Mikro Baloncukları İçeren Sentaktik Köpüğün Sem Görüntüsü 12
Şekil 2.8 : Karbon Köpüğü 12
Şekil 2.9 : Düşük Sıcaklıklarda Üretilen Karbon Köpüğü 13
Şekil 2.10 : Bir Çeşit Vitreus Köpüğün Fotomikrografısi 15
Şekil 2.11 : Karbon Köpük Fotomikrografisi 16
Şekil 2.12 : Petrol Bazlı Mezofaz Ziftten Elde Edilen Karbon Köpük ,Sentetik Mezofaz Ziftten Elde Edile Karbon Köpük 18
Şekil 2.13 : Yüksek Isıl İletime Sahip Grafitik Köpüğün Micrografı 18
Şekil 2.14 : Mezofaz Ziftlerinin Yapısı 20
Şekil 2.15 : Ar Mezofaz Zifti Üretimi Akım Şeması Diyagramı 20
Şekil 2.16 : Petrol Zift Bazlı Karbon Köpüğün Sem Görüntüsü 22
Şekil 2.17 : Kömür Katran Zift Bazlı Karbon Köpüğün Sem Görüntüsü 22
Şekil 2.18 : Kömür Bazlı Karbon Köpüğü 23
Şekil 2.19 : Metamorfoz Derecesine Bağlı Olarak Ortaya Çıkan Değişik Karakterdeki Asfaltik Maddeleri 25
Şekil 2.20 : Aliminium Isı Alıcı İle Karbon Köpükten Elde Edilen Isı Alıcının Kıyaslaması 33
Şekil 2.21 : Aliminyium Isı Alıcı ve Karbon Köpük Isı Alıcı 34
Şekil 2.22 : Karbon Köpükten Elde Edilen İlk Isı Değiştirici Örneği 34
Şekil 2.23 : Karbon Köpükten Elde Edilmiş Isı Değiştirici Resimleri 35
Şekil 2.24 : Günlük Hayatta Kullanılan Radyatörlere Örnek 35
Şekil 2.25 : Karbon Köpüklü Yakıt Hücresi 36
Şekil 2.26 : Karbon Köpük Electrode Kullnılarak Yapılan Yakıt Hücre Modeli 36
Şekil 2.27 : Uzay Mekiğinin Yapısı 37
Şekil 2.28 : Uzay Teknolojisinde Kullanılan Yüksek Sıcaklığa Dayanıklı İzolasyon Malzemesi Görüntüsü 37
Şekil 2.29 : Entegre Giysi 38
Şekil 2.30 : Otomobillerde Tampon Bölgesinde Kullanılan Karbon Köpüğü 38
Şekil 2.31 : Karbon Köpükten Üretilen Hafif Aynanın Görüntüsü 39
Şekil 3.1 : Deneysel Yöntem 40
Şekil 3.2 : Demineralizasyon İşlemlerinin Akış Diyagramı 43

Şekil 3.3 : Karbonat ve Sülfatları Giderme İşlemi Deney Düzeneği 44
Şekil 3.4 : Silis ve Silikatları Giderme İşlemi Deney Düzeneği 46
Şekil 3.5 : Aliminium Kabın Görüntüsü 49
Şekil 3.6 : Köpükleşme Prosesinde Kullanılan Reaktörün Görüntüsü 49
Şekil 3.7 : Reaktörde Karbon Köpük Üretimi Sırasında Sıcaklığın Zamanla Değişimi Grafiği 50
Şekil 3.8 : Karbonizasyon Fırını 51
Şekil 3.9 : Karbonizasyon Aşaması Sıcaklık Eğrisi 52
Şekil 3.10 : Karbon Köpük Üretim Yöntemi 53
Şekil 3.11 : Taramalı Elektron Mikroskobu 54
Şekil 3.12 : Basma Testi Ekipmanı 55
Şekil 3.13 : Xrd Analiz Ekipmanı 56
Şekil 3.14 : Küp Biçiminde Şekillendirilen Karbon Köpük Örneği 56
Şekil 4.1 : Asfaltit Numunelerinin Kül Miktarları. 60
Şekil 4.2 : Asfaltit Numunelerinden Giderilen Kül Miktarları.....60
Şekil 4.3 : İşlem Görmüş ve İşlem Görmemiş Asfaltit Numunelerinin Xrd Analiz Sonuçları..... 61
Şekil 4.4 : Demineralize Olmayan ve Demineralize Asfaltit Numunelerinin Termogramları 63
Şekil 4.5 : Orginal Asfaltitten ve Demineralize İşlemlerinden Sonra Elde Edilen Asfaltitten Üretilen Karbon Köpük Resimleri 65
Şekil 4.6 : Orginal Asfaltitten ve Demineralize İşlemlerinden Sonra Elde Edilen Asfaltitten Üretilen Karbon Köpüklerin Sem Görüntüleri 67
Şekil 4.7 : Demineralizasyon İşlerinin Son Aşamasından Elde Edilen NumunedenYüksek ve Düşük Basınçta Üretilen Karbon Köpük Örneklerinin Sem Görüntüleri..... 70
Şekil 4.8 : Orjinal Asfaltit Numunesinden Yüksek ve Düşük Basınçta Üretilen Karbon Köpük Örneklerinin Sem Görüntüleri..... 71
Şekil 4.9 : Köpükleşme Mekanizması 71
Şekil 4.10 : Mezofaz Ziften Üretilen Karbon Köpük, Mezofaz Zifte Katkı Madde Eklenerek Elde Edilen Karbon Köpük Sem Görüntüleri 74
Şekil 4.11 : Karbonizasyon Aşaması İle Orginal Asfaltitten ve Demineralize İşlemlerinden Sonra Elde Edilen Asfaltitten Üretilen Karbon Köpüklerin Sem Görüntüleri 75
Şekil 4.12 : Demineralizasyon İşlerinin Son Aşamasından Elde Edilen Numuneden Yüksek ve Düşük Basınçta Üretilen Karbon Köpük Örneklerinin Karbonizasyon Aşamasından Sonra Sem Görüntüleri.....76

DEMİNERALİZE ASFALTİTTEN KARBON KÖPÜK ÜRETİMİ

ÖZET

Gelişen teknolojinin farklı talepleri yeni malzeme arayışını hızlandırmıştır. Son yıllarda bilim ve teknoloji alanında yeni ve ileri malzemeler üzerinde çok yoğun çalışmalar yapılmaktadır.

Karbon bazlı malzemeler 19.yüzyıldan bu yana teknolojik uygulamalarda kullanılmaktadır. Artan çalışmalarla karbon malzemelerin yüksek katılık ,özel dayanım, yüksek iletkenlik ve düşük yoğunluk özellikleri ile kullanılan diğer malzemelere göre avantajlı olduğu görülmektedir. Karbon malzemeleri aynı zamanda yüksek sıcaklıklarda (2273 K) özel mekanik özelliklerini ve bu sıcaklıklar altında okside olmama durumlarını korumaları ile de diğer malzemelerden ayrı bir konuma sahiptirler .

Karbon malzemeler arasında yer alan karbon köpüğü yeni ve ileri bir malzemedir. Yoğunluğu aliminiumdan 6, bakırdan 15 kere daha düşük olan karbon köpüğünün ısıl iletkenliği ise 1-220 (W/mK)/(kg/m^3) değerleri arasında değişmektedir.

Yeni bir ileri teknoloji malzemesi olan karbon köpük, düşük yoğunluk, yüksek dayanım, ısı yalıtkanlık veya iletkenlik gibi benzersiz özelliklerinden dolayı pek çok uygulama alanı için cazip bir aday olmuştur. Karbon köpük, kullanım alanı bakımından havacılık ve uzay, otomotiv, enerji, ticari, medical, askeri, gemi sanayisi olarak 7 ana başlık altında incelenebilmektedir.

İlk karbon köpüğü, 1960'ların sonunda Walter Ford tarafından geliştirilmiştir. 1970'li yıllarla birlikte karbon köpüğü üretimi ile ilgili çalışmalar başlamış olup bu yıllardan itibaren araştırmacılar, ileri teknolojinin dayanımı yüksek, hafif ve ucuz karbon köpük üretim talebini karşılamak için değişik köpük öncüleri ve karbon köpük üretim yöntemleri üzerinde odaklanmışlardır.

Bu çalışmada, ülkemizin Güneydoğu Anadolu bölgesinde çok miktarda çıkarılan asfaltitin, kullanılabilirlik alanlarını arttırmak ve köpük üretim maliyetini azaltmak için bir köpük öncüsü olarak kullanımı hedeflenmiştir. Asfaltitten, yüksek performanslı bir karbon köpük eldesi istenmiştir. Köpükleşmeden önce bir ön işlem olarak kabul edilen demineralizasyon işlemlerine tabi tutulan asfaltitten yüksek dayanıma ve gözenekliliğe sahip, daha iyi yapılanmış düşük yoğunluklu yüksek

kalitede karbon köpüğü üretimi ve aynı zamanda bu yeni yöntem ile Türkiye ekonomisine katkıda bulunma amaçlanmıştır.

Yapılan çalışmada, asfaltit bazlı karbon köpüğün üretilmesinde uygulanan proses şöyledir; öncelikle Şırnak- Avgamasya asfaltiti, demineralizasyon ön işlemlerine tabi tuttulmuştur. Demineralize olmayan ve herbir demineralize asfaltit numunelerine otoklavda köpükleşme deneyleri yapılmıştır. Sisteme basınç verilir ve yumuşama sıcaklığının üzerinde bir sıcaklığa ısıtılır. Basıncın hızlıca boşaltılmasıyla bağlantılı gözenekli yapı elde edilir. Daha sonra elde edilen köpük örneklerine karbonizasyon aşaması uygulanmaktadır.Öncelikle demineralizasyon işlemleri uygulanan asfaltit numunelerine ve işlem görmemiş asfaltit numunesine elemental analiz, kül, nem, uçucu madde, sabit karbon tayinleri için analizler ve X-Işını difraksiyon spektroskopisinde mineral madde analizleri yapılmıştır. Elde edilen karbon köpüler Taramalı elektron mikroskop ve sıkıştırılabilirlik testi ile karakterize edilir. Üretilen karbon köpüklerinin yoğunlukları ölçülmüştür.

Karakterizasyon sonuçlarına göre ise demineralizasyon işlemleri uygulanarak üretilen karbon köpüğünün yapısı belirlenmiş olur.

Yapılan deneylerin sonucunda, demineralizasyon işlemleri ile daha homojen, düşük yoğunluklu ve gözenekli karbon köpüğü elde edilmiştir. Karbonizasyon aşmasına tabi tutulmasıyla da yüksek dayanımlı karbon köpük eldesi gerçekleştirilmiştir.

PRODUCTION OF CARBON FOAM FROM DEMINERALIZED ASPHALTITE

SUMMARY

Growing technological circumstances demand new materials to be developed. The last years, especially, were quite a busy period in means of new and advanced scientific and technological researches.

Since 19th century, carbon materials are used in technological applications. The studies on carbon materials, day by day, are showing that they are advantageous to be used in various fields for their stiffness, specific strength, high thermal conductivity and low density. Furthermore, carbon materials are also advantageous with their stable behavior, for instance, remaining unchanged in with the characterized mechanic properties or not getting oxidized under high temperatures (2273 K).

Carbon foam is one of the mentioned new and advanced materials. Its density value is 6 times lower than the alumina, and 15 times lower than the cupper. Its thermal conductivity is between 1 - 220 (W/mK)/(kg/m^3).

As a newly developed advanced technology product, carbon foam is an attractive option for various uses for its low density, high compressive strength, thermal conductivity or resistivity which depend on the production parameters. Carbon foam can be investigated under seven main field-of-use titles, which are aeronautics and space, automotive, energy, commercial, medical, military, ship building sectors.

Carbon foam first derived in late 60's by Walter Ford. By the 70's, the production studies of carbon foam started and to supply the new technology's demand for producing high compressive strength, lightweight and cheap carbon foam, the researchers focused on developing new precursors and foam production techniques.

In this study, using the asphaltite as precursor, originated from South-Eastern Anatolia, what aimed is to find new fields of use for this natural source and obtain eligible carbon foam in a cheaper way. What expected from the asphaltite based carbon foam products is to give similar high performance results, like the other precursor based carbon foams in literature did.

By demineralizing asphaltite prior to the foam production and using it so on, high compressive strength, highly porous, well developed, lightweight and good quality

carbon foam products' availability was expected. Furthermore, with this new method a probable economical support to the Turkish Economy is anticipated.

The study of asphaltite based carbon foam production can be summarized in simple steps. First demineralizing Şırnak-Avgamasya originated asphaltite as a pretreatment. To be able to make a comparison in the end, original –not pretreated- asphaltite and after each demineralization step, sample from the treated asphaltite are used to produce carbon foams in autoclave. Autoclave system pressurized and heated up till a temperature value, which is above the softening point. Quick release of the pressurizing atmosphere in the autoclave provided a connected porous formed structure. The foam samples are then carbonized. Elemental analysis, analysis for ash, moisture, volatility rates and carbon amount, and X-ray diffraction spectroscopy for mineral rate determination are applied to original –not pretreated- asphaltite and after each demineralization step. The carbon foams obtained characterized by scanning electron microscope (SEM) and compression tests. The density of the carbon foam products are also measured.

The structure of the carbon foam products, demineralized step by step,can be determined. In this study, carbon foams produced from the original and pretreated -demineralized- asphalitite samples.

In consequence of the experiments, the carbon foam products from the demineralized asphaltite samples showed a better performance in terms of homogeneity and low density. After carbonization step, high compressive strength carbon foam is obtained.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Son yıllarda bilim ve teknoloji alanında yeni ve ileri malzemeler üzerinde çok yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Üzerinde çalışmalar yapılan yeni malzemeler Temel Yeni Malzeme Araştırma Komisyonu tarafından şu şekilde tanımlanır; metalik, organik, inorganik veya hammaddelerin kombinasyonu ile yüksek seviyede üretim teknolojisi ile elde edilen malzemeler daha önce farkedilmemiş değerli özelliklere sahiptirler [1].

Yapılan çalışmalar sonucunda ileri teknolojide kullanılabilecek yeni karbon malzemelerinin sayısı sürekli artış göstermektedir. Karbon teknolojisinin ilerlemesi, var olan teknolojilerde kullanılabilirliğinin artması, bu teknolojilerin daha kolay ve iyi sonuçlar vermesini sağlamaktadır.

Artan çalışmalarla karbon malzemelerin yüksek katılık ,özel dayanım, yüksek iletkenlik ve düşük yoğunluk özellikleri ile kullanılan diğer malzemelere göre avantajlı olduğu görülmektedir. Karbon malzemeleri aynı zamanda yüksek sıcaklıklarda (2273 K) özel mekanik özelliklerini ve bu sıcaklıklar altında okside olmama durumlarını korumaları ile de diğer malzemelerden ayrı bir konuma sahiptirler [2].

Karbon malzemeler arasında yer alan karbon köpüğü yeni ve ileri bir malzemedir. Yoğunluğu alüminyumdan 6, bakırdan 15 kere daha düşük olan karbon köpüğünün ısıl iletkenliği ise $1*10^3$ -$220*10^3$ $(W/mK)/(kg/m^3)$ değerleri arasında değişmektedir. Yoğunluğu çok düşük olan karbon köpüğünün ısıl yalıtkanlığı veya iletkenliği, hafifliği, dayanma gücünün ve gözenekliliğinin yüksek olması gibi özelliklere sahip olmasından dolayı pek çok alanda kullanılmaktadır [3].

Karbon köpüğü kullanım alanı bakımından havacılık ve uzay, otomotiv, enerji, ticari, medikal, askeri, gemi sanayisi olarak 7 ana başlık altında incelenebilmektedir. Endüstriyel alanlar; uçak, uzay, savunma, ısıl sistemler, haberleşme araçları olarak sıralanabilir. Ticari olarak karbon köpüğü, yakıt pili elektrotları, katalitik

konvertörler, yüksek sıcaklık yalıtımı, ısı değiştiriciler, tıp alanında diş implant, kemik protezleri, birçok makinenin bileşenleri, engelleyici bariyerler ve otomotiv sektörü gibi birçok alanda kullanılmaktadır [4].

Karbon köpüğünün tüm bu uygulama alanları, kullanılan hammaddelere ve uygulama yöntemlerine bağlıdır. Karbon köpüğünün değişik öncüleri: Poliakrilinnitril (PAN) [5], vinilidin klorür polimer [6], poliüretan [7], fenolik polimer [8], piroliz edilebilir organik bileşik örneğin; şeker , selüloz [9], kömür ve petrol zifti [10], kömür [11] ve sentetik mezofaz ziftdir. [12,13]

Dünyada karbon köpüğü ticari olarak 1990'lardan sonra üretilebilmiştir. C-foam Co. [4] ve Pocofoam Co. [14], karbon köpüğünün üretimini ve pazarlamasını yapan en bilinen şirketlerdir.

Karbon köpüğü ilk olarak 1960'lı yıllarda Walter Ford tarafından organik polimer köpüklerin ısıl işleme tabi tutulması ile üretilmiştir. Daha sonraları Googin, üretime başlangıç malzemesi olarak üretan-polimer kullanarak yapısal özellikleri kontrol edilebilen ilk karbon köpüğünü elde etmiştir. 1970'lı yıllarda Klett, R. tarafından üretilen karbon köpükleri maliyet bakımından daha avantajlı olup ısı yalıtımına daha elverişli hale getirilmiştir.

1990'lı yıllarda mezofaz zift bazlı karbon köpüğü üretim yöntemleri gelişmiş olup bal peteğine benzer bir yapısı bulunmaktadır. Daha sonra üretim maliyetlerinin azaltılması amacıyla West Virginia Üniversitesinde kömürün başlangıç malzemesi olarak kullanıldığı mükemmel ısı yalıtım özelliklerine ve yüksek dayanıklılığa sahip olan karbon köpükleri üretilmiştir [15].

Bu çalışmada, ülkemizin Güneydoğu Anadolu bölgesinde çok miktarda çıkarılan asfaltitin, kullanılabilirlik alanlarını arttırmak ve köpük üretim maliyetini azaltmak için bir köpük öncüsü olarak kullanımı hedeflenmiştir. Asfaltitten yüksek performanslı bir karbon köpük eldesi istenmiştir. Köpükleşmeden önce bir ön işlem olan demineralizasyon işlemlerine tabi tutulan asfaltitten yüksek dayanıma ve gözenekliliğe sahip, daha iyi yapılanmış düşük yoğunluklu yüksek kalitede karbon köpüğü üretimi ve aynı zamanda bu yeni yöntem ile Türkiye ekonomisine katkıda bulunma amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİ

2.1 Karbon

Karbon doğada yaygın olarak bulunan ametal bir kimyasal elementtir. Simgesi C, atom sayısı 6, atom ağırlığı 12,011 olan karbon, periyodik çizelgenin IVA grubunda yer almaktadır. [16].

Evrende bolluk bakımından altıncı sırada yeralan, dünyada hem doğal halde, hem de başka elementlerle bileşik halinde bulunan karbon, ağırlık olarak yerkabuğunun yaklaşık % 0,2'sini oluşturmaktadır. En arı (katışıksız) biçimleri elmas ve grafittir; daha düşük arılık derecelerinde madenkömürünün, kokkömürünün ve odunkömürünün bileşeni olarak bulunmaktadır. Atmosferin yaklaşık % 0,05'ini oluşturan ve bütün doğal sularda erimiş olarak bulunan karbondioksit, kireçtaşı ve mermer gibi karbonat mineralleri, kömürün, petrolün ve doğalgazın başlıca yapıtaşları olan hidrokarbonlar, en bol bulunan bileşikleridir. Karbon, bilinen elementlerin en çok yönlü olanıdır. Bileşiklerin % 94'ü (4 milyondan çoğu) karbon içermektedir [17].

Karbonun en bol bulunan izotopu, doğal karbonun % 98,89'unu oluşturan karbon-12'dir. Tam olarak 12 dalton (atom kütlesi birimi) değerinde olan bu izotop, atom ağırlığı konusunda uluslararası standart olarak kullanılmaktadır. Doğal karbonun % 1,11' ini oluşturan karbon-13, ikinci kararlı izotoptur. Karbonun bilinen beş radyoaktif izotropundan birisi olan karbon-14 (yarılanma süresi 5 730 yıl) en kararlı ve en yararlı olanıdır [17]. Serbest karbon atomunun 1s kabuğunda iki elektron, 2s ve 2p kabuklarında ise bağ oluşturmaya hazır dört değerlik elektronu bulunmaktadır. Metallerden ve ametallerin birçoğundan farklı olarak, karbonda bağ oluşumu genellikle iyonik değil, kovalent (ortaklaşa) niteliktedir. Bunun nedenlerinden biri, karbonun atom sayısının küçük olması, bu nedenle de, atom çekirdeğine yakın olan değerlik elektronlarını çok sıkı tutmasıdır [18].

Karbon kelimesi, latince de kok kömürü anlamına gelen Carbo ‘dan gelmektedir. Dünyada bulunan karbonun toplam kütlesi yaklaşık olarak 7.5×10^{19} kg olarak hesaplanmıştır [19]. Karbon elementine ait bazı özellikler Tablo 2.1 ve 2.2’ de verilmektedir.

Tablo 2.1: Karbon elementinin özellikleri [17]

Atom numarası	6
Atom ağırlığı	12.011 Kg/ Kmol
Elektron dizilimi	$1s^2\,2s^2\,2p^2$
Yoğunluk	$2.267*10^{3}$ kg/m³
Ergime noktası	3823 K (3550°C)
Kaynama noktası	4098 K (3825°C)
Ergime ısısı	100 kJ/mol
Buharlaşma ısısı	120 kJ/mol
Isı kapasitesi	8.517 J/(mol·K) (grafit) 6.115 J/(mol·K) (elmas) (298 K)

Tablo 2.2: Karbon elementinin izotopları [20].

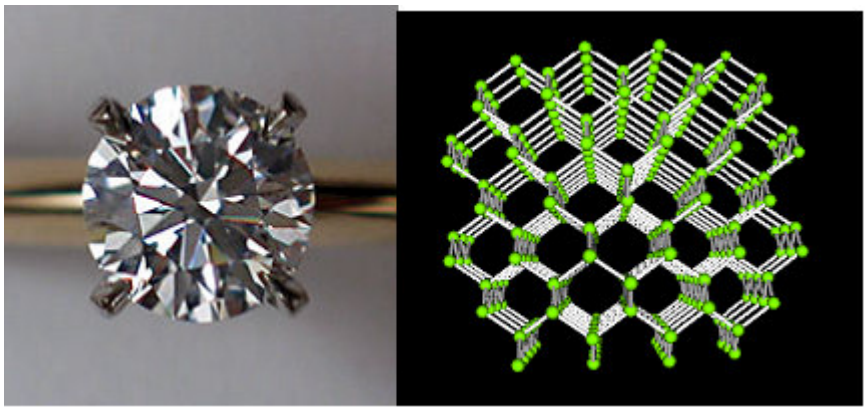
	Proton	**Nötron**	**Kütle Numaraları**
Karbon 12	6	6	12
Karbon 13	6	7	13
Karbon 14	6	8	14

2.2 Karbon Allotropları

Allotrop, aynı elementin uzayda farklı şekilde dizilerek farklı geometrik şeklindeki kristallerine denmektedir. Allotrop moleküllerin, kimyasal özelliklerinin bir çoğu fiziksel özelliklerinin ise tümü birbirinden farklıdır. Sadece aynı maddeyle tepkimeye girdiklerinde oluşturacakları bileşikler aynıdır. Karbon doğada karbon allotropları ve bileşikleri olarak tanımlanan çok farklı formlarda bulunmaktadır. Karbon allotropları birbirinden farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptirler [21].

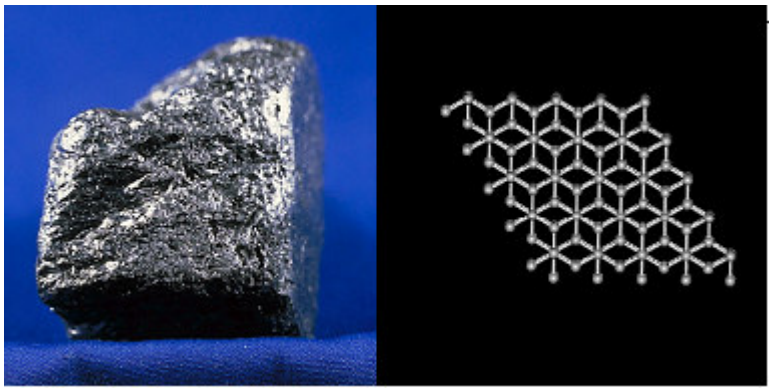
Elmas ve grafit, karbonun allotroplarıdır. Elmasta her karbon atomu, dört başka karbon atomuna bağlanarak üç boyutlu katı bir yapı oluşturur; grafitte ise karbon atomları, üst üste yığılmış geniş, yassı levhalar oluşturacak biçimde, iki boyutlu düzlemde birbirlerine bağlanmıştır. Hem elmas, hem de grafit kristal yapılıdır, ama kristalleri farklı biçimlerdedir [17].

*Arı elmas, bilinen en sert maddedir. Renksiz ve saydam olmasına karşın, başka minerallerle arılığı bozulduğu zaman, pastel renklerden mat siyaha kadar uzanan çeşitli renklerde bulunabilmektedir. Şekil 2.1'de gösterilen elmas, kimyasal bakımdan eylemsizdir; ama yüksek sıcaklıklarda havada yanması sağlanabilmektedir. Isıyı iyi iletmez ve elektrik yalıtkanıdır. 1955'e kadar, yanardağ kökenli doğal yataklar tek elmas kaynağıyken, o tarihten bu yana aletlerde ve pikap iğnelerinde kullanılan elmaslar, grafitin yüksek basınçlara ve sıcaklıklara uğratılmasıyla yapay olarak üretilmektedir [17-22].



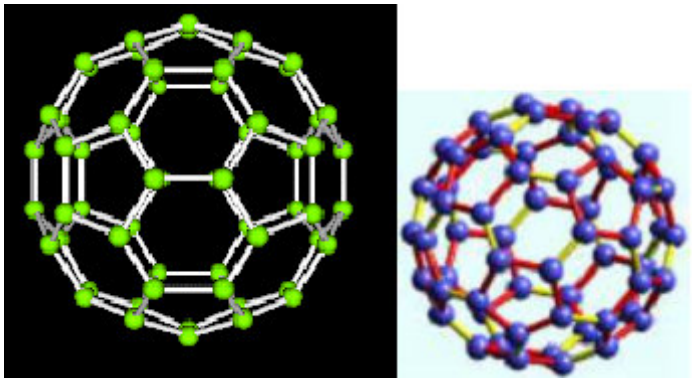
Şekil 2.1: Elmas görünüşü ve yapısı [17-23]

*Grafit çok daha değişiktir. Yumuşak, yağlı, kağıtta iz bırakan, siyah renkli katı bir maddedir. Grafit, yağ haline getirilip makinelerde, çalışan parçaların birbirine sürtünürken aşınmasını azaltmak ya da engellemek amacıyla yağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Kurşun kalemlerin içindeki uç da, içine kil katılarak biraz sertleştirilmiş madde de grafittir. Grafitin elde edildiği başlıca yerler Sri Lanka, Sibirya, Kuzey Amerika ve Meksika'dır. Grafit yapay olarak da hazırlanabilir; bunun için kokkömürünün çok yüksek sıcaklıklarda işlenmesi gerekmektedir. Şekil 2.2'de gösterilen grafit çok yüksek sıcaklıklara dayanabilir, ayrıca çok iyi bir elektrik iletkenidir. Bu nedenle, çamaşır makinesi ve elektrikli süpürge gibi aygıtlardaki elektrik motorlarının fırçaları grafitten yapılır. Son dönemlerde, uzay kapsüllerinin ısı kalkanlarının yapımında da grafitten yararlanılmaya başlanmıştır [23].



Şekil 2.2: Grafit görünüşü ve yapısı [17-23]

*Fulleren(C_{60}) karbonun yapay bir allotropudur. Şekil 2.3'de de gösterildiği gibi fulleren genellikle 6 karbon atomunun düzlemsel olarak birbiri ile bağlanarak oluşturduğu içi boş küresel, silindirik ve halkasal yapılardır. 5'li veya 7'li halkalar şeklinde birleştiği zaman yapı düzlemsellikten uzaklaşır. En küçük boyutu 60 karbonludur ve yapısı futbol topuna benzemektedir. Fullerenin, grafite benzeyen bağ kararlılığı nedeniyle reaktif bir madde değildir ve birçok çözücü içerisinde çözünmez [24].



Şekil 2.3: Fullurenin yapısı [23-24]

*Doğada en çok bulunan karbon bileşikleri, karbon dioksit, tebeşir (kalsiyum karbonat) gibi metal karbonatları ve karbonun hidrojenle birleşerek oluşturduğu hidrokarbonlardır [16].

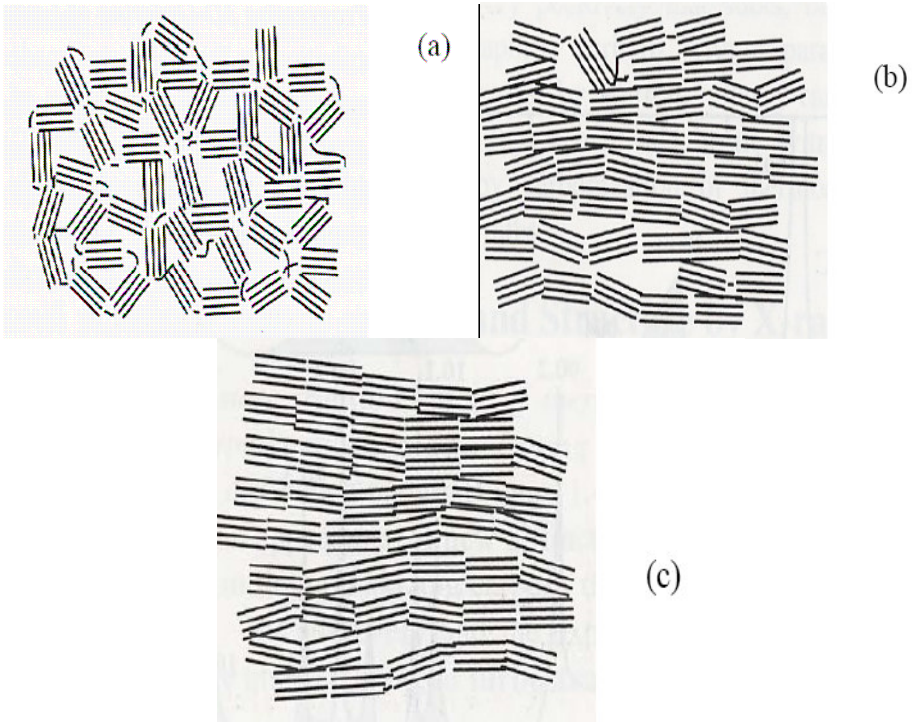
2.3 Karbonun Değişik Formları

Karbon bilimi, katı karbon metaryellerle ilgilenmektedir**.** Katı karbonlar genellikle karbonizasyon olarak bilinen piroliz proseslerinden elde edilen organik öncülerle oluşturulmaktadır [25].

- **Gafitik karbonlar;** yapısındaki kusurlara bakmaksızın, karbon elementinin allotropu olan grafitin oluşturduğu farklı tüm malzemelerdir [26]. Bazı doğal grafitler yüksek mükemmellik gösterirken bir çoğu, diğer minerallerle birlikte ince tabaka grafite sahip olarak çıkarılmaktadırlar. Grafitik karbonları içeren bir malzeme olarak tanımlanan sentetik grafit, grafitik olmayan karbonların grafitizasyonu yada hidrokarbonlardan 2073 K sıcaklığın üzerinde kimyasal buhar tortusu bırakarak grafit yapılı kalıntı oluşturulması ile elde edilmektedirler [25]. Doğal grafit, karbondan oluşmuş bir mineraldir. Vitreus yani camsı karbonlar grafitik karbonlara karşılık gelmektedir [27].

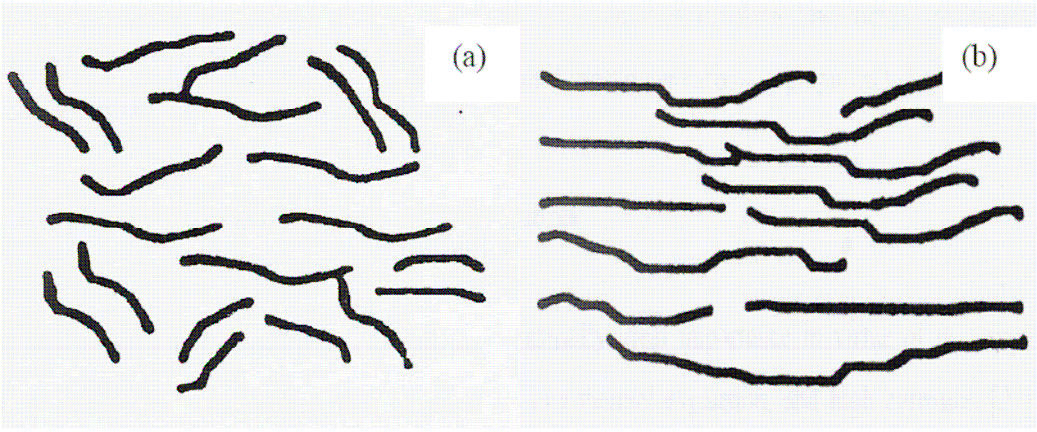
- **Grafitize edilebilen karbonlar;** bu yapılar 3273 K' e kadar çıkılan sıcaklıklarda yüksek yada düşük başınçta yapılan ısıl uygulamalar ile gratik karbonlara dönüştürülebilirler [16]. Grafitize edilebilen karbonlar, daha düzenli yapılara sahip oldukları için grafitik karbonlara dönüşmek için daha az enerjiye ihtiyaç duymaktadırlar [23].

- **Grafitize edilemeyen karbonlar,** bu yapılar ise düşük yada yüksek basınç altında 3273 K sıcaklıklarda yapılan ısı uygulamalarla gafitik karbonlara dönüştürülemezler [23]. Şekil 2.4'de grafitize edilebilen ve edilemeyen karbonlar gösterilmiştir.



Şekil 2.4: (a) Grafitize edilemeyen **, (b)** kısmen grafitize edilebilen**, (c)** grafitize edilebilen [28]

Grafitize edilebilen karbonlarlar anizotropik karbonlar olarak tanımlanırken, grafitize edilemeyen karbonlar izotropik olarak adlandırılmaktadırlar [29]. Şekil 2.5'de izotropik ve anizotropik karbon gösterilmiştir.



Şekil 2.5: (a) Izotropik karbon, **(b)** anizotropik karbon [30]

Zift ve katran, Her ikisi de doğal ürünlerdir. Katran, kömürün damıtılmasıyla elde edilir (kömür katranı), zift ise daha çok ham petrolün damıtılmış tortusudur. Sertliği sıvı halden katı hale kadar değişiklik gösterebilmektedir. Ziftler, distilasyon gibi 673 K altındaki düşük sıcaklıklı proseslerle organik öncülerden elde edilen karbonlu malzemelerdir [31]. Mühendislik uygulamaları için çok önemli hammaddelerdir. Karbon fiber gibi yeni yüksek performanslı malzemelerin fabrikasyonu oldukça artmıştır. Bu yeni malzeme uygulamaları için öncü olarak kullanılan iki çeşit zift vardır. Bunlardan ilki olan kömür katran zifti, kömür distilasyonunun bir ürünüdür. Diğeri ise petrol ziftleri petrol prosesinin son aşamasında kalan ağır tortulardır. Petrol ve kömür katran ziftlerinin 723 K' deki ısıl pirolizinde mezofaz zift elde edilmektedir [32,33].

Odunkömürü, kömürün odun yada ilgili doğal organik malzemelerden elde edilmesidir. Hafif, gözenekli siyah ya da koyu gri renkli bir maddedir; odunun havasız ortamda yakılmasıyla elde edilir. Karbonun bir başka allotropudur.

Karbon karası, ise gazyağı, terebentin, benzen ya da mum gibi maddelerin havasız ortamlarda yandıklarında çıkardıkları istir. Karbon karası katışıksız, yumuşak, siyah renkli bir tozdur; yağla karıştırılarak matbaa mürekkebi, boya ve ayakkabı cilasında kullanılır. Ayrıca otomobil ve bisiklet lastiklerinin yapımında, aşınmaya karşı daha dayanıklı kılmak amacıyla karbon karasından yararlanılmaktadır.

Kemik kömürü, odunkömürünün katışıklı bir türü de, yalnızca yüzde 10 oranında karbon içeren kemik kömürü'dür. Kemik kömürü, hayvan kemiklerinin iyice kırılıp

havasız ortamda yakılmasıyla elde edilir. Kemik kömürü herhangi bir sıvı ile ısıtıldığında, sıvının rengini yok eder, bu nedenle sanayide renk giderici olarak kullanılır.

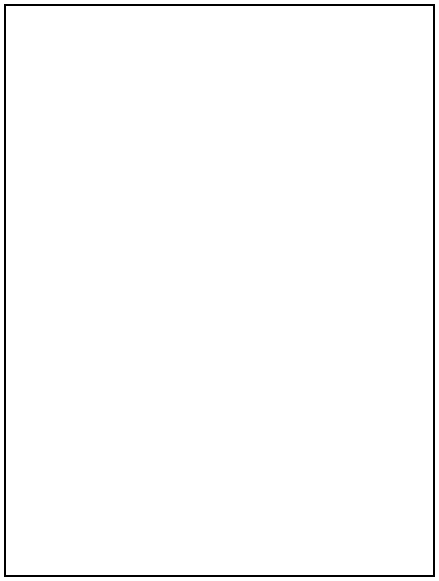
Kokkömürü, kömürün havasız ortamda, yüksek sıcaklıklarda yakılmasıyla elde edilmektedir. Kokkömüründeki karbon oranı yaklaşık yüzde 90'dır. Karbon gerek kömür, antrasit ve kokkömürü olarak, gerek bileşik halde bulunduğu ağaç ve petrol olarak çok önemli bir yakıttır. Karbon ve oksijen bileşikleri birbirleriyle çok kolay birleşir. Çinko, demir, kalay ya da kurşun oksitler gibi metal oksitleri karbon ile birlikte ısıtıldığında, karbon metal oksitteki oksijenle birleşir ve geriye katışıksız metal kalır. Bu indirgenme tepkimesinden sanayide yararlanılır [17].

Karbon fiber, %90'dan fazla oranda karbon atomlarından oluşur. PAN (Poli Akril Nitril) kullanılarak elde edilmektedir [34]. PAN'ın karbon fibere dönüşmesi için öncelikle 3273 K'ye kadar ısıtılması gerekir. Böylece PAN'ın moleküler yapısı değişir.
Karbonlama (grafitleme), karbon dışında, polimerde bulunan tüm elementler malzemeden uzaklaştırılmasıdır. Sıcaklığın yüksek olması sonuçta oluşacak fiberin de kalitesini belirlemektedir. Son olarak fiberlerin yüzeyi, epoksi reçine ile kaplanır. Güçlü fakat hafif bir yapıya sahiptir. Bunun sebebi, karbon atomlarının bileşiği oluştururken meydana getirdiği geometridir. Yapılarından ötürü birçok alanda (örneğin arabaların lastikleri ve bazı parçaları, ev ve ofislerde kullanılan çeşitli araçlar, lityum pillerin kaplanmasında vs.) kullanılmaktadır [35].

Aktif karbon, büyük kristal formu ve oldukça geniş iç gözenek yapısı ile karbonlu adsorbanlar ailesini tanımlamada kullanılan genel bir terimdir. Aktif karbonlar, insan sağlığına zararsız, kullanışlı ürünler olup, oldukça yüksek gözenekliliğe ve iç yüzey alanına sahiptirler . Aktif karbonlar, çözeltideki molekül ve iyonları gözenekleri vasıtasıyla iç yüzeylerine doğru çekebilirler ve bu yüzden adsorban olarak adlandırılırlar [24].

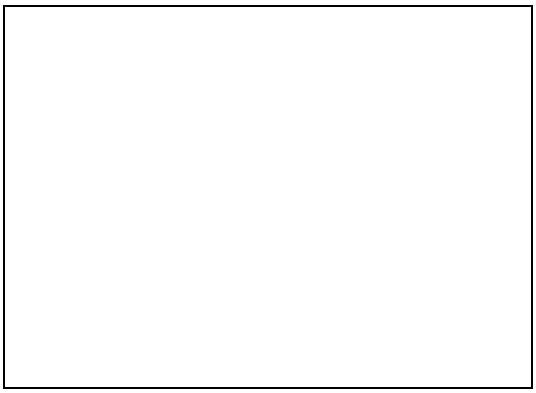
2.4 Karbon Köpük

Köpüğün genel tanımına göre köpük, sıvı yada katı içindeki bir çok gaz kabarcıklarının yakalanarak şekillendirilen bir maddedir [36]. Genellikle köpük kelimesi düşük yoğunluğa sahip gözenekli materyalleri tanımlamada kullanılmaktadır [29]. 20. yüzyılın başlarından itibaren çeşitli yöntemlerle üretilen katı köpükler pek çok alanda kullanılmaya başlanmıştır. Köpüklerin ağırlığının oldukça düşük olmasıyla önemli bir mühendislik malzemesi haline gelmiştir [36]. Şelil 2.6'da aliminiumdan elde edilmiş bir karbon köpük gösterilmiştir.



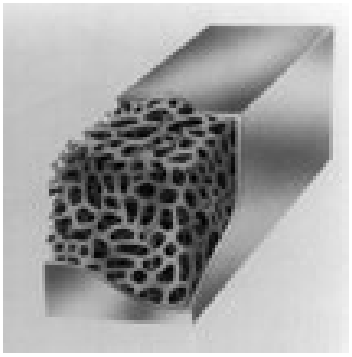
Şekil 2.6: Alimünyumdan elde edilen köpük [36]

Köpükler, gözenek yapıları baz alınarak açık hücreli ve kapalı hücreli köpükler olmak üzere iki ana grupta sınıflandırılmaktadırlar. Bunlardan ilki olan açık hücreli köpüklerde, gözenekler birbirleriyle bağıntılıdır ve bu hücrelerde gaz giriş çıkışı olmaktadır. Kapalı hücreli köpükler ise gözeneklerinin birbirleriyle hiçbir bağıntısı olmayan ve herhangi bir gaz taneciğinin bile giriş-çıkış yapamadığı tür köpükler olarak tanımlanmaktadırlar [10-29]. Genellikle kapalı hücreli köpükler, açık hücreli köpüklere göre daha yüksek dayanıma sahiptirler. Şekil 2.7' de gösterilen sentaktik köpük olarak bilinen özel bir çeşit olan kapalı hücre yapısına sahip olan köpük, bir matriks malzemenin içine sokulmuş derin oyuk parçaları içermektedir.



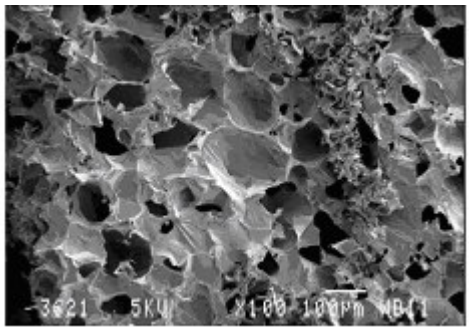
Şekil 2.7: Epoksi matriksi içinde cam mikro baloncukları içeren sentaktik köpüğün SEM görüntüsü [36]

Şekil 2.8'de bir örneği verilen yeni nesil bir malzeme olan karbon köpük gözenekli olmasının yanında diğer karbon malzemeleri gibi yeni ve eşsiz özelliklere sahiptir ki bu özelliklere; hafifliği, yüksek dayanımı ve proses boyunca uygulama sıcaklığına göre düşük yada yüksek ısıl iletkenliği örnek olarak gösterilmektedir [37].



Şekil 2.8: Karbon köpüğü [38]

Karbon köpüklerinin üretimi sırasında gözlenildiği üzere düşük erime sıcaklıklarında kapalı hücreli bir yapı meydana gelmektedir. Hücrelerin (baloncukların) boyutu $1x10^{-5}$ m ile $1x10^{-4}$ m arasındayken hücre duvarlarının kalınlığı $15x10^{-9}$ m -$5x10^{-8}$ m arasında değişmektedir. Şekil 2.9' da başlangıç sıcaklıklarında kapalı hücreli bir karbon köpüğü gösterilmektedir. Sıcaklık değeri yükseldikçe hücre yapısı açık hücreli köpüğe doğru ilerlemektedir. 1073–1273 K' lere gelindiğinde ise artık açık hücreli köpük yapısı tamamen görülmektedir [39].



Şekil 2.9: Düşük sıcaklıklarda üretilen karbon köpüğü [39]

Karbon köpüğü çeşitli öncüler kullanılarak üretilmektedirler. Köpük öncüleri ve proses koşulları, oluşturulan karbon köpüğünün özelliklerini belirlemektedir.

Karbon köpüğünün yoğunluk değeri $2x10^{2}\,kg/m^{3}$ - $7x10^{2}\,kg/m^{3}$ aralığında değişmektedir. Karbon köpük oldukça yüksek gözenekli yapıya ve katı form içinde dağılmış $1*10^{-5}$-$5*10^{-4}$ metre arasında olan gözenek yapıya sahiptir [10]. Uygulama şartları ve köpük öncüsü değiştirildiği zaman istenilen özelliklerden sapma mümkündür [40]. Örneğin köpükleşme prosesi boyunca değişik basınç uygulamalarında hücre boyutu, yoğunluk, dayanım ve diğer özelliklerle farklı sonuçlar elde edilecektir [11].

Karbon köpüğün diğer benzersiz özelliği ise ayarlanabilir ısıl iletkenliktir. Isıl iletkenlik uygulanan köpükleşme sıcaklığına ve köpükleşme öncüsüne bağlı olarak değişmektedir. Örneğin, karbon köpük 1273 K' e kadar ısıtılırsa ısıl iletkenlik düşüş göstermesine rağmen karbon köpüğün iletkenlik değeri bakırdan 4 kat aliminiumdan ise 6 kat daha fazladır [3].

Karbon köpüğü üretiminde en önemli değişkenler basınç ve sıcaklıktır. Sıcaklık ve basınca göre istenilen karakterde karbon köpüğü üretilebilir [40].

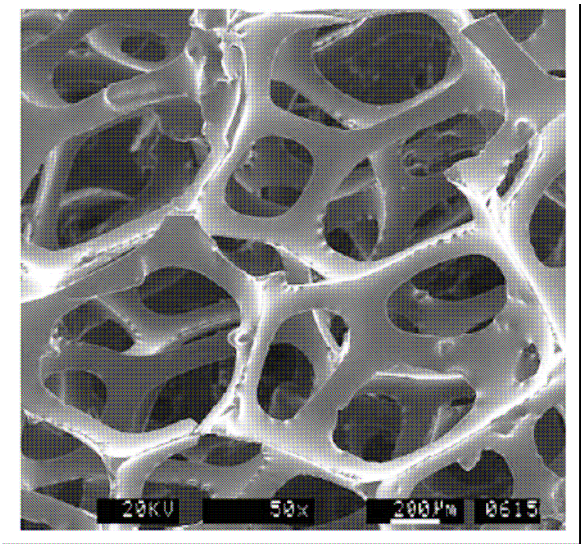
Tablo 2.3'de Oak Ridge Ulusal Laboratuarından alınan tabloda üç farklı yöntemde üretilen karbon köpüğünün ve aliminiumum karşılaştırılması verilmiştir.

Tablo 2.3: Ornl karbon köpüğü özellikleri ile aliminium karşılaştırılması [3]

	Köpük I	**Köpük II**	**Köpük III**	**Aliminium 6061**	
Fiziksel Özellikler					
Yoğunluk	0.57	0.59	0.70	2.88	$*10^3$, kg/m^3
Gözeneklilik	0.75	0.74	0.69	0	
Açık Gözeneklilik Oranı	0.98	0.98	--	0	
Ortalama Hücre Boyutu	350	60	350–400	--	$*10^{-6}$, m
Mekanik Özellikler					
Basma Kuvveti	2.1	5.0	5.1	--	MPa
Basma Katsayısı	0.144	0.180	0.413	70	GPa
Gerilme Kuvveti	0.7	--	--	180	MPa
Isıl Özellikler					
Isıl İletkenlik	218	313	250	63	$*10^{-3}$ (W/ m·K)/ (kg/m^3)
Isıl Yayılım	4.53	3.1	3.52	0.81	$*10^{-4}$,
Isı Kapasitesi	691	691	691	890	L/kg.K

2.5 Karbon Köpüğün Tarihçesi

İlk karbon köpüğü 1960'ların sonunda Walter Ford tarafından geliştirilmiştir. Ford tarafından vitreus (camsı) karbon köpük, organik polimer köpüklerin ısıl işleme tabi tutulması ile üretilmiştir [41,42]. Düşük yoğunluklu ve açık hücre yapısına sahip karbon köpüğünün üretimi, yüksek basınçlı köpükleşme proses uygulamalarını başlatmıştır. Örnek ısıtıldıktan sonra belirlenen bir sıcaklıkta basıncın boşaltılması köpükten uçucu bileşenlerin uzaklaştırılmasını sağlamıştır [43-46]. Bu polimerik öncülerden elde edilen camsı yada vitreus karbon köpük bir çok endustriyel uygulama alanı için cazip hale gelmiştir. Şekil 2.10'da bir çeşit vitreus köpüğün fotomikrografı gösterilmektedir [43].



Şekil 2.10: Bir çeşit vitreus köpüğün fotomikrografısi [43]

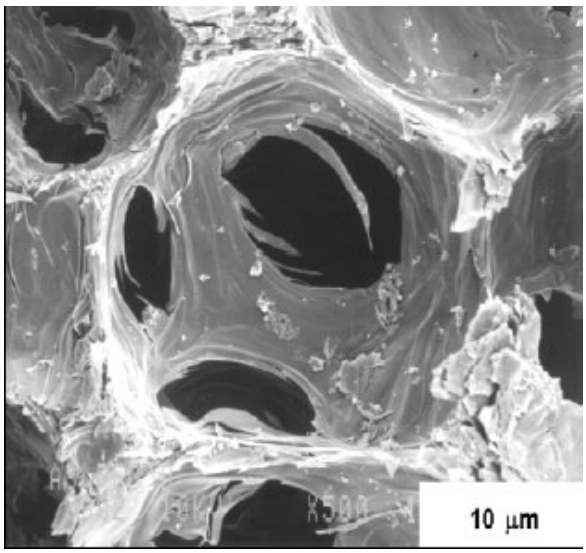
1967'de Napier ve Googin, üretan köpüğün polimerizasyonu ile karbon köpük üretmişlerdir. Bu proses uygulaması köpük yapısının ve malzeme özelliklerinin kontrol edildiği ilk çalışmadır [47].

Sonraki yıllarda birçok araştırmacı karbon köpüğün kullanım alanları hakkında elektrotlardan yalıtıma (2773 K) kadar birçok alanda yenilikler keşfetmişlerdir. 1970'lere gelince araştırmalar alternatif başlangıç materyalleri üzerinde odaklanmıştır [47,48].

Daha sonraları Raley jr. et. al., amonyakla birlikte vinildin klorür polimer kullanarak gazlar için filtre malzemesi olarak kullanılan karbon köpüğünü üretmiştir [6].

1988'de Hopper tarafından ezilmiş sodyumklorür parçaları ve fenolin polimerik reçine THF içinde eritilerek bir karbon köpük öncüsü olarak kullanılmıştır [8]. Bu uygulamadan bir yıl sonra bu köpük karbonize edilebilir polimer karbon köpük eldesi için kullanılmıştır [8]. Bu işlenebilir ve yapısal olarak kararlı karbon köpük, toksik ve zararlı gazları emici olarak kullanılmıştır. 1990 yılına karar üretilen karbon köpükler daha çok ısıl izolasyon malzemesi olarak uygulama alanı bulmuştur [48].

1990'ların başında Wright Patterson Hava Kuvvetleri Laboratuarlarında mezofaz ziftten elde edilen karbon köpük keşfedilmiştir [49,50]. Bu çalışmada karbon köpüğün düşük yoğunluğuna ve oldukça yüksek olan dayanımına odaklanılmıştır. Bu ilk grafitik köpük, yüksek ısıl iletim özelliği ile birlikte Klett et. al. tarafından rapor edilmiştir [51,52]. Bu çalışmada naftalinden türetilen mezofaz zift bir köpük öncüsü olarak kullanılmıştır. Yüksek ısıl iletiminden dolayı grafitik köpük özellikle ısı alıcı ve radyotör olarak yeni uygulama alanları için potansiyel bir malzeme olarak tanımlanmıştır. Bu köpükler, maliyeti çok yüksek olan polimer kaynaklı köpüklerin yerini doldurmaktadır. Araştırmacıların çalışmaları, hafif ve kuvvetli bir karbon köpüğü üretmek üzerine yoğunlaşmıştır [53]. Şekil 2.11'de bu teknikle üretilen karbon köpüğün mickoyapısal görüntüsü gösterilmiştir [54].



Şekil 2.11: Karbon köpük fotomikrografisi [52].

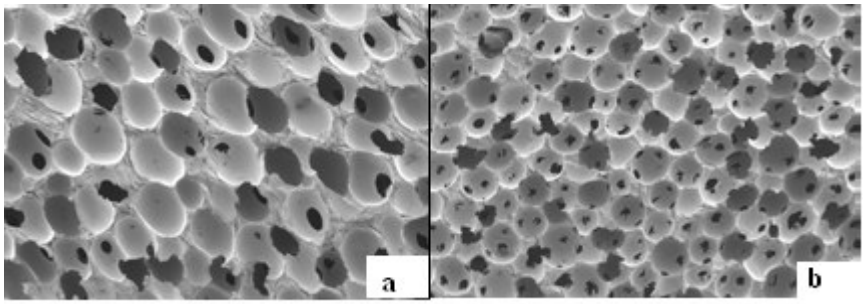
Stiller et. al., kömürü mükemmel ısıl izolasyon özellikleri olan yüksek dayanımlı köpük eldesi için bir köpük öncüsü olarak kullanılabilecek bir yöntem geliştirmiştir [11,55,56].

Klett,R., karbon köpüğünü Sandia laboratuarlarında doğal bir hammadde olan kömürleşmiş mantarlardan yapmıştır. Diğer çalışmalarda ise değişik üretim süreçleri ve hammaddeler kullanarak köpüğün özelliklerini geliştirmek ve maliyetini düşürmek amaçlanmıştır. Üretilen bu karbon köpükleri çoğunlukla ısıl yalıtım için kullanılmaktadır [4].

Karbon köpüğü maliyetinin azaltılması amacıyla West Virginya Üniversitesi'nde başlangıç maddesi kömür kullanılarak geliştirilen yöntem ile mükemmel ısıl yalıtkanlık ve çok yüksek dayanıklılığa sahip köpükler üretilmiştir [4].

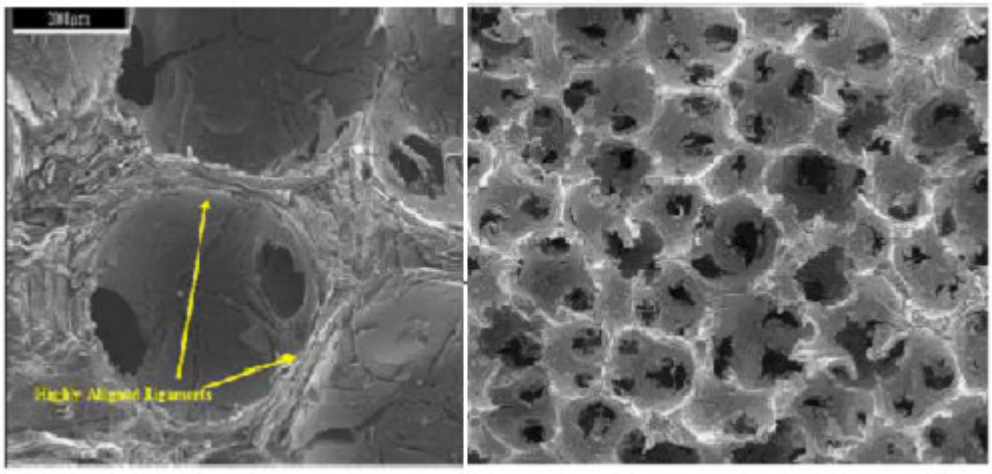
Yüksek dayanımlı ve mükemmel ısıl izolasyon özellikli bir köpük elde etmek için ham kömüre bir köpük hammaddesi olarak kullanılmadan önce, çözücü uygulaması ile asfelten kısmı ham kömürden ayrılır yada kömüre demineralize işlemleri uygulanır. Bir ön işleme tabi tutulan kömürden kontrollu basınç ve sıcaklık altında karbon köpüğü üretilmiştir. Bu üretim metodu, Amerika West Virginya Üniversitesi'nde bir araştırma grubu tarafından geliştirilmiş ve CFOAM™ adıyla lisanslandırılmıştır [4].

Birçok grafitik karbon köpük, 1997 yılında Oak Ridge Ulusal Labarotuvar'larında (ORNL) Mitsubishi Gaz Kimyasal Co.tarafından üretilen sentetik mezofaz zift kullanılarak elde edilmiştir. Elde edilen bu köpük, petrol bazlı olan mezofaz zifte göre daha büyük gözenek çapına sahiptir [3]. Şekil 2.12'de sentetik mezofaz zifttten elde edile karbon köpük ile petrol bazlı mezofaz zifttten elde edilen karbon köpük kıyaslanmıştır.



Şekil 2.12: (a) Petrol bazlı mezofaz ziftten elde edilen karbon köpük **(b)** Sentetik mezofaz ziftten elde edile karbon köpük [3]

2000 yılında Oak Ridge Ulusal Labarotuvar'larında (ORNL) püskürtme (blowing) ve karbonizasyon aşamaları uygulanmadan karbon köpük eldesi için yeni bir teknoloji geliştirlmiştir. Bu teknolojiye göre hem daha az zamanda daha kolay üretim gerçekleşebilmiş hem de bu güne kadar kullanılan karbon köpük üretim tekniklerine bir yenisi eklenmiştir. Şekil 2.13'de bu teknolojiyle üretilen karbon köpüğünün açık hücre yapılı ve birbiriyle bağlantılı düzenli grafitik yapılı olduğu görülmüştür [14]



Şekil 2.13: Yüksek ısıl iletime sahip grafitik köpüğün mikrografı [41,57]

2.6 Karbon Köpük Hammaddeleri

1960'lardan itibaren çeşitli köpük öncülerinden karbon köpük üretilmektedir. Bu öncüler, sentetik mezofaz zift [11-58], kömür katran ve petrol zifti [10], kömür [11],

poliakrilinitril (PAN) [5], poliüretan köpük [7], vinildin klorür polimer [8], fenolin polimer [8] ve pirolize edilebilir organik malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Üretilen karbon köpüğünün özellikleri geniş bir aralıkta sonuçlanmıştır. Örneğin katı yoğunluğu; 3.2* 10^2 - 6.7* 10^2 kg/ m^3 , dayanımı; 2.5 – 18.7 MPa arasında değişirken yapısal olarak da; izotropik yada anizotropik mikroyapılıdırlar [59,60]. Köpük öncüsünün akışkanlık, dilatasyon, viskozite ve benzeri bir çok özelliği ve köpük üretim yöntemi ile elde edilen karbon köpgün performansını doğrudan etkilediği daha önceden yapılan çalışmalarda gözlenmiştir [59].

2.6.1 Mezofaz zift bazlı karbon köpük

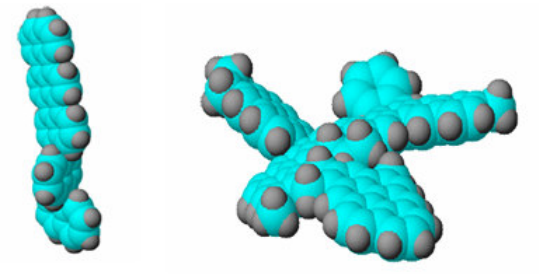
Anizotropik sıvı kristal parçacıkları içeren aromatik hidrokarbonların kompleks karışımından oluşan mezofaz zift 1990'lı yıllarda Wright Patterson Hava Kuvvetleri Laboratuarlarında üretilen çok önemli bir endüstriyel maddedir [51-52]. Sentetik naftalinden türetilen bu zift, 100% anizotropik yapıya sahiptir. [58]. AR zift, HF-BF_3 katalizörleri kullanılarak naftalinin katalitik polimerizasyonuyla hazırlanmaktadır [61-62].

1965'de ilk kez Brooks ve Taylor tarafından keşfedilen mezofaz zift, anizotropik sıvı kristal parçacıkları içeren aromatik hidrokarbonların kompleks karışımından oluşmaktadır [63-64].

Mezofaz ziftin katran ve petrol ziftlerinden eldesi süper kritik sıvı ekstraksiyonu (SFE) ile sağlanmaktadır [65-68]. Geleneksel mezofaz zifti üretimi başlangıçta katran ve petrol ziftlerindeki düşük moleküler ağırlıktaki parçacıkları ihtiva etmektedir. Daha sonradan geri kalan kısım polimerizasyon sürecine göre mezofaz zifte dönüşmektedir. SFE ile mezofaz zift üretim prosesinde asıl amaç moleküler ağırlıkları hafif olan maddeler içermesidir [69-70].

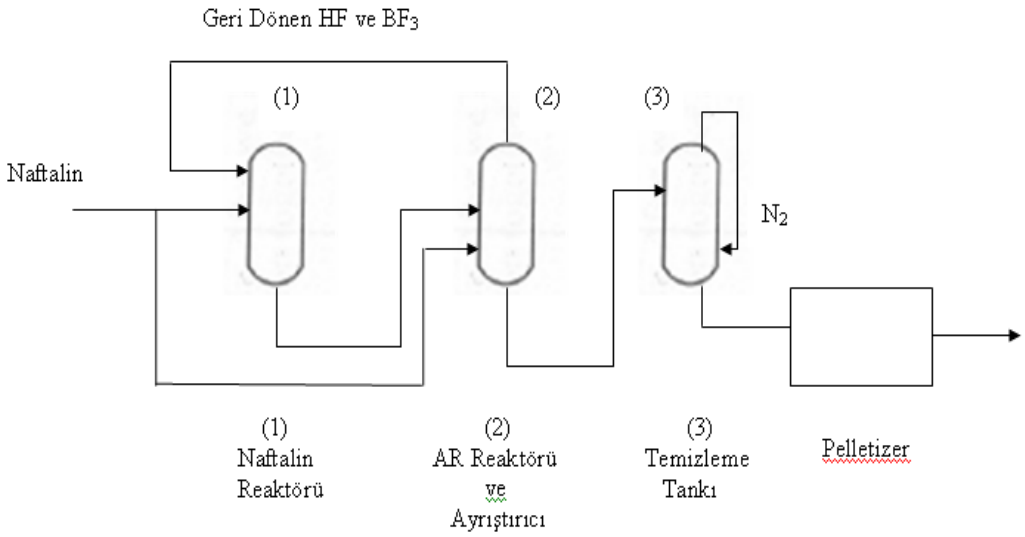
Ancak bu yöntem ile elde edilen mezofaz zift, içerisinde safsızlıklar barındırdığından, günümüzde naftalin veya polimerizasyon yönteminde alkil-naftalinin asit katalizörü kullanılmasıyla üretilmesi tercih edilmektedir. Bu yöntemde naftalin geri dönen HF ve BF_3 ile beraber karıştırıcılı reaktöre beslenmektedir. Reaktörde HF-BF_3 kompleksi oluşmaktadır. Bu kompleks naftalinle beraber reaksiyona girererek AR/HF-BF_3 birleşimini oluşturmaktadır. AR/HF-BF_3 birleşimi

polimerizasyon reaksiyonundan sonra diğer bir karıştırıcılı reaktöre beslenerek HF ve BF_3' ten ayrıştırılmaktadır. Ayrıştırılmış HF ve BF_3, hafif yağ (100% anizotrop) ile birlikte birinci reaktöre geri beslenmektedir. Daha sonra reaktörden çıkan akım temizlenmek ve gaz kirliliklerini arındırma için azot beslenen bir temizleme tankına gönderilir. Temizlemeden çıkan naftalin reçinesi filtre edilerek saflık yüzdesi çok fazla olan pelletler haline getirilirler. Şekil 2.14' de Mitsubishi AR ve petrol ve katran ziftlerinden üretilmiş mezofaz ziftlerinin yapısı gösterilmiştir [61].



Şekil 2.14: Mezofaz ziftlerinin yapısı [61]

Mitsubishi AR firması tarafından üretilen 100 % anizotropik mezofaz ziftin proses akım şeması Şekil 2.15'de belirtilmiştir [61].



Şekil 2.15: AR Mezofaz Zifti Üretimi Akım Şeması Diyagramı [61].

İyi bir köpükleşme öncüsü olan Mitsubishi AR zift herhangi bir ön işlem gerekmeden doğrudan köpükleştirilebilmektedir [59-70]. Sentetik mezofaz zift,

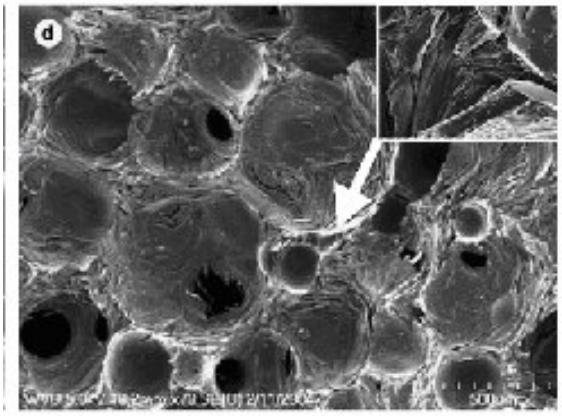
yüksek ısıl iletkenlik ve birbirine bağlı düzenli grafit hücre yapı özelliği sayesinde tercih edilen bir köpük öncüsüdür [40].

2.6.2 Petrol ve kömür katran zifti bazlı karbon köpük

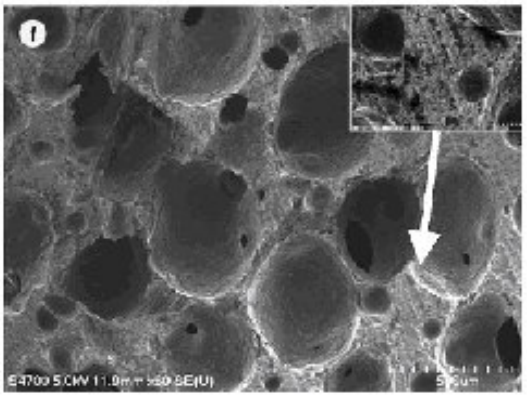
Petrol veya katran zifti kullanılarak üretilen karbon köpükler, gözenekli yapıda olup yoğunlukları diğer ürünlere nazaran daha düşüktür. Katran ve petrol zifti bazlı karbon köpüğü üretimi düşük maliyetlerde olmaktadır çünkü başlangıç maddesi ucuzdur. Singer metoduna göre izotropik katran veya petrol zifti bir kalıbın içerisine konulduktan sonra 673 ve 773 K' lere kadar ısıtılır. Bu ısıtma işlemi atmosferik basınç altında $1.44*10^5$ saniye sürmektedir. İzotropik olan zift %50 anizotrop içerecek şekilde değişir. Bu değişmenin sebebi yoğunluğu ağır olan maddenin tankın altında toplanmasıdır. Riggs ve Diefendorf tekniğine göre ise zifte bir çözücü eklenip 503 K ve 673 K arasında sadece 600 saniye ısıtılmasıyla gerçekleşmektedir. Her iki metot da erime noktası 513–553 K sıcaklık arasında olan petrol veya katran ziftleriyle gerçekleştirilir [71].

Bir çok kömür katran ve petrol zifti, köpükleşme prosesinden önce bir ön işleme tabi tutulması gerekmektedir. Fakat ön işlemsiz köpükleşen öncülerdeki ana problem; öncülerin plastik özelliklerinin, köpük mekanizmasının ihtiyaçlarını karşılayamamasıdır. Bu ön işlemler; viskozitesini ve anizotropi derecesini kontrol edebilmek için ziftin polimerizasyonu \ yoğunlaştırılması gibi ısısal uygulamaları içermektedir [59].

Şekil 2.16 ve Şekil 2.17' de gösterilen petrol ve kömür katran zifti kullanılarak üretilen karbon köpüğü, ısıl izolasyon , kataliz destekleyicisi yada koroziv ürünler için filtre olarak kullanılabilmektedir [10].



Şekil 2.16: Petrol zift bazlı karbon köpüğün SEM görüntüsü [66]



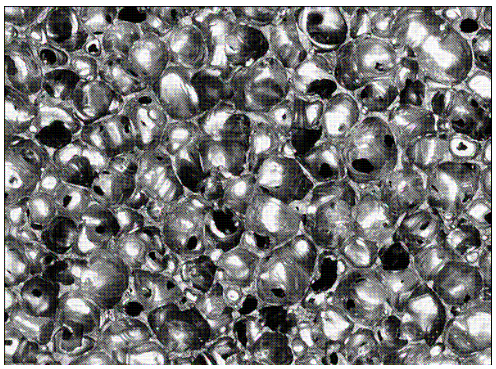
Şekil 2.17: Kömür katran zift bazlı karbon köpüğün SEM görüntüsü [66]

2.6.3 Kömür bazlı karbon köpük

Kömür bazlı karbon köpüğü termal, mekanik işlemler ve elektronik sanayisinde oldukça kullanılabilecek olan bir malzemedir. En önemli özelliği maliyetinin ucuz olmasıdır. Yoğunluğu $0.16 * 10^2$ –$0.80 * 10^2$ kg/m^3, basınç direnci 13.78–20.68 MPa, gerilme kuvveti 2.07-6.89 MPa, çekme kuvveti 2.07 MPa civarındadır. Isı iletimi katsayısı (oda şartlarında) 0.2–20 W/mK' dır [72].

Kömür bazlı karbon köpük prosesi, bir koklaştırma prosesidir. Uçucu içerikleri çok olan bitümlü kömürlerden faydalanılarak (bu kömürler daha çok Amerika Birleşik Devletleri'nin doğusunda bulunurlar) düşük maliyette kömür bazlı karbon köpük üretilmektedir. Kömür içerisindeki uçucu gazların, bir otoklav içerisinde sıcaklığı 673–873 K arasına ve basıncı atmosfer basıncı ile 3.45 MPa arasında getirilerek

uzaklaştırılması sonucunda köpük oluşumu olur. Karbon köpüğü oluşumundan sonra sıcaklıkla muamele edildiği sırada maddenin fiziksel ve termal özellikleri kontrol edilebilmektedir. Sıcaklık 1273–1473 K'lere getirildiğinde inert gazların varlığında kalsine edilmektedir. Bu sıcaklıklarda köpük yüksek dayanım gücüne, çarpma direncine ve düşük ısı termal iletkenliğe sahiptir. Sıcaklık 1973 K' lere yükseltildiğinde ise yüksek elektrik iletkenliği ve ısı iletkenliğine sahip olmaktadır [72]. Şekil 2.18.' de kömür bazlı karbon köpüğüne bir örnek verilmiştir.



Şekil 2.18: Kömür bazlı karbon köpüğü [72].

Kömür bazlı köpüklerin, özkütlelerine bağlı olarak dayanımları 3-10 MPa aralığında değişmektedir [59].

Bu şekilde elde edilen karbon köpüğü düşük yoğunluklu ısıl izolasyon malzemesi olarak veya ısı ve elektrik iletiminde kullanılabilmektedir [11].

2.6.4 PAN bazlı karbon köpük

PAN bazlı karbon köpük üretim yöntemi, ısıtılmış çözelti içerisindeki poliakraliknitrili dağıtma adımlarını kapsamaktadır. Isıtılmış çözeltiyi etkili bir soğutma ünitesinde, sıvı jel halindeki poliakraliknitrilin fazı değiştirilerek şekillendirilmektedir. Bu aşamada vakum altında çözücü kalıntıları çıkarılır ve poliakraliknitril köpük çapraz bağ oluşturur [5].

Oksijen içeren çevre şartlarında yükseltilmiş sıcaklıkla birlikte gözenekli köpük muhafaza edilmektedir. Son olarak karbonize poliakraliknitrilden mikrogözenekli karbon köpük üretmek için inert atmosferde gözenekli köpük ısıtılmaktadır .

Bu yöntemle üretilen açık gözenek yapısına ve homojen dağılmış hücre boyutuna sahip karbon köpük, kataliz destekleyicisi, absorban, filtre ve elektrod olarak kullanılmaktadır [5].

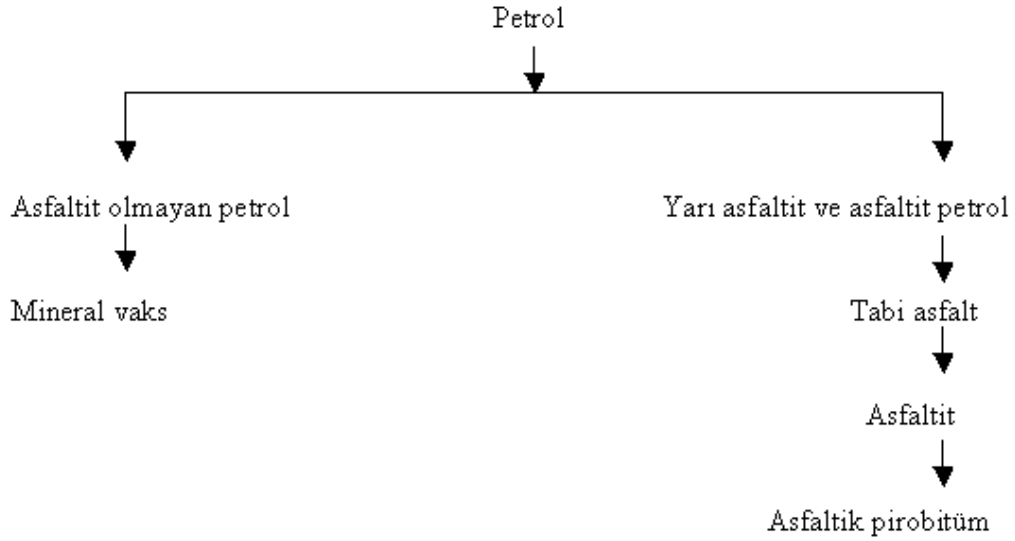
2.6.5 Asfaltit bazlı karbon köpük

Karbon köpük, ticari olarak çeşitli köpük öncülerinden, farklı yöntemlerle üretilmektedir [59]. Ülkemizde çok miktarda çıkarılan asfaltitin kullanılabilirlik alanlarını arttırmak için bir köpük öncüsü olarak kullanımı hedeflenmiştir. Asfaltitten, mezofaz zift kullanılarak üretilen karbon köpüğün özelliklerine benzer, düşük maliyetli ve yüksek performanslı bir karbon köpük eldesi istenmiştir. Asfaltite, köpükleşmeden önce bir ön işlem olarak kabul edilebilecek demineralizasyon işlemi uygulanarak köpükleşme mekanizmasının verimi arttırılabilmiştir.

2.6.5.1 Asfaltit tanımı

Asfaltik maddelerin petrolün metamorfoz denilen değişikliğe uğramasıyla oluştuğu bilinmektedir [73]. Bu değişmede zaman, ısı, basınç gibi etkilerle petrolün bazı yapıları kimyasal ve fiziksel değişikliğe maruz kalmaktadır [74-76]. Asfaltitler, petrol kökenli, asfaltlar olup, primer yatakları daha derindeki tabakalarda bulunmaktadır [77]. Metamorfozun aşamalı kademeler halinde ilerleme derecesine bağlı olarak petrolden değişik karakterde asfaltik madde cinsleri meydana gelmiştir [73].

Şekil 2.18' de petrolün maruz kaldığı metamorfozun ilerleyiş derecesine bağlı olarak ortaya çıkan değişik karakterdeki asfaltik maddeleri görülmektedir [73].



Şekil 2.19: Metamorfoz derecesine bağlı olarak ortaya çıkan değişik karakterdeki asfaltik maddeleri [73]

Bu şekilde petrolün önce yumuşak tabi asfaltlara, bunların daha sert asfaltlara, sonra asfaltitlere ve en son olarak asfaltik pirobitümlere kadar değişen aşamalı kademelerden geçtiği düşünülmektedir.

Asfaltitlerin en önemli karakteristik özellikleri, uçucu madde miktarı yüksek olan, nispeten sert, erime noktaları yaklaşık 393 K – 588 K arasında olan, esas itibariyle hidrokarbonlardan oluşan, oksijenli bileşikleri ve kristalleşen parafinleri içermeyen veya çok az içeren koyu renkli katı petrol tabanlı madenlerdir [78]. Esas itibariyle karbon sülfürde çözünürler, sülfonasyon ürünleri suda çözünmez [73].

Asfaltit (Maden Tetkik Ve Arama Enstitüsü)

Nem	% 0.98
Kül	% 37,55
Uçucu madde	% 34,22
Sabit karbon	% 27,73
Gaz	% 35,20
Kok	% 64,80
Toplam kükürt	% 5,88
Üst ısı değer	5388 kcal/kg
Alt ısı değer	5221 kcal/kg
CS2 de çözünürlük	%13,41

Numunenin Element Analizi

Karbon	%46,21
Hidrojen	%3,82
Kükürt(Yanar)	%2,46
Azot	%0,80

2.6.5.2 Rezervler ve özellikleri

Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü tarafından hesaplanan değerlere gore, Türkiye'nin Güneydoğu Anadolu Bölgesi yaklaşık olarak 80 milyon ton asfaltit rezervine sahiptir [73]. Asfaltitin kalitesi bünyesinde bulunan mineral madde içeriğine bağlıdır. Mineral maddenin yapısı ve kompozisyonu çıkarıldığı bölgeye ve oluşum zamanıyla alakalıdır [74].

Tablo 2.4: Güneydoğu asfaltit maddelerin rezervleri [73]

Filon	Rezervler (yaklaşık değerleri)
Avgamasya	14,30 milyon
Milli	6,5 milyon
Anılmış-Karatepe	5,5 milyon
Seridahli	4 milyon
Nivekar	1,7 milyon
İspindoruk	1,3 milyon
Segürük	1 milyon
Harbol	18 milyon

Tablo 2.5: Tüm filoların ortalama analiz sonuçları [73]

Nem	% 0.7 – 5.33
Kül	% 33.37- 47.38
Uçuçu Madde	% 24- 40.1
Sabit Karbon	% 47- 59,31
Kükürt	% 4.34- 6.36
CS2'de çözünürlük	% 4,90- 30,00

Asfaltit, bünyesinde % 20 civarında petrole benzer sıvı ürünler bulundurması sebebi ile değerlendirilmesi ekonomik açıdan önem arz etmektedir [77].

Asfaltitin değerlendirilmesine yönelik çalışmaları, asfaltitten kükürt giderilmesi, asit uygulaması ile mineral madde uzaklaştırılması [74], ısıl işlem uygulamaları ve asfaltitin yapısının aydınlatılması olarak sıralayabiliriz [78] .

2.6.5.3 Mineral madde giderme işlemleri

Asfaltit numunesinin organik yapısının büyük bir kısmı anorganik partiküller arasında sıkışmış durumda bulunmaktadır. Asfaltitlerin inorganik kısmı çeşitli proseslerde katalitik etkide bulunma, doğrudan kimyasal reaksiyona girme ve proses sonrası kalıntı olarak kalma gibi değerlendirme çalışmaları sırasında sorun yaratmaktadır.

Asfaltit bünyesindeki mineral madde, karbon köpük üretim çalışmalarında verimi düşürmektedir. Bu sebepten dolayı anorganik yapının giderilmesi gerekmektedir. Asfaltitten mineral maddeyi ayırmak üzere kullanılan en uygun ve etkin yöntem anorganik asitlerin kullanıldığı kimyasal yöntemlerdir. Karbonat ve sülfatlar hidroklorik asitle (HCl), silis ve silikatlar hidroflorik asitle (HF), hidroklorik asitle (HCl) giderilebilir. Hidroklorik asit (HCl) ve çinko (Zn) tozu piriti çözünürleştirmek üzere kullanılabilmektedir. Pirit yüzdesi fazla ise bu giderme işlemi gerekebilir. Pirit,

sodyumlara hidrit ($NaBiH_4$), lityum aliminyum hidrit ($LiAlH_4$) ve seyreltik asit kullanılarak da giderilebilmektedir [80,81].

Hidroklorik asit ile karbonat ve sülfatların giderilmesi;

$$CO^{-2}_3 + 2HCl \rightarrow CO_2 + H_2O + 2Cl^- \quad \textbf{(2.1)}$$

Reaksiyon devam ettiği müddetçe karbonatların bozunmasına tekabül eden miktarda gaz akışı görülür, sülfatlar ise asitte çözünerek çözelti fazına geçerler.

Hidroflorik ve hidroklorik asit ile silis ve silikatların giderilmesi;

$$SiO^{-2}_3 + 2HCl \rightarrow SiO_2 + 2Cl^- + H_2O$$

$$SiO_2 + 2H_2F_2 \rightarrow SiF_4 + 2\,H_2O \quad \textbf{(2.2)}$$

$$SiO^{-2}_3 + 2HCl + 4HF \rightarrow SiF_4 + 2Cl^- + 3\,H_2O$$

Karbonat ve sülfatlarından temizlenmiş asfaltit, bu aşamada HCl ve HF ile silis ve silikatlarından arındırılır. Klorür ve florür asitlerin etkileri sonucu H/C ve O/C oranlarında değişmeler kaydedilmiştir.

Çinko tozu ve hidroklorik asit ile piritin giderilmesi;

$$FeS_2 + 4HCl + Zn \rightarrow FeCl_2 + Zn\,Cl_2 + 2H_2S \quad \textbf{(2.3)}$$

Mineral madde giderme işlemlerindeki son aşama pirit içeriğinin giderilmesidir [80-82].

2.6.6 Diğer karbon köpük öncüleri

Vinilidin klorit polimerin sıvı amonyakla karıştırılmasıyla sigara filtrelerinde kullanılan karbon köpükleri elde edilmektedir. Üretim sırasında köpüğün hücrelerinin yüzey alanında küçülmeler gözlemlenmektedir. Karbonizasyon sonrasında açığa çıkan köpükte hücreler küçüldüğü için alan spesifik bir halde bulunmaktadır. Spesifik bir alana sahip olan karbon köpüğün geçirgenliği oldukça düşüktür ve sigara dumanı içerisindeki granülleri tutmada oldukça etkindir [6].

İşlenebilir ve yapısal olarak kararlı, düşük yoğunluklu karbon köpük, parçalanmış sodyumklorür içeren fenolik polimer çözeltisi kullanılarak elde edilmektedir [8].

Polimerize edilmemiş alkol ile poliüretanın karıştırılmasıyla camsı karbon köpük elde edilebilmektedir. Bu köpük diğer karbon köpüklerden farklıdır, ısı iletimi ve dayanıklılığı düşüktür. Bu metot karbon köpüğün geometrisinin tekrar şekillenebilmesine olanak sağlamaktadır. Üretim aşamalarından biri olan karbonizasyon çok kısa sürmektedir. Köpük, karbonizasyon aşamasından sonra soğutulmaya alınmaktadır [7]. Grafitik yapı sergilemeyen bu köpük koroziv ve yüksek sıcaklık uygulama alanlarında kullanılmaktadır [7].

Son olarak pirolize edilen malzeme, şeker, selüloz, pirolize edilmeyen malzeme, tuz gibi öncülerden faydalanılarak elde edilen karbon köpük elektrod , ısıl izolasyon malzemesi olarak kullanılmaktadır [9].

2.7 Karbon Köpüğü Üretiminde Stabilizasyon, Karbonizasyon ve Grafitizasyon

2.7.1 Stabilizasyon

Stabilizasyon aşaması karbon köpüğü üretiminde çok önemli bir aşamadır. Stabilizasyon işlemi sırasında difüzyon yoluyla oksijen iç kesimlere doğru ilerlerken homojen bir yapı sağlamak gerekmektedir. Son yapıda uniform olmayan materyal özellikleri ve bazı kusurlar olmaktadır. Bu olay kısa süreli veya çok büyük boyuttaki yapıların stabilizasyon işlemlerinde meydana gelmektedir, uzun süreli stabilizasyon işleminde ise yapı tamamen oksijen ile difüze olabilmekte ve homojen bir yapı meydana gelmektedir [19,83].

Stabilizasyon işlemi, ziftin erime sıcaklığının 283–313 K üzerinde gerçekleşmektedir. Bu sıcaklığın aşılması durumunda oksitlenmiş tabaka kalınlaşarak köpüğün bozulmasına yol açar. Sıcaklığın istenen seviyenin altında olması durumunda ise oksidasyon yetersiz kalarak, karbonizasyon sırasında köpüğün yapısındaki porlar kapanma eğilimi içerisine girmektedirler. Stabilizasyon işlemi genel olarak $2.88*10^4$ - $8.64*10^4$ saniye arası bir sürede saf oksijen ya da hava ile gerçekleştirilir ve köpük ağırlığının 5 –10 % artmasıyla son bulur. Stabilize edilmiş köpük oda sıcaklığına soğutularak karbonizasyon işlemine hazır hale getirilmiş olur

[13]. Bütün karbon köpüğü üretim işlemlerinde stabilizasyon uygulamak şart değildir.

2.7.2 Karbonizasyon

Karbonizasyon işlemi**,** bir ısıl işlem tekniğidir. Karbonizasyon işlemi köpük öncüsünün özelliklerine bağlı olarak genel olarak 1273 –1273 K sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Köpüğün dağılmasını önlemek için atmosfer kontrollü fırınlarda ortama nitrojen, helyum veya argon gazlarından bir tanesi verilmektedir [82-83]. İnert gazların kullanılmasının amacı köpüğün dağılmasını önlemektir. Karbonizasyon, karbon köpüğünün içindeki safsızlıkları ortadan kaldırmak için uygulanmaktadır. Oldukça karmaşık bir yapıya sahip olan karbonizasyon işlemi; izomerizasyon, dehidrojenerasyon ve yoğunlaşma gibi kimyasal olayları içermektedir [85].

Köpük üzerinde çatlaklara neden olabilecek ısıl gerilmelerin yaşanmaması için sıcaklığın kontrollü bir şekilde arttırılması çok önemlidir. Buna göre ısıtma hızı 4.55 K/sn - 22.75 K/sn arasında seçilmelidir. Elde edilen karbon köpüğünün en az $3.6*10^{3}$ saniye süreyle yüksek sıcaklıkta tutulması ve daha sonra kontrollü bir şekilde soğutulması gerekmektedir [86].

2.7.3 Grafitizasyon

Isıl aktivasyonla grafit yapı içerisindekideki yatışkın ve grafit olmayan karbonun katı hal formasyonudur [25]. Grafitizasyon derecesi ısıl uygulama sıcaklığına ve uygulanan basınçta atomların tekrar düzenlenme zamanına bağlıdır [26].

Karbonizasyon aşamasında elde edilen karbon köpükleri 2273–3273 K' ye kadar ısıtılarak grafitize olması sağlanır. Grafit yapısında olan karbon köpüğü atomlarının dizilişleri daha düzgün olduğundan elektrik ve ısı iletkenlikleri daha yüksektir. Isıtma esnasında köpük içerisinde kalan az miktardaki hidrojenden arındırılmış olur. Basıncı sağlamak için karbonizasyon aşamasında kullanılan inert gaz kullanılabilir [85-86].

2.8 Karbon Köpüğün Kullanım Alanları

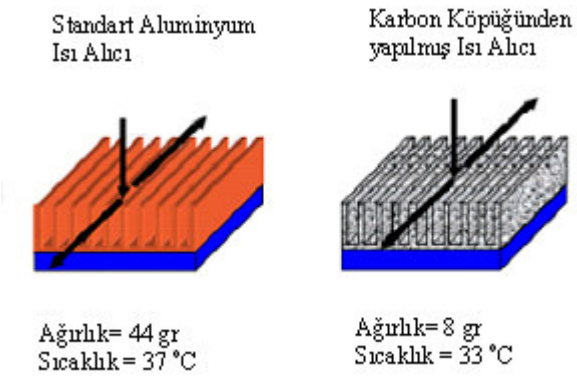
Yeni bir ileri teknoloji malzemesi olan karbon köpük, düşük yoğunluk, yüksek dayanım, ısı yalıtkanlık veya iletkenlik gibi benzersiz özelliklerinden dolayı pek çok uygulama alanı için cazip bir aday olmuştur [4]. Karbon köpüğü kullanım alanı bakımından havacılık ve uzay, otomotiv, enerji, ticari, medikal, askeri, gemi sanayisi olarak 7 ana başlık altında incelenebilmektedir [37,87]. Karbon köpüğünün potensiyel uygulama alanları Tablo 2.6.'da gösterilmiştir.

Tablo 2.6: Karbon köpük uygulama alanları [4]

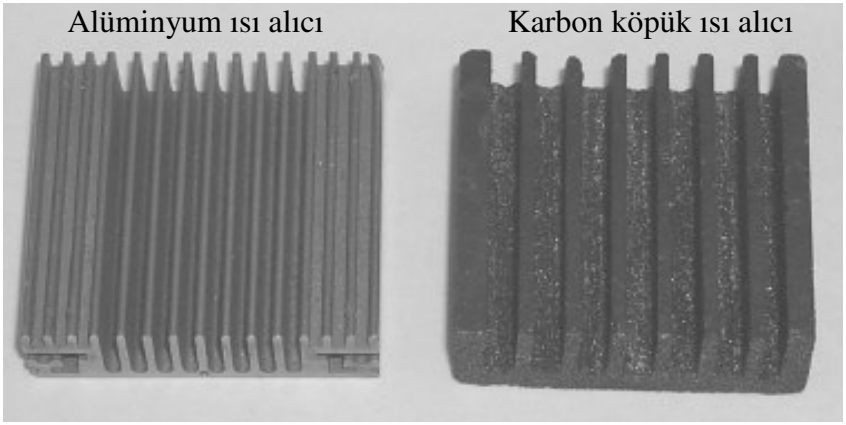
Havacılık ve uzay	Anten sistemler Optik tezgahlar Kompozit aletler Hafif aynalar Roket motoru ve gövdesi Isıl koruma malzemeleri Isı transfer sistemleri Jet püskürtme deflektörü Yüksek sıcaklık yalıtım malzemeleri Ateşe dayanıklı kapı ve duvarlar
Otomotiv	Tamponlar Katalitik konvertörler Taşıt radyotörleri Fren diskleri Otomobil kılıfları
Enerji	Yakıt hücreleri Batarya elektrotları
Ticari	Abrazif aletler Filtreler Ateşe dayanıklı kapı ve duvarlar İzolasyon malzemeleri Prefabrik duvarları Kompozit malzemeler Mühendislik Malzemeleri Güç elektronik sanayi soğutma sistemleri Yapısal izole paneller Isı tranfer sistemleri
Medikal	Diş dolgu malzemeleri Cerrahi kemik malzemeleri
Askeri	Savaş gereçleri Isı değiştiriciler Hafif zırhlar
Gemi	Marangoz paneller Özel malzemeler

2.8.1 Isı alıcıları

Karbon köpüğün ilk uygulama denemelerinden biri elektronik cihazlar için kullanılan ısı alıcı sistemleridir [88]. Bilgisayarın çalışmaya başlamasıyla birlikte bilgisayar parçalarının da sıcaklığı artmaktadır. Bu artan sıcaklık ile bilgisayar parçalarının bozulmasını önlemek için genellikle aliminiumdan yapılan ısı alıcılar kullanılmaya başlanmıştır. Aliminium ısı alıcılarla bilgisayar parçalarının sıcaklığı 349 K'den 310 K' ye düşürülmektedir [13]. Aliminium ısı alıcılar yerine karbon köpüğünden yapılan ısı alıcılar kullanıldığı zaman aynı sıcaklık düşüşü sağlanırken, ısı alıcının ağırlığının ¾ oranında azaldığı gözlenmektedir [61]. Şekil 2.20 ve Şekil 2.21'de alimünyum ısı alıcı ile karbon köpükten elde edilen ısı alıcının kıyaslaması yapılmıştır [13].



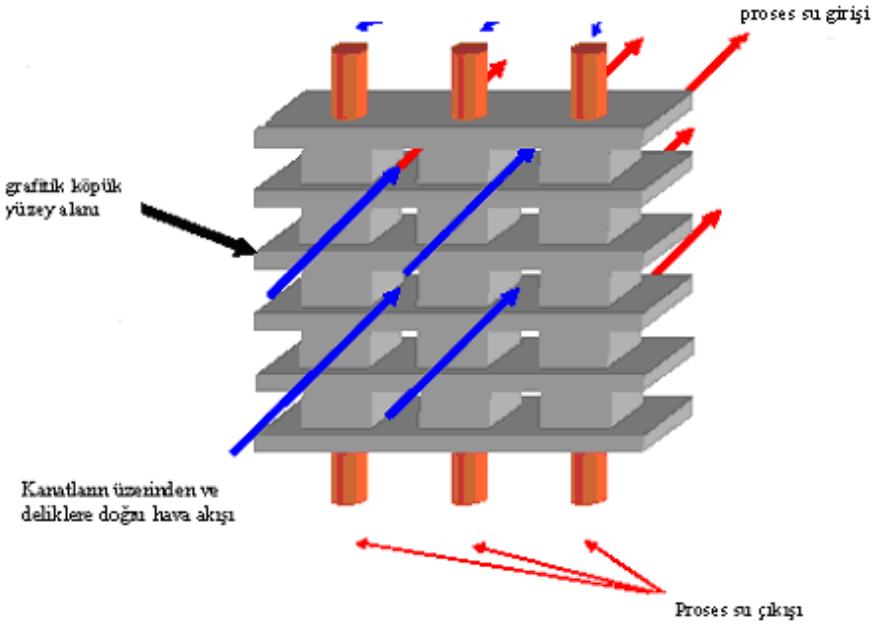
Şekil 2.20: Aliminium ısı alıcı ile karbon köpükten elde edilen ısı alıcının kıyaslaması [89]



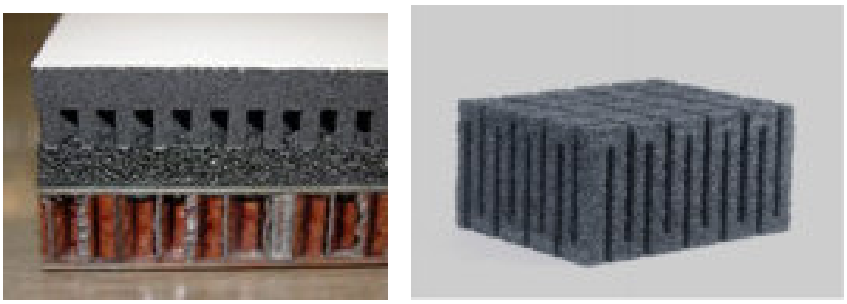
Şekil 2.21: Aliminyium ısı alıcı ve karbon köpük ısı alıcı [89]

2.8.2 Isı değiştiriciler

Karbon köpüğün açık hücre yapısı ve geniş yüzey alanı sayesinde ısı değiştiriciler sistemlerindeki gelişme sağlanmıştır. Eğer Şekil 2.22 ve Şekil 2.23'deki gibi ısı değiştiricinin gövde kısmı ısıl iletimi yüksek olan köpük ile doldurulursa, ısı transfer edilen yüzeyin alanı önemli ölçüde artırılmış olacaktır. Karbon köpüğün bu özelliği sayesinde azalan ısı değiştircinin boyutu ile ısı değiştirici ağırlığı da azalmış olacak aynı zamanda otomobil ve uçak sanayisinde bir çok uygulamanın gelişmesi sağlanacaktır [90].



Şekil 2.22: Karbon köpükten elde edilen ilk ısı değiştirici örneği [89]



Şekil 2.23: Karbon köpükten elde edilmiş ısı değiştirici resimleri [4]

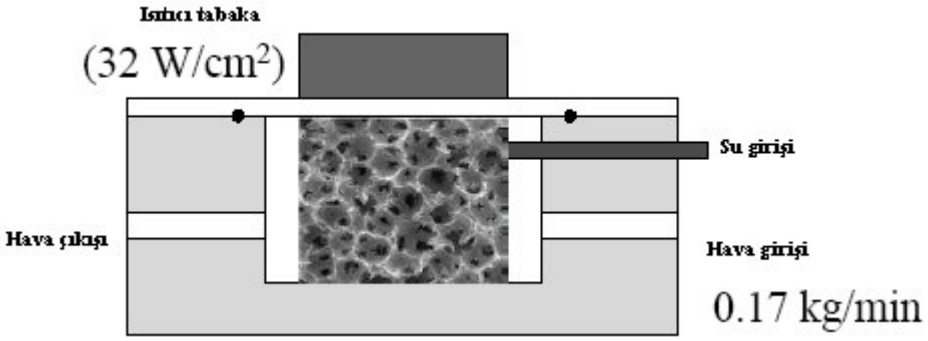
Karbon köpüğü, ayrıca Şekil 2.24'de gösterilen günlük hayatta da, evlerde veya iş yerlerinde kullanılan elektrikle çalışan radyatörlerde de kullanılmaktadır [4].



Şekil 2.24: Günlük hayatta kullanılan radyatörlere örnek [69].

2.8.3 Yakıt hücreleri

Yakıt hücresi gibi elektrokimyasal hücre içerisindeki gözenekli açık hücre yapılı karbon köpüğünden elde edilen gaz dağılım tabakası, arkasındaki ve bitişindeki tabakaya doğrudan eğilimlidir. Bir çok reaktif kimyasalın korozyonuna karşı oldukça dayanıklı olan karbon köpük aynı zamanda yakıt hücresi içindeki elektrolit olarak da kullanılabilmektedir [91]. Şekil 2.25 ve 2.26'da gösterilen yakıt hücresi içinde karbon köpüğün kullanılması ile birlikte hava girişindeki nem problemine çözüm sağlayabileceği umulmaktadır. Karbon köpüğün yüksek ısıl iletimi özelliği ve sahip olduğu benzersiz yüzey alanı ile sisteme giren havanın ısınmasına müsade eder ve böylece ortam şartları ne olursa olsun nemli giriş havasından yakıt hücre yığınına kadar sıcaklığı sağlamaktadır [92].



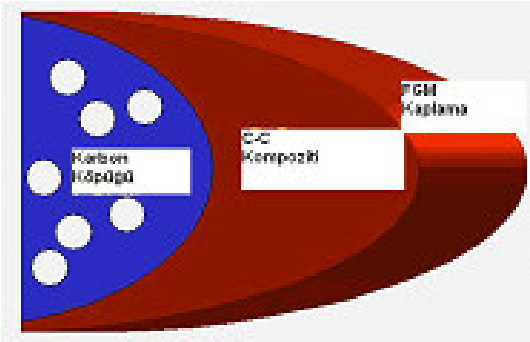
Şekil 2.25: Karbon köpüklü yakıt hücresi [92]



Şekil 2.26: Karbon köpük elektrode kullanılarak yapılan yakıt hücre modeli [4]

2.8.4 Uzay mekiği

Havacılıkda kullanılan ileri teknolojili yeni malzemeler, malzeme bilimindeki en önemli başarılardan biridir. Bu malzemeler yükseltilmiş sıcaklıklarda bile yapısal bütünlüğünü sürdürebilmektedir. Elde edilen ürünlerden yüksek manevra yeteneği ve kullanılan malzemelerden 2473 K sıcaklıklarında yapısal bütünlük gibi kritik istekler yeni malzemelerin tasarımına neden olmuştur. Karbon köpük düşük yoğunluğu, yüksek sıcaklığa dayanımı gibi özellikleri sayesinde bu alandaki kritik istekleri karşılayabilmektedir [93].



Şekil 2.27: Uzay mekiğinin yapısı [93]



Şekil 2.28: Uzay teknolojisinde kullanılan yüksek sıcaklığa dayanıklı izolasyon malzemesi görüntüsü [4]

2.8.5 Koruyucu giysiler

Şekil 2.29'de görülen kişisel soğutma sistemleri yüksek ısıl iletime sahip karbon köpükleri içeren mekanizmadan oluşturulurlar. Bu sistemler genellikle araba yarışı sürücüleri, avcı uçağı pilotları ve itfaiyeciler tarafından temiz hava soluyabilmek için kullanılmaktadır [94].



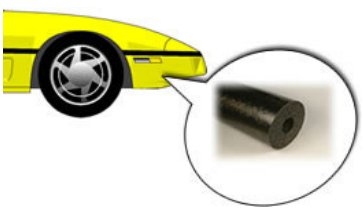
Şekil 2.29: Entegre giysi [95]

2.8.6 Diğer alanlar

Abrazif aletler üretiminde karbonun inorganik formu kullanılarak karbon köpüğü üretilir ve bu karbon köpüğü çok yüksek sertliğe sahiptir. Yüksek aşındırma gücüne sahip olduğu için cam ve metal parlatılmasında ve ayrıca boyaların kazınmasında kullanılmaktadır.

Karbon köpüğünün gözenekli yapısıyla yüksek sıcaklıklarda izolasyon yapılabilme olanağı sunduğu için diğer izolasyon malzemelerine göre daha avantajlıdır. Termal özelliklerinden dolayı 3273 K' ye kadar uygulanmaktadır.

Otomotiv sektöründe araçların tampon bölgelerinde kullanılarak çarpma anlarında darbe şiddetini emerek büyük zararın meydana gelmesini önlemesinden dolayı tercih edilmektedir. Şekil 2.30' da tampon sistemlerine silindirik bir şekilde ve polimerle sarılmış bir halde monte edilen karbon köpüğü sergilenmektedir [4].



Şekil 2.30: Otomobillerde tampon bölgesinde kullanılan karbon köpüğü [4]

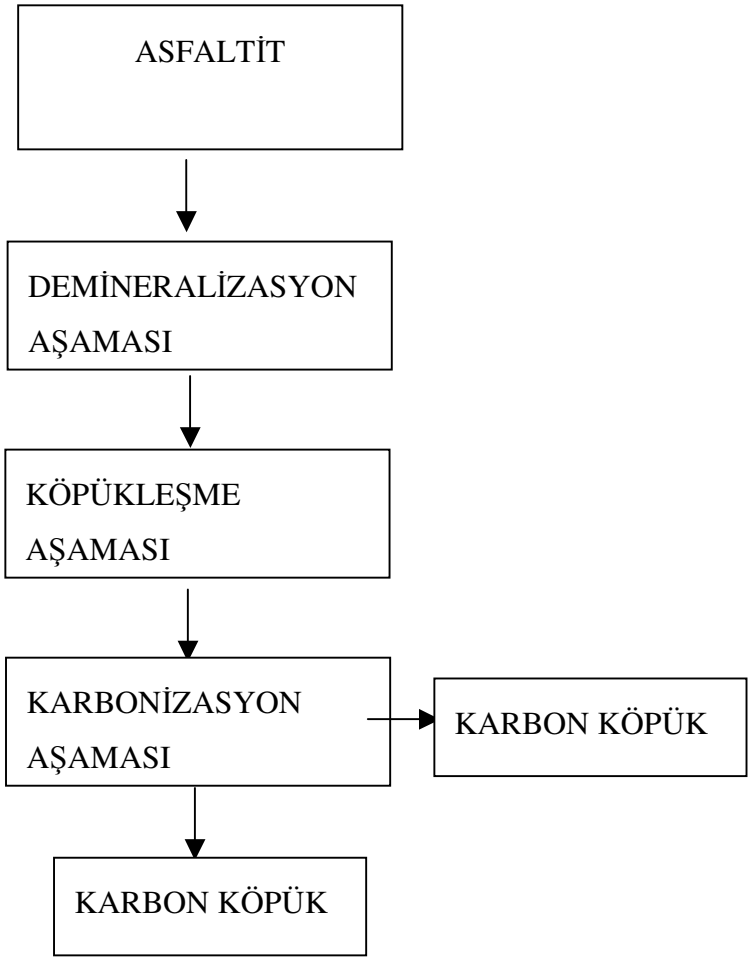
Karbon köpüğünün mekanik ve ısıl özelliklerinin kombinasyonu ile teleskop ve yüksek lazer güç sistemlerinde kullanılmak üzere Şekil 2.31'de gösterilen hafif aynalar gibi yüksek teknolojiye sahip karbon köpük malzemeleri elde edilmektedir [4].



Şekil 2.31: Karbon köpükten üretilen hafif aynanın görüntüsü [4]

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölüm, karbon köpük üretiminde kullanılan hammaddeyi, köpükleşme prosesinden önce hammaddeye uygulanan ön işlemleri, karbon köpük üretiminde kullanılan deneysel yöntemi ve üretilen karbon köpüğün karakterizasyonunu kapsamaktadır. Bu çalışmada, hammadde olarak asfaltit kullanılmıştır. Asfaltite köpükleşme prosesinden önce ön işlem olan demineralizasyon işlemleri uygulanmıştır. Bu işlemle asfaltitin bünyesinde bulunan mineral maddelerin giderilmesi suretiyle üretilen karbon köpüğünün yapısının iyileştirilmesi sağlamıştır. Bu çalışmada izlenen deneysel yöntem Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1: Deneysel yöntem

3.1 Kullanılan Asfaltit Numunesinin Özellikleri

Çalışmada kullanılan Şırnak-Avgamasya bölgesinden alınan asfaltit numuneleri birbirine bağlı 3 aşamada gerçekleştirilen demineralizasyon işlemelerine tabi tutulmuştur. Hammadde olarak kullanılan asfaltit numunesi kırılmış ve elenerek $0{,}25*10^{-4}$ m boyutunda ufalanmıştır [59]. Kullanılan asfaltit numunesinin, kül, nem, sabit karbon ve uçucu madde tayini analizleri ve elemental analizi yapılmıştır.

Yapılan analizler;

Kül tayini; ASTM D 3174-04 standarttına göre gerçekleştirilmiştir. $1*10^{-3}$ kilogramlık asfaltit numunesi, kontrollü sıcaklı artışıyla hava sirkülasyonlu bir fırında 1073 K' e kadar ısıtıtıldıktan sonra sabit tartıma gelene kadar desikatörde bekletilmiş ve kül oranı, sabit tartıma gelen asfaltit numunesinin kalan kütlesinin tartılması sonucu hesaplanmıştır.

Nem tayini; ASTM D 3173-03 standarttına göre yapılmıştır. $1*10^{-3}$ kilogram olarak tartılmış asfaltit numunesi 373-383 K sıcaklıkta ısıtılmış kuru hava sirkülasyonlu etüvde 3600 saniye bekletilir. Oda sıcaklığına geldikten sonra tartım alınmış ve nem oranı hesaplanmıştır.

Uçucu madde tayini; ASTM D 3175-07 standarttına göre yapılmıştır.$1*10^{-3}$ kilogramlık asfaltit numunesi krozeye konularak 1223 K sıcaklığa kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 420 saniye tutulmuş, desitatörde soğuduktan sonra kalan numunenin tartımı alınarak uçucu madde oranı hesaplanmştır.

Yapılan kısa analizler; kül, nem, uçucu madde, sabit karbon analiz sonuçları Tablo 3.1'de ve yapılan elementel sonuçları Tablo 3.2'de gösterilmiştir.

Tablo 3.1: Asfaltit numunesine uygulanan analiz sonuçları

Yapılan analiz	% miktar
Kül tayini	41,8
Nem tayini	0,1
Uçucu Madde tayini	35,7
Sabit karbon tayini	22,3

Tablo 3.2: Asfaltit numunesinin elemental analiz sonuçları

Madde	% miktar
Karbon (C)	42,0
Kükürt (S)	5.8
Oksijen (O)	45,3
Azot (N)	2.8
Hidrojen (H)	4.1

3.2 Demineralizasyon İşlemleri

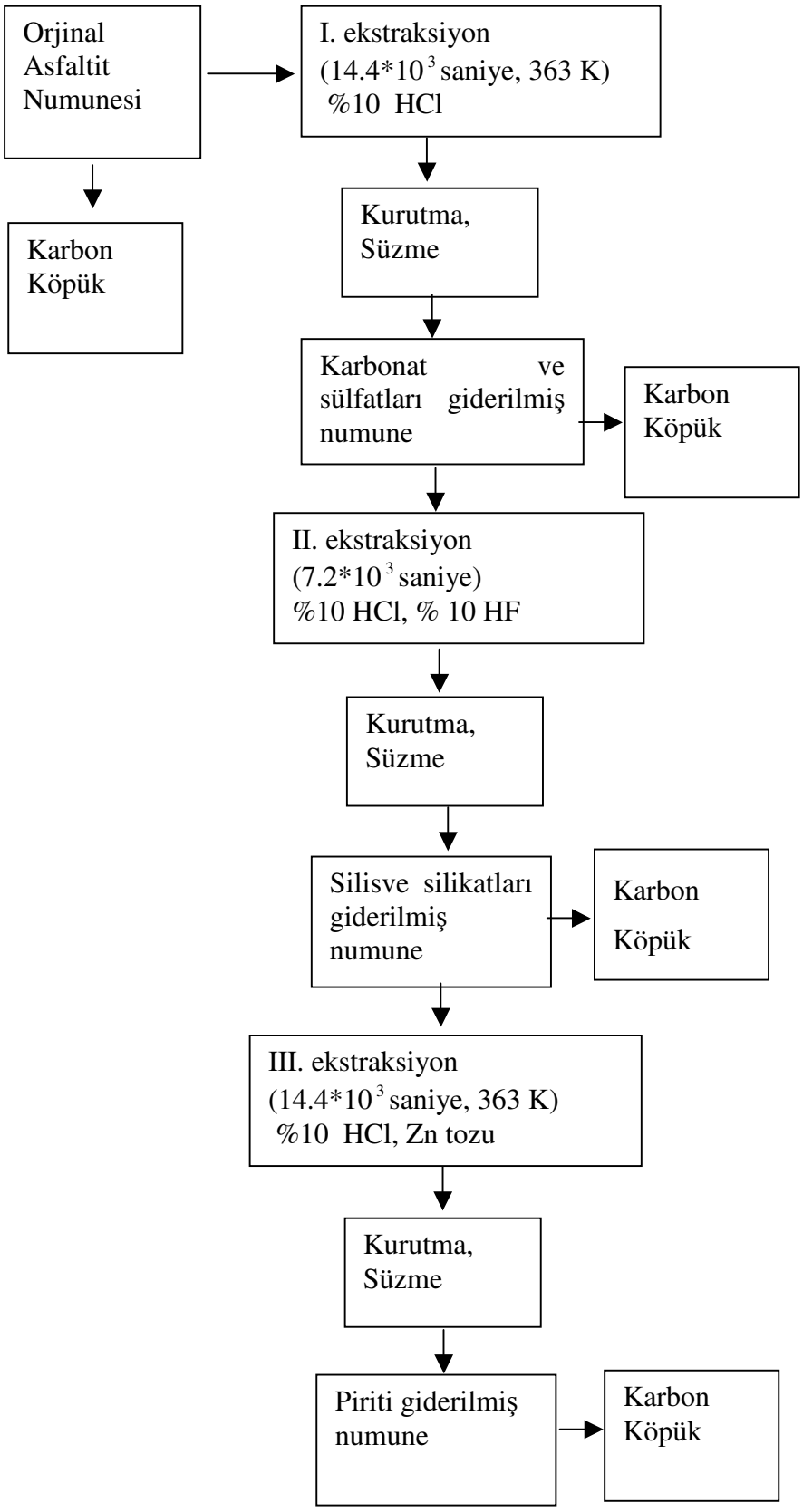
Karbon köpük hammaddesi olarak kullanılan asfaltite, köpük yapısının iyileştirilmesi için birbirine bağlı 3 kademeli anorganik asit ekstraksiyonu ile mineral madde giderme işlemleri uygulanmıştır.

Çalışmada bazı anorganik asitlerin kullanılmasıyla mineral maddenin giderilmesi işlemleri ile; Şırnak-Avgamasya asfaltitinin içerdiği mineral maddelerin cins ve miktarı, mineral maddeleri giderilmiş numunenin karbon köpük üretiminine etkileri ve orjinal numuneden üretilen karbon köpükle kıyaslamasının yapılması ve de analız sonuçlarının kıyaslanması amaçlanmıştır.

Mineral madde giderme çalışmaları sonucu elde edilen numunelerde inorganik yapının azalması ile karbon köpük üretimi sırasında uygulanan basınç ve sıcaklık gibi proses parametrelerinin, köpük yapısının oluşmasında daha etkin olacağı öngörülmüştür.

Literatürde asfaltitten mineral madde giderilmesi ile ilgili çalışmalar mevcuttur [80-82]. Bu kaynaklarda da aynı olan optimum proses parametreleri bu çalışmada da kullanılmıştır.

İlk kademe olan karbonat ve sülfatların giderilmesi işlemelerinde hidroklorik asit (HCl) , ikinci kademe silis ve silikatların giderilme aşamasında hidroklorik (HCl) ve hidroflorik asit (HF) , üçüncü kademe olan pirit giderme işlemlerinde ise hidroklorik asit (HCl) ve çinko (Zn) tozu kullanılmıştır. Şekil 3.2'de demineralizasyon işlemlerinin akış diyagramı gösterilmiştir.



Şekil 3.2: Demineralizasyon işlemlerinin akış diyagramı

3.2.1 Karbonat ve sülfatları giderme işlemleri

Karbonat ve sülfatları giderme işleminde $1*10^{-2}$ kilogramlık asfaltit numunesi sabit sıcaklık banyosunda geri soğutucu altında 363 K sıcaklıkta karıştırılarak %10'luk $1*10^{-4}$ m^3 HCl çözeltisi ile $14.4*10^3$ saniye ekstrakte edilmiştir. Aşağıda mekanizması gösterilen reaksiyonun tamamlanmasına kadar karbonatların bozunmasına kadar tekabül eden gaz çıkışı görülmektedir. Hammadde yapısında bulunan sülfatlar ise asitte çözünerek çözelti fazına geçerler.

$$CO_3 + 2HCl \rightarrow CO_2 + H_2O + 2Cl^- \qquad \textbf{(4.1)}$$

Reaksiyon tamamlandıktan sonra numune bir süre daha su banyosu üzerinde bırakılarak asitin fazlası uçurulur, numune süzülerek asitin tamamı giderilecek şekilde saf su ile yıkanmıştır. Şekil 3.3'de karbonat ve sülfatları giderme işlemlerinin yapıldığı deney düzeneği gösterilmiştir.



Şekil 3.3: Karbonat ve sülfatları giderme işlemi deney düzeneği

Mineral madde içeriğinin bir kısmını oluşturan karbonat ve sülfatların klorür tuzları halinde çözeltiye geçerler. Karbonat ve sülfatları giderilmiş numune 313 K sıcaklıkta

$36*10^3$ saniye süreyle etüvde kurumaya bırakılır. Kuruyup sabit tartıma gelen numunenin nem, kül, uçucu madde, sabit karbon analiz ve elemental analiz sonuçları Tablo 3.3 ve Tablo 3.4'de gösterilmiştir.

Tablo 3.3: %10 HCl ile muamele gören asfaltit numunesi analiz sonuçları

Yapılan analiz	% miktar
Kül tayini	26.1
Nem tayini	0.4
Uçucu Madde tayini	34.4
Sabit karbon tayini	39.1

Tablo 3.4: %10 HCl ile muamele gören asfaltit numunesinin elemental analiz sonuçları

Madde	% miktar
Karbon (C)	54.7
Kükürt (S)	8.0
Oksijen (O)	27.8
Azot (N)	2.9
Hidrojen (H)	6.6

3.2.2 Silis ve silikatları giderme işlemleri

Birinci aşamda karbonat ve sülfatları giderilmiş asfaltit numunesi $1*10^{-2}$ kilogramılık kısımlar halinde alınarak, bu aşamada %10'luk $7.5*10^{-5}$ m^3 HCl ve % 10'luk $7.5*10^{-5}$ m^3 HF çözeltisi ile çeker ocak altında karıştıcı ile plastik deney malzemelerinden oluşan deney düzeneğinde $7.2*10^3$ saniye süreyle ekstrakte edilmiştir. Şekil 3.4'de silis ve silikatların giderilme işlemlerinin gerçekleştiği deney düzeneği gösterilmiştir. Hidroflorik asit cam ve porselen malzeme ile etkileşmesinden dolayı bu işlem, plastik malzemeler içinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4: Silis ve silikatları giderme işlemi deney düzeneği

Silis ve silikatların giderilmesi sırasında meydana gelen reaksiyonlar (4.2) aşağıda verilmiştir.

$$SiO_3 + 2HCl \rightarrow SiO_2 + 2Cl^- + H_2O$$

$$SiO_2 + 2H_2F_2 \rightarrow SiF_4 + 2H_2O$$

$$SiO_3 + 2HCl + 4HF \rightarrow SiF_4 + 2\,Cl^- + 3\,H_2O \qquad \textbf{(4.2)}$$

Yukarıda belirtilen reaksiyon tamamlandıktan sonra asfaltit numunesi bir süre plastik su banyosu üzerinde bekletilir. Hidroflorik asitin kaynama noktası (292.4 K) çok düşük olduğundan bu bekleme süresinde, numune fazla asitten arındırılmış olur. Asidin tamamı giderilene kadar saf su ile yıkanır ve 313 K sıcaklıkta $36*10^3$ saniye süreyle etüvde kurumaya bırakılır. Kuruyarak sabit tartıma gelen numuneye yapılan nem, kül, uçucu madde ve elemental analiz tayinlerinin sonuçları Tablo 3.5 ve Tablo 3.6'da verilmiştir.

Tablo 3.5: %10 HCl ve %10 HF ile muamele gören asfaltit numunesine analiz sonuçları

Yapılan analiz	% miktar
Kül tayini	10.5
Nem tayini	0.5
Uçucu Madde tayini	33.9
Sabit karbon tayini	55.1

Tablo 3.6: %10 HCl ve %10 HF ile muamele gören asfaltit numunesinin elemental analiz sonuçları

Madde	% miktar
Karbon (C)	70.1
Kükürt (S)	10.1
Oksijen (O)	14.1
Azot (N)	2.0
Hidrojen (H)	3.68

3.2.3 Pirit giderme işlemleri

Birinci aşamada karbonat ve sülfatlarından arındırılmış numune ikinci aşamada da silis ve silikatları giderildikten sonra mineral madde giderme işlemlerinin son aşaması olan üçüncü aşamada asfaltit numunesinde mevcut olan pirit giderilmesi çalışmaları yürütülmüştür. Öncelikle $1*10^{-2}$ kilogramlık daha önceki aşamalarda işlem görmüş asfaltit numunesi $1*10^{-3}$ kilogram çinko tozu ile karıştırıldıktan sonra %10' luk $1*10^{-4}$ m^3 HCl çözeltisi ile geri soğutucu altında 363 K sıcaklıktaki sabit sıcaklıktaki su banyosunda $14.4*10^3$ saniye süresinde reaksiyona sokulur. Gerçekleşen reaksiyon aşağıda verilmiştir.

$$FeS_2 + 4HCl + Zn \rightarrow FeCl_2 + Zn\,Cl_2 + 2H_2S \qquad \textbf{(4.3)}$$

Bu aşama için kullanılan deney düzeneği Şekil 3.3'de gösterilen deney düzeneği aynısıdır. $14.4*10^3$ saniyelik işlem süresinin sonunda karışım bir süre daha su banyosunda ısıtılarak asidin bir kısmı daha uzaklaştırıldıktan sonra karışım süzülerek saf su ile iyice yıkanır. Asitten arındırılan numune 313 K sıcaklıktaki etüvde $36*10^3$ saniye kurumaya bırakılır. Kuruyup sabit tartıma gelen numuneye uygulanan nem, kül, uçucu madde ve elemental analiz sonuçları Tablo 3.7 ve Tablo 3.8'de verilmiştir.

Tablo 3.7: %10 HCl ve $1*10^{-3}$ gramlık çinko tozu ile muamele gören asfaltit numunesinin yapılan analiz sonuçları

Yapılan analiz	% miktar
Kül tayini	8.3
Nem tayini	0.5
Uçucu Madde tayini	34.2
Sabit karbon tayini	56.9

Tablo 3.8: %10 HCl ve $1*10^{-3}$ gram çinko tozu ile muamele gören asfaltit numunesinin elemental analiz sonuçları

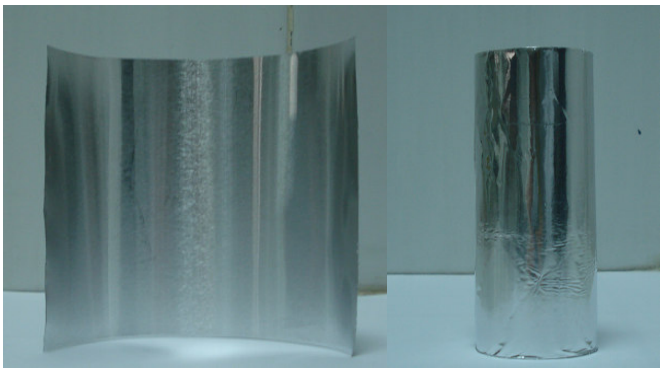
Madde	% miktar
Karbon (C)	66.6
Kükürt (S)	9.6
Oksijen (O)	11.5
Azot (N)	3.7
Hidrojen (H)	8.6

3.3 Demineralize Asfaltitten Karbon Köpük Üretimi

Şırnak-Avgamasya asfaltite demineralizasyon ön işlemi uygulandıktan sonra elde edilen demineralize asfaltit karbon köpük üretimi için hammadde olarak kullanılmıştır. Ön işlem gören numunelerin karbon köpük üretimi şekil 3.6'da görülen yüksek basınçlı ve sıcaklıklı reaktörde gerçekleştirilmiştir. Bu sistemde birbirleriyle bağıntılı olan değişkenler reaktör sıcaklığı, ısıtma süresi ve hızı, sabit sıcaklık, ısıtıcının minimum ve maksimum sıcaklığı ve raektör iç sıcaklığının kontrolü ile köpük üretimi kontrol edilmiştir. Reaktörde üretilen karbon köpüklerin bir kısmına karbonizasyon aşaması uygulanmıştır.

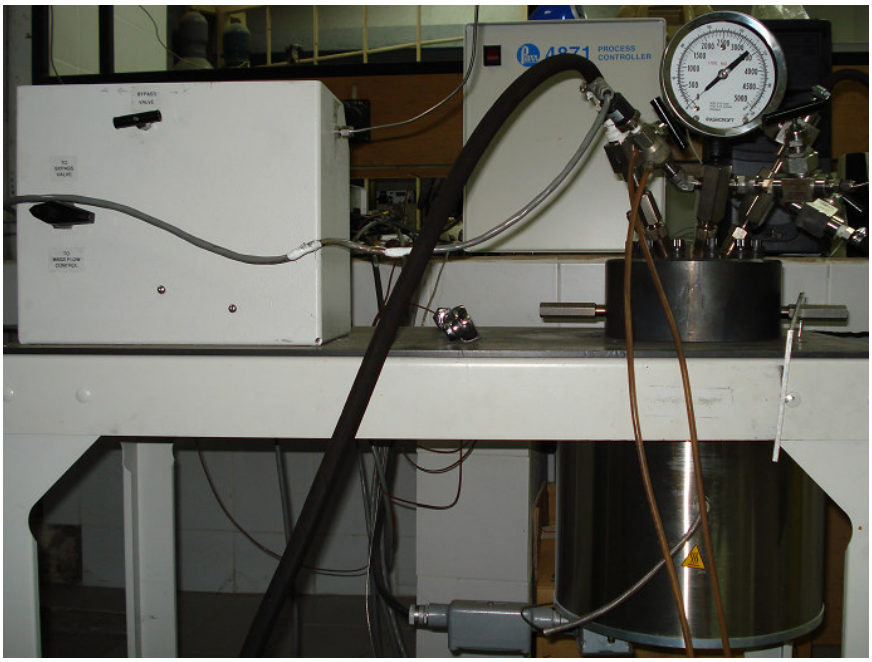
3.3.1 Köpükleşme aşaması

Bu aşamada karbon köpük üretimi için öncelikle $2*10^{-2}$ kilogram asfaltit numunesi Şekil 3.5'de gösterilen 0.01 m yüksekliğinde ve 0.004 m çapındaki silindirik aliminium kaba yerleştirilir.



Şekil 3.5: Aliminium kabın görüntüsü

Aliminium kalıp daha sonra Şekil 3.6'de gösterilen reaktör içerisine yerleştirilir. Reaktörde ısıtma işlemine geçilmeden önce reaktör içerisindeki hava saf azot gazı ile 3 defa süpürülür. Vakum pompası yardımıyla reaktör vakuma alınır.

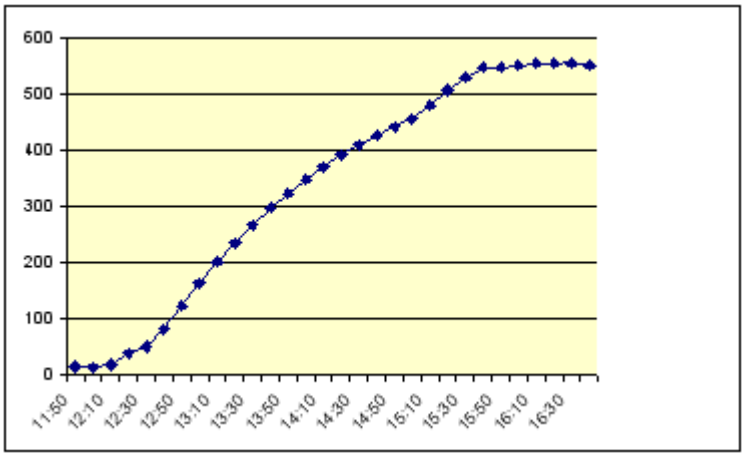


Şekil 3.6: Köpükleşme prosesinde kullanılan reaktörün görüntüsü

Reaktörde yapılan köpükleşme aşamasında, sisteme verilen başlangıç basıncıyla birlikte 823 K sıcaklığa, 9.1 K/ sn ısıtma hızıyla konrollü olarak çıkılır. Reaktör sıcaklığı 823 K sıcaklığa ulaştıktan sonra $3.6*10^{3}$ saniye süreyle bu sıcaklıkta beklemeye alınır. Bekleme süresinin ardından sisteme uygulanan basınç 5-7 saniyeyi geçmeyecek şekilde ani olarak boşaltılır. Boşaltma işleminden sonra reaktör oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakılır. Soğuyan reaktörden çıkarılan karbon köpük

örnekleri karakterizasyon işlemlerine tabi tutulur. Kıyaslama amacıyla demineralize olmayan asfaltit numunelerinden ve her bir demineralize asfaltit numunelerinden yukarıda belirtilen proses şartlarında karbon köpük üretilmiştir. Demineralizasyon işleminin son kademesi olan pirit giderme aşamasından sonra en az kül oranına sahip asfaltit numunesinden ve normal asfaltitten 2.8 MPa, 6.8 MPa ve 9.8 MPa başlangıç başınçlarıyla köpük üretimi gerçekleştirilmiştir.

Reaktörde yapılan tüm karbon köpük üretim denemelerinde sıcaklık, boşaltım süresi ve bekleme süresi gibi parametreler aynı tutulurken sadece uygulanan basınç parametresi değiştirilmiştir. 6.8 MPa uygulama basıncıyla gerçekleşen karbon köpük üretim denemelerinde sıcaklığın zamanla değişimi grafiği Şekil 3.7'de gösterilmişitir.



Şekil 3.7: Reaktörde karbon köpük üretimi sırasında sıcaklığın zamanla değişimi grafiği

3.3.2 Karbonizasyon aşaması

Karbonizasyon işlemi Şekil 3.8'de görülen karbonizasyon fırınında gerçekleştirilmiştir. Karbonizasyon işleminde örnekler ilk olarak oda sıcaklığından, 22.75 K/sn hızla 523 K'e ısıtılarak bu sıcaklıkta $6*10^2$ saniye bekletilmiştir. 523 K sıcaklığa ısıtıldıktan sonra 22.75 K/sn hız ile 823 K'e kadar ısıtılarak $1.8*10^3$ saniye süreyle bekletilmiştir. Daha sonra 4.55 K/sn hız ile 1323 K'e kadar ısıtılarak $7.2*10^3$ saniye süreyle bekletilmiştir. Son olarak 22.75 K/sn soğuma hızı ile oda sıcaklığına indirilmiştir.

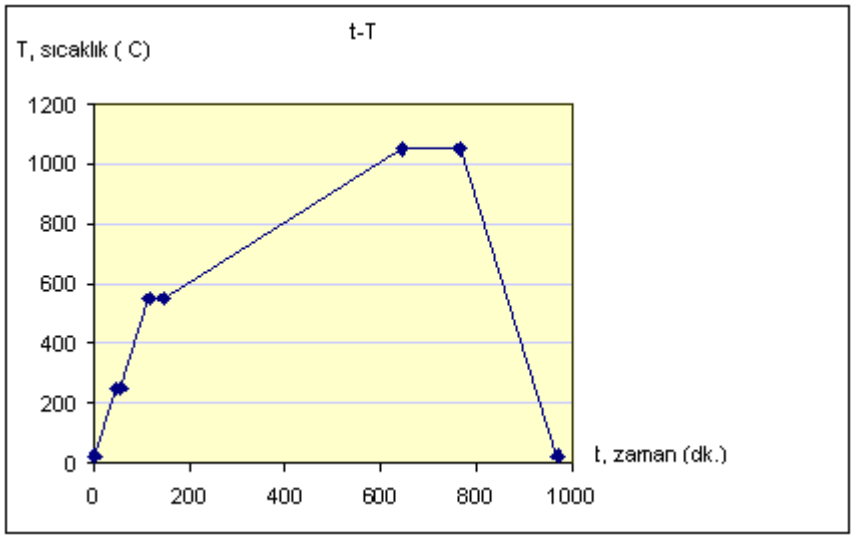


Şekil 3.8: Karbonizasyon fırını

Karbonizasyon işlemini çalışma koşulları Tablo 3.9 belirtilmiştir. Kıyaslama amacıyla demineralize olmayan asfaltit numuneleri ve her bir demineralize asfaltit numuneleri yukarıda belirtilen işlem koşullarında karbon köpük örnekleri karbonizasyon aşamasına tabi tutulmuştur.

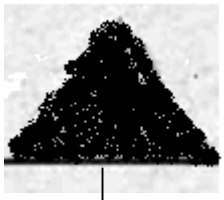
Tablo 3.9: Karbonizasyon işlemi koşulları

Sıcaklık (K)	Isıtma oranı (K/sn)	Bekleme süresi (sn)
523	22.75	$6*10^{2}$
823	22.75	$1.8*10^{3}$
1323	4.55	$7.2*10^{3}$
298	22.75	-

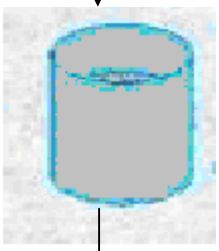


Şekil 3.9: Karbonizasyon aşaması sıcaklık eğrisi

Demineralize olmayan asfaltit numunelerinin ve her bir demineralize asfaltit numunelerinin karbon köpük üretimi deneysel yöntemi Şekil 3.10'da verilmiştir. Bu deneysel yöntem ile üretilen karbon köpükler sonuçların kıyaslanması için karakterizasyon işlemlerine tabi tutulurlar.



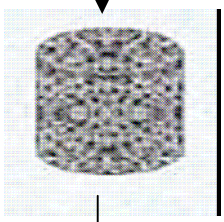
Asfaltit numunesi ($2*10^{-2}$ kilogram)



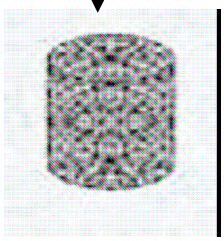
Köpükleşme Aşaması (823 K, 6.8 MPa)



Karbon Köpük



Karbonizayon Aşaması (1323 K, $8.64*10^4$ - $17.28*10^4$ saniye)



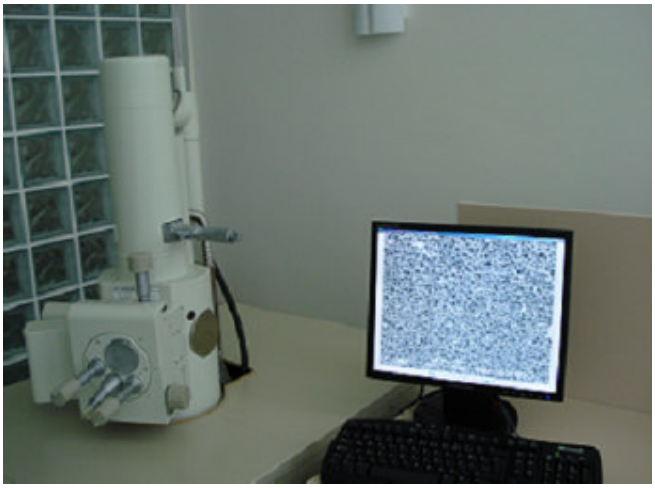
Karbon Köpük

Şekil 3.10: Deneysel yöntem

3.5. Karakterizasyon Ekipmanları

3.5.1Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Karbon köpük yapısının elektron mikroskobu ile incelenmesi yapısal çalışmalarda büyük avantaj sağlamaktadır. Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıclarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir [96]. Maddelerin karakterizasyonunda en çok kullanılan ekipmandır. Bu çalışmada Şekil 3.11'de JEOL JSM-6390 LV elektron mikroskobu kullanılmıştır

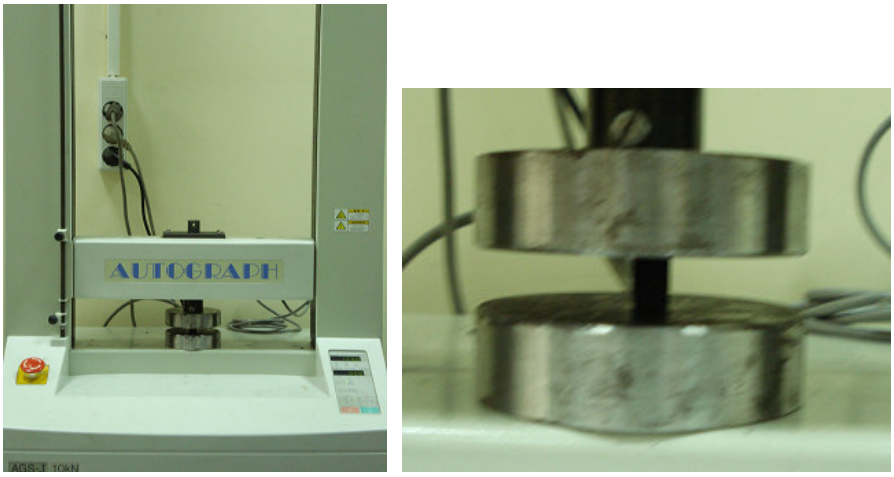


Şekil 3.11: Taramalı elektron mikroskobu

3.5.2 Basma Testi

Basma dayanımı, bir maddenin kırılmaya karşı dayanabildiği maksimum kuvvet oranının yüzey alanına oranı olarak ifade edilir. Basma testi, belirli bir başlangıç yüksekliği olan bir numuneye, zıt yönde hareket eden iki platina ile eksenel yük uygulanması ile malzemenin özelliklerini belirlemek için kullanılan bir testtir olayıdır. Basma niteliğinde servis yükleri söz konusu olduğunda, test bir numuneye sürekli artan tarzda eksenel basma yükleri uygulandığında numune önce kısalır ve çap genişler,ardından kırılır. Örneklerin basma dayanımlarının incelenmesi Şekil

3.12'de gösterilen AGS-J SHIMAOZU Çekme/Basma test ekipmanıyla yapılmaktadır. 1 tona kadar sıkıştırma kuvveti uygulayabilmektedir.



Şekil 3.12: Basma testi ekipmanı

3.5.3 X-Işını Difraksiyon Spektroskopisi (XRD)

X-Işınları Kırınımı, XRD (X-Ray Diffraction) x-ışınları tarafından oluşturulan kırınım deseninden atomik düzeyde bilgi edinmek için kullanılmaktadır. X-ışınları ölçümleri kristale zarar vermeksizin yapısı hakkında bilgi veren güçlü bir yöntemdir. Çalışma prensibi olarak örneğe X-Işını göndererek kırılma ve dağılma verileri toplaması söylenebilmektedir. Kristal yapısına göre ışını farklı açılarda ve şiddette kıran örnekler çok hassas biçimde analizlenebilmektedir [97]. Örneklerin XRD incelemeleri Şekil 3.13' de gösterilen X'Pert Pro PANalytical model ekipmanla gerçekleştirlmiştir.



Şekil 3.13: XRD analiz ekipmanı

3.5.4 Örneklerin Karakterizasyonu

Demineralizasyon işlemlerinden sonra elde edilen numunelere ve demineralize olmayan numunelere kısa analizler yapılarak, kül, nem, uçucu madde, sabit karbon oranları hesaplanır ve elemental analize tabi tutulur. Demineralize numunelere ve demineralize olmayan asfaltit numunlere XRD, TGA analizleri yapılmıştır.

Tüm deneylerde elde edilen karbon köpüğü örneklerinin yapıları taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiş ve basma testi ile dayanım değerleri tespit edilmiştir.

Taramalı elektron mikroskobunda örneklerin boyutları 25, 75, 200 ve 400 kat büyütülerek incelenmiştir.

Köpük örnekleri Şekil 3.14'da gösterilen küp ya da dikdörtgenler prizması şeklinde şekillendirildikten sonra boyutları ölçülmüştür. Bu şekilde hacmi hesaplanmış köpüklere ait yoğunluklar hesaplanmıştır.



Şekil 3.14: Küp biçiminde şekillendirilen karbon köpük örneği

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu kısımda deneysel sonuçlara ve sonuçların kıyaslamasına yer verilmiştir. Bu çalışmada, hammaddeye uygulanan ön işlemlerin asfaltit numunelerine etkileri, demineralizasyon işlemlerinin karbon köpük üretim aşamasına etkileri, yüksek ve düşük başlangıç basıncın karbon köpük örneğine etkileri ve karbonizasyon işlemlerinin karbon köpük örneği üzerindeki etkileri araştırılmış ve tüm sonuçlar demineralize olmayan asfaltit numunlerinin sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

4.1 Deminerilazyon İşlemlerinin Asfaltit Numunesine Etkileri

Demineralizasyon işlemleri Şırnak-Avgamasya asfaltit numunesi ile hidroklorik asit (HCl), hidroflorik (HF) ve hidroklorik asit (HCl), hidroklorik asit (HCl) ve çinko (Zn) tozu kullanılarak üç kademeli ekstraksiyonu ile gerçekleştirilmiştir.

Öncelikle kullanılacak olan inorganik asitlerin konsantrasyonlarını belirlemek için orginal numune olan Şırnak-Avgamasya asfaltiti değişik konsantrasyonlu hidroklorik asit ile muamele edildikten sonra kül, uçucu madde ve nem tayin analizleri uygulanmıştır. Yapılan analiz sonuçları Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1: Değişik konsantrasyonlu asit uygulaması yapılan asfaltit numunesinin analiz sonuçları

Madde	Kül oranı	Nem oranı	Uçucu Madde oranı	Sabit Karbon oranı
Asfaltit	% 41,8	% 0,15	% 35,76	% 22,29
Asfaltit + %15 HCl	% 26,07	% 0,71	% 35,87	% 37,34
Asfaltit + %37 HCl	% 25,85	% 0,64	% 33,76	% 39,75
Asfaltit + %10 HCl	% 26,07	% 0,42	% 34,49	% 39,02

Yapılan analiz sonuçlar değerlendirildiğinde; % 37 HCl asit uygulanan asfaltit numunesi en az kül oranına sahip olduğu görülmektedir. Fakat % 37'lik konsantrasyon çok derişik olması, asit sarfıyatını çok arttıracağından ve muamele gören numuneden bu derişik asiti uzaklaştırma işlemi zorlaştığından ikinci en az kül oranına sahip numunenin elde edildiği %10'luk HCl asit konsantrosyonu operasyon konsantrasyonnu olarak belirlenmiştir.

Optimum operasyon şartlar ilk kademede %10'luk HCl asiti ile 363 K'de $14.4*10^3$ saniye, ikinci kademede %10'luk HCl ve HF karışımı ile $7.2*10^3$ saniye, son kademe olan üçüncü kademede ise %10'luk HCl ve 0,1 Zn tozu/ numune oranı ile 363 K'de $14.4*10^3$ saniye şeklindedir. Bu çalışmada optimum değerler Tolay, Tüzbük ve Bölükbaşı tarafından daha önceki çalışmalarda belirtilen optimum değerler benimsenmiştir.

Mineral madde giderme işlemlerinin her kademesinde oluşan ürünlerin ve demineralize olmayan asfaltit numunesine elemental ve kısa analiz sonuçları Tablo 4.2 ve Tablo 4.3.'de verilmiştir. Tablo 4.2 ve Tablo 4.3.'de, A; orjinal asfaltit numunesi, A1; demineralizasyon işlemlerinin I. aşamasından sonraki asfaltit numunesi, A2; demineralizasyon işlemlerinin II. aşamasından sonraki asfaltit numunesi, A3; demineralizasyon işlemlerinin III. aşamasından sonraki asfaltit numunesi olarak tanımlanmıştır.

Tablo 4.2: Elemental analiz sonuçları

Numune numarası	Karbon (C), %	Kükürt (S), %	Oksijen (O), %	Azot (N), %	Hidrojen (H) %
A	42.0	5.8	45.3	2.8	4.1
A1	54.7	8.0	27.8	2.9	6.6
A2	70.1	10.1	14.1	2.0	3.7
A3	66.6	9.6	11.5	3.7	8.6

Demineralize asfaltit numunelerinin ve demineralize olmayan asfaltit numunelerinin elemental analiz sonuçlarına göre; mineral madde giderme çalışmaları ile asfaltit bünyesinde bulunan karbon oranının artış gösterdiği görülmüştür. Şırnak-Avgamasya asfaltit numunesine uygulanan inorganik asit ekstraksiyonu sırasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonların sonucunda, işlem görmüş asfaltit numunesinde kükürt ve

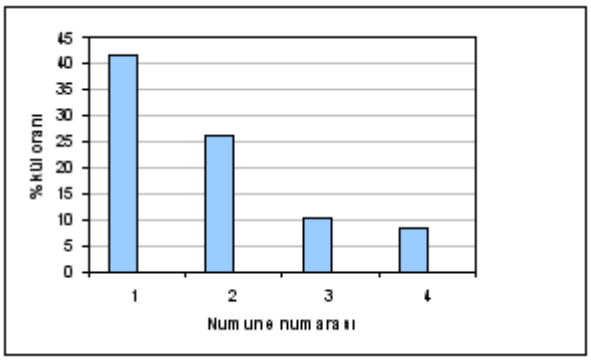
hidrojen oranları artmış, oksijen oranında ise azalma gözlenmiştir. Asit ugulaması neticesinde oluşan kimyasal reaksiyonlarla, bağ yapıları değişip kırılıyor dolayısıyla kimyasal yapı da değişmiştir.

Tablo 4.3: Yapılan Analiz sonuçları

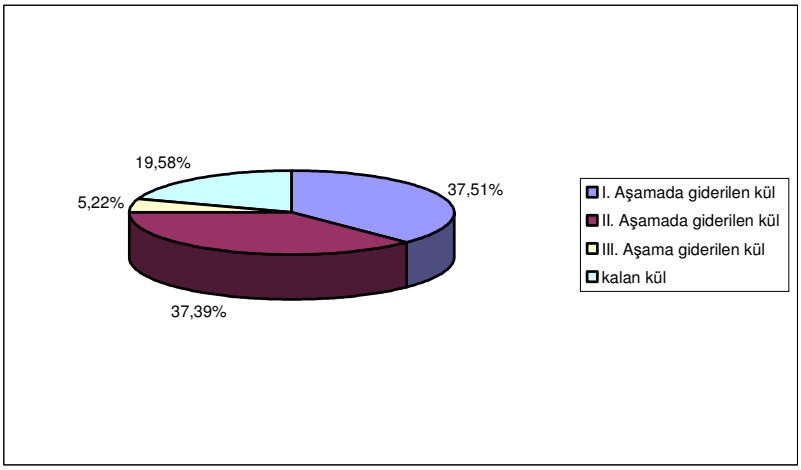
Numune numarası	Kül oranı, %	Nem oranı, %	Uçucu madde oranı, %	Sabit karbon oranı, %
A	41,8	0.2	35.7	22.3
A1	26,1	0.4	34.4	39.1
A2	10,5	0.5	33.9	55.1
A3	8,3	0.5	34.2	56.9

Tablo 4.3 incelendiğinde; demineralize olmayan asfaltit numunesinde kül oranı % 41.8 iken % 10'luk HCl ile işlem gören asfaltit numunesinin kül oranı % 26.1'ye düşmüştür. Bu durumda % 37.5 oranında külün giderildiği anlaşılmaktadır. % 10'luk HCl ve % 10 HF ile işlem gören asfaltit numunesinin kül oranı % 10.5'a düşmüştür. Demineralize olmayan asfaltit numunesine kıyasla % 74.9 oranında külün giderildiği görülmektedir. Demineralize olmayan asfaltit numunesinde kül oranı % 41.8 iken % 10'luk HCl ve $1*10^{-3}$ kg Zn tozu ile işlem gören asfaltit numunesinin kül oranı % 8.3'e düşmüştür. Bu durumda toplamda % 80.1 oranında kül giderilmiş bulunmaktadır. Kül oranında demineralizasyon işlemleri ile birlikte aşamalı bir azalma gözlenirken, köpükleşme mekanizmasınında çok önemli bir etken olan uçucu madde oranında fazla bir değişme gözlenmemiştir. Uçucu madde oranında çok az bir düşüş görülmektedir. Uçucu madde oranında kül miktarının azalmasıyla birlikte artış olsaydı, köpükleşme esnasında oluşan hücre yapıları, homojen şekillenmeden uzaklaşırlardı. Uçucu madde miktarınında çok az gözlenen düşüş ve kül miktarındaki azalmayla birlikte daha hücre şekilleri daha düzenli bir hal almıştır.

Demineralize olan ve demineralize olmayan numunelerin içerdikleri kül miktarları Şekil 4.1'de grafikleştirilmiştir.



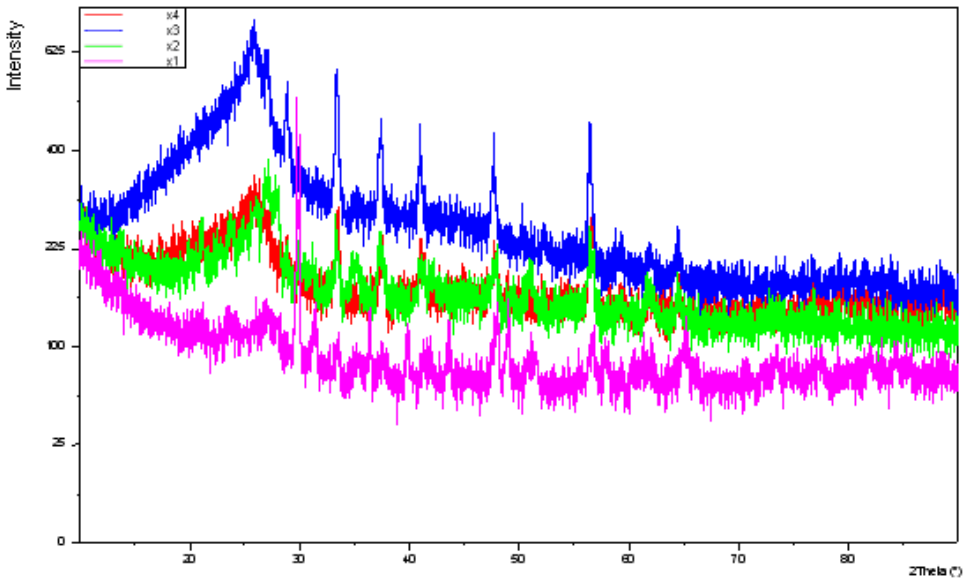
Şekil 4.1: Asfaltit numunelerinin kül miktarları. 1; işlem görmemiş asfaltit, 2; demineralizasyon işleminin I. aşamasından sonra asfaltit, 3; demineralizasyonişleminin II. aşamasından sonra asfaltit, 4; demineralizasyon işleminin III. aşamasından sonra asfaltit



Şekil 4.2: Asfaltit numunelerinden giderilen kül miktarları

Şekil 4.2'de Şırnak-Avgamasya asfaltitinden, demineralizasyon işlem aşamalarıyla giderilen kül miktarları verilmiştir. Mineral Madde giderme işlemler ile birinci aşamada; % 37.51 oranında, ikinci aşamada; % 37.39 oranında ve üçüncü son aşamada; % 5.22 oranında kül giderilmiştir.

Orjinal asfaltite ve demineriläzasyon işlemlerinin her bir aşamasından sonra elde edilen numunelere, grafiği Şekil 4.3' de verilen XRD analizleri yaptırılmıştır.



Şekil 4.3: İşlem görmüş ve işlem görmemiş asfaltit numunelerinin XRD analiz sonuçları , x1;orjinal asfaltit, x2 karbonat ve sülfatları giderilmiş asfaltit, x3 silis ve silikatları giderilmiş asfaltit, x4 piriti giderilmiş asfaltit.

XRD aniliz sonuçlarına gore; demineralize olmayan asfaltit numunesinde varolan kalsit; ([^{0}2Th] = 29.79, 29.99, 36.47, 37.99), dolomit; ([^{0}2Th] = 29.79, 29.99, 33.41, 37.99), pirit; ([^{0}2Th] = 29.79, 29.99, 31.43, 33.41, 37.63, 37.99), marcasite; ([^{0}2Th] = 29.99, 33.41, 37.99), plagioclase; ([^{0}2Th] = 29.99, 33.41), anhirit gruplar; ([^{0}2Th] = 33.41, 37.99)' da pik vermiştir.

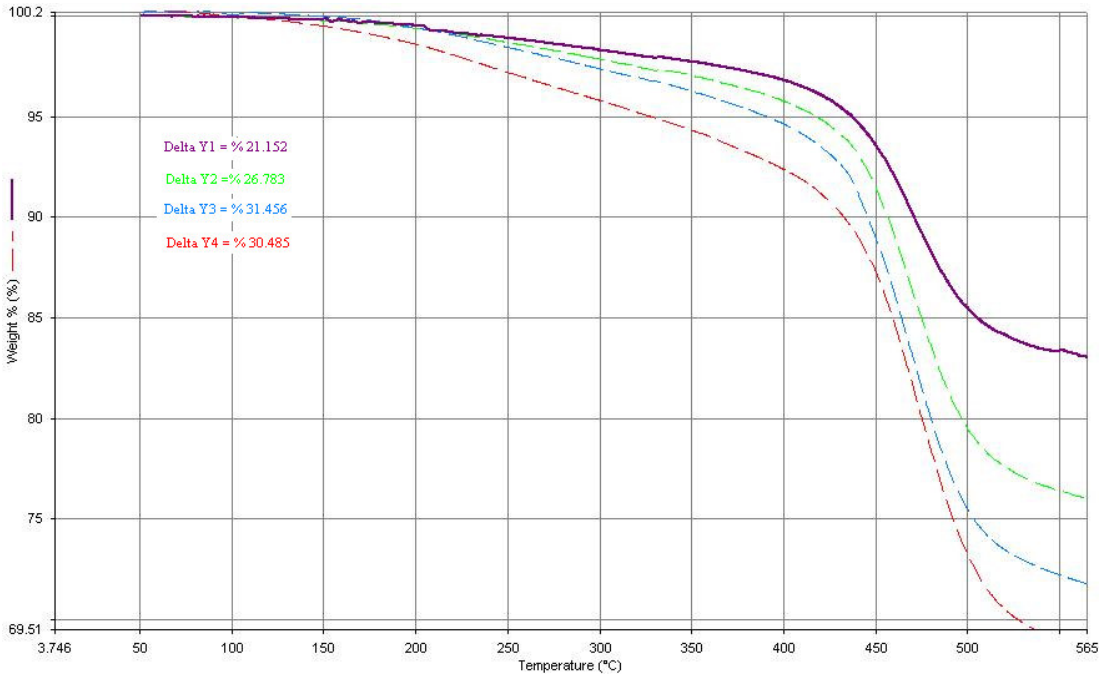
Demineralizasyon işlemlerinin birinci aşamasından sonra pirit, ([^{0}2Th] = 26.81, 27.83, 33.33, 37.29, 41.12,51.04, 56.22), kuarts, ([^{0}2Th] = 26.81, 30.01, 59.29, 64.44]'da pik vermiştir.. Asfaltite uygulanan HCl asitle, hammadde yapısında bulunan kalsit, dolomit ve anhirit gruplar giderilmiş ve yapıda prit ve kuarts mineralleri kalmıştır.

Demineralizasyonun II. aşamasından sonra HF uygulamasıyla birlikte asfaltit yapısı oldukça amorf bir yapı sergilemekte ve anhidrit; ([^{0}2Th] = 41.00, 56.47, 61.89), pirit; ([^{0}2Th] = 28.89, 33.26, 47.69, 56.47, 59.22) ve florid grupları; ([^{0}2Th] = 25.75, 33.26, 47.69,59.22) pik vermiştir. Bu aşamada kuarts mineralleri giderilmiş fakat pirit mineralleri hala asfaltit bünyesinde mevcuttur.

Demineralizasyonun III. aşamasının uygulanmasıyla hammadde yapısı kalan pirit

mineralleri giderilmeye çalışılmıştır. Çinko oksitler; ([^{0}2Th] = 25.80, 37.50, 41.20), pirit; ([^{0}2Th] = 33.51, 47.74)'de pik vermiştir. Sonuçlar, HF uygulamasıyla II. aşamadan sonra tekrar oluşan anhirit gruplar bu aşamayla giderildiğini göstermiştir. Pirit minerallerinin tamamı giderilemese bile çoğu giderilmiştir. Asfaltit yapısında Zn tozu uygulaması ile birlikte çinko oksitler oluşmuştur.

Şekil 4.4'de Perkin Elmer Instruments Diamond TGIDTA cihazı kullanılarak demineralize olmayan ve demineralizasyon aşamalarından sonra elde edilen numunelere yapılan TGA analizlerinin sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.4: Demineralize olmayan ve demineralize asfaltit numunelerinin termogramları Y1;orjinal asfaltit, Y2 karbonat ve sülfatları giderilmiş asfaltit,Y3 silis ve silikatları giderilmiş asfaltit, Y4 piriti giderilmiş asfaltit.

Demineralize olmayan ve demineralize asfaltit numunelerine yapılan termogravitik analiz sonuçları değerlendirildiğinde; asfaltit yapısında mevcut olan mineral maddelerin, asfaltitlerin termal davranışlarıyla doğrudan ilişkili olduğu görülmüştür.

Demineralize olmayan asfaltit numunesinde ağırlık kaybı % 21.15'dır. Sıcaklık artışı ile ağırlık kaybı 393 K sıcaklıklarda başladığı ve yaklaşık olarak 693 K sıcaklıklarda ivmelendiği görülmüştür. Numunenin sıcaklığının artmasıyla birlikte ağırlık kaybı 1000 K sıcaklıklara kadar devam etmektedir.

Demineralizasyon işlemlerinin birinci aşamasından sonra, ağırlık kaybı %26.78 olan asfaltit numunesi 408 K sıcaklıklarda ağırlık kaybetmeye başlamıştır. Ağırlık kaybı 695 K sıcaklıklardan sonra ivmelenen numunenin 850 K sıcaklıkta madde kaybının devam ettiği görülmektedir.

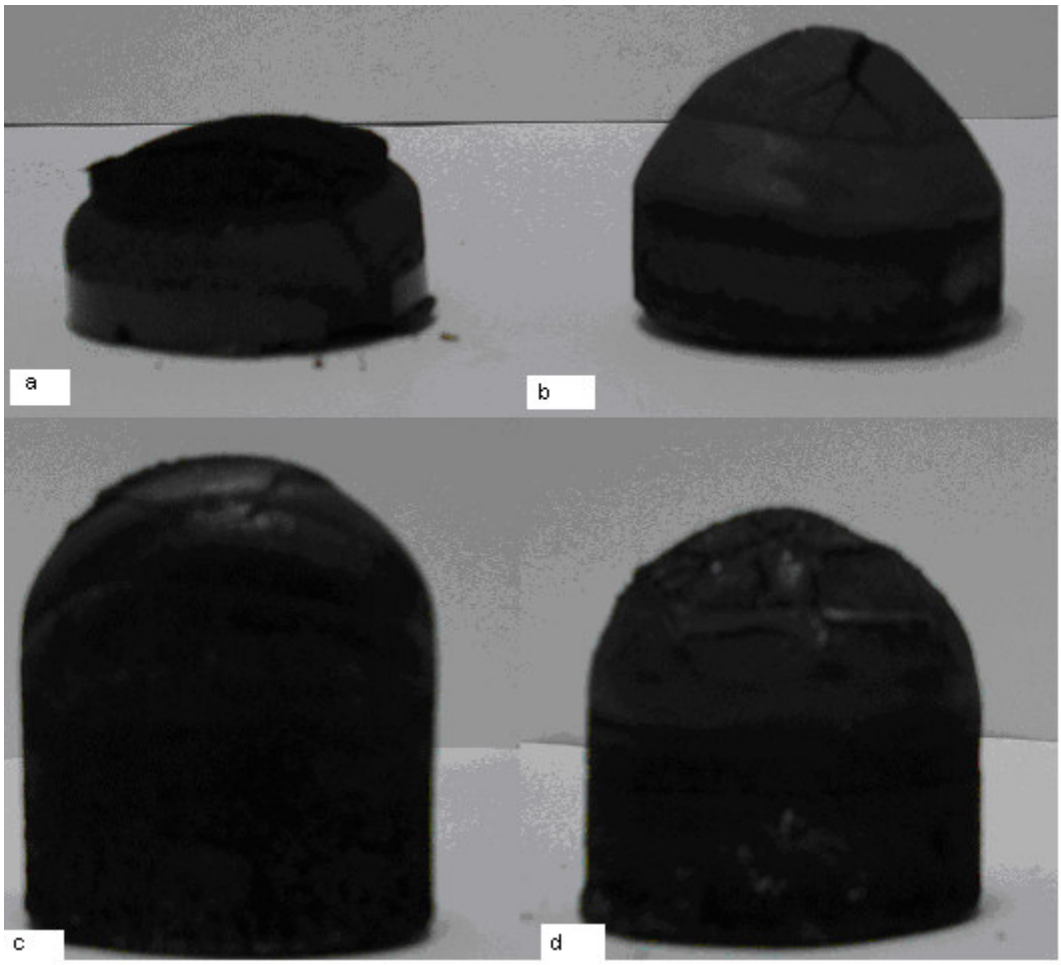
Demineralizasyon işlemlerinin ikinci aşamasından sonra, yaklaşık olarak 433 K sıcaklıkta ağırlık kaybetmeye başlayan asfaltit numunesinin kayıp oranı % 31. 45'dır. Ağırlık kaybının ivmelendiği sıcaklık yaklaşık olarak 705 K 'dir.

Demineralizasyon işlemlerinin son aşamasında elde edilen asfaltit numunesinin madde kaybı % 30.48 olarak hesaplanmıştır. 398 K sıcaklıklarda ağırlık kaybının başladığı gözlenen numunenin kayıp oranı, 715 K sıcaklıkta ivmelenmiştir. Madde kaybı yaklaşık olarak 810 K sıcaklıklarda sonlanmıştır.

Demineralize olmayan asfaltit numunesinin ağırlık kaybı % 21.15 olarak hesaplanmıştır. Demineralizasyon aşamalarıyla, kademeli olarak mineral madde giderilmiş olan demineralize asfaltit numunelerinin ağırlık kayıp oranı artış göstermiştir. Ağırlık kaybı % 30.45 olarak hesaplanan demineralize işlemlerinin son aşamasından sonra elde edilen asfaltit numunesinin ağırlık kaybı 715 K sıcaklıklarda ivmelenmektedir. Demineralize olmayan asfaltit numunesi ise yaklaşık olarak 695 K sıcaklıkta ivmelenmiştir. Bu sonuçlar kıyaslandığında; yaklaşık olarak 715 K sıcaklıkta ağırlık kaybı ivmelenen numune, Yaklaşık olarak 695 K sıcaklıkta ivmelenen numuneye göre daha yüksek termel dayanıma sahiptir.

4.2 Karbon Köpük Üretiminde Demineralizasyon İşlemlerinin Etkisi

Demineralize olmayan asfaltit numunesi ve demineralizasyon aşamalarından geçmiş tüm numunelere reaktörde 823 K, 6.8 MPa başlangıç basıncı, 9.1 K/ sn ısıtma hızıyla, $3.6*10^3$ saniye saatlik bekleme süresi ve 6-7 sn boşaltma süreleri ile karbon köpük üretimi için denemeler yapılmıştır. Elde edilen karbon köpüklerine SEM başta olmak üzere dayanım ve yoğunluk tespit etme gibi analizler uygulanmıştır. Her bir karbon köpüğün resimleri Şekil 4.5' de gösterilmiştir.



Şekil 4.5: Orginal asfaltitten ve demineralize işlemlerinden sonra elde edilen asfaltitten üretilen karbon köpük resimleri (a) işlem görmemiş asfaltit, (b) demineralizasyon işleminin I. aşaması, (c) demineralizasyon işleminin II. aşaması, (d) demineralizasyon işleminin III. aşaması

Karbon köpük örneklerinin resimleri incelendiğinde, demineralizasyon işlemleri uygulanan numunelerden elde edilen karbon köpüklerin, işlem görmemiş numuneden elde edilen karbon köpüğüne göre uygulanan sıcaklık ve basıncın etkisiyle daha fazla köpükleşme gözlenmiştir. Bunun nedeni asfaltit numunesi içerisindeki mineral maddenin uzaklaştırılması ile birlikte serbest kalan organik yapının sıcaklık, başınç gibi operasyon parametrelerinden daha çok etkilenmesidir. Şekil 4.5'de görüldüğü gibi demineralizasyon işlemlerinin II. aşamasından sonra elde edilen köpüğün, III. aşamadan sonra elde edilen köpüğüne göre daha çok köpükleşmesi; Tablo 4.1'de verilen elemental analiz sonuçlarına göre II. aşamadan geçirilen asfaltit numunesinin III. aşamadan sonraki asfaltit numunesine göre karbon içeriğinin artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

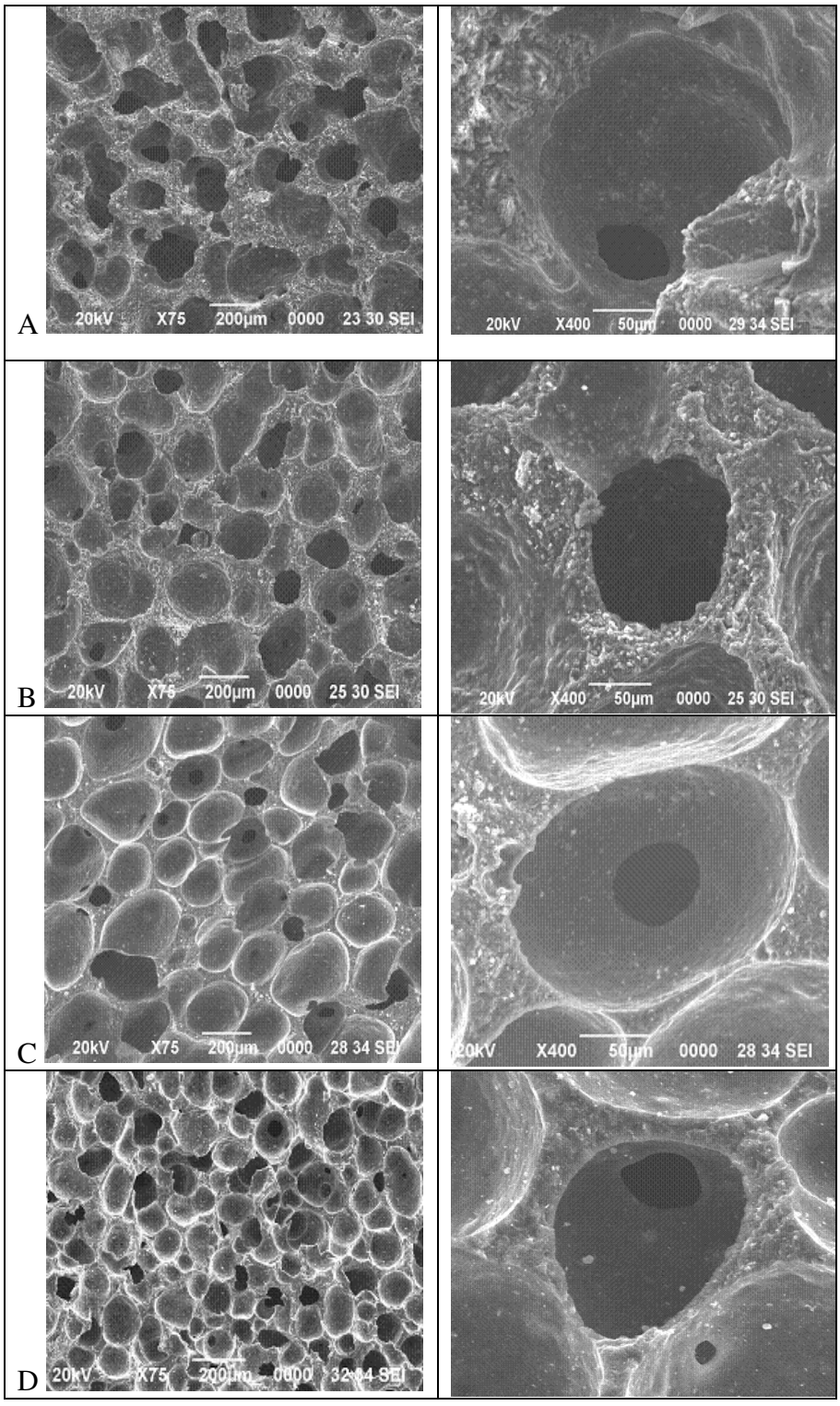
Tablo 4.4'de orjinal asfaltit numunesinden ve her bir demineralizasyon aşamasından sonra üretilen karbon köpüklerin elemental analiz sonuçları verilmiştir. Demineralizasyon aşamalarıyla asfaltit bünyesindeki mineral madde miktarının azalmasıyla birlikte üretilen köpük örneklerinin karbon oranı da mineral madde oranı ile ters orantılı olarak artış göstermektedir. Demineralize asfaltit numunesinde mineral maddelerin azalması ile birlikte, uçucu madde oranında çok az bir düşüş görülmektedir. Uçucu madde oranında kül miktarının azalmasıyla birlikte artış olsaydı, köpükleşme esnasında oluşan hücre yapıları, homojen şekillenmeden uzaklaşırlardı. Uçucu madde miktarınında çok az gözlenen düşüş ve kül miktarındaki azalmayla birlikte daha hücre şekilleri daha düzenli bir hal almıştır.

Tablo 4.4: Karbon köpük elemental analiz sonuçları

Kül içeriği	Karbon (C), %	Kükürt (S), %	Oksijen (O), %	Azot (N), %	Hidrojen (H) %
%41.8	38.5	4.4	52.9	1.5	2.7
%26.1	52.1	5.4	37.9	1.8	2.8
%10.5	67.6	5.5	21.3	2.7	2.9
%8.3	72.2	3.5	20.5	2.2	1.6

Tablo 4.4'deki karbon köpük örneklerinin elemental analiz sonuçları incelendiğinde demineralize olmayan asfaltit numunesinden üretilen karbon köpüğün % 38.48 oranında karbon, demineralize asfaltit numunelerinden elde edilen karbon köpüklerin ise işlem sırasına göre % 52.1 % 67.6 ve % 72.1 oranında karbon içerdiği görülmektedir. Demineralize olmayan asfaltitten elde edilen karbon köpüğün H/C oranı: 0.07 ve O/ C oranı: 1.4 olarak hesaplanmıştır. %72.1 oranında karbon içeren örneğin H/C oranı: 0.02 ve 0.3 olarak belirlenmiştir. Asfaltit bünyesinde bulunan mineral maddelerin azalması ile birlikte H/C oranında artış O/C oranında ise düşüş gözlenmiştir. Karbon köpük yapısının , asfaltite uygulanan asit ekstraksiyonundan etkilendiği elemental analiz sonuçlarında görülmektedir. Kükürt ve oksijen oranındaki değişme, gerçekleşen kimyasal reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.6'daki demineralize olmayan ve demineralize asfaltit numunelerinden üretilen karbon köpük örneklerinin SEM mikrofotografları incelendiğinde, karbon köpük hammaddesinin yapısında bulunan mineral maddenin, köpükleşme mekanizmasını doğrudan etkilediği görülmüştür.



Şekil 4.6: Orginal asfaltitten ve demineralize işlemlerinden sonra elde edilen asfaltitten üretilen karbon köpüklerin SEM görüntüleri (A) işlem görmemiş asfaltit, (B)demineralizasyon işleminin I. aşaması, (C) demineralizasyon işleminin II. aşaması, (D) demineralizasyon işleminin III. aşaması

Şekil 4.6' da sergilenen asfaltit numunelerinden elde edilen karbon köpük örneklerinin SEM görüntülerine göre; demineralize olmayan asfaltitten üretilen karbon köpüğün hücrelerinin dairesel bir şekilinin olmadığı görülmektedir. Bu asfaltitin bünyesinde mevcut olan mineral maddelerin köpükleşmeyi engelleyen bir faktör olduğu görülmüştür. Asfaltitin içinde bulunan mineral malzemeler inorganik yapıdadır ve asfaltitin organik yapısını çevrelemiş yani organik yapıyı inorganik yapı içine hapsetmiş olabileceği gibi uçucu maddelerin hareketlerini ve yapı içinde basınç altında homojen bir şekilde dağılımını engellediği düşünülmüştür [98,99]. Mineral maddeler, hücrelerin düzenli olarak genişlemesine engel olmaktadır. Yapısındaki mineral maddelerin aşamalı olarak azalması ile birlikte hüre yapısı da daha düzenli bir şekillenme sergileyen asfaltit numunesi yuvarlak hücre yapısına sahiptir. Hücre duvarları incelmekte ve bu durumda hücreler arası teması artırmaktadır. Demineralizasyon işlemleri ile karbon köpük örneğinin hücre duvarlarının daha belirgin, gözenek sınırlarının daha yumuşak olduğu görülmektedir. Köpük hücrelerindeki düzenli şekillenme, literatürdede bahsedildiği gibi yapının termal özelliklerini iyileştirmiştir. Demineralize asfaltitten elde edilen köpüğün, demineralize olmayan asfaltitten üretilen köpüğe göre hücreleri arasındaki teması daha fazla , gözenekleri daha düzenli olması sebebiyle elektrik ve ısıl iletkenliğinin daha iyi sonuç vermesi beklenmektedir.

İşlem görmemiş asfaltit ve her bir aşamadan sonra elde edilen işlem görmüş asfaltit numunesinden üretilen karbon köpük örneklerinin yoğunluk ve dayanım sonuçları Tablo 4.5 ve Tablo 4.6' da gösterilmiştir.

Tablo 4.5: Elde edilen karbon köpük örneklerinin yoğunluk sonuçları

Kül içeriği	Yoğunluk, (kg/m^3)
%41.8 Kül	$8.6 * 10^2$
%26.1 Kül	$6.4 * 10^2$
%10.4 Kül	$4.4 * 10^2$
%8.3 Kül	$4.6 * 10^2$

Tablo 4.6: Elde edilen karbon köpük örneklerinin dayanım sonuçları

Kül içeriği	Dayanım (MPa)
%41.8 Kül	11.3
%26.1 Kül	6.9
%10.5 Kül	3.2
%8.3 Kül	3.8

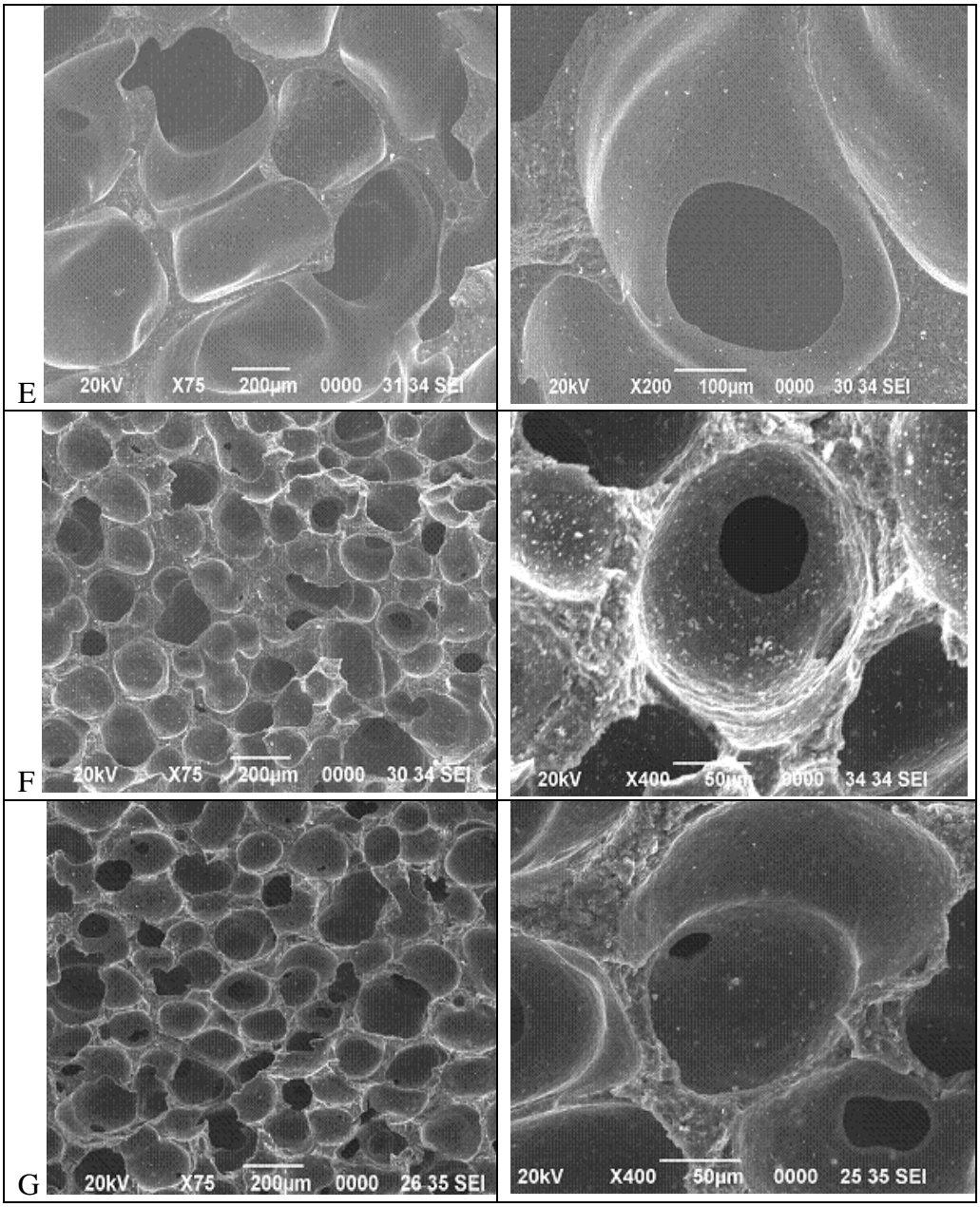
Demineralizasyon işlemleri ile birlikte asfaltit numunelerinden elde edilen karbon köpük örnekleri, orginal asfaltit numunesinden elde edilen karbon köpük örneklerine göre daha az dayanıma sahiptir. Bu durumda orjinal asfaltit numunesinin bünyesinde bulunan mineral maddelerin, köpükleşme esnasında basınç uygulaması ile birlikte hücre genişlemesi sırasında karbonla kaplanıp hücre duvarını kalınlaştırması ile açıklanabilir. Aynı zamanda mineral maddeler çatlak ve kırık gibi yapı içinde oluşan kusurları düşürmektedir. Dayanım, yoğunlukla birlikte azalmaktadır.Yoğunluğun azalması; hücre duvar kalınlığının azalması, hücre köşesinin boyunun uzaması anlamına gelmektedir. Hücre duvarın incelmesiyle da dayanımı azalmaktadır [99].

4.3 Yüksek Basınç Ve Düşük Basıncın Karbon Köpüğüne Etkisi

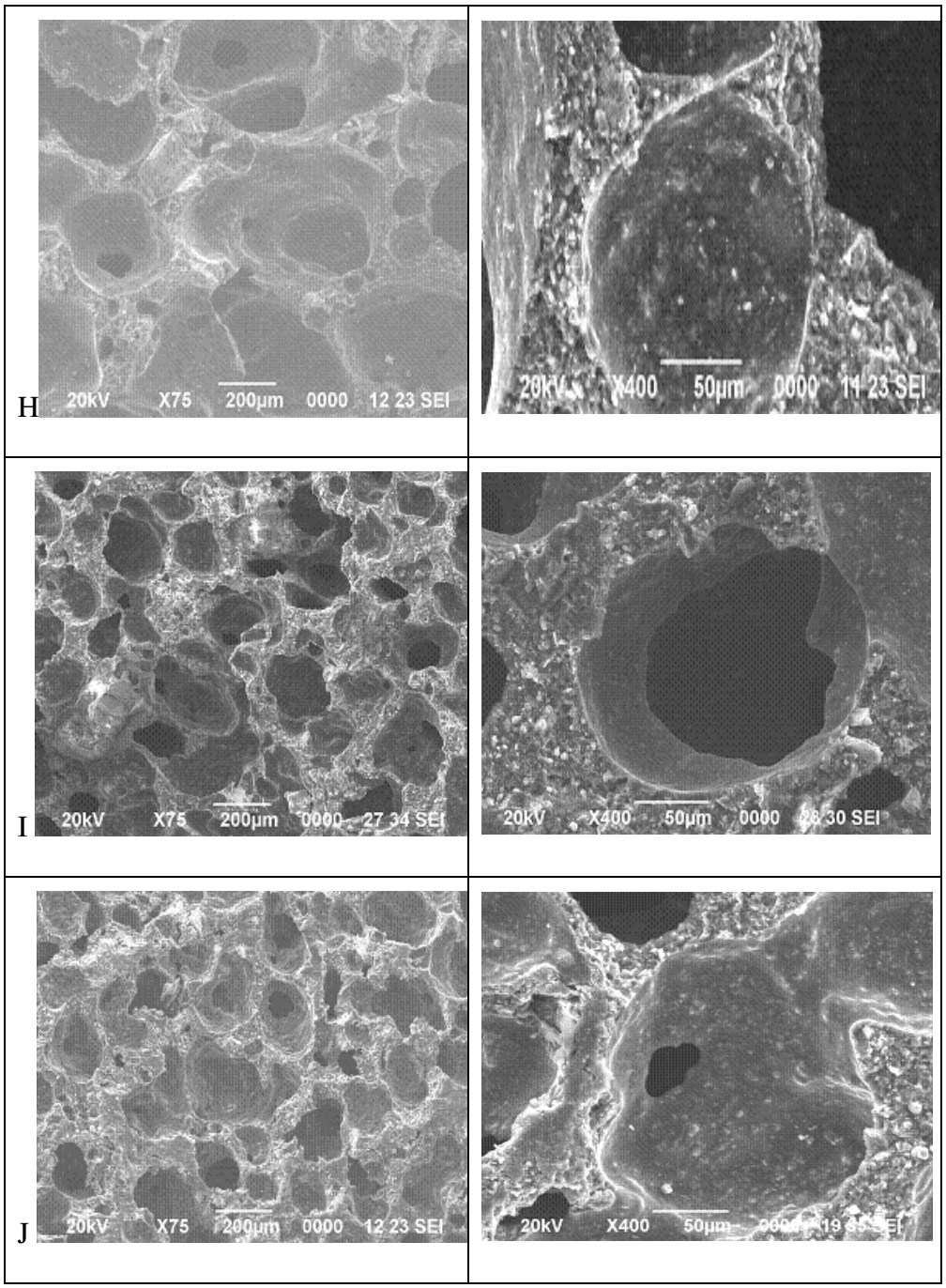
Karbon köpük karakterizasyonunda köpük karakterini en çok etkileyen parametrelerden biri de basınçtır. Düşük ve yüksek basıncın etkisini gözlemlemek için en çok külü giderilmiş numune olan pirit giderme yani son aşamadan sonra elde edilen asfaltit numunesine ve demineralize olmayan asfaltit numunesine 823 K sabit sıcaklık ve 6-7 saniye boşaltım süresi ile 2.8 MPa ve 9.8 MPa basınç uygulanmıştır. Sonuçlar 6.8 MPa başlangıç basıncı uygulanan numunelerle ayrı ayrı karşılaştırılmıştır. SEM görüntüleri Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de gösterilmiştir.

SEM görüntülerinden anlaşıldığı üzere 2.8 MPa başlangıç basıncı uygulanan demineralize olmayan ve demineralize asfaltit numunelerinden elde edilen karbon köpük örneklerinin şekilsiz ve düzensiz bir yapı sergilediği gözlenmektedir. 6.8 MPa uygulana basıncı ile birlikte daha düzenli bir yapı görülmektedir. Fakat SEM görüntülerinden anlaşıldığı üzere 9.8 MPa olarak uygulanan basınçta hücreler arasındaki bağlantı tekrar düzensizleşmektedir.

Demineralize ve demineralize olmayan numunelerden elde edilen karbon köpükleri kıyaslandığında, Şekil 3.7'de SEM görüntüleri olan karbon içeriği fazla demineralize örnekten üretilen karbon köpüklerin, Şekil 3.8'deki demineralize olmayan karbon içeriği az olan asfaltitten elde edilen köpük örneklerine göre daha homojen hücre yapısından ve düzenli gözeneklerden oluştuğu görülmektedir.



Şekil 4.7: Demineralizasyon işlerinin son aşamasından elde edilen numuneden yüksek ve düşük basınçta üretilen karbon köpük örneklerinin SEM görüntüleri (E) 2.8 MPa uygulanan köpük örneği, (F) 6.8 MPa uygulanan köpük örneği, (G) 9.8 MPa uygulanan köpük örneği



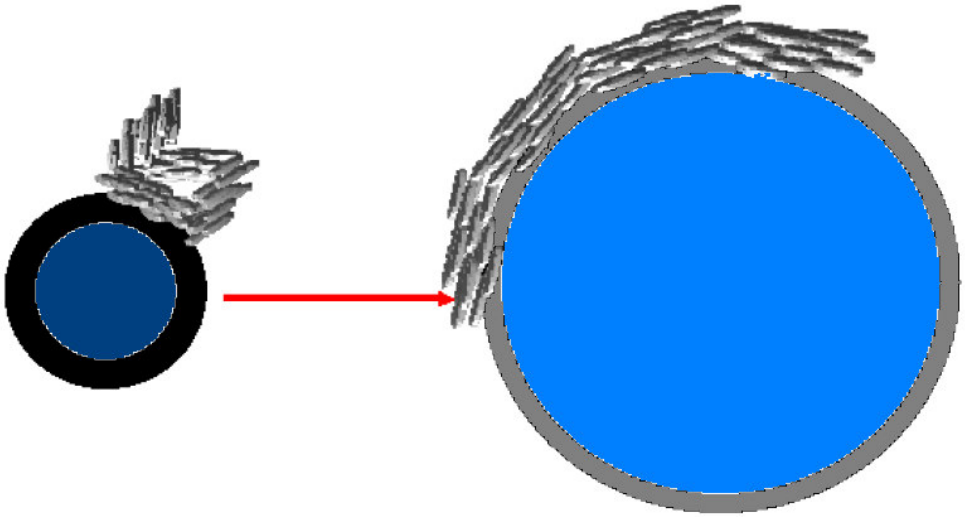
Şekil 4.8: Orjinal asfaltit numunesinden yüksek ve düşük basınçta üretilen karbon köpük örneklerinin SEM görüntüleri (H) 2.8 MPa uygulanan köpük örneği, (I) 6.8 MPa uygulanan köpük örneği, (J) 9.8 MPa uygulanan köpük örneği

Tablo 4.7' de % 8.3 oranında kül içeren numuneden ve %41.8 oranında kül içeren numuneden yüksek ve düşük basınçta elde edilen karbon köpük örneklerinin yoğunluk değerleri verilmiştir.

Tablo 4.7: Yüksek ve düşük basınç uygulanan karbon köpük örneklerinin yoğunluk sonuçları

	İlk basınç (MPa)	Yoğunluk , (kg/m^3)
%8.3	2.8	$3.6* 10^2$
%8.3	6.8	$4.2* 10^2$
%8.3	9.8	$4.8* 10^2$
%41.8	2.8	$6.4* 10^2$
%41.8	6.8	$8.3* 10^2$
%41.8	9.8	$8.4* 10^2$

Karbon köpüğün yoğunluk değeri, köpük örneğin boyutlarının ölçülmesi ile elde edilen hacim ve ağırlığından hesaplanan büyüklüktür. Uygulama basıncının artmasıyla birlikte, literatürde de bahsedildiği gibi hesaplanan yoğunluk değerleri de artış göstermektedir [100]. Uygulama basıncının artmasıyla birlikte yoğunluğun artması Şekil 4.9'da gösterilen köpükleşme mekanizması ile alakalı olan malzeme içindeki uçucuların genişlemesi ve boşaltım sırasında meydana gelen olaylarla açıklanabilir; asfaltit yumuşama sıcaklığının üstünde bir sıcaklıkta ısıtılırken basıncın artmasıyla asfaltit numunesine ve yapısı içinde bulunan uçucu maddelere baskı uygulanmaktadır. Basınç boşaltım sırasında, asfaltit basıncın yarattığı gerilimden kurtularak hücreleri genişlemeye başlar. Basıncın boşaltılmasıyla uçucular serbest kalır. Uçucular, hücre içinden gözenekleri oluşturarak yapıdan uzaklaşırlar. Hücrelerin genişlemesi ile hücre duvarları incelir ve gözenekler birbiriyle ilişkili bir yapı oluşturur. Bu durumda daha yüksek basınçlarda uçucu maddelere daha büyük bir baskı uygulanır. Böylece daha düzenli ve daha birbirine bağlı hücre yapısı oluşmaktadır [99-101].



Şekil 4.9: Köpükleşme mekanizması [3]

Uygulama basıncının artmasıyla birlikte, işlem görmemiş asfaltitte ve % 8.31 oranında kül içeren numunelerden elde edilen karbon köpüklerin Tablo 4.8'de verilen dayanım değerleri de basınca parallel olarak artış göstermektedir.

Tablo 4.8: Yüksek ve düşük basınç uygulanan karbon köpük örneklerinin dayanım sonuçları

Kül içeriği (%)	İlk basınç (MPa)	Dayanım (MPa)
%8.3	2.8	1.2
%8.3	6.8	3.6
%8.3	9.8	4.0
%41.8	2.8	2.8
%41.8	6.8	12.3
%41.8	9.8	14.9

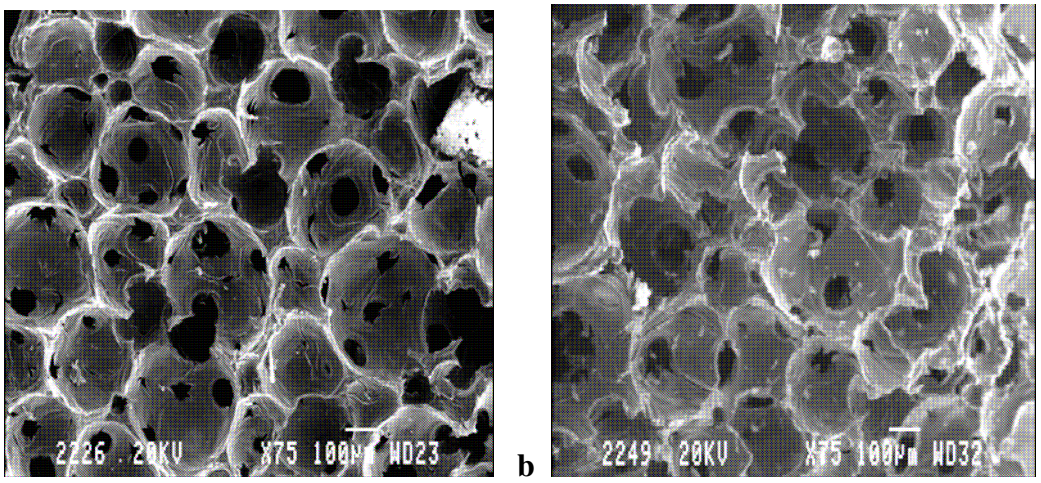
Düşük basınçalarda hücre boyutu armaktadır. Hücre boyutunun büyümesi ile birlikte hücre duvarları incelir, bu durumda dayanımın değerinin azalmasına neden olmaktadır.

4.4 Karbonizasyonun Karbon Köpük Yapısına Etkisi

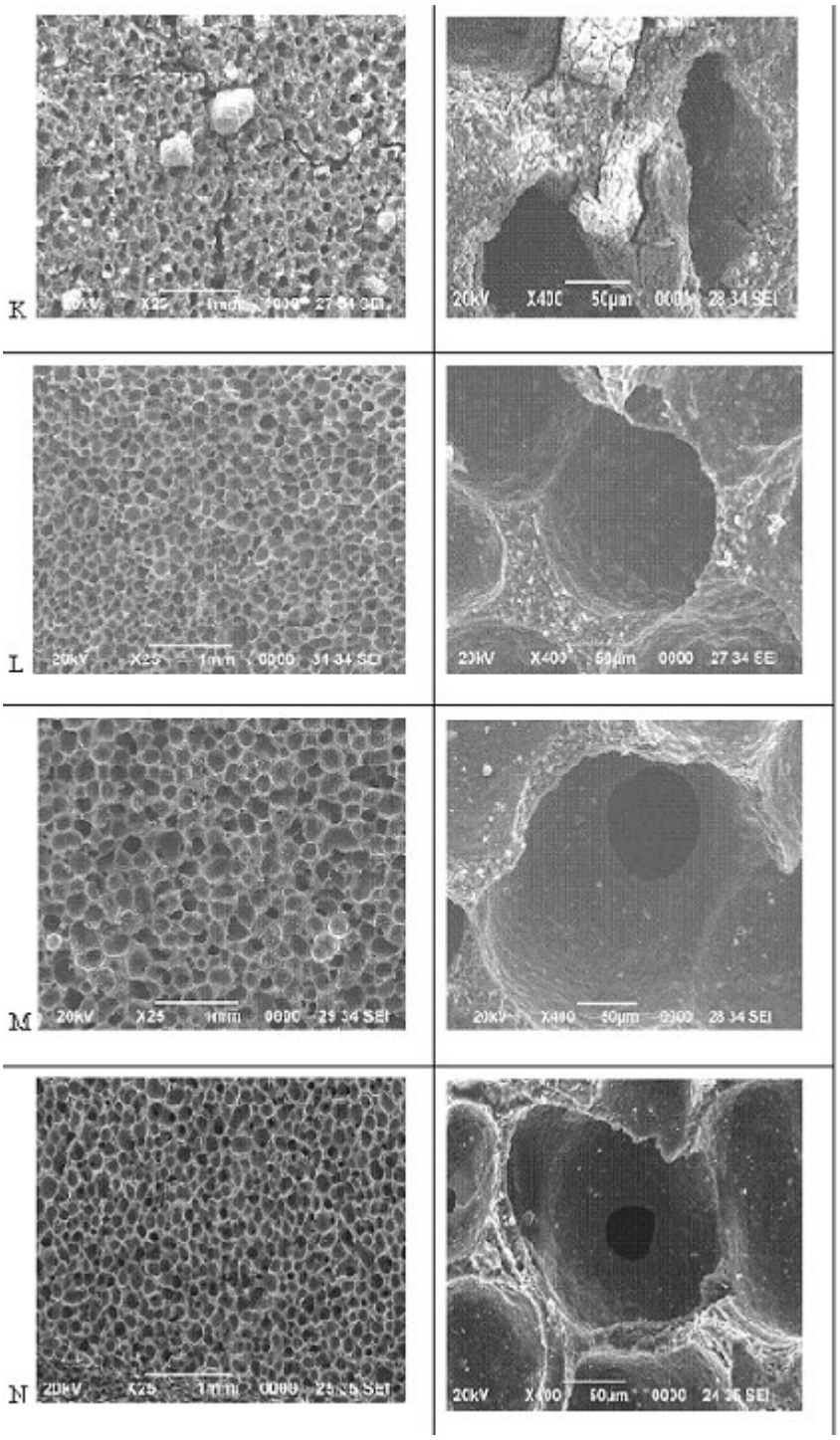
Şu ana kadar incelenen tüm şartlarda karbon köpüklerden aynı koşullarda karbonizasyon aşamasının etkilerini gözlemek içinde üretilmiştir. Ve sonuçlar incelenmiştir. Karbonizasyonun aşamasından sonraki köpük örneklerinin SEM görüntüleri Şekil 4. 11 ve Şekil 4.12' de gösterilmiştir.

SEM görüntülerinde görüldüğü gibi karbonizasyon aşaması karbon köpük örneklerinin hücre şekilleri daha düzenli daha düzenli bir görüm sergilemektedir. Daha dairesel hücre şekilleri görülmektedir. Karbonizasyon aşaması ile birlikte köpük hücreleri küçülürken , hücre duvarları üzerindeki delikler büyümektedir.

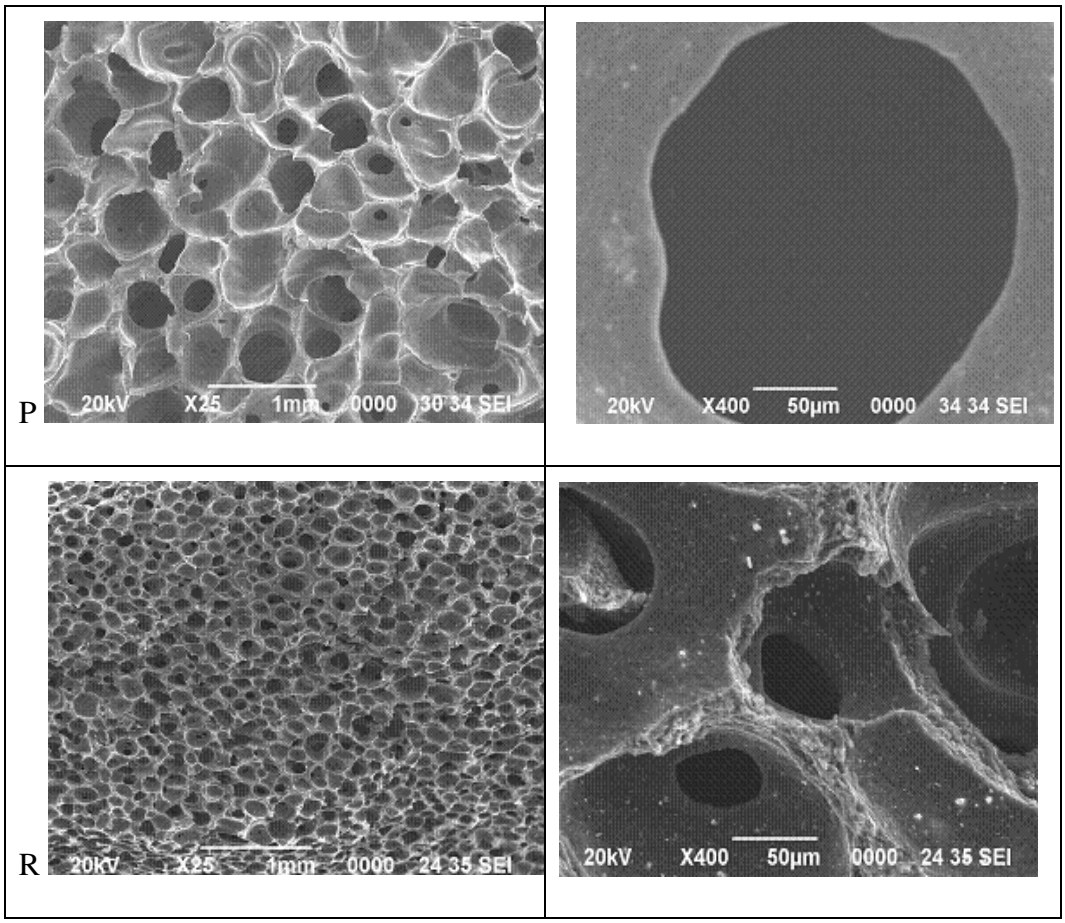
Literatürde yapılmış, bazı oranlardaki katkı maddelerini mezofaz zifte eklendikten sonra üretilen karbon köpüklerin karbonizasyon aşamasından sonraki SEM görüntüleri de incelendiğinde, köpük hücre yapıların daha düzensizleştiği, hücreler arası bağlantı noktalarının belirginliğini kaybettiği ve gözeneklerin bi nebze kaybolduğu görülmektedir [85]. Mineral maddelerde tıbkı bu katkı maddeleri gibi yapıyı etkilediği gözlenmiştir. Şekil 4.10'da mezofaz ziften ve katkı maddesi eklenen mezofaz ziftten elde edilen karbon köpüklerin Sem görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.10: (a) Mezofaz ziften üretilen karbon köpük, **(b)** mezofaz zifte katkı madde eklenerek elde edilen karbon köpük Sem görüntüleri [83]



Şekil 4.11: Karbonizasyon aşaması ile Orginal asfaltitten ve demineralize işlemlerinden sonra elde edilen asfaltitten üretilen karbon köpüklerin SEM görüntüleri (K) işlem görmemiş , (L) demineralizasyon işleminin I. aşamadan, (M) II. aşaması, (N) III. aşaması



Şekil 4.12: Demineralizasyon işlerinin son aşamasından elde edilen numuneden yüksek ve düşük basınçta üretilen karbon köpük örneklerinin karbonizasyon aşamasından sonra SEM görüntüleri (P) 2.8 MPa basınç uygulaması ile üretilen karbon köpük, (R) 9.8 MPa basınç uygulaması ile üretilen karbon köpük

SEM görüntülerinde görüldüğü gibi karbonizasyon aşaması karbon köpük örneklerinin hücre şekilleri daha düzenli bir görüm sergilemektedir. Daha dairesel hücre şekilleri görülmektedir.

Tablo 4.9'da karbonizasyon aşamasından sonra elde edilen yoğunluk ve dayanım değerleri verilmiştir. Asfaltit numunesine uygulanan demineralizasyon işlemlerinden sonra yoğunluk değerlerinde azalma gözlenen karbon köpük örnekleri karbonizasyon aşamasına tabi tutulduklarında yoğunluk değerlerinde artış olmaktadır.

Tablo 4.9: Karbonizasyon aşamasından sonraki karbon köpük örneklerinin yoğunluk ve dayanım sonuçları

Kül içeriği	Basınç (MPa)	Yoğunluk (kg/m^3)	Verim, %	Dayanım (MPa)
%41.8	6.8	$9.2* 10^2$	79.2	15.4
%26.1	6.8	$7.2* 10^2$	94.7	18.7
%10.5	6.8	$5.3* 10^2$	94.9	5.1
%8.3	6.8	$5.6* 10^2$	95.7	17,6
%8.3	2.8	$4.7* 10^2$	95.2	2.9
%8.3	9.8	$5.9* 10^2$	96.5	19.3

Karbon köpüklerin yoğunluk değerleri $2* 10^2$ kg/m^3 - $7* 10^2$ kg/ m^3 arasında kabul edilmektedir [59]. Demineralize olmayan asfaltit numunesinden elde edilen karbon köpüğün yoğunluğu bu değerlerin üstünde bir sonuç vermektedir. Fakat demineralize numunelerden elde edilen karbon köpük örnekleri hala düşük yoğunluk özelliklerini korumaktadırlar.

Asfaltit numunesine uygulanan demineralizasyon işlemlerinden sonra dayanım değerlerinde azalma gözlenen karbon köpük örnekleri karbonizasyon aşaması sonrasında Tablo 4.9'da verilen dayanım değerlerinde epeyce artış gözlenmektedir.

Köpük hammaddeleri içinde çok popüler olan sentetik mezofaz ziftten elde edilen karbon köpük örneklerinin dayanım değeri genelde 1-7 MPa arasında değişmektedir. Literatürde yapılmış bir çalışmaya göre, katkı maddeleri mezofaz zifte eklendikten sonra üretilen karbon köpüklerin karbonizasyon aşamasından sonraki dayanım değeri 1.5 MPa 'dan 2.8 MPa yükselmiştir. Katkı maddeleri, dayanım değerinde % 86.6 oranında bir artışa neden olmaktadır [85]. Demineralize asfaltit numunesinde bir katkı maddesi olarak düşünülebilecek olan mineral maddelerin , demineralizasyon işlemleri ile giderilmesi ile karbonizayon aşamasından sonra dayanım değeri 15.4 MPa'dan 17.6 Mpa'a yükselmiştir.

Karbonizasyon aşamasından sonra en mineral madde miktarına sahip asfaltit numunesinden üretilen karbon köpük örneğinin dayanım değeri, orjinal asfaltitten elde edilen karbon köpük örneğinin dayanım değerinden yüksek bir sonuç vermektedir. Tablo 4.10'da karbonizasyon öncesi ve sonrası değerlerin kıyaslanması verilmiştir.

Tablo 4.10: Karbonizasyon aşamasından önce ve sonra elde edilen değerlerin kıyaslanması

Hammadde	Karbonizasyondan Önce		Karbonizasyondan Sonra	
	Yoğunluk (kg/m^3)	Dayanım (MPa)	Yoğunluk (kg/m^3)	Dayanım (MPa)
%41.8	$8.6* 10^2$	11.3	$9.2* 10^2$	15.4
%26.1	$6.4* 10^2$	6.9	$7.2* 10^2$	18.7
%10.5	$4.4* 10^2$	3.2	$5.3* 10^2$	5.1
%8.3	$4.6* 10^2$	3.8	$5.6* 10^2$	17,6
%8.3	$3.6*10^2$	1.2	$4.7* 10^2$	2.9
%8.3	$4.8*10^2$	4.0	$5.9* 10^2$	19.3

Karbonizasyon aşamasından önce ve sonra elde edilen değerler kıyaslandığı zaman, asfaltit yapısındaki inorganik maddelerin yani mineral maddelerin giderilmesi ile dayanım değerlerindeki artış, karbonizasyon şartlarının örneklere daha iyi nufüs etmesinden kaynaklanmaktadır. Ve bu durumda karbonizasyonun örneğe kazandırdığı düzenli hücre yapısıyla dayanım da artmaktadır. Karbonizasyon aşaması ile demineralize asfaltit numunesinden elde edilen karbon köpüğün dayanım değeri, demineralize olmayan asfaltit numunesinden elde edilen karbon köpüğün dayanım değerinden fazladır. Bu aşama sonrasında demineralize karbon köpük örneği hala düşük yoğunluk özelliğini korurken hemde daha düzenli bir hücre yapısı kazanması ile daha iyi termal özelliklere sahiptir.

5. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada, ülkemizin Güneydoğu Anadolu bölgesinde çok miktarda çıkarılan asfaltitin, kullanılabilirlik alanlarını arttırmak ve köpük üretim maliyetini azaltmak için bir köpük hammaddesi olarak kullanımı hedeflenmiştir. Asfaltite, daha iyi bir köpük eldesi için köpükleşmeden önce bir ön işlem olarak demineralizasyon işlemlerine tabi tutulmuştur.

Demineralizasyon işlemlerinin sonucunda elde edilen karbon köpüklerin genel özellikleri aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

1) Asfaltit yapısındaki mineral madde oranının azalması ile asfaltit bünyesindeki karbon oranı artış göstermektedir.

2) Asfaltit numunesine uygulanan demineralizasyon işlemleri, daha homojen köpük yapıları oluşturmuştur. Asfaltit numunesi bünyesinde mevcut olan mineral maddelerin aşamalı olarak uzaklaştırılması ile daha düzenli bir hüre yapısı ortaya çıkmıştır.

3) Proses basıncının artırılması ile daha düzenli ve birbirine bağlı hücre yapısı yüksek dayanım değeri elde edilmektedir

4) Karbonizasyon aşamasından sonra elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde; en az kül oranına sahip asfaltit numunesinden üretilen karbon köpük örneğinin dayanım değeri, orjinal asfaltitten elde edilen karbon köpük örneğinin dayanım değerinden yüksek bir sonuç vermekte ve aynı zamanda düşük yoğunluk özelliğini korumaktadır.

6. ÖNERİLER

Şırnak- Avgamasya asfaltitine demineralizasyon ön işlemleri uygulanarak köpükleşme verimi arttırılmıştır. Bu yeni yöntem, asfaltitten daha yüksek kalitede ve daha yüksek performanslı karbon köpük eldesi ve aynı zamanda Türkiye ekonomisine katkıda bulunma açısından son derece önemlidir. Fakat karbon köpük özelliklerinin geliştirilmesi ve mekanizmanın daha iyi anlaşılabilmesi için daha fazla çalışma gerekmektedir

Elde edilen bu sonuçlar çerçevesinde; ileriki çalışmalar aşağıda yer alan öneriler doğrultusunda geliştirilebilir:

1) Asfaltit yapısını daha detaylı araştırmak üzere mineral etkisi ve köpükleşme performansını doğrudan etkileyen asfaltit viskozitesi ayrıntılı biçimde incelenmelidir.

2) Karbon köpük performansını arttırmak için demineralizasyon işlemlerinin mekanizması daha ayrıntılı olarak araştırılmalıdır.

3) Değişik sıcaklık, bekleme süresi ve boşaltım süreleri ile karbon köpük üretim denemeleri yapılarak elde edilen köpük özellikleri incelenmelidir.

4) Köpüklere grafitizasyon işlemi uygulanarak, grafit yapıların ısıl iletkenlik özellikleri araştırılmalıdır

5) Porozite ölçümü yapılarak örneklerin gözenekli yapıları arasındaki farklar araştırılmalıdır.

6) Asfaltit bazlı karbon köpüklerin ticari ve endüstriyel alanlarda kullanılabilirliği araştırılmalıdır.

KAYNAKLAR

[1] **Özsöz, E.K.,** 1999. Carbon Fibers and Their Economics, BSc Dissertation, İ.T.Ü., Chemical engineering department.

[2] **Chung, D.L.D.,** 1994. Carbon Fiber Compozites, Butterworth-Heinemann, Boston.

[3] History of Carbon and Graphite Foams. http://www.ornl.gov/~webworks/cppr/y2001/pres/114927.pdf, 20.03.2008

[4] www.cfoam.com, 21.02.2008

[5] **Simandl, R.F.,** 1994. Microcellular carbon foam and method, *United States Patent*, No: 5300272 dated 05.04.1994.

[6] **Raley, J.,** 1976. Process for preparing macroporous open-cell carbon foam from normally crystalline vinylidene chloride polymer, *United States Patent*, No: 3960770 dated 01.06.1976.

[7] **Vinton, C.S.,** 1977. Method for the preparation of vitreous carbon foams, *United States Patent*, No: 4022875 dated 10.05.1977.

[8] **Hopper, R.W.,** 1988. Low density microcellular carbon or catalytically impregnated carbon foams and process for their preparation, *United States Patent*, No: 4756898 dated 12.07.1988.

[9] **Reznek, S.R.,** 2002. Carbon foams and methods of making the same, *United States Patent*, No: 6500401 dated 31.12.2002.

[10] **Bonzom, A.,** 1981. Process for preparing pitch foams and products so produced, *United States Patent*, No: 4276246 dated 30.06.1981.

[11] **Stiller, A.H.,** 2002. Method of making a carbon foam material and resultant product, *United States Patent*, No: 6346226 dated 12.12.2002.

[12] **Kearns, K.M.,** 1999. Pitch foam products, *United States Patent*, No: 5961814 dated 05.10.1999.

[13] **Klett, J.W.,** 2000. Process for making carbon foam, *United States Patent*, No: 6033506 dated 07.03.2000.

[14] www.pocofoam.com 16.12.2007

[15] **Klett, J.W.,** 1998. High thermal conductivity pitch-based carbon foam, *Proceedings of the 43rd International SAMPE Symposium,* Anaheim, California, USA, May 31- June 4.

[16] **Marsh, H.,** 1997. Carbon materials: an overview of carbon artifacts, Introduction to Carbon Technologies, pp.1-34, Eds. Marsh, H., Heintz, E.A., and Rodriguez-Reinoso, F., Universaded de Alicante, Secretariade de Publicaciones.

[17] http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon, 02.01.2008

[18] **Pierson, H.O.,** 1993. Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes, pp. 1-34, Noyes Publications, New Jersey, USA.

[19] **Marsh, H., Rodriguez-Reinoso, F.,** 2000. Science of Carbon Materials, Alicante : Universty of Alicante, Guanteng.

[20] The Carbon Atom. Math and Science Activity Center. Secretariado Publicaciones, http://www.nyu.edu/pages/mathmol/modules/carbon/carbon1.html, 11.11.2007

[21] http://www.infoplease.com/ce6/sci/A0810363.html,27.12.2007

[22] http://encarta.msn.com/encyclopedia_761577017/Carbon.html, 02.02.2008

[23] **Edwards, I.A.S.,** 1989. Structure in carbons and carbon forms, Introduction to Carbon Science, pp.1-36, Ed. Marsh, H., Butterworths, London.

[24]www.kimyaevi.org/elementler/karbon/karbon.asp, 05.03.2008

[25] **Savage, G.,** 1993. Carbon-Carbon Composites, pp. 1-29, Chapman & Hall, London, UK .

[26] **Figueiredo, J.L. and Moulijn, J.A.,** 1986. Carbon and Coal Gasification, pp.33-35, Martinus Nijhoff Publishers, The Netherlands.

[27] **Stankiewicz et. al.,** 2000. Method for producing controlled aspect ratio reticulated carbon foam and the resultant foam, *United States Patent*, No: 6103149 dated 15.08.2000.

[28] **Bourrat, X.,** 2000. Structure in carbon and carbon artifacts, Science of Carbon Materials, pp.1-97, Eds. Marsh., Rodriguez-Reinoso, F., Universaded de Alicante, Secretariade de Publicaciones.

[29] **Droege, M.W.,** 1999. Low density open cell organic foams, low density open cell carbon foams, and methods for preparing same, *United States Patent*, No: 5945084 dated 31.08.1999.

[30] **Edwards, I.A.S.,** 1989. Mechanism of formation of isotropic and anisotropic carbons, Introduction to Carbon Science, pp.1-36, Ed. Marsh, H., Butterworths, London.

[31] IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 1995, *67*, 500.

[32] **Edie, D.D.,** 1990. Carbon Fibers, Filaments and Composites, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands.

[33] **Burchell, T.D.,** 1999. Carbon Materials for Advanced Technologies, pp.123-127, Elsevier Science, The Netherlands.

[34] **Inagaki, M.,** 2000. New Carbons: Control of Structure and Functions, pp.14-25, Elsevier Science, The Netherlands.

[35]http://www.biltek.tubitak.gov.tr/merak_ettikleriniz/index.php?kategori_id=4&soru_id=2500, 13.02.2008

[36] http://en.wikipedia.org/wiki/Foam, 26.12.2007

[37] **Liu, M., Gan, L., Zhao, F., Xu, H., Fan, X., Tian, C., Wang, X., Hao, Z., Chen, L.,** 2007. Carbon foams prepared by an oil-in-water emulsion method, Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092, PR China, 2 August.

[38] **Tuffias, H.,** Cleaner Environment with Carbon Foam. www.mda.mil/mdalink/html/ultramet.htm, 17.03.2008

[39]**Labuschagne, F.W.,** 2004. Metal catalysed intumescence of polyhydroxyl compounds, *Doktora Tezi*, Pretoria Üniversitesi, Kimya mühendisliği, Gauteng.

[40] **Klett, J.,** 2000. Method for extruding pitch based foam, *United States Patent*, No: 6344159 dated 05.02.2002.

[41] **Wang, X., Zhong, J., Wang, Y-C., Yu, M.,** 2006, The study on the formation of graphitic foam, Material Science and Engineering College, Donghua University, No. 1882 Yan'an road (west). Shanghai, PRC, 200051, 19 June 2006.

[42] **Ford, W.,** 1964. Method of Making Cellular Refractory Thermal Insulating Material, United States Patent, No: 3121050 dated 02.07.1964.

[43] **Klett, J.W., Gallego, N.C.,** 2003. Carbon foams for thermal management, *Carbon*, **41**, 1461-1466.

[44] **Knippenberg, W.F., Lersmacher, B.,** 1976. Carbon foam, *Philips technical Review*, **36(4)**, 93-103.

[45] **Arnold, J.R., Aubert, J.H., Clough, R.L., Rand, P.B. and Sylwester, A.P.,** 1989. Low-density microcellular carbon foams and method of preparation, *United States Patent*, No: 4832881dated 23.05.1989.

[46] **Luhleich, H., et. al.,** 1975. Method of Making Carbonaceous Bodies, *United States Patent*,No: 3927187 dated 16.12.1975.

[47]**Googin, J., Napier, Scrivner, J.M.,** 1967. Method for Manufacturing Foam Carbon Products, *United States Patent*, No: 3345440 dated 03.10.1967.

[48] **Vinton, C.,** Franklin, C., 1975. Method for the Preparation of Carbon Structures, *United States Patent*, No: 3927186 dated 16.12.1975.

[49] **Klett, J.,** 2001. Pitch-Based Carbon Foam and Composites, *United States Patent*, No: 6261485 dated 17.07.2001.

[50] **Klett, J.,** 2002. Pitch Based Carbon Foam and Composites, *United States Patent*, No: 6387343 dated 14.05.2002.

[51] **Klett, J.,** 2002. Method of Casting Pitch Based Foam, *United States Patent*, No: 6398994 dated 04.07.2002.

[52] **Klett, J., Burchell, T.,** 2002. Pitch Based Carbon Foam Heat Sink with Phase Change Material, *United States Patent*, No: 6399149 dated 04.07.2002.

[51] **Hager, J. W.,** 1992. Materials Research Society Symposium Proceedings 270, 41-46.

[52] **Kearns, K. M.,** 1999. Process for Preparing Pitch Foams, *United States Patent*, No: 5868974 dated 09.02.1999.

[53] **Vinton, C., Franklin, C.,** 1975. Method for the Preparation of Carbon Structures, *United States Patent*, No: 3927186 dated 16.12.1975.

[54] **Arnold, J.R.,** 1999. Low density microcellular carbon foams and method of preparation, *United States Patent*, No: 4832881 dated 23.05.1989

[55] **Stiller, A. H., Stansberry, P. G., Zondlo, J. W.,** 1999. Method of Making a Carbon Foam Material and Resultant Product, *United States Patent*, No: 5888469 dated 30.03.1999

[56] **Stiller, A. H., Stansbery, P., Zondlo J.,** 1999. Method of Making a Carbon Foam Material and Resultant Product, *United States Patent*, No: 6241957 dated 05.06.2001

[57] **Wiechmann, L.,** 2000. Graphite foam with high thermal conductivity and diffusivity conducts heat in all directions, *Material Research Society Bulletin*, December, 10-11.

[58] **Murdie, N.,** 2000. Process of making carbon-carbon composite material made from densified carbon foam, *United States Patent*, No: 6077464 dated 20.06.2000.

[59] **Chen, C., Kennel, B.E., Stiller, H.A., stansberry, G.P., Zondlo, J.W.,** 2005. Carbon foam derived from various precursos, *Carbon*, **44**, 1535-1543.

[60] **Klett, J., Burchell, T.,** 2002. Pitch Based Carbon Foam Heat Sink with Phase Change Material, *United States Patent*, No: 6399149 dated 04.06.2002

[61] **Mochida, I.,** Yoon, S.H., Korai, Y., Kanno, K., Sakai, Y., and Komatsu E.,2000. Mesophase pitch from aromatic hydrocarbons, *Science of Carbon Materials*, pp.1-97, Eds. Marsh., Rodriguez-Reinoso, F., Universaded de Alicante, Secretariade de Publicaciones.

[62] **Mochida, I.,** 1995. Carbon Fibers From Aromatic Hydrocarbons, Chemtech, p29 dated February 1995,

[63] **Wiechmann, L.,** 2000. Graphite foam with high thermal conductivity and diffusivity conducts heat in all directions, *Material Research Society Bulletin*, December, 10-11.

[64] **McNaught Alan D.,** "IUPAC Compendium of Chemical Terminology", IUPAC, Online Book, 1997

[65] **Murdie, N.,** 2000. Process of making carbon-carbon composite material made from densified carbon foam, *United States Patent*, No: 6077464 dated 20.06.2000.

[66] **Murdie, N.,** 1993. Carbon-Carbon Matrix Materials, Carbon-Materials and Composites, Noyes Publications, Park Ridge, 167

[67] **Mochida, I., Korai, Y., Ku, C. H., Watanabe F.,** Chemistry of synthesis, structure, preparation and application aromatic-derived mesophase pitch, *Carbon*, **38**, 2 , 305-328.

[68] **Özel, M., Bartle, K. D.,** , 2001. "Production of Mesophase Pitch from Coal Tar and Petroleum Pitches using Supercritical Fluid Extraction" TÜBİTAK, **26**, 417-424.

[69] **Klett, J.,** 2003. ORNL High Conductivity Graphitic Foams, Oak Ridge Ulusal Laboratuarı, Tennesse.

[70] **Brooks, J.D., Taylor, G.H.,** 1965. The formation of grapihitizing carbons from the liquid phase, *Carbon*, **3**, 185-193.

[71] **Darren K. R,** 2004, Petroleum pitch-based carbon foam, *United States*, Patent, No: 6833012, 21.12.2004.

[72] **Darren K. R, Janusz W., Randy, A.,** 2001. Preperation and Graphitization of high performance carbon foams from coal, Touchstone Araştırma laboratuarı, USA.

[73] **Orhun, F.,** 1969, Güneydoğu Türkiye'deki asfaltik maddelerin özelikleri, metamorfoz dereceleri ve klâsifikasyon problemleri, *Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü,* Ankara, 02.07.1969.

[74] **Gülen, J., Doymaz, İ., Pişkin, S.,** 2005. Removal of mineral matter from Silopi-Harput asphaltite by acid treatment, *Energy Sources*, **27**, 1457-1464.

[75] **Yardım, M.F., Tolay, M., Ekinci, E., Bartle, K.D.,** 1986. Liquid Products from Turkish Asphaltite-Solvent Extraction Followed By Pyrolysis, *Erdol und Kohle Erdgas Petrochemie*, **39(10),** 471-472.

[76] **Yardim, M.F, Ekinci, E., Minkova, V., Razvigorova, M., Budinova, T., Petrov**, **N., Goranova, M.,** 2003. *Formation of Porous Structure of Semicokes from Pyrolysis of Turkish Coals in Different Atmospheres Fuel* **82 (4),** 459-463.

[77] **Lebkuchner, R.F.,** 1967. Occurrences of the asphaltite substance in southeastern Turkey and their genesis, *Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü,* Ankara.

[78] **Sezer, M., Karaduman, A., Bilgesü, A.Y.,** 2007. Silopi Asfaltitinin Yari Kesikli Reaktörde Pirolizi, *Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der.,***22(2)**, 307-313.

[79] **Hamacı, C.,Kahraman, F., Dizz., M.z.,** 1996. Desulfurization of southeastern Anatolia asphaltites by the Meyers method, *Fuel Processing Technology*, **50**, 171-177.

[80] **Tolay, M.,** 1982. Şırnak- Avgamasya asfaltitinden mineral madde giderilmesinin çözücü ekstraksiyona etkisi, *Yüksek Lisans Tezi,* İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[81] **Tüzbük, F.,** 1993. Göynük bitümlü şisinin demineralizasyonu ve pirolizi, Kimya Mühendisliği Bölümü, *Yüksek Lisans Tezi,* İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[82] **Bölükbaşı, S.,** 1972. Yakıtlardan mineral asitlerle kül giderilmesi, *Lisans Tezi,* Kimya Mühendisliği Bölümü, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[83] **Seng, T.,** 2001. Rapid oxidation/stabilization technique for carbon foams, carbon fibers and C/C composites, *United States Patent*, No: 6733737, 29.08.2001.

[84] http://en.wikipedia.org/wiki/Carbonization,25.03.2008

[85] **Ekşilioğlu, A.,** 2003. Effect of temperature, solvent type and additives on the properties of mesophase pitch based carbon foam, *M.Sc. Thesis***,** ITU Institute of Science and Technology, İstanbul.

[86] **Thoeni, A.K., Baker G.K.,** 1971. "Preparation and Properties of Carbon Foam", *Journal of Cellular Plastics*, **7**, 294-301.

[87] Wright Materials Company website, http://www.wrightmat.com,10.01.2008

[88] **Gencay, N.,** 2003. A Mesophase Pitch Derived Carbon Foam: Effect Of Pressure and Release Time, *M.Sc. Thesis***, ,** ITU Institute of Science and Technology , İstanbul.

[89] **Klett, J.W.,** 1999. High thermal conductivity mesophase pitch-derived carbon foams, *Composites in Manufacturing*, **14**, 1-19.

[90] **Klett, J., Conway, B.,** 2000. Thermal Management Solutions Utilizing High Thermal Conductivity Graphite Foams, Proceedings of the 45th International SAMPE Symposium and Exhibition, Long Beach, CA, May 21-25.

[91] **Maricle, D.L.,** 1978. Carbon foam fuel cell components. *United States Patent*, No: 6315974 dated 14.11.1978.

[92] Hydrogen, Fuel Cells, and Infrastructure Technologies, FY 2003 Progress Report

[93] Kline, R., http://sdcmr.sdsu.edu/high_temperature_structures.htm, San Diego State University Dept. of Mechanical Engineering, 01.04.2008

[94] A to Z of Materials Science website, http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=1486, 02.03.2008

[95] The Centech Group Inc. website, http://www.centechgroup.com/products/HS_protection.html, 19.12.2007

[96] http://www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem.htm, 02.04.2008

[97] www.teknis.com.tr/xrd.html, 04.04.2008

[98] **Wang, X., Zhong, J., Wang, Y., Yu, M.,** 2006. A study of the properties of carbon foam reinforced by clay, *Carbon*, **44**, 1560-1564.

[99] **Ekşioğlu, A., Gencay, N., Yardım, M.F., Ekinci, E.,** 2006, Review Mesophase AR pitch derivedcarbon foam: Effect of temperature, pressure and pressure release, *Journal of Material Science*, **41(10)**, 2743-2748.

[100] **Zengmin, S., Weidong, C., Hui, L.,** 2006**.** Anisotropy of mesophase pitch-derived carbon foams, Carbon, 45, 141-145.

[101] **Wang, X., Wang, Y-C., Li, Y.-L., Zhang, C.,** 2007. The use of optical microscopy to detect the bubble shape of carbon foams, *Carbon*, **45**, 668-689.

ÖZGEÇMİŞ

Azime Gaye SERTAKAR 05.12.1982 yılında Denizli'de doğdu. Lise eğitimini Kocaeli 19 Mayıs Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesinde bitirdikten sonra 2000 yılında girdiği, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği bölümünü 2005 yılında tamamladı. Aynı sene İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği'nde yüksek lisans eğitimine başladı. Halen İTÜ Kimya Mühendisliği Yüksek Lisans Programında çalışmalarına devam ediyor.