

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SİLİKA-FENOLİK KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

DOKTORA TEZİ

Önder GÜNEY

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

KASIM 2016

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SİLİKA-FENOLİK KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

DOKTORA TEZİ

**Önder GÜNEY
(521082005)**

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Erdem DEMİRKESEN

KASIM 2016

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 521082005 numaralı Doktora Öğrencisi Önder GÜNEY, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “SİLİKA-FENOLİK KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Erdem DEMİRKESEN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Gültekin GÖLLER**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Murat BAYDOĞAN
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU
Gedik Üniversitesi

Doç. Dr. Melih PAPİLA
Sabancı Üniversitesi

Teslim Tarihi : **14 Ekim 2016**
Savunma Tarihi : **28 Kasım 2016**



Bu doktora çalışması kıymetli babam, merhum İSMET GÜNEY'e ithaf edilmiştir,



ÖNSÖZ

2006 yılında yeni mezun genç bir mühendisten asistanlığını yapma onurunu yakaladığım, sekiz sene boyunca bugün mesleğe dair bildiğim ne varsa bana öğreten, başarılı olmanın yegane şartlarından biri olduğunu düşündüğüm “kendi yaptığın işi önce kendin eleştir” felsefesini özümsememi sağlayan, akademik gelişim kadar önemli olan doğruluk, dürüstlük ve güven gibi insani kavramları şartlar ne olursa hayatımın her aşamasında en öne koymamı sağlayan, değerli danışman hocam, ustam, nikah şahidim ve manevi babam Prof. Dr. Erdem DEMİRKESEN’e sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım

İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’nde Araştırma Görevlisi olarak görev almamda ve tez konum olan kompozit malzemeler ile tanışmamda büyük katkısı olan, doktora tezi boyunca gerçekleştirdiğim birçok karakterizasyon çalışması için uygun laboratuvar ve cihaz altyapılarının bölüm bünyesinde kurulmasını sağlayan Prof. Dr. Gültekin GÖLLER’e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tezinin sağlıklı bir şekilde ilerlemesi için yorum ve katkılarını esirgemeyen Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU’na teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tezine ilişkin termal testlerin gerçekleştirilmesindeki katkılarından dolayı, Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN’e, Yrd. Doç. Dr. Nuri SOLAK’a ve Yrd. Doç. Dr. Fatma BAYATA’ya teşekkürü bir borç bilirim.

Doktora tezine ilişkin mekaniksel testlerin gerçekleştirilmesinde katkılarından dolayı Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU’na, Prof. Dr. Eyüp Sabri KAYALI’ya, Doç. Dr. Murat BAYDOĞAN’a, Dr. Onur MEYDANOĞLU’na, Araş. Gör. Faiz MUHAFFEL’e teşekkürü bir borç bilirim.

Doktora çalışmam sırasında bana laboratuvarlarını açan Prof. Dr. Süheyla AYDIN’a, Prof. Dr. Lütfi ÖVEÇOĞLU’na, Prof. Dr. Kelami ŞEŞEN’e, Prof. Dr. Servet TİMUR’a teşekkürü bir borç bilirim.

Doktora çalışması sırasında malzeme karakterizasyonuna yönelik test ve analizlerde bana yardımcı olan Dr. Hasan GÖKÇE, Dr. Mehmet Mümtaz DOKUR’a, Araş. Gör. Emre TEKOĞLU’na, Talat ALPAK’a teşekkürü bir borç bilirim.

Doktora tez çalışmalarımın gerçekleştirilmesi için destek veren İstanbul Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi’ne (Proje No: 34005) teşekkür ederim.

Lisans eğitiminden doktora kadar geçen uzun süreçte, iyi bir Metalurji ve Malzeme Mühendisi olmam için büyük çaba sarfeden İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’ndeki tüm hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tez süreci boyunca en kötü zamanlarımdan en mutlu anlarıma kadar sürekli yanımda olan, desteklerini, yardımlarını ve muhabbetlerini hiçbir zaman esirgemeyen, manevi kardeşim Dr. Burçak EBİN'e, Dr. Beril AKINCI'ya, Dr. Selim COŞKUN'a, Dr. Murat ALKAN'a, Mehmet Barış DARYAL'a, Dr. Özgenur KAHVECİOĞLU FERİDUN'a, Dr. Duygu AĞAOĞULLARI'na, Dr. Mehmet İktbal IŞIK'a, Dr. Umut SÖYLER'e, Berk ALKAN'a, Kübra YUMAKGİL'e, Sn. Nurgül TURGU ve Ayşıl URAL'a, Araş. Gör. Yasin KILIÇ'a ve Ayşe KILIÇ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Akademik hayat ile küçük yaşta tanışmamda ve zorlu doktora yolculuğuma başlamamda büyük katkısı olan canım ağabeyim Dr. Caner GÜNEY ile değerli eşi Dr. Ceren BİLGİN GÜNEY'e ve varlığı ile ailemize renk katan küçük yeğenim Batu GÜNEY'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Büyük fedakarlıklar göstererek bugünlere gelmemi sağlayan, 2009 yılından bu yana da bana hem annelik hem de babalık yapan, zor günlerimde desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, canım annem Şahsene GÜNEY'e sonsuz teşekkür ve sevgilerimi sunarım.

Evlilik bir yolculuktur.. Denge ister.. Emek ister.. Paylaşmak ister..Yollar hep düz olmaz.. Virajlarda dikkat, yokuşlarda kuvvet, inişlerde sabır ister... Doktora süreci boyunca, sevincimi, üzüntümü, stresimi paylaşan, doktora çalışmamı bitirmemi sabırla bekleyen, akademisyen olmayan biri için idrak edilmesi oldukça zorlu bir süreci bir kez bile şikayet etmeden tamamlayabilen, hayatımın aşkı, değerli eşim Sinem ÇELİKYAPI GÜNEY'e sonsuz teşekkür ve sevgilerimi sunarım.

Kasım 2016

Önder Güney
(Metalurji ve Malzeme Yüksek Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOL LİSTESİ	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xxi
SUMMARY	xxv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. KOMPOZİT MALZEMELER.....	7
2.1 Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması.....	7
2.1.1 Matris malzemesi türüne göre sınıflandırma	8
2.1.2 Takviye malzemesi türüne göre sınıflandırma.....	9
2.2 Fiber Takviyeli Polimerik Kompozitler	10
2.2.1 Matris malzemeleri	12
2.2.2 Fiber takviyeler	14
2.2.3 Katkı malzemeleri	22
2.2.4 Fiber takviyeli polimerik kompozitlerin üretimi.....	27
2.2.4.1 Üretim ilkeleri	27
2.2.4.2 Üretim teknikleri	31
3. TERMAL KORUMA SİSTEMLERİ.....	37
3.1 Termal Koruma Sistemlerinin Tarihçesi	38
3.2 Termal Koruma Mekanizmaları	39
3.2.1 Işınımli	39
3.2.2 Isı alıcı.....	39
3.2.3 Buharlaşma ve film soğutmalı	40
3.2.4 Ablasyon	40
3.3 Termal Koruma Sistemlerinin Tasarımı.....	40
3.4 Termal Koruma Sistemlerinin Sınıflandırılması	43
3.4.1 Yeniden kullanılabilir termal koruma sistemleri	43
3.4.2 Ablatif termal koruma sistemleri	47
4. SİLİKA-FENOLİK KOMPOZİTLER	53
4.1 Silika-Fenoli Kompozit Bileşenleri.....	54
4.1.1 Silika fiberler.....	54
4.1.2 Fenolik reçine.....	59
4.2 Konu İle İlgili Gerçekleştirilen Literatür Çalışmaları	65
4.2.1 Fiziksel özellikler	66
4.2.2 Mekaniksel özellikler	66
4.2.3 Termal özellikler	68
4.2.4 Termo-mekanik özellikler	70

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	71
5.1 Kompozit Bileşenlerinin İncelenmesi	72
5.1.1 Matris malzemesi	72
5.1.2 Takviye malzemesi	74
5.1.3 Karbon nanotüpler	75
5.2 Üretim Parametrelerinin İncelenmesi	77
5.2.1 Kurlleme sıcaklığı	79
5.2.2 Kurlleme süresi	79
5.2.3 Kurlleme basıncı	80
5.2.4 Vakum	80
5.3 Sistem Parametrelerinin İncelenmesi	80
5.3.1 Fiber alan ağırlığı	81
5.3.2 Örgü yönlenmeleri	82
5.3.3 Karbon nanotüp katkıları	83
5.3.4 Amorf karbon katkısı	83
5.4 Silika-Fenolik Kompozitlere Uygulanan Karakterizasyon İşlemleri	84
5.4.1 Fiziksel testler	84
5.4.2 Mekaniksel testler	86
5.4.3 Termal testler	87
6. DENEY SONUÇLARI VE SONUÇLARIN İRDELENMESİ	93
6.1 Kompozit Bileşenleri İle İlgili Sonuçlar	93
6.1.1 Fenolik reçinenin karakterizasyon sonuçları	93
6.1.2 Silika kumaşların karakterizasyon sonuçları	97
6.1.3 Karbon nanotüplerin karakterizasyon sonuçları	99
6.2 Üretim Parametreleri İle İlgili Sonuçlar	100
6.2.1 Kurlleme sıcaklığının etkisi ile ilgili sonuçlar	100
6.2.2 Kurlleme süresinin etkisi ile ilgili sonuçlar	105
6.2.3 Kurlleme basıncının etkisi ile ilgili sonuçlar	108
6.2.4 Vakumun etkisi ile ilgili sonuçlar	111
6.3 Sistem Parametreleri İle İlgili Sonuçlar	113
6.3.1 Sistem parametrelerinin fiziksel özellikler üzerindeki etkisi	113
6.3.2 Sistem parametrelerinin mekaniksel özellikler üzerindeki etkisi	120
6.3.3 Mekaniksel test numunelerinin hasar geometrileri	129
6.3.4 Sistem parametrelerinin termal özellikler üzerindeki etkisi	132
6.3.4.1 Dinamik ısı akısı (torç) testi sonuçları	133
6.3.4.2 Statik ısı akısı testi sonuçları	137
6.3.4.3 Lazer flash testi sonuçları	140
6.3.4.4 Dilatometrik analiz sonuçları	144
7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	149
KAYNAKLAR	153
ÖZGEÇMİŞ	169

KISALTMALAR

ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
ABS	: Akrilonitril Bütadien Stiren
AFRSI	: Gelişmiş Esnek Yeniden Kullanılabilir Yüzey Yalıtım Malzemesi
ATP	: Aramid Takviyeli Kompozit
ASTM	: Amerikan Test ve Malzeme Birliği
BMC	: Toplu Kalıplama Bileşimi
CALTECH	: Kaliforniya Teknoloji Enstitüsü
CEV	: Ekip Araştırma Taşıtı
CLC	: Kombine Güç Yükleme
CTP	: Cam Takviyeli Polimer
ÇDKNT	: Çok Duvarlı Karbon Nanotüpler
DMA	: Dinamik Mekanik Analiz
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
ESR	: Avrupa Uzay Ajansı
FRCI	: Fiber Esaslı Refrakter Kompozit Yalıtım Malzemesi
FRSI	: Keçe Esaslı Yeniden Kullanılabilir Yüzey Yalıtım Malzemesi
FTIR	: Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi
HCl	: Hidroklorik Asit
HFLC	: Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi
HRSI	: Yüksek Sıcaklık Yeniden Kullanılabilir Yüzey Yalıtım Malzemesi
ILLS	: Tabakalar Arası Kayma Mukavemeti
JAXA	: Japon Uzay Araştırma Merkezi
KTP	: Karbon Takviyeli Polimer
LRSI	: Düşük Sıcaklık Yeniden Kullanılabilir Yüzey Yalıtım Malzemesi
MMK	: Metal Matrisli Kompozit
MÖ	: Milattan Önce
NASA	: Amerikan Uzay Araştırma Dairesi
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
ÖRN	: Örnek
PMK	: Polimer Matrisli Kompozit
PA	: Poliamid
PAN	: Poliakrilonitril
PBT	: Polibutilen Teraftalat
PC	: Polikarbonat
PE	: Polietilen
PEEK	: Polieter Eter Keton
PE-HD	: Yüksek Yoğunluklu Polietilen
PEI	: Polieter İmid
PE-LD	: Düşük Yoğunluklu Polietilen
PE-LLD	: Lineer Düşük Yoğunluklu Polietilen
PET	: Polietilen Teraftalat
PES	: Polieter Sülfon

PI	: Poliimid
PICA	: Fenolik Emprenye Ettirilmiş Karbon Ablasyon Malzemesi
POM	: Polioksi Metilen
PP	: Polipropilen
PPEm	: Modifiye Polifenilen Eter
PPO	: Polifenilen Oksit
PPS	: Polifenilen Sülfid
PPSU	: Polifenilen Sülfon
PS	: Polistiren
PSU	: Polisülfon
PTFE	: Politetrafluroetilen
PVDF	: Poliviniliden Florid
PZT	: Kurşun Zirkonyum Titanat
RCC	: Takviyeli Karbon-Karbon Kompozitler
RIM	: Reaksiyon İnfüzyon Kalıplama
RTM	: Reçine Transfer Kalıplama
SAN	: Stiren Akrilonitril
SBS	: Kısa Kiriş Kayma
SCRIMP™	: Seeman Kompozit Reçine İnfüzyon Kalıplama Prosesi
SMC	: Levha Kalıplama Bileşimi
SERMET	: Seramik Metal
SLA	: Süper Hafif Ablasyon Malzemesi
SMK	: Seramik Matrisli Kompozit
SRIM	: Yapısal Reaksiyon İnfüzyon Kalıplama
TDKNT	: Tek Duvarlı Karbon Nanotüpler
TEOS	: Tetraetilortosilikat
TSR	: Termal Taramalı Reometri
TUFI	: Toklaştırılmış Yeniden Kullanılabilir Yüzey Yalıtım Malzemesi
UV	: Ultraviyole
VARTM	: Vakum Destekli Reçine Transfer Kalıplama
2D	: İki Boyutlu
3D	: Üç Boyutlu

SEMBOL LİSTESİ

\$	: Amerikan Doları
C	: Santigrat
°	: Derece
µm	: Mikrometre
ø	: Örgü Ekseni
cP	: Centipoise
ml	: Mililitre
MPa	: Megapaskal
GPa	: Gigapaskal
nm	: Nanometre
sn	: Saniye
dk	: Dakika



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Yapısal uygulamalarda kullanılan metalik ve fiber takviyeli kompozit malzemelerin çekme özellikleri.....	11
Çizelge 2.2 : Fiber takviyeli polimerik kompozitlerin üretiminde kullanılan ticari değere sahip çeşitli fiber türleri ve özellikleri.	18
Çizelge 2.3 : Düz, dimi ve saten dokuma modellerine ait dokuma özelliklerinin karşılaştırılması.	21
Çizelge 2.4 : Karbon esaslı malzemelerin çeşitli fiziksel özellikleri.....	26
Çizelge 4.1 : Farklı silika fiber türlerinin çekme mukavemetlerinin sıcaklıkla değişimi ve silikat fiber türleri ile karşılaştırılması.....	55
Çizelge 4.2 : Yüksek saflıkta silika fiberlerin çeşitli malzeme özellikleri.	56
Çizelge 4.3 : Silika-Fenolik kompozitlerin mekaniksel özelliklerine yönelik literatürde gerçekleştirilmiş olan çalışmaları.	67
Çizelge 5.1 : SC1008 tip fenolik reçinenin çeşitli fiziksel özellikleri.	72
Çizelge 5.2 : Silika-fenolik kompozitlerin üretiminde kullanılan takviye malzemesi yüksek silikalı kumaşlara ait çeşitli malzeme özellikleri.	75
Çizelge 5.3 : Deneysel çalışmalarda kullanılan çok duvarlı karbon nanotüplerin teknik özellikleri.....	76
Çizelge 6.1 : Kurlenmiş fenolik reçinenin mekaniksel özellikleri.	96
Çizelge 6.2 : Kurlenmiş reçinenin lazer flash tekniği ile 25 - 225°C arasındaki ölçülmüş termal iletkenlik ve termal difüzivite değerleri.	97
Çizelge 6.3 : 125 – 205 °C arasında kurlenen silika-fenolik kompozitlerin fiziksel özellikleri.....	101
Çizelge 6.4 : 0,5 – 24 saatlik sürelerde kurlenen silika-fenolik kompozit test numunelerinin fiziksel özellikleri.....	106
Çizelge 6.5 : 8 – 400 barlık basınç altında kurlenen silika-fenolik kompozit test numunelerinin fiziksel özellikleri.....	109
Çizelge 6.6 : Vakum atmosferinde (0,2 bar) ve vakumsuz ortamda kurlenen silika-fenolik kompozit test numunelerinin fiziksel özellikleri.....	112
Çizelge 6.7 : Vakum atmosferinde (0,2 bar) ve vakumsuz ortamda kurlenen silika-fenolik kompozit test numunelerinin mekaniksel özellikleri.	112
Çizelge 6.8 : Farklı sistem parametreleriyle üretilen silika-fenolik kompozit mekaniksel test numunelerinin fiziksel özellikleri.....	115
Çizelge 6.9 : Farklı sistem parametreleriyle üretilen silika-fenolik kompozit termal test numunelerinin fiziksel özellikleri.	116
Çizelge 6.10 : Farklı sistem parametreleriyle üretilen silika-fenolik kompozitlerin dinamik ısı akısı (torç) testi sonuçları.....	134
Çizelge 6.11 : Statik ısı akısı test numunelerine ait 80 ve 180 °C sıcaklıklardaki yalıtım indeksi değerleri.	139



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Farklı malzeme türlerinin tarihsel olarak evrimi ve gelişim hızlarının kıyaslanması.	2
Şekil 1.2: Sivil havacılıkta kullanılan çeşitli uçakların ihtiva ettikleri kompozit parçaların ağırlık yüzdesi bakımından yıllara göre değişimi.	3
Şekil 2.1: Kompozitlerin matris malzemesinin türüne ve takviye malzemesinin şekline göre sınıflandırılması.	8
Şekil 2.2: Termoplastik esaslı matris malzemelerine ait performans piramidi.	13
Şekil 2.3: Düz örgüye sahip kumaş katına ait birim hücrenin şematik gösterimi. ...	19
Şekil 2.4: Tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüplerin şematik gösterimi (a) tüp eksenine ile hegzagonal latis ana bağlı olarak ortaya çıkan karbon nanotüp yapıları, (b) Farklı krilatiye sahip üç farklı kabuktan oluşmuş çok duvarlı karbon nanotüp yapısı.	25
Şekil 2.5: Fiber takviyeli polimerik kompozitlerin üretiminde kullanılan farklı imalat tekniklerinin hammadde türüne bağlı olarak sınıflandırılması.	32
Şekil 3.1: Uzun mekiğinin atmosfere girdikten sonra dış yüzeyinde oluşabilecek maksimum sıcaklıklar (°C) ve dağılımları.	41
Şekil 3.2: Yeniden kullanılabilir termal koruma sistemlerinde enerji dağılım mekanizmaları.	43
Şekil 3.3: Ablatif termal koruma sistemlerinde enerji dağılım mekanizmaları.....	49
Şekil 4.1: Silika-fenolik kompozitlerin kullanım alanlarına ait çeşitli örnekler a) Apollo 11'in silika-fenolik esaslı çekiş odası, b) Avrupa Uzun Ajanisi (ESA) ADR uzay aracına ait silika-fenolik ablatif tuğlalar.....	54
Şekil 4.2: Ön şekilli silika çubuklardan silika fiber üretim tekniğinin şematik gösterimi 1) Kuvars esaslı ön şekilli çubuk, 2) Isıtma işlemi ve ergimiş silika oluşumu, 3) Katılma ve fiber oluşumu, 4) Apre işlemi, 5) Bobine sarma.	57
Şekil 4.3: 22 Eylül 1924 tarihinde yayınlanan ve Dr. Leo H. Baekland'ı konu alan Time Dergisi kapağı.	59
Şekil 4.4: Resol ve novalak tipte fenol formaldehit reçinelerin üretim şartları.....	61
Şekil 4.5: Fenol halkası boyunca elektrofilik değişim.	61
Şekil 4.6: Resol tipi fenolik reçine sentezi sırasında ortamda bulunan metilolfenol türleri a) para- monometilolfenol, b) orto- monometilolfenol c) orto- dimetilolfenol, d) para-dimetilolfenol, e) trimetilolfenol.	62
Şekil 4.7: Resol türü fenolik reçine sentezinde benzen halkaları arasında metilen köprüleri oluşum mekanizmaları a) katılım reaksiyonlarıyla, b) S _N 1 veya S _N 2 değişimiyle.	62
Şekil 4.8: İdeal bir şekilde kürlenmiş fenolik reçinenin şematik gösterimi.	63
Şekil 5.1: Doktora çalışmasına yönelik izlenen yol haritası.....	73
Şekil 5.2: Çok duvarlı karbon nanotüplerin kimyasal fonksiyonelleştirme için kurulan düzenek.	77
Şekil 5.3: 250 ton kapasiteli sıcak laminasyon pres.	79

Şekil 5.4: Farklı oryantasyonlarda istiflenen KA300P kodlu kumaş katları a) [(0,90)] _{11S} , b) [(±45)] _{11S} , c) [(0,90)/(±45)] _{11S}	82
Şekil 5.5: Kombine güç yükleme testi (CLC) için tutucu aparat.	87
Şekil 5.6: Dinamik ısı akısı sistemi a) sistemin şematik gösterimi, b) sistemin çalışma anı, c) sistemde test edilen silika-fenolik kompozit numune.	88
Şekil 5.7: Statik ısı akısı testi a) test edilen silika-fenolik kompozit numuneler, b) lazerin etkisi ile kompozit numune yüzeyinde gerçekleşen değişim.	89
Şekil 5.8: Termal iletkenlik testi a) Lazer flash test cihazı, b) karusel, c) numune tutucu.	90
Şekil 5.9: Dilatometrik analiz a) dilatometrik test cihazı numune tutucu kısım, b) dilatometrik analiz test numuneleri.	91
Şekil 6.1: 10 °C/dk. ısıtma hızıyla 220°C'ye ısıtılmış sıvı fenolik reçinenin DTA eğrisi.	94
Şekil 6.2: 10 °C/dk. ısıtma hızı ile 1000°C'ye ısıtılmış sıvı fenolik reçinedeki ağırlık kaybı.	94
Şekil 6.3: Şekil 6.3: Fenolik reçine katı plaka üretimi farklı ısıtma koşulları a) ısıtma hızı: 10° C/dk., sıcaklık aralığı: 25 – 165 °C, b) ısıtma hızı: 10 °C/sa., sıcaklık aralığı: 25 – 165 °C, c) ısıtma hızı: 10 °C/gün, sıcaklık aralığı: 75 – 125 °C, d) ısıtma hızı: 10 °C/gün, sıcaklık aralığı: 75 – 165 °C.	95
Şekil 6.4: Yüksek silikalı kumaşlara ait x-ışını kırınımı diyagramı.	98
Şekil 6.5: Yüksek silikalı kumaşlara ait DTA-TG diyagramı.	99
Şekil 6.6: Ağırlıkça % 0,1 çok duvarlı karbon nanotüp içeren su-karbon nanotüp karışımı a) fonksiyonelleştirilmiş, b) fonksiyonelleştirilmemiş.	100
Şekil 6.7: Kurlleme sıcaklığına (125-205°C) bağlı olarak silika-fenolik kompozitlerin çekme özelliklerindeki değişim.	103
Şekil 6.8: Kurlleme sıcaklığına (125-205°C) bağlı olarak silika-fenolik kompozitlerin eğme özelliklerindeki değişim.	104
Şekil 6.9: Kurlleme sıcaklığına (125-205°C) bağlı olarak silika-fenolik kompozitlerin basma mukavemeti ve sertlik özelliklerindeki değişim.	104
Şekil 6.10: Kurlleme süresine (0,5 – 24 saat) bağlı olarak silika-fenolik kompozitlerin çekme ve eğme mukavemetlerindeki değişim.	106
Şekil 6.11: Kurlleme süresine (0,5 – 24 saat) bağlı olarak silika-fenolik kompozitlerin basma mukavemeti ve sertlik değerlerindeki değişim.	107
Şekil 6.12: Kurlleme basıncına (8 – 400 bar) bağlı olarak silika-fenolik kompozitlerin çekme mukavemeti ve modülündeki değişim.	109
Şekil 6.13: Kurlleme basıncına (8 – 400 bar) bağlı olarak silika-fenolik kompozitlerin eğme mukavemeti ve modülündeki değişim.	110
Şekil 6.14: Kurlleme basıncına (8 – 400 bar) bağlı olarak silika-fenolik kompozitlerin basma mukavemeti ve sertlik değerlerindeki değişim.	111
Şekil 6.15: Amorf kaplı kumaşlara ait x-ışını difraksiyon diyagramı.	118
Şekil 6.16: Amorf kaplı kumaşlara ait Raman spektrumu (A.K.: Amorf Karbon).	119
Şekil 6.17: K180PK kodlu silika-fenolik kompozitlere ait taramalı elektron mikroskopu görüntüleri a) fiber yönüne paralel görüntü, b) fiber yönüne dik görüntü.	119
Şekil 6.18: Kompozit konfigürasyonlarının silika-fenolik kompozitlerin çekme mukavemeti ve çekme modülü üzerindeki etkisi.	120
Şekil 6.19: Kompozit konfigürasyonlarının silika-fenolik kompozitlerin eğme mukavemeti ve modülü üzerindeki etkisi.	125

Şekil 6.20: Kompozit konfigürasyonlarının silika-fenolik kompozitlerin basma mukavemeti üzerindeki etkisi.	128
Şekil 6.21: Kompozit konfigürasyonlarının silika-fenolik kompozitlerin sertlik özelliği üzerindeki etkisi.	129
Şekil 6.22: Çekme testine giren numunelerde meydana gelen hasarlara ait kırılma fotoğrafları a) K300-45, b) K300-90/45, c) K180, d) K180PK.	130
Şekil 6.23: Basma testine giren numunelerde meydana gelen hasarlara ait kırılma fotoğrafları a) K600Ç, b) K600A, c) K180, d) K180PK.	131
Şekil 6.24: Eğme testine giren numunelerde meydana gelen hasarlara ait kırılma fotoğrafları a) K300-90/45, b) K180KNT, c) K300, d) K180PK.	132
Şekil 6.25: Dinamik ısı akısı testi uygulanan K180PK kodlu numuneye ait x-ışını difraksiyon diyagramı (x) silisyum karbür (03-065-0360), (o) grafit (25-0284), (□) kuvars (01-079-1906).	136
Şekil 6.26: Farklı sistem parametreleri ile üretilmiş silika-fenolik kompozitlerin statik ısı akısı testi sonuçları a) K180, b) K300, c) K600, d) K180KNT, e) K180PK.	138
Şekil 6.27: Farklı sistem parametreleri ile üretilen silika-fenolik kompozitlerin tabakalara dik yöndeki termal iletkenlik değerlerinin sıcaklık ile değişimi.	140
Şekil 6.28: Farklı sistem parametreleri ile üretilen silika-fenolik kompozitlerin tabakalara paralel yöndeki termal iletkenlik değerlerinin sıcaklıkla değişimi.	142
Şekil 6.29: Farklı sistem parametreleri ile üretilen silika-fenolik kompozitlerin tabakalara dik yöndeki termal difüzivite değerlerinin sıcaklık ile değişimi.	143
Şekil 6.30: Farklı sistem parametreleri ile üretilen silika-fenolik kompozitlerin tabakalara paralel yöndeki termal difüzivite değerlerinin sıcaklık ile değişimi.	144
Şekil 6.31: Fiber alan ağırlığı ve yönlenmenin silika-fenolik kompozitlerin termal genleşme özelliği üzerindeki etkisi a) kurlenmiş fenolik reçine, b) K600Ç, c) K300, d) K600A, e) K180.	145
Şekil 6.32: Pirolitik karbonun ve çok duvarlı karbon nanotüp ilavesinin silika-fenolik kompozitlerin termal genleşme özelliği üzerindeki etkisi a) K180P, b) K180KNT, c) K180.	146



SİLİKA – FENOLİK KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Silika-fenolik kompozitler, ağırlıkça % 95 – 100 arasında silisyum dioksit (SiO_2) içeriğine sahip pekiştiriciler ile termoset esaslı polimerik bir reçine türü olan fenolik reçinenin makroskobik birleşimi neticesinde meydana gelen ileri teknoloji malzemeleridir. İlk olarak 1961 yılında Amerikan Ulusal Uzay Araştırma Merkezi (NASA) tarafından Apollo uzay mekiği için ablatif ısı kalkanı malzemesi olarak geliştirilen silika-fenolik kompozitler, sahip oldukları üstün termal, mekaniksel ve termo – mekaniksel özellikler nedeniyle günümüzde havacılık, savunma, elektronik gibi değişik sektörlerle ilişkin farklı uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Ancak, silika-fenolik kompozitlerin özellikle savunma ve havacılık sektörleri ile ilgili uygulamalarının (roket/füze sistemlerinde motor gövdesi, alev tüpü ve lüle parçalarında) stratejik öneme haiz alanlar olması, bu malzeme türünün üretim koşulları ve malzeme özelliklerine ilişkin literatürde oldukça sınırlı miktarda bilgiye ulaşılabilesine yol açmaktadır.

Gerçekleştirilen doktora tez çalışması kapsamında temel olarak, silika-fenolik kompozitlerin basınçlı kalıplama tekniği ile üretimi için uygun kütleme parametrelerinin belirlenmesi ve kompoziti oluşturan bileşenler ile ilgili kumaş fiber alan yoğunluğu, kumaş fiber yönelmesi, kompozit yapısına ilave edilen karbon nanotüp ve amorf karbon katkıları gibi parametrelerin silika-fenolik kompozitlerin mekaniksel ve termal özellikleri üzerindeki etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda matris malzemesi olarak havacılık ve savunma sanayi uygulamaları için özel olarak geliştirilmiş, resol türde fenolik reçine (SC1008), takviye malzemesi olarak da yüksek silikalı fiberler ile dokunmuş örgü kumaşlar kullanılmıştır. Silika-fenolik kompozitlerin üretiminde, yüksek fiber hacim oranı ve düşük boşluk içeriği istenen kompozit parçaların üretiminde sıklıkla tercih edilen yöntemlerden biri olan basınçlı kalıplama tekniği tercih edilmiştir. Basınçlı kalıplama tekniği kapsamında; farklı istiflenme sıralarında dizilmiş olan reçine emdirilmiş kumaş katları, jelleşme olarak bilinen kurutma işlemine tabi tutulduktan sonra sıcak pres içerisinde kalıplanmıştır.

Termoset esaslı kompozitlerde son ürün özellikleri, başta kompoziti oluşturan bileşenler ve bu bileşenler için uygun üretim tekniğinin seçimi ile doğrudan ilişkilidir. Kompozit bileşenleri ile ilgili dikkat edilmesi gereken en önemli hususlardan bir tanesi matris malzemesinin kütleme davranışdır. Kütleme, polimerizasyonu tamamlanmamış termoset esaslı bir polimerin sıcaklık ve/veya basınç ve/veya katalizör gibi etkiler neticesinde stabil ve üç boyutlu bir ağ yapısına geçmesi olarak tanımlanmaktadır. Kütleme işleminin doğru koşullar altında gerçekleştirilmesi, yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip, yapısında düşük miktarlarda kalıntı gerilme ve porozite bulunduran kompozit parçaların üretimi için

büyük önem teşkil etmektedir. Bu sebeple silika-fenolik kompozitler ile ilgili deneysel çalışmalara basınçlı kalıplama tekniği için uygun ideal kürlleme parametrelerinin belirlenmesine yönelik araştırmalar ile başlanmıştır. Sıcaklık, süre, basınç vb. gibi kürlleme parametrelerinde kontrollü bir şekilde gerçekleştirilen değişimlerin, kompozit malzemenin spesifik bir mekaniksel özelliği üzerindeki etkisinin saptanması esasına dayanan mekaniksel analiz tekniğinin kullanıldığı deneysel çalışmalarda, farklı kürlleme sıcaklıklarının (125 – 205 °C), kürlleme sürelerinin (1 – 8, 24 saat), kürlleme basınçlarının (8, 50, 150 ve 400 bar) ve vakum işleminin (0,2 – 1 bar) silika-fenolik kompozitlerin çekme mukavemeti, çekme ve eğme modülü gibi fiber hakim mekaniksel özellikler ile basma mukavemeti, eğme mukavemeti ve sertlik (Shore D) gibi matris hakim mekaniksel özelliklerini ne yönde değiştirdiği tespit edilmiştir. Mekaniksel testlerden elde edilen sonuçlara göre, silika-fenolik kompozit laminelere 165°C’de, 400 barlık basınç altında 1 saatlik süreyle uygulanan kürlleme işleminin, arzu edilen mekaniksel özelliklere ulaşılması açısından yeterli olduğu sonucuna varılmıştır.

Kompozit bileşenleri ile ilgili dikkat edilmesi gereken bir diğer önemli hususta kompozit üretiminde kullanılacak olan takviye malzemesinin türü ve şeklidir. Bilindiği üzere günümüzde kompozit üretiminde kullanılan farklı tür ve formlara sahip çok sayıda takviye malzemesi bulunmaktadır. Sürekli ipliklerin farklı açı ve sıralarda birbiri içinden geçmesi sonucu oluşan örgü kumaşlar, farklı deformasyon doğrultuları için dengeli bir mekaniksel performans beklenen kompozit uygulamaları için en çok tercih edilen takviye malzeme formlarından biridir. Ancak, örgü kumaşların diğer takviye formlarına kıyasla oldukça karmaşık bir geometriye sahip olması, bu kompleks geometriyi oluşturan ve kompozit malzemelerin mikro ve makro-mekaniksel özelliklerini doğrudan kontrol eden örgü parametreleri ile ilgili çok sayıda deneysel çalışmanın ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Doktora tezi kapsamında gerçekleştirilen bir diğer grup çalışmada, kumaş alan ağırlığı ve iplik yönlenmesi gibi farklı örgü parametrelerinin silika-fenolik kompozitlerin çekme, basma, eğme ve sertlik gibi farklı mekaniksel özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. 180, 300, 600 g/m² kumaş alan ağırlığına sahip üç farklı dokuma türünün kullanıldığı deneysel çalışmalarda, artan kumaş alan ağırlığı ile birlikte silika-fenolik kompozitlerin sertlik dışındaki tüm mekaniksel özelliklerinde belirgin bir artış gerçekleşmiştir. Bir diğer kumaş parametresi olan iplik yönlenmesinin kompozitlerin mekaniksel özellikleri üzerindeki etkisinin incelendiği deneysel çalışmalarda ise farklı istiflenme sıralarında tabakalandırılan $[(0,90)]_{11S}$, $[(\pm 45)]_{11S}$, $[(0,90)/(\pm 45)]_{11S}$ silika fenolik kompozitler içerisinde en iyi çekme, basma ve eğme özelliklerine deformasyon yönünde daha fazla iplik bulunan $[(0,90)]_{11S}$ istiflenme sırasına sahip silika-fenolik kompozitlerde ulaşılmıştır.

Termoset esaslı kompozitlerin son ürün performansları üzerinde etkisi olan parametrelerden bir diğeri de kompozit yapısı içerisine gerçekleştirilen nano ve mikron boyuttaki katkılardır. Matris malzemesi olan reçine ile doğrudan karıştırma veya takviye malzemesi yüzeylerinde gerçekleştirilen büyütme/biriktirme işlemleri neticesinde gerçekleştirilen bu katkılarının kompozit yapısı içerisinde homojen bir şekilde dağıtılması, arzu edilen malzeme özelliklerinin elde edilmesi açısından oldukça önemlidir. Doktora çalışmasında, matris malzemesi olan fenolik reçinenin içerisine gerçekleştirilen çok duvarlı karbon nanotüp katkısının ve yüksek silikalı pekiştirici yüzeylerinde biriktirilen pirolitik karbonun silika-fenolik kompozitlerin mekaniksel özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Mekanik testlerden elde edilen

sonuçlara göre silika-fenolik kompozitlerin yapısına gerçekleştirilen ağırlıkça %0,1'lik karbon nanotüp katkısı, çekme mukavemetinde %17, basma ve eğme mukavemetlerinde %5'lik bir artış sağlarken, kumaş yüzeylerine biriktirilen amorf yapılı karbonun kompozit yapısına girmesiyle birlikte meydana gelen zayıf fiber/matris arayüzey bağına bağlı olarak başta basma ve eğme mukavemeti olmak üzere, silika-fenolik kompozitlere ait tüm mekaniksel özelliklerde büyük oranda düşüşler meydana gelmiştir.

Silika-fenolik kompozitleri oluşturan bileşenler ile ilgili farklı varyasyonların mekaniksel özellikler üzerindeki etkisinin tayin edilmesinin ardından, aynı varyasyonların silika-fenolik kompozitlerin uygulama alanları açısından önem arz eden bir diğer malzeme özelliği olan termal özellikler üzerindeki etkisinin belirlenmesine yönelik çalışmalara geçilmiştir. Bu amaç doğrultusunda yine uluslararası standartlardaki koşullara uygun şekilde üretimi gerçekleştirilen silika-fenolik test kuponlarına uygulanan çeşitli ısı testler sonucunda, kompozitlerin başta ablatif özellikleri olmak üzere, termal iletkenlik ve termal genleşme performansları incelenmiştir. Silika-fenolik kompozitlerin ablatif özelliklerinin incelendiği ısı testlerinde (statik ısı akısı, dinamik ısı akısı) en iyi performansı yüzeylerinde pirolitik karbon biriktirilmiş silika kumaşlar ile üretilmiş olan kompozit numuneler gösterirken, kompozit üretiminde kullanılan örgü kumaşların artan fiber alan ağırlığıyla birlikte, kupon arkası sıcaklıklarda artış tespit edilmiştir. Silika-fenolik kompozitlerin üretimi sırasında matris içerisinde yapılan ağırlıkça %0,1'lik çok duvarlı karbon nanotüp ilavesinin ise ablatif özelliklerde fark edilir bir etkiye neden olmadığı belirlenmiştir. Lazer Flaş tekniği kullanılarak gerçekleştirilen ve kompozit numunelere dik ve paralel olmak üzere iki farklı yönde uygulanan termal iletkenlik testlerinde, takviye malzemesi olarak kullanılan silika dokumaların fiber alan yoğunluklarının artması ile birlikte termal iletkenlik ve termal difüzivite değerlerinde artış meydana gelmiştir. Karbon nanotüplerin ve amorf karbonun kompozit yapısına girmesi ile birlikte silika-fenolik kompozitlerin termal iletkenlik ve termal difüzivite değerlerinde, karbonun yüksek termal iletkenliğinden kaynaklı artış gözlemlenmiştir. Üretilen kompozitlerin termal genleşme özelliklerinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen dilatometrik analizlerde, numune boylarında % 0,05 ile %1 arasında, kompozit içerisindeki kumaş türü ve kumaş yönlenmelerine bağlı çekilmeler tespit edilmiştir.

Gerçekleştirilen kapsamlı deneysel çalışmalar neticesinde, stratejik olarak nitelendirilen uygulamalarda kullanılması nedeniyle millileştirilmesi zaruri ileri teknoloji malzemelerinden biri olan silika-fenolik kompozitlerin üretimleri basınçlı kalıplama tekniği kullanılarak başarıyla gerçekleştirilmiş olup, kompoziti oluşturan bileşenler ile ilgili farklı varyasyonların mekaniksel ve termal özellikler üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar literatürde konu ile ilgili verilmiş kısıtlı bilgi ile karşılaştırıldığında, doktora tezi kapsamında savunma ve uzay endüstrilerine ait kritik uygulamalarda kullanılabilecek nitelikte üstün mekaniksel ve ablatif performansa sahip silika-fenolik kompozitlerin geliştirildiği görülmektedir.



PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF SILICA-PHENOLIC COMPOSITES PREPARED WITH COMPRESSION MOLDING METHOD

SUMMARY

Silica-phenolic composites are advanced materials that have a wide range of applications in different industries, particularly aviation and aerospace fields, due to their superior mechanical, thermal and thermo-mechanical properties. The first studies related to silica-phenolic composites were performed by the National Aeronautics and Space Administration (NASA) for protecting the metallic airframe of the Apollo spacecraft from the high heat fluxes during re-entry into the Earth's atmosphere. Today, silica-phenolic composites are widely used for thermal insulation of engine blocks and nozzle parts of low-orbit small satellites and rocket/missile systems. Since silica-phenolic composites are used in sensitive areas, only very limited information regarding the manufacturing parameters and material properties is available in the existing literature.

In the scope of the present doctoral thesis, effects of the process and system parameters on the physical, mechanical and thermal properties of the silica-phenolic composites manufactured via compression molding technique were investigated.

Among the process parameters, we investigated the curing parameters included curing temperature, time, pressure and vacuum treatment. The system parameters investigations include the effects of fabric fibre areal weight, fabric orientation and the effect of carbon nanotube and amorphous carbon addition to the composite structure on the mechanical and thermal properties of the silica phenolic composites. To carry out those investigations, a heat reactive resol type phenolic resin (SC1008) specially developed for aviation and defense applications and high silica fabrics (% SiO₂ > 95) were used in the experiments. The production of silica phenolic composites were carried out by compression molding technique which is extensively used for manufacturing composite parts requiring specific properties such as high fiber –volume- ratio and low porosity. During the compression molding technique, resin-impregnated fabric layers with various lay-up sequences were subjected to heat treatment up to gel point and then formed in a hot press.

The final composite product's properties are directly related to both the selection of suitable composite constituents and to the choice of a suitable and optimum production method. Another important parameter to consider for the production of composites is the curing behavior of the matrix material. Curing is defined as the transition of a polymeric material, which has not completed its polymerization process, to a stable, three-dimensional network form with application of heat and/or pressure and/or catalyzing elements. To realize an ideal curing process under desired conditions is extremely significant for producing composite parts having high cross-linked matrices, with low residual stress and strain between the reinforcement and

matrix materials, also low amount of voids. Therefore, many different models, which are concerning the identification of optimal cure cycle, are derived from different analytical techniques and have been reported in the literature. Mechanical testing is one of the most common and conventional technique for determination of the cure performance of the polymer matrix composites. This technique is based on the measurement of a specific mechanical property of composite such as tensile strength, fracture toughness etc. versus different cure conditions (temperature, time, pressure etc). The optimum cure period is selected as according to elapsed time at which the composite reaches the maximum strength value at a given curing temperature. Hence, this study focused on understanding the effect of curing temperature, time, pressure and vacuum on the tensile, compressive, flexural and hardness properties of the high silica-phenolic composites and obtaining an optimal curing condition for the hot pressing production method.

The results from mechanical tests showed that when a silica phenolic composite laminate is cured for 1 hour under 400 bar pressure at 165°C the optimum mechanical properties can be obtained. Another important point to consider in composite production is the choice of the reinforcement material. As it is known, there are various types and forms of reinforcement materials used in today's composite materials. Woven fabrics, made from the interlacing continuous yarns with different angles and sequences are highly suitable for composite applications where a homogeneous mechanical response is expected when loads are applied under various deformation directions. Since woven fabrics, compared to other reinforcement materials, have a more complex geometry, there are a lot of experimental works on the effects of this complex geometry to the micro and macro mechanical properties of the composites.

Another part of the work in the context of this dissertation is the investigation of the effect of various parameters such as fabric areal density and fabric orientation to the mechanical properties (i.e. tensile, flexural, compression modulus and toughness) of silica phenolic composites. The experimental work realized by using composites with three different fiber areal weight (180, 300, 600 g/m²) showed that all mechanical properties except toughness were improved with increasing fiber area weight. When the effect of fiber orientation was investigated, the best mechanical results was obtained in the silica in the silica-phenolic composites with [(0,90)]_{11S} stacking sequence among different stacking [(0,90)]_{11S}, [(±45)]_{11S}, [(0,90)/(±45)]_{11S} sequences.

Another parameter affecting the performance of thermoset based composite materials is the addition of nano/micro sized particles to the composite structure. The homogeneous distribution of these materials either in the resin or in the surface of the reinforcement material is important in order to reach the desired material properties. In this thesis, the effects of multiwalled carbon nanotube addition to phenolic resin and the effects of pyrolytic carbon deposition on high silica reinforcement material on the mechanical performance of composites are investigated. The results of mechanical tests showed that the 0.1% addition of carbon nanotubes into the silica phenolic composites increases the tensile strength by 17%, the compressive and bending strengths by 5%. On the hand, the deposition of amorphous carbon on the fiber surfaces resulted in remarkable decrease in all mechanical properties including compressive and bending modulus.

Upon completing the mechanical testing for various compositions of silica-phenolic composites, thermal properties, which are highly critical for several application areas of those materials, have been investigated for the same compositions. Herein, the ablative properties, thermal conductivity and thermal expansion properties of the silica-phenolic test coupons prepared accordingly to the international standards were investigated.

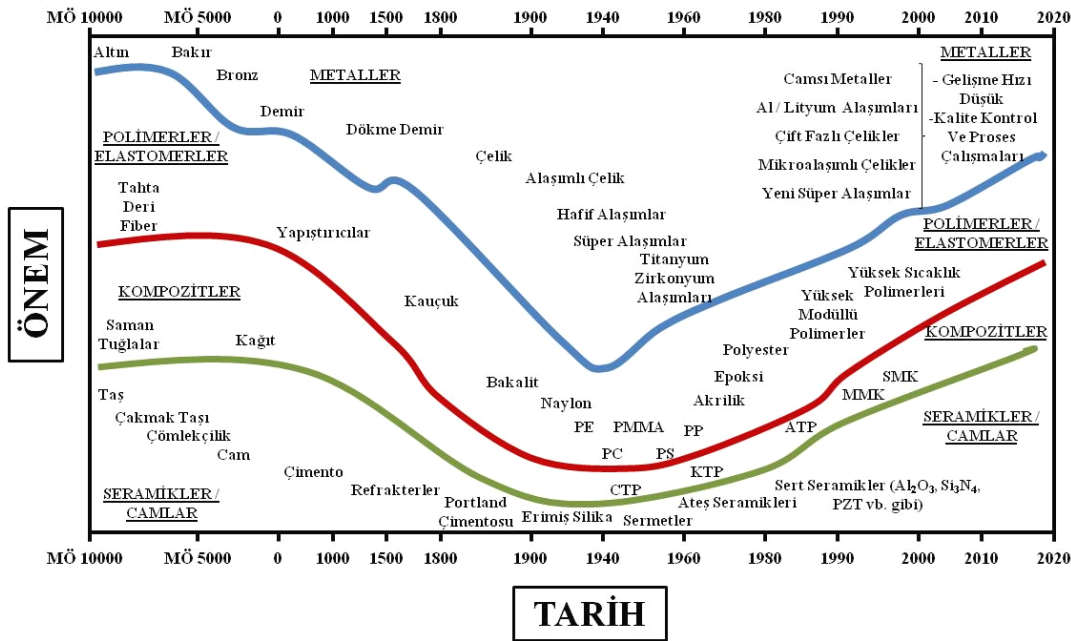
According to ablative tests (static heat flux and dynamic heat flux), the best results were obtained from the composites produced by depositing pyrolytic carbon. Moreover, with increasing fibre areal weight the temperature of the back side of the coupons increased. The addition of 0.1 % carbon nanotube on the matrices do not results in any noticeable difference on the ablative properties of the composites. The thermal conductivity tests carried out using the laser flash technique by applying in-plane and longitudinal heat fluxes showed that the increase in the fibre areal weight resulted in a decrease in thermal conductivity and diffusivity values. On the other hand, the addition of carbon nanotubes and amorphous carbon on the composite structure caused an increase in thermal conductivity and diffusivity values due to the high thermal conductivity of carbon. The dilatometry analysis to determine the thermal expansion properties of the composites showed shrinkage values between 0.05%-1% due to the structure and orientation of the fiber yarns in 2D woven fabrics.

All things considered; in this Doctoral Thesis, the effects of system parameters on silica phenolic composites produced by compression molding process have been successfully investigated, whose domestic production is imperative due to their strategically important applications. As a result, compared to the limited literature data available, silica-phenolic composites with impressive ablative and thermal properties suitable for many aviation and defence application have been developed in the present study.



1. GİRİŞ VE AMAÇ

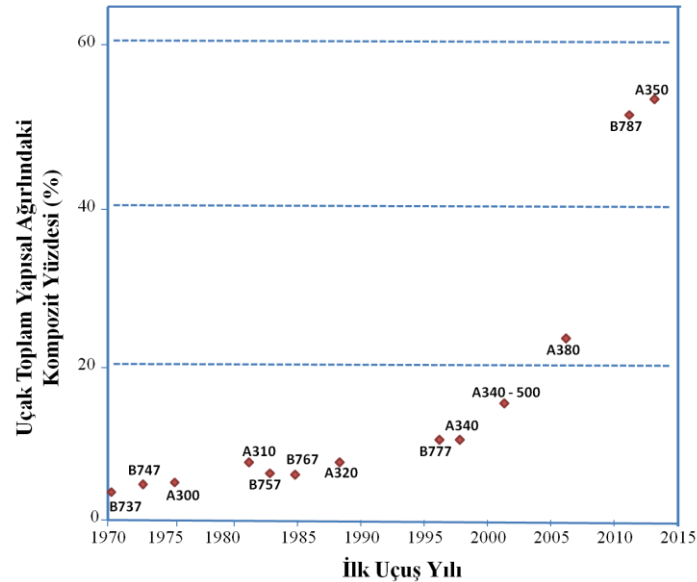
ABD’li ünlü gökbilimci Carl Edward Sagan (Sagan ve Druyan, 1997) *Karanlık Bir Dünyada Bilimin Mum Işığı* adlı eserinde, bilim ve teknolojinin günümüz medeniyetinin inşa edilmesine oldukça büyük bir katkı sağladığını iddia etmektedir. Sputnik ile insanoğlunun ilk defa uzaya çıkmasından (1957), yarı iletkenler için silisyum tek kristalinin keşfine (1960), aya yolculuktan (1969), internetin yayılmasına kadar (1991) bilim ve teknolojinin farklı alanlarındaki gelişmeler ve bu gelişmelerin tetiklediği önemli siyasal ve toplumsal olaylar detaylı bir şekilde incelendiğinde, bu iddianın ne denli doğru olduğu ortaya çıkmaktadır. (Apelian, 2007). İnsanlık tarihi boyunca gerçekleşen ve günümüz medeniyetin kurulmasında katkı sağlayan tüm bu bilimsel ve teknolojik tabanlı gelişmelerinin temelinde ise malzemelerin ve malzeme biliminin yer aldığını görülmektedir (Hummel,1997). Taş Devri, Bronz Devri, Demir Devri, Silikon Çağı gibi medeniyeti oluşturan farklı zaman dilimlerinin, o devrin teknolojisini belirleyen malzeme isimleri ile etiketlendirilmiş olması, farklı temel ve mühendislik bilimlerin kesişiminde konumlanmış olan malzeme biliminin etkinliğini göstermektedir (Lu ve diğ, 2010). Şekil 1.1’de insanoğlunun varoluşundan günümüze kadar geçen süreçte, mühendislik malzemelerinin zaman içerisindeki evrimi ve evrime bağlı olarak gelişim hızları verilmiştir. Tarih öncesi devirler olarak adlandırılan ve ilk insanın ortaya çıktığı MÖ 10.000 ve öncesini kapsayan zaman diliminde, güvenlik, beslenme ve barınma gibi insanoğlunun temel ihtiyaçlarının karşılanması amacıyla doğada ki mevcut seramik, cam, doğal polimer ve kompozit esaslı malzemelerin kullanıldığı görülmektedir. MÖ 4000’den itibaren insanoğlunun ilkel termo-kimyayı kullanmaya başlaması, bakır, bronz ve demir gibi metal esaslı malzemelerin ortaya çıkmasını sağlamış ve bu durum zamanın teknolojisine büyük bir ivme kazandırmıştır. 1620 yılı itibariyle dökme demir üretiminin gerçekleştirilmesi ile birlikte metaller, mühendislik uygulamalarında en çok kullanılan malzeme türü haline gelmiş, çeliğin (1850) ve özel alaşımların (1940’lı yıllar) ortaya çıkması ile birlikte de mevcut konumlarını perçinlemişlerdir (Ashby, 2005).



Şekil 1.1 : Farklı malzeme türlerinin tarihsel olarak evrimi ve gelişim hızlarının kıyaslaması (Ashby, 2005).

1940'lı yıllardan itibaren özellikle uçak, helikopter ve roket gibi askeri amaçlı kullanılan araçlar için metalik malzemelerin yerine kullanılabilecek ölçüde mukavemete ve düşük yoğunluğa sahip malzeme ihtiyacının ortaya çıkması ile birlikte, diğer mühendislik malzemelerine yönelik araştırma ve geliştirme faaliyetleri hız kazanmıştır. Düşük yoğunluğa sahip farklı türlerdeki sentetik polimerlerin laboratuvar ortamında geliştirilmesi ile birlikte polimer endüstrisi büyük bir gelişim göstermiş ve bu yeni malzeme türü birçok farklı uygulama için metalik malzemelere alternatif muhtemel bir çözüm olarak önerilmiştir. Ancak polimer esaslı malzemelerin mukavemetlerinin, yapısal uygulamalar için ihtiyaç duyulan düzeyde olmaması, araştırmacıları polimerik malzemelerin mukavemetlerinin artırılmasına yönelik arayışlara yöneltmiştir (Palucka ve Bensaude – Vincent, 2002). Bu kapsamda, yüksek teorik mukavemete sahip farklı dolgu malzemelerinin, polimer yapısına katılmasına yönelik bilimsel çalışmalar sürdürülmüş ve 1944 yılında “kompozitin dedesi” olarak da bilinen Brandt Goldsworthy, cam fiberler ile dökme fenolik reçineyi birleştirerek, endüstriyel olarak ilk fiber takviyeli plastik laminantın üretimini gerçekleştirmiştir (Brandt Goldsworthy: Composites Visionary, 2003). Modern kompozit çağının başlangıcı olarak nitelendirilen bu gelişmeden itibaren cam takviyeli kompozitler, düşük ağırlık ve yüksek mukavemet gibi malzeme özellikleri nedeniyle oldukça dikkat çeken bir malzeme türü haline gelmiştir. 1966 yılında PAN esaslı karbon, 1972 yılında ise aramid esaslı fiberlerin, kompozit

pazarına girmesi, yüksek mukavemet ve tokluğa sahip kompozit malzemelerin üretiminin gerçekleştirilmesine olanak sağlamış ve 1983 yılına gelindiğinde 50.000'den fazla özgün uygulamada kompozit malzemeler, metalik malzemelere ikame olarak kullanılmaya başlanmıştır (Starr, 1999). 90'lı yıllarda nanoteknoloji ile ilgili araştırmaların hız kazanması ile birlikte kompozit paradigması daha küçük ölçeklere doğru genişlemeye başlamış ve bu bağlamda nano-kompozitlerin sentezi ve karakterizasyonu ile ilgili ilk akademik çalışmalar ortaya çıkmıştır (Johnson, t.y.). 2000'li yıllarda tedarikçi sayısı ve kitlesel üretimin artması ile birlikte hammadde fiyatlarının düşmesi, maliyet etkin kompozit malzemelerin ortaya çıkmasına olanak sağlamış ve bu durum kompozit malzemelerin sivil uygulamalardaki kullanım oranını arttırmıştır (Starr, 1999). Günümüzde diğer malzeme türlerine kıyasla kompozit malzemelere olan yoğun ilgi halen artarak devam etmekte ve kompozit yapısını oluşturan matris, takviye ve katkı malzemelerinin geliştirilmesine yönelik akademik ve endüstriyel anlamda çok sayıda çalışma sürdürülmektedir (Johnson, t.y.). Kompozit malzemelerin son elli yıl içerisindeki gelişimini gösteren en reel örneklerden bir tanesi, sivil havacılık endüstrisinde faaliyet gösteren uçaklarda kullanılan kompozit malzeme miktarlarında gerçekleşen değişimdir. Şekil 1.2'de açıkça görüldüğü üzere 70'li yıllarda uçaktaki yapısal parçaların toplam ağırlığının sadece % 2 - %4'lük kısmını kompozit malzemeler oluştururken, günümüzde bu oran toplam uçak ağırlığının yaklaşık %60'ına ulaşmıştır.



Şekil 1.2 : Sivil havacılıkta kullanılan çeşitli yolcu uçaklarının yıllara bağlı olarak ihtiva ettikleri kompozit parça miktarlarındaki değişim (Gardiner, 2014).

Kompozit malzemelerin genel olarak anizotropik bir doğaya sahip olması, kompozit esaslı parça tasarımının, alüminyum ve çelik gibi izotropik davranış gösteren geleneksel malzemelerden imal edilen parçaların tasarımına kıyasla oldukça karmaşık olmasına yol açmaktadır (Mallick, 2008). Temelde aynı türde hammaddeler kullanılarak, filaman sarma, pultrüzyon ve reçine transfer kalıplama (RTM) gibi değişik kompozit üretim teknikleri ile üretilen basit bir çubuğun bile malzeme özelliklerinin (peklik, sönümlleme, fiber/reçine dağılımı ve oranları, boşluk içeriği vb. gibi) büyük oranda değişim göstermesi, bu savı en güzel açıklayan örneklerden bir tanesidir. Anizotropik davranışa ek olarak, kompozit üretiminde matris, takviye, dolgu ve apre malzemesi olarak kullanılabilecek yoğun bir hammadde çeşitliliğinin olması, kompozit tasarımında güçlük yaratan bir diğer önemli faktördür. Bu bağlamda, kompozit tasarımı sırasında, birçok farklı alternatif arasından en doğru seçeneğinin belirlenebilmesi, tasarım ve üretim süreçlerini aynı potada eritilmesiyle oluşturulan bir yaklaşımla mümkündür (Mazumdar, 2002). Uygulama isterlerinin tanımlanmasıyla başlayan tasarım sürecinde, yükleme türü (eksenel, eğme, burulma, kombine, vs.), yükleme modu (statik, yorulma, darbe, şok vs.), servis ömrü, ortam şartları (sıcaklık, nem, korozyon etkileri vs.), sistemdeki diğer yapı ve bileşenler ile ilişki gibi parametreler incelenerek kompozit parça ile ilgili performans gereksinimleri belirlenir. Uygulama istekleri olarak da bilinen bu performans gereksinimlerine göre uygun malzeme ve imalat tekniği seçimi gerçekleştirilmesiyle birlikte tasarım aşaması tamamlanır (Mallick, 2008). Ancak, kavramsal tasarımın doğru bir şekilde yapılması, kompozit parçanın uygulama esnasında arzu edilen performansa ulaşacağı garantisini taşımamaktadır. Kompozit parçadan beklenen malzeme özelliklerine ulaşmak için kavramsal tasarım kadar önemli bir diğer husus, kompozit üretimi için tercih edilen imalat tekniğinin kontrollü bir şekilde gerçekleştirilebilmesidir. Kompozit teknolojisinde, proses koşullarının izlenmesi ve kontrol edilmesi amacıyla farklı birçok teknik geliştirilmiştir. Bu teknikler temelde farklı üretim şartlarında üretilen pilot numunelerin, tasarım aşamasında belirlenen fonksiyonel ihtiyaçlara ve performans gereksinimlerine yönelik karakterizasyon işlemlerine kontrollü bir şekilde tabi tutularak, optimum malzeme özelliklerine sahip numune ve numuneye ilişkin proses koşullarının tespit edilmesi esasına dayanmaktadır (Mazumdar, 2002; Mallick, 2008).

Gerçekleştirilen doktora çalışmasında, savunma ve havacılık endüstrisi ile ilgili kritik uygulamalarda kullanılması nedeniyle stratejik bir malzeme olarak nitelendirilen ve bu sebeple üretimi ve malzeme özelliklerine ilişkin açık literatürde oldukça kısıtlı bir bilgi mevcut olan silika-fenolik kompozitlerin basınçlı kalıplama tekniği ile üretimi için uygun proses koşullarının belirlenerek, kompoziti oluşturan bileşenler ile ilgili çeşitli sistem parametrelerinin silika-fenolik kompozitlerin farklı malzeme özellikleri üzerindeki etkisinin tayin edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda ilk olarak, silika-fenolik kompozitlerin basınçlı kalıplama tekniği ile üretimi için uygun kütleme rejiminin belirlenmesine yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık, süre, basınç ve vakum gibi farklı kütleme parametrelerinin incelendiği bu çalışmalar neticesinde, yüksek çapraz bağlanma yoğunluğu, düşük kalıntı gerilme ve boşluk miktarına sahip silika-fenolik kompozitlerin üretimi için uygun üretim koşulları, çeşitli mekaniksel analiz teknikleri esas alınarak belirlenmiştir. Silika-fenolik kompozitlerin üretim koşullarının optimizasyonunun ardından, pekiştirici kumaş fiber alan ağırlığı ve örgü yönlenmesi, istifleme sırası ve matris malzemesine yapılan farklı katkılar (karbon nano tüp ve amorf karbon katkısı) gibi kompoziti oluşturan bileşenler ile ilgili sistem parametrelerinin, silika-fenolik kompozitlerin fiziksel, mekaniksel ve termal özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir.



2. KOMPOZİT MALZEMELER

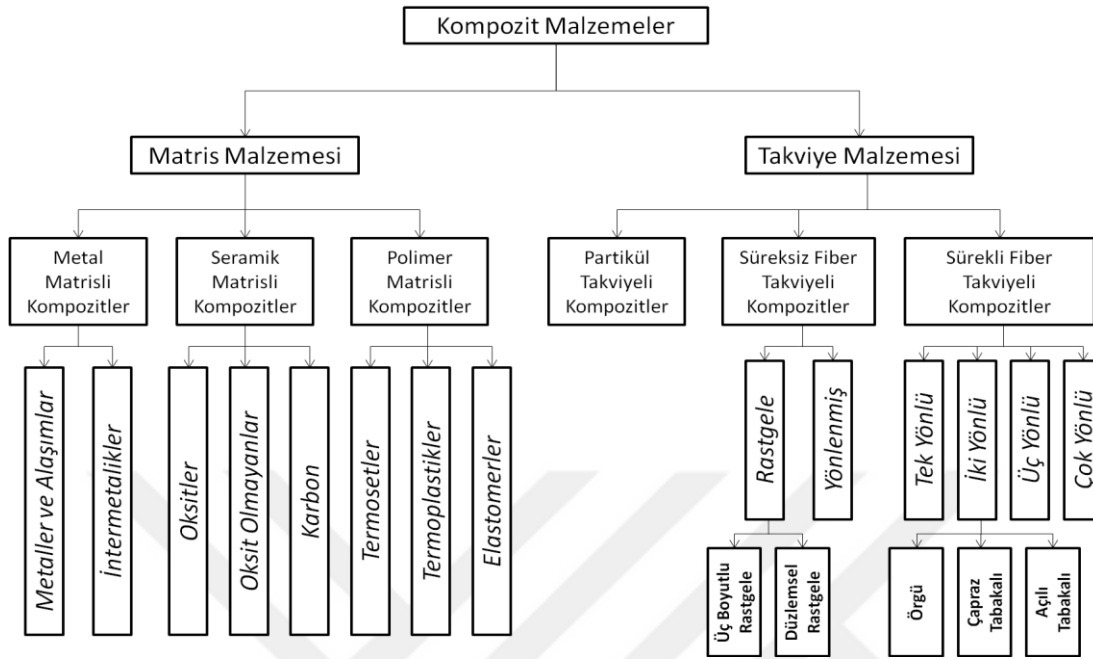
Kompozit malzemeler, kimyasal ve/veya fiziksel olarak farklı özelliklere sahip en az iki fazın süreklilik arz ederek ve belirgin bir ara yüzey oluşturacak şekilde birbiri içerisinde dağıtılması neticesinde oluşan bir malzeme türüdür (Mallick, 2008). Kompozit malzemeyi oluştururken temel amaç, bileşenlerin tek başlarına sahip olamadıkları yeni bir malzeme özelliğinin, sahip oldukları mevcut malzeme özelliklerini kaybetmeden bir araya getirilmeleri neticesinde ortaya çıkarılması olarak tanımlanabilir. Geçmiş sanılanın aksine insanlık tarihine kadar uzanan kompozit malzemelerin, insanoğlunun nitelikli malzeme arayışına metaller, polimerler ve seramikler gibi mühendislik malzemelerinin tamamını kapsayabilecek sınırsız sayıda farklı tasarımla çözüm sunması, son elli yılda bu malzeme türüne olan ilginin her geçen gün artmasına sebebiyet vermiştir (Mazumdar, 2002). Uluslararası bağımsız araştırma kuruluşlarının yayınladığı raporlara göre küresel kompozit malzeme pazarı, 2014 yılı sonu itibari ile 8,4 milyon tonluk sevkiyat hacmi oluşturarak 25,5 milyar Amerikan Doları büyüklüğünde bir market değerine ulaşmıştır (Kompozit Endüstrisine Bakış 2014, (t.y.)).

Kompozit malzemeler genel olarak, matris ve takviye olarak adlandırılan iki temel bileşenden meydana gelmektedir. Takviye malzemesi, çoğunlukla kompozitin mukavemeti, pekliliği ve yoğunluğu vb. gibi yapısal özelliklerini belirlerken, matris malzemesi takviye malzemelerinin geometrik olarak bir arada tutulmasının yanı sıra takviye malzemeleri arasındaki yük transferinin gerçekleşmesini sağlamaktadır. Kompozit malzemelerin sahip olduğu özellikler, kompoziti oluşturan matris ve takviye malzemelerinin özellikleri ile yapı içerisindeki miktarları, dağılımları, geometrileri ve yönlendirmelerinin bir fonksiyonudur (Balasubramanian, 2014).

2.1 Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması

Kompozit malzemelerin farklı türe ve şekle sahip çok sayıda malzemeyi ihtiva etmesi, bu malzeme türü ile ilgili değişik sınıflandırmaların ortaya çıkmasına yol açmıştır. Bu sınıflandırmalara arasında genel olarak en çok tercih edilen ve kabul

görenler matris malzemesinin türüne ve takviye malzemesinin şekline göre gerçekleştirilen sınıflandırmadır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 : Kompozitlerin matris malzemesi türüne ve takviye malzemesinin şekline göre sınıflandırılması (Balasubramanian, 2014).

2.1.1 Matris malzemesi türüne göre sınıflandırma

Kompozit malzemeler, matris malzemesinin türüne bağlı olarak Metal Matrisli Kompozitler (MMK), Seramik Matrisli Kompozitler (SMK) ve Polimer Matrisli Kompozitler (PMK) olmak üzere üç ana gruba ayrılmıştır. Metal matrisli kompozitler, farklı türde takviye malzemelerinin (metal, seramik vb. gibi) metaller veya metalik alaşımlardan oluşan matris malzemeleri içerisinde dağıtılması neticesinde üretimi gerçekleştirilen kompozit malzemelerdir. Metalik malzemelere kıyasla daha yüksek spesifik mukavemet, boyutsal kararlılık, sürünme, yorulma ve aşınma direncine sahip olmaları, metalik matrisli kompozitlerin zorlu servis koşullarında çalışan havacılık ve otomotiv endüstrilerine ait parçaların üretiminde kullanılmasına yol açmıştır. Metal matrisli kompozit üretimi için teoride birçok metal ve alaşım türü matris malzemesi olarak kullanılmaya elverişli olsa da, pratikte en çok tercih edilen matris malzemeleri yüksek sıcaklık uygulamalarında üstün performans gösteren alüminyum, magnezyum ve titanyum gibi hafif metaller ve bu metallerin alaşımlarıdır. Bu metal ve alaşım türlerinin gerek malzeme maliyetlerinin yüksek olması gerekse reaktiviteleri (oksijene karşı olan yüksek afinite) nedeniyle özel

üretim süreçlerine ihtiyaç duymaları, metal matrisli kompozitlerin kullanımının yaygınlaşmasına engel olmaktadır (Chawla ve Chawla, 2013).

Matris malzemesinin türüne göre yapılan sınıflandırmanın en yeni üyesi olan seramik matrisli kompozitler, geleneksel ve ileri teknoloji seramik malzeme gruplarının değişik takviye malzemeleri ile güçlendirilmesiyle oluşan kompozit malzemelerdir. Monolitik seramiklerin, düşük kırılma tokluğuna bağlı yüksek kırılma ve sınırlı seviyedeki termal şok dirençlerinin iyileştirilmesi amacıyla geliştirilen seramik matrisli kompozitler, yüksek sıcaklıklara, korozyona ve aşınmaya karşı oldukça yüksek direnç gösteren malzemelerdir. Ayrıca, seramik esaslı yapılarına bağlı olarak sahip oldukları düşük yoğunluk, düşük termal genleşme katsayısı, düşük termal ve elektriksel iletkenlik gibi özellikler bu kompozitlerin, ısı kalkanı sistemleri, gaz tribün parçaları, roket motorları, özel fren diskleri, kesici takım uçları gibi oldukça zorlu çalışma şartlarına sahip uygulamalarda kullanılmasının önünü açmıştır. Seramik matrisli kompozitlerin üretimine yönelik akademik ve endüstriyel anlamda günümüzde çok sayıda çalışma gerçekleştirilse de, hammadde ve üretim prosesi anlamında karşılaşılan teknik ve ekonomik sınırlamalar, bu kompozit türünün daha geniş oranda kullanımını kısıtlamaktadır (Chawla, 2003).

Polimer matrisli kompozitler, farklı tür ve şekillerdeki (fiber, pul, partikül v.s.) takviye malzemelerinin organik bir polimerik yapı içerisinde bir araya getirilmesi neticesinde oluşturulan kompozit malzemelerdir. Polimer matrisli kompozitler başta yüksek spesifik mukavemet olmak üzere sahip oldukları üstün malzeme özellikleri nedeniyle havacılık, savunma, otomotiv, gemi-inşaat, enerji, spor malzemeleri, inşaat gibi farklı sektörlerde ait değişik birçok uygulamada oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu yaygın kullanıma bağlı olarak kompozit malzeme denildiği zaman akla ilk gelen kompozit türü olan polimer matrisli kompozitlerin, metal ve seramik matrisli kompozit malzemelere kıyasla temel dezavantajları ise; düşük çalışma sıcaklığı (maksimum çalışma sıcaklığı $\sim 400^{\circ}\text{C}$) ve ultraviyole (UV) direnci ile yüksek nem tutma oranıdır (Mazumdar, 2002).

2.1.2 Takviye malzemesi türüne göre sınıflandırma

Kompozit malzemeler, takviye malzemelerin şekline göre partikül takviyeli kompozitler ve fiber takviyeli kompozitler olmak üzere iki temel gruba ayrılmaktadır. Eş boyutlu olarak kabul edilen metal, seramik veya polimer esaslı

farklı türde parçacıkların matris yapısı içerisinde homojen olarak dağıtılması neticesinde üretilen partikül takviyeli kompozitler, düşük maliyet ve kolay üretim gibi özellikleri nedeniyle tercih edilen kompozit malzemelerdir. Partikül boyutlarının nanometre ile milimetre arasında değişiklik gösterdiği bu kompozitlerde temel amaç, matris malzemesinin belirli bir yapı duyarlı özelliğinin geliştirilmesidir. Polimer matrisli kompozitlerde partikül takviyesi, genel olarak matris malzemesinin sertlik ve termal kararlılığını geliştirirken, metal matrisli kompozitlerde sertlik ve aşınma direnci, seramik matrisli kompozitlerde ise kırılma tokluğu gibi farklı fiziksel ve mekaniksel özelliklerin geliştirilmesi amacıyla kullanılmaktadır (Balasubramanian, 2014). Fiber takviyeli kompozitler, fiber şeklindeki takviye malzemelerinin matris malzemesi içerisinde belirgin bir ara yüzey oluşturacak şekilde yerleştirilmesi neticesinde üretilen kompozit malzemelerdir. Genel olarak çapları 5 ile 20 μm arasında değişen yüzlerce/binlerce filamanın bir araya getirilmesi neticesinde oluşan fiberler, sahip oldukları olağanüstü mekanik özellikler (yüksek spesifik mukavemet ve modül) nedeniyle kompozit üretiminde kullanılan en yaygın takviye formu haline gelmiştir. Ayrıca matris malzemesine, yüksek mukavemet ve peklilik gibi yapısal özelliklerin yanı sıra düşük dielektrik sabiti, yüksek ısı direnç veya sürünme dayanımı vb. gibi ilave fonksiyonel özellikler sağlaması, fiber şeklindeki farklı takviye malzemelerinin teknolojik açıdan da büyük bir önem kazanmasına yol açmıştır (Gay, 2015; Mazumdar, 2002; Wallenberger, 2001).

2.2 Fiber Takviyeli Polimerik Kompozitler

Fiber takviyeli plastikler olarak da bilinen fiber takviyeli polimerik kompozitler, temelde matris adı verilen polimerik esaslı sürekli bir ana yapı ile fiber şeklindeki takviye malzemelerinin değişik üretim teknikleri yardımıyla bir araya getirilmesi neticesinde meydana gelmektedir. Metalik malzemelere kıyasla benzer veya üstün mekaniksel özelliklere (Çizelge 2.1) sahip olmalarının yanı sıra yorulma ve korozyon gibi etkilere karşı yüksek direnç göstermeleri, son elli yılda havacılık, savunma, otomotiv, gemi-inşaat, inşaat vb. gibi farklı sektörlerle ait yapısal uygulamalarda fiber takviyeli polimerik kompozitlerin, metalik malzemelere ikame olarak kullanılmasına yol açmıştır. Ayrıca, gelişen teknoloji ile birlikte fiber takviyeli polimerik kompozitler, uzay (örn. ısı kalkanı), elektronik (örn. devre kartları), mobilya (örn. sandalye yayları), enerji sektörü (örn. transformatör kılıfı), madencilik

Çizelge 2.1 : Yapısal uygulamalarda kullanılan metalik ve fiber takviyeli kompozit malzemelerin çekme özellikleri (Mallick, 2008).

Malzeme Türü ^a	Yoğunluk (g/cm ³)	Modül (GPa)	Çekme Mukavemeti (MPa)	Akma Mukavemeti (MPa)	Modül / Ağırlık Oranı ^b 10 ⁶ m	Mukavemet / Ağırlık Oranı ^b 10 ⁶ m
SAE 1010 Çelik (soğuk işlem)	7,87	207	365	303	2,68	4,72
AISI 4340 Çelik (su verilmiş ve temperlenmiş)	7,87	207	1722	1515	2,68	22,3
6061- T6 Alüminyum Alaşımı	2,7	68,9	310	275	2,6	11,7
7178- T6 Alüminyum Alaşımı	2,7	68,9	606	537	2,6	22,9
Ti – 6 Al – 4V Titanyum Alaşımı (Yaşlandırılmış)	4,43	110	1171	1068	2,53	26,9
17 – 7 PH Paslanmaz Çelik (Yaşlandırılmış)	7,87	196	1619	1515	2,54	21
INCO 718 Nikel Alaşımı (Yaşlandırılmış)	8,2	207	1399	1247	2,57	17,4
Karbon-Epoksi Kompozit (Tek Yönlü / Yüksek Mukavemetli Karbon Fiber)	1,55	137,8	1550	-	9,06	101,9
Karbon-Epoksi Kompozit (Tek Yönlü / Yüksek Modüllü Karbon Fiber)	1,63	215	1240	-	13,44	77,5
Cam-Epoksi Kompozit (Tek Yönlü / E-Camı)	1,85	39,3	965	-	2,16	53,2
Aramid-Epoksi Kompozit (Tek Yönlü / Kevlar 49)	1,38	75,8	1378	-	5,6	101,8
Karbon-Epoksi Kompozit (Yarı İzotropik)	1,55	45,5	579	-	2,99	38
Levha Kalıplama Bileşimi (SMC) Kompozit (İzotropik)	1,87	15,8	164	-	0,86	8,9

^a Tek yönlü yönlenmeye sahip kompozitlerde fiber doğrultusundaki mukavemet ve modül değerleri verilmiştir.

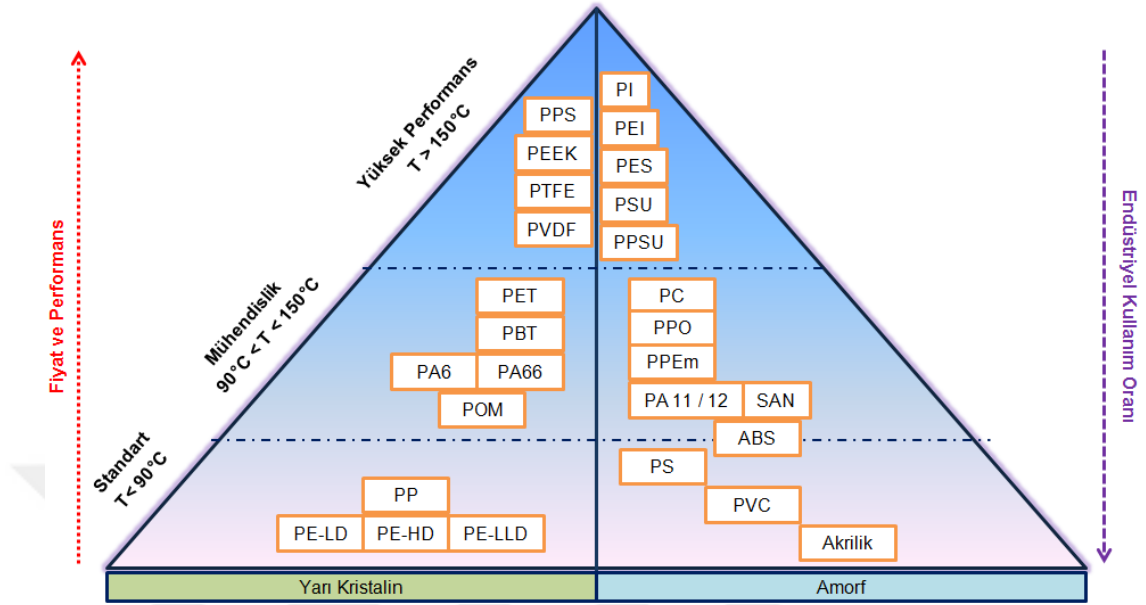
^b Mukavemet ve Modül mutlak değerlerinin ilgili malzemelerin spesifik ağırlığına bölünmesi sonucu belirlenmiştir.

(örn. drenaj çubuğu), medikal (örn: kırık sabitleyici), kimya (örn: yakıt tankı) gibi değişik sektörlerde de kendi uygulama alanlarını yaratmıştır (Mallick, 2008). Tasarımı süreçleri, üretim teknikleri ve malzeme özelliklerinin iyileştirilmesi ile ilgili yeniliklere bağlı olarak fiber takviyeli polimerik kompozitlerin mevcut uygulama alanlarının sayısı büyük bir hızla artmakla birlikte, bu kompozit malzeme türünün önümüzdeki üç sene içerisinde 4,7 milyar Amerikan Doları (\$) büyüklüğünde bir pazar hacmine ulaşacağı öngörülmektedir (Service life of nano-enabled fiber reinforced polymer composites (NE-FRP) Project, 2012)

2.2.1 Matris malzemeleri

Fiber takviyeli polimerik kompozitler, matris türüne bağlı olarak termoset ve termoplastik matrisli fiber takviyeli kompozitler olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır (Mazumdar, 2002). Termoplastik matrisli fiber takviyeli kompozitlerde, matris malzemesi olarak, polimerleşmesi tamamlanmış, oda sıcaklığında katı halde bulunan ve tekrar ergitilip katılaştırılabilme özelliğine sahip polimerler kullanılmaktadır. Kısa, uzun ve sürekli fiber türleri ile tatbik edilebilme özelliğine sahip bu malzemeler, ortamdaki sıcaklık artışıyla birlikte katı fazdan sıvı faza geçirilerek (ergime) kompozit parça boyunca yayılmaktadır. Uygun viskozite değerine ulaşan polimerik malzemenin yapıdaki fiberleri ıslatmasının ardından parça kontrollü bir şekilde soğutularak, kompozitin son şeklini alması sağlanır (Biron, 2013). Termoplastik esaslı matris malzemelerinin termoset esaslı matris malzemelerine kıyasla sahip olduğu, üretim proses sürelerinin oldukça kısa olması, üretim prosesinin kolayca kontrol edilebilmesi ve geri dönüşüme olanak sağlaması gibi üstünlükler, kitlesel ölçekte üretimi olan sektörler için umut vaat etse de, proses (sıvı halde yüksek viskozite, yüksek proses sıcaklığı ve basıncı), performans (yüksek sıcaklıklarda düşük mekaniksel performans, çözücülere karşı düşük direnç) ve maliyet (yüksek performans uygulamalar için yüksek malzeme maliyetleri) gibi noktalarda şu an için beklentileri karşılayamaması (Amerikan Teknoloji Belirleme Ofisi, 1988 ; Mazumdar, 2002), kompozit sektöründe pazar hakimiyetini (%80 termoset; %20 termoplastik) termoset esaslı matris malzemelerine kaptırmasına yol açmaktadır (Strong, 2008). Şekil 2.2’ de endüstriyel kompozit uygulamalarında kullanımı olan termoplastik esaslı matris malzemelerinin servis sıcaklığı,

performans, maliyet ve kullanım oranına bağlı olarak sınıflandırılması görülmektedir.



Şekil 2.2 : Termoplastik esaslı matris malzemelere ait performans piramidi (Mantell ve Davidson, 2012).

Termoset matrisli fiber takviyeli kompozitlerde, matris malzemesi olarak polimerizasyonu tamamlanmamış, sadece sıcaklık ve/veya basınç ve/veya katalizör gibi etkiler neticesinde stabil ve üç boyutlu bir ağ yapısı oluşturabilen katı veya sıvı haldeki polimer türleri kullanılmaktadır. Termoset reçineler olarak da bilinen bu polimerler, düşük molekül ağırlığına sahip polimer zincirlerinden oluşan ön polimerler ile çeşitli katkı ve dolgu maddelerinin karışımından (A-Basamağı) meydana gelmektedir (Strong, 2008). Kompozit üretiminin sırasında sürekli/sürekli fiberler ile karıştırılan düşük viskoziteli termoset reçineler, kütleme işleminin ardından yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip rijit bir matris yapısı oluşturur. Kütleme süreci, çok fonksiyonlu oligomerlerin sıcaklık veya farklı katalizörler ile aktive edilmesiyle başlamaktadır. Aktivasyonla birlikte, çok fonksiyonlu oligomerler, düşük molekül ağırlığına sahip zincirlerin uzunluk ve sayılarını arttırarak, molekül içi reaksiyonların gerçekleşmesi için gerekli orta viskozite değerine ulaşılmasını sağlamaktadır. Bu aşama sırasında reçine içerisinde 20 – 30 µm çapa sahip ince jeller (mikro jeller) yeni bir faz oluşturacak şekilde ortaya çıkmaktadır. Zincir uzunluğu ve sayılarının artması ile birlikte bu mikro jellerin boyutları ve yoğunlukları artış göstermektedir. Reçine yapısındaki faz ayrışması, termoset reçinenin B-basamağına geçtiği nokta olan jelleşme noktasına kadar devam

etmektedir. Jelleşme noktasını geçiş ile birlikte, polimer yapısındaki reaktif fonksiyonel gruplar birbirleri ile çapraz bağlanma yapacak şekilde dönüşüm reaksiyonları gerçekleştirerek, üç boyutlu bir ağ yapısı oluşturmaktadır. Difüzyon kontrollü olan bu dönüşüm reaksiyonlarının tamamlanması ile birlikte jel kıvamındaki viskoz akma gösteren yapı, yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip camsı bir yapıya (C-Basamağı) dönerek, kürlleme süreci tamamlanmaktadır (Trostyanskaya, 1995). Termoset reçineler için kürlleme süreci temel üç adım üzerinden devam etse de kimyasal reaksiyonların ilerleme mekanizmaları termoset reçine türüne bağlı olarak farklılıklar göstermektedir (Strong, 2008).

Üstün malzeme özelliklerinin (yüksek termal ve boyutsal kararlılık, yüksek kimyasal ve elektriksel direnç vb. gibi) yanı sıra farklı kompozit üretim proseslerine kolayca adapte edilebilmeleri (fiber esaslı takviye malzemelerini kolayca ıslatması), termoset reçinelerin fiber takviyeli polimerik kompozitlerin üretiminde yoğun bir şekilde kullanılmasına yol açmıştır. Epoksiler, polyesterler, vinilesterler, fenoliklerler, siyanat esterler, poliüretanlar, poliimidler ve bismaleimidler, fiber takviyeli polimerik kompozitlerin üretiminde en çok tercih edilen termoset esaslı matris malzemeleridir (Strong, 2008; Mazumdar, 2002).

2.2.2 Fiber takviyeler

Kompozit yapısı içerisindeki ana bileşenlerden bir diğeri olan fiber esaslı takviye malzemeleri, ticari uygulama alanları, elde edildikleri kaynaklar ve yapısal morfolojilerine bağlı olarak farklı sınıflandırılmalara tabi tutulmaktadır (Wallenberger, 2001). Ticari uygulama alanlarına bağlı olarak fiberler, mühendislik kompozitlerinde kullanılan fiber takviyeler ve yüksek performans kompozitlerinde kullanılan fiber takviyeler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Mühendislik kompozitlerinde kullanılan fiber takviyeler, fiber hacim oranı % 40 – 50 arasında değişen, orta seviyede mukavemet ile düşük üretim maliyetine sahip kompozit parçaların imalatında kullanılmaktadır. Yüksek performans kompozitlerinde kullanılan fiberler ise yüksek spesifik mukavemet, modül ve tokluk gibi mekaniksel özelliklerin ön planda olduğu, fiber hacim oranı % 50 – 65 arasında değişen kompozit parçaların imalatında tercih edilmektedir (Strong, 2008; Amerikan Teknoloji Belirleme Ofisi, 1988).

Fiberlerin elde edildikleri kaynaklara göre yapılan sınıflandırmada fiber esaslı takviye malzemeleri, doğal ve sentetik fiberler olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Bitkiler, temeli selüloza dayılı doğal elyafların elde edilmesinde kullanılan oldukça zengin bir kaynaktır. Pamuk, keten, hindistan cevizi, kenevir, sisal ve rami fiber takviyeli kompozitlerin üretiminde kullanılan bitkisel doğal fiberlerdir. Bitkisel kaynaklı fiber türlerinin yanı sıra saç, yün ve ipek gibi hayvansal kaynaklı doğal lifler de bulunmaktadır. Sürekli yenilenebilir kaynaklardan elde edilen doğal fiberlerin düşük maliyet ve biyo-çözünürlük gibi önemli özelliklere sahip olmalarına karşın, bu fiberlerle üretilen kompozitlerin mekaniksel performans, çevre dayanımı, fiber/matris uyumluluğu gibi konularda yetersiz kalması, doğal fiberlerin endüstriyel ölçekte kullanımına engel teşkil etmektedir (Wallenberger, 2001; Balasubramanian, 2014).

Farklı kimyasal malzemelerin (mineraller, selüloz, petrokimyasallar vb. gibi) çeşitli fabrikasyon işlemlerine tabi tutulması sonucu elde edilen sentetik fiberler, yüksek seviyede mukavemet ve peklige sahip takviye malzemeleridir. Sentetik polimerler içerisinde farklı türde birçok fiber türü (nylon, polyester, akrilik vb. gibi) ticari potansiyele sahip olsa da fiber takviyeli polimerik kompozitlerin üretiminde en çok oksitli cam, aramid, karbon ve grafit esaslı fiberler kullanılmaktadır (Wallenberger, 2001; Cuevas 2012). Oksitli cam fiberler, düşük maliyet, yüksek çekme mukavemeti, ısı ve kimyasal kararlılık gibi özellikleri nedeniyle fiber takviyeli polimerik kompozitlerin üretiminde en büyük ticari sevkiyat hacmini oluşturan takviye malzemeleridir. Kompozit üretiminde kullanılan oksitli cam fiberler, silika (SiO_2) ve metal oksit içeriklerine bağlı olarak E -camı, S-camı ve yüksek saflıkta silika fiberler olmak üzere üç ana gruba ayrılmaktadır. Kalsiyum alümina borosilikat yapısına (alkali içeriği maksimum %2) sahip olan E-camı fiberler, mukavemet ve yüksek elektriksel direnç ihtiyacı duyulan uygulamalarda kullanılmaktadır. Düşük maliyet ve iyi mekaniksel özellikler, E-camı fiberlerin fiber takviyeli polimerik kompozitlerin üretiminde en yüksek kullanım alanına sahip oksitli cam fiber türü olmasına yol açmıştır. E-camından yaklaşık %35 daha yüksek mukavemete sahip magnezyum alümina silikat esaslı S-camı, yüksek mukavemetli cam fiberler olarak da bilinmektedir. E-camına kıyasla yüksek sıcaklığa karşı daha mukavim olması, S-camının yüksek performans kompozit uygulamalarında da tercih edilmesini sağlamaktadır. Kuvars fiberler olarak da bilinen yüksek saflıkta silika fiberler,

yüksek yumuşama sıcaklığı (1050°C) ve elektrik sinyal geçirgenliği ile termal bariyer ve anten uygulamalarında yer alan fiber takviyeli polimerik kompozitlerin imalatında kullanılmaktadır (Wallenberger, 2001; Strong, 2008; Akovalı ve Kaynak, 2001).

İsmi aromatik poliamid yapısının kısaltmasından alan aramid fiberler, yüksek performans kompozitlerin üretiminde kullanılan ilk organik yapıli sentetik fiber türüdür. Kristalin bir yapıya sahip olan aramid fiberleri, kendi eksenleri boyunca yönelmiş çok uzun polimer zincirlerinden meydana gelmektedir. Ana zincirde bulunan aromatik halkaların yanı sıra tüm poliamid türleri gibi yüksek bir polar yapıya sahip olması, zincirleri oluşturan moleküller arası kimyasal bağ mukavemetini arttırarak, aramid fiberlerin oksitli cam fiberlere kıyasla oldukça yüksek spesifik mukavemet ve tokluk değerlerine ulaşmasına yol açmıştır. Fiber takviyeli kompozitlerin üretiminde kullanılan aramid fiberler, düşük modüllü (Tip 29), orta modüllü (Tip 49) ve yüksek modüllü (Tip 149) aramid fiberler olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır (Cuevas 2012; Strong, 2008; Akovalı ve Kaynak, 2001).

Fiber takviyeli polimerik kompozitlerin üretiminde kullanılan sentetik fiberler arasında en yüksek spesifik mukavemet ve modül değerlerine sahip takviye malzemesi olan karbon fiberler, yapısal ve fonksiyonel özellikleri nedeniyle günümüzde yüksek performans kompozit parçaların imalatında en çok tercih edilen fiber esaslı takviye malzemesi türüdür (Mallick 2008; Mazumdar 2002; Chung, 2010). Rayon, poliakronitril ve zift gibi organik fiberlerin kapalı atmosferde (azot veya argon), 1200 – 1400°C sıcaklıkları arasında karbonizasyon işlemine tabi tutulması sonucu üretilen karbon fiberler, yapısında ağırlıkça %92 ile %100 arasında değişen oranlarda karbon ihtiva etmektedir. Karbonizasyon işleminin tamamlanması ile birlikte, fiber eksenli boyunca düşük kristalografik yönelmeye sahip düzlemsel hekzagonal yapıli karbon bantlar elde edilmektedir. Karbon fiberlerin yüksek mukavemet ve peklilik gibi özelliklere ulaşılabilmesi için karbonizasyon işleminin ardından karbon fiberlere 1900 – 3000°C arasında değişen ekstra bir ısıli işlem (grafitizasyon) uygulanmaktadır. Grafitizasyon işleminin temel amacı, karbonizasyon sırasında oluşan karbon bantların fiber eksenine paralel olacak şekilde uzun mesafeli dizilişe geçirilerek, kristalizasyon derecelerinin arttırılmasıdır. Grafitizasyon işleminin ardından fiber yapısındaki karbon miktarı ağırlıkça % 99'un üzerine çıkmaktadır (Chung, 2010; Akovalı ve Kaynak, 2001). Fiber takviyeli

polimerik kompozitlerin üretiminde kullanılan karbon fiberler, mekaniksel özelliklerine bağlı olarak ticari kalite (standart modüllü, standart mukavemetli) ve yüksek performans karbon fiberler (yüksek mukavemetli, ultra yüksek mukavemetli, yüksek modüllü ve ultra yüksek modüllü) olmak üzere sınıflandırılmaktadır (Wallenberger, 2001; Wang ve diğ, 2011). Fiber takviyeli polimerik kompozitlerin üretiminde takviye malzemesi olarak kullanılan çeşitli fiberler ve bu fiberlere ait malzeme özellikleri Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Fiber takviyeler yapısal morfojilerine bağlı olarak süreksiz fiberler ve sürekli fiberler olmak üzere iki ana grup altında incelenmektedir. Uzunluğu milimetre ile birkaç santimetre arasında değişen süreksiz fiberler, fiber takviyeli polimerik kompozitlerin yapısında kırpık fiber, visker veya kırpık elyaf keçe gibi şekillerde bulunmaktadır. Sürekli fiberlerin 3 ile 50 mm arasında değişen uzunluklarda kesilmesi neticesinde meydana gelen kırpık fiberler, sınırlı yük taşıma kapasiteleri nedeniyle yapısal parçaların dışında kalan, mukavemet ve modül değerlerinin ön planda olmadığı, düşük maliyetli kompozit parçaların imalarında sıklıkla tercih edilmektedir (Akovalı ve Kaynak, 2001). Kırpık fiberlere kıyasla daha küçük boy ve çapa ($1 - 10 \mu\text{m}$) sahip, tek kristal yapıdaki süreksiz fiberler ise visker olarak adlandırılmaktadır. Üretim yöntemine bağlı olarak mükemmel bir kristal yapıya sahip olan viskerler, sahip oldukları mükemmel kristalin yapı sayesinde teorik maksimum mukavemet değerlerine (Young Modülü değerinin $1/10$ ’u kadar) ulaşabilmektedir. Ancak, özel imalat süreçlerine bağlı olarak yüksek üretim maliyetleri ile kompozit yapısı içerisinde düşük yönlenme derecesine sahip olmaları, viskerlerin ticari kullanımını oldukça sınırlamaktadır (Strong, 2008; Baker ve Leong, 2004).

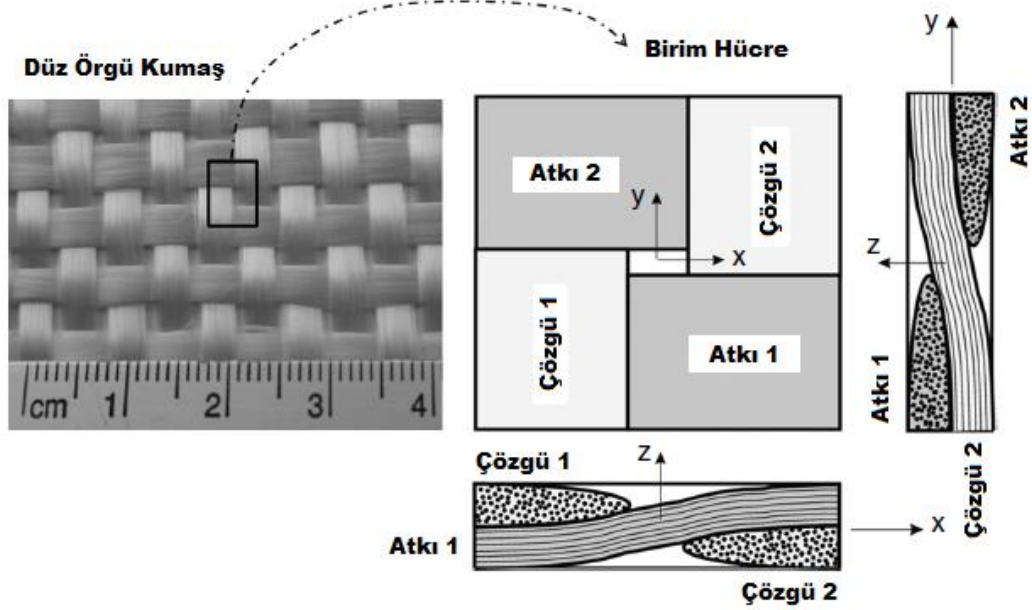
Süreksiz fiberlere kıyasla çok daha yüksek boy/çap oranına sahip fiberlerden oluşan sürekli fiberler, sürekli iplikler, dokuma kumaşlar, örgü kumaşlar ve dokusuz yüzey kumaşlar (non-woven) gibi farklı formlara sahiptir. Sürekli iplikler, fiber üretimi sırasında hat üzerindeki farklı askılardan gelen birincil ipliklerin harmanlanıp, belirli bir gergi altında silindirik bobinlere sarılması sonucu elde edilen bükümsüz (cam fiberler için roving, diğer gelişmiş fiber türleri için tow) veya bükümlü (yarn) fiber demetleridir (Baker ve Leong, 2004; Strong, 2008). Sürekli ipliklerin farklı aç ve sıralarda birbiri içinden geçmesi neticesinde oluşturulan dokuma kumaşlar, kullanım kolaylığı ve düşük üretim maliyeti gibi özellikleri nedeniyle günümüzde kompozit üretiminde sıklıkla tercih edilen bir diğer takviye formudur. Dokuma kumaşlar, yatay

Çizelge 2.2 : Fiber takviyeli polimerik kompozitlerin üretiminde kullanılan ticari değere sahip çeşitli fiber türleri ve özellikleri (Wallenberger, 2001; Mallick 2008).

Ticari İsmi	Fiber Cinsi	Üretici	Yoğunluk (g/cm ³)	Elastik Modül (GPa)	Çekme Mukavemeti (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Poisson Oranı	Termal Genleşme Katsayısı* (10 ⁻⁶ /K)	Fiber Çapı (µm)
Kenaf	Doğal	KAFUS	1,52	90	1000	2	---	---	---
E-Camı	Oksitli Cam	Owen - Cornings	2,54	76 – 79	3100 – 3800	4,8	0,2	5	5 – 20
S-Camı	Oksitli Cam	Owen - Cornings	2,48	88 – 91	4400	5,7	0,22	2,9	5 – 10
Astroquartz	Oksitli Cam	Vetrotex	2,15	69	3400	5	---	0,5	9
Technora T-200	Aramid	Teijin	1,39	70	3000	4,4	---	---	12
Kevlar 49	Aramid	DuPont	1,45	131	2620	2,8	0,35	-2	11,9
Kevlar 149	Aramid	DuPont	1,47	179	3500	2	---	-2	12
T300	Karbon (PAN)	Torayca	1,76	231	3650	1,4	0,2	-0,6	7
T1000	Karbon (PAN)	Torayca	1,82	294	7100	2,4	---	---	7
Panex	Karbon (PAN)	Zoltek	1,74	228	3600	1,5	---	---	8
IM-7	Karbon (PAN)	Hexcel	1,78	301	5310	1,81	---	---	5
GY-70	Karbon (PAN)	BASF	1,96	358	1520	0,38	---	---	8,4
HM-63	Karbon (PAN)	Hexcel	1,83	441	4688	1	---	-1,2	4,9
P55	Karbon (Zift)	Cytec	2	380	1900	0,5	---	-1,3	10
P100	Karbon (Zift)	Cytec	2,15	758	2410	0,32	---	-1,45	10

* Termal genleşme katsayıları fiber eksenî boyunca gerçekleştirilen analizler sonucu belirlenmiştir.

yöndeki atkı ipliklerinin dokuma yönü boyunca uzanan çözgü ipliklerinin altından ve üstünden belirli bir düzen içerisinde tekrarlı bir şekilde (Şekil 2.3) geçirilmeleri neticesinde elde edilen takviye malzemeleridir. Atkı ve çözgü ipliklerinin kumaş yapısı içerisindeki dizilimlerinden kaynaklanan bu ilişki, farklı birim hücrelerinin oluşmasına ve buna bağlı olarak çok sayıda değişik dokuma modellerinin ortaya çıkmasına yol açmaktadır. Kumaş yapısında, periyodik olarak atkı iplikleri ile ilişkisi olan çözgü ipliklerinin sayısı n_g^C , çözgü iplikleri ile ilişkisi olan atkı ipliklerinin sayısı ise n_g^A ile gösterilmektedir. Dokuma işlemi sırasında genel olarak atkı ve çözgü yönlerinde aynı fiber malzemesinden, aynı özelliklere sahip bükümlü/bükümsüz sürekli ipliklerin kullanılması nedeniyle hibrit dokumalar (atkı veya çözgüsü farklı fiber malzemedan iplikler) haricinde $n_g^C = n_g^A = n_g$ olarak kabul edilmekte ve n_g değerine bağlı olarak dokuma deseni tayin edilmektedir (Altekin, 2001).



Şekil 2.3 : Düz örgüye sahip kumaş katına ait birim hücrenin şematik gösterimi (Sözer ve diğ, 2012).

Fiber takviyeli polimerik kompozitlerin üretiminde en çok düz ($n_g=2$), twill ($n_g=3$), satin ($n_g \geq 4$), tek yönlü (unidirectional), üç eksenli (tri-axial) dokumaya sahip kumaşlar tercih edilmektedir. Ayrıca özel kompozit uygulamalarında takviye malzemesi olarak kullanılan ön biçimli (preform) üç boyutlu dokumalarda da mevcuttur. Her bir atkı ipliğinin çözgü ipliklerinin altından ve üstünden geçmesi sonucu oluşan düz dokumalar (örn: 1x1) (Şekil 2.3), teknik dokumalar içerisinde en eski, en basit ve en çok kullanılan dokuma şeklidir. Sahip olduğu simetrik kumaş

geometrisi nedeniyle düz dokumalar, diğer dokuma tiplerine kıyasla oldukça sıkı ve stabil bir yapı göstermektedir. Sürekli ipliklerin çözgü ve atkı yönünde homojen bir şekilde dağılması, düz dokuma ile üretilen kompozitlerin çözgü ve atkı yönlerinde maruz kaldıkları yüklemelere karşı aynı ölçüde direnç göstermesini sağlamaktadır. Ancak düz dokumadaki kumaş yapısının sıkı olması, çok fazla ipliğin kıvrılarak birbiri arasından geçmesi neticesinde dalgalı bir yapının (crimp) ortaya çıkmasına yol açarak, kompozit mukavemet ve pekliğinde büyük düşüşler meydana gelmesine neden olmaktadır. Düz dokumadaki kumaş yapısının sıklığı ayrıca kumaşın ıslanabilme performansı ile kompozit üretimi sırasında açığa çıkan havanın çıkış kabiliyetini düşürerek, diğer dokuma tiplerine göre boşluk yoğunluğu yüksek bir kompozit yapısı elde edilmesine sebebiyet vermektedir (Altekin, 2001; Campbell 2010).

Fiber takviyeli polimerik kompozitlerin üretiminde kullanılan bir diğer dokuma tipi dimi (twill) dokumadır. Dimi dokuma, atkı ipliklerinin bir çözgü ipliğinin üzerinden ve akabinde iki veya daha fazla (örn: 2x2 veya 4x4) çözgü ipliğinin altından tekrarlı bir şekilde geçirilmesi neticesinde elde edilmektedir. Düz kumaşa kıyasla daha dökümlü bir dokuma modeli olan dimi dokuma, sürekli veya kesikli çapraz iplik geçişleri ile de oldukça estetik bir görünüme sahiptir. Kumaş geometrisine bağlı olarak yapısındaki çözgü ve atkı ipliklerinin kıvrım miktarlarının düz dokumaya kıyasla daha düşük olması, dimi dokumayla üretilen kompozitlerin mukavemet ve peklik değerlerinin daha iyi olmasını sağlamaktadır (Altekin, 2001; Wang ve diğ, 2011).

Dimi dokumaya oldukça benzeyen saten dokuma, bir çözgü ipliğinin koşum sayısında bağlı olarak (örn: 4-koşum, 5-koşum, 8-koşum) dört veya daha fazla sayıda atkı ipliğinin üzerinden atlatıldıktan sonra ilk gelen atkı ipliğinin altından geçirilmesi sonucu elde edilen bir diğer dokuma modelidir. Düz ve dimi dokumaya kıyasla oldukça dökümlü ve esnek bir yapıya sahip olması, saten dokumanın çok şekilli kompozit parçaların imalatında tercih edilmesini sağlamaktadır. Geometrik yapısı nedeniyle iplik bükülmesi ve buna bağlı olarak dalgalanmasının az olduğu bir dokuma tipi olan saten dokuma, başta havacılık ve uzay olmak üzere yüksek mukavemet ve üstün yüzey kalitesine sahip parçalara ihtiyaç duyulan uygulamalarda kullanılmaktadır. Ancak, kompozit tasarımının doğru yapılmadığı koşullarda, asimetrik yapıya sahip saten dokuma katları kompozit parçalarda çarpılmaya neden

olarak, kompozitin mekaniksel performansını olumsuz yönde etkilemektedir (Strong, 2008; Campbell 2010).

Çizelge 2.3 : Düz, dimi ve saten dokuma modellerine ait dokuma özelliklerinin karşılaştırılması (Bacarezza ve diğ., 2015).

Dokuma Modeli	Denge	Drape	Porozite	Pürüzlülük	Simetri	Düşük Büküm
Düz	++++	++	+++	++	+++++	++
Dimi	+++	++++	++++	+++	+++	+++
Saten	+++	+++++	+++++	+++++	+	+++++

+++++=Mükemmel, ++++=İyi, +++=Kabul Edilebilir, ++=Zayıf, +=Çok Zayıf.

Tek yönlü kumaşlar, birbirine paralel çözgü ipliklerinin termoplastik polimer (nylon veya poliester) veya cam/aramid esaslı ince ipliklerle bir araya getirilmesi neticesinde oluşan bir diğer dokuma kumaş türüdür. Fiber doğrultusunda en yüksek mukavemet ve peklige sahip dokuma tipi olan tek yönlü kumaşlar, çapraz yüklemelere karşı herhangi bir direnç gösteremedikleri için sadece fiber doğrultusunda yüklemelere maruz kalan (herhangi bir çapraz yüklemeye maruz kalmayan) kompozit parçaların imalatında kullanılmaktadır (Baker ve Leong, 2004; Wang ve diğ, 2011).

Çözgü ipliklerinin dokuma eksenini boyunca çaprazlama (+45°/-45°), atkı ipliğinin ise dokuma yönüne dik olacak şekilde (90°) bırakılması sonucu elde edilen üç eksenli dokumalar, tahrik mili gibi çapraz yüklemelere maruz kalan kompozit parçaların imalatında kullanılan bir dokuma şeklidir. Üç eksenli dokumalar ayrıca, düz, dimi ve saten dokuma türüne sahip kumaşlar ile birlikte kullanılarak, kompozit parçanın farklı yönlerdeki eksenel yüklemelere karşı yüksek direnç göstermesine katkı sağlamaktadır (Strong, 2008).

Üç boyutlu (3D) dokuma kumaşlar, tek bir kumaş yapısı içerisinde karşılıklı üç dikey düzlem ilişkisi oluşturacak şekilde iplik dizilimine sahip bir diğer dokuma modelidir. Üç boyutlu dokumalarda kumaş geometrisi genel olarak kumaşı oluşturan ipliklerin uzunluk (X), genişlik (Y) ve kalınlık (Z) eksenleri boyunca tekrarlı bir şekilde bükülecek (interlaced) şekilde oluşturulur. Bu geometrinin oluşturulmasındaki temel amaç, kompozitin kalınlık eksenini boyunca mukavemetinin ve buna bağlı olarak delaminasyon oluşumuna karşı gösterdiği direncin artırılmasıdır. Üç boyutlu

dokuma kumaşlar günümüzde havacılık, uzay ve savunma endüstrilerine ait çeşitli uygulamalarda kullanılan karmaşık şekilli kompozit parçaların (I şekli, T şekli, kutu şekli vb. gibi) imalatında kullanılmaktadır (Stig, 2012).

Örgü kumaşlar, bir veya daha çok iplik sisteminin farklı örgü teknikleri kullanılarak birbiri içerisinden geçirilmesi neticesinde elde edilen bir diğer takviye formudur. Drapeli ve esneyebilen yapısı ile karmaşık geometriye (keskin köşeli, tüp formunda, üç boyutlu vb. gibi) sahip kompozit parçaların imalatında kolayca kullanılabilen örgü kumaşların ağırlık başına mukavemet değerleri ise dokuma kumaşlara kıyasla çok daha yüksektir. Örgü kumaşların üretiminde en çok saç örgü (braiding) ve triko örgü (knitting) yöntemleri kullanılmaktadır. Saç örgüde, ikili veya üçlü iplik grupları örgü eksenini boyunca (θ) artı ($+\theta$) ve eksi ($-\theta$) doğrultularda açılı bir şekilde katlanırken, triko örgüde bir veya daha çok sayıda iplik sisteminin oluşturduğu ilmikler birbirlerinin içerisinden geçerek sürekli bir örgü yapısı oluşturmaktadır. Örgü kumaşlar, parçanın ön biçim (preform) oluşturma ve mükemmel kenar hatları gibi avantajlara sahip olsalar da, karmaşık üretim süreçlerine bağlı olarak ortaya çıkan yüksek üretim maliyetleri, bu takviye türünün pratikte kullanımını sınırlandırmaktadır (Strong, 2008; Akovalı ve Kaynak, 2001; Baker ve Leong, 2004).

Dokusuz yüzey kumaşlar (non-woven) fiber takviyeli polimerik kompozitlerin üretiminde kullanılmakta olan bir diğer takviye formudur. Sürekli veya süreksiz fiberlerin mekaniksel (örn: iğneleme) veya kimyasal işlemlerle (örn: reçine esaslı bağlayıcılar) sürekli bir bütünlük oluşturacak şekilde bir araya getirilmesi neticesinde üretilen dokusuz yüzey kumaşlar (keçeler), yakın izotropik özelliklere sahip bir takviye şeklidir. Ağırlıkları 240 ile 1430 g/m² arasında değişen kırpık elyaf keçeler, homojen kesitli orta mukavemete sahip kompozit parçaların imalatında kullanılmaktadır (Akovalı ve Kaynak, 2001; Campbell, 2010; Sözer ve diğ., 2012).

2.2.3 Katkı malzemeleri

Fiber takviyeli polimerik kompozitlerin yapısını oluşturan temel bileşenler polimerik matris ve fiber esaslı takviye malzemelerinin yanı sıra yapıda sıklıkla karşılaşılan bir diğer önemli bileşen ise katkı (additives) malzemeleridir. Dolgu malzemeleri (fillers), pigmentler, boyalar, viskozite kontrol ve yüzey ajanları vb. gibi farklı alt gruplardan oluşan bu katkı malzemeleri; kompozit yapısının dış etmenlere karşı korunması (örn: sıcaklık, UV, oksijen, nem), mekaniksel özelliklerinin geliştirilmesi

(modül, mukavemet, tokluk vb. gibi), üretim performanslarının artırılması (örn: proses süresi, sıcaklığı ve maliyetinin düşürülmesi), yüzey özelliklerinin geliştirilmesi (örn: anti-statik, anti-sis, parlaklık), farklı fonksiyonel özelliklerin kazandırılması (örn: termal iletkenlik, elektriksel iletkenlik, termal genleşme/büzülme, yanmazlık) gibi malzeme özellikleri ve üretim prosesi ile doğrudan ilişkili etmenler nedeniyle kompozit üretiminde tercih edilmektedir (Campbell, 2010).

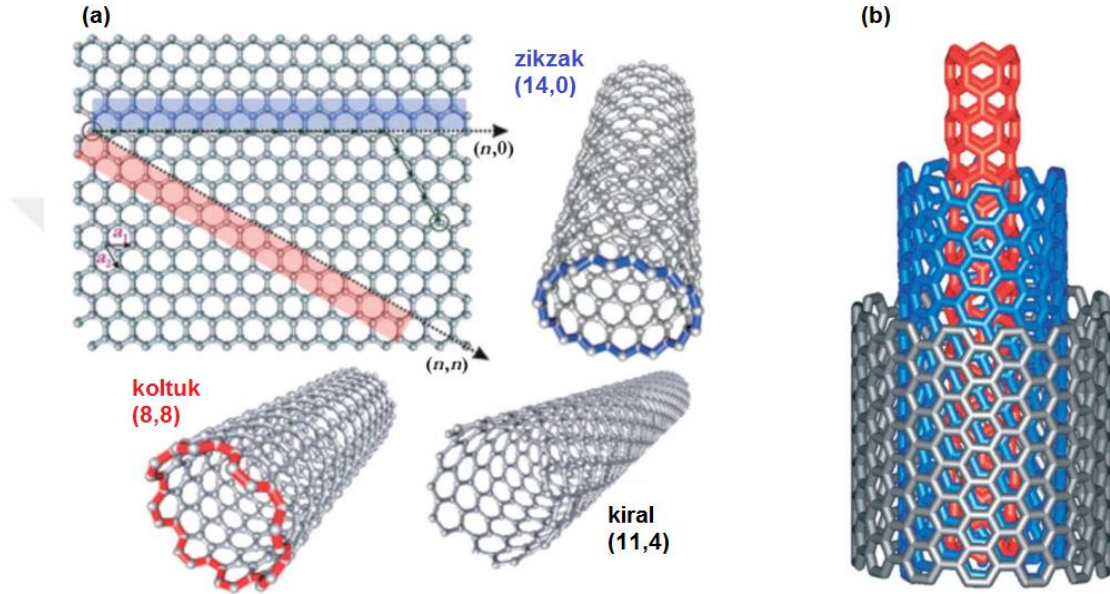
Genellikle mikron ve mikron altı boyutta, küresel, plaka, pul, fiber, visker gibi farklı şekillere sahip tozlardan oluşan katkı malzemeleri, çoğunlukla katkılanacak tozun matris malzemesi içerisine uygun konsantrasyonda ve homojen bir şekilde karıştırılması neticesinde kompozit yapısına dâhil edilmektedir (Strong, 2008). Uygulama alanına bağlı olarak fiber takviyeli polimerik kompozitlerin üretimi için farklı türde esaslı çok çeşitli katkılar (örn: organik/inorganik bileşikler, metaller) mevcut olmakla birlikte, pratikte en çok kalsiyum karbonat (CaCO_3), kaolin, feldispat, talk, silika ve karbon karası kullanılmaktadır. Fiber takviyeli polimerik kompozitlerin üretiminde en çok kullanılan katkı malzemesi türü olan kalsiyum karbonat, oldukça ucuz bir malzeme olması nedeniyle kompozit üretim maliyetini düşürmesinin yanı sıra üretim sırasında ısı değişiminden (ısıtma/soğutma) kaynaklı parçada meydana gelebilecek çarpılmayı ve stres birikimini azaltıcı yönde bir etki göstermektedir. Kalsiyum karbonat katkısı ayrıca, yüzey pürüzlülüğünün düşürülmesini ve üretim sırasında parça yüzeyinde oluşan ısı akısı kaynaklı izlerin bertaraf edilmesini de sağlamaktadır. Fiber takviyeli polimerik kompozitlere gerçekleştirilen katkılardan biri olan kaolin, kompozit malzemelere geç alev alma özelliği kazandırırken, feldispat ise kompozit malzemelerin nem, kimyasal ve abrasif etkilere karşı direnç göstermesi amacıyla kullanılmaktadır. Farklı fazlarda ve formlarda farklı etkiler gösteren silika katkıları, doğal kristalin ve mikro-kristalin halde kompozit yapısına katkılандığında, parçaya boyutsal kararlılık, elektrik yalıtkanlığı ve termal iletkenlik gibi özellikler kazandırırken, amorf yapıya sahip eritilmiş (fused) veya çöktürülmüş (precipitated) silika olarak katkılандığında parçanın yüzey özelliklerinin gelişmesine yol açmaktadır. Hidrate magnezyum silikat minerali olan talk, sahip olduğu tabakalı yapı nedeniyle kompozitin peklilik ve sürünme direnci gibi mekaniksel özelliklerini geliştirmektedir. Karbonun farklı formlarından biri olan karbon siyahı, kompozitlerde renklendirici olarak

kullanılmasının haricinde parçalara elektriksel iletkenlik, termal iletkenlik ve UV dayanımı gibi özellikler kazandırmaktadır (Kumar ve Wang, 1997).

Kusursuz yapıları ve üstün malzeme özellikleri nedeniyle çok sayıda akademik ve endüstriyel çalışmaya temel oluşturan nano boyutlu takviyeler, yeni üç bileşenli (fiber, matris, nano-takviye) kompozit kavramının ortaya çıkmasında önemli bir rol oynamaktadır (Njuguna ve diğ., 2008). Bu kavramda, fiber takviyeli polimerik kompozitlerin içerisine en az bir boyutu 100 nm'den küçük veya yüzey alanı 1000 m²/g'dan büyük katkı malzemeleri katılarak, kompozit malzemenin mekaniksel ve fiziksel özelliklerinin geliştirilmesi ve ayrıca kompozite ilave fonksiyonel özellikler kazandırılması hedeflenmektedir. Geleneksel katkı malzemelerine benzer şekilde matris malzemesi içerisinde homojen bir şekilde dağıtılarak kompozit yapısına tatbik edilen nano-katkıları eşsiz kılan temel fark yüzey alanı / hacim oranlarının, milimetre ve mikron ölçeğindeki katkı malzemelerine kıyasla oldukça yüksek olmasıdır. Bu durum, milimetre ve mikron ölçeğinde mat olan malzemenin nano ölçekte ışık geçirgen, kararlı olan bir malzemenin yanıcı, kimyasal açıdan inert bir malzemenin katalizöre dönüşmesi gibi boyutsal değişimden kaynaklı farklı uç özelliklerin ortaya çıkmasına yol açmaktadır (Spuva ve diğ., 2011; Njuguna ve diğ., 2008). Fiber takviyeli polimerik kompozitlerde nano-katkıların kullanılmasındaki ana amaç ise matris içerisindeki küçük alanların plastik bölge deformasyonuna karşı güçlendirilmesi neticesinde matris modülünün arttırılarak, matris hâkim özelliklerin (örn: basma ve eğme mukavemeti) geliştirilmesidir (Saba ve diğ., 2014).

Fiber takviyeli polimerik kompozitlerin üretiminde nano-katkı olarak kullanılan organik ve inorganik esaslı farklı formlarda (örn: küresel, plaka, fiber, tüp vb. gibi) değişik nano-katkılar bulunmaktadır (Spuva ve diğ., 2011; Saba ve diğ., 2014). Bu katkılar arasında karbon nanotüpler, sahip oldukları olağanüstü mekaniksel, elektriksel ve termal özellikler nedeniyle fiber takviyeli polimerik kompozitlerin üretiminde nano-katkı olarak en çok kullanılan malzemelerden bir tanesidir. Tek sıra karbon atomlarından oluşan tabaka veya tabakaların silindirik bir şekilde bükülmesi neticesinde elde edilen karbon nanotüpler, tek duvarlı (TDKNT) ve çok duvarlı karbon nanotüpler (ÇDKNT) olmak üzere iki sınıfta incelenmektedir. Tek duvarlı karbon nanotüpler, tek tabaka grafen plakanın 0,7 ile 2 nm arasında değişen çaplara sahip silindirler oluşturacak şekilde yuvarlanması sonucu elde edilirken, çok duvarlı karbon nanotüplerde eş merkezli çok sayıda silindirin birbiri içerisinde geçirilerek

(silindirler arası mesafe $\sim 0,34$ nm) 1,4 ile 150 nm arasında çapa sahip tüp yapısı oluşturması neticesinde meydana gelmektedir (Şekil 2.4). Genel olarak ark deşarj, ergimiş tuz interkalasyonu, lazer ablasyon ve kimyasal buhar biriktirme teknikleri kullanılarak üretilen karbon nanotüplerin çapları (bir nanometre ile onlarca nanometre), boyları (birkaç santimetreye kadar), açık uçlu veya kapalı uçlu (yarı silindirik fulleren kapalı uç) olması, üretim tekniğine bağlı olarak ayarlanabilmektedir (Eder, 2010).



Şekil 2.4 : Tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüplerin şematik gösterimi (a) tüp eksenine göre hegzagonal latis arasındaki oryantasyona bağlı olarak ortaya çıkan tek duvarlı karbon nanotüp yapıları, (b) Farklı kiraliteye sahip üç farklı kabuktan oluşmuş çok duvarlı karbon nanotüp yapısı (Gao ve diğ, 2014).

Karbon nanotüplerin sahip olduğu özel geometri ve bu geometriyi oluşturan karbon atomları arasındaki güçlü sp^2 bağları, başta eşsiz fiziksel ve mekaniksel özellikler olmak üzere yüksek kimyasal kararlılık, elektriksel ve ısı iletkenlik gibi ilave malzeme özelliklerinin ortaya çıkmasına yol açmaktadır. Tek duvarlı (TDKNT) ve çok duvarlı karbon nanotüplere (ÇDKNT) ait çeşitli malzeme özellikleri ve bu özelliklerin yine karbon temelli bir yapı olan grafitin özellikleri ile karşılaştırılması Çizelge 2.4’de görülmektedir.

Karbon nanotüplerin fiber takviyeli polimerik kompozitlerde nano katkı olarak kullanılması teoride oldukça yararlı ve basit olarak gözükse de, üretim sırasında karbon nanotüplerin reçine çözeltisi içerisinde dağıtılmalarında (dispersion) ve yönlendirilmelerinde (alignment) karşılaşılan güçlükler ile reçine / karbon nanotüp arasındaki zayıf ara yüzey, kompozitlerin mekaniksel performanslarını olumsuz

yönde etkileyerek, karbon nanotüplerin pratikte nano katkı olarak kullanımını zorlaştırmaktadır. Uygulama sırasında karşılaşılan bu problemlerin ortadan kaldırılması amacıyla, çözeltiye alma öncesi karbon nanotüplere fonksiyonelleştirme adında ek bir işlem uygulanmaktadır (Bal ve Samal, 2005).

Çizelge 2.4 : Karbon esaslı malzemelerin çeşitli fiziksel özellikleri (Eder, 2010).

Özellik	TDKNTler	ÇDKNTler	Grafit
Spesifik Yoğunluk (g/cm ³)	0.8	<1.8	2.26
Elastik Modül (TPa)	~1.4	~0.3-1	1 (düzlem boyunca)
Çekme Mukavemeti (GPa)	50-500	10-60	-
Özdirenç (μΩ cm)		5-50	50 (düzlem boyunca)
Isıl İletkenlik (W m ⁻¹ K ⁻¹)		3000	3000 (düzlem boyunca) 6 (c-ekseni)
Manyetik Duyarlılık (EMU/g)		22x10 ⁶ (dik) 0.5 x 10 ⁶ (paralel)	0.5 x 10 ⁶ (paralel)
Isıl Genleşme (K ⁻¹)		ihmal edilebilir	-1 x 10 ⁻⁶ (düzlem boyunca) 29 x 10 ⁻⁶ (c-ekseni)
Isıl Kararlılık (°C)		600-800 (hava) 2800 (vakum)	450-650 (hava)

Karbon nanotüplerin içinde bulunduğu organik ortama karşı göstermekte olduğu ıslanma direncinin kırılmasını hedef alan fonksiyonelleştirme işlemi, kovalent ve kovalent olmayan fonksiyonelleştirme adı altında iki grupta incelenmektedir. Temelde farklı fonksiyonel grupların kovalent bağlar yardımıyla nanotüp iskeleti ile bağlantı kurması esasına dayanan kovalent fonksiyonelleştirme, karbon nanotüplerin çözelti içerisindeki çözünürlüklerinin ve kimyasal reaktivitelerinin artırılmasında oldukça etkili bir işlemdir. Karbonil/karboksil grup ilaveleri, plazma dağlama, elektrofilik ve nükleofilik katkılar, ozonlama, halojenleme ve radikal reaksiyonları (oksidatif ve redüktif) teknikleri, kovalent fonksiyonelleştirme işleminin gerçekleştirilmesinde en çok tercih edilen tekniklerdir. Kovalent olmayan fonksiyonelleştirme, süper moleküler komplekslerin, Van der Waals, hidrojen ve π-π bağları yardımıyla nanotüp iskeletine tutunması esasına dayanmaktadır. Bu amaç doğrultusunda farklı yüzey ajanları ve kimyasalların karbon nanotüp yüzeylerine

uygulandığı bu teknikte, karbon nanotüplerin elektronik yapısı ve mekaniksel özellikleri değişmezken, fonksiyonelleştirme işleminin zayıf kuvvetler üzerinden ilerlemesi, proses kontrolü ve karakterizasyonu gibi hususlarda zorluk yaratmaktadır (Eder, 2010; Toma, 2009).

Karbon nanotüplerin, fiber takviyeli polimerik kompozitlerin üretiminde nano-takviye olarak kullanıldığı birçok akademik çalışma mevcuttur. Bu çalışmaların genelinde karbon nanotüplerin başta kompozitlerin mekaniksel özellikleri olmak üzere, elektriksel ve termal özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Qiu ve arkadaşlarının (2007) yaptıkları çalışmada, ağırlıkça %1 ÇDKNT katkısı ile E-camı/epoksi kompozitlerin aksel çekme mukavemetinde %14, kayma mukavemetlerinde ise % 5, ve Young Modülü'nde %20'lik bir artış meydana gelmiştir. Seyhan ve arkadaşlarının (2008) yaptığı bir diğer çalışmada ağırlıkça %0,1'lik ÇDKNT katılmış E-camı/epoksi kompozitlerin Mod-II kırılma tokluğunda %8'lik bir artış gözlenmiştir. Chang'ın (2010) gerçekleştirdiği kapsamlı çalışmada karbon/epoksi laminantlara gerçekleştirilen ağırlıkça % 2'lik ÇDKNT katkısı ile, kompozitin eğme mukavemeti ~ %12, darbe mukavemeti %44,3, termal genleşme katsayısı ise ~ %12 oranında artarken, kompozitin camı geçiş sıcaklığı %19 oranında düşmüştür. Wichmann ve arkadaşlarının (2006) yaptıkları bir diğer çalışmada ise cam/epoksi kompozitlere ağırlıkça %0,3 oranında gerçekleştirilen ÇDKNT ilavesi ile birlikte kompozitin anti-statik özelliğe (düzlem boyunca elektrik iletkenliği: 1.6×10^{-2} S/m) ulaştığını tespit etmiştir.

2.2.4 Fiber takviyeli polimerik kompozitlerin üretimi

2.2.4.1 Üretim ilkeleri

Kompozit malzeme teknolojisinde, kompozit malzemeyi oluşturan bileşenler kadar öneme sahip bir diğer önemli husus, bu bileşenlerin bir araya getirildiği kompozit üretim prosesleridir. Kompoziti oluşturan bileşenlerin ayrı ayrı özellikleri ne kadar iyi olursa olsun, bu özelliklerin kompozit yapısına yansıtılabilmesi, doğru kompozit üretim prosesinin kontrollü şartlar altında gerçekleştirilmesi ile mümkündür. Günümüzde, kompozit endüstrisinde kullanılmakta olan bir çok üretim tekniği, temel karakteristik ve proses optimizasyonu açılarından olgunlaşmış olmakla birlikte, üretim prosesine yönelik farklı yenilikçi yaklaşımlar ortaya çıkmaya devam etmektedir. Fiber takviyeli polimerik kompozitlerin üretimi temelde fiberlerin reçine

ile ıslatılması ve şekillendirilip rijit parça haline getirilmesi süreçlerinden oluşmaktadır. Bu süreçlere geçmeden önce bu süreçlere ilişkin kompozit parçanın servis performansını doğrudan etkileyen çeşitli faktörleri göz önünde bulundurmak büyük önem arz etmektedir (Mazumdar 2002, Part C: Manufacturing, t.y.).

Kürleme derecesi, başta proses süresi olmak üzere ile kompozitin malzeme özelliklerini doğrudan etkilediği için çoğu üretim prosesinde kritik öneme sahip faktörlerden bir tanesidir. Kürleme prosesinin doğru şartlar altında gerçekleştirilmesi özellikle kompozit malzemenin mekaniksel performanslarını belirleyen yüksek çapraz bağ yoğunluğu, düşük kalıntı gerilme ve gerinimi ile düşük boşluk içeriğine sahip kompozitlerin üretilmesini sağlamaktadır (Liu ve diğ, 2006; Hsiao ve diğ, 2006). Bu sebeple, kürleme prosesinin analizi ve kinetik parametrelerinin belirlenmesi için fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi (FTIR), nükleer manyetik rezonans (NMR), yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC) gibi kimyasal temelli analitik teknikler ile diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), termal taramalı reometri (TSA), dinamik mekanik analiz (DMA), mekanik analiz ve dielektrometri gibi fiziksel temelli analitik tekniklere bağlı olarak farklı modeller geliştirilmiştir (Mallick, 2008; Sun, 2002; Wright 2008). Bu teknikler arasında mekanik analiz, kürleme mekanizmasının belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan en geleneksel tekniklerden bir tanesidir. Farklı kürleme reçetelerinde kontrollü bir şekilde üretilen kompozit malzemelerin spesifik bir mekaniksel özelliğindeki değişimin ölçüldüğü teknikte, optimum kürleme koşulları, mekaniksel testler sonucunda en iyi mekaniksel özelliklerin tayin edildiği şartlar olarak belirlenmektedir. Mekanik testler, kürleme prosesinin optimize edilmesinde birçok araştırmacı tarafından kullanılmaktadır. Lee ve Springer'ın (1998) yaptıkları çalışmada, farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilen kürleme prosesleri sonucu grafit-epoksi kompozitlerin çekme, basma ve kayma özelliklerindeki değişimi incelemiştir. Gernaat (2008), farklı izotermal kürleme sıcaklıkları uygulanan karbon-epoksi kompozitlerin, kısa kiriş kayma (Shear Beam Strength (SBS) ve kombine güç yükleme (Combined Load Compression (CLC)) mukavemetlerindeki değişimi tespit etmiştir. Liu ve arkadaşlarının (2005) yaptığı bir diğer çalışmada ise kürleme sırasında karbon-epoksi kompozit malzemeye uygulanan farklı basınç değerleri ile birlikte, kompozitin çekme ve tabakalar arası kayma mukavemetindeki (ILSS) değişimi incelemiştir. Boey ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği (1990) bir başka çalışmada ise kürleme işlemi sırasında

gerçekleştirilen vakum işleminin, cam-epoksi kompozitlerin eğme mukavemeti ve modülü üzerindeki etkisini incelenmiştir. Başta tüm bu örneklerde verilen mekaniksel testler olmak üzere kürleme izleme çalışmalarında kullanılan tüm teknikler, başta kompozit parça özelliklerinin kontrolü olmak üzere, üretim prosesinin tutarlı ve hatasız olacak şekilde gerçekleştirilmesine yardımcı olmaktadır.

Fiber takviyeli kompozitlerin üretimi için dikkat edilmesi gereken bir diğer önemli husus reçine akışkanlığıdır. Reçinenin, kuru takviye malzemesine doğru iyi bir akışkanlık göstermesi, boşluksuz ve kuvvetli bir fiber/matris arayüzeyine sahip parçaların üretimi açısından oldukça kritik bir faktördür. Termoset esaslı reçinelerde viskozite, kürleme sıcaklığı, akma hızı ve kürleme derecesinin bir fonksiyonu iken, termoplastik reçinelerde viskozitenin, sıcaklık ve akma hızının bir fonksiyonu olması, üretim sırasında reçine türüne bağlı olarak akışkanlığın farklı davranış göstermesine neden olmaktadır. Fiber takviyeli termoset kompozitlere ait üretim tekniklerinin büyük kısmında, reçine akışı ile kürleme işlemi eş zamanlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Üretim esnasında reçine viskozitesinde meydana gelebilecek ani artışlar sonucu boşluklu ve tabakalar arası bağlanmanın oldukça zayıf olduğu bir kompozit yapısının önüne geçilmesi için, reçine viskozitesinin sıcaklık ve süre ile değişimi iyi bir şekilde analiz edilmelidir. Ayrıca reçineye ilave edilecek olan farklı dolguların, reçine akışkanlığını düşürecek olması da kompozit üretiminde reçine akışkanlığına yönelik dikkat edilmesi gereken bir diğer önemli husustur (Mallick, 2008). Fiber takviyeli termoplastik kompozitlerde ise, termoplastik türlerinin genel olarak yüksek molekül ağırlıklarına sahip olması, viskozitenin artmasına ve istenilen seviyede ıslatma performansına ulaşılamamasına yol açmaktadır. Termoplastik reçinenin fiberleri ıslatma performansını attırılmasına yönelik proses sıcaklığının artırılması ve çözeltiye alma gibi farklı yöntemler uygulanmasına karşın bu tekniklerin son ürünün özelliklerini çoğunlukla olumsuz etkilemesi, fiber takviyeli termoplastik kompozitlerin üretim süreçlerini büyük oranda sınırlamaktadır (Strong, 2008).

Parçanın boyutsal toleranslarını, lineerliğini ve düz olmasını doğrudan etkilemesi nedeniyle oldukça önemli bir faktör olan çekilme, kompozitlerin hacminde veya lineer boyutunda meydana gelen azalma olarak tanımlanmaktadır. Kürleme işlemi sırasında matris malzemesi polimeri oluşturan moleküllerin yeniden dizilerek, daha sıkı bir yapı oluşturması (kürleme çekilmesi) veya soğuma aşamasında parça

yapısındaki sıcaklık dağılımı farkları (termal çekilme) gibi etkilerin sonucu meydana gelen çekilme, parçanın arzu edilen yüzey kalitesi, şekil ve boyuta sahip olabilmesi açısından kontrol altında tutulmalıdır. Bu kontrolün sağlanabilmesi için üretimi gerçekleştirilen kompozit malzemenin ve üretimde kullanılan kalıp malzemesinin proses koşulları altındaki çekilme payları, parça tasarımı sırasında belirlenmelidir. Ayrıca çekilmenin fazla olduğu reçine türlerinde, çekilmeyi azaltacak ölçüde farklı dolgu malzemeleri (low profile agents) kullanılmaktadır (Mallick, 2008; Mazumdar, 2002).

Kompozit parçanın mekaniksel performansını doğrudan etkileyen bir diğer faktör olan boşluk içeriği, üretim sırasında dikkat edilmesi gereken önemli bir parametredir (Mallick, 2008). Boşluk oluşumu, kütle, ısı, momentum transferlerinin kimyasal reaksiyonlar ile birlikte eş zamanlı olarak gerçekleştiği kompleks üretim prosesleri sırasında farklı mekanizmalar üzerinden gerçekleşmektedir. Karıştırma operasyonu esnasında reçine içinde kalan hava kabarcıkları, kütleme ve kalıp ayırıcı gibi reçine içerisine katılan partiküllerin oluşturduğu hava kabarcıkları, fiberlerin süreksizlikleri veya kırık fiberlerin oluşturduğu hava kabarcıkları, serme sırasında meydana gelen kırıksıklık ve potların oluşturduğu hava kabarcıkları, laminasyon sırasında katların üst üste dizilmesi sırasında oluşan hava kabarcıkları, mekaniksel etkiler sonucu meydana gelen boşluk türleridir. Mekaniksel etkilerin yanı sıra kütleme işlemi sırasında reçine içerisinde ve/veya reçine/fiber ara yüzeyinde homojen ve heterojen çekirdeklenme mekanizmaları neticesinde de boşluk oluşumu gerçekleşmektedir (Kardos ve diğ., 1983). Boşluk oluşuktan sonra şekli ve boyutu, boşluk içindeki buhar kütlelerinin ve buna bağlı olarak basıncı ile reçinenin sıcaklık dağılımına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Üretim sırasında meydana gelen tüm bu boşlukların elemine edilmesi amacıyla, matris malzemesi üretime geçmeden reçinenin gaz giderme işlemi uygulanması (degassing), kompozit parçanın üretiminin vakum atmosferi altında gerçekleştirilmesi ve kalıp tasarımının havanın ve uçucuların kolayca uzaklaşacak şekilde gerçekleştirilmesi gibi düzeltici ve önleyici yöntemler uygulanmaktadır (Mazumdar, 2002; Mallick, 2008).

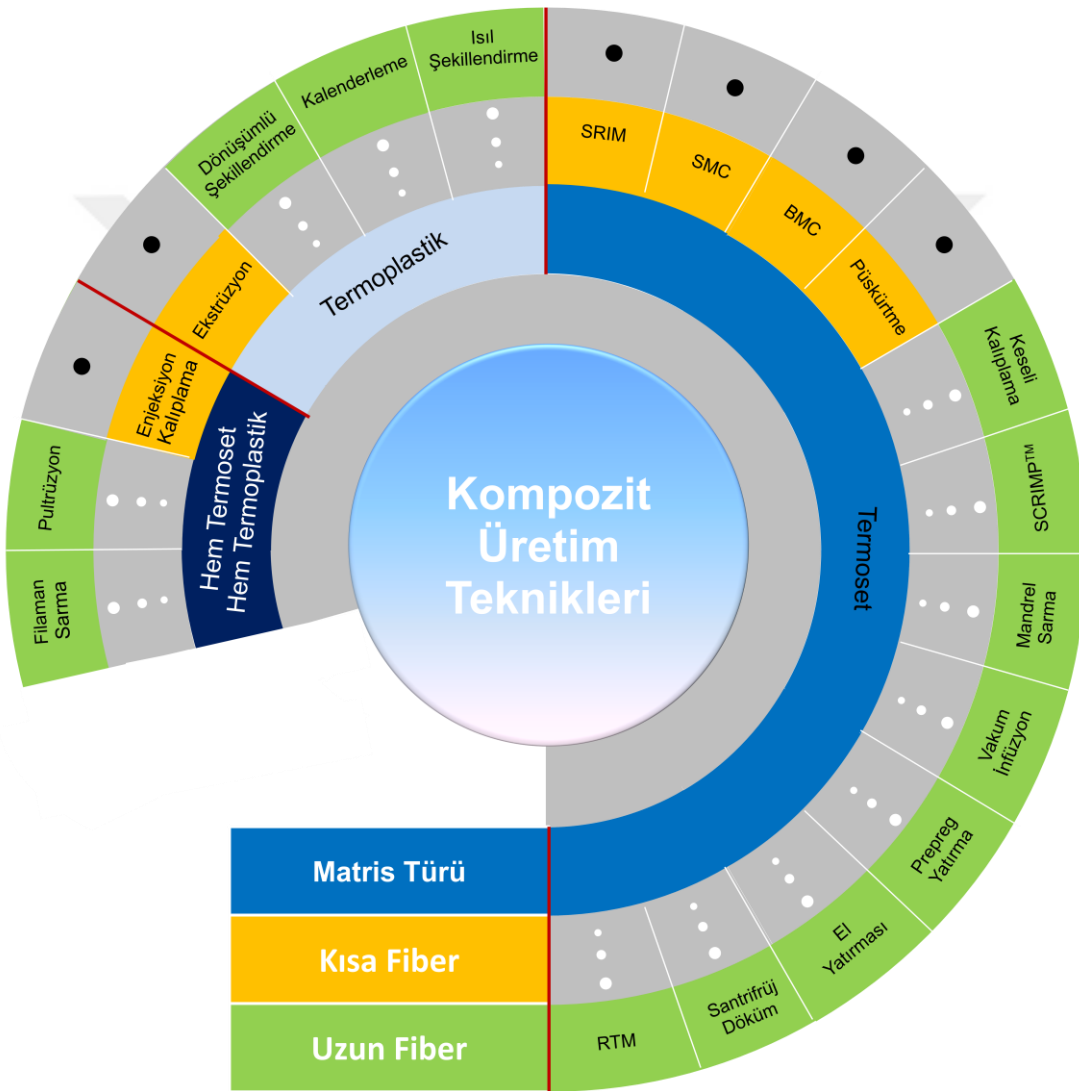
Kalıntı gerilme, üretim prosesi sırasında matris malzemesi polimerik reçinenin yapısındaki fiziksel veya kimyasal değişimler ile malzemenin proses sıcaklığından oda sıcaklığına soğutulması esnasında fiber ve matris malzemelerinin termal genleşme katsayıları arasındaki farklardan kaynaklı kompozit yapısında mikro ve

makro mekanik ölçekte meydana gelen bir gerilme türüdür. Kalıntı gerilmesinin kompozit parça yapısında yoğun bir şekilde gerçekleşmesi çarpılma, çatlak oluşumu, fiber dalgalanması, fiber burkulması (buckling) ve delaminasyon gibi etkilere neden olarak, kompozit malzeme performansını olumsuz yönde etkilemektedir. Soğutma hızı, kalıntı stres oluşumunu etkileyen en önemli proses parametresidir. Amorf polimerlerde, camsı geçiş bölgesinin yüksek soğutma hızıyla geçilmesi, yüksek kalıntı gerilimi oluşumuna yol açarken, yarı kristalin polimerlerde yüksek soğutma hızı yapıdaki kalıntı gerilme miktarını azaltıcı yönde bir etki yapmaktadır. Proses sıcaklığının yanı sıra ortam basıncı da yapıdaki kalıntı gerilme miktarını doğrudan etkilemektedir. Kompozit yapısındaki kalıntı gerilmenin önlenmesine yönelik Boşluk Delme, Kesme, Tabaka Kaldırma, İlk Kat Kopması, Fotoelastisite, Raman Spektroskopisi, Elektrik İletkenliği, Gerilimölçer gibi farklı tahribatlı ve tahribatsız teknikler ile farklı matematiksel modeller geliştirilmiştir (Safarabadi ve diğ, 2014).

2.2.4.2 Üretim teknikleri

Kompozit üretimi felsefe olarak aşçılık ile büyük bir paralellik göstermektedir. Aşçıların büyük bir kısmı az bir çaba ile doyurucu bir yemek ortaya çıkarabilirken, eşsiz aromalara sahip mükemmel bir yemek büyük bir beceri ve bilgi birikimi gerektirmektedir. Fiber takviyeli polimerik kompozitlerin üretiminde de en iyi kompozit parçalar mühendislik hassasiyet ile ustalığın bir araya getirilmesi neticesinde üretilabilmektedir (Gutierrez ve Bono, 2013). Üretim süreci, kompozitin parçadan beklenen fonksiyonel, performans, maliyet vb. gibi gereksinimlere uygun şekilde tasarım aşamasının gerçekleştirilmesiyle başlamaktadır. Parça ile ilgili en iyi tasarımın gerçekleştirilmesi, farklı kompozit üretim tekniklerinin avantajları ve sınırlarının iyi bir şekilde bilinmesi ile mümkündür. Proses hızı, parça büyüklüğü, parça şekli ve maliyet gibi kriterler göz önüne alındığında her üretim yönteminin kendine ait avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır (Mazumdar, 2002). Fiber takviyeli kompozit üretim sistemlerinin taksonomisinde katı kurallar olmamakla birlikte, üretim tekniklerinin sınıflandırılması genel olarak hammadde ve üretim prosesine bağlı olarak gerçekleştirilmektedir. Üretim prosesine bağlı olarak yapılan sınıflandırmada fiber takviyeli polimerik kompozitlere ait üretim teknikleri; kalıplı sistemler (tek veya çift yüzölçümlü kalıpların kullanıldığı sistemler), sürekli veya yarı sürekli otomasyonlu sistemler (örn:filaman sarma, pultrüzyon) ve tabakalı sistemler (üst üste istiflenmiş kuru, ön emprenyelenmiş (prepreg), ıslak katlar) olmak üzere

üç ayrılmaktadır. Hammadde türüne bağlı olarak gerçekleştirilen sınıflandırmada takviye malzemesi fiberlerin boylarına bağlı olarak uzun (sürekli) ve kısa (süreksiz) fiberlere yönelik üretim teknikleri ile matris malzemesinin türüne bağlı olarak yapılan termoset ve termoplastik esaslı fiber kompozitlerin üretimine yönelik teknikler olmak üzere sınıflandırma gerçekleştirilmektedir. Şekil 2.5’de fiber takviyeli polimerik kompozitler için hammadde türüne göre yapılan sınıflandırma görülmektedir (Gutierrez ve Bono, 2013).



Şekil 2.5 : Fiber takviyeli polimerik kompozitlerin üretiminde kullanılan farklı imalat tekniklerinin hammadde türüne bağlı olarak sınıflandırılması (Gutierrez ve Bono, 2013).

Kompozit üretim teknikleri arasında en eski ve en yaygın açık kalıp tekniklerden biri olan el yatırması tekniği, açık bir kalıp içerisine yatırılan mat veya örgü kumaşlara fırça veya merdane yardımıyla reçine tatbik edilmesi esasına dayanmaktadır. Basit ve

düşük maliyete sahip bir teknik olarak bilinen el yatırma tekniğinde, büyük bir hacime sahip az sayıdaki özel yapım parçaların üretimi için ideal bir tekniktir. El yatırması tekniği ile hazırlanan parçaların malzeme özelliklerinin, parçayı hazırlayan kişinin tecrübesine bağlı olması nedeniyle parça kalitesi ve üretim süresinde meydana gelen tutarsızlıklar, bu tekniğin seri üretim için uygun olmamasına yol açmaktadır. El yatırması gibi açık kalıp tekniği olup, el yatırmasına kıyasla daha hızlı ve maliyet etkin bir yöntem olan püskürtme tekniği, sürekli fiberlerden özel bir bıçak yardımıyla istenilen boyda kesilen süreksiz fiberlerin, reçine ile karıştırılarak açık kalıp içerisine püskürtülmesi olarak tanımlanmaktadır. Püskürtme tekniği ile üretilen parçaların rastgele dağılmış süreksiz fiberlerden oluşması, bu tekniğin mekaniksel özelliklerin ön planda olduğu parçalarda kullanılmasına engel olmaktadır (Strong, 2008; Kaynak ve Akgül, 2001).

Gelişen teknoloji ile birlikte artan net şekilli parça talebi, farklı infüzyon tekniklerin ortaya çıkmasına yol açmıştır. Sıvı kalıplama prosesleri olarak da bilinen bu tekniklerde kapalı bir kalıp içerisine yatırılan ön şekillendirilmiş fiber esaslı takviye malzemelerine (preform) basınç veya vakum yardımıyla termoset reçine enjekte edilerek, fiberlerin ıslatılması sağlanır. Reçine emdirilmiş ön şekilli fiberler, kalıp içerisinde ısıtılarak, kütleme işlemine tabi tutulur. Kütleme işleminin tamamlanmasının ardından rijit bir hale gelmiş parçanın, kalıptan çıkartılmasıyla birlikte üretim prosesi tamamlanır. Reçine Transfer Kalıplama (RTM), Vakum İnfüzyon Prosesi (VARTM veya VRTM), Reaksiyon İnfüzyon Kalıplama (RIM), Yapısal Reaksiyon İnfüzyon Kalıplama (SRIM) ve Seeman Kompozit Reçine İnfüzyon Kalıplama Prosesi (SCRIMPTM) gibi teknikler fiber takviyeli polimerik kompozitlerin üretiminde sıklıkla kullanılan başlıca infüzyon teknikleridir (Strong, 2008). Üretimde sürekli fiberlerin kullanılabilmesi, üretim hızının görece yüksek olması, yüzey kalitesi oldukça iyi ve net şekle yakın parçaların elde edilebilmesi, karmaşık şekilli (örn: kemerli, kanallı) parçaların üretime imkan sağlaması ve el yatırması ile püskürtme tekniklerine kıyasla üretim prosesinin kontrol edilebilirliği, infüzyon tekniklerinin en önemli avantajları olarak sıralanabilir (Mazumdar, 2002).

Fiber takviyeli polimerik kompozitlerin üretiminde kullanılan bir diğer teknik olan filaman sarmada, reçine ile emprenye ettirilmiş fiberlerin istenilen açılarda döner bir mandrelin etrafına sarılması neticesinde parça üretimi gerçekleştirilmektedir. Filaman sarma makinelerinin kullanıldığı üretimde, filaman kalınlığı (fiber bant

kalınlığı) farklı bobinlerden aynı yönlenmeye sahip olacak şekilde bir araya getirilen ipliklerinin sayısı ile ayarlanmaktadır. Uygun viskoziteye sahip termoset esaslı reçine içerisinde geçirilen iplikler, kontrollü bir gerilim altında çevresel, boylamasına veya sarmal paternler oluşturacak şekilde çelik veya alüminyum esaslı mandrel etrafında sarılmaktadır. Arzu edilen kalınlığa ulaşılmasının ardından makineden çıkartılan parça, oda sıcaklığında veya yüksek sıcaklıkta kürleme işlemine (termoset esaslı.) tabi tutularak, parçanın rijit bir hale gelmesi sağlanır. Kürleme işleminin ardından, açık uçlu parçalarda mandrel tekrar kullanılmak üzere parçanın içerisinde çıkartılırken, kapalı uçlu parçalarda mandrel parça içerisinde bırakılmaktadır. Filaman sarma tekniği, tüp şeklinde yapılar, basınçlı kaplar, borular ve nozüller gibi boşluklu parçaların üretiminde kullanılabilecek en maliyet etkin üretim tekniğidir (Strong, 2008; Mazumdar 2001).

Pultrüzyon sabit kesit alanına sahip kompozit parçaların yüksek hacimli ve sürekli bir şekilde üretimi için tercih edilen en etkin kompozit üretim tekniğidir. Pultrüzyon tekniğinde üretim, çalgık adı verilen gerilim kontrollü özel bir sehpa üzerine yerleştirilen bobinlerinden sayısı ve konumlarının, kompozit parçanın şekli ve büyüklüğüne bağlı olarak ayarlanması ile başlamaktadır. Çalgıktan çıkan sürekli elyaf demetleri, özel bir çekici mekanizma yardımıyla önce emprenyeleme ünitesine (banyo veya püskürtme sistemi), oradan da kürleme için uygun sıcaklığa getirilmiş kalıba doğru yönlendirilir. Kalıptan sabit bir hızla geçen emprenyelenmiş fiberlerin kalıp içerisinde kurlanmasının ardından, kesme ünitesinde boyutlandırılması ile birlikte kompozit parça üretimi tamamlanır. Pultrüzyon prosesinin sürekli ve otomasyona uyumlu bir üretim tekniği olması, yüksek hacimli parça üretimine olanak sağlamasına yol açsa da, üretilen parçaların sadece tek bir eksenel yüke mukavemet göstermesi, bu tekniğin kullanımını büyük oranda kısıtlamaktadır (Mazumdar, 2002).

Tabakalı fiber takviyeli polimerik kompozitlerin üretiminde sıklıkla kullanılan basınçlı kalıplama teknikleri, temelde kurlanmamış reçine ve fiberlerin, arzu edilen parça şekline sahip kapalı kalıp içine yerleştirilerek, basınç ve sıcaklık altında kürleme işlemine tabi tutulması esasına dayanmaktadır. Yüksek tonajlı, ısıtmalı preslerin kullanıldığı üretimlerde, kalıplama işlemi, üretimde kullanılan takviye malzemelerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Toplu Kalıplama Bileşimi (BMC) / Levha Kalıplama Bileşimi (SMC) kalıplama, preform kalıplama ve prepreg kalıplama teknikleri fiber takviyeli polimerik kompozitlerin üretiminde kullanılan

farklı basınçlı kalıplama teknikleridir (Strong, 2008; Baker ve diğ, 2004). Basınçlı kalıplama denildiği zaman ilk akla gelen üretim teknikleri olan BMC ve SMC kalıplama, üstün yüzey kalitesine (A-Sınıfı) sahip karmaşık şekilli parçaların üretiminde sıklıkla tercih edilmektedir. BMC ve SMC arasındaki temel fark, fiber esaslı takviyenin kalıplama bileşimine karıştırılma yöntemidir. BMC tekniğinde, fiber, reçine, sertleştirici, hızlandırıcı ve katkı malzemeleri birbiri ile doğrudan karıştırılıp, homojen bir pasta haline getirilirken, SMC tekniğinde kalıplama bileşimi, reçine, sertleştirici, hızlandırıcı ve katkı malzemelerinden oluşan pastanın üzerine kırık fiberlerin serilmesi neticesinde hazırlanmaktadır. BMC tekniğinde hazırlanan karışım doğrudan ısıtılmalı presin kalıp boşluğuna yığılırken, SMC tekniğinde hazırlanan filmler tabakalı bir yapı oluşturacak şekilde üst üste dizildikten sonra ısıtma plakaları arasına yerleştirilmektedir (Mazumdar 2002, Strong 2008). Presin plakaların kapatılmasının ardından, artan sıcaklıkla birlikte karışımlar kalıp içerisindeki boşluklara yayılarak, parça son şeklini almaktadır. Parçanın kalıp içerisinde uygun kütleme şartlarında tutulmasının ardından kontrollü bir şekilde soğutulması ile birlikte kompozit üretim işlemi tamamlanır. SMC ve BMC teknikleri ile fiber oranı kontrol edilebilen, üstün iç ve dış yüzey kalitesine sahip net şekilli parçalar, kısa sürelerde, yüksek miktarlarda ve net şekilde üretilebilmektedir (Park ve Lee, 2012). BMC/SMC teknikleri ile yüksek mekaniksel performans için ihtiyaç duyulan yüksek fiber içeriğine ulaşamaması, preform kalıplama ve prepreg kalıplama tekniklerinin kullanılmasına yol açmıştır. Preform kalıplamada, kırık fiberler yerine, parça boyunca yönlendirilmiş sürekli takviye malzemeleri (örn: mat veya örgü kumaş) kullanılmaktadır. Reçine ile ıslatılan bu takviye malzemeleri uygun sıcaklık ve basınç koşulları altında kalıplama işlemine tabi tutularak, kompozit parça üretimi gerçekleştirilmektedir. Preform kalıplama yönteminde dikkat edilmesi gereken en önemli husus, parçanın kütleme aşaması sırasında reçine kaynaklı solvent buharının ortamdaki uzaklaştırılmasıdır. Bu amaç doğrultusunda üretim sırasında pres plakaların açılması veya kalıp tasarımının bu buharın uzaklaştırılmasına yönelik gerçekleştirilmesi gibi çeşitli önlemler alınmaktadır (Strong, 2008). Prepreg kalıplama tekniğinde, kalıplama işleminde prepreg esaslı takviye malzemeleri kullanılmaktadır. Prepregler, farklı türde polimerik reçinelerin kontrollü oranlarda ve homojen bir şekilde fiber esaslı takviye malzemelerine emdirilerek, ön kütleme işlemine tabi tutulması sonucu üretilen ileri teknoloji malzemeleridir. Üretimleri sırasında fiber/reçine içerikleri, boşluk miktarı ve yönlendirmeleri gibi malzeme

özelliklerinin kontrol edilebilir olması, bu malzeme türünün başta havacılık ve uzay olmak üzere ileri kompozit uygulamalarında kullanılmasına yol açmaktadır. Prepreg kalıplama işlemi, prepreglerin kalıp şekline göre boyutlandırılması ile başlamaktadır. Boyutlandırılan prepreg katları kalıp içerisine yerleştirilmesini takiben kalıplama aşamasına geçilerek, parça uygun şartlarda kürleme işlemine tabi tutulur. Prepreg, kalıplama yöntemi ile mukavemeti ile pekliği oldukça yüksek (fiber hacim içeriği %60'dan fazla), basit ve kompleks şekilli her türlü kompozit parçanın imalatı gerçekleştirilebilmektedir (Strong 2008; Mazumdar, 2002).

Fiber takviyeli termoplastik kompozitlerde, termoplastik malzemenin düşük ve orta sıcaklarda yüksek viskoziteye sahip olması, kompozit üretimi sırasında termoplastik reçinenin fiber takviyelere emprenye edilmesini zorlaştırmaktadır. Bu nedenle, fiber takviyeli termoplastik kompozitler, standart kompozit üretim teknikleri için uygun ara formlar haline getirilerek kullanılmaktadır. Kısmi emprenyeleme temelli olan bu ara formlar; çözücü (solvent) veya ergimiş (melt) prepregler, film kaplı prepregler (film-stacked), iç içe geçirilmiş fiberler (takviye fiberler ve termoplastik fiberlerden oluşan iplik veya kumaşlar) ve toz kaplı ipliklerdir. Bu ara formların kompozit ürüne dönüştürülmesi için, filaman sarma, pultrüzyon, enjeksiyon kalıplama ve basınçlı kalıplama gibi fiber takviyeli termoset kompozitlerin üretiminde kullanılan tekniklerin yanı sıra ekstrüzyon, termoform kalıplama, hidroform kalıplama, artırlı (incremental) kalıplama, geçiş kalıplama ve kalenderleme gibi termoplastik polimerlere has üretim teknikleri kullanılmaktadır (Baker ve diğ, 2004; Strong, 2008; Mallick, 2008).

3. TERMAL KORUMA SİSTEMLERİ

Termal Koruma Sistemleri, uzay araçlarının gezegen atmosferindeki ses üstü uçuşları sırasında, dış yüzeylerinde meydana gelen sürtünme kaynaklı oluşan yüksek ısı akılarına karşı aracın metalik iskeletini koruyan sistemler olarak tanımlanmaktadır (Laub ve Venkatapathy, 2004). Görevini tamamlayan bir uzay aracı, atmosfere tekrar girmesiyle birlikte saatte yaklaşık 28.000 km'lik bir hıza ulaşmaktadır. Bu yüksek hızın güvenli bir iniş için uygun seviyeye düşürülmesi için meydana gelen hava sürtünmesi sonucu aracın dış yüzey sıcaklığı çeliğin ergime sıcaklığının üstü olan 1650°C'ye kadar ulaşmaktadır. Uzay araçlarının üretim aşamasında oldukça gelişmiş üretim teknikleri ve ileri teknoloji malzemeleri kullanılsa da, aracın iskeletinin imalatında ağırlıklı malzeme olarak alüminyum kullanılmaktadır. Alüminyumun 200°C'nin üzerinde yumuşamaya başlaması, termal koruma sisteminin araç iskeletinin bu 200°C'yi aşmayacak şekilde koruma yapmasını zorunlu kılmaktadır. Termal koruma sistemlerinin atmosfere tekrar girişte uzay aracının yüksek ısı akılarına karşı korumak dışında bir diğer önemli görevi ise araç iskeletinin ve önemli sistemlerin görev sırasında maruz kaldıkları aşırı soğuğa karşı korumaktır. Uzay aracının yörüngedeki yolculuğu esnasında araç yüzeyinde -100 ile +100 derece arasında değişen bir sıcaklık değişimi meydana gelmektedir. Uzay aracının uçuşunu güvenli bir şekilde tamamlayabilmesi açısından termal koruma sistemini oluşturan malzemelerin doksan dakika bir gerçekleşen bu sıcaklık değişimine karşı da direnç göstermesi gerekmektedir. Yüksek ısı akıları ile ısı yükleri ve termal şoklar altında çalışan bu malzemelerin işgücü ve zaman yoğun özel üretim prosesleri kullanılarak gerçekleştirilmesi, termal koruma sistemlerinin maliyetlerinin oldukça yüksek olmasına neden olmaktadır. Bu sebeple günümüzde ihtiyaç duyulan özelliklerden feragat etmeden, düşük üretim maliyetine sahip ve uzay aracına fazla yük getirmeyen (hafif) termal koruma sistemi malzemelerinin geliştirilmesine yönelik çalışmalar tüm hızıyla sürdürülmektedir (Orbiter thermal protection system, 1997).

3.1 Termal Koruma Sistemlerinin Tarihçesi

Termal koruma sistemi kavramı ilk olarak ikinci dünya savaşı sırasında gerçekleşen iki büyük teknolojik gelişme (Alman V-2 roketini ve Amerikan atom bombası) neticesinde ortaya çıkmıştır. Amerika Birleşik Devletleri ve Sovyetler Birliği arasındaki soğuk savaş sırasında nükleer başlıklı balistik füzelerin her iki ülke açısından da stratejik önem arz etmesi, nükleer başlıkların korunmasına yönelik geliştirilen termal koruma sistemlerinin anahtar bir teknoloji haline dönüşmesine yol açmıştır. Amerikan başkanı Kennedy'nin 1961 yılında kongrede ay yüzeyine insanlı bir uzay aracının inmesine yönelik yaptığı tarihi konuşmanın ardından Amerika Birleşik Devletleri Apollo programını başlatmıştır. Bu sayede ablatif termal koruma sistemleri üzerine oldukça büyük bütçeler ayrılmış, ark jet testi, şok tüpü testi ve değişik menzillerdeki balistik testler gibi termal koruma sistemlerinin yeryüzünde test etmeye imkân sağlayan analiz yöntemlerinin ve atmosfere giriş ve çıkış aşamalarında gerçekleşen ısı dağılımları hakkında öngörü sağlayan analitik modellerin geliştirilmesi sağlanmıştır. 1970'li yılların sonlarına doğru nükleer füze programları sayısının önemli ölçüde azaltılması ve ayrıca Apollo programına son verilmesi termal koruma sistemleri üzerine yapılan araştırma ve geliştirme faaliyetlerine sekte vursa da, Amerikan Ulusal Havacılık ve Uzay Dairesi (NASA) tarafından başlatılan Uzay Aracı Programı dâhilinde tekrar kullanılabilir termal koruma sistemleri üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir. 1990'lı yılların ortalarında NASA, "Fenolik Emdirilmiş Karbon Ablatif Isı Kalkanı" (PICA) ve "Silikon Emdirilmiş Seramik Ablatif Isı Kalkanı" (SIRCA) ismini verdiği iki yeni hafif termal koruma sistemini geliştirmiş ve Stardust, Mars Pathfinder ve Mars Exploration Rover programlarında bu sistemleri kullanmıştır. Takviyeli karbon-karbon kompozitlerin geliştirilmesi ile birlikte, uzay araçlarının kanat ön kenarlarında düşük yoğunluk ve rijit yapıya sahip karbon esaslı izolator tuğlalar kullanılmaya başlanmıştır. 2006 yılından itibaren, NASA'nın uzay mekiklerinin yerine, Orion Ekip Araştırma Aracı (CEV) adı altında ay yolculuğu yapabilecek seviyede yeni bir uzay aracının geliştirilmesine yönelik çalışmalara hız vermiştir (Venkatapathy ve diğ., 2010). Bu çalışmalarda ablatif termal koruma sistemleri tekrar ön plana çıkmış ve metalik esaslı termal koruma kaplamaları ile modifiye edilen kompozit termal koruma sistemi 2015 itibari ile ilk uzay yolculuğunu gerçekleştirmiştir (Engineers refine thermal protection system for Orion's next mission, 2015). 2030 yılında gerçekleştirilmesi

hedeflenen Mars yolculuğunda termal koruma sistemi olarak, yüksek sıcaklık kapasitesi ve düşük termal iletkenliğe sahip 3-boyutlu (3D) kuvars dokumalar ile fenolik, siyanat ester ve poliimid reçinelerden RTM tekniği ile hazırlanmış ablatif kompozitlerin kullanımı planlanmaktadır (First 3D woven composite for NASA thermal protection systems, 2016).

3.2 Termal Koruma Mekanizmaları

Uzay aracının gezegen atmosferindeki hareketi esnasında kinetik enerjinin büyük kısmı, atmosfer tarafından uzay aracına doğru yönlendirilen ısı enerjisine dönüşmektedir. Uzay aracının aerodinamik şekline ve yüzey özelliklerine bağlı olarak araç yüzeyine konveksiyon ve radyasyon yoluyla aktarılan bu ısı enerjisinin, termal koruma sistemleri tarafından bloklanması, absorblanması veya yansıtılması neticesinde uzay aracının iskeleti, sensörleri ve taşıdığı yük korunmaktadır. Termal koruma sistemleri ısıнын ortamdan uzaklaştırılması, ışınlı (radiative) ve soğurucu (absorptive) temelli farklı ısı aktarım mekanizmaları ile gerçekleştirilmektedir.

3.2.1 Işınım

Işınım (radiative) termal koruma mekanizmaları, sınırlı çalışma koşulları altında basit ve güvenilir bir termal koruma sağlayan sistemlerdir. Işınım soğutma sırasında ısı akısının büyük kısmı termal koruma sisteminin yüzeyinde bulunan, yüksek yayma özelliğine sahip kaplama tarafından uzay boşluğuna doğru geri yansıtılmaktadır. Bu geri yansıtma sırasında termal koruma sisteminin absorbladığı ısı miktarı, ısı akısının şiddetine bağlı olarak %2 ile % 5 arasında değişmektedir. Pasif termal korumaya sahip olan ışınlı termal koruma sistemlerinin, ısı akısını yansıtma sırasında sistemin yapısında kayda değer bir kütle değişimi meydana gelmemektedir.

3.2.2 Isı alıcı

Isı alıcı (heat sink) koruma mekanizması, soğurucu termal koruma mekanizma türlerinin en basit örneklerinden biri olarak nitelendirilmektedir. Isı alıcı sistemlerde, yüksek termal iletkenliğe sahip koruma malzemesi, yüzeye etki eden aerodinamik ısıyı ergitemeden, buharlaşmadan ve yapısında herhangi bir kimyasal reaksiyon gerçekleşmeden soğurup, hızlı ve eşit şekilde dağıtarak, ortamdan uzaklaştırmaktadır.

3.2.3 Buharlaşma ve Film Soğutmalı

Buharlaşma ve film soğutmalı koruma mekanizmasında, ısı akısı ile yüzey arasındaki sınır tabakasına gaz veya sıvı enjekte edilerek, uzay aracının duvarının adiyabatik yüzey sıcaklığı düşürülmektedir. Soğutucu maddenin türüne bağlı olarak aktif veya pasif olan koruma mekanizmasının soğutma performansı (sınır tabakasının kalınlığı), enjeksiyon hızına bağlı olarak ayarlanabilmektedir. Buharlaşma ve film soğutmalı koruma mekanizması sırasında gerçekleşen püskürtme işlemi, boşluklu bir duvar yapısı veya duvar üzerindeki oluklar yardımı ile gerçekleştirilmektedir. Soğutucu medya olarak gazların kullanıldığı sistemlerde, düşük molekül ağırlığına sahip gazlar, kütle transfer hızına bağlı olarak yüksek koruma performansı göstermektedir. Soğutucu medya olarak sıvıların kullanıldığı sistemlerde ise buharlaşma ısı yüksek olan sıvılar, yüksek enerji kaybına neden oldukları için tercih edilmektedir. Buharlaşma ve film soğutmalı koruma mekanizma sırasında karşılaşılan en temel sorun, yüzeydeki basınç farklarından kaynaklı soğutucu medyanın yüzey üzerinde homojen bir şekilde dağılamamasıdır.

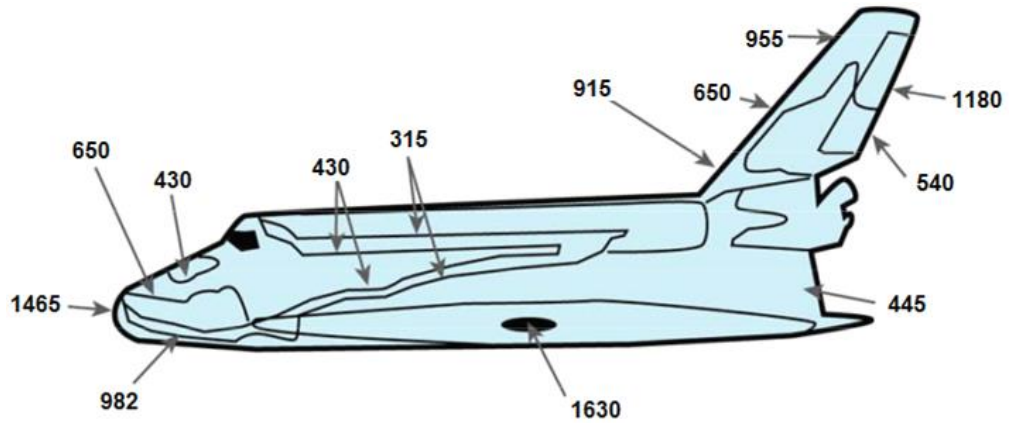
3.2.4 Ablasyon

Ablasyon, yüzeyin absorbe ettiği ısı miktarının minimuma indirilmesinde kullanılan en etkin termal koruma mekanizmasıdır. Ablatif soğutma, yüzeye etki eden ısı akısının, erime, süblimasyon ve termal bozulma gibi etkilerle yüzey malzemesinin durumunu değiştirmesi sırasında ortaya çıkan yüzey kütlelerinin, yüksek akış hızı ile birlikte taşınması esasına dayanmaktadır. Böylece ısı yüzeyden araç içerisine doğru yayılmak yerine, yüzeydeki faz değişimi için kullanılarak, ortamdan uzaklaştırılmış olur. Ablatif koruma mekanizmalarında, ablatif malzemelerdeki faz dönüşümü, süblime/oksitleyici, erime/buharlaşıcı ve karbonizasyon (charring) şeklinde meydana gelmektedir (Guthrie ve diğ, 2000; Sherman, 1968).

3.3 Termal Koruma Sistemlerinin Tasarımı

Amerika'nın Astrofizikçiler Dekanı olarak da bilinen Caltechli uzay profesörü Theodore Von Karman 1956 yılında yayınladığı bir yazısında “Atmosfere dönüş (re-entry) bir insanın hayal edebileceği en zor problemlerdin biridir. Kesin olarak biliyorum ki bu problem modern aerofizik alından çalışan en iyi beyinlere meydan okumaktadır” demiştir. Uzay aracının hareketi esnasında termal koruma sisteminin

maruz kaldığı kalkış akustiği ve aerodinamik kaynaklı yükler ile bu yüklerle ilişkin yapısal bozulmaların yanı sıra yörünge sıcaklık değişimleri, çevresel şartlar (örn: yağmur, sis, rüzgar) ve yakıt tankının ayrılması sırasında meydana gelen piroteknik şoklar gibi etmenler ayrı ayrı düşünüldüğünde Von Karman'ın ne kadar haklı olduğu açıkça görülmektedir. Termal koruma sistemleri, uzay aracının hareketi boyunca farklı çevresel etkilere maruz kalmaktadır. Bu etkilerin süreleri ve şartları araç türü ve araç yörüngesine bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Rodriguez ve diğ, 2011). Bir ısı kalkanının genel gereksinimleri; ısı, mekanik ve çarpma yüklerine karşı dayanıklılık, kimyasal bozunmaya karşı direnç, kolay üretim, düşük maliyet ve hafiflik olarak sıralanabilir. Isıl yükler, ısı kalkanı tasarımında dikkat edilmesi gereken en temel faktördür. Uzay aracının 20 ile 40 Mach'lık ses üstü hızlarda atmosfere girişi esnasında maruz kaldığı ısı yükleri ile jet yakıtının patlayarak yanması sırasında roket nozüllerinin maruz kaldığı ısı yüklerinin büyük farklılık göstermesi, termal koruma sisteminin uygulamaya göre özel olarak tasarlanmasını zorunlu kılmaktadır. Ayrıca uzun uzay yolculuğu gerçekleştiren araçlarda güneş ısınması veya ışımsal ısı kayıpları da ısı yükleri ile ilgili göz önünde bulundurulması gereken diğer önemli faktörlerdir. Şekil 3.1'de uzay aracının farklı bölgelerinin uzay yolculuğu esnasında maruz kaldıkları maksimum sıcaklık değerleri görülmektedir.



Şekil 3.1 : Uzay mekiğinin atmosfere girdikten sonra dış yüzeyinde oluşabilecek maksimum sıcaklıklar (°C) ve dağılımları (Glass, 2008).

Mekanik yükler, en az ısı yükleri kadar termal koruma sistemlerinin tasarımında göz önünde bulundurulması gereken bir diğer tasarım gereksinimidir. Çapraz aerodinamik basınç yükleri, düzlemsel eylemsizlik yükleri, akustik ve dinamik yükler, termal koruma sistemini doğrudan etkilemekte olan mekanik yükler olarak

sıralanabilir. Mekanik yüklerin etkileri, uzay aracının şekli ve termal koruma sisteminin pozisyonuna göre değişiklik göstermektedir. Termal koruma sisteminin tasarımı, bu mekanik yüklerin etkisi ile meydana gelebilecek akma, burkulma ve kırılma gibi hasar türlerine karşı koyacak şekilde gerçekleştirilmesi büyük önem arz etmektedir.

Termal koruma sistemlerinden beklenen bir diğer önemli özellik, darbe yüklerine karşı yüksek darbe direnci göstermeleridir. Termal koruma sistemlerinin uzay aracına ilk montajı ve bakımları sırasında gerçekleştirilecek operasyonel (örn: yerleştirme ve işçilik kaynaklı) ve yolculuğu sırasında maruz kaldığı çevresel (örn: dolu, yağmur, kuşları uzay çöpu ve küçük meteorlar vb. gibi) kaynaklı darbeler, termal koruma sisteminde katastrofik hasarların oluşumuna sebep olabilmektedir.

Kimyasal dayanım, termal koruma sistemlerinde mevcut olması gereken bir diğer önemli özelliktir. Uzay aracının atmosfere girişı sırasında, termal koruma sistemi oksidasyon gibi kimyasal etkilerle karşı karşıya kalmaktadır. Ayrıca yine montaj ve hareket esnasında termal koruma sisteminin maruz kalacağı nem ve su gibi etkilere karşı direnç göstermesi, uzay aracının güvenli yolculuğu açısından oldukça önemlidir.

Uzay araçlarının sahip olduğu yüzölçümünün büyük kısmı termal koruma sistemleri tarafından kaplanmaktadır. Bu durum kalkış yükünün büyük kısmının termal koruma sistemleri tarafından oluşturulmasına yol açmaktadır. NASA'nın 1990 ve 2000 yılları arasında gerçekleştirdiğı farklı uzay görevleri sırasında, uzay göndermiş olduğu yaklaşık yarım kiloluk ağırlığın maliyeti 4000 ile 20.000 Amerikan Doları arasında değişmektedir. Bu büyük maliyetle birlikte, termal koruma sisteminin ağırlığındaki her bir artışın gerek uzaya gönderilecek yararlı yük miktarını düşürmesi ve yine ihtiyaç duyulan yakıt miktarını arttırarak toplam ağırlıkta artışa neden olması da hafifliğin önemini ortaya koymaktadır. Bu sebeple termal koruma sisteminin tasarımı, minimum kütle ile maksimum performans bakış açısı ile gerçekleştirilmelidir.

Kurulum ve çalışma maliyetinin mümkün oldukça düşük seviyede tutulması termal koruma sistemlerinin tasarımında ihtiyaç duyulan bir diğer önemli gereksinimdir. Bu amaç doğrultusunda termal koruma sistem tasarımının sağlam ve kullanışlı olacak şekilde yapılması, üretim, montaj, bakım ve kullanım süresi gibi maliyetlerin

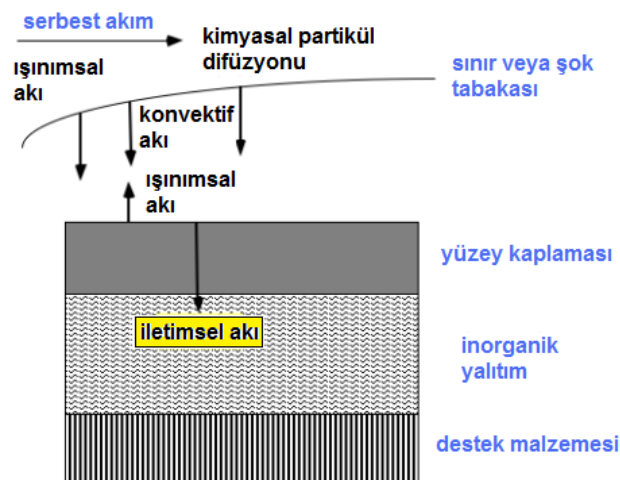
mümkün olabilecek en düşük seviyelerde tutulması açısından büyük önem arz etmektedir (Bapanapalli, 2007).

3.4 Termal Koruma Sistemlerinin Sınıflandırılması

Termal koruma sisteminin tasarım gereksinimlerinden yola çıkılarak, uzay araçlarının ses üstü hızlarda hareketleri sırasında maruz kaldıkları zorlu termal koşulların üstesinden gelebilecek özelliklere sahip farklı koruma sistemlerinin geliştirilmesine yönelik çok sayıda çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu çok sayıda çalışma neticesinde ortaya çıkan termal koruma sistemleri, yeniden kullanılabilir termal koruma sistemleri ve ablatif koruma sistemleri olmak üzere iki temel grup altında incelenmektedir.

3.4.1 Yeniden kullanılabilir termal koruma sistemleri

Yeniden kullanılabilir termal koruma sistemleri, uzay aracının atmosfere girmesiyle birlikte maruz kaldığı ısı etkilere karşı kütlesinde ve özelliklerinde herhangi bir değişim olmadan koruma gerçekleştiren sistemlerdir. Yeniden kullanılabilir termal koruma sistemlerinin temel koruma prensibi (Şekil 3.2), uzay aracının yüzeyine etki eden ışımsal ve konvektif ısı akılarının aracın dış yüzeyinde bulunan ışımsal salınım gücü çok yüksek yalıtkan izolasyon malzemesi tarafından termal ışıma ile geri yansıtması esasına dayanmaktadır. Böylece araç yüzeyini etkileyen ışımsal ve konvektif ısı akılarının çok az bir kısmı iletimsel olarak araç iskeletine doğru yayılmaktadır.



Şekil 3.2 : Yeniden kullanılabilir termal koruma sistemlerinde enerji dağılım mekanizmaları (Laub ve Venkatapathy, 2004).

Yeniden kullanılabilir termal koruma sistemlerde yüksek ısı yayma kapasitesi ve düşük yüzey katalizine sahip bir yüzey kaplamasının kullanılması, aracı etkileyen ısı akısının büyük oranda geri yansıtılması ve konvektif yayılmanın önüne geçilmesi açısından büyük bir avantaj sağlamaktadır. Ayrıca genellikle inorganik bir yapıya sahip olan birincil yalıtım malzemesinin de termal iletkenliğinin düşük olması da yalıtım için gerekli malzemenin kütlesini azaltarak, aracın hafifletilmesinde katkıda bulunmaktadır (Laub ve Venkatapathy, 2004). Minimum ömür döngüsü 100 kullanım olan yeniden kullanılabilir termal koruma sistemlerinde uzay aracının farklı bölgelerinde koruyucu tuğla olarak, takviyeli karbon-karbon kompozitler (RCC), yüksek sıcaklık yeniden kullanılabilir yüzey yalıtım malzemesi (HRSI), toklaştırılmış tek parça fiber yalıtım malzemesi (TUFI), düşük sıcaklık yeniden kullanılabilir yüzey yalıtım malzemesi (LRSI), gelişmiş esnek yeniden kullanılabilir yüzey yalıtım malzemesi (AFRSI), fiber esaslı yeniden kullanılabilir refrakter kompozit yalıtım malzemesi (FRCI), keçe esaslı yeniden kullanılabilir yüzey yalıtım malzemesi (FRSI), toklaştırılmış tek parça fiber takviyeli oksidasyon dirençli kompozitler (TUFROC) kullanılmaktadır (Embry-Riddle Aeronautical University, t.y.). Uzay aracının yüksek ısı akılarına maruz kalan burun ucu, kanat ve kuyruk hücum kenarları gibi bölümlerinin korunmasında kullanılan takviyeli karbon-karbon kompozitler, yüksek mukavemete sahip grafit fiberlerin karbon esaslı bağlayıcıyla takviye edilmesi neticesinde üretilmektedir. Oksijen direncinin arttırılması amacıyla silisyum karbür (SiC) esaslı bir kaplama ile kaplanan takviyeli karbon-karbon kompozitlerin 1600°C'lik bir kullanım sıcaklığı vardır (Bapanapalli, 2007). Uzay aracının büyük kısmını kaplayan seramik esaslı yeniden kullanılabilir yüzey yalıtım malzemeleri, kullanım sıcaklığına bağlı olarak yüksek (HRSI) ve düşük sıcaklık (LRSI) yeniden kullanılabilir termal koruma sistemleri olarak ikiye ayrılmaktadır. Çapı 0,5 ile 5 µm arasında değişen %99,8 saflığa sahip silika fiberlerin, amonyak, silisyum karbür ve su karışımı içerisinde ıslatılması ile başlayan seramik esaslı yeniden kullanılabilir yüzey yalıtım malzemelerinin üretim süreci, kurutma ve sıcak presleme işlemi ile tamamlanmaktadır. Yüksek sıcaklık yeniden kullanılabilir yüzey yalıtım malzemeleri, silika esaslı tuğlanın toz halindeki tetrasilisit ve borosilikat camı karışımı (siyah) ile kaplanmasıyla üretilirken, düşük sıcaklık yeniden kullanılabilir yüzey yalıtım malzemesi daha düşük kalınlıktaki silika esaslı tuğlanın silika ve alüminyum oksit karışımı (beyaz) ile kaplanmaktadır (Guthrie ve diğ, 2000). Yüksek sıcaklık yeniden kullanılabilir yüzey yalıtım malzemesi, düşük sıcaklıklar, ısınma ve

soğumadan kaynaklı tekrarlı termal şoklara karşı yüksek direnç (-157 ile 1260 °C arasında değişen çalışma sıcaklığı) göstermektedir. Düşük sıcaklık yeniden kullanılabilir yüzey yalıtım malzemesi ise güneşten absorbladığı ısı miktarından (güneş soğurma 0,32) çok daha fazlasını yayabilme (yüzey yayınlılığı 0,8) kapasitesine sahiptir. HRSI, uzay aracının göbek kısmının, LRSI'da üst gövdesinin korunmasında kullanılmaktadır (Guthrie ve diğ, 2000; Embry-Riddle Aeronautical University, t.y.). Toklaştırılmış tek parça fiber yalıtım malzemesi (TUFI), borosilikat camı, molibden disilisit ve silisyum tetraborür esaslı bir içyapıya sahip olmakla birlikte, dış kısmı darbeye karşı yüksek dayanım gösteren, boşluklu yapıya sahip, tantal esaslı kompozit bir kaplamayla kaplıdır. TUFI, uzay aracında aşınmanın yüksek olduğu bölgelerde kullanılmaktadır (Leiser, 2012, Hartunian, 1995; Embry-Riddle Aeronautical University, t.y.). Gelişmiş esnek yeniden kullanılabilir yüzey yalıtım malzemesi (AFRSI), iki kat silika kumaşın arasına yerleştirilen % 99,8 saflığa sahip yüksek silika dolgu elyafının yine silika iplikler yardımıyla ile dikilmesi neticesinde elde edilen yorgan benzeri bir yapıdır. Üstün yalıtım performansı (~650°C) ve yüzey alanı başına göstermiş olduğu düşük ağırlık nedeniyle LRSI tuğlalar yerine kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde, AFRSI'nın üretiminde silika kumaş ve elyafın yerine, alümina borosilikat esaslı kumaş ve alümina dolgu elyafı kullanılarak, yalıtım sıcaklığı yaklaşık 1100°C'ye kadar arttırılmıştır (Guthrie ve diğ, 2000; Hartunian, 1995). Fiber esaslı yeniden kullanılabilir refrakter kompozit yalıtım malzemesi (FRCI), 0,5 ile 5 µm çapında silika, 11 µm çapında alümina borosilikat ve yine 0,5 ile 5 µm çapında alümina fiberlerin karıştırılarak tuğla haline getirilmesi sonucu elde edilmektedir. HRSI tuğlalara kıyasla yaklaşık 40°C daha yüksek çalışma sıcaklığı ve %10 daha hafif olan FRCI'nın çekme mukavemeti de HRSI'nın üç katı kadardır (Leiser, 2012; Guthrie ve diğ, 2000). Keçe esaslı yeniden kullanılabilir yüzey yalıtım malzemesi (FRSI), aramid esaslı bir battaniye olup, 371°C'ye kadar bir dayanım göstermektedir. FRSI, metalik iskeletle yeniden kullanılabilir termal koruma tuğlaları arasında ara bir yalıtım katmanı görevi üstlenmektedir (Embry-Riddle Aeronautical University, t.y.). NASA'nın geliştirdiği üçüncü nesil yeniden kullanılabilir termal koruma sistemi olan toklaştırılmış tek parça fiber takviyeli oksidasyon dirençli kompozitler (TUFROC), yaklaşık 1700°C kullanım sıcaklığına, 0,4 g/cm³'lük yoğunluğa ve oldukça yüksek bir yüzey yayınlılığına (0,9) sahiptir. Üç katmadan oluşan TURFOC'da alt katman yaklaşık 1430°C'ye dayanıklı, bor oksit (B₂O₃), alümina borosilikat ve alümina fiber karışımından, ara katman silikon

oksılan emprenye ettirilmiş karbon fiberlerden, üst katman ise borosilikat cam esaslı ince bir kaplama tabakasından meydana gelmektedir. TUFROC, uzay aracının ısı ve mekaniksel yüklere en çok maruz kaldığı bölgeleri olan burun ucu, kanat ve kuyruk hücum kenarlarının termal korunmasında kullanılmaktadır (Johnson,2016).

Bu malzemelere ek olarak, yeniden kullanılabilir termal koruma sistemi malzemesi olarak farklı türlerde seramik matrisli kompozitler de kullanılmaktadır. Karbon takviyeli silisyum karbür (C/SiC), silisyum karbür takviyeli silisyum karbür (SiC/SiC) üzerine en fazla çalışma yapılan seramik matrisli kompozit türleridir. Karbon takviyeli silisyum karbür kompozitler, yüksek sıcaklıklarda yüksek mukavemet ve pekliğe ihtiyaç duyulan bölgelerde, silisyum karbür takviyeli silisyum karbür kompozitler ise oksidasyon direnci ve yüksek sıcaklık dayanımına ihtiyaç duyulan bölgelerde kullanılmak üzere tasarlanmıştır. Yüksek oksidasyon dayanımına sahip her iki kompozit türü de termal koruma sistemi olarak kullanım için iyi bir potansiyele sahip olsa da, termal iletkenliklerinin yüksek olmasının yanı sıra yüksek üretim maliyetine sahip olmaları, yaygın kullanımlarının önünde engel teşkil etmektedir. Silisyum karbür –silisyum nitrür (SiC/Si₃N₄), silisyum karbür – lityum alümina silikat (SiC/LAS), alüminyum oksit – alüminyum oksit (Al₂O₃/Al₂O₃) esaslı kompozitler de termal koruma sistemlerinde kullanılan diğer seramik matrisli kompozit türleridir (Guthrie ve diğ, 2000; Hartunian 1995). Yeniden kullanılabilir termal koruma sistemlerinin üretiminde ayrıca ergime sıcaklıkları 3000°C'nin üzerinde olan, yüksek sertlik, aşınma direnci ve termal şok direnci gibi özelliklere sahip zirkonyum diborür ve hafniyum diborür gibi ultra yüksek sıcaklık seramikleri de kullanılmaktadır. Özellikle uzay aracının burun ucu ve ince kesitli hücum kenarı gibi parçalarının imalatında, zirkonyum diborür – silisyum karbür (ZrB₂/SiC), hafniyum diborür – silisyum karbür (HfB₂/SiC) ve zirkonyum diborür – silisyum karbür – karbon (ZrB₂/SiC/C) kompozitleri kullanılmaktadır (Braun, 2008; Hartunian 1995). Ultra yüksek sıcaklık seramiklerinden üretilen kompozitler özellikle sıcaklığı 2000°C'nin üzerinde olan keskin uç (sharp nose) üretiminde en çok gelecek vaat eden malzemelerdir. Bu sebeple, günümüzde bu malzemelerin kırılma tokluğu ve oksidasyon direnci gibi özelliklerinin geliştirilmesine yönelik çok sayıda çalışma gerçekleştirilmektedir (Johnson, 2011).

Uzay araçlarında seramik esaslı malzemelerin yanı sıra metal matrisli kompozitler, süper alaşımlar ve farklı metal türlerinden oluşan metalik esaslı yeniden kullanılabilir

termal koruma sistemlerinin kullanımına yönelik farklı konseptler de geliştirilmiştir. Metalik esaslı yeniden kullanılabilir termal koruma sistemleri, seramik esaslı türlere kıyasla daha düşük termal dirence sahip olsa da, mukavemet, süneklik, su geçirmezlik ve uzun ömürlülük gibi özellikleri termal koruma sistemlerinde kullanım için aday olmalarına yol açmıştır. İlk çalışmalarda burun uçlarının ısı alıcı (heat sink) aktarım mekanizması ile korunması amacıyla bakır ve berilyum gibi metaller farklı füze sistemlerinde denenmiş olsa da, son yıllarda titanyum çoklu duvar yapısı ile balpeteği yapısındaki süperalaşımlardan (örn: Inconel 617) oluşturulan fiber takviyeli sandviç yapılar üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde saptanan; sandviç yapıların imalatının ve montajının pratik olmaması, metalik sistemin termal iletkenliğinin seramik esaslı tuğlaya kıyasla iki kat yüksek olması, ve metalik yüzeye yüksek geri ısıma kapasitesine sahip bir kaplama yapma zorunluluğu gibi etmenler, şu an için uzay araçlarında metalik esaslı yeniden kullanılabilir termal koruma sistemlerinin kullanılmasına engel teşkil etmektedir (Bauer ve diğ, 2013; Hartunian 1995).

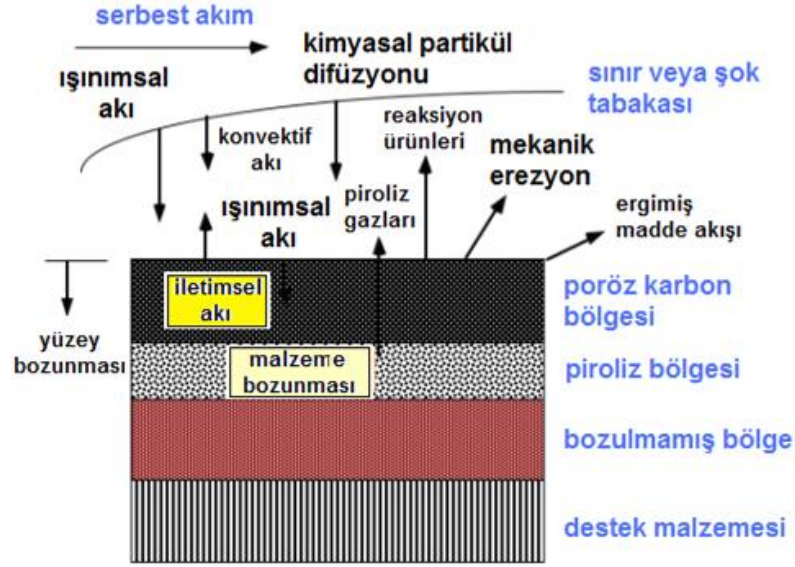
3.4.2 Ablatif termal koruma sistemleri

Ünlü Amerikalı şarkıcı ve söz yazarı Bob Dylan, “I shall be free – No 10” isimli şarkısında “Tabii ki çok iyi bilmiyorum ama bana cennetin sokaklarının altınla kaplı olduğu söylendi. Sorarım size, Ruslar’ın ilk oraya ulaşacak olmasından daha kötü ne olabilir? Wowee!! Oldukça Korkutucu!!” (I shall be free – No. 10, 1971) dizeleriyle, şarkının yazıldığı dönem olan soğuk savaş yıllarının psikolojik havasını oldukça iyi bir şekilde yansıtmıştır. Bu psikolojik hava, hayatın her alanında olduğu gibi bilim ve teknoloji alanında da kendisini göstermiş, başta balistik füze sistemleri olmak üzere, insanoğlunun en büyük hayallerinden biri olan uzay yolculuğuna yönelik mühendislik çalışmalar büyük bir ivme kazanmıştır. 1958 yılında başlatılan Apollo Programı ile ortaya çıkan ablatif termal koruma sistemleri, Yuri Gagarin’in Vostok uzay kapsülü ile 1961 yılında gerçekleştirdiği ilk insanlı uzay yolculuklarından günümüze kadar süregelen insanlı ve insansız görevlerde anahtar bir rol üstlenmiştir (Dec ve diğ, 2006; NASA space science data coordinated archive, 2016).

Ablatif termal koruma sistemleri, her türlü ısı akısı ve sıcaklık koşulunda yüzey sıcaklığını otomatik olarak kontrol edebilen, yüzeyden uzay aracına doğru ilerleyen ısı akısını çok iyi bir şekilde bloke edebilen, üstün darbe dayanımı, hafiflik, kolay

Üretim ve yüksek güvenilirlik gibi özelliklere sahip bir koruma sistemi türüdür (Pulci ve diğ., 2010; Bapanapalli, 2007; Laub ve Venkatapathy, 2004; Ablation Materials, t.y.; Sherman, 1968). Son kırk yılda, yeniden kullanılabilir termal koruma sistemlerine kıyasla çevresel şartların oldukça sert olduğu, yüksek irtifa ve atmosfere giriş hızlarında çalışan ses üstü atmosferik araçlar ile roket itiş sistemlerinin termal korunmasında yoğun bir şekilde kullanılmaktadır (Johnson, 2011, Ablation Materials, t.y.). Ablatif termal koruma sistemleri, uzay aracının atmosfere giriş esnasında maruz kaldığı yüksek ısı akılarının ve ısıl yüklerin olumsuz etkilerini, süblimleşme, oksidasyon, ergime / buharlaşma ve kömürleşme gibi kalkan malzemesinin yapısında meydana gelen çeşitli faz ve kütle değişimleriyle ortadan kaldıran koruma sistemleridir (Laub ve Venkatapathy, 2004). Termal koruma malzemesinin yüzeyinde gerçekleşen bu faz ve kütle değişimlerine bağlı olarak ablatif koruma sistemleri, sblimleşmeli, ergimeli/buharlaşmalı ve kmrleşmeli ablatif sistemleri olarak farklı sınıflara ayrılmıştır. Sblimleşmeli ablatif sistemlerde, koruma malzemesi, katı fazdan doğruca gaz fazına geçirilerek, yzeeye etki eden ısı enerjisinin büyük kısmının bu faz dönüşümü amacıyla kullanılması temel alınarak koruma gerçekleştiren sistemlerdir. Teflon, grafit ve pirolitik grafit, sblimleşmeli ablatif sistemlerde sıklıkla kullanılan malzemelerdir. Ergimeli/buharlaşmalı ablatif sistemlerde, kuvars, borcam, eritilmiş silika gibi camsı veya ergime özelliği bulunan malzemeler, yüksek ısı akısı ile düşük yüzey kayma gerilmelerinin etkisiyle ergimeye başlayarak, ısının büyük kısmını absorbe etmektedir. Absorbe edilen bu ısının buharlaşma ısısına ulaşması ile birlikte, ergimiş camsı malzeme buhar fazına geçerek, ortamdaki ısıyı ayrıca buharlaşma koruma mekanizması (transpiration) ile de bloke etmektedir. Ergimeli/buharlaşmalı ablatif sistemler, normal şartlarda etkili ve yeterli bir termal koruma sağlasa da, yüzey kayma kuvvetlerinin veya yzeeye etki eden basınç miktarının yüksek olduğu durumlarda, ergimiş camın buhar fazına geçmeden yüzeyden ayrılması nedeniyle ablatif verimlilikleri büyük oranda düşmektedir (Sherman, 1968). Kömürleşmeli (char) ablatif sistemlerde, termal, kimyasal ve mekanik etkiler sonucunda koruma sisteminin en üst yüzey tabakasının pirolize uğramasıyla birlikte ablatif koruma başlamaktadır (şekil 3.3).

Piroliz işlemi tipik bir endotermik reaksiyon olmakla beraber, reaksiyonlar sırasında oluşan hidrokarbon esaslı piroliz gazları, ısı kalkanının dış yüzeyinde soğuk bir sınır



Şekil 3.3 : Ablatif termal koruma sistemlerinde enerji dağılım mekanizmaları (Laub ve Venkatapathy, 2004).

tabakası oluşturarak, ortamdaki konvektif ve katalitik şok sıcak hava akısının uzay aracının yüzeyinden yükseltilmesini sağlamaktadır. Ablatif ısı kalkanının dış yüzeyinden yüksek ısı akısının uzaklaştırılmasını sağlayan bu prosese ısı blokaj ismi verilmektedir. Bunun yanı sıra reçinenin dekompozisyonu esnasında pekiştirici takviye üzerinde biriken piroliz reaksiyonları ürünü kalıntı karbon tozu da, koruma sistemindeki ikinci bölge olan ısı yalıtımı oldukça yüksek bir poröz karbon tabakası oluşturarak, ısının iç kesimleri de doğru ilerlemesi engellenmiş olur. Poröz karbon bölgesine bitişik olan piroliz bölgesi ise, aktif olarak termal korumanın devamını sağlayan piroliz reaksiyonlarının gerçekleştiği ara bölgedir. Piroliz bölgesinin hemen ardından ise ablatif termal koruma sisteminin son katmanı olan ve ablatif koruma sırasında yapısında herhangi bir bozunma meydana gelmeyen bozulmamış (virgin) bölge yer almaktadır. Ablatif koruma sırasında, piroliz reaksiyonları sonucu koruma sisteminin yüzeyine doğru ilerleyen piroliz gazlarının ince bir film şeklinde bir koruma tabakası oluşturmasının yanı sıra aynı anda sınır tabakasındaki gazlar ve yüzey malzemesi ile endotermik ve ekzotermik esaslı kimyasal reaksiyonlara girmesi, zaman zaman net yüzey ısısında farklı değişimlerin olmasına sebebiyet vermektedir. Bu durum, ablatif koruma sisteminin çalışma mekanizmasının, yeniden kullanılabilir termal koruma sistemlerine kıyasla daha karmaşık olmasına neden olmaktadır (Lachaud ve diğ, 2011; Laub ve Venkatapathy, 2004; Ablation Materials, t.y.).

Kömürleşmeli ablatif termal koruma sistemlerinde malzeme seçimi, ablatif koruma sisteminin kullanılacağı çalışma ortamına göre büyük önem arz etmektedir. Karbon kaynağı olarak çoğunlukla yüzeyde yüksek miktarlarda karbon bırakabilecek nitelikte termoset esaslı reçineler ile elastomerik malzemeler kullanılmaktadır. Yüzeydeki poröz karbon bölgesinin kalınlığının artması, sistemin yalıtkanlık ve ısıyı geri yansıtma özelliğini geliştirerek, sistemin ablatif koruma performansını arttırmaktadır. Ancak, homojen bir plastiğin üzerinde biriken kömür tabakasının zayıf ve kırılgan olması, bu tabakanın mekanik ablasyona karşı direnç gösteremeyip, hızla yüzeyden uzaklaşmasına yol açmaktadır. Bu durum, ablatif plastiklerin farklı fiber türleri ve seramik esaslı dolgular ile takviye edilerek, kompozit esaslı bir yapıya dönüştürülmesini zorunlu kılmaktadır (Pulci ve diğ, 2010). Kömürleşmeli ablatif kompozit malzeme üretiminde matris malzemesi olarak, silikon ($--Si(R_2)O--$) grubunu içeren reçineler), poliimid, poliakrilikasetilen, selüloz, epoksi ve fenolik reçine gibi reçine ve polimer türleri kullanılmaktadır (Savage, 2012; Pulci ve diğ, 2010; Tran ve diğ, 1996; Shermann, 1968). Bu polimer türleri arasında fenolik reçine, yüksek kömürleşme oranı ($600^{\circ}C$ 'de ağırlıkça $\approx \%60$), gelişkin çarpaz bağlanma ağı, camsı geçiş sıcaklığının (T_g) dekompozisyon/karbonizasyon sıcaklığının üzerinde olması, yüksek piroliz ısısı, düşük su tutma oranı, kompozit üretimi sırasında yüksek ıslatma performansı ve muadillerine göre ucuz olması gibi özellikleri nedeniyle ablatif kompozit üretiminde en çok tercih edilen ablatif matris malzemesi türüdür (Winya ve diğ, 2013; Savage, 2012; Pulci ve diğ, 2010).

Ablatif kompozitlerde pekiştirici malzeme seçimi üretimi gerçekleştirilmesi hedeflenen ablatif kompozitin yoğunluğuna ve takviye malzemesinin mekaniksel ve termal özelliklerine bağlı olarak değişim göstermektedir. Yoğunlukları $1,1$ ile $1,9 \text{ g/cm}^3$ arasında değişen yüksek yoğunluklu ablatif kompozitlerde grafit, karbon, asbest, kuvars, silika, silisyum karbür, alümina gibi fiber esaslı takviyeler kullanılırken, yoğunlukları $0,27$ ile $0,82 \text{ g/cm}^3$ arasında değişen düşük yoğunluklu ablatif kompozitlerde takviye malzemesi olarak silika/fenolik esaslı mikro küreler veya bal peteği yapılarının yanı sıra silikon köpükler ile seramik esaslı çeşitli süreksiz fiberler kullanılmaktadır (Tran ve diğ, 2005; Ueda ve diğ, 2004). Bu takviye türleri arasında ablatif sistemlere ilişkin farklı uygulamalarda kendisine en çok yer bulan karbon ve silika fiberlerden oluşan takviye türlerdir. Karbon pekiştiriciler, düşük yoğunluk ve yüksek ablatif performansları ile yüksek ısı akılarına karşı üstün

bir direnç gösterirken, silika esaslı takviyeler, düşük termal iletkenlik ve termal genleşmeleri ile yüksek oksidasyon dirençleri ile ön plana çıkmaktadır (Nagappa, 2000).

Ablatif termal koruma sistemlerinin ilk kullanılmaya başladığı tarihlerden günümüze kadar geçen süreçte farklı türde çok çeşitli ablatif termal koruma sistemi geliştirilmiştir. Bu sistemler arasında Avcoat, süper hafif ablasyon malzemesi (SLA561-V), fenolik emprenye edilmiş karbon ablasyon malzemesi (PICA) ve silikon emprenye ettirilmiş yeniden kullanılabilir seramik ablasyon malzemesi (SIRCA) farklı birçok uzay aracı görevinde sıklıkla tercih edilmiştir. Apollo görevinde kullanılan Avcoat, epoksi reçine ve fiberglas bal peteği yapısının çeşitli dolgular ile bir araya getirilmesiyle üretilmektedir. Avcoat esaslı ablatif ısı kalkanının yoğunluğu yaklaşık $0,53 \text{ g/cm}^3$ olmakla birlikte yaklaşık 340 W/cm^2 'lik bir ısı akısına karşı direnç gösterebilmektedir (Curry, 2004). Süper hafif ablasyon malzemesi (SLA561-V), fenolik esaslı bal peteği yapısına doldurulan elastomerik silikon, süreksiz silika fiber, öğütülmüş ahşap, fenolik ve cam esaslı mikrokürelerin karışımından oluşmaktadır. Oldukça düşük yoğunluğa sahip olan ($\sim 0,26 \text{ g/cm}^3$) SLA561-V, 200 W/cm^2 'nin altındaki ısı akılarında kullanılmaktadır (Tauber ve diğ., 1996; Curry, 2004). Düşük yoğunluklu ablatif termal koruma sistemleri ailesinin bir diğer üyesi olan PICA, fenolik reçine emprenye ettirilen süreksiz karbon fiberlerin kurutma, kütleme ve karbonizasyon işlemlerine tabi tutulması neticesinde üretilmektedir. Malzeme yoğunluğunun $0,18$ ile $0,23 \text{ g/cm}^3$ arasında değişmekte olduğu PICA, yaklaşık 1250 W/cm^2 'lik ısı akılarına karşı direnç gösterebilmektedir (Tran ve diğ., 1997; Curry, 2004). Mars Pathfinder uzay aracı için geliştirilen SIRCA, hem ablatif hem de tekrar kullanılabilir özelliğini bünyesinde bir arada bulundurabilen bir termal koruma sistemi malzemesidir. Silikon reçinenin, silika esaslı refrakter tuğlanın içerisine sızdırılması sonucu üretilen düşük yoğunluklu ($0,23 \text{ g/cm}^3$) SIRCA, 200 W/cm^2 'nin altında ısı akılarına maruz kalan bölgelerde kullanılmaktadır (Hartunian, 1995; Curry, 2004). Ablatif kompozitlerin, sınırlı bir servis sıcaklığı olmadığı için çok yüksek ısı akılarına karşı bile yüksek termal yalıtım sağlaması, yüksek ısı yüklerinin yüzey erozyonu minimum tutulacak şekilde absorblaması veya dağıtması, termal ve mekanik şoklara karşı dirençli olması ve hafiflik gibi özellikleri, bu malzemelerin 2030 yılında gerçekleştirilmesi hedeflenen insanlı Mars görevi ile Venüs ve Satürn araştırma görevleri için ısı kalkanı olarak

kullanılabilecek yegâne alternatif olmasına yol açmaktadır (Laub ve Venkatapathy, 2004; Ablation Materials, t.y.). Bu sebeple günümüzde, mevcut ablatif sistemlerin özelliklerinin iyileştirilmesi (örn: esnek PICA ve SIRCA) ve yeni nesil ablatif sistemlerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar bütün hızıyla devam etmektedir (Cassell ve diğ, 2010).

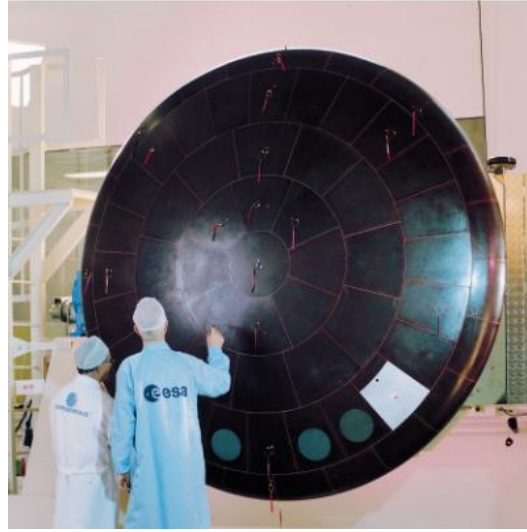


4. SİLİKA-FENOLİK KOMPOZİTLER

Üretiminde takviye malzemesi olarak silisyum dioksit (SiO_2) esaslı fiberlerin, matris malzemesi olarak da çeşitli fenolik reçine türlerinin kullanıldığı silika-fenolik kompozitler, sahip oldukları üstün mekaniksel, termal ve termo-mekaniksel özellikler nedeniyle başta havacılık ve uzay olmak üzere, farklı sektörlere ait uygulamalarda sıklıkla kullanılmakta olan bir ileri teknoloji kompozit malzeme türüdür (Wang ve diğ, 2011; Carnahan, 1968; Taylor, 2010; Economy ve Parker, 2012). Silika-fenolik kompozitler, 50'li yılların başında günümüzde Hitco olarak bilinen H.I. Thompson firmasının silika esaslı fiber takviyelerin üretimine başlaması ile birlikte Avco Corporation firmasının bu takviyeleri, yüksek sıcaklığa dayanıklı bir kompozit yapı elde etmek amacıyla, fenolik reçine ile bir araya getirip, kalıplaması sonucu ortaya çıkmıştır (Cole ve Parker, 1949; Walker, 1965). 60'lı yılların başından 70'li yılların ortalarına kadar süren ablatif koruma sistemlerine ilişkin gerçekleştirilen yoğun çalışmalarla birlikte silika-fenolik kompozitler, ilk insanlı uzay yolculuğu projesi olan Mercury ve ilk insanlı aya yolculuk projesi olan Apollo'ya (Şekil 4.1a) ait uzay araçlarında ablatif ısı kalkanı malzemesi olarak kullanılmıştır (Economy ve Parker, 2012). Silika-fenolik kompozitler, ilerleyen yıllarda, Avrupa Uzay Ajansı (ESA) (Şekil 4.1b) ve Hindistan gibi farklı ülkelerin de roket ve uzay teknolojilerine yönelik programlarında ilgi odağı olmuş ve özellikle Avrupa Uzay Ajansı (ESA) tarafından Satürn'ün en büyük uydusu olan Titan'a gönderilen Huygens probunda termal koruma sistemi (AQ60) olarak kullanılmıştır (Meseguer ve diğ, 2012; Sutton, 2006). Günümüzde ise düşük maliyet ve yüksek performansa sahip düşük yörüngeli küçük uyduların altlık yalıtım malzemeleri, motor çıkış nozüllerinin iç kısmındaki astarlar ile roket/füze sistemlerine ait motor gövdesi, alev tüpü ve lüle parçaları silika-fenolik kompozit malzemelerden imal edilmektedir. (Meseguer ve diğ, 2012; Richter ve Smith, 1995; Myers ve Cornelius, 2001; Application of Ablative Composites to Nozzles for Reusable Solid Rocket Motors, 1999). Silika-fenolik kompozitler ayrıca, yüksek ısınma gösteren özel baskılı devre kartlarının imalatında da kullanılmaktadır (Amo ve diğ, 2010).



(a)



(b)

Şekil 4.1 : Silika-fenolik kompozitlerin kullanım alanlarına ait çeşitli örnekler a) Apollo 11'in silika-fenolik esaslı çekiş odası, b) Avrupa Uzay Ajansı (ESA) ADR uzay aracına ait silika-fenolik ablatif tuğlalar (Apollo 11 Lunar Surface Journal, 1995; Avrupa Uzay Ajansı, 1998).

4.1 Silika-Fenolik Kompozit Bileşenleri

4.1.1 Silika Fiberler

Cam fiberler, fiber esaslı takviye malzemeleri arasında en yaygın şekilde kullanılan takviye türüdür (Mallick, 2008). Genel olarak silisyum dioksit (SiO_2) ağ yapısına sahip olan cam fiberler, silikat yapıli cam fiberler ve silika cam fiberler olmak üzere iki ana grupta incelenmektedir (Wallenberger, 2011;. Wallenberger, 2010). Cam fiber pazarının yaklaşık %99'unu oluşturan silikat yapıli cam fiberlerin yapısal kompozit uygulamalarında kullanılan türleri olan E-Camı ve S-Camı, ağırlıkça % 50 ile 65 arasında değişen oranlarda SiO_2 ihtiva etmektedir (Wallenberger, 2001). Ultra yüksek sıcaklık fiberleri olarak da bilinen silika fiberler, yapısındaki ağırlıkça silisyum dioksit (SiO_2) miktarı %95 ile %100 arasında değişen fiberler olarak tanımlanmaktadır. Silika fiberler, saflıklarına bir diğer deyişle fiber yapısındaki silisyum dioksit miktarının değişimine bağıli olarak da yüksek silikalı fiberler (% SiO_2 : 95- 98), saf silika fiberler (% SiO_2 : > 99,5) ve kuvars fiberler olarak da bilinen yüksek saflıkta silika fiberler (% SiO_2 : 99,9 – 99,999) olarak farklı alt gruplara ayrılmaktadır. Silika fiberler, 1100°C'lere varan servis sıcaklıklarında, kendisinden yüksek mukavemet ve modüllü cam silikat fiberlere kıyasla mekaniksel performansını oldukça uzun süreler muhafaza edebilen fiber türleridir. Çizelge 4.1'de

silika ve silikat esaslı fiberlerin farklı çalışma sıcaklıkları için çekme mukavemeti değerlerindeki değişim ile pratikte sürekli olarak kullanılabilecekleri maksimum sıcaklık değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.1 : Farklı silika fiber türlerinin çekme mukavemetlerinin sıcaklıkla değişimi ve silikat fiber türleri ile karşılaştırılması (Wallenberger, 2011).

Mukavemet (GPa)	Silikat Fiberler		Silika Fiberler		
	E-Camı	S-Camı	Yüksek Silika	Saf Silika	Yüksek Saflıkta Silika
Oda Sıcaklığı, (°C)	3,5	4,6	0,4	1,7	2,4
400, (°C)	1,8	3,8	0,2	1,6	1,8
600, (°C)	0,9	2,4	0,1	1,4	1,4
800, (°C)	-	0,7	0,1	1,2	1,0
1000, (°C)	-	-	0,1	0,9	0,9
Maksimum Servis Sıcaklığı	600 °C	815 °C	1040 °C	1090°C	1090°C

Yüksek servis sıcaklıklarının yanı sıra silika fiberler, düşük bir termal genleşme ve ($\alpha \approx 0,5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) dielektrik katsayı ile (3,4) düşük bir kayıp tanjant (2×10^{-4}) değerine sahiptir. Silika fiberler ayrıca kuvarsa ait yüksek ablatif dayanım, kimyasal direnç, optik ve akustik özellikler gibi çeşitli malzeme özelliklerini de doğrudan gösterebilmektedir. Ticari ismi Astroquartz ve Quartzel olan yüksek saflıkta silika fiberlere ait çeşitli fiziksel ve mekaniksel özellikler Çizelge 4.2’de verilmiştir (Wallenberger, 2010).

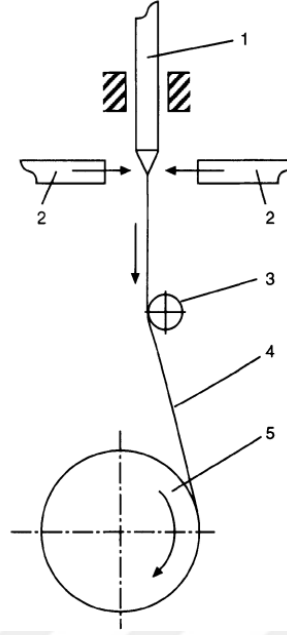
Silika (SiO_2) içeriğinin %95 – 100 arasında değişmekte olan silika fiberlerin ergime viskoziteleri oldukça yüksektir. Sürekli silika fiber üretmek için ihtiyaç duyulan viskozite değerine (log 3 veya 1000 Poise) 2300°C’lik sıcaklığın üzerine çıkıldığı takdirde ulaşmak mümkündür (Wallenberger, 2001). Bu sıcaklığın, sürekli silikat fiberlerin üretiminde kullanılan metal alaşımı kovan malzemelerinin çalışma sıcaklıklarının bir hayli üstünde olması, silika fiberlerin eriyikten lif çekme yöntemi ile üretimine engel teşkil etmektedir. Bu sebeple silika fiberler, silika fiber türüne bağlı olarak ön şekilli silika çubuklardan üretim, kuru çekme ile üretim ve asit liçi ile üretim gibi farklı yöntemler yardımıyla üretilmektedir.

Çizelge 4.2 : Yüksek saflıkta silika fiberlerin çeşitli malzeme özellikleri (Wallenberger, 2010).

Mekaniksel Özellikler	
Filaman çapı, (μm)	9
Spesifik yoğunluk (g/cm ³)	2,2
Sertlik, (Mohs Skalası)	5 – 6
Filaman Çekme Mukavemeti (Oda Sıcaklığı), (GPa)	6
İplik Çekme Mukavemeti (Oda Sıcaklığı), (GPa)	3,4
İplik Çekme Modülü (Oda Sıcaklığı), (GPa)	69
Fiziksel Özellikler	
Liküdüs Sıcaklığı, (°C)	1670
Maksimum Kristal Yapı Sıcaklığı, (°C)	1630
Termal Genleşme Katsayısı (0 – 1000), (°C)	5,4 x 10 ⁻⁷
Maksimum Termal Stabilite (Kısa Süreli), (°C)	2000
Maksimum Termal Stabilite (Uzun Süreli), (°C)	1200
Termal İletkenlik (20°C), (W / m K)	0,13
Dielektrik Katsayısı (20°C), (1 MHz)	3,78
Refraktif İndeks (15°C), (n _D)	1,4585

Ön şekilli silika çubuklardan silika fiber üretim tekniğinde, ağırlıkça %99,99 oranında silika (SiO₂) içeren çubuk şeklinde kuvars kütük, gaz alevi, elektrikli fırın, lazer ve plazma alevi gibi kaynaklar yardımıyla ısıtılarak, kütüğün uç yüzeyinde sürekli bir ergimiş silika birikintisi oluşturulmakta ve aşağı doğru fiber oluşturacak şekilde akıtılmaktadır. Akıtılan ergimiş silikanın katılaşmasıyla birlikte çok yüksek saflıkta (empürite oranları: %Al < 1 ppm, % OH⁻ < 0,1 ppm, %Na < 1 ppm, %Cl < 50 ppm), çapı 7 ile 14 μm arasında değişen silika fiberler elde edilmektedir. Üretilen fiberler uygun apreleme işleminin ardından, bobinlere sarılarak, silika fiber üretimi tamamlanmaktadır (Şekil 4.2). Ön şekilli silika çubuklardan silika fiber üretim tekniği ile maksimum 4800 filamandan oluşan iplikler elde edilebilmektedir.

Yüksek saflıkta silika fiber üretimi için kullanılan bir diğer üretim tekniği ise kuru çekme (dry spinning) yöntemidir. Kuru çekme yöntemi, tetraetilortosilikat (TEOS) sol-jel polimerinin saf etanol içerisinde 25°C'den daha düşük bir sıcaklıkta çözülmesi ile başlamaktadır. Çözülme işlemi sırasında, katalizör olarak da seyreltik



Şekil 4.2 : Ön şekilli silika çubuklardan silika fiber üretim tekniğinin şematik gösterimi 1) Kuvars esaslı ön şekilli çubuk, 2) Isıtma işlemi ve ergimiş silika oluşumu, 3) Katılma ve fiber oluşumu, 4) Apre işlemi, 5) Bobine sarma (Wallenberger, 2011).

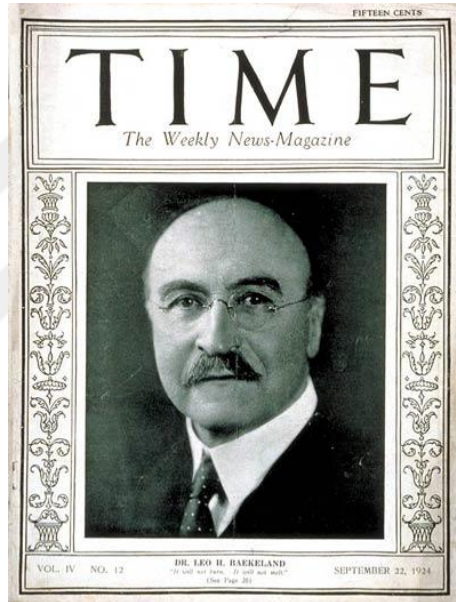
hidroklorik (HCl) asit çözeltisi kullanılmaktadır. Karışımın fiber oluşumu için uygun viskoziteye ulaşabilmesi için, çözelti sıcaklığı 70 ile 80°C arasına çıkartılarak polikondenizasyon reaksiyonlarının başlatılması sağlanmaktadır. Polikondenizasyon reaksiyonlar sırasında ilk olarak zincir tipi polisiloksan polimeri oluşmakta ve daha sonra gerçekleşen hidroliz reaksiyonlarının ardından jel, çözücü ve asılı grupların (C_2H_5O) oluşturduğu karışım, viskozitesi fiber çekmek için uygun olan log 2,5 ile 3,5 poise arasında bir değere ulaşmaktadır. Karışım daha sonra belirli bir basınç altında uygun çaplardaki meme deliklerinden geçirilerek, fiber şeklini alması sağlanır ve elde edilen fiberler silika fiberlere dönüştürülmek amacıyla doğrudan kurutma bacasına yönlendirilir. Kurutma odasında, jel, çözücü ve asılı gruplardan oluşan fiberlerin, silika fiberlere dönüştürülmesi için ihtiyaç duyulan uygun ısı işlem koşulları sağlanmaktadır. Isıl işlem ile birlikte 200°C'ye kadar yapıdaki çözücülerin, 200 ile 400°C arasında da asılı grupların fiber yapısından uzaklaştırılması sağlanır. Hava ortamında ufak bir gerilme altından gerçekleştirilen tüm bu işlemlerden sonra, fiberler 900°C'de sinterleme işlemine tabi tutularak kuvars fiberlerin üretimi tamamlanmış olur. Kuru çekme tekniği, minimum empürite içeriğine sahip ve yapısında ağırlıkça % 99,999 SiO_2 içeren en saf silika fiberin üretimine imkân sağlamakla birlikte, bu saflıkta silika fiberler günümüzde sadece laboratuvar ölçeğinde üretilabilmektedir. Kuru çekme yöntemi ile ticari ölçekte gerçekleştirilen üretimlerde

sol-jel işlemleri, silika kaynağı olarak tetraetilortosilikat (TEOS) yerine cam suyu veya sodyum silikat, çözücü olarak da etil alkol yerine su kullanılarak gerçekleştirilmekte ve son ürün olarak SiO_2 içeriği %95 ile %99 arasında olan süreksiz silika fiberler elde edilmektedir. Üretilen ticari kalite fiberlerin oldukça düşük ısı direnci (800°C 'de E-camı ile benzer mukavemet değeri) sahip olmalarının yanı sıra, oda sıcaklığındaki mukavemetlerinin ön şekilli silika çubuklardan elde edilen silika fiberlere kıyasla çok düşük olması, bu fiberlerin ticari bir değer oluşturmasını engellemektedir (Wallenberger, 2011).

Silika fiberlerin, en düşük maliyetli alt grubunu oluşturan yüksek silikalı fiberlerin (% SiO_2 : 95 – 98) üretimi genel olarak silikat fiberlere uygulanan asit liçi işlemiyle gerçekleştirilmektedir. Asit liçi ile üretim tekniğinde, silikat camlardan oluşan iplik, dokuma ve mat gibi farklı fiber formları, asit çözeltileri içerisinde bekletilerek, fiber yapısındaki mevcut empürilerin iyon difüzyonu mekanizması ile çözeltiye alınması sağlanmaktadır. Borosilikat esaslı E-camının 95°C 'ye ısıtılmış hidroklorik asit (HCl) çözeltisinde 8 saat bekletilmesi (Refrasil®) ve A-camının $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{HNO}_3$ karışımında benzer koşullar altında bekletilmesiyle gerçekleştirilen liçi işlemleri sonucunda fiber yapısından bulunan SiO_2 dışındaki tüm oksitler başarıyla uzaklaştırılmaktadır. Liçi işlemi sonucunda silika içeriği %95 ile 98 arasında değişen, boşluklu yapıya sahip silika fiberler elde edilmektedir. Fiberlerin mekaniksel özelliklerini doğrudan etkileyen bu boşluklu fiber yapısının bertaraf edilmesine yönelik silika fiberlere uygulanan ilave bir sinterleme işleminin ardından, silika fiber üretimi süreci tamamlanmaktadır. Asit liçi tekniği ile üretilen silika fiberlerin kullanım sıcaklıkları oda sıcaklığı ile 1000°C arasında değişmektedir. Silika fiberlerin ısı dayanımlarının 1200°C 'ye kadar artırılması ve ayrıca tekrarlı ısı yüklerine karşı uzun süre direnç gösterebilmesinin sağlanması arzu edilen durumlarda kumaş yüzeyleri kimi zaman krom oksit ile kaplanılmaktadır. Asit liçi tekniğinin en büyük dezavantajı, liçi işlemi sırasında fiber yapısına giren hidroksil gruplar nedeniyle fiber yüzeyine tutunmuş suyun artan sıcaklıkla birlikte uzaklaşarak, yüksek silikalı fiberlerde çekilme oluşumuna yol açmasıdır (Wallenberger, 2010). Asit liçi tekniği ile silikat fiberlerden üretimi gerçekleştirilen yüksek silikalı fiberler, düşük maliyet ve kabul edilebilir termal ve mekaniksel özellikleri nedeniyle günümüzde kompozit malzemelerden, sıvı metal filtrasyonuna ve nükleer santrallerin elektrik yalıtımına kadar farklı uygulamalarda yoğun bir şekilde kullanılmaktadır (Wallenberger, 2011).

4.1.2 Fenolik Reçine

Belçikalı kimyager Dr. Leo Baekland (Şekil 4.3), 1907 yılında hiç kimsenin o güne kadar görmemiş olduğu yeni bir madde keşfetmiştir. Fenol ile formaldehitin belirli bir sıcaklık ve basınç altında bir araya getirilmesi sonucu elde edilen bu yeni malzeme, zamanın mevcut tüm doğal ve sentetik esaslı malzemelerinde olmayan fiziksel, kimyasal ve elektriksel özelliklere sahip olması sebebiyle kısa zamanda büyük bir üne kavuşmuştur. Baekland'ın "Bakalit" ismi verdiği bu malzeme, ticari olarak kullanımı olan ilk gerçek sentetik polimer olarak tarihe geçmekle birlikte, günümüz fenolik reçine türlerinin sentezinde ve plastik dünyasının mevcut seviyesine ulaşmasında temel taşı oluşturmıştır (Economy ve Parker, 2012).



Şekil 4.3 : 22 Eylül 1924 tarihinde yayınlanan ve Dr. Leo H. Baekland'ı konu alan Time Dergisi kapağı (Science: at Ithaca, 1924).

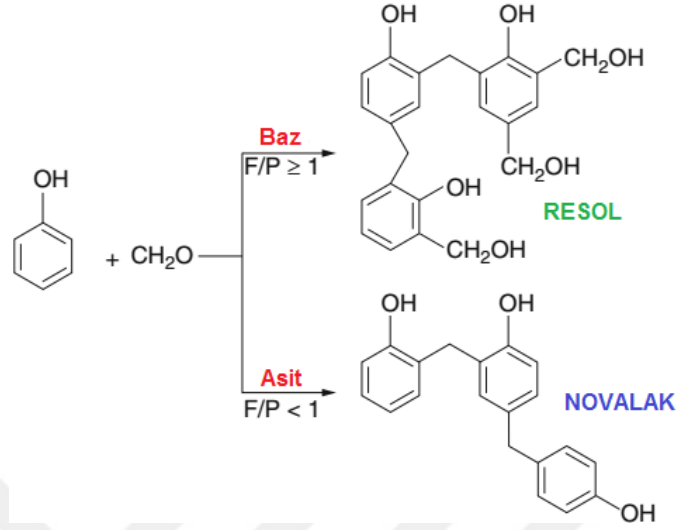
Fenol ve formaldehit yapılarının uygun koşullar altında gerçekleştirdiği kondenzasyon reaksiyonları sonucu meydana gelen fenolik reçine yapısı, günümüzde büyük bir pazara sahip üstün özellikli bir polimer türü olmasının yanı sıra ticari olarak üretilmekte olan farklı birçok çeşit termoset esaslı polimerin sentezinde de başlangıç malzemesi olarak kullanılmaktadır (Stevens, 1999). Fenolik reçine hammaddelerinden biri olan fenoller, bir veya daha fazla hidroksil grubunun bir aromatik halkaya doğrudan tutunmasıyla oluşan, aromatik bileşiklerdir. Hidroksibenzen (mono ve di-hidroksibenzen), alkilfenol (mono ve di-metilfenol), ve bisfenol-A gibi farklı bileşiklere sahip olan fenoller, yapıları itibari ile eşsiz kimyasal özelliklere sahiptirler. Yapıdaki aromatik halka ile hidroksil gruplarının birbirini

tamamlayıcı özelliğe sahip olması, polimer sentezi sırasında elektrofilik ve nükleofilik reaksiyonların hızlıca başlatılabilmesine olanak sağlamaktadır. Bu durum, fenol yapısının reaktifliğini arttırarak, fenolik reçine üretimi sırasında fenolün asidik veya bazik ortamlarda formaldehit ile birlikte kolayca reaksiyona girmesine yol açmaktadır. Günümüzde fenolik reçine üretiminde en çok kullanılan fenol bileşiği türünü mono-hidroksibenzenler oluşturmaktadır. Dünya çapındaki fenol üretiminin büyük kısmı (~ %97'si) aromatik bir hidrokarbon türü olan kümen ile oksijenin reaksiyonu sonucu oluşturulan kümen-hidroperoksitin dekompozisyonu ile gerçekleştirilmektedir.

Fenolik reçinin bir diğer hammaddesi ve alifatik aldehit grubunun bir üyesi olan formaldehit, keskin kokulu renksiz bir gazdır. Reaktif yapısı nedeniyle genel olarak farklı miktarlarda (% 0 – 15) metanol (stabilizatör) içeren sulu çözeltiler içerisinde tutulmaktadır. Formaldehit, metanol-gümüş katalist prosesi ve metal oksit prosesi isimli iki temel üretim tekniği yardımı ile elde edilmektedir. Metanol-gümüş katalist prosesinde, buhar fazına geçirilen metanol ve hava karışımının yüksek saflıkta gümüş ile sırlanmış süper ısıtıcı bir reaktörde reaksiyona girip, distile edilerek, sulu formaldehit çözeltisi üretimi gerçekleştirilmektedir. Metaloksit prosesinde ise metalik oksit (örn: demir oksit, molibden oksit) esaslı katalizörlerin metanolü oksitlemesiyle birlikte formaldehit eldesi sağlanmaktadır. Her iki proseste de sulu çözelti içerisinde biriken formaldehit miktarı, ağırlıkça %37 ile 55 arasında değişmektedir. Formaldehit üretiminde çözelti sıcaklığı, bekleme süresi ve metal iyon konsantrasyonu gibi parametrelerdeki değişimler fenolik reçine özelliklerini doğrudan etkilemektedir (örn: düşük sıcaklıklarda depolama formik asit oluşum hızını düşürürken, paraformaldehit çökelme eğilimini arttırmaktadır). Formaldehit çözeltisinin kararsız doğasından kaynaklanan bu sorunun önüne geçilmesi amacıyla sulu çözeltilere metanol ve melamin gibi farklı stabilizatör ajanları eklenmektedir. Formaldehit günlük hayatımızda kullandığımız birçok ürünün hammaddesini oluştursa da, insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri nedeniyle Dünya Sağlık Örgütü tarafından tehlikeli kimyasallar sınıfına dâhil edilmiştir (Taylor, 2010).

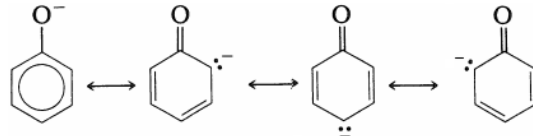
Fenol-formaldehit esaslı reçinelerin (fenolik reçine) üretim prosesleri, ortamın asidiklik veya baziklik durumuna bağlı olarak ikiye ayrılmaktadır. Üretim prosesinden çıkan ürün isimleri (resol veya novalak) ile adlandırılan bu prosesler için fenol/formaldehit mol oranı da bir diğer önemli parametredir. Resol ve novalak türü

fenolik reçinelerin üretimi için dikkat edilmesi gereken belirgin şartlar Şekil 4.4’de görülmektedir (F/P simgesi fenol (P) ve formaldehit (F) mol oranını ifade etmektedir).



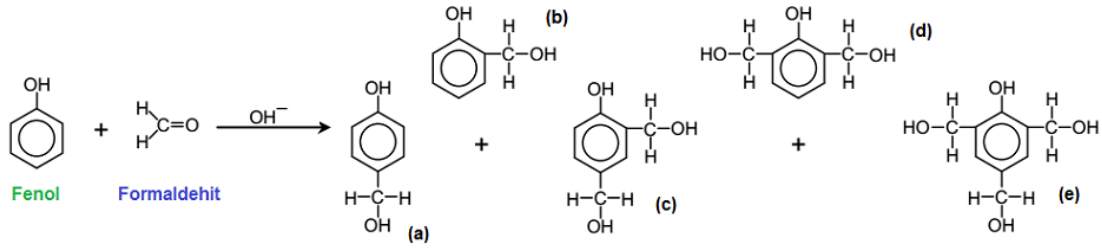
Şekil 4.4 : Resol ve novalak tipte fenol formaldehit reçinelerin üretim şartları (Taylor, 2010).

Resol türü fenolik reçineler, fenol ile fenole göre ortamda daha yoğun bir şekilde bulunan formaldehitin ($F/P \geq 1$) bazik ortamda reaksiyonu sonucu üretilmektedir. Bu şartların oluşturulmasında temel amaç, nükleofilik reaksiyonlar için fenol molekülünün rezonans stabilize bir anyon gibi davranmasının sağlanmasıdır.



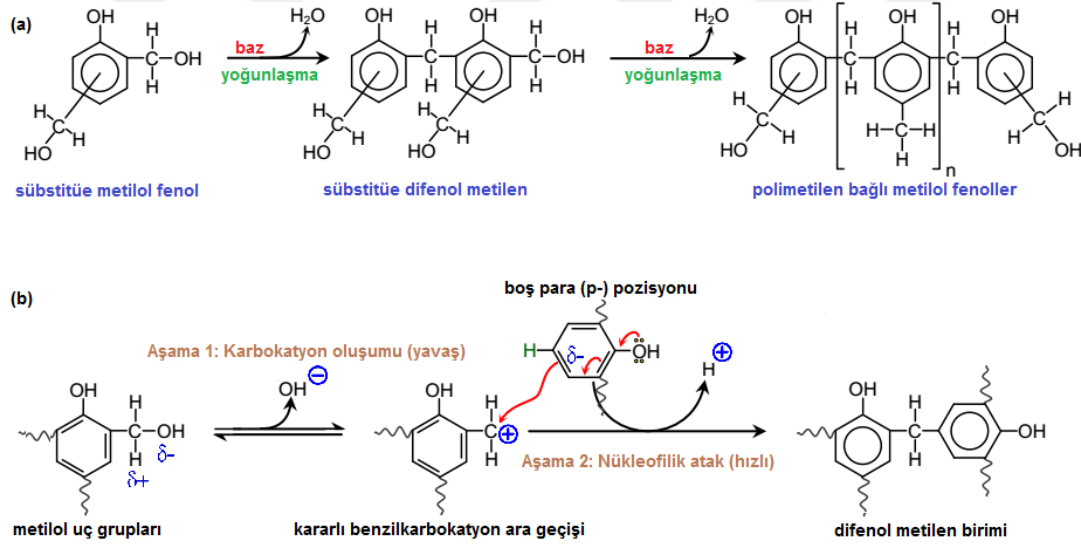
Şekil 4.5 : Fenol halkası boyunca elektrofilik değişim (Stevens, 1999).

Polimerizasyonun ilk aşamasında, anyonun formaldehite katılması ile birlikte orto ve para-süstitüe metilol fenollerin (hidroksimetilfenol) oluşumu gerçekleşmektedir. Fenol yapısının yüksek bir aktiviteye sahip olması, polimerizasyon işleminin tekli katılma reaksiyonları üzerinden devam etmesine engel olmakta ve ortamda monometilol fenol, dimetilol fenol ve trimetilol fenol monomerlerinden oluşan bir karışımın oluşmasına yol açmaktadır (Şekil 4.6). Ara geçiş yapısı olan bu monomerler daha sonra başta kendileri ile olmak üzere fenoller ve formaldehit yapıları ile yan ürün su olan kondenzasyon reaksiyonlarına girerek, düşük molekül ağırlıklı metilol fenol oligomerler ile serbest fenol ve formaldehitten oluşan resol ön polimerini oluşturmaktadır (Stevens, 1999).



Şekil 4.6 : Resol tipi fenolik reçine sentezi sırasında ortamda bulunan metilol fenol türleri a) para- monometilol fenol, b) orto- monometilol fenol c) orto- dimetilol fenol, d) para- dimetilol fenol, e) trimetilol fenol (Lee, 2007).

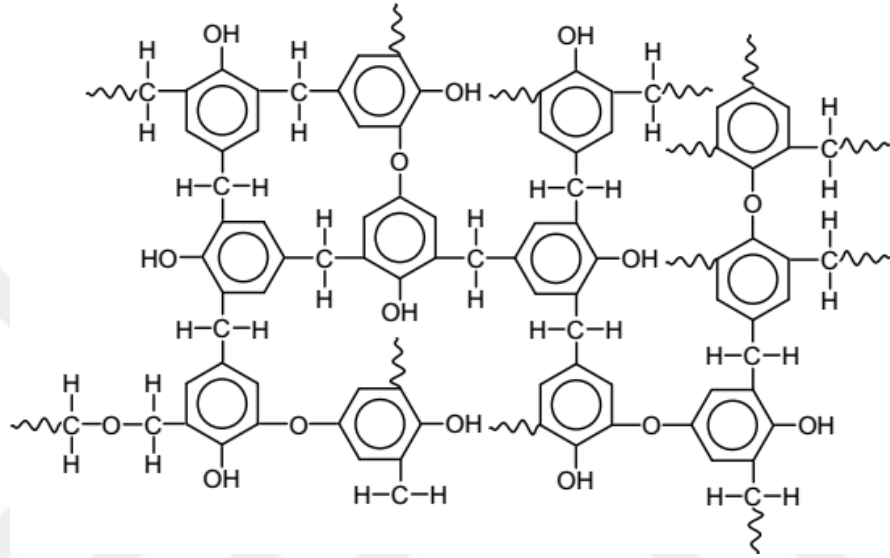
Kondenizasyon reaksiyonları sırasında, benzen halkaları birbirlerine metilen köprüleri ile bağlanmaktadır. Metilen köprüleri, orto veya para kinon metid yapısı üzerinden katılım reaksiyonlarıyla (Şekil 4.7a) veyahut hidroksil gruplar arasındaki $\text{S}_{\text{N}}1$ / $\text{S}_{\text{N}}2$ değişimleriyle (Şekil 4.7b) ile kurulmaktadır (Stevens, 1999).



Şekil 4.7 : Resol tipi fenolik reçine sentezinde benzen halkaları arasında metilen köprüleri oluşum mekanizmaları a) katılım reaksiyonlarıyla, b) $\text{S}_{\text{N}}1$ veya $\text{S}_{\text{N}}2$ değişimiyle (Lee, 2007).

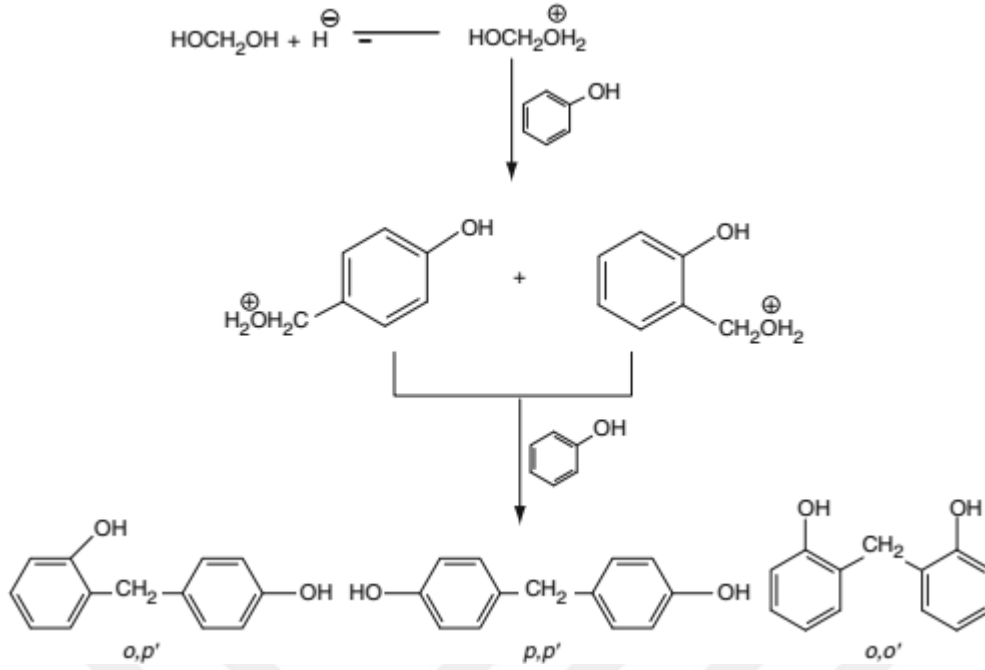
Ortalama molekül ağırlıkları 100 ile 500 arasında değişen resol ön polimerinin (A-basamağı) viskozitesi 30 ile 300 cP arasında değişmektedir (Lee, 2007). Ticari üretimlerde, resol tipi fenolik reçineler kolay çalışabilecek viskozite değeri nedeniyle A-basamağında tedarik edilmektedir. Yüksek molekül ağırlıklı polimer elde edilmesi için ihtiyaç duyulan müteakip polimerizasyon işlemi nötr veya asiditesi düşük ortamlarda sıcaklık etkisi ile gerçekleştirilmektedir. Reçinenin A-basamağından, C-basamağına geçtiği kürlleme işlemi sırasında, metilen köprüleri ile birlikte fenol halkaları birbirine bağlanmaya devam etmektedir. Bu bağlanma sırasında ortamda reaksiyon yan ürünü olarak yine su buharı oluşmaktadır (Stevens, 1999). Kürlleme

işleminin düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi durumunda metilen köprülerinin yanı sıra reçine yapısında fenoksi ve metoksi türde eter bağları da oluşmaktadır. Eter gruplarının oksidasyon ve dehidrasyona karşı hassas olması nedeniyle, düşük sıcaklıklarda kürlenmiş resol türü fenolik reçinelere ilave bir post kürleme işlemi uygulanarak, eter bağları yapıdan uzaklaştırılmaktadır (Lee, 2007). Kürleme işleminin tamamlanmasının ardından yüksek çapraz bağ oranına ve molekül ağırlığına sahip resol türü fenolik reçine elde edilmiş olur (Şekil 4.8).



Şekil 4.8 : İdeal bir şekilde kürlenmiş fenolik reçinenin şematik gösterimi (Lee, 2007).

Novalak türü fenolik reçineler, formaldehit ile formaldehitten daha fazla mol oranına sahip fenol monomerlerinin ($F/P < 1$) asidik ortamda reaksiyonu sonucu sentezlenen bir diğer fenolik reçine türüdür. Novalak türü fenolik reçinelerde, ortamdaki asitin karbonil grubu (formaldehit) protonlaştırmasıyla başlayan polimerizasyon süreci, fenol yapısında orto (-o) ve para (-p) pozisyonlarında meydana gelen elektrofilik aromatik yer değişimi reaksiyonları ile sürmektedir (Şekil 4.9). İlerleyen aşamalarda, resol oluşumuna benzer şekilde metilen köprüleri ile birbirlerine bağlanan metoksifenol monomerleri, 8 ile 12 arasında fenol birimi içeren doğrusal zincirler oluştururlar (Novalak tipi fenolik reçine A-Basamağı). Metilen köprülerinin yüksek çapraz bağ oluşturma eğiliminden dolayı başlangıçtaki formaldehit oranı, fenol oranından düşük tutularak, doğrusal zincirler elde edilmiştir. Doğrusal zincirler A-basamağındaki novalak türü fenolik reçinelere ergime özelliği kazandırmaktadır (Stevens, 1999; Saçak 2002).



Şekil 4.9 : Novalak tipi fenolik reçinenin polimerizasyon mekanizması (Taylor, 2010).

Novalak reçine üretimi sırasında ortam pH'nın 3'den küçük olması para-pozisyonu daha reaktif hale getirirken, pH'ın 4,5 ile 6 arasında tutulmasıyla orto-pozisyonunun reaktivliğini arttırmaktadır. Ayrıca orto ve para bağlanma kontrolünün sağlanması amacıyla farklı katkıları da kullanılmaktadır. A-basamağındaki novalak tipi reçinenin molekül ağırlığı fenol ve formaldehitin mol oranına göre ayarlanmaktadır. Novalak tipi fenolik reçine ile resol tipi fenolik reçine arasındaki temel fark novalak reçinelerde zincir sonunda hidroksimetil gruplarının bulunmamasıdır. Bu durum novalak tipi fenolik reçinelerin pratikte resoller gibi yüksek çapraz bağlı bir ağ yapısı oluşturmaya engel olmaktadır. Novalak tipi reçinelerin C-basamağına geçirilmesi için reçinenin yapısına dışarıdan paraformaldehit veya hekzametilen tetraamin gibi sisteme ilave formaldehit sağlayacak katkıların ilave edilmesi gerekmektedir (Stevens, 1999).

Termoset esaslı reçineler arasında ilk üretimi gerçekleştirilen sentetik polimer türü olan fenolik reçineler, kendine has eşsiz malzeme özellikleri nedeniyle ticari ve mühendislik açısından oldukça önemli bir yere sahiptirler. Termal kararlılık, fenolik reçinelere ait önemli karakteristik özelliklerden bir tanesidir. Kompozit uygulamalarda kullanılan farklı matris türlerinin birçoğu 75 ile 125°C'ler arasında bozulmaya başlayarak, fiziksel özelliklerini kaybetmektedirler. Fenolik reçine türlerinin büyük kısmı 200°C'lik sıcaklıklara kadar herhangi bir sorun yaşamamakla

birlikte çok soğuk çalışma koşullarında (-40°C) bile fiziksel özelliklerini iyi bir şekilde korumaktadır. Fenolik reçinenin bir diğer karakteristik özelliği diğer termoset matrislere kıyasla yüksek kimyasal ve korozyon direncine sahip olmasıdır. Özellikle yapısal uygulamalarda kullanılan kompozitlerin dış ortam koşullarına karşı direnç göstermesi büyük önem arz etmektedir. Fenolik reçinenin yüzey ömrü oldukça uzun olmakla birlikte, renk ve boya tutuşu mükemmele yakındır. Yangın, duman ve zehirlilik performansı, fenolik reçinelere ait bir diğer eşsiz özelliktir. Fenolik reçineler, yangın ve patlamalara karşı, oldukça dirençli olmakla birlikte, uluslararası yangın standartlarının geç alev alma ve duman salma gibi isterlerini karşılayabilen tek organik temelli malzeme türüdür (Orpin, 1994).

Keşfedilmesinden bu yana geçen yıllar boyunca, elektrik anahtarları, bağlantı kutuları, kontrplak, zımpara kağıdı, aşındırıcı taşlar, bilardo topları, otomotiv ve beyaz eşya sektörüne yönelik çeşitli kalıplanabilir parçalar gibi çok çeşitli uygulamalarda yoğun bir şekilde kullanılmakta olan fenolik reçineler, kırılgan yapıları ve yüksek çekilme oranları nedeniyle kompozit malzeme sektörü tarafından uzun yıllar boyunca tercih edilmemiştir (Strong, 2008). Günümüzde, farklı kompozit üretim tekniklerine (örn: el yatırması, RTM, filaman sarma, pultrüzyon, spreyleme, vakum torbalama) uyumlu olacak şekilde geliştirilen yeni nesil fenolik reçineler, uçak içi parçalardan, raylı sistemlere, balistik uygulamalardan ablatif sistemlere kadar farklı alanlarda kullanılan fiber takviyeli kompozitlerin üretiminde sıklıkla tercih edilmektedir (Taylor, 2010; Orpin 1994).

4.2 Konu ile İlgili Gerçekleştirilen Literatür Çalışmaları

Silika-fenolik kompozitlerin başlıca kullanım alanlarının askeri havacılık ile uzay uygulamaları olması, bu malzeme türünün stratejik malzemeler sınıfında yer almasına neden olmaktadır. Bu durum, açık literatürde silika-fenolik kompozitlerin üretimi süreçleri ve malzeme özellikleriyle ilgili ayrıntılı bilgilere ulaşılmasına engel teşkil etmektedir (Gregori ve diğ, 2007). Literatürde mevcut çalışmalar genel olarak uzay endüstrisine sahip ülkeler tarafından silika-fenolik kompozit kuponların ısı, mekanik ve termo-mekanik özellikleri üzerine gerçekleştirilmiştir (Gregori ve diğ, 2007; Kumar ve diğ, 2005; Rajavulu ve diğ, 2008; Carnahan, 1968).

4.2.1 Fiziksel özellikler

Silika-fenolik kompozitlerin fiziksel özellikleri ile ilgili gerçekleştirilen literatür araştırmasında genel olarak, kompozitlerin fiber/reçine içerikleri, yoğunlukları ve boşluk miktarları gibi kompozit özelliklerini doğrudan etkileyen fiziksel özellikleri incelenmiştir. R. D. Carnahan (1968) tarafından gerçekleştirilmiş çalışmada, fenolik reçine emprenye edilmiş silika kumaşların basınçlı kalıplaması ile üretilen silika-fenolik kompozitlerin, katı reçine içerikleri % 34 olarak ölçülmüştür. Yoğunlukları $1,75 \text{ g/cm}^3$ olarak ölçülen deney numunelerinin boşluk içerikleri ise ağırlıkça % 1,62'dir. Burrell ve arkadaşları (1969) tarafından gerçekleştirilen bir diğer çalışmada, roket nozülü malzemesi olarak üretilen reçine oranı %37,4 olan silika-fenolik kompozitlerin yoğunlukları $1,63 \text{ g/cm}^3$ olarak belirlenmiştir. Williams ve Curry'nin 1992 yılında hazırladıkları raporda, PathFinder programı için 1960'dan 1992'ye kadar NASA'nın veritabanında Ar-Ge çalışması yapılmış farklı türdeki silika fenolik kompozitlerin fiziksel ve termal özellikleri incelenmiştir. Raporda, katı reçine içeriği %35 olan silika-fenolik kompozitlerin yoğunluğu $1,649 \text{ g/cm}^3$, DACLOCK 120 isimli ağırlıkça yaklaşık %76 oranında kuvars fiberlerden oluşan kompozitin yoğunluğu $1,68 \text{ g/cm}^3$, FM5020 kodu ile tanımladığı süreksiz silika fiberlerden üretilen ve katı reçine içeriği %31,5 olan kompozitlerin yoğunluğu $1,709 \text{ g/cm}^3$, Astroquartz ve SC1008P bileşenlerinden oluşan ve reçine içeriği %30 olan X6002 isimli silika-fenolik kompozitin yoğunluğu ise $1,779 \text{ g/cm}^3$ olarak verilmiştir. Literatürdeki tüm bu veriler ışığında silika-fenolik kompozitlerin reçine içeriklerinin genel olarak %25 ile 35 arasında değiştiği ve fiber/matris yüzdeleri ile boşluk miktarlarındaki değişikliklere bağlı olarak yoğunluk değerlerinin de 1,62 ile 1,78 arasında olduğu net bir şekilde görülmektedir.

4.2.2 Mekaniksel özellikler

Literatürde silika-fenolik kompozitlerin farklı mekaniksel özelliklerinin tayinine yönelik gerçekleştirilmiş çalışmalar Çizelge 4.3'de ayrıntılı bir şekilde verilmiştir. Çizelge 4.3'de görüldüğü üzere, silika-fenolik kompozitlerin mekaniksel özelliklerinde, silika fiber türü, takviye şekli ve üretim prosesine bağlı olarak büyük farklılıklar meydana gelmiştir.

Çizelge 4.3 : Silika-Fenolik kompozitlerin mekaniksel özelliklerine yönelik literatürde gerçekleştirilmiş olan çalışmaları.

ÇALIŞMA ADI	Çekme Mukavemeti (MPa)	Çekme Modülü (GPa)	Eğme Mukavemeti (MPa)	Eğme Modülü (MPa)	Basma Mukavemeti (MPa)	Sertlik (Shore D)
Kuvars-Fenolik kompozitlerin ablatif ve mekanik özellikleri (Gregori ve diğ, 2007)						
Kuvars Düz Dokuma Kumaş (680 g/m ²) – Resol tipi Reçine Sıcak Presleme	38,5	-	85	-	-	-
Kompozit yapıların termo-mekanik analizi (Kumar ve diğ, 2005) - Kompozit özellikleri verilmemiş	165	23	-	-	-	-
156 inch motorlar için ablatif nozzle geliştirilmesi (Walker ve Zeigler, 1968)						
Silika Düz Dokuma Kumaş Bant (640 g/m ²) – Resol tipi Reçine Bant sarma ve Otoklav	82,73	13,79	138	15,51	124	90-93
Yüksek ısı yükleri için ablatif malzemeler Part 2 (Juneau ve diğ, 1971)	-	-	220	23	-	-
Silika Satin Kumaş (610 g/m ²) – Resol tipi Reçine - Otoklav						
Yüksek silika fenoliklerin işlenmesi sırasındaki termal durumları (Sreejith ve diğ, 1999)	-	-	-	-	-	95
Kompozit özellikleri verilmemiş – Filaman Sarma						
Fiber oryantasyonun silika-fenolik kompozitlerin çekme mukavemeti üzerindeki etkisi (Rajulu ve diğ, 2008)	95,22	12,324	-	-	-	-
Tek yönlü Silika Kumaş, Resol tipi Reçine – Sıcak Presleme						
Yüksek sıcaklıklarda silika-fenolik kompozitlere mekaniksel test uygulanması (Carnahan, 1968)						
Silika Düz Dokuma Kumaş (200 g/m ²) – Resol tipi Reçine Sıcak Presleme	62,5	10,34	-	-	-	-
Hızlı ısıtılan ablatif kompozitlerin mukavemet ve deformasyon özellikleri (Ching ve Welsh, 1968)	138	-	-	-	159	-
Silika Satin Kumaş (610 g/m ²) – Resol tipi Reçine - Otoklav						

4.2.3 Termal özellikler

Silika-fenolik kompozitlerin ablatif uygulamalarda yoğun bir şekilde kullanılması, termal özelliklerinin geliştirilmesine yönelik çok sayıda farklı araştırmanın ortaya çıkmasına yol açmıştır. Gregori ve arkadaşlarının 2007 yılında gerçekleştirdikleri çalışmada, silika-fenolik kompozitlerin ablatif performansları plazma torç testi ile belirlenmişlerdir. Silika-fenolik kompozitlere 10 saniye boyunca uygulanan plazma alevi neticesinde, alev uzaklığına bağlı olarak 900°C ile 1600°C arasında değişmekte olan yüzey sıcaklıklarına ulaşılmıştır. 900°C'lik sıcaklıkta kompozitin yüzeyinde meydana gelen erozyon hızı 0,02 kg/m²s iken yüzey sıcaklığının 1600°C'ye ulaşması ile birlikte erozyon hızı 0,085 kg/m²s'ye yükselmiştir. Pasbakhsh ve arkadaşları (2007) tarafından gerçekleştirilen bir diğer çalışmada silika, karbon ve cam gibi farklı takviye malzemelerinden resol tipi reçine ile üretilen ablatif kompozitlerin 1000 W/cm² bir ısı akısı altında erozyon hızları, ağırlık (0,1157 g/s) ve kalınlık (0,1598 mm/s) cinsinden belirlenmiştir. Ablasyon hızı ile ilgili NASA tarafından gerçekleştirilen bir diğer çalışmada roket motorlarının alev odasının yalıtımında kullanılan silika-fenolik kompozitlerin gerçek çalışma koşulları altındaki ortalama erozyon hızı 0,219 cm/s olarak ölçülmüştür (Brecheisen ve Ehresman, 1971). Ablatif özellikler ile ilgili yapılan çalışmalarda ablatif performansın, yüzeyi etkileyen ısı akısı miktarı ve fiber yönlenmesi ile doğrudan ilişkili olduğu açıkça görülmektedir. Silika-fenolik kompozitlerin termal iletkenliklerine ilişkin en kapsamlı çalışma Mothram ve Taylor (1987a ve 1987b) tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, tek yönlü ve 3 yönlü silika fiberlerden üretilen silika-fenolik kompozitlerin termal difüzivite ile termal iletkenliklerinin 20 ile 400 °C arasındaki değişim incelenmiştir. Tek yönlü silika-fenolik kompozitlerin fiber eksenine paralel yöndeki termal difüzivitesi 20°C'de 4,8 10⁻⁷ m²s⁻¹, 400°C' de ise 5,15 10⁻⁷ m²s⁻¹ olarak ölçülmüştür. Üç eksenli fiberlerden üretilmiş silika-fenolik kompozitlerin termal difüzivite kalınlık boyunca fiberlerin hacim fraksiyonu esas alınarak belirlenmiştir. En düşük fiber hacim fraksiyonuna (V_f ~ 0,19) sahip kompozitlerin 20 ve 400°C'lerdeki kalınlık eksenli boyunca termal difüzivite değerleri 2,5 10⁻⁷ m²s⁻¹ ve 2,1 10⁻⁷ m²s⁻¹ iken, kalınlık eksenli boyunca fiber hacim fraksiyonunun artması ile birlikte (V_f ~ 0,4) termal difüzivite 2,8 10⁻⁷ m²s⁻¹ (20°C) ile 2,6 10⁻⁷ m²s⁻¹ (400°C) olarak ölçülmüştür. 100 ile 400°C arasında gerçekleştirilen termal iletkenlik ölçümlerinde silika-fenolik kompozitlerin termal iletkenlikleri 0,417 Wm⁻¹K⁻¹ ile

0,509 Wm⁻¹ K⁻¹ arasında ölçülmüştür. Üç eksenli fiberlerden üretilmiş silika-fenolik kompozitlerde de kalınlık eksen boyunca benzer termal iletkenlik değerleri elde edilmiştir. Elde edilen termal iletkenlik sonuçları NASA'nın malzeme veritabanında (Leiser ve diğ, 1989) paylaştığı termal iletkenlik verisi (0,52 Wm⁻¹K⁻¹) ile Sreejith ve arkadaşlarının (1999) yaptığı çalışmalarda elde ettikleri termal iletkenlik değeriyle (0,46 Wm⁻¹K⁻¹) büyük bir paralellik göstermektedir. NASA'nın malzeme veri tabanında ayrıca silika-fenolik kompozitlerin ısı kapasitesi 1,03 10³ J/kg K verilmiştir. Schaefer ve Thomas'ın (1966) yaptığı başka bir çalışmada ise oda sıcaklığından 3000°C'ye kadar gerçekleştirilen ölçümlerde silika-fenolik kompozitlerin ısı kapasitelerinin 0,8 ile 2000 J/kgK arasında değiştiği saptanmıştır. Silika fenolik kompozitlerin termal genleşmelerinin incelendiği bir diğer çalışmada, tek yönlü silika fiberler ve SC1008 türü fenolik reçine ile üretilmiş silika-fenolik kompozitlerin 1°C/dakika ısıtma hızında, oda sıcaklığından 250°C'ye kadar gerçekleştirilen analizlerinde, ortalama genleşme miktarının yaklaşık %13 seviyelerinde olduğu tespit edilmiştir (Mothram ve diğ, 1992). Randy Lee'nin 2007 yılında gerçekleştirdiği bir çalışmada silika-fenolik esaslı ablatif sistemlerde matris malzemesi olarak sıklıkla kullanılan SC1008 türü fenolik reçinenin termal bozunma mekanizmasını incelemiştir. Fenolik reçinenin yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip yapısı nedeniyle, termal bozunma sırasında sert bir karbon yapısı oluşturduğundan bahsetmiştir. Görünüşü nedeniyle siyah cam olarak da bilinen bu sert karbon, inert atmosferde 3300°C'nin üzerinde bir termal dirence ulaşmakla birlikte, seramiklere benzer sert ve kırılğan bir yapı ile grafit veya karbon siyahı gibi diğer karbon türlerine kıyasla düşük termal iletkenlik ve yüksek termal şok direncine sahiptir. SC1008 türü reçine ile gerçekleştirilen çalışmalarda, karbonizasyon işlemi sonunda kürlenmiş organığın %56 ile 58'nin yoğunluğu 1,43 g/cm³ olan kalıntı karbona dönüştüğü saptanmıştır. Çalışmada, fenolik reçinenin bozunma reaksiyonlarının temelde sıcaklıkla etkili serbest radikal ilerleme prosesi olduğu sonucuna varılmıştır. Sistem sıcaklığının ani bir şekilde artması ile birlikte, kararlılığı düşük radikaller, çok kararlı ara geçiş fazına dönüşmektedir. Bu ara geçiş fazındaki serbest radikaller, termal katı faz dönüşümüne karşı oldukça yüksek direnç gösterdikleri için kararlılıklarını uzun bir süre korumaktadırlar. Bu sebeple fenolik reçine, 3000°C'nin altında grafit yapısına dönüşmezken, termoplastik reçine türlerinin büyük kısmının daha düşük sıcaklıklarda grafitleşme eğilimi oldukça yüksektir. Skyes'in (1967) gerçekleştirdiği bir diğer çalışmada novalak türü fenolik reçinenin bozunma

mekanizması incelenmiştir. Fenolik reçineye uygulanan gaz kromatografisi analizinde, 400°C sıcaklığa kadar yapıdan su buharının uçucu ürün olarak çıktığı, 400°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda başta farklı fenol türevleri ve metan olmak üzere çeşitli hidrokarbon esaslı gazların açığa çıktığı sonucuna varılmıştır.

4.2.4 Termo-mekanik özellikler

Silika-fenolik kompozitlerin termo-mekanik özelliklerine yönelik gerçekleştirilen çalışmalarda artan sıcaklıkla birlikte kompozitin başta çekme mukavemeti ve modülü olmak üzere çeşitli mekaniksel özelliklerindeki değişim incelenmiştir. Ching ve Welsh'in (1968) yaptığı çalışmada silika-fenolik kompozitlerin silika-fenolik kompozitlerin yüksek sıcaklıklarda çekme ve basma özellikleri incelenmiştir. 1565°C sıcaklıkta, kumaş çözgü doğrultusu yönünde gerçekleştirilen çekme testi sonucunda, silika-fenolik kompozitlerin çekme mukavemeti 40 MPa, çekme uzaması ise % 0,02 olarak ölçülmüştür. Silika-fenolik kompozitlerin 1650°C'deki basma mukavemetleri de 6,89 MPa olarak belirlenmiştir. Kumar ve arkadaşları (2005) tarafından gerçekleştirilen bir diğer çalışmada oda sıcaklığından 1100°C'ye ısıtılan silika-fenolik kompozitin çekme mukavemeti yaklaşık % 91, çekme modülü ise yaklaşık % 66 oranında azalmıştır. NASA'nın Algol IIB motor nozulünün termo-mekaniksel özelliklerini verdiği çalışmada (Shields, 1976), 2760°C'lik sıcaklıkta silika-fenolik kompozitlerin çekme mukavemetinin 6,8 Pa, çekme modülünün 0,2 GPa, kayma mukavemetinin 0,34 MPa ve tabakalar arası kayma modülünün ise 68,9 MPa olduğu görülmektedir. 150°C sıcaklığa ısıtılan silika-fenolik kompozitlerin çekme özelliklerindeki değişiminin incelendiği bir diğer çalışmada (Kim ve Kim, 2003), artan sıcaklıkla birlikte kompozitin çözgü yönündeki çekme mukavemetinin 110 MPa'dan 90 MPa'ya, atkı yönündeki çekme mukavemetin de 50 MPa'dan 40 MPa'ya düştüğü tespit edilmiştir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Fiber takviyeli polimerik kompozitlerin son ürün özelliklerini belirleyen faktörler (i) üretim parametreleri ve (ii) sistem parametreleri olmak üzere iki temel grupta incelenebilir (Mazumdar, 2002; Lin, 2000). Kürleme (curing) sıcaklığı, süresi, basıncı ve vakum uygulaması, fiber takviyeli polimerik kompozitlerin malzeme özelliklerini doğrudan etkileyen en temel üretim parametreleridir. Fiber takviyeli polimerik kompozitlerin malzeme özelliklerini kontrol eden en önemli sistem parametreleri ise; kompoziti oluşturan bileşenlerin özellikleri, şekilleri, hacim fraksiyonları, yönlenmeleri ve fiber / matris malzemesi arasındaki bağ mukavemetleridir (Fernlund & Poursartip, 2015; Mazumdar, 2002). Üretilmesi hedeflenen kompozit malzemelerde, üretim ve sistem parametrelerinin kompozit özellikleri üzerindeki etkilerini anlamak ve bu parametrelerde yapılan değişikliklerin kompozit özelliklerini hangi sınırlar içinde değiştirdiğinin tespit edilmesi optimum kompozit özelliklerine ulaşmak adına büyük önem arz etmektedir.

Doktora çalışması kapsamında yapılan deneysel çalışmalar üç ana başlıkta toplanabilir. Çalışmanın ilk bölümünde matris malzemesi olan fenolik reçine ile pekiştirici dokumaların malzeme özelliklerinin belirlenmesine yönelik deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. İkinci bölümde, silika-fenolik kompozitlerin üretiminde tercih edilen sıcak basınçlı kalıplama tekniği için uygun proses parametrelerinin optimizasyonuna yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda kürleme sıcaklığı, kürleme süresi, kürleme basıncı ve kürleme işlemi sırasında uygulanan vakumun, kompozitin fiziksel ve mekaniksel özellikleri üzerindeki etkisi, 600 g/m² fiber alan ağırlığına sahip yüksek silikalı dokuma kullanılarak belirlenmiştir. Çalışmanın üçüncü bölümünde, fiber alan ağırlığı, fiber yönlenmesi, pirolitik (amorf) karbon ve çok duvarlı karbon nanotüp ilavesinin kompozit özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Dokuma türünün silika-fenolik kompozitlerin etkisinin incelendiği deneysel çalışmalarda 180, 300 ve 600 g/m² fiber alan ağırlığına sahip üç farklı yüksek silikalı kumaş kullanılmıştır. Bunun yanı sıra 300 g/m² ağırlığındaki kumaşlardan kesilerek hazırlanan (0/90), (± 45) ve

(0,90)/(±45) yönlenmelerine sahip kompozitlerin fiziksel ve mekaniksel özellikleri test edilerek, fiber yönlenmesinin etkileri de belirlenmiştir. Silika-fenolik kompozitlerin yapısına ilave edilen karbon nanotüp ve ısıtma işlemi ile oluşturulan pirolitik karbon ilavelerinin kompozitlerin fiziksel, mekaniksel ve termal özellikler üzerindeki etkilerinin araştırıldığı deneysel çalışmalarda, 180 g/m² fiber alan ağırlığına sahip silika kumaşlar kullanılmıştır. Bu ana başlıklar doğrultusunda, gerçekleştirilen doktora çalışmasına ait deney iş planı Şekil 5.1’de verilmiştir.

5.1 Kompozit Bileşenlerinin İncelenmesi

5.1.1 Matris malzemesi

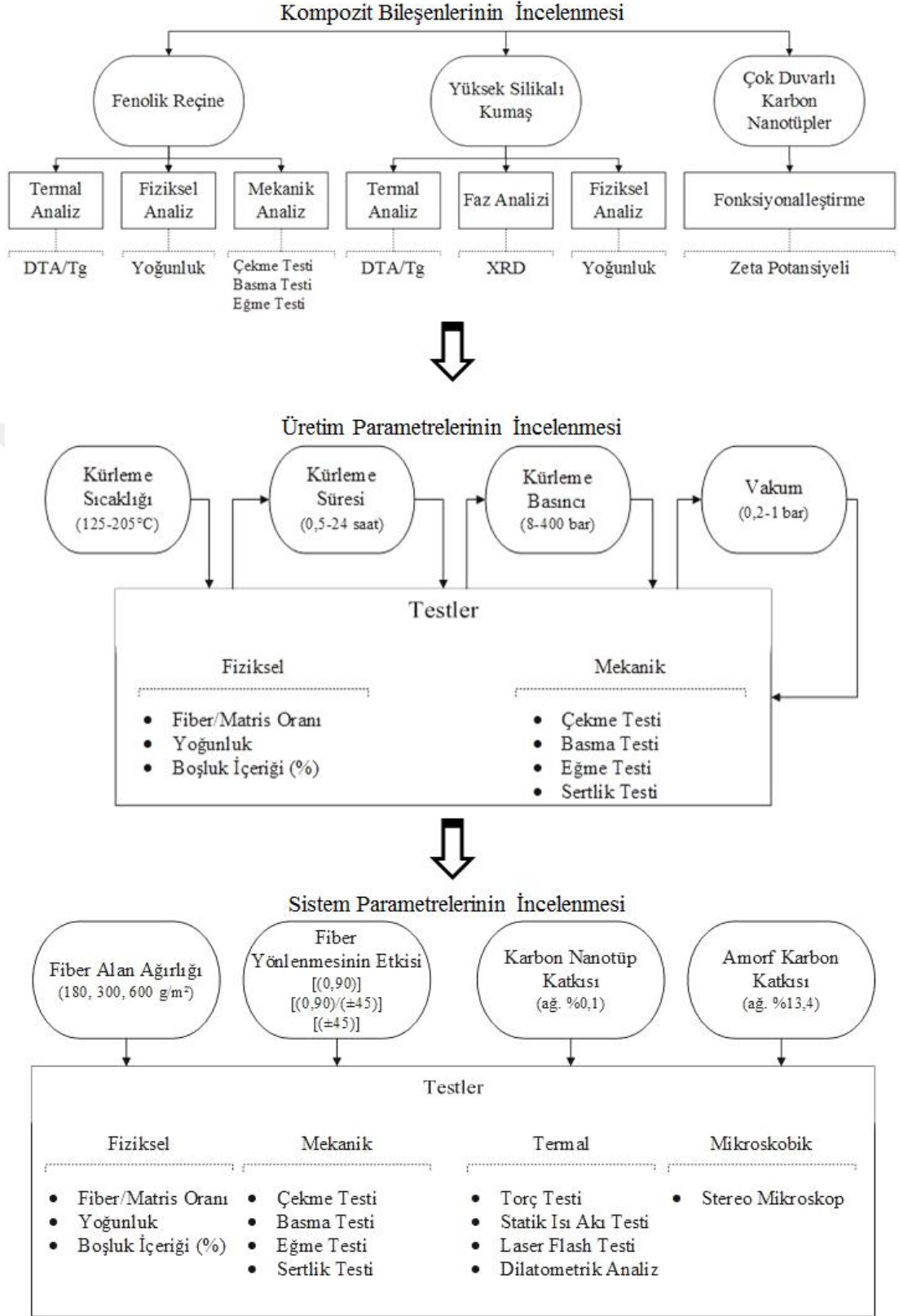
Silika-fenolik kompozitlerin üretiminde matris malzemesi olarak Hexion firması tarafından üretilen, resol tipi fenolik reçine olan Durite® SC1008 kullanılmıştır. NASA tarafından onaylı bir reçine olan Durite® SC1008, yüksek sıcaklıkta kararlılık, yüksek darbe direnci ve tokluk gibi üstün mekaniksel özellikler ve ayrıca üstün ısılatma performansı ile başta termal koruma sistemleri olmak üzere, hafif/ağır zırh sistemlerinde kullanılan kompozit malzemelerin üretiminde tercih edilmektedir (Phenolic resins for ballistics, 2016). Hexion firmasından alınan Durite® SC1008’in çeşitli fiziksel özellikleri Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1 : SC1008 tip fenolik reçinenin çeşitli fiziksel özellikleri (Durite™ Resin SC-1008, 2016).

Özellikler	Birim	Değer
Katı Miktarı, (135°C)	%	60 – 64
Viskozite, Brookfield	cps	180 – 300
pH, (25°C)		7,9 – 8,5
Özgül ağırlık		1,07 – 1,10
Çözücü Türü		İzopropil Alkol

SC1008 tipi fenolik reçinenin stratejik uygulamalarda kullanılan ve akademik araştırma şartıyla özel izinle getirilebilen bir reçine türü olması, bu reçinenin malzeme özellikleri ile ilgili sınırlı ölçekte bilgiye ulaşılmasına neden olmaktadır. Bu sebeple sıvı ve katı hale getirilmiş (kürlenmiş) reçinenin mekaniksel ve termal özelliklerinin belirlenmesi, çalışma kapsamında üretilmesi hedeflenen silika-fenolik

DENEY PLANI



Şekil 5.1 : Doktora çalışmasına yönelik izlenen yol haritası.

kompozitler ile ilgili teorik yaklaşımların yapılabilmesi açısından büyük önem arz etmektedir. Fenolik reçine ile ilgili deneysel çalışmalara ilk olarak, sıvı reçinenin ısı davranışının tayine yönelik termal testler olan Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termal Gravimetrik Analiz ile başlanmıştır (Tg). 10K/dakika ısıtma hızıyla gerçekleştirilen analizlerde DTA analizi kütleme sıcaklıkları göz önünde bulundurularak 25 – 220°C, termal gravimetrik analiz ise 25 – 1000°C arasında gerçekleştirilmiştir. Reçinenin ısı davranışının incelenmesinin ardından, kürlenmiş reçine özelliklerinin tayinine yönelik çalışmalara geçilmiştir. Bu kapsamda termal ve mekanik analizler için boşluksuz reçine yapısının elde edilmesine yönelik üretim işlemlerine geçilmiştir. Fenolik reçinenin aşırı reaktif yapısı nedeniyle 75 ile 165°C arasında 10°C/gün ısıtma hızıyla uygulanan ısı işlem neticesinde, boşluksuz katı reçine plakaları elde edilmiştir. Katı reçine üretiminin tamamlanmasından sonra fiziksel, mekanik ve termal testler için numune hazırlama işlemine geçilmiştir. Hassas kesici ve torna ile işlenen numuneler, fiziksel, termal ve mekanik testler için Amerikan Test ve Malzeme Birliği'ne ait (ASTM) tarafından belirtilen boyutlarda hazırlanmıştır. Kürlenmiş reçinenin yoğunluğunun (g/cm^3) ölçülmesinde hem piknometre hem de Arşimet metodu (ASTM D792) (ASTM, 2013a) kullanılmış ve elde edilen sonuçlar birbirleri ile karşılaştırılmıştır. ASTM D790 ve ASTM D695 standartları esas alınarak kürlenmiş reçinenin eğme ve basma özellikleri tayin edilmiştir (ASTM, 2015a; ASTM, 2015b). Katı reçinenin çekme özellikleri ile ilgili olarak, ASTM D3039-08 standardına uygun olacak şekilde hazırlanan numunelerin boyutları itibari ile homojen kesitli, kenarlarında çentik etkisi yaratmayacak şekilde çatlaksız numunelerin hazırlanması mümkün olmamıştır. Katı reçineye son olarak da lazer flash testi (ASTM E-1461) uygulanarak, kürlenmiş reçinenin oda sıcaklığındaki termal difüzyivite ve termal iletkenlik değerleri tespit edilmiştir (ASTM, 2013b).

5.1.2 Takviye Malzemesi

Silika-Fenolik kompozitlerin üretiminde takviye malzemesi olarak Valmieras Stikla Šķiedra (Letonya) adlı firmadan temin edilen üç farklı fiber alan ağırlıklarına sahip yüksek silikalı kumaş türleri kullanılmıştır. Yüksek silikalı kumaşların teknik özelliklerine ait bilgiler Çizelge 5.2'de görülmektedir (K48 Silika Kumaş, 2011; . K49 Silika Kumaş, 2011; K75 Silika Kumaş, 2011). 180, 300 ve 600 g/m^2 'lik üç farklı fiber alan yoğunluğuna sahip kumaşlar, yüksek silikalı fiberlerden oluşan

Çizelge 5.2 : Silika-fenolik kompozitlerin üretiminde kullanılan takviye malzemesi silikalı kumaşlara ait çeşitli malzeme özellikleri.

Kumaş Özellikleri		Kumaş Türü		
		KA 180P	KA 300 P	KA 600P
Fiber Yoğunluğu (g/cm ²)		180	300	600
İplik Sayısı (1cm)	Çözü	10	9	19
	Atkı	10	8	13
Çekme Mukavemeti (N/cm)	Çözü	300	700	2000
	Atkı	300	700	1500
Kimyasal Bileşim (%)	SiO ₂	95	95	95
	Al ₂ O ₃	3,5	3,5	3,5
Kalınlık (mm)		0,18	0,30	0,55
Örgü Türü		Düz	Düz	Atlas 1/7/8H

ipliklerden dokunmuştur. Kumaşların yapıları x-ışınları difraksiyon tekniğiyle (bakır tüplü x-ışınları difraktometresi), ısı davranışları ise oda sıcaklığı ile 1000°C arasında gerçekleştirilen (ısıtma hızı: 10 K/dakika) diferansiyel termal analiz (DTA) ve termal gravimetrik (TG) analiz yöntemleri yardımıyla incelenmiştir. Yüksek silikalı kumaşların yoğunlukları (g/cm³) piknometre ve arşimet teknikleri (ASTM D792) ile belirlenmiştir.

5.1.3 Karbon Nanotüpler

Karbon nanotüp ilavesinin silika-fenolik kompozitlerin mekaniksel ve termal performansı üzerindeki etkisinin tayin edilmesi amacıyla kompozit üretiminde katkı malzemesi olarak çok duvarlı karbon nanotüpler (ÇDKNT) kullanılmıştır. Carbon NT&Fiber 21 (Avusturya) isimli firmadan temin edilen çok duvarlı karbon nanotüplerin özellikleri Çizelge 5.3’de verilmiştir.

Karbon nanotüpler, atomik yapılarından kaynaklı üstün mekaniksel, termal ve elektriksel özellikleri nedeniyle en çok gelecek vaat eden nano-dolgu türlerinden bir tanesidir (Chang, 2010). Ancak, karbon nanotüplerin su ve organik ortamlarda homojen olarak dağılmama, topaklanma ve düşük ıslanma performansı gibi olumsuz

Çizelge 5.3 : Deneysel çalışmalarda kullanılan çok duvarlı karbon nanotüplerin teknik özellikleri.

Özellik	ÇDKNT
Saflık (%)	>95
Çap (nm)	10 – 20
Uzunluk (µm)	5 – 15
Amorf Karbon (%)	<3
Kül Miktarı (%)	<0,2
Yüzey Alanı (m ² /g)	40-300
Spesifik Yoğunluk	2
Serbest Yoğunluk (kg/m ³)	0,09 – 0,65
Termal İletkenlik (W/m.K)	~ 2000

yönleri, bu üstün özelliklerin kompozit yapısına aktarılması önündeki en büyük engeli oluşturmaktadır. Karbon nanotüplerin bu olumsuz yönlerinin bertaraf edilmesi ve kompozit üretimine adapte edilebilirliğinin arttırılması amacıyla üretim aşamasından sonra karbon nanotüplere fonksiyonelleştirme işlemi uygulanmaktadır (Hirsch ve Vostrowsky, 2005). Doktora çalışması kapsamında karbon nanotüplerin silika-fenolik kompozitlerin malzeme özellikleri üzerindeki etkisinin inceleneceği çalışmalara geçmeden önce çok duvarlı karbon nanotüplere kovalent fonksiyonelleştirme işlemi uygulanmıştır. Bu amaç doğrultusunda karbon nanotüpler, reçine çözeltisine karıştırılmadan önce, hacimce 3:1 oranında 50°C'deki sülfürik asit (H₂SO₄) ve nitrik asit (HNO₃) çözeltisine konularak, ultrasonik banyo içerisinde, 12 saat bekletilmiş ve kimyasal yolla fonksiyonel (karbon nanotüp yüzeylerine karboksil (-COOH), karbonil (-C=O) veya hidroksil (-OH) gibi fonksiyonel grupların bağlanması) hale getirilmiştir. Kovalent fonksiyonelleştirme olarak da bilinen kimyasal yolla fonksiyonelleştirme işlemi için kurulan düzenek Şekil 5.2'de görülmektedir. 1 gram karbon nanotüp için 500 ml asit çözeltisinin kullanıldığı fonksiyonelleştirme işleminin ardından karbon nanotüpler, vakum filtrasyon tekniği kullanılarak PTFE filtre kağıdı (por büyüklüğü 200 nm) üzerinde biriktirilmektedir. Filtre kağıdı üzerinde biriktirilen karbon nanotüpler, nötralize olana kadar saf su ile yıkandıktan sonra, etüv içerisinde kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Fonksiyonelleştirme işleminin başarıyla gerçekleştirilip gerçekleştirilmediği hususunun anlaşılması amacıyla karbon nanotüpler, ultrasonik karıştırıcı yardımıyla beher içinde birkaç saniye boyunca saf su ile karıştırılarak, dispersiyon davranışı

gözlemlenir. Ultrasonik karıştırma sonunda suyun şeffaf rengi tamamen siyah renge dönmesi durumunda, fonksiyonelleştirme işleminin başarılı bir şekilde tamamlandığı anlaşılmıştır.



Şekil 5.2 : Çok duvarlı karbon nanotüplerin kimyasal fonksiyonelizasyonu için kurulan düzenek.

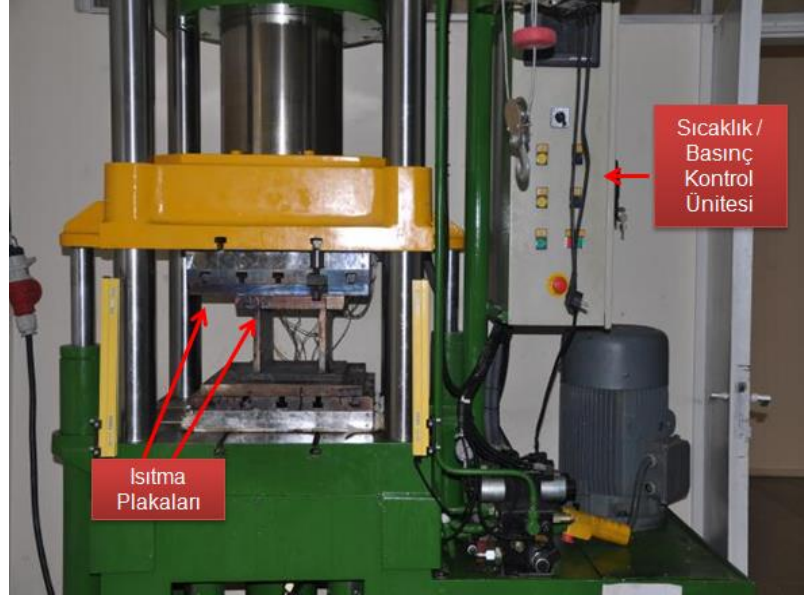
Fonksiyonelleştirme işleminin çok duvarlı karbon nanotüplerin elektrik yükleri üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla, fonksiyonelleştirilmiş ve fonksiyonelleştirilmemiş karbon nanotüplerin sulu çözeltilerinden oluşan karışımları zeta potansiyeli analizine tabi tutulmuştur. Stabino™ Zeta Potansiyel cihazından gerçekleştirilen analizlerde çok duvarlı karbon nanotüplerin partikül yükleri tespit edilmiştir.

5.2 Üretim Parametrelerinin İncelenmesi

Üretim parametrelerinin incelenmesine yönelik deneysel çalışmalar çerçevesinde, kürleme sıcaklığı, kürleme süresi, kürleme basıncı ve kompozit üretimi sırasında uygulanan vakum işleminin üretim parametrelerinin silika-fenolik kompozitlerinin fiziksel ve mekaniksel özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Uygun kürleme koşullarının tayin edilmesi amacıyla çekme, eğme, basma ve sertlik testleri ile yoğunluk ve porozite ölçümleri yapılmıştır.

Üretim parametrelerinin incelenmesine yönelik çalışmalarda hazırlanan kompozitlerin üretiminde, KA600P kodlu, 600 g/m²'lik fiber alan yoğunluğuna, 0,55

mm kalınlıĝa ve saten örgü (8H) türüne sahip yüksek silikalı kumaşlar kullanılmıştır. Kumaşların boyutlandırılması (23x23cm) ile başlayan kompozit üretim sürecinde, kompozit laminantı oluşturacak kat sayısı, kompozit malzemeye uygulanacak mekaniksel testlere ait ASTM standartlarında belirtilen kıstaslar göz önünde bulundurularak belirlenmiştir. Mekaniksel testlerin tamamında KA600P kodlu kumaş için 6 adet kumaş katı testler için ideal plaka kalınlıĝına ulaşılmasını saĝlamaktadır. Belirtilen boyutlarda, ve sayıda kesilen kumaş katlarının ilk tartımlarının yapılmasının ardından emprenyeleme aşamasına geçilmiştir. Emprenyeleme işlemi, kumaş katlarının yüzeylerine uygun vizkoziteye sahip fenolik reçinenin, fırça ve el merdanesi yardımıyla homojen bir şekilde sürölmesi ile gerçekleştirilmiştir. Emprenyeleme işleminin ardından üst üste istiflenen reçine emdirilmiş katlar, elektrikli fırına yerleştirilerek, normal atmosfer koşullarında jelleşme işlemine tabi tutulmuştur. ASTM D3532/D3532M-12 standardına (ASTM, 2012) uygun şekilde gerçekleştirilen jelleşme işleminde, belirtilen boyutlarda (23x23 cm) ve tabaka sayısında (6 adet) reçine emdirilmiş katların, 125°C’de jelleşmesi için gerekli sürenin 1 saat 30 dakika olduĝu tayin edilmiştir. Jelleşme aşamasının ardından fırından alınan tabakalar kürlleme işlemi için daha önceden ısııl dengeye ulaşmış sıcak presin laminasyon plakaları arasına yerleştirilmiştir. Sıcak preste (şekil 5.3), farklı kürlleme koşulları altında kalıplanan kompozitler, fiber ve matris ara yüzeylerinde termal genleşme kaynaklı gerilmelerin bertaraf edilmesi amacıyla oldukça yavaş (1.5°C/dak) bir şekilde oda sıcaklıĝına kadar soĝutulmuřtur. Sıcak presten çıkartılan 23x23x3,3 cm boyutlarındaki kompozit plakalar, aĝırlıka fiber ve reçine miktarlarının teorik olarak hesaplanması amacıyla tekrar tartım işlemine tabi tutulmuştur. Kompozit plakaların, uygulanacak olan fiziksel ve mekaniksel karakterizasyon türünün ASTM standardında belirtilen normlara göre boyutlandırılmasıyla birlikte kompozit üretim süreci tamamlanmıştır. Kompozit üretiminin tamamlanmasının ardından tüm deney gruplarına uygulanan yoğunluk (ASTM, 2013a), boşluk miktarı (ASTM, 2009) testleri (fiziksel özellikler) ile ekme (ASTM, 2014a), basma (ASTM, 2014b), eĝme (ASTM, 2015a) ve sertlik testleri (ASTM, 2015c) (mekaniksel özellikler) sonucunda üretim parametreleri ile ilgili deneysel çalışmalar tamamlanmıştır.



Şekil 5.3 : 250 ton kapasiteli sıcak laminasyon presi.

5.2.1 Kürleme sıcaklığı

Silika-fenolik kompozitlerin üretim parametrelerinin belirlenmesine yönelik gerçekleştirilen deneysel çalışmalara ilk olarak kürleme sıcaklığının tespitine yönelik çalışmalar ile başlanılmıştır. Jelleşme aşamasından sonra fırından çıkarılan tabakalar, ısıtmalı presin tabakaları arasına yerleştirilerek, 125 ile 205°C arasında değişen sıcaklıklarda, presin maksimum kapasitesi olan 400 barlık basınç altında 1 saatlik süreyle kürleme işlemine tabi tutulmuştur. Farklı kürleme sıcaklıklarında üretilen silika-fenolik kompozitlerin, fiziksel ve mekaniksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla her bir sıcaklık değeri için en az dört adet kompozit plakanın üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen plakalar, son ağırlıklarının tespit edilmesinin ardından boyutlandırılarak, fiziksel ve mekaniksel testlere tabi tutulmuştur.

5.2.2 Kürleme süresi

Silika-fenolik kompozitlerin kürleme sıcaklığının tespit edildikten sonra kürleme süresinin belirlenmesi amacıyla fırında jelleştirilmiş katlar, belirlenen kürleme sıcaklığa ısıtılmış laminasyon presinde, 400 barlık basınç altında, 0,5 ile 24 saat arasında değişen sürelerde kalıplanarak, kürleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Kompozit malzemenin fiziksel ve mekaniksel özelliklerinin sağlıklı bir şekilde belirlenebilmesi amacıyla her bir kürleme süresi için en az dört adet kompozit plaka hazırlanmıştır. Üretilen plakalar, son ağırlıklarının tespit edilmesinin ardından boyutlandırılarak, fiziksel ve mekaniksel testlere tabi tutulmuştur.

5.2.3 Kürleme basıncı

Kürleme basıncının silika-fenolik kompozitlerin özellikleri üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla, fırından alınan jelleşmiş silika-fenolik katları daha önce belirlenmiş olan kürleme sıcaklığı ve sürelerinde, 8, 50, 150 ve 400 barlık basınçlarda kürleme işleminin tabi tutulmuştur. Deneysel çalışmalarda, her bir basınç değeri için en az dört adet silika-fenolik kompozit plaka üretimi ger ekleştirelmıştır. Üretilen plakalar, son ağırlıklarının tespit edilmesinin ardından boyutlandırılarak, fiziksel ve mekaniksel testlere tabi tutulmuştur.

5.2.4 Vakum

Kürleme işlemi sırasında gerçekleştirilen vakum işleminin kompozit özellikleri üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla silika-fenolik tabakalar, fırında jelleştirme aşamasını takiben vakum torbası içersine yerleştirilmiş ve kürleme işlemi daha önce belirlenen sıcaklık, süre ve basınç şartlarına ilave olarak 0,2 barlık bir vakum atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Kürleme işleminin tamamlanmasından sonra son ağırlıkları tartılan plakalar, daha sonra boyutlandırılarak, fiziksel ve mekaniksel testlere tabi tutulmuştur.

5.3 Sistem Parametrelerinin İncelenmesi

Sistem parametrelerin incelenmesine yönelik deneysel çalışmalarda; örgü kumaş türü ve matris malzemesine yapılan farklı katkıların (karbon nano t p ve amorf karbon katkısı) kompozitlerin fiziksel, mekaniksel ve termal özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu amaçla örneklerin hazırlanmasında, üretim parametrelerinin incelenmesinden elde edilen optimum üretim koştulları kullanılmış ve aynı numune hazırlama yöntemi izlenmiştir. Sistem parametrelerinin etkilerinin incelendiği deneysel çalışmalarda, üretim parametreleri araştırmalarında izlenen silika-fenolik kompozit üretim adımlarının aynıları takip edilmiştir. Kompozit laminantları oluşturacak kumaş katlarının sayısı yine kompozit malzemeye uygulanacak mekaniksel ve termal testlere ait ASTM standartlarında belirtilen kıstaslar göz önünde bulundurulularak belirlenmiştir. Jelleşme işlemi ile ilgili olarak da mekaniksel test numunelerine kıyasla daha kalın ($6,35 \pm 0,41$ mm) olan termal test plakaları için jelleşme süresi tayini gerçekleştirilmiş ve bu kalın numunelerin üretimi için istiflenen fenolik emdirilmiş silika katlara 125 C’de 1 saat 50 dakika boyunca jelleştirme ısı

işlemi uygulanmıştır. Kırılma işlemi, üretim parametrelerinin incelenmesi çalışmalarında optimize edilen sıcaklık, süre ve basınç şartları altında gerçekleştirilmiştir. Üretimi tamamlanan silika-fenolik kompozitlere, üretim parametrelerinin incelenmesi sırasında gerçekleştirilen fiziksel ve mekanik testlere ilave olarak dinamik ısı akısı (torç) testi (ASTM, 2015d), statik ısı akısı testi, termal iletkenlik (ASTM, 2013b) ve termal genleşme testleri (ASTM, 2011) uygulanmıştır. Ayrıca mekanik testler sonucu kompozit numunelerin kırık morfolojileri Leica MZ16FA stereo mikroskop yardımıyla incelenmiştir. Fiber/matris ara yüzeylerinin ve kupon kesitlerinin incelenmesi amacıyla da JEOL JSM 700F taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır.

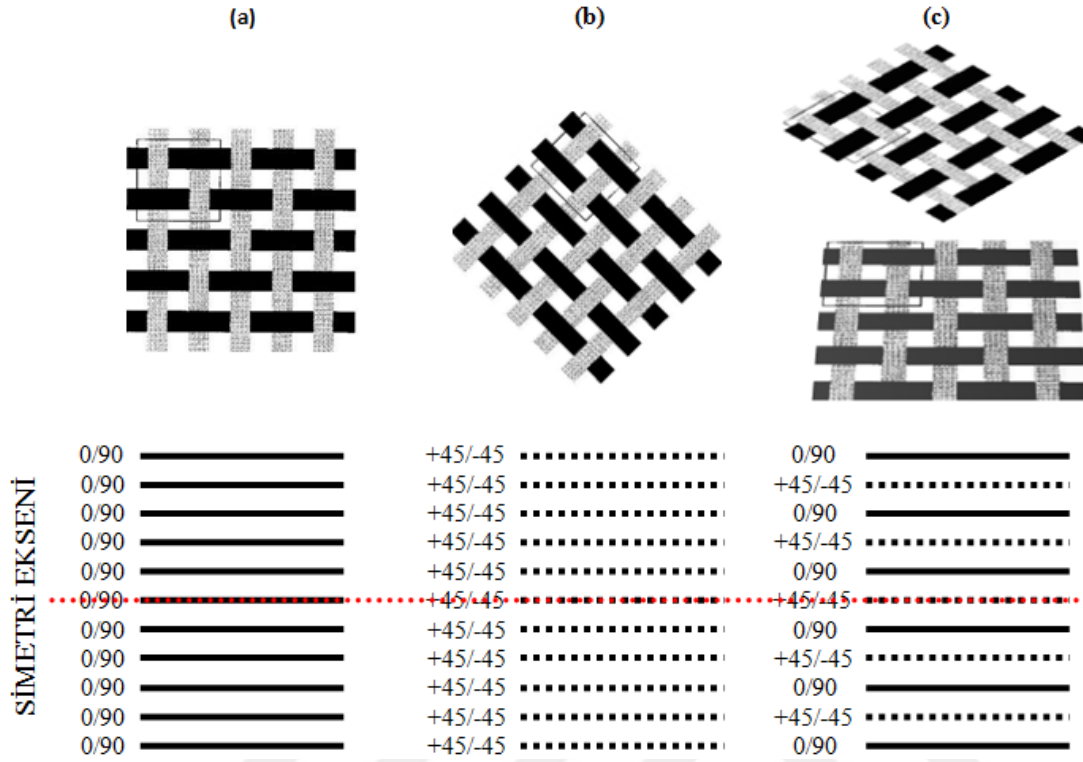
5.3.1 Fiber alan ağırlığı

Fiber alan ağırlığının silika-fenolik kompozitlerin mekaniksel ve termal özellikleri üzerindeki etkisinin tespit edilmesi amacıyla üretimlerde 180, 300 ve 600 g/m² fiber alan ağırlığına sahip üç farklı yüksek silikalı kumaş türü kullanılmıştır. Mekaniksel testler için kompozit plaka hazırlanmasında; 600 g/m²'lik fiber yoğunluğuna sahip kumaş (KA600P) ile gerçekleştirilen üretimlerde 6, 300 g/m²'lik fiber yoğunluğuna sahip kumaş (KA300P) ile gerçekleştirilen üretimlerde 11 ve 180 g/m²'lik fiber yoğunluğuna sahip kumaş (KA180P) ile gerçekleştirilen üretimlerde ise 18 kat yüksek silikalı kumaş kullanılmıştır. Termal testler için kompozit plaka hazırlanmasında ise; KA600P kodlu kumaştan 11 kat, KA300P kodlu kumaştan 21 kat ve KA180P kodlu kumaştan 34 kat kullanılmıştır. Kompozit malzemelerin mekaniksel özelliklerinin tayin edilmesi amacıyla 23x23x3,3 cm boyutlarında 4 adet, termal özelliklerinin tayin edilmesi amacıyla da 23x23x6,5 cm boyutlarında 4 adet plakanın üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen plakalar, son ağırlıklarının tespit edilmesinin ardından boyutlandırılarak, fiziksel, mekaniksel ve termal testlere tabi tutulmuştur.

5.3.2 Örgü yönlenmeleri

Örgü yönlenmelerinin silika fenolik kompozitlerin mekaniksel ve termal özellikleri üzerindeki etkilerinin incelenmesi amacıyla KA600P ve KA300P kodlu kumaşlardan silika-fenolik kompozitler hazırlanmıştır. Kumaşlardaki istiflenme sırasının kompozitlerin mekaniksel özellikleri arasındaki ilişkinin belirlenmesi amacıyla 300 g/m² fiber yoğunluğuna sahip kumaştan (KA300P) hazırlanan 11 adet kumaş katı

simetrik olacak şekilde sırasıyla $[(0,90)]_{11S}$, $[(\pm 45)]_{11S}$ ve $[(0,90)/(\pm 45)]_{11S}$ oryantasyonlarında tabakalandırılmıştır.



Şekil 5.4 : Farklı oryantasyonlarda istiflenen KA300P kodlu kumaş katları a) $[(0,90)]_{11S}$, b) $[(\pm 45)]_{11S}$, c) $[(0,90)/(\pm 45)]_{11S}$.

İplik yönlenmesinin termal ve mekaniksel özellikler üzerindeki etkisinin tayin edilmesine yönelik çalışmalarda KA600P kodlu kumaştan üretilen silika-fenolik kompozitlerin mekaniksel ve termal özellikleri incelenmiştir. Çizelge 5.2’de görüldüğü üzere KA600P kodlu kumaş, çözgü yönünde 19 atkı yönünde ise 13 iplikten oluşmaktadır. Bu durum, KA180P ve KA300P kodlu kumaşlarla üretilen silika-fenolik kompozitlerin aksine KA600P kodlu kumaş ile üretilen silika-fenolik kompozitlerin çözgü ve atkı yönlerinde anizotropik bir davranış göstermesine yol açmaktadır. İplik yönlenmesi ile ilgili gerçekleştirilen kompozit üretimlerinde, mekaniksel testler için 6 kat, termal testler için ise 11 kat KA600P kodlu yüksek silikalı kumaş kullanılmıştır.

5.3.3 Karbon nanotüp katkısı

Karbon nanotüp ilavesinin silika/fenolik kompozitlerin mekanik ve termal özellikleri üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla silika-fenolik kompozitlerin yapısına ağırlıkça % 0.1 oranında çok duvarlı karbon nanotüp katkısı yapılmıştır. Bu amaç

doğrultusunda, fonksiyonel hale getirilmiş 2 gram çok duvarlı karbon nanotüp 400 ml reçine çözeltisi içerisine ilave edilerek, karışım ultrasonik banyoda 1 saat bekletilmiştir. Karbon nanotüplerin reçine içerisinde homojen bir şekilde dağılmasının ardından, reçine/nanotüp karışımı 180 g/m^2 'lik fiber yoğunluğuna sahip KA180P kodlu kumaş katlarına (mekanik testler için 18 kat, termal testler için 34 kat) emprenye ettirilmiştir. Emprenyeleme işleminin tamamlanmasıyla birlikte benzer üretim aşamaları takip edilerek, $23 \times 23 \times 3,3$ cm boyutlarında 4 adet ve $23 \times 23 \times 6,5$ cm boyutlarında 4 adet karbon nanotüp katkılı silika-fenolik kompozit plakanın üretimi tamamlanmıştır. Üretilen plakalar, son ağırlıklarının tespit edilmesinin ardından boyutlandırılarak, fiziksel, mekaniksel ve termal testlere tabi tutulmuştur.

5.3.4 Amorf karbon katkısı

Amorf karbon katkısının silika-fenolik kompozitlerin malzeme özellikleri üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda 180 g/m^2 fiber alan ağırlığına sahip KA180P kodlu kumaşlar kullanılmıştır. Silika/Karbon&Fenolik kompozitlerin üretimine ilk olarak karbonizasyon işlemine tabi tutulacak olan 180 g/m^2 fiber yoğunluğuna sahip (mekanik testler için 18 adet, termal testler için 34 adet) yüksek silikalı kumaş katlarının tartımıyla başlanmıştır. Kumaş katlarının ilk ağırlıklarının belirlenmesinden sonra emprenyeleme aşamasına geçilmiş ve kumaş katları, karbon kaynağı olarak kullanılacak olan fenolik reçine ile homojen bir şekilde ıslatılmıştır. Emprenyeleme aşamasını takiben, fenolik reçine emdirilmiş katlar, önceden 650°C 'ye ısıtılmış fırın içerisine tek tek yerleştirilerek, karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Karbonizasyon işlemi, açık atmosferde her bir kat için 5 dakikalık bir işlem süresiyle gerçekleştirilmiştir. Karbonizasyon aşamasının ardından, kumaş katları tekrar tartım işlemine tabi tutulmuş ve kumaş yüzeylerinde biriken toplam kalıntı karbon miktarı hesaplanmıştır. Kumaş yüzeyinde amorf karbon dışından kalıntı herhangi bir organik yapının bulunup bulunmadığı hususunun tespit edilmesi amacıyla karbon kaplı silika kumaşlara Raman Analizi uygulanmıştır. Karbon kaplı silika kumaş katları daha sonra yeniden fenolik reçine ile empreyelenmiş ve istiflenen tabakalara daha önce ayrıntısıyla anlatılan koşullarda jelleşme ve kürlenme işlemlerinin ardından silika/karbon&fenolik kompozitlerin üretimi tamamlanmıştır. Üretilen plakalar, son ağırlıklarının belirlenmesinin ardından boyutlandırılarak, fiziksel, mekaniksel ve termal karakterizasyon işlemlerine tabi

tutulmuştur. Amorf karbon katkısının silika-fenolik kompozitler üzerindeki etkisinin incelendiği deneysel çalışmalarda, karbon nanotüp katkılı silika-fenolik kompozitler için üretilen plakalarla aynı ölçülerde ve aynı sayıda kompozit plakanın üretimi gerçekleştirilmiştir.

5.4 Silika-Fenolik Kompozitlere Uygulanan Karakterizasyon İşlemleri

Doktora çalışması kapsamında farklı üretim ve sistem koşulları altında üretilen silika-fenolik kompozitlere, fiziksel, mekaniksel ve termal özelliklerinin belirlenmesine yönelik çeşitli karakterizasyon teknikleri uygulanmıştır. Fiziksel, mekaniksel ve termal testler için ihtiyaç duyulan numunelerin hazırlanmasında hassas kesme (elmas kesici), talaşlı şekillendirme (torna), taşlama ve zımparalama gibi uygun numune hazırlama teknikleri kullanılmıştır.

5.4.1 Fiziksel testler

Fiziksel testler, silika-fenolik kompozitlerin mekaniksel ve termal performansını doğrudan etkileyen fiber/reçine oranları, yoğunluk ve boşluk miktarlarının tespit edilmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir.

5.4.1.1 Fiber/reçine içeriği

Silika-fenolik kompozitlerin fiber/reçine oranları, üretimin başında ilk ağırlıkları belirlenen kumaş katlarının (takviye malzemesinin), kompozit plaka toplam ağırlığı içindeki yüzdesinin teorik olarak hesaplanması neticesinde belirlenmiştir. Pirolitik karbon içeren kompozitlerin üretiminde, ilk ağırlığı belirlenen her bir yüksek silikalı kumaş katının, karbonizasyon işlemi sonucundaki ağırlık artışları tek tek tespit edilmiştir. Pirolitik karbon içeren kompozit plakaların son ağırlıklarının ölçülmesinin ardından, her bir bileşenin toplam ağırlık içerisindeki payı teorik olarak hesaplanmıştır. Yüksek silikalı kumaşların ve kürlenmiş reçinenin yoğunluk analizlerinin gerçekleştirilmesinin ardından, kompoziti oluşturan tüm bileşenlerin hacim yüzdeleri de hesaplanmıştır.

5.4.1.2 Yoğunluk analizi

ASTM D792-13 standardına göre gerçekleştirilen yoğunluk testlerinde, kalınlığı 3 ile 6,5 mm, ağırlığı ise 1 ile 5 gram arasında olan test numuneleri kullanılmıştır. Numunenin hava ortamındaki ağırlığının tayini ile başlayan test sürecinde, numune,

içerisinde hava kabarcığı bulunmayan 23°C sıcaklıktaki saf su içerisine özel bir aparat yardımıyla daldırılarak, su içerisindeki ağırlığı belirlenmektedir. Kompozit numunenin yoğunluğu Eşitlik 5.1’de tanımlanmıştır.

$$\text{spesifik yoğunluk } 23/23^{\circ}\text{C} = a / (a+w-b) \quad (5.1)$$

Formülde, a: numunenin hava ortamında ölçülen ağırlığı (g), b: numunenin su içerisinde ölçülen ağırlığı (g), w ise su içerisinde daldırmak amacıyla kullanılan aparatın ağırlığı (g) olarak tanımlanmaktadır (ASTM, 2013a). Yoğunluk testlerinde kullanılan numuneler üretilen silika-fenolik kompozit plakaların farklı bölgelerinden alınmıştır. Her bir üretim grubu için minimum üç adet numunenin yoğunluk analizi gerçekleştirilmiştir.

5.4.1.3 Boşluk tayini

Deneyssel çalışmalarda üretilen silika-fenolik kompozitlerin boşluk içeriklerinin tayini, ASTM D2734-09 numaralı standart esas alınarak gerçekleştirilmiştir. Kompozitlerin yoğunluklarının ASTM D792-13 standardına göre belirlenmesinin ardından, kompozit numunelerin teorik yoğunlukları aşağıdaki Eşitlik 5.2 yardımıyla hesaplanmaktadır.

$$T = 100 / ((R/D)+(r/d)) \quad (5.2)$$

Eşitlik 5.2’de, T: teorik yoğunluk (g/cm^3), R: kompozit yapısındaki reçinenin ağırlık yüzdesi (%), D: reçinenin yoğunluğu (g/cm^3), r: kompozit yapısındaki fiber ağırlık yüzdesi (%), d: fiberlerin yoğunluğu (g/cm^3) olarak verilmiştir. Teorik yoğunluğun hesaplanmasının ardından Eşitlik 5.3’de görülen formülden kompozitin boşluk içeriği hesaplanmaktadır.

$$V = 100 ((T_d - M_d) / T_d) \quad (5.3)$$

Eşitlik 5.3’de görülmekte olan sembollerden V: boşluk yüzdesi (%), T_d : Teorik yoğunluk (g/cm^3), M_d : Ölçülen (gerçek) yoğunluk (g/cm^3) anlamına gelmektedir (ASTM, 2009).

5.4.2 Mekaniksel testler

Doktora çalışması kapsamında üretilen silika-fenolik kompozitlerin mekaniksel performansları, hazırlanan numunelere uygulanan çekme, basma, eğme ve sertlik testleri yardımıyla belirlenmiştir.

5.4.2.1 Çekme testi

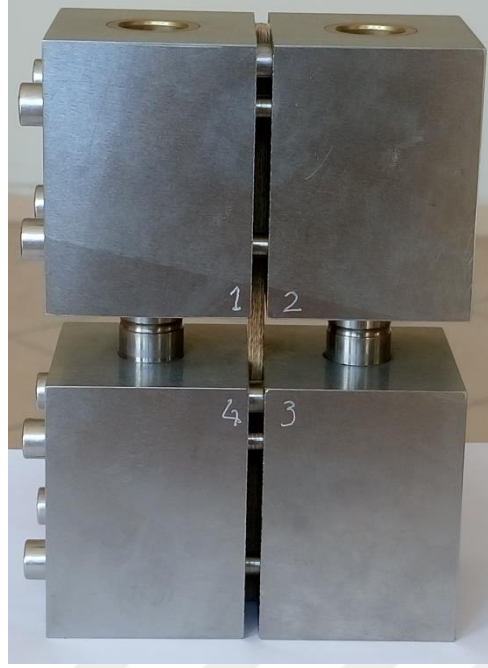
Doktora çalışması kapsamında silika-fenolik kompozitlerin çekme özellikleri (çekme mukavemeti & çekme modülü) ASTM D3039 / D3039M standardında belirtilen koşullara uygun olacak şekilde Instron 1195 Universal test cihazı kullanılarak belirlenmiştir (ASTM, 2014a). Her bir farklı parametre için sekizden az olmayacak şekilde hazırlanan 250x20x3,5 mm boyutlarındaki çekme numunelerine, 2 mm/dk.'lık bir çene hızında eksenel çekme kuvvetleri uygulanmış ve kompozitlerin kopma öncesi maksimum yük değerleri tespit edilmiştir. Numunelerde kopmaya kadar geçen süreçte gerçekleşen deformasyon miktarları da 50 mm ölçü boyuna sahip Instron 2630-018 model ekstansometre yardımıyla ölçülmüştür. Çekme testlerinde kullanılmak üzere hazırlanan numunelerin boyut toleransları, genişlik için $\pm 1 \%$, kalınlık için ise $\pm 4 \%$ 'den fazla olmayacak şekilde ayarlanmıştır.

5.4.2.2 Basma testi

Silika-fenolik kompozit numunelere uygulanan kombine güç yükleme testi (CLC) olarak da bilinen basma testleri, ASTM D6641-6641M-14 standardıyla belirtilen normlara uygun olacak şekilde Instron 1195 Universal test cihazında gerçekleştirilmiştir (ASTM, 2014b). 1 mm/dk.'lık çene hızıyla gerçekleştirilen basma testlerinde, eksenel basma kuvvetinin homojen bir şekilde tatbik edilebilmesi amacıyla özel bir numune tutucu aparat (Şekik 5.5) kullanılmıştır. Basma testi sonucunda her bir farklı üretim parametresi için sekizer adet hazırlanan 140x13x3 mm boyutlarındaki numunelerin maksimum kırılma yükleri belirlenmiştir. Basma testlerinde kullanılmak üzere hazırlanan kompozit numunelerin boyut toleransları, genişlik için $\pm 1 \%$, kalınlık için $\pm 2 \%$ 'den fazla olmayacak şekilde ayarlanmıştır.

5.4.2.3 Eğme testi

Silika-fenolik kompozitlerin eğme mukavemetleri ve modüllerinin belirlenmesinde Shimadzu AGS-J Autograph Universal test cihazı kullanılmıştır. ASTM D790-15 standardına uygun olacak şekilde gerçekleştirilen eğme testlerinde 100x10x3 mm



Şekil 5.5 : Kombine güç yükleme testi (CLC) için tutucu aparat.

boyutlarındaki numuneler, mesnetler arası açıklık (L) / numune kalınlığı oranı 32:1 olacak şekilde eğme yüküne tabi tutulmuştur. 1 mm/dk.'lık bir hızla gerçekleştirilen üç nokta eğme testlerinde basma ve çekme testlerinde olduğu gibi her bir farklı üretim parametresi için 8 adet numune çatlak oluşumu gerçekleşinceye kadar test edilmiştir. Eğme testlerinde kullanılmak üzere hazırlanan kompozit numunelerin boyut toleransları, genişlik ve kalınlık için ± 1 %'den fazla olmayacak şekilde ayarlanmıştır (ASTM, 2015a).

5.4.2.4 Sertlik testi

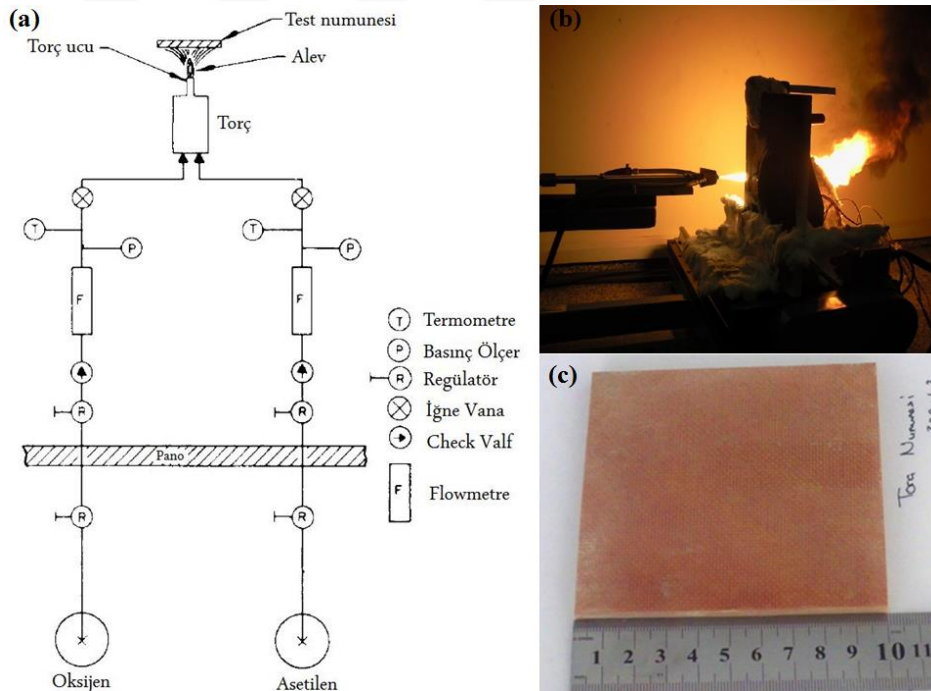
Silika-fenolik kompozit plakaların Shore D sertlik değerleri ASTM D2240-15 standardına uygun olacak şekilde belirlenmiştir. Sertlik ölçümünde mekanik Shore D skalasına sahip M-tipi (sivri uçlu) durometre kullanılmıştır. Doğru sonuçlar elde etmek amacıyla kalınlığı 1,25 mm'den büyük kompozit plakaların farklı bölgelerinden en az 20 adet sertlik ölçümü gerçekleştirilerek, ortalama sertlik değeri hesaplanmıştır (ASTM, 2015c).

5.4.3 Termal testler

Silika-fenolik kompozitlerin ısı özelliklerinin belirlenmesine yönelik gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmalarında, kompozit plakalara sırasıyla dinamik ısı akısı, statik ısı akısı, lazer flash (termal iletkenlik) ve termal genleşme testleri uygulanmıştır.

5.4.3.1 Dinamik ısı akısı (torç) testi

Silika-fenolik kompozitlerin ana kullanım alanlarının ablatif kompozit uygulamaları olması, bu kompozitlerin yüksek ısı akılarına karşı göstermekte olduğu ablatif performansının aydınlatılmasını zorunlu kılmaktadır. Oksi-asetilen ablasyon veya torç testi olarak da bilinen dinamik ısı akısı testi, ablatif malzemelerin ablasyon performansı ile yalıtım özelliklerinin tayin edilmesinde en çok kullanılan termal testlerden bir tanesidir. ASTM E-285-80 standardına uygun bir şekilde gerçekleştirilen dinamik ısı akısı testinde kenar uzunluğu 100 mm, kalınlığı 6 mm olan kare prizma şeklindeki silika-fenolik kompozit numuneler, 20 ve 40 saniye boyunca yaklaşık 5000 kW/m^2 'lik ısı akısına maruz bırakılarak, numunelerin ağırlık kayıpları ve kupon arkası sıcaklık değişimleri incelenmiştir. Dinamik ısı akısı testinde, ısı kaynağı olarak numuneden 1 santimetre uzaklıkta ateşlenen oksi-asetilen alevi kullanılmıştır. Oksi-asetilen gazının yanması sonucu oluşan alevin sıcaklığı yaklaşık 2000°C 'ye kadar ulaşmaktadır. Dinamik ısı akısı testinin gerçekleştirilmesi amacıyla kurulan deney düzeneğinin şematik gösterimi, test sürecine ve sistemde test edilen silika-fenolik kompozit numuneyle ait resimler Şekil 5.6'da verilmiştir (ASTM, 2015d).



Şekil 5.6 : Dinamik ısı akısı sistemi a) sistemin şematik gösterimi (ASTM, 2015d), b) sistemin çalışma anı, c) sistemde test edilen silika-fenolik kompozit numune.

5.4.3.2 Statik ısı akısı testi

Statik ısı akısı testi, silika-fenolik kompozitlerin ablatif korumadan sonra, kompozitin ısıya maruz kalan ön yüzünden, ısı ile doğrudan bir etkileşimi olmayan arka yüzeyine doğru yayılan ısıнын iletkenlik davranışının belirlenmesi veya bir diğer deyişle ablatif korumadan sonra silika-fenolik kompozitlerin yalıtkanlık seviyelerinin ölçülmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. Statik ısı akısı testinde kenar uzunluğu 55 mm kalınlığı 6 mm olan kare prizma silika-fenolik kompozit numuneler (Şekil 5.7a) 1000 kW/m²'lik bir ısı akısına, 20 saniye boyunca maruz bırakılarak (Şekil 5.7b), numunelerin kupon arkası sıcaklık değişimleri ölçülmüştür. Isı kaynağı olarak karbon diyoksit (CO₂) lazerinin kullanıldığı testte ayrıca ablatif korumanın ardından iletim yolu ile ısı aktarımı sonucu 3 dakika boyunca kupon arkası sıcaklıklarındaki değişim miktarları da belirlenmiştir.



Şekil 5.7 : Statik ısı akısı testi a) test edilen silika-fenolik kompozit numuneler, b) lazerin etkisi ile kompozit numune yüzeyinde gerçekleşen değişim.

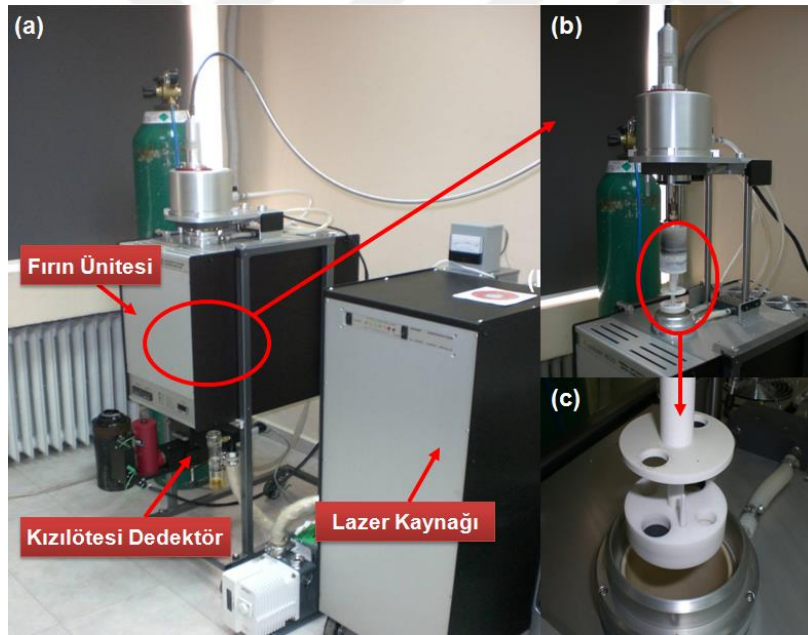
5.4.3.3 Lazer flash testi

ASTM E1461-13 numaralı standard uygun şekilde gerçekleştirilen lazer flash testlerinde, hava ve inert gaz atmosferi altında, oda sıcaklığından 1500°C'ye kadar ölçüm yapabilen Flash Line 4010 marka termal iletkenlik analiz cihazı (Şekil 5.8a) kullanılmıştır. Analiz, termal iletkenliğinin belirlenmesi istenen katı malzemenin, yoğunluk ve kalınlık değerlerinin ölçüm programına girilmesi ile başlamaktadır. Daha sonra lazer kaynağından çıkan yüksek şiddete sahip lazer, numune yüzeyine çarparak, absorbe edilmekte ve zamanla numunenin arka yüzeyinde sıcaklık artışına neden olmaktadır. Kızılötesi dedektör yardımıyla ölçülen sıcaklık artışı, maksimum sabit sıcaklık değerine ulaşana kadar cihaz tarafından kayıt edilir. Maksimum sıcaklığa ulaşılması için geçen sürenin de tespit edilmesi ile birlikte, numunenin termal diffüzivite değeri (α) belirlenmiş olur. Cihazın analiz esnasında ölçüm

sıcaklığı için malzemenin ısı kapasitesini de ölçmesiyle birlikte, termal iletkenlik değeri Eşitlik 5.4’de verilen formülden sistem tarafından hesaplanmaktadır.

$$\lambda = \alpha C_p \rho \quad (5.4)$$

Formülde, λ : termal iletkenliği (W/m°C), α : termal diffüziviteyi (m²/s), C_p : ısı kapasitesini (J/ kg K) ve ρ yoğunluğu (g/cm³) ifade etmektedir. Cihazın doğru bir analiz yapabilmesi için numune kalınlığının 1,5 mm’den daha kalın olmaması gerekmektedir. Kompozit levhalardan kesilen parçaların, tornada işlenip, zımpara ile kalınlık ayarının yapılması neticesinde 15,84 mm çapında ve 1,2 ile 1,5 mm arasında kalınlık değerlerine sahip test numuneleri elde edilmiştir. Hazırlanan test numuneleri daha sonra, Şekil 5.8b ve Şekil 5.8c’de görülen numune tutucuya yerleştirilip, lazerin numunenin üst yüzeyine yansıtılması ile birlikte, oda sıcaklığından 225 °C’ye kadar değişen sıcaklık aralığında, tabakalama yönüne dik ve paralel yönlerde silika-fenolik kompozitlerin termal iletkenlikleri ölçülmüştür (ASTM, 2013b).

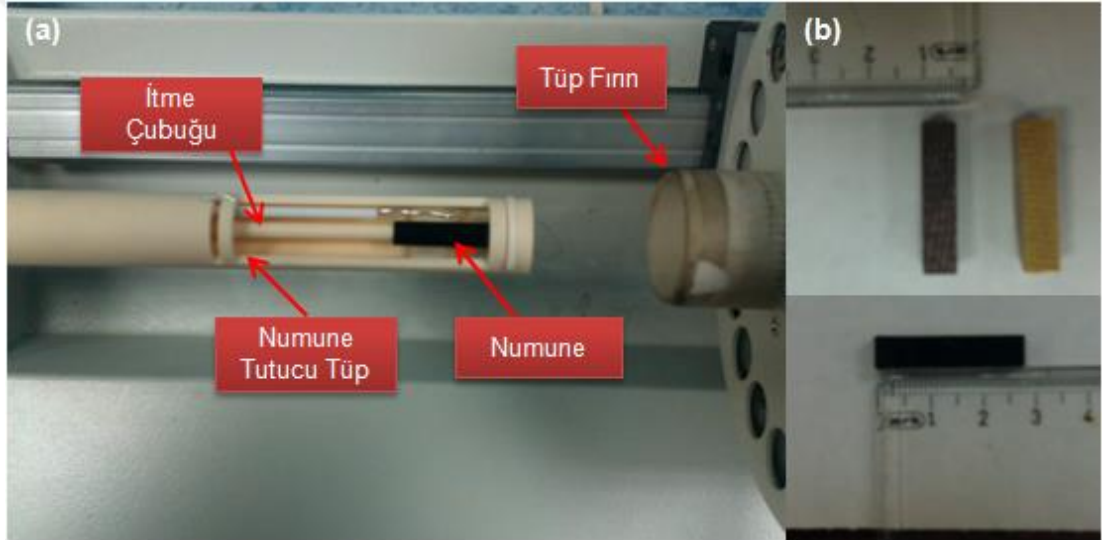


Şekil 5.8 : Termal iletkenlik testi a) Lazer flash test cihazı, b) karusel, c) numune tutucu.

5.4.3.4 Termal genleşme testi

Silika-fenolik kompozitlerin doğrusal termal genleşme davranışları, ASTM E228-11 standardına (ASTM, 2011) uygun olacak şekilde Netzcsh DIL402C dilatometrik analiz cihazında incelenmiştir. İtme çubuklu bir mekanizma ile termal genleşme analizi gerçekleştiren bir cihaz olan dilatometrede, analizin gerçekleştirildiği numune

tutucu t p, itme  buğu ve yapışmayı engelleyen pullar alümina (Al_2O_3) esaslı malzemeden üretilmiştir. Numune tutucu tüpün, itme  buğunun ve yapışmayı engelleyici pulların kendi genleşmelerinden veya b z şmelerinden dolayı meydana gelebilecek etkilerin analiz sonuçlarını etkilememesi amacıyla cihazda ilk olarak düzeltme çekimleri yapılmıştır. Düzeltme çekimleri, silika-fenolik kompozitlere uygulanacak analizler ile aynı şartlarda (ısıtma hızı ($^{\circ}C/dk$) ve sıcaklık aralığında) gerçekleştirilmiştir. Düzeltme  ekimlerinin ardından kumpas yardımıyla hassas bir şekilde ilk boyları  l ulen kare prizma şeklindeki kompozit numunelerin (0,5 x 0,5 x 25 mm) dilatometrik analizleri, $2^{\circ}C/dakika$ bir ısıtma hızıyla, 25 – $250^{\circ}C$ sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Dilatometrik analizlerde, her bir test grubu için en az üç numunenin doğrusal termal genleşme davranışı incelenmiştir.



şekil 5.9 : Dilatometrik analiz a) dilatometrik test cihazı numune tutucu kısım, b) dilatometrik analiz test numuneleri.



6. DENEY SONUÇLARI VE SONUÇLARIN İRDELENMESİ

Doktora çalışması kapsamında silika-fenolik kompozitlerin üretimi amacıyla seçilen basınçlı kalıplama tekniği için uygun üretim parametrelerinin belirlenmesi ve ayrıca kompoziti oluşturan bileşenler ile ilgili fiber yoğunluğu, fiber yönlenmesi ve matris malzemesine yapılan katkıların (karbon nano tüp katkısının ve karbon biriktirme) silika-fenolik kompozitlerin mekaniksel ve termal performansları üzerindeki etkilerinin belirlenmesine yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiş. Bu bölümde, silika-fenolik kompozitler ile ilgili gerçekleştirilen bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar ve bu sonuçların anlamına ilişkin irdelemeler ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.

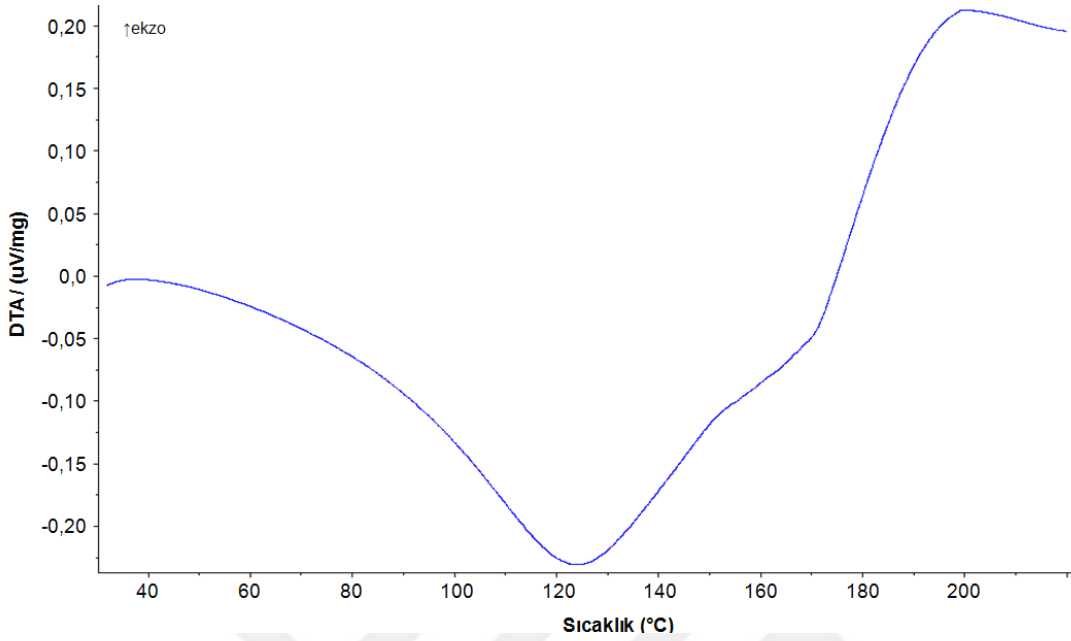
6.1 Kompozit Bileşenleri İle İlgili Sonuçlar

Üretim ve sistem parametrelerinin silika-fenolik kompozitlerin malzeme özellikleri üzerindeki etkilerini içeren sonuçların doğru bir şekilde yorumlanabilmesi, fenolik reçine, yüksek silikalı kumaşlar ve katkıları gibi silika-fenolik kompozitleri oluşturan bileşenlere ait malzeme özelliklerinin doğru bir şekilde tanımlanmasına bağlıdır. Bu hedef doğrultusunda, kompozit bileşenlerinin özelliklerinin belirlenmesine yönelik gerçekleştirilen çalışmalar neticesinde elde edilen sonuçlar ayrıntısıyla incelenmiştir.

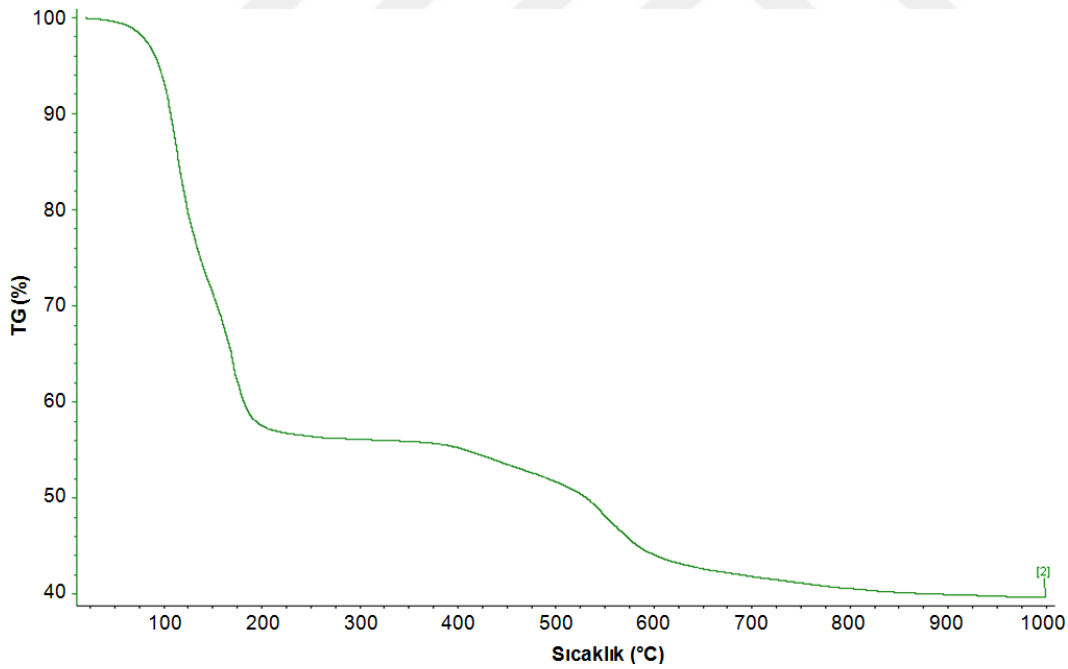
6.1.1 Fenolik reçinenin karakterizasyon sonuçları

A-basamağındaki sıvı fenolik reçineye uygulanan diferansiyel termal analiz (DTA) ve termal gravimetrik analiz sonuçlarına ait diyagramlar Şekil 6.1 ve Şekil 6.2’de verilmiştir. Şekil 6.1’de görülen DTA diyagramında, 125 °C’de bir endotermik ısı etkisinin meydana geldiği görülmektedir. Bu endotermik etkinin oluşumunda olası iki faktörün rol oynadığı düşünülmektedir. Bu faktörlerden ilki reçine içerisindeki isopropanol esaslı çözücünün buharlaşarak, ortamdan uzaklaşmasıdır. Endotermik etkinin oluşmasındaki bir diğer önemli faktörün de, artan sıcaklıkla birlikte fenolik reçinenin yapısında hızlı bir şekilde meydana gelen yoğunlaşma reaksiyonları olduğu bilinmektedir. Yoğunlaşma reaksiyonları ile birlikte zincirler arasında metilen

köprülerinin kurulması sırasında reaksiyon yan ürünü olarak su buharı oluşumu gerçekleşmektedir (Skyes, 1967).



Şekil 6.1 : 10 °C/dk. ısıtma hızıyla 220°C'ye ısıtılmış sıvı fenolik reçinenin DTA eğrisi.

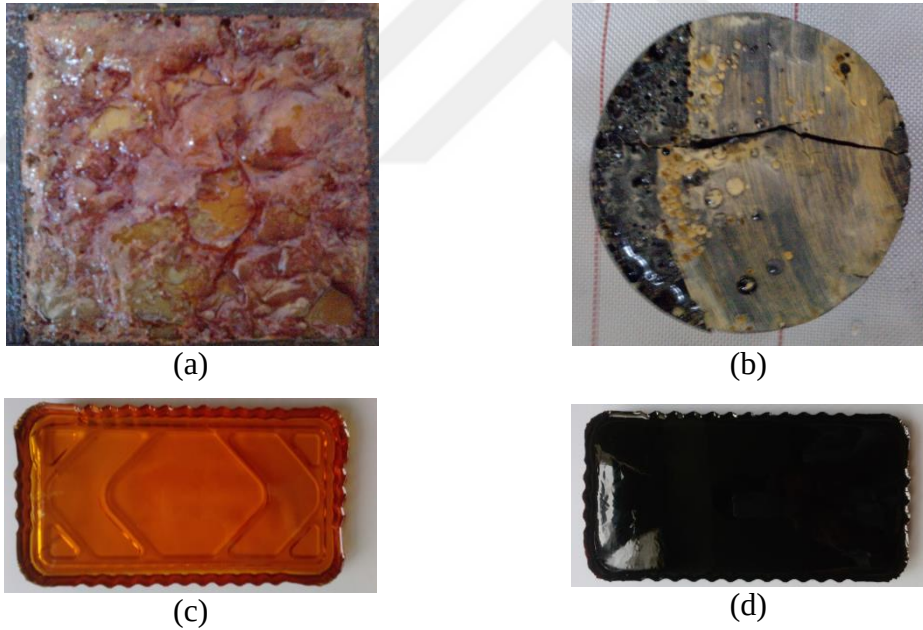


Şekil 6.2 : 10 °C/dk. ısıtma hızı ile 1000°C'ye ısıtılmış sıvı fenolik reçinedeki ağırlık kaybı.

Şekil 6.2'de görüldüğü üzere fenolik reçineye uygulanan termal gravimetrik analiz sonucu elde edilen TGA eğrisi de, DTA sonuçlarını desteklemektedir. Oda sıcaklığından 180 °C'ye ısıtılan fenolik reçinenin ağırlığında yaklaşık %42 oranında

bir azalma meydana gelmiştir. Bu azalmanın, reçine çözeltisindeki çözücü ile kürlenme reaksiyonları sonucu açığa çıkan su buharının artan sıcaklıkla birlikte ortamdan uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. 180 ile 350°C sıcaklıkları arasında reçinenin ağırlığında kayda değer bir değişim gerçekleşmemiştir. Sıcaklığın 350°C'nin üzerine çıkmasından sonra, reçine yapısında başlayan piroliz reaksiyonları neticesinde, kürlenmiş camsı reçine, boşluklu yapıya sahip pirolitik karbona dönüşmektedir. Piroliz reaksiyonlarının 800°C'nin üzerinde tamamlanmasıyla birlikte fenolik reçine yapısından geriye ağırlıkça %40 oranında pirolitik karbon (kömür) kaldığı anlaşılmaktadır.

Kürlenmiş reçinenin özelliklerinin belirlenmesine yönelik çalışmalarda boşluksuz ve çapraz bağ yoğunluğu yüksek bir fenolik reçine yapısının eldesine yönelik uygun ısıtma işlem koşulları araştırılmıştır. Resol tipi fenolik reçinenin yapı itibari ile oldukça aktif bileşenlere sahip olması, açık bir kalıp içerisinde sıcaklık altında kürlenmesini oldukça zorlaştırmaktadır (Şekil 6.3).



Şekil 6.3 : Fenolik reçine katı plaka üretimi farklı ısıtma koşulları a) ısıtma hızı: 10 °C/dk., sıcaklık aralığı: 25 – 165 °C, b) ısıtma hızı: 10 °C/sa., sıcaklık aralığı: 25 – 165 °C, c) ısıtma hızı: 10 °C/gün, sıcaklık aralığı: 75 – 125 °C, d) ısıtma hızı: 10 °C/gün, sıcaklık aralığı: 75 – 165 °C.

Deneysel çalışmalar çerçevesinde farklı ısıtma hızlarında gerçekleştirilen üretimlerde, açık kalıpta 10°C/dakika ısıtma hızıyla 165 °C'ye ısıtılan sıvı fenolik reçine, boşluk oranı oldukça yüksek, kırılğan bir cam yapısına (Şekil 6.3a) dönüşmektedir. Isıtma hızının saatte 10°C olacak şekilde düşürülmesi ile birlikte

fenolik reçinede meydana gelen köpürmenin önüne geçilmiş olsa da su buharı kaynaklı gaz boşluklarının yapıdan uzaklaştırılması sağlanamamıştır (Şekil 6.3b). Yapıdaki boşlukların bertaraf edilmesi amacıyla ısıtma hızı günde 10°C olacak şekilde, 75 ile 125°C arasındaki gerçekleştirilen ısıtma işlemi sonucunda Şekil 6.3c’de görülen boşluksuz fenolik reçine levha elde edilmiştir. Reçinenin çapraz bağ yoğunluğunun artırılması amacıyla ısıtma işlemi, 10°C/dakika hız ile 165°C’ye kadar devam ettirilmiş ve katı fenolik reçine yüzeyinde siyah renge kayan (Şekil 6.3d) karakteristik bir renk değişimi meydana gelmiştir.

Fiziksel, mekaniksel ve termal testler için katı reçine plakaların üretiminin tamamlanmasının ardından ilk olarak kürlenmiş reçinenin yoğunluk analizi gerçekleştirilmiştir. Arşimet tekniği ve piknometre ile gerçekleştirilen yoğunluk analizlerinde, kürlenmiş fenolik numunelerin ortalama yoğunluk değerleri sırasıyla 1,274 g/cm³ ve 1,269 g/cm³ olarak belirlenmiştir. Üretici firmadan temin edilen teknik dökümanda, kürlenmiş reçine için yoğunluk değeri 1,2759 g/cm³ olarak verilmiştir (SC1008 Fenolik Reçine, (t.y.)). Bu durumda Arşimet tekniği ile belirlenen ortalama yoğunluk değeri, katı reçinenin ortalama yoğunluk değeri olarak kabul edilmiş ve üretilen kürlenmiş reçine plakaların ortalama boşluk içeriği ASTM D2734-09 numaralı standart esas alınarak % 0,14 olarak hesaplanmıştır.

Kürlenmiş reçinenin mekaniksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla fenolik plakalardan hazırlanmış numunelere uygulanan basma, eğme ve sertlik test sonuçlarıyla reçine üreticisi tarafından verilen çekme özellikleri Çizelge 6.1’de görülmektedir.

Çizelge 6.1 : Kürlenmiş fenolik reçinenin mekaniksel özellikleri.

Mekaniksel Özellik	Kürlenmiş Fenolik Reçine
Çekme Mukavemeti (MPa) *	61,36
Çekme Modülü (GPa)*	4
Çekme Uzaması (%)*	1,7
Basma Mukavemeti(MPa)	225 ± 7,88
Eğme Mukavemeti (Mpa)	181 ± 3,31
Eğme Modülü (GPa)	5,14 ± 0,33
Eğme Uzaması (%)	3,43 ± 0,95
Sertlik (Shore D)	90,2 ± 1,15

(*) Reçine üreticisinden alınan ölçüm değerlerdir (SC1008 Fenolik Reçine, (t.y.)).

SC1008 türü katı fenolik reçinenin mekaniksel özellikleri ayrıntılı bir şekilde incelendiğinde, farklı uygulamalarda kullanılan diğer fenolik türlerine kıyasla oldukça gelişmiş mekanik özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir. Reçinenin mekaniksel özelliklerinin, yapısal kompozit uygulamalarında kullanılan diğer bir reçine türü olan epoksi ile karşılaştırılması halinde (Strong, 2008), kürlenmiş fenolik reçinenin ortalama bir çekme mukavemeti ve % uzama değeri ile yüksek eğme ve basma mukavemetine sahip olduğu görülmektedir. Mekaniksel testlerden elde edilen bu sonuçlar, fenolik reçinenin yüksek performans kompozit uygulamaları için ideal bir matris malzemesi olduğu sonucunu ortaya koymaktadır.

Katı reçinenin lazer flash tekniği ile 25 ile 225°C sıcaklıkları arasında ölçülen termal iletkenlik ve termal difüzivite değerleri Çizelge 6.2’de verilmiştir. SC1008 türü fenolik reçineler, 200°C’ye kadar olan ortam sıcaklıklarında mekaniksel performanslarında herhangi bir kayıp olmadan sürekli bir şekilde çalışmayı sürdürebilmektedir (SC1008 Fenolik Reçine, (t.y.)). Bu bilgi doğrultusunda kürlenmiş reçinenin 25 – 225°C sıcaklıkları arasında gerçekleştirilen lazer flash analizlerinde, termal iletkenlik ve termal difüzivite değerlerinde kayda değer bir değişim gözlemlenmemiştir. Analizler sonucunda elde edilen termal iletkenlik değerleri, literatürde SC1008 türü katı reçine için verilen termal iletkenlik sonuçları (Patton ve diğ, 2002; Mottram ve Taylor, 1987b) ile paralellik göstermektedir.

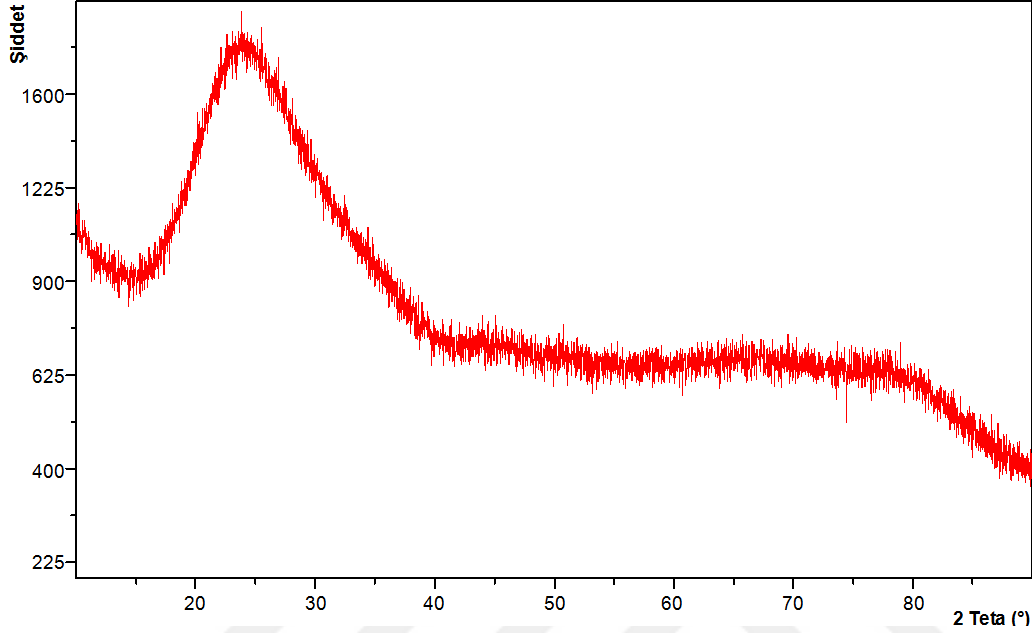
Çizelge 6.2 : Kürlenmiş reçinenin lazer flash tekniği ile ölçülmüş 25 - 225°C arasındaki termal iletkenlik ve termal difüzivite değerleri.

Sıcaklık	Termal İletkenlik (W/m°C)	Termal Difüzivite (m ² /sn)
25 °C	0,3	1,66 x 10 ⁻⁴
75 °C	0,31	1,62 x 10 ⁻⁴
125 °C	0,35	1,59 x 10 ⁻⁴
175 °C	0,37	1,48 x 10 ⁻⁴
225 °C	0,38	1,47x 10 ⁻⁴

6.1.2 Silika kumaşların karakterizasyon sonuçları

Deneysel çalışmalar kapsamında gerçekleştirilen silika-fenolik kompozit üretimlerinde, takviye malzemesi olarak yüksek saflıkta (%SiO₂>95) silika-ipliklerden dokunmuş silika kumaşlar kullanılmıştır. Yurtdışından temin edilen kumaşların 1 cm genişlik boyunca çözgü ve atkı iplikleri sayılarının kontrol

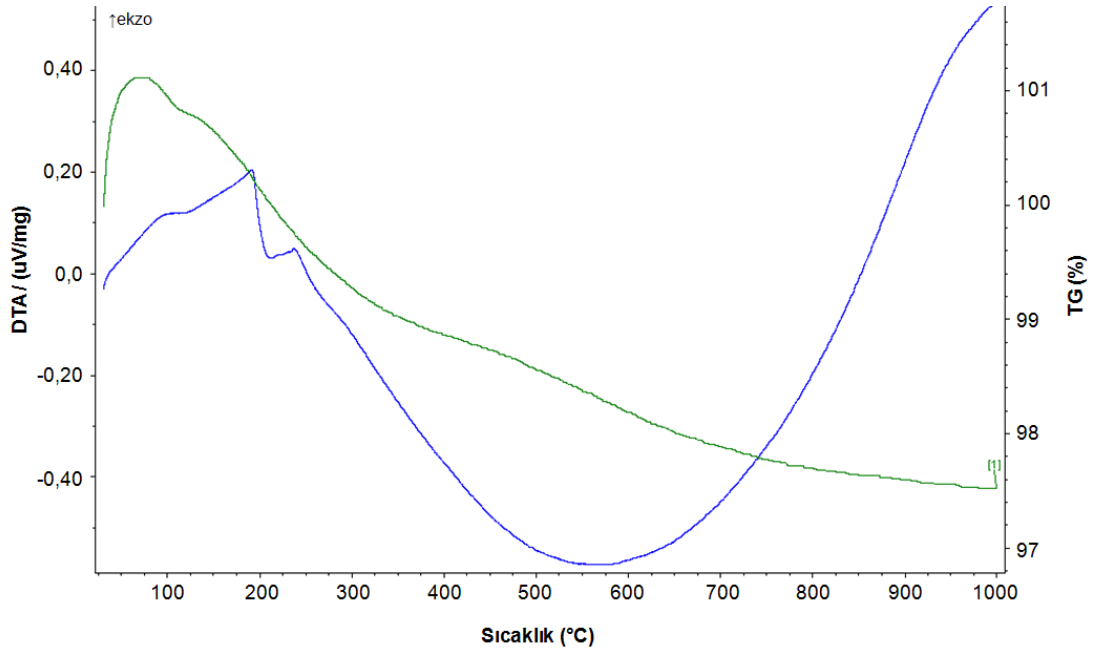
edilmesinin ardından, x-ışını difraksiyon tekniği ile yapısal analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.4’de görüldüğü üzere, üretim tekniğine bağlı olarak kumaşların amorf yapıda olduğu ve yapısında herhangi kalıntı bir kristalin faz bulunmadığı tespit edilmiştir.



Şekil 6.4 : Yüksek silikalı kumaşlara ait x-ışını kırınımı diyagramı.

Yüksek sıcaklık fiberleri olarak da bilinen silika fiberlerin termal davranışlarının incelenmesi amacıyla silika kumaşlar, diferansiyel termal analiz ile termal gravimetrik analize tabi tutulmuştur. DTA-TG analizlerinden elde edilen sonuçlar Şekil 6.5’de verilmiştir. 10°C/dak ısıtma hızıyla, oda sıcaklığı ile 1000 °C arasında gerçekleştirilen analizlerde, silikanın (SiO₂) kararlı yapısı nedeniyle yüksek silikalı kumaşların yapısında önemli bir ekzotermik ve/veya endotermik dönüşüme rastlanmamıştır. 1000 °C’ye ısıtılan kumaşta gerçekleşen yaklaşık %2,5’lik ağırlık kaybı ise, yüksek silikalı fiberlerin üretimi sırasında fiber yapısına giren hidroksil gruplar nedeniyle fiber yüzeyine tutunmuş suyun artan sıcaklıkla birlikte uzaklaşarak, ağırlık kaybına neden olmasından kaynaklanmaktadır (Wallenberger, 2010).

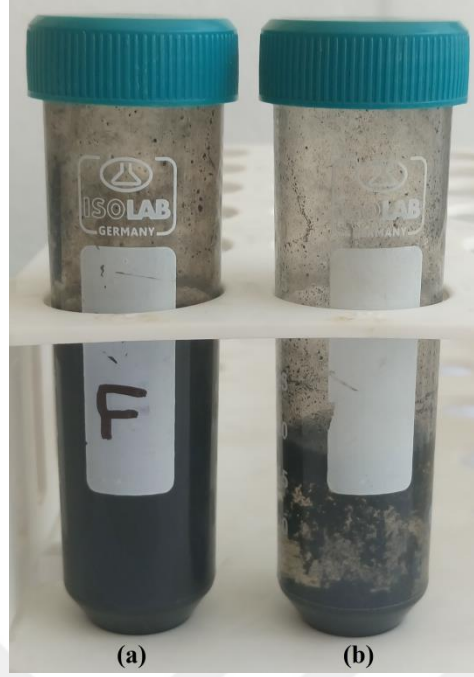
Arşimet yöntemi ile yapılan yoğunluk ölçümlerinde, KA 180P kodlu kumaşın ortalama yoğunluğu 2,088 g/cm³, KA 300P kodlu kumaşın ortalama yoğunluğu 2,112 g/cm³ ve KA 600P kodlu kumaşın ortalama yoğunluğu ise 2,139 g/cm³ olarak ölçülmüştür.



Şekil 6.5 : Yüksek silikalı kumaşlara ait DTA-TG diyagramı.

6.1.3 Karbon nanotüplerin karakterizasyon sonuçları

Fonksiyonelleştirme işlemi sonucunda çok duvarlı karbon nanotüplerin yüzey yükü üzerinden kollodial performansının tespit edilmesi amacıyla ağırlıkça %0,1 fonksiyonelleştirilmiş ve fonksiyonelleştirilmemiş çok duvarlı karbon nanotüp içeren sulu çözeltilerin zeta potansiyelleri ölçülmüştür. Yapılan analiz neticesinde herhangi bir fonksiyonelleştirme işlemine tabi tutulmayan nanotüplerin +10 mV'luk bir zeta potansiyeli değerine, fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüplerin ise -40 mV'luk bir zeta potansiyeli değerine sahip olduğu belirlenmiştir. Zeta potansiyelindeki bu değişim, kuvvetli asit ile oksidasyona maruz kalan karbon nanotüplerdeki karboksil grupların (COOH) sulu ortamında H^+ iyonunu kaybederek negatif yükle (COO-) yüklenmesinden kaynaklanmaktadır (Vaccari ve diğ, 2007). Elde edilen bu sonuçlar, fonksiyonelleştirme işleminin ardından çok duvarlı karbon nanotüplerin, fenolik reçine içerisinde homojen bir şekilde dağılması ve askıda durabilmesi için mutlak yüzey yükünün (-30 mV) (Suganthi ve Rajan, 2012) üzerinde bir zeta potansiyeline ulaştığını göstermektedir. Şekil 6.6'da görüldüğü üzere fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüp/su çözeltisi ile fonksiyonelleştirilmemiş karbon nanotüp/su çözeltisinin dispersiyon davranışları da, zeta potansiyeli analizlerinden elde edilen sonuçları desteklemektedir.



Şekil 6.6 : Ağırlıkça % 0,1 çok duvarlı karbon nanotüp içeren su-karbon nanotüp karışımı a) fonksiyonelleştirilmiş, b) fonksiyonelleştirilmemiş.

6.2 Üretim Parametreleri İle İlgili Sonuçlar

Doktora çalışmasının bu bölümünde, silika-fenolik kompozitlerin üretiminde kullanılan basınçlı kalıplama tekniğine ait proses koşullarının optimize edilmesi amacıyla gerçekleştirilen deneysel çalışmaların sonuçları yer almaktadır. Mekaniksel analiz tekniklerinin kullanıldığı optimizasyon çalışmalarında, kürleme sıcaklığı, kürleme süresi, kürleme basıncı ve vakum gibi üretim parametrelerindeki değişimin, silika-fenolik kompozitlerin çekme, basma, eğme ve sertlik özelliklerinin üzerindeki etkisi K600P dokuması kullanılarak belirlenmiştir. Farklı üretim koşulları arasındaki ilişkinin doğru bir şekilde kurulması ve yorumlanabilmesi amacıyla mekaniksel testleri gerçekleştirilen tüm deney gruplarının fiber/matris yüzdesi, boşluk miktarı ve yoğunluk gibi fiziksel özelliklerine ait sonuçlar yine bu bölümde ayrıntısıyla verilmiştir.

6.2.1 Kürleme sıcaklığının etkisi ile ilgili sonuçlar

Kürleme sıcaklığının, silika-fenolik kompozitlerin mekaniksel özellikleri üzerindeki etkisinin tespit edilmesi amacıyla, reçine emprenye ettirilmiş KA 600P kumaş katları, 125 ile 205 °C sıcaklıkları arasında, 1 saat boyunca 400 barlık basınç altında kürleme işlemine tabi tutulmuştur. Çizelge 6.3’de her bir kürleme sıcaklığı için

üretileen kompozit plakaların ortalama fiber/matris yüzdeleri, yoğunlukları ve boşluk miktarları verilmiştir.

Çizelge 6.3 : 125 – 205 °C arasında kürlenene silika-fenolik kompozitlerin fiziksel özellikleri.

Kürleme Sıcaklığı (°C)	Hacim Oranları (%)		Yoğunluk (g/cm ³)	Porozite (%)
	Fiber	Matris		
125	45,91 ± 1,16	52,29	1,630 ± 0,008	1,80 ± 0,13
145	45,85 ± 0,28	52,63	1,633 ± 0,003	1,52 ± 0,15
165	46,98 ± 1,52	51,74	1,646 ± 0,010	1,28 ± 0,12
185	45,67 ± 0,98	53,17	1,636 ± 0,007	1,16 ± 0,12
205	46,52 ± 0,58	52,33	1,644 ± 0,004	1,15 ± 0,13

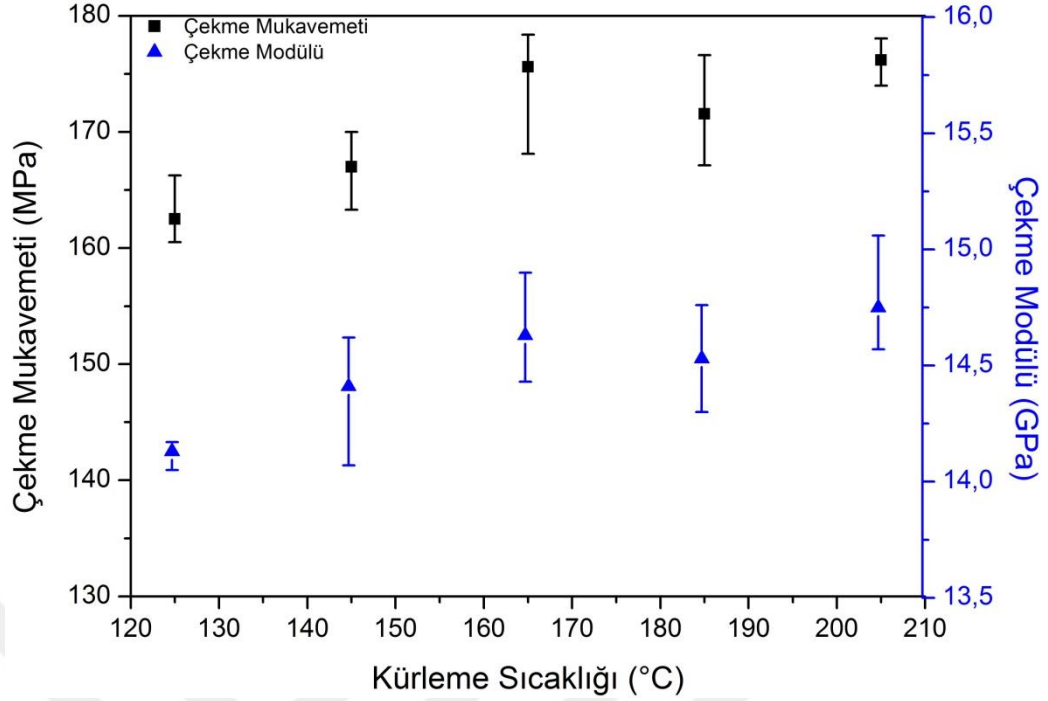
Çizelge 6.3’deki fiziksel test sonuçları incelendiğinde iki önemli sonuca ulaşılmaktadır. Bu sonuçlardan ilki; farklı kürleme sıcaklıklarında (125-205°C) üretilen silika-fenolik test numunelerinin hacim oranlarının hemen hemen sabit olmasının yanı sıra, her bir özellik için standart sapma oranlarının da birbirine oldukça yakın olduğunu ve test sonuçlarının tekrar edilebilirliğinin çok iyi olduğunu göstermektedir. Kompozit mekaniği ile ilgili olarak, fiber/matris hacim oranlarının, kompozit malzemenin mekaniksel özelliklerini doğrudan etkileyen bir fiziksel özellik olduğu iyi bir şekilde bilinmektedir (Akovalı ve Kaynak, 2001). Bu sebeple fiber/hacim oranlarındaki tekrarlanabilirlik, farklı kürleme sıcaklıklarında üretilen silika-fenolik kompozit test numunelerinin mekaniksel özelliklerinin doğru bir şekilde karşılaştırılması ve yorumlanmasında büyük önem arz etmektedir.

Çizelge 6.3’deki fiziksel analiz verilerinden elde edilen bir diğer önemli sonuç ise, artan kürleme sıcaklığıyla birlikte silika-fenolik kompozit test numunelerinin yoğunluklarında önemli bir değişim olmazken, boşluk içeriklerinde 185 °C’ye kadar belirgin bir düşüş meydana gelmiştir. Silika-fenolik test numunelerin ortalama fiber hacim oranlarının %47 olduğu kabul edildiğinde, kompozit laminantların yoğunlukları Eşitlik 6.1’de görülen karışımlar kuralından (Barbero, 2010) teorik olarak hesaplanabilmektedir.

$$\rho_c = \rho_f V_f + \rho_m V_m \quad (6.1)$$

Eşitlik 6.1’de, ρ_c : kompozit laminantın yoğunluğunu, ρ_f : fiber malzemesinin yoğunluğunu, V_f : kompozit yapısındaki fiber hacim fraksiyonunu, ρ_m : matris malzemesinin yoğunluğunu, V_m ise kompozit yapısındaki matris hacim oranını ifade etmektedir. Kompozit bileşenleri ile ilgili olarak gerçekleştirilen deneysel çalışmalar neticesinde takviye malzemesi yüksek silikalı kumaşlardan ($2,139 \text{ g/cm}^3$) ve matris malzemesi kürlenmiş fenolik reçineden ($1,274 \text{ g/cm}^3$) elde edilen yoğunluk değerleri kullanılarak yapılan teorik hesaplamada, kompozit laminantın yoğunluğu $1,68 \text{ g/cm}^3$ olarak belirlenmiştir. Hesaplanan bu teorik yoğunluk değerinin, Çizelge 6.1’de ölçülmüş kompozit test numunelerin yoğunluklarına ($1,63 - 1,64 \text{ g/cm}^3$) oldukça yakın olduğu görülmektedir. Farklı sıcaklıklarda kürleme işlemine tabi tutulan silika-fenolik kompozitlerin yoğunluk değerlerinin birbirine bu kadar yakın olmasının, matris malzemesi olarak kullanılan fenolik reçinenin yapısında bulunan tamamen kürlenmiş fazla, kürlenmesi tamamlanmamış (kürlenmemiş) kalıntı reçine fazının yoğunluk değerlerinin benzerliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Porozitede, artan kürleme sıcaklığı ile birlikte meydana gelen azalmanın, kompozit yoğunluğunun artmasına yol açması beklenir. Yoğunluğun farkedilir bir artış göstermemesi, yoğunluk veya porozite ölçümlerinin hassasiyetlerinin nispeten düşük olmasından kaynaklanmaktadır.

Silika-fenolik kompozitlerin kürleme sıcaklığına ($125-205^\circ\text{C}$) bağlı olarak çekme mukavemetleri ve çekme modüllerindeki değişim Şekil 6.7’de görülmektedir. Şekil 6.7’de görüldüğü üzere 125°C ’den 205°C ’ye artan kürleme sıcaklığı ile birlikte, silika-fenolik kompozit laminelerin çekme mukavemetleri 162 MPa ’dan 176 MPa ’ya, çekme modülleri ise $14,1 \text{ GPa}$ ’dan $14,8 \text{ GPa}$ ’ya yükselmiştir. Şekil 6.8 ve Şekil 6.9’da farklı sürelerde kürlenen silika-fenolik kompozitlerin sırasıyla eğme mukavemeti, eğme modülü, basma mukavemeti ve sertlik değerlerindeki değişim verilmiştir. Kürleme sıcaklığının yükselmesiyle birlikte, silika-fenolik kompozitlerin eğme mukavemeti 212 MPa ’dan 276 MPa ’ya (Şekil 6.8), basma mukavemeti de 187 MPa ’dan 244 MPa ’ya yükselmiştir. Kürleme sıcaklığının farklı mekaniksel özellikler üzerindeki etkisi incelendiğinde, artan sıcaklıkla birlikte eğme ve basma mukavemetlerindeki artışın, çekme mukavemetine kıyasla daha büyük olduğu açıkça görülmektedir. Bu sonuç, fiber/matris bağ mukavemeti ve tabakalar arası bağ



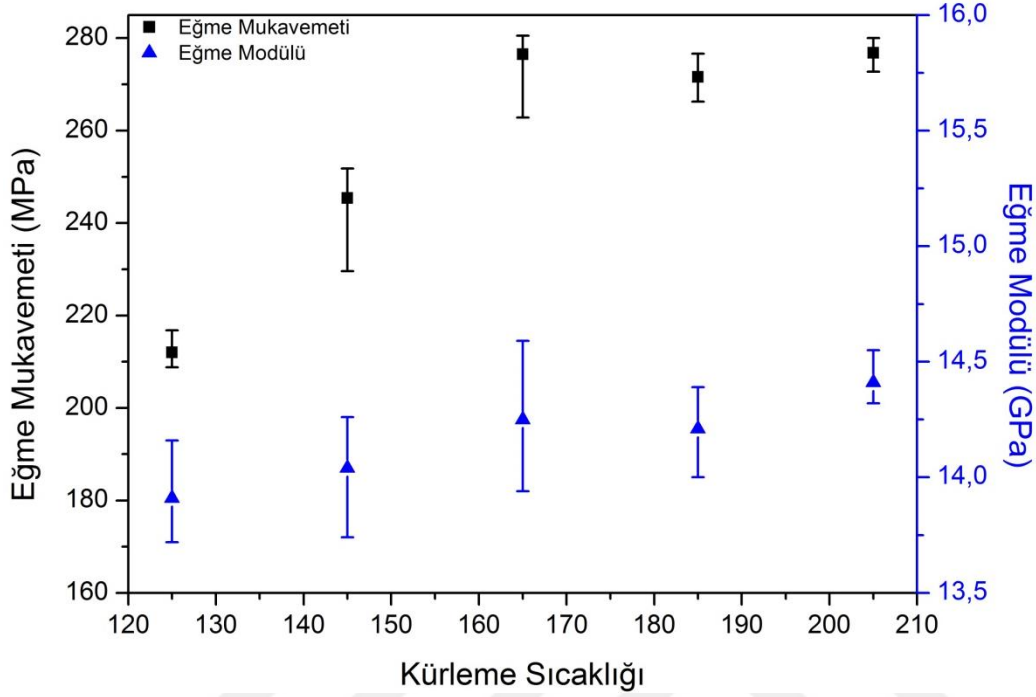
Şekil 6.7 : Kırılma sıcaklığına (125 – 205°C) bağlı olarak silika-fenolik kompozitlerin çekme özelliklerindeki değişim.

mukavemeti gibi matrisin hakim olduğu özelliklerin eğme ve basma yüklerine karşı çekme yüküne kıyasla daha hassas olduğu sonucunu ortaya koymaktadır. Kırılma işleminin düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi, çapraz bağlanma hızını ve buna bağlı olarak da çapraz bağlanma derecesini düşürmektedir (Trostyanskaya, 1995). Çapraz bağlanma derecesinin düşük olması, fiber/matris arasındaki bağ mukavemeti ile tabakalar arasındaki bağ mukavemetinin zayıflamasına ve böylece kompozitin mekaniksel performansında düşüş meydana gelmesine yol açmaktadır (Gernaat, 2008).

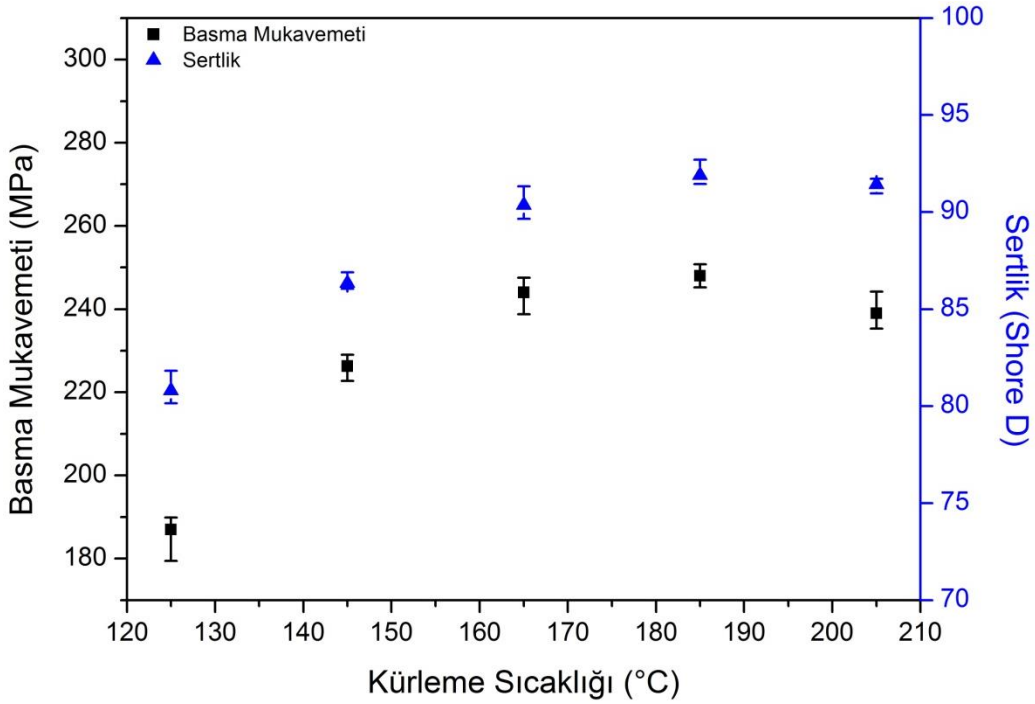
Fiber hâkim özellikler olan çekme (Şekil 6.7) ve eğme modülü (Şekil 6.8) değerlerindeki değişim incelendiğinde, artan kırılma sıcaklığıyla birlikte modüllerde kayda değer bir artış meydana gelmemiştir. Kırılma sıcaklığının 125°C'den 205°C'ye yükseltilmesi ile silika-fenolik kompozit plakaların ortalama çekme modülü 14,1 GPa'dan 14,8 GPa'ya, eğme modülü de 13,9 GPa'dan 14,4 GPa'ya yükselmiştir. Silika-fenolik kompozitlerin ortalama modül değerleri ile ilgili diğer bir önemli nokta, eğme ve çekme modülü değerlerinin birbirlerine yakın olmasıdır.

Şekil 6.9'da görüldüğü üzere basınçlı kalıplama işlemi sırasında kırılma sıcaklığındaki artış sonucunda silika-fenolik kompozitlerin sertlik (Shore D) değerleri 80 ile 90 arasında değişmektedir. Sertlik değerlerindeki bu artışın, artan

sıcaklıkla birlikte metilen köprülerin oluşum hızını arttırmasıyla birlikte fenolik reçine yapısındaki çapraz bağ yoğunluğunu yükseltmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 6.8 : Kütleme sıcaklığına (125 – 205°C) bağlı olarak silika-fenolik kompozitlerin eğme özelliklerindeki değişim.



Şekil 6.9 : Kütleme sıcaklığına (125 – 205°C) bağlı olarak silika-fenolik kompozitlerin basma mukavemeti ve sertlik özelliklerindeki değişim.

Silika-fenolik kompozitlerin basınçlı kalıplama tekniği ile üretimi için uygun kürleme sıcaklığının belirlenmesine yönelik gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda, proses sıcaklığının artmasıyla birlikte matris malzemesi olarak kullanılan fenolik reçinenin çapraz bağ yoğunluğunun da arttığı ve buna bağlı olarak silika-fenolik kompozitlerin mekaniksel performansının da yükseldiği gözlemlenmiştir. Matris hakim mekaniksel özelliklerde meydana gelen artışın fiber hakim mekaniksel özelliklere kıyasla daha yüksek olduğu deneysel çalışmalardan elde edilen bir diğer önemli sonuçtur. Silika-fenolik kompozitlere uygulanan çekme, basma, eğme ve testlerinin tamamında 165°C ve üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştirilen kürleme işlemi sonucunda, kompozitin mekaniksel özelliklerinde belirgin bir değişim meydana gelmemiştir. Isıtma maliyeti, denge sıcaklığına ısıtma süresi, üretim sırasında kullanılan yüksek sıcaklığa dayanıklı araç ve gereçler (örn: keçe, bleeder, torba) gibi endüstriyel üretim için kritik parametreler de göz önünde bulundurulduğunda, 165°C sıcaklığın silika-fenolik kompozitlerin kürlenmesi için uygun bir sıcaklık olduğu sonucuna varılmıştır.

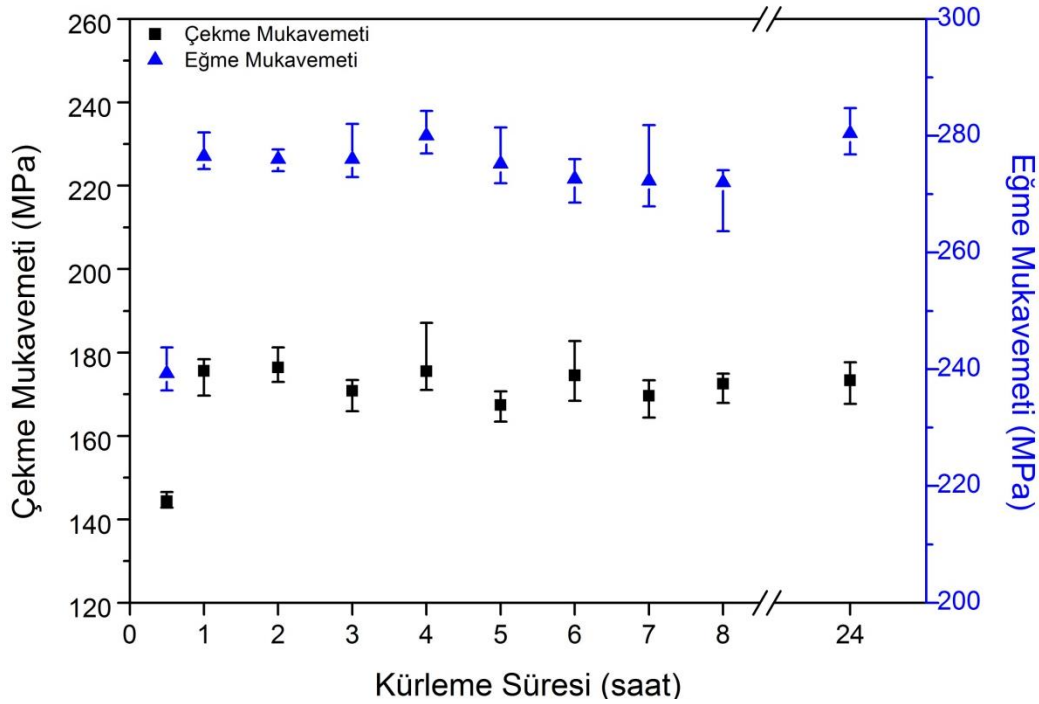
6.2.2 Kürleme süresinin etkisi ile ilgili sonuçlar

Optimum kürleme sıcaklığının 165°C olarak belirlenmesinin ardından silika-fenolik kompozitlerin basınçlı kalıplama tekniği ile üretimi için uygun kürleme süresinin tespitine yönelik çalışmalara geçilmiştir. Bu amaç doğrultusunda gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda, silika-fenolik kompozitler 165°C’de, ısıtmalı hidrolik presin maksimum kapasitesi olan 400 barlık basınç altında 0,5 ile 24 arasında değişen sürelerde kürleme işlemine tabi tutulmuştur. Çizelge 6.4’de farklı sürelerde kürlenen silika-fenolik kompozit numunelere ait fiber/matris hacim oranları, yoğunluk ve boşluk yüzdelerine ait bilgiler verilmiştir. Çizelge 6.4’deki sonuçlar incelendiğinde, 0,5 ile 24 saat arasında gerçekleştirilen kürleme işlemleri sonucunda, kompoziti oluşturan bileşenlerin hacim yüzdeleri ile kompozit plakaların yoğunluk ve boşluk miktarlarında, kürleme süresine bağlı olarak belirgin bir değişimin meydana gelmediği gözlemlenmiştir. 0,5 saatlik üretimde boşluk miktarının diğer üretim gruplarına kıyasla biraz daha yüksek olması, kürleme reaksiyonu yan ürünü olan su buharının, kompozit yapısından uzaklaşması için gerekli sürenin diğer üretim gruplarına nazaran daha kısa olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 6.4 : 0,5 – 24 saatlik sürelerde kürlenene silika-fenolik kompozit test numunelerinin fiziksel özellikleri.

Kürleme Süresi (saat)	Hacim Oranları (%)		Yoğunluk (g/cm ³)	Porozite (%)
	Fiber	Matris		
0,5	48,26 ± 1,07	50,26	1,656 ± 0,008	1,48 ± 0,16
1	46,98 ± 1,52	51,74	1,646 ± 0,010	1,28 ± 0,12
2	46,37 ± 0,79	52,45	1,642 ± 0,008	1,18 ± 0,10
3	46,26 ± 0,27	52,47	1,640 ± 0,020	1,27 ± 0,20
4	45,25 ± 0,70	53,53	1,632 ± 0,004	1,22 ± 0,13
5	46,74 ± 1,07	52,05	1,645 ± 0,006	1,21 ± 0,18
6	47,53 ± 1,03	51,25	1,652 ± 0,007	1,22 ± 0,12
7	45,72 ± 0,81	53,00	1,635 ± 0,150	1,28 ± 0,11
8	45,30 ± 0,60	53,47	1,632 ± 0,008	1,23 ± 0,15
24	45,43 ± 1,10	53,33	1,633 ± 0,010	1,24 ± 0,05

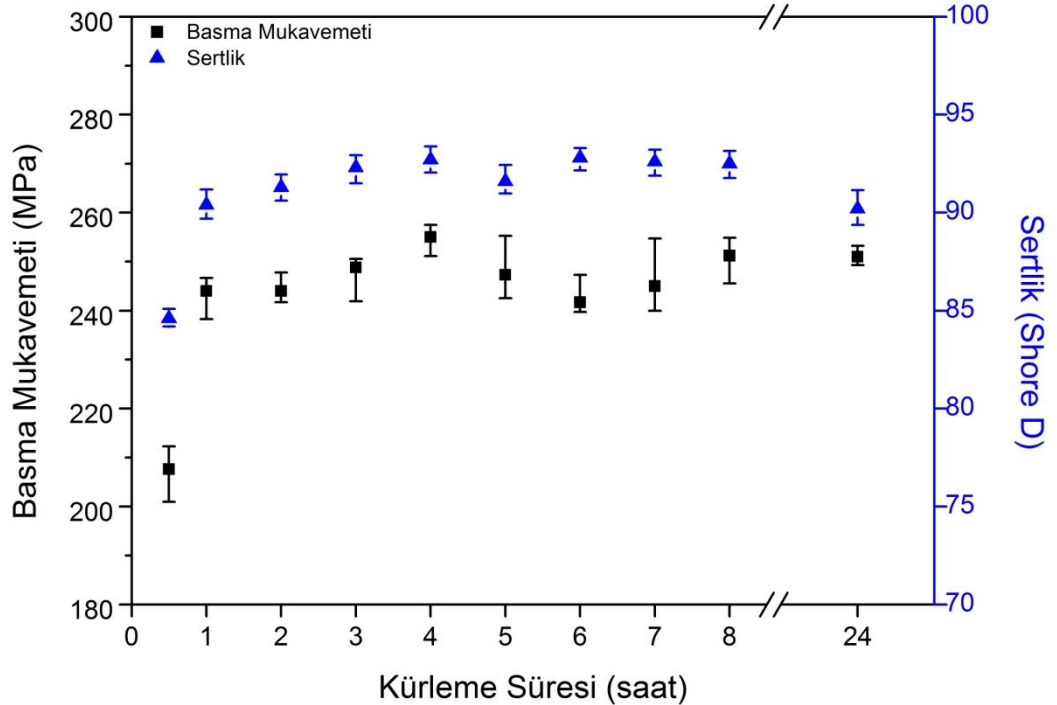
Değişen kürleme süresi ile birlikte silika-fenolik kompozitlerin çekme ve eğme mukavemetlerinde meydana gelen değişimler Şekil 6.10’da görülmektedir.



Şekil 6.10 : Kürleme süresine (0,5 – 24 saat) bağlı olarak silika-fenolik kompozitlerin çekme ve eğme mukavemetlerindeki değişim.

Şekil 6.10’da görüldüğü üzere ilk 0,5 saat ile 1 saatlik kürleme süreleri arasında, silika-fenolik kompozitlerin çekme ve eğme mukavemetlerinde belirgin bir artış meydana gelirken, 1 saatten 24 saate kadar değişen kürleme sürelerinde elde edilen çekme ve eğme mukavemet değerlerinin birbirine oldukça yakın olduğu görülmektedir. 1 ile 24 saat arasında gerçekleştirilen kürleme işlemleri sonunda silika-fenolik kompozitlerin ortalama çekme mukavemetinin 173 MPa, ortalama eğme mukavemetlerinin ise 274 MPa olduğu tespit edilmiştir.

Kürleme süresinin silika-fenolik kompozitlerin basma mukavemeti ve sertlik üzerindeki etkisinin incelendiği deneysel çalışmalarda (Şekil 6.11), çekme ve eğme özelliklerindeki değişime benzer sonuçlar elde edilmiştir. 0,5 ile 1 saatlik kürleme süreleri arasında, silika fenolik kompozitlerin basma mukavemetleri 207 MPa’dan 244 MPa’ya yükselmiştir. 1 saatin üzerindeki kürleme sürelerinde ise silika-fenolik kompozitlerin basma mukavemetlerinde ise önemli bir değişim meydana gelmemiştir. Silika-fenolik kompozitlerin sertlikleri (Shore D) ile ilgili olarak da, 1 saatlik kürleme işleminin sonunda sertlik değeri 90,4 yükselmiş ve kürleme süresinin artışı ile birlikte sertlik değerlerinde belirgin bir değişim olmamıştır.



Şekil 6.11 : Kürleme süresine (0,5 – 24 saat) bağlı olarak silika-fenolik kompozitlerin basma mukavemeti ve sertlik değerlerindeki değişim.

Kürleme süresinin etkisinin incelendiği deneysel çalışmalar kapsamında gerçekleştirilen tüm mekaniksel testler, silika-fenolik kompozitler üretimi sırasında

matris malzemesi fenolik reçinenin yapısında meydana gelen kürlleme reaksiyonlarının ilk 1 saat içerisinde tamamlandığını doğrulamaktadır. 1 saatin üzerinde gerçekleştirilen kürlleme işlemleri sonucunda silika-fenolik kompozitlerin mekaniksel özelliklerinde önemli bir değişim gözlemlenmemiştir. Bu sebeple, 165 °C 'ye ısıtılmış sıcak preste 400 barlık basınç altında bekletilen silika-fenolik kompozitin kürlenmesi için 1 saatlik sürenin yeterli olduğu sonucuna varılmıştır.

1 saatlik kürlleme sürecinin ilave bir post-kürlleme süresine ihtiyaç duyup duymadığının belirlenmesinin belirlenmesi amacıyla, 165 °C 'de, 400 barlık basınç altında, 1 saat süreyle kürlenen silika-fenolik kompozitler, elektrikli fırında 185 °C'de 12 ve 24 saatlik süreler boyunca post-kürlleme işlemine tabi tutulmuştur. Matris hakim bir özellik olan basma özelliğindeki değişimin incelendiği 12 ve 24 saatlik post-kürlleme işlemlerinin sonucunda, silika-fenolik kompozitlerin basma mukavemetleri sırasıyla $237 \pm 3,3$ ve $239 \pm 2,1$ MPa olarak ölçülmüştür. Bu değerler 1 saat süreyle kürlenmiş örneklerin mukavemet değerleri ile karşılaştırıldığında post-kürlleme işleminin, silika-fenolik kompozitlerin basma mukavemeti üzerinde önemli bir değişime yol açmadığı tespit edilmiştir. Bu sonuç ayrıca, sıcak preste 165 °C'de bir saat boyunca kürlenen silika-fenolik kompozitlerde, matris malzemesi olan fenolik reçinenin yapısında kürlleme reaksiyonları sonucu meydana gelen çapraz bağlanmanın çok büyük oranda tamamlandığını da açıkça göstermektedir.

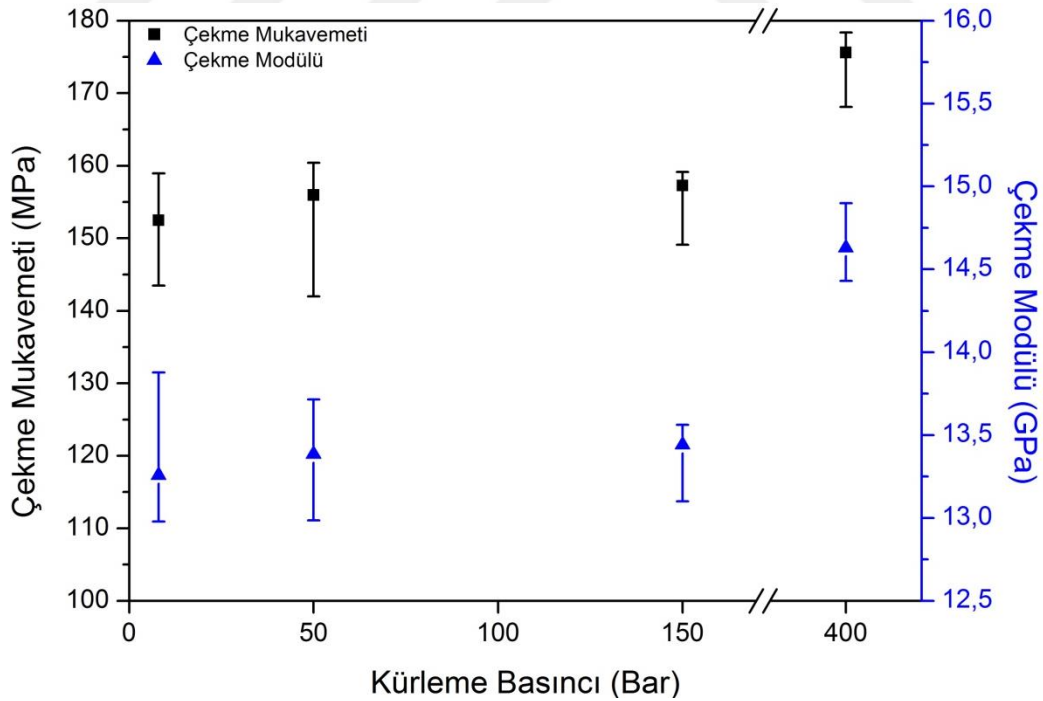
6.2.3 Kürlleme basıncının etkisi ile ilgili sonuçlar

Kürlleme basıncının silika-fenolik kompozitlerin mekaniksel özellikleri üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla, jelleşme fırından çıkarılan katlar sıcak preste 165°C'de, 1 saatlik süreyle dört farklı basınç değeri altında kürlleme işlemine tabi tutulmuştur. Kürlleme basıncının etkisinin araştırıldığı deneysel çalışmalarda, kompozit üretiminde kullanılan endüstriyel ölçekteki otoklavlarla aynı basınç şartlarının sağlanması amacıyla 8 barlık basınç değeri (Mazumdar, 2002), kürlleme işlemi için en küçük basınç değeri olarak alınmıştır. Kürlleme işlemi için en büyük basınç değeri olarak da, sıcak presin kompozit parça boyutları (23x23x3,3) için ulaşabileceği maksimum limit basınç değeri olan 400 bar seçilmiştir. Farklı basınç şartlarında kürlenen silika-fenolik kompozitlere ait fiber/matris hacim oranı, yoğunluk ve porozite değerleri Çizelge 6.5'de verilmiştir.

Çizelge 6.5 : 8 – 400 barlık basınç altında kürlenlen silika-fenolik kompozit test numunelerinin fiziksel özellikleri.

Kürleme Basıncı (Bar)	Hacim Oranları (%)		Yoğunluk (g/cm ³)	Porozite (%)
	Fiber	Matris		
8	46,77 ± 0,893	52,06	1,646 ± 0,009	1,17 ± 0,064
50	46,87 ± 0,337	51,95	1,647 ± 0,004	1,18 ± 0,076
150	48,42 ± 0,737	50,41	1,660 ± 0,003	1,17 ± 0,260
400	46,98 ± 1,520	51,74	1,646 ± 0,010	1,28 ± 0,120

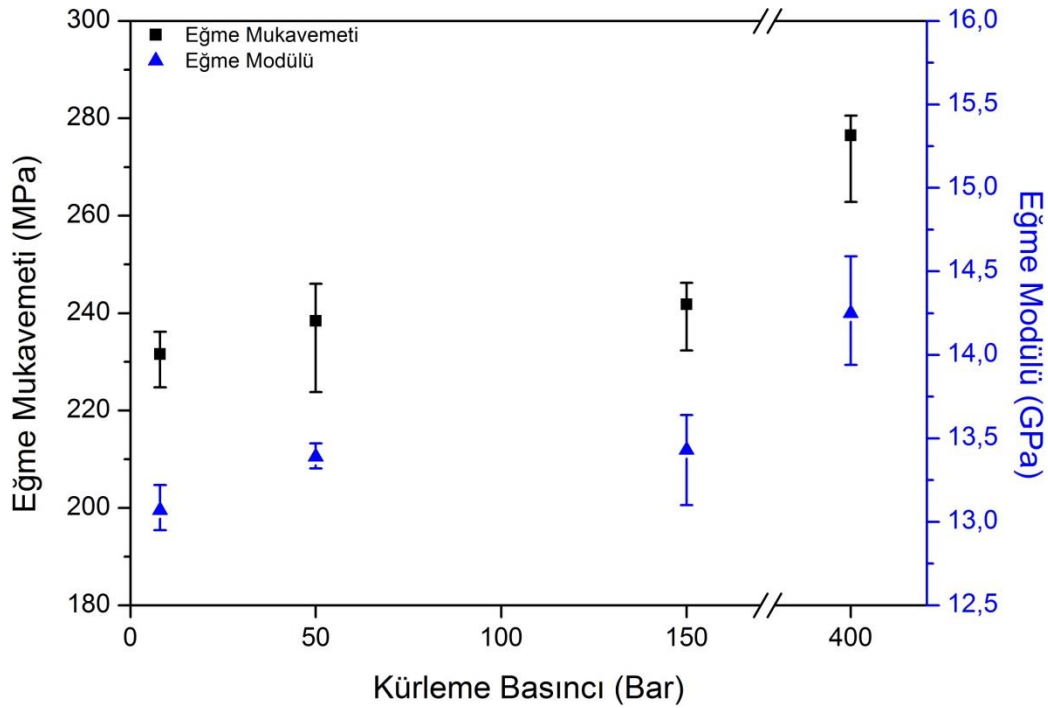
Çizelge 6.5’de görüldüğü üzere, farklı basınç koşullarında üretilen silika-fenolik kompozitlerin, fiber/matris hacim oranı, yoğunluk ve porozite değerleri birbirine oldukça yakındır. Bu sonuç, boşluksuz bir kompozit yapısı elde edilebilmesi açısından pratikte oldukça büyük öneme sahiptir. Kürleme basıncındaki değişimin, silika-fenolik kompozitlerin çekme mukavemeti ve modülü üzerindeki etkisi Şekil 6.12’de görülmektedir.



Şekil 6.12 : Kürleme basıncına (8 – 400 bar) bağlı olarak silika-fenolik kompozitlerin çekme mukavemeti ve modülündeki değişim.

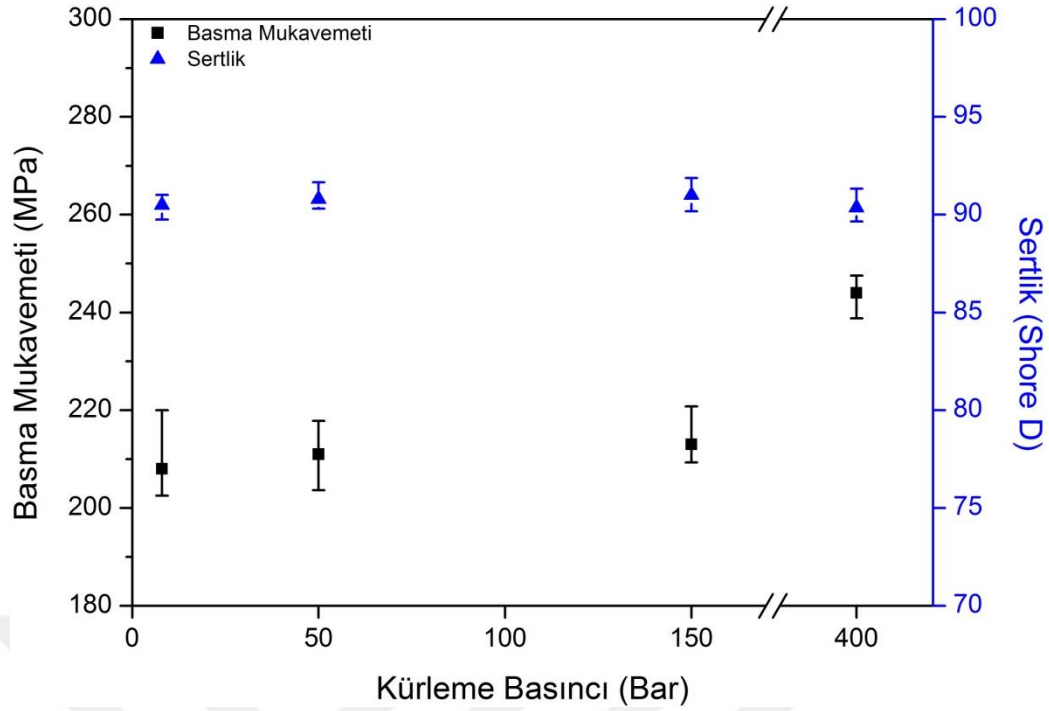
Şekil 6.12’de görüldüğü üzere 8 bar ile 150 bar arasında değişen kürleme basınçlarında gerçekleştirilen üretimlerde, silika-fenolik kompozitlerin çekme

mukavemeti ve modülü değerlerinde belirgin bir değişim meydana gelmemiştir. Ancak, kürlleme basıncının 400 bara yükseltilmesi ile birlikte silika-fenolik kompozitlerin ortalama çekme mukavemeti 157 MPa'dan 175 MPa'ya, çekme modülü ise 13,4 GPa'dan 14,6 GPa'ya yükselmiştir. Silika-fenolik kompozitlerin kürlleme basıncındaki değişimle çekme özelliklerinde meydana gelen değişimlerin benzeri eğme özelliklerinde de (Şekil 6.13) gözlemlenmiştir. 150 barlık basınç altında kürlenen silika-fenolik kompozitlerin eğme mukavemeti 241 MPa, eğme modülü 13,4 GPa olarak ölçülmüşken, 400 barlık basınç altında kürlenen kompozitlerin eğme mukavemeti 276 MPa, eğme mukavemeti 14,2 GPa olarak ölçülmüştür.



Şekil 6.13 : Kürlleme basıncına (8 – 400 bar) bağlı olarak silika-fenolik kompozitlerin eğme mukavemeti ve modülündeki değişim.

Şekil 6.14 kürlleme basıncının silika-fenolik kompozitlerin basma mukavemeti ve sertlik özelliği üzerindeki etkisi görülmektedir. Silika-fenolik kompozit basma mukavemetinde, çekme ve eğme özelliklerine benzer şekilde 8 ile 150 barlık kürlleme basınçları altında kayda değer bir değişim meydana gelmezken, kürlleme basıncının 400 bara yükselmesiyle birlikte 244 MPa'lık en yüksek çekme mukavemeti değerine ulaşılmıştır. Diğer taraftan, çekme, basma ve eğme testlerinden elde edilen sonuçların aksine, silika-fenolik kompozitlerin sertlik değerlerinin (Şekil 6.14), kürlleme basıncından etkilenmediği anlaşılmıştır. Kürlleme prosesinin tamamlanması



Şekil 6.14 : Kürleme basıncına (8 – 400 bar) bağlı olarak silika-fenolik kompozitlerin basma mukavemeti ve sertlik değerlerindeki değişim.

ile birlikte matris malzemesi olan fenolik reçinenin, her bir ayrı basınç değeri için aynı çapraz bağ yoğunluğuna ulaşması, silika-fenolik kompozitlerin sertlik değerlerinde herhangi bir değişimin oluşmamasına yol açmıştır. Çekme, basma ve eğme özelliklerinde 150 bar ile 400 bar arasındaki artışın fiber/matris ara yüzey mukavemeti ve tabakalar arası bağ mukavemetinin artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Kürleme basıncının etkisinin araştırıldığı deneysel çalışmalarda, en yüksek mukavemet değerine 400 barlık basınç değerinde ulaşıldığı için, silika-fenolik kompozitlerin basınçlı kalıplama tekniği ile üretiminde kürleme basıncı olarak 400 bar kabul edilmiştir.

6.2.4 Vakumun etkisi ile ilgili sonuçlar

Kürleme işlemi sırasında gerçekleştirilen vakum işleminin, silika-fenolik kompozitlerin çekme, eğme, basma ve sertlik özellikleri üzerindeki etkinin belirlenmesi amacıyla, kürleme işlemi öncesinde vakum torbası içerisine alınan reçine emprenyelenmiş katlar, sıcak preste 165  C’de 400 barlık basınç altında, 1 saat süreyle, 0,2 barlık vakum atmosferi altında kürleme işlemine tabi tutulmuştur. Kürleme sırasında silika-fenolik kompozitlere uygulanan 0,2 barlık vakum değeri, vakum torbalı kompozit üretim yöntemlerinde pratikte ulaşılabilecek vakum değerleri (Mazumdar, 2002) göz önünde bulundurularak tercih edilmiştir.

Çizelge 6.6’da, 0,2 barlık vakum atmosferinde ve vakumsuz ortamda üretilen silika-fenolik kompozitlere ait ortalama fiber/matris hacim oranı, yoğunluk ve porozite değerleri verilmiştir. Çizelge 6.6’da görüldüğü üzere silika-fenolik kompozitlere ait fiber/hacim oranı, yoğunluk ve porozite gibi fiziksel özellikler, kürlleme sırasında kompozit plakalara uygulanan vakum işleminden etkilenmemektedir. Çizelge 6.7’de kürlleme işlemi sırasında ilave vakum işlemi uygulanan ve uygulanmayan silika-fenolik test numunelerinin çekme, basma, eğme ve sertlik testi sonuçları yer almaktadır. Çizelge 6.7’deki vakumlu ve vakumsuz ortamda üretilen silika-fenolik kompozit numunelerden elde edilen mekaniksel test sonuçları karşılaştırıldığında, vakum işleminin fiziksel özelliklere benzer şekilde silika-fenolik kompozitlerin mekaniksel özellikleri üzerinde de kayda değer bir etki oluşturmadığı anlaşılmaktadır.

Çizelge 6.6 : Vakum atmosferinde (0,2 bar) ve vakumsuz ortamda kürlenen silika-fenolik kompozit test numunelerinin fiziksel özellikleri.

Vakum Basıncı (Bar)	Hacim Oranları (%)		Yoğunluk (g/cm ³)	Porozite (%)
	Fiber	Matris		
0,2	47,14 ± 0,893	51,57	1,646 ± 0,005	1,29 ± 0,06
Vakumsuz	46,98 ± 1,520	51,74	1,646 ± 0,010	1,28 ± 0,12

Çizelge 6.7 : Vakum atmosferinde (0,2 bar) ve vakumsuz ortamda kürlenen silika-fenolik kompozit test numunelerine ait mekaniksel özellikler.

Mekaniksel Özellik	Vakum Basıncı (Bar)	
	0,2 Bar	Vakumsuz
Çekme Mukavemeti (MPa)	165,6±6,7	175,6±6,5
Çekme Modülü (GPa)	14,27±0,1	14,63±0,4
Eğme Mukavemeti (MPa)	268,5±9,3	276,5±5,6
Eğme Modülü (GPa)	14,03±0,68	14,25±0,48
Basma Mukavemeti (MPa)	246±3,8	244±3,4
Sertlik (Shore D)	91,3±1,0	90,4±1,4

Kompozit üretimi sırasında uygulanan vakum işlemi, kompozit yapısına sıkışan çözücü ve reaksiyon yan ürünü kaynaklı uçucuların, yapıdan uzaklaştırılmasında oldukça etkili bir yöntemdir (Mazumdar, 2002). Deneysel çalışmalar sırasında, silika-fenolik kompozitlere kürleme aşamasında uygulanan vakum işleminin bu kadar etkisiz gözükmesinin temel nedeni silika-fenolik kompozitlerin üretiminde tercih edilen üretim metodudur. Deneysel çalışmalarda ayrıntısıyla anlatıldığı üzere, reçine emdirilmiş kumaş katları sıcak preste kürlenmeden önce, kalınlıklarına bağlı olarak 1 saat 30 dakika ile 1 saat 50 dakika arasında değişen sürelerde elektrik fırınında jelleşme işlemine tabi tutulmuştur. Jelleşme sırasında, silika-fenolik kompozitlerin yapısındaki uçucuların büyük kısmı kompozit yapısından uzaklaşması, kürleme sırasında uygulanan vakum işleminin etkisiz kalmasına yol açmıştır. Bu sebeple, kürleme işlemi sırasında silika-fenolik kompozitlere uygulanan vakum işlemi, kompozitlerin mekaniksel özellikleri üzerinde önemli bir fark oluşturmamıştır. Çizelge 6.7’deki verilerden elde edilen bir diğer önemli sonuç da, kürleme işlemi için tespit edilen sıcaklık (165°C), süre (1 saat) ve basınç (400 bar) değerleriyle, tabakalar arasında sıkışan uçucuların vakum işlemine ihtiyaç duymadan efektif bir şekilde kompozit yapısından uzaklaşmış olmasıdır.

6.3 Sistem Parametreleri İle İlgili Sonuçlar

Doktora çalışmasının bu bölümünde, sistem parametreleri ile ilgili gerçekleştirilen deneysel çalışma sonuçları ayrıntılı olarak verilmiştir. Silika-fenolik kompozit plaka üretimlerinde, üretim parametrelerinin etkisinin incelendiği bölümde elde edilen optimum kürleme koşulları esas alınmış ve fiziksel, mekaniksel ve termal karakterizasyon işlemlerine tabi tutulan tüm silika-fenolik kompozitler, sıcak laminasyon presinde 165 °C’de, 400 barlık basınç altında, 1 saatlik süreyle kürleme işlemine tabi tutulmuştur. Mekaniksel testlere tabi tutulan silika-fenolik kompozit test numunelerinde meydana gelen hasar oluşumlarına ait stereo mikroskop görüntüleri ve hasar oluşum mekanizmalarına ait irdelemeler de yine bu bölüm de yer almaktadır.

6.3.1 Sistem parametrelerinin fiziksel özellikler üzerindeki etkisi

Kumaş fiber alan ağırlığı, iplik yönlenmesi, istiflenme sırası ve kompozit yapısına gerçekleştirilen farklı katkıların (karbon nano tüp ve amorf karbon) silika-fenolik

kompozitlerin mekaniksel ve termal özellikleri üzerindeki etkisine yönelik sonuçlara geçmeden önce, bu özellikler üzerinde doğrudan etkisi bulunan fiber/matris hacim oranı, yoğunluk ve porozite içeriği belirlenmiştir. Mekaniksel ve termal karakterizasyon testlerine yönelik üretimi gerçekleştirilen silika-fenolik kompozit test numunelerinin ölçülen fiziksel özellikleri sırasıyla Çizelge 6.8 ve Çizelge 6.9’da verilmiştir.

Çizelge 6.8’de, K600Ç ve K600A kodlu numune grupları, KA600P kodlu 600 g/m² fiber alan ağırlığına sahip yüksek silikalı kumaştan üretilen ve kumaşın çözgü ve atkı yönlerinde mekaniksel testlere tabi tutulan silika-fenolik kompozit plakaları ifade etmektedir. K300, K300-45, K-300-90/45 deney grupları da, KA300P kodlu 300 g/m² yüksek silikalı kumaşın sırasıyla (0,90), (± 45) ve (0,90)/(± 45) yönlenmelerinde istiflenmesiyle üretilen silika-fenolik kompozit numuneleri simgelemektedir. K180, K180KNT ve K180PK deney grupları ise sırasıyla KA180P kodlu 180 g/m² fiber alan ağırlığına sahip kumaştan üretilen katkısız, ağırlıkça %0,1 çok duvarlı karbon nanotüp katkılı ve pirolitik karbon katkılı silika-fenolik kompozit test numunelerini ifade etmektedir. Termal testler için üretilen numuneler de ise (Çizelge 6.9), 600 g/m² kumaştan (KA600P) üretilen numuneleri K600, 300 g/m² kumaştan (KA300P) üretilen numuneleri K300, 180 g/m² kumaştan (KA180P) üretilen katkısız numuneleri K180, 180 g/m² kumaştan (KA180P) üretilen ağırlıkça %0,1 çok duvarlı karbon nanotüp katkılı numuneleri K180KNT ve 180 g/m² kumaştan (KA180P) üretilen pirolitik karbon katkılı numuneleri de K180PK kodlu deney grupları simgelemektedir.

Çizelge 6.8 ve Çizelge 6.9’da fiber/matris ağırlık ve hacim oranları, yoğunluk ve boşluk içeriği gibi fiziksel özellikleri verilen mekaniksel ve termal test numuneleri arasındaki temel fark üretilen test numunelerinin tabaka sayısının ve buna bağlı olarak kalınlıklarının farklı olmasıdır (örn: K180 kodlu mekanik test numunesinin üretiminde 18 kat yüksek silikalı kumaş kullanılırken, K180 kodlu termal test numunesinde 34 kat yüksek silikalı kumaş kullanılmaktadır). Bu bilgiler ışığında, Çizelge 6.8 ve Çizelge 6.9’daki veriler incelendiğinde, sadece kalınlık farkı olan aynı üretim gruplarına (mekanik testler K600Ç / K600A ile termal testler K600, mekanik testler K300 / K300-45 / K-300-90/45 ile termal testler K300, mekanik testler K180 / K180KNT / K180PK ile termal testler K180 / K180KNT / K180PK) ait numunelerin fiber/matris hacim fraksiyonları; yoğunlukları ve boşluk miktarları arasında

Çizelge 6.8 : Farklı sistem parametreleriyle üretilen silika-fenolik kompozit mekaniksel test numunelerine ait fiziksel özellikler.

Numune Kodu	Tabakalanma Sırası	Kompozit Bileşenleri Ağırlık Yüzdeleri (%)				Kompozit Bileşenleri Hacim Yüzdeleri (%)				Yoğunluk (g/cm ³)	Porozite (%)
		SiO ₂ Fiber	Pirolitik Karbon	ÇDKNT	Fenolik Reçine	SiO ₂ Fiber	Pirolitik Karbon	ÇDKNT	Fenolik Reçine		
K600Ç	[(0,90)] _{6S}	60,98±1,19	-	-	39,02	46,98±1,52	-	-	51,74	1,646±0,01	1,28±0,12
K600A	[(90,0)] _{6S}	60,81±1,00	-	-	39,19	46,87±1,28	-	-	52,00	1,647±0,01	1,13±0,13
K300	[(0,90)] _{11S}	60,33±0,47	-	-	39,67	48,02±3,02	-	-	50,77	1,633±0,01	1,21±0,10
K300-45	[(±45)] _{11S}	62,45±0,39	-	-	37,55	48,81±0,48	-	-	49,94	1,651±0,01	1,25±0,13
K300-90/45	[(0,90)/(± 45)] _{11S}	59,38±0,49	-	-	40,62	45,73±0,62	-	-	53,19	1,626±0,01	1,08±0,10
K180	[(0,90)] _{18S}	60,73±0,81	-	-	39,27	47,10±1,28	-	-	51,63	1,628±0,01	1,27±0,15
K180KNT	[(0,90)] _{18S}	60,68±0,43	-	0,1	39,22	47,31±0,55	-	0,08	51,45	1,628±0,01	1,16±0,07
K180PK	[(0,90)] _{18S}	53,74±0,16	13,31±0,47	-	31,51±0,47	40,64±0,22	14,91±0,61	-	41,34±0,69	1,578±0,01	3,11±0,09

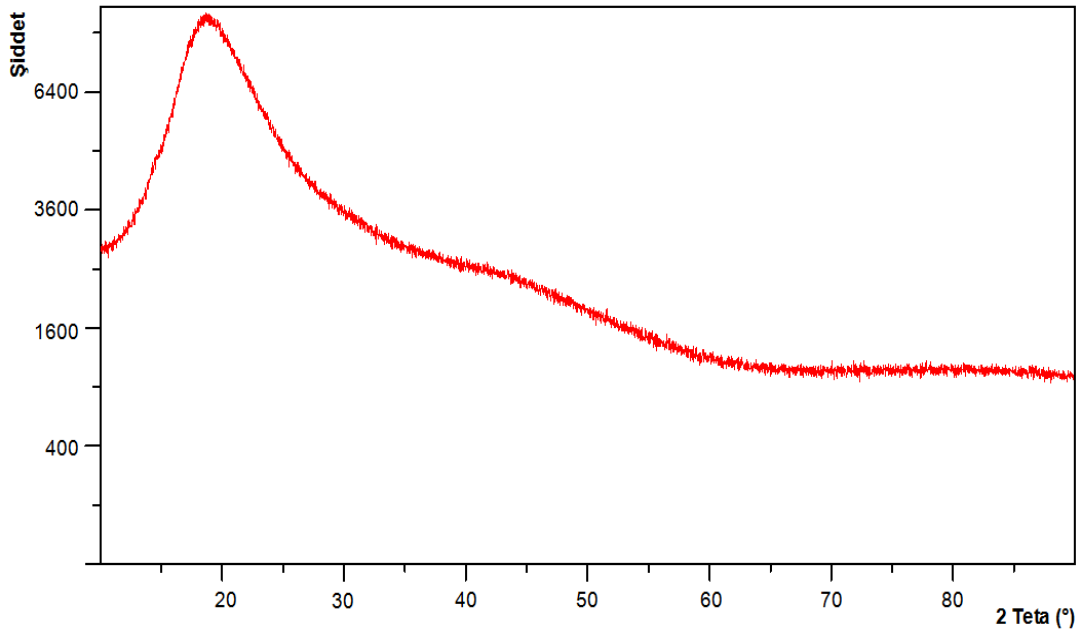
Çizelge 6.9 : Farklı sistem parametreleriyle üretilen silika-fenolik kompozit termal test numunelerine ait fiziksel özellikler.

Numune Kodu	Tabakalanma Sırası	Kompozit Bileşenleri Ağırlık Yüzdeleri (%)				Kompozit Bileşenleri Hacim Yüzdeleri (%)				Yoğunluk (g/cm ³)	Porozite (%)
		SiO ₂ Fiber	Pirolitik Karbon	ÇDKNT	Fenolik Reçine	SiO ₂ Fiber	Pirolitik Karbon	ÇDKNT	Fenolik Reçine		
K600	[(0,90)] _{11S}	60,22±1,11	-	-	39,78	46,26±1,15	-	-	52,58	1,644±0,01	1,16±0,14
K300	[(0,90)] _{21S}	60,72±1,18	-	-	39,28	47,06±1,23	-	-	51,77	1,637±0,01	1,17±0,15
K180	[(0,90)] _{34S}	62,06±0,64	-	-	37,94	48,52±0,47	-	-	50,40	1,642±0,01	1,08±0,14
K180KNT	[(0,90)] _{34S}	61,05±0,70	-	0,1	38,85	46,96±1,33	-	0,08	51,82	1,631±0,01	1,14±0,22
K180PK	[(0,90)] _{34S}	53,42±0,02	13,63±0,45	-	32,92±0,47	40,41±0,06	14,90±0,52	-	41,91±0,57	1,581±0,01	2,78±0,29

mükemmel bir uyum vardır. Bu durum, silika-fenolik kompozitlerin üretiminde tercih edilen basınçlı kalıplama tekniği için belirlenen proses koşullarının da tekrar edilebilirliğinin kanıtlanmasına yönelik iyi bir gösterge oluşturmaktadır.

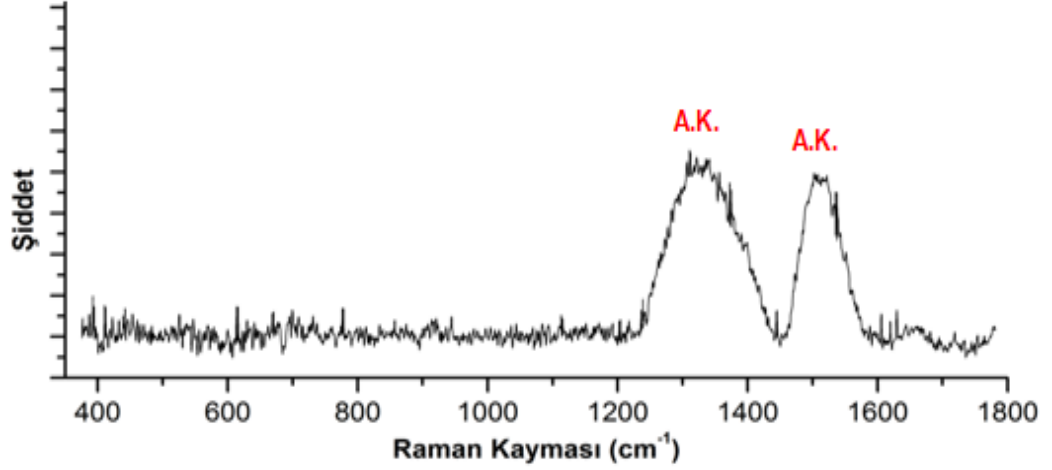
Silika-fenolik kompozitlerin tabakalandırılmasında insan emeği yoğun bir işlem olan ıslak yatırma tekniğinin kullanılmasına rağmen, aynı üretim grupları için üretilen farklı plakaların reçine/fiber içeriklerinde, kompozitlerin fiziksel ve mekanik özelliklerini doğrudan etkileyecek büyüklükte sapmalar görülmemiştir. Tablo 1’de açıkça görüldüğü üzere K180PK kodlu üretim grubu dışında, tüm üretim grupları için ağırlıkça %60,85’lik fiber oranlarına ulaşılmıştır. K180PK kodlu kompozit plakalarda ise fenolik reçineye oranla 1,45 g/cm³ gibi daha büyük yoğunluk değerine (Lee, 2007; Tennison, 1998; Morgan, 2005) sahip ve toplam lamine ağırlığının yaklaşık %13’üne tekabül eden camsı karbonun kompozit yapısına girmesiyle birlikte ağırlıkça ortalama fiber oranı %53 seviyelerine düşmüştür. Literatürde konu üzerine gerçekleştirilmiş çalışmalarda kumaş formunda yüksek silikalı pekiştiriciler ile hazırlanan silika-fenolik kompozitlerin ağırlıkça ortalama fiber oranları %60 ile %70 seviyelerinde değişmektedir (Handbook, 2002a; Williams ve Curry, 1992; Burrell ve diğ., 1969; Gregori ve diğ., 2007; Kim ve diğ., 1999; Brecheisen ve Ehresman, 1961; Pasbakhsh ve diğ., 2007). Filaman sarma ve basınçlı kalıplama gibi farklı kompozit üretim tekniklerinin kullanıldığı bu çalışmalarda, kompozitlerin reçine/fiber içerikleri başta seçilen kompozit üretim yöntemi olmak üzere, kullanılan yüksek silikalı dokumaların fiber sıklıkları, yönlenmeleri, malzeme yoğunlukları ve yüzey işlemlerine bağlı olarak değişim göstermektedir. Fenolik reçine esaslı kompozitlerin üretiminde karşılaşılan en büyük zorluklardan bir tanesi kütleme aşamasında diğer reçine türlerine nazaran daha yüksek miktarda reaksiyon yan ürününün (su, uçucular vb.) açığa çıkmasıdır. Özellikle matris malzemesi olarak resol türü fenolik reçinenin kullanıldığı kompozitlerde üretim sırasında reaksiyon yan ürünlerinin ortamdan uzaklaştırılması, boşluksuz bir kompozit yapısı elde edilmesi açısından büyük önem arz etmektedir (Bascom ve Drzal, 1987). Resol türde fenolik reçine kullanılarak üretilen silika-fenolik laminantların boşluk yüzdeleri incelendiğinde, K180PK üretim grubu haricinde kalan tüm üretim gruplarında ortalama boşluk içeriği %1 ile %1.3 arasında değişmektedir. Elde edilen porozite değerleri, NASA ve Amerikan Uzay ve Füze Sistemleri Merkezi’nin konu ile ilgili olarak yaptığı çalışmalardaki porozite değerleri ile birebir örtüşmektedir (Burrell ve

diğ, 1969; Carnahan, 1968). K180PK kodlu numunelerde ise yapı içerisinde bulunan ortalama porozite miktarı, aynı fiber yoğunluğu ve fiber yönlenmesine sahip kumaşlar ile hazırlanarak aynı şartlarda kürlenmiş K180 grubuna göre yaklaşık üç kat fazla olduğu görülmektedir. Bu durumun iki farklı nedenden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Bunlardan ilki, silika kumaş yüzeylerine camsı karbon kaplama işlemi sırasında fenolik reçinenin ayrışması sonucu açığa çıkan su, karbon monoksit, karbon dioksit ve farklı tür hidrokarbon kalıntılarının, fiziksel ve/veya kimyasal olarak fiber yüzeylerine tutunarak, fiber/matris ara yüzeyinde boşluk oluşumuna neden olmasıdır (Bascom ve Drzal, 1987; Sykes, 1967). Piroliz işlemi sonucu fiber yüzeylerine tutunmuş herhangi bir kalıntı bileşiğinin mevcut olup olmadığının tespit edilmesi amacıyla amorf karbon kaplı kumaşlar X-ışını difraksiyonu (Şekil 6.15) ve RAMAN (Şekil 6.16) analizlerine tabi tutulmuştur. Şekil 6.15’de verilen x-ışınları difraksiyon diyagramından ve Şekil 6-16’da görülen Raman analizi sonucunda kumaş yüzeyinde herhangi bir kalıntı kristalin fazın mevcut olmadığı kumaş ve yüzeyinde sadece amorf karbon yapısına (Wang ve diğ, 1990; Jawhari ve diğ, 1995) ait piklerin olduğu belirlenmiştir.



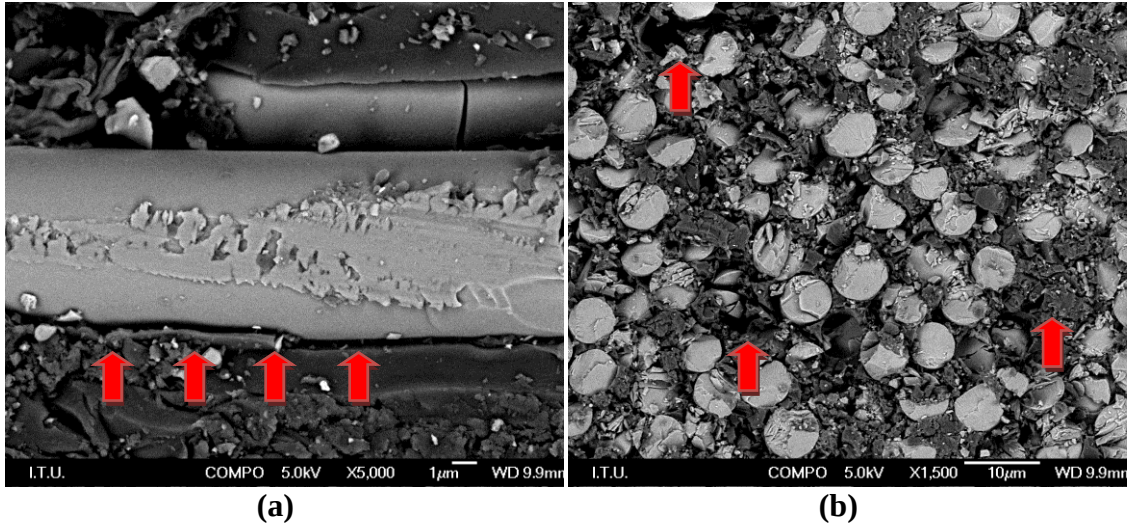
Şekil 6.15 : Amorf karbon kaplı kumaşlara ait x-ışını difraksiyon diyagramı.

K180PK kodlu numunelerin yüksek boşluk miktarına sahip olmasının bir diğer olası nedeni ise camsı karbon kaplı yüzeylere herhangi bir apre (sizing) işleminin uygulanmamış olmasıdır. Bilindiği üzere gerçek kompozit sistemlerinde matris malzemesi içine gömülmüş fiberler binlerce liften oluşmaktadır. Fiber/matris



Şekil 6.16 : Amorf karbon kaplı kumaşlara ait Raman spektrumu (A.K.: Amorf Karbon).

ara yüzeyinde güçlü bir bağlanma sağlanabilmesi için yapıdaki her bir lifin reçine tarafından iyi bir şekilde ıslatılması gerekmektedir. Emprenyeleme işlemi esnasında fiber aralarındaki boşluklar nedeniyle meydana gelen kapiler kuvvetler reçinenin presleme sırasında yayılması için gerekli itici kuvvetleri azaltıcı yönde bir etki yaratarak, tabakalar arası boşlukların oluşmasına neden olmaktadır (Kim ve Mai, 1998). Şekil 6.17’de görüldüğü üzere emprenyeleme işlemi esnasında reçinenin fiberleri yeterince ıslatamaması, fiber-matris ara yüzey bağının zayıflamasına (Şekil 6.17a) ve böylece ara yüzeylerde boşluk oluşumuna yol açmaktadır (Şekil 6.17b).



Şekil 6.17 : K180PK kodlu silika-fenolik kompozitlere ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri a) fiber yönüne paralel görüntü, b) fiber yönüne dik görüntü.

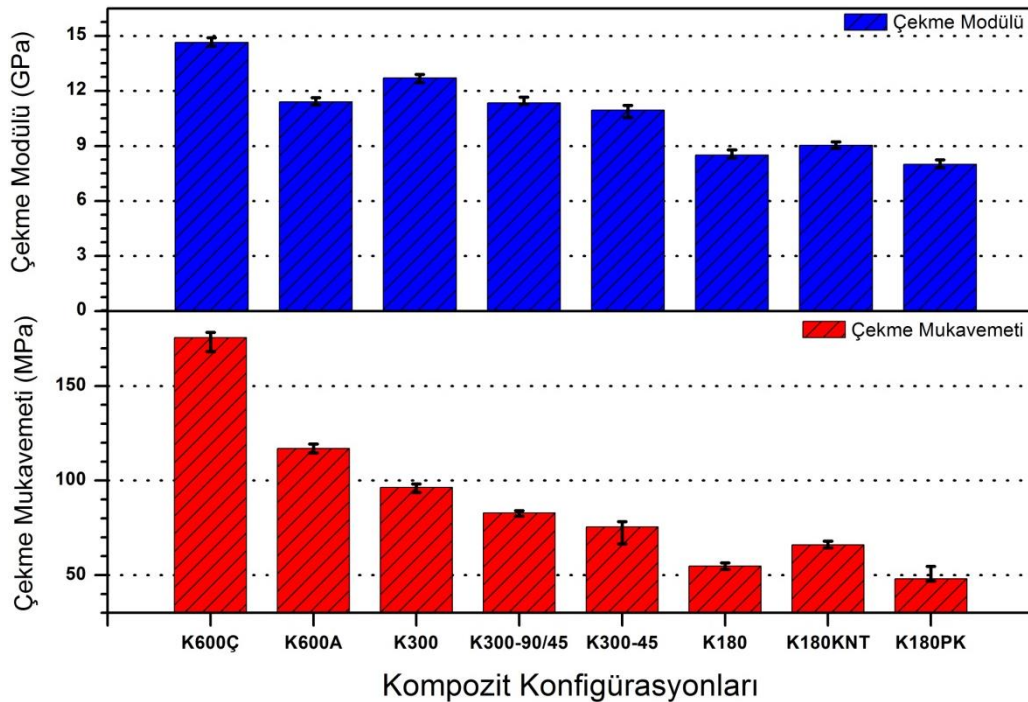
Farklı sistem parametreleriyle üretilen silika-fenolik termal ve mekaniksel test numunelerinin ölçülmüş yoğunluk değerleri Çizelge 6.8 ve Çizelge 6.9’da

görülmektedir. Kompozit malzemelerde yoğunluk, kompoziti oluşturan bileşenlerin hacim yüzdeleri ve yoğunlukları ile kompozitin ihtiva ettiği boşlukların hacim fraksiyonuna bağlı olarak değişim göstermektedir (Campbell, 2010; Mallick, 2008; Cilley ve diğ., 1974). Sistem parametrelerinin silika-fenolik kompozitlerin termal ve mekaniksel özellikleri üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla üretilen termal ve mekanik test numunelerinin fiber/matris hacim oranı ve porozite özelliklerindeki benzer değişim yoğunluk değerlerinde de gözlemlenmiş ve K180PK kodlu deney serisi dışındaki tüm test grupları için birbirine oldukça yakın yoğunluk değerleri ölçülmüştür. K180PK kodlu numunelerde camsı karbonun kompozit yapısına girmesi, yapıdaki bileşenler içerisinde en yüksek yoğunluk değerine sahip bileşen olan fiberlerin hacim fraksiyonunu düşürmüş ve ayrıca yapı içerisindeki boşluk miktarında ise önemli bir artışa neden olmuştur. K180PK kodlu numunelerin ortalama yoğunluk değerinin diğer silika-fenolik üretim gruplarına nazaran daha düşük olması, kompozit yapısı içerisinde gerçekleşen bu değişimlerden kaynaklanmıştır.

6.3.2 Sistem parametrelerinin mekaniksel özellikler üzerindeki etkisi

Sistem parametrelerindeki değişimin silika-fenolik kompozitlerin mekaniksel özellikleri üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla ilk olarak çekme özelliğindeki değişimin tespit edilmesine yönelik çalışmalarla başlanmıştır. Kumaş fiber alan ağırlığı, iplik yönlenmesi, istiflenme sırası ve kompozit yapısına gerçekleştirilen çok duvarlı karbon nanotüp ve amorf karbon katkısının silika-fenolik kompozitlerin çekme mukavemeti ve çekme modülü üzerindeki etkisi Şekil 6.18’de verilmiştir. Örgü kumaşların kullanıldığı kompozitlerde mekaniksel özellikler, kompozit bileşenleriyle ilgili özelliklerin yanı sıra örgü de kullanılan iplik türü ile ipliğin fiber yoğunluğu (teks veya iplik sayısı), örgü geometrisi, örgü fiber alan ağırlığı, istifleme oryantasyonu gibi parametrelere bağlı olarak kontrol edilmektedir (Cox ve Flanagan, 1997; Jawaid ve diğ., 2012). Değişik fiber alan ağırlıklarına (180,300 ve 600 g/m²) sahip üç farklı yüksek silikalı kumaş ile üretilen silika-fenolik kompozitler arasında en yüksek çekme mukavemeti (175 MPa) ve çekme modülü (14,6 GPa) değerine 600 g/m²’lik fiber alan yoğunluğuna sahip kumaşlar ile üretilmiş K600Ç kodlu numunelerde ulaşılmıştır (Şekil 6.18). K600Ç kodlu numunelerle benzer fiber hacim oranına sahip ve aynı istiflenme sırasında tabakalanmış K300 ve K180 kodlu numunelerde ise K600Ç kodlu numunelere kıyasla çekme özelliklerinde büyük bir

azalma meydana gelmiştir. 300 g/m² fiber alan ağırlığına sahip kumaş ile üretilen silika-fenolik kompozitlerin çekme mukavemeti 96 MPa, çekme modülü ise 12,7 GPa olarak belirlenmişken, kumaşın fiber alan ağırlığının 180 g/m² düşmesiyle birlikte çekme mukavemeti 54 MPa, çekme modülü de 8,5 GPa olarak ölçülmüştür. Bilindiği üzere fiber takviyeli kompozitlerde çekme yönü doğrultusundaki gerilmeler (longitudinal tension) kompozit yapısı içerisinde bulunan fiberler tarafından taşınmaktadır (Campbell, 2010). K180 ve K300 kodlu numunelerde her bir santim için çekme yükü doğrultusunda bulunan iplik sayıları incelendiğinde K180 kodlu numunede çekme yönü doğrultusunda santim başına 10 adet, K300 kodlu numunede ise santim başına 9 adet iplik olduğu görülmektedir. K600Ç kodlu numunelerde ise santim başına iplik sayısı değeri 19'dur (Çizelge 5.2). K600Ç ve K300 kodlu numunelerin iplik sayıları arasındaki bu fark nedeniyle çekme mukavemetinde yaklaşık yarı yarıya tekabül eden bir değişim meydana gelmiştir. K180 ve K300 kodlu üretim grupları için ise çekme doğrultusundaki iplik sayıları hemen hemen aynı olsa da, iplikleri oluşturan filamanların (teks) aynı sayıda olmaması, bu iki üretim grubunun çekme özellikleri arasında da fark oluşmasına yol açmaktadır.



Şekil 6.18 : Kompozit konfigürasyonlarının silika-fenolik kompozitlerin çekme mukavemeti ve çekme modülü üzerindeki etkisi.

Çizelge 5.2’de görüldüğü üzere 180 ve 300 g/m² fiber alan ağırlığına sahip kumaşların çözgü ve atkı yönünde santimetre başına ipliklerin sayısı aynı iken, 600

g/m^2 kumaşın çözgü yönünde santimetre başına 19, atkı yönünde de santimetre başına 13 adet iplik bulunmaktadır. Bu durum sonucunda, 600 g/m^2 kumaş ile üretilen silika-fenolik kompozit plakalarda, çözgü ve atkı yönünde gerçekleşen yüklemelerde, K180 ve K300 kodlu plakalara kıyasla farklı mekaniksel tepkilerin meydana gelmesi beklenmektedir. Atkı ve çözgü yönünde meydana gelebilecek bu mekaniksel etkinin ne boyutta olduğu Şekil 6.18’de görülmektedir. 600 g/m^2 kumaşlar üretilmiş plakaların çözgü yönünde silika-fenolik kompozitlerin ortalama çekme mukavemeti 176 MPa çekme modülü de 14,63 GPa olarak ölçülmüşken, aynı plakanın atkı yönünde silika-fenolik kompozitlerin ortalama çekme mukavemeti 117 MPa, çekme modülü de 12,7 GPa olarak belirlenmiştir. Çözgü yönünde bulunan iplik sayısının atkı yönüne nazaran daha fazla olması, K600Ç kodlu numunelerin K600A kodlu numunelere nazaran çekme yükü taşıma kapasitesini artmasına ve böylece daha yüksek çekme mukavemeti ve çekme modülü değerine sahip olmasına yol açmıştır.

İstiflenme geometrisinin silika-fenolik kompozitlerin çekme özellikleri üzerindeki etkilerinin belirlenmesi amacıyla fenolik reçine emprenye ettirilen aynı fiber alan yoğunluğuna (300 g/m^2), iplik sayısına (thread number) ve iplik boyutuna (yarn size) sahip kumaşlar, $[(0,90)]_{11S}$, $[(\pm 45)]_{11S}$ ve $[(0,90) / (\pm 45)]_{11S}$ istifleme sıralarında tabakalandırılarak, çekme testine tabi tutulmuştur. Farklı yönlenmelere sahip silika-fenolik kompozitlere uygulanan çekme testinden elde edilen sonuçlar Şekil 6.18’de verilmiştir. Tek eksenli çekme yüküne tabi tutulan fiber takviyeli kompozitlerde, çekme mukavemeti ve çekme modülü yük doğrultusundaki iplik yönlenmesine bağlı olarak değişim göstermektedir. Kompozit lamine içerisinde çekme yükü doğrultusuna paralel ve paralele yakın ipliklerin çekme yüküne karşı birlikte hareket etmesi, kompozitlerin çekme mukavemeti ve modülünde artışa neden olmaktadır. Lamine içerisindeki iplikler ile çekme yükü doğrultusu arasındaki açı arttıkça, iplikler çekme yüküne karşı tam kapasiteleriyle karşı koyamayıp, sadece çekme yönündeki kuvvet bileşeni kadar direnç gösterebilmektedir. Bu durum, dokumalar ile üretilmiş kompozitlerin çekme özelliklerinde doğrudan bir düşüşe sebebiyet vermektedir (Russell ve diğ, 2013; Gu, 2006). Bu bilgiler ışığında elde edilen sonuçlar incelendiğinde yapısında çekme yükü doğrultusuna paralel yönde iplikler bulunan $[(0,90)]_{11S}$ tabakalanma sırasına sahip K300 kodlu silika-fenolik kompozitlerin çekme mukavemeti ve çekme modülü sırasıyla 96,41 MPa ve 12,7

GPa iken, çekme yükü doğrultusu ile iplikler arasında 45°'lik bir açı bulunan $[(\pm 45)]_{11S}$ tabakalanma sırasına sahip K300-45 kodlu plakalar için bu değerler 75,5 MPa ve 10,9 GPa'la düşmüştür. İki farklı örgü yönlenmesine ((0,90)/ (± 45)) sahip kumaşların simetrik olarak istiflenmesi ile üretilen K300-90/45 kodlu silika-fenolik kompozitlerden elde edilen mukavemet ve modül değerleri ise beklenildiği üzere K300 ile K300-45 kodlu numunelerin mukavemet ve modül değerleri arasında kalmıştır.

Karbon nanotüp ilavesinin silika-fenolik kompozitlerin çekme mukavemeti ve modülü üzerindeki etkisinin tespit edilmesi amacıyla 180 g/m² fiber alan yoğunluğuna sahip yüksek silikalı kumaşlar ile üretilen kompozitlerin (K180KNT) yapısına ağırlıkça %0,1'lik çok duvarlı karbon nanotüp katkısı yapılarak, çekme özelliklerindeki değişim gözlenmiştir. Lamine formundaki kompozit malzemelerde tabakalar arası doğrultularda gerçekleşen çatlaklar, delaminasyon oluşumuna sebebiyet vermektedir. Polimer matris içerisine homojen bir şekilde dağıtılan karbon nanotüpler, yapı içerisinde oluşturdukları köprüler yardımıyla çatlağın matris içinde aldığı yolu arttırarak, çatlak ilerlemesini güçleştirmektedir. Bu durum, çatlak ilerlemesi için gerekli enerjinin artmasını sağlayarak, polimer matrisli kompozitlerin mekaniksel özelliklerini güçlendirici yönde bir etki sağlamaktadır. Kompozit malzemelerde matris malzemesinden fiberlere olan yük transferi mekanik özellikler açısından büyük önem arz etmektedir. Polimer matris içerisine ilave edilen karbon nanotüplerdeki yapısal hatalar (tüp çapları arasındaki değişimler ve nanotüp yapısı ile ilgili bölgesel düzensizlikler) matris ve nanotüp arasındaki adezyonu kuvvetlendirerek, kompozit yapısında mekaniksel bir kilitlenmenin gerçekleşmesini sağlamaktadır. Bu mekaniksel kilitlenme, matris malzemesinden fiberlere olan gerilme transferini kolaylaştırarak, mukavemet artışına sebep olmaktadır. Ayrıca, nanotüpler ile matris malzemesi arasında kimyasal bir etkileşimin gerçekleşmesi durumunda nanotüp/matris ara yüzeyinde oluşacak olan iyonik ya da kovalent bağlar yine matris/fiber arası yük transferini kolaylaştırarak, kompozitin mekaniksel özelliklerinin gelişimine katkı sağlamaktadır (Bal ve Samal, 2005; Wong ve diğ., 2003; Khan ve Kim, 2011). Şekil 6.18'de görüldüğü üzere silika-fenolik kompozitlere ağırlıkça %0,1'lik karbon nanotüp ilavesi yapılmasıyla birlikte ortalama çekme mukavemetinde yaklaşık %17, ortalama çekme modülünde ise yaklaşık %6'lık bir artış meydana gelmiştir. Elde edilen bu sonuçlar, karbon nanotüp

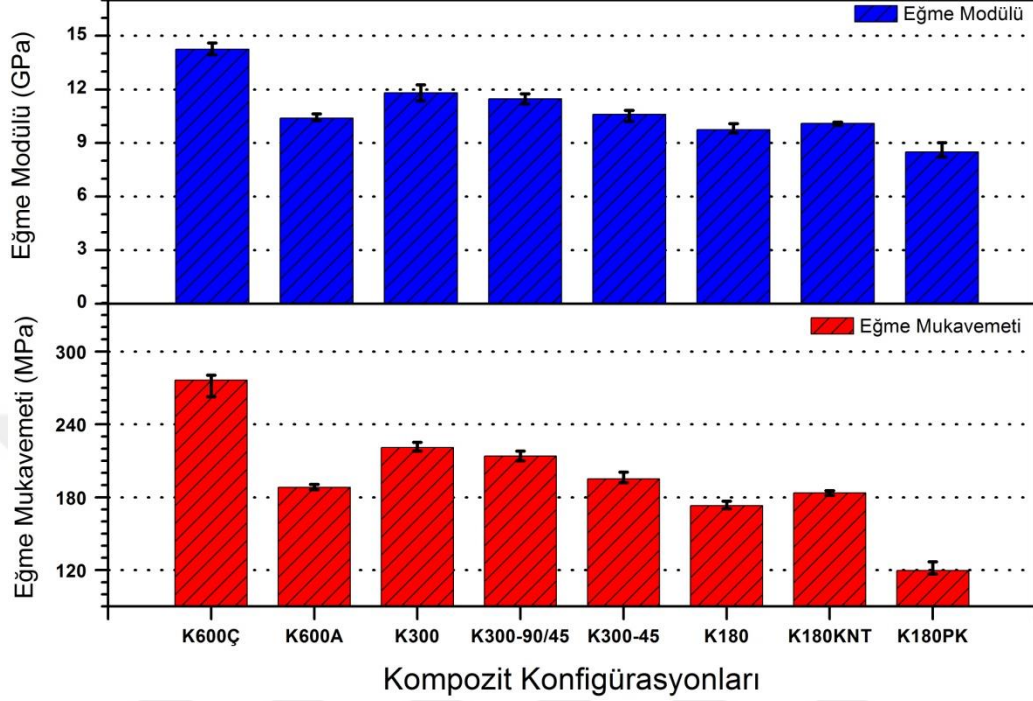
katkısının kompozitin çekme özelliklerini geliştirdiğini açıkça göstermekle birlikte çekme mukavemetinin çekme modülüne kıyasla, nanotüp katkısından daha fazla etkilendiği sonucunu da ortaya koymaktadır. Leh ve arkadaşlarının karbon nanotüpler ile yaptığı çalışmalarda benzer sonuçlar elde edilmiştir (Leh ve diğ, 2006, Leh ve diğ, 2008).

Kompozit malzemelerde, yapıda bulunan boşluk miktarının artmasıyla birlikte efektif fiber kesit alanının ve fiber/matris temas alanını küçülmesi, fiber/matris ara yüzeyindeki bağlanmanın zayıflamasına yol açmaktadır. Buna ek olarak yapıdaki boşlukların aynı zamanda çatlak başlangıcı için de kaynak teşkil ediyor olması, mekanik özelliklerin korunması adına, porozitenin yapı içerisinden uzaklaştırılması zorunluluğunu ortaya koymaktadır (Trostyanskaya, 1995; Liu ve diğ, 2005). Farklı silika-fenolik üretim grupları arasında en düşük çekme mukavemeti (48 MPa) ve çekme modülü (8 Gpa) değerine sahip K180PK kodlu numunelerde (Şekil 6.18), ağırlıkça yaklaşık %14'lük amorf yapılı karbonun kompozit yapısına girmesiyle birlikte kompozit yapısındaki porozite miktarının %3'e çıkması, silika-fenolik kompozitlerin çekme özelliklerinde düşüşe neden olmuştur.

Literatürde silika-fenolik kompozitlerin çekme özellikleri ile ilgili çok az data olmakla birlikte, mevcut datalar kompozit üretiminde kullanılan silikalı pekiştiricinin türü (yüksek silikalı) ve formuna bağlı olarak (kumaş, 3D örgü, süreksiz fiber, tek yönlü dokuma) oldukça geniş bir aralıkta değişim göstermektedir. Bu çalışmada kullanılan benzer türde yüksek silikalı kumaşlar ve fenolik reçine türü ile üretilmiş silika-fenolik kompozitlerin çekme mukavemetleri 38,5 ile 165 MPa arasında, çekme modülleri ise 10,3 ile 23 GPa arasında değişmektedir (Çizelge 4.3).

Şekil 6.19'da sistem parametrelerinde yapılan değişikliklerin silika-fenolik kompozitlerin eğme mukavemeti ve eğme modülleri üzerindeki etkisi verilmiştir. Dokuma kumaşlar ile üretilen kompozitlerde eğme özellikleri, çekme özelliklerine benzer şekilde kumaşı oluşturan ipliklerin sayısı, fiber yoğunlukları, geometrik dağılımları ve birbirleri ile temas etmeleri sonucu gerçekleşen etkileşimlere bağlı olarak değişim göstermektedir (Coupe, 2011; Hani ve diğ, 2013; Liu ve Hughes, 2008). Şekil 6.19'da görüldüğü üzere silika-fenolik kompozitlerin eğme mukavemetleri ve modülleri, üretimde kullanılan kumaşların fiber yoğunluklarına bağlı olarak değişim göstermiştir. Kompozitlere uygulanan eğme testleri sonucunda en yüksek eğme mukavemeti (276,5 MPa) ve modülü (14,25 GPa) değerlerine 600

g/m² fiber yoğunluğuna sahip kumaş ile hazırlanan K600Ç kodlu numunelerde ulaşılmıştır. En düşük fiber alan ağırlığına sahip K180 kodlu plakaların eğme mukavemeti ve modülü de sırasıyla 173 MPa ile 9,74 GPa olarak ölçülmüştür.



Şekil 6.19 : Kompozit konfigürasyonlarının silika-fenolik kompozitlerin eğme mukavemeti ve eğme modülü üzerindeki etkisi.

Dokuma kumaşlar ile üretilen kompozitlerde çözgü ve atkı ipliklerinin birbiri içerisinden geçmesi sonucu oluşan rijit yapı, örgü kompozitlerin eksenel ve eksen dışı mekaniksel özelliklerinin farklı yönelmelere sahip tek yönlü katların istiflenmesinden oluşan laminant kompozitlere kıyasla daha dengeli olmasını sağlamaktadır (Hani ve diğ, 2013). 600 g/m² fiber ağırlığına sahip kumaşlar ile üretilen kompozitlerin örgü (600Ç) ve atkı (600A) yönlerindeki eğme mukavemetleri incelendiğinde farklı iki eksendeki (0° ve 90°) eğme mukavemet değerleri arasındaki farkın 90 MPa gibi yüksek bir değer olduğu görülmektedir. Bu durum yine Atlas 1/7/8H örgü türüne sahip kumaşın (600 g/m²) çözgü ve atkı yönlerinde santimetre başına düşen iplik sayıları arasındaki farktan (19 iplik x 13 iplik) kaynaklanmaktadır.

Örgüdeki fiber yönelmelerinin silika-fenolik kompozitlerin eğme mukavemetleri üzerindeki etkileri incelendiğinde (Şekil 6.19), eğme yüküne dik yönde fiber yoğunluğu en yüksek olan (300 g/m² kumaş ve 0/90 fiber yönelmesi) K300 kodlu numunelerde 221 MPa'lık ortalama eğme mukavemeti değerine ulaşılmıştır. Eğme

yüküne dik yönde en düşük fiber yoğunluğu sahip olan K300-45 kodlu numunelerin eğme mukavemeti ise (300 g/m^2 kumaş ve +45/-45 fiber yönlenmesi) 195 MPa olarak tespit edilmiştir. K300-90/45 kodlu numunelerde beklenildiği üzere eğme mukavemeti (214 MPa) ve modülü (11,47 GPa), K300 ile K300-45 kodlu numunelerin mukavemet ve modül değerleri arasında ölçülmüştür

Matris içerisine yapılan çok duvarlı karbon nano tüp katkısının silika-fenolik kompozitlerin eğme özellikleri üzerindeki etkisi Şekil 6.19'da görülmektedir. Karbon nanotüp katkısı ile birlikte silika-fenolik kompozitlerin eğme mukavemeti 173 MPa'dan 183,5 MPa'ya, eğme modülü ise 9,74 GPa'dan 10,09 GPa'ya yükselmiştir. Silika-fenolik kompozitlerin yapısına ağırlıkça %0,1'lik çok duvarlı karbon nanotüplerin girmesiyle birlikte eğme mukavemetlerinde yaklaşık %5, eğme modüllerinde ise yaklaşık % 4'lük bir artış gerçekleşmiştir. Eğme mukavemet ve modülündeki artış miktarları, çekme mukavemet ve modülündeki artış miktarları ile karşılaştırıldığında, karbon nanotüp ilavesinin silika-fenolik kompozitlerin çekme özelliklerini daha büyük oranda etkilediği görülmektedir. Fiber takviyeli lamine kompozitlerde, çekme mukavemeti fiber malzemesinin mukavemet ve modülü ile matris malzemesinin fiberler arasındaki yükü aktarma kabiliyetine bağlıdır. Karbon nanotüp takviyesi ile gerek aktarım kabiliyeti, gerek de çatlak ilerlemesi için harcanması gerekli gücün artması, çok az bir karbon nanotüp katkısıyla çekme mukavemetinde önemli bir gelişme kaydedilmesine yol açmıştır. Eğme mukavemetinde ise aynı anda kombine bir şekilde kompozite etki eden çekme, basma ve kayma yükleri tabakalar arası ayrılmaya neden olarak, kompoziti hasara uğratmaktadır (Kuswaha ve diğ, 2014). Kompozite etki eden bu kayma yükleri, karbon nanotüpleri polimer yapısı içerisinde etkin bir şekilde kaydıramadığı için de, nanotüpler eğme yüküne karşı daha düşük seviyede bir reaksiyon gösterebilmektedir (Bal ve Samal, 2007). Literatürde, polimerik matris içerisine gerçekleştirilen karbon nanotüp katkısının kompozit mekaniksel özellikleri üzerindeki etkilerinin incelendiği çalışmalarda eğme ve çekme mukavemeti ile ilgili olarak benzer sonuçlar elde edilmiştir (Vahedi ve diğ, 2014; Loos ve diğ, 2008).

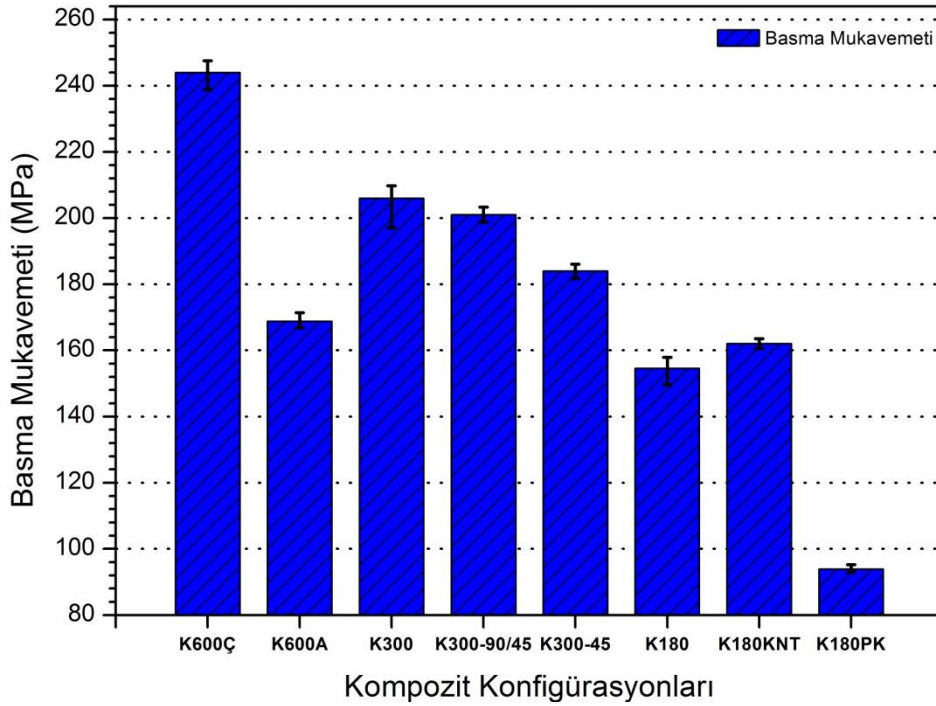
Yüksek silikalı kumaşlar üzerinde biriktirilen pirolitik karbonun silika-fenolik kompozitlerin eğme özellikleri üzerindeki etkileri incelendiğinde (Şekil 6.19), K180PK kodlu numunelerin, ortalama eğme mukavemeti 119,65 MPa, ortalama eğme modülün de 8,49 GPa olduğu belirlenmiştir. Tüm deney grupları arasında en

düşük eğme özelliklerine sahip olan K180PK kodlu numunelerin eğme özelliklerinin bu denli düşük olmasının temel nedeni, pirolitik karbonun yapıya girmesi ile oluşan zayıf fiber/matris arayüzeyinden kaynaklanan zayıf bağ mukavemeti ve yapısal boşlukluktur.

Literatürde, silika-fenolik kompozitlerin eğme özellikleri ile ilgili verilerin bulunduğu az sayıda çalışmada, 600 ile 700 g/m² fiber alan ağırlığına sahip yüksek silikalı kumaşlar ile üretilen kompozitlerin eğme mukavemeti değerleri 85 ile 220 MPa arasında eğme modülü değerleri ise 15 ile 23 GPa arasında değişmektedir (Çizelge 4.3). Eğme testleri sonucunda, 600 g/m² fiber alan ağırlığına sahip kumaşlar ile üretilen K600Ç ve K600A kodlu kompozitlerden elde edilen eğme mukavemeti sonuçları, literatürde verilen sonuçlardan daha yüksek olmakla birlikte, üretimlerde kullanılan fenolik reçineye bağlı olarak kompozitlerin % eğilme miktarlarının literatürdeki çalışmalara kıyasla çok daha büyük olması, eğme modülü değerlerinin literatürdeki çalışmalara kıyasla nispeten düşük kalmasına sebebiyet vermiştir.

Sistem parametrelerinin silika-fenolik kompozitlerin basma mukavemeti üzerindeki etkilerine ilişkin deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar Şekil 6.20’de verilmiştir. Şekil 6.20 sonuçlar ayrıntılı bir şekilde incelendiğinde, sistem parametrelerinde yapılan değişiklikler sonucunda silika-fenolik kompozitlerin basma mukavemetlerinde, çekme ve eğme mukavemetlerine benzer bir trend gözlemlenmektedir. Üretilen silika-fenolik kompozit test grupları arasında en yüksek ortalama basma mukavemeti değerine 244 MPa ile en büyük fiber alan ağırlığına sahip kumaşlardan üretilmiş K600Ç kodlu numunelerde ulaşılmıştır. Fiber alan ağırlığının 300 g/m²’ye (K300) düşmesi ile birlikte ortalama basma mukavemeti %15,5, 180 g/m²’ye (K180) düşmesi ile birlikte de % 36,6 oranında azalmıştır. 600 g/m² fiber alan ağırlığına sahip kumaşlarla gerçekleştirilen üretimlerde silika-fenolik kompozitlerin atkı yönündeki basma mukavemetleri 168,8 MPa olarak ölçülmüştür. İstiflenme sırasının basma mukavemeti üzerindeki etkilerinin incelendiği çalışmalarda, en yüksek basma mukavemetine beklenildiği üzere K300 kodlu (206 MPa) numunelerde ulaşılmıştır. ±45° yönlenmeli kumaştan hazırlanan K300-45 kodlu numunelerin ortalama basma mukavemeti ise 184 MPa olarak belirlenmiştir. Kompozit yapısında gerçekleştirilen ağırlıkça %0,1 çok duvarlı karbon nanotüp katkısıyla birlikte, silika-fenolik kompozitlerin basma mukavemeti %4,57 oranında artarak 162 MPa’ya ulaşmıştır. Basma testleri sırasında en düşük mukavemet değeri

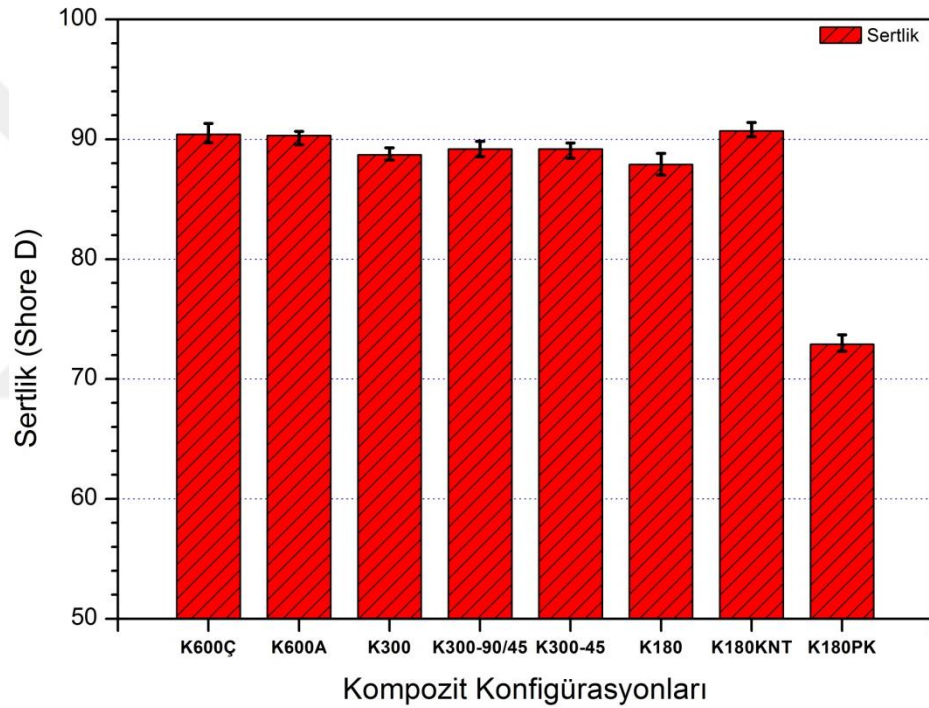
(94 MPa) yine beklenildiği üzere yapısında ağırlıkça yaklaşık %14 civarında pirolitik karbon bulunduran K180PK kodlu numunelerde tespit edilmiştir. Literatürde, silika-fenolik kompozitlerin mekaniksel özellikleri ile ilgili iki farklı çalışmada, 600 g/m²'lik ağırlığa sahip kumaşlar ile üretilen ve ağırlıkça %36 fenolik reçine içeriğine sahip kompozitlerin basma mukavemeti değerleri 124 ve 159 MPa olarak verilmiştir (Çizelge 4.3).



Şekil 6.20 : Kompozit konfigürasyonlarının silika-fenolik kompozitlerin basma mukavemeti üzerindeki etkisi.

Farklı sistem parametreleri ile üretilmiş silika-fenolik kompozitlerin sertlik değerleri Şekil 6.21’de verilmiştir. Şekil 6.21’de görüldüğü üzere K180PK dışında kalan tüm deney gruplarının sertlik değerleri (Shore D) 90±1,02 civarında ölçülmüştür. K180PK deney grubu haricindeki tüm test gruplarının sertlik değerlerindeki bu yakınlık, fenolik reçine matrisin yapısında gerçekleşen kürlenme reaksiyonlarının başarıyla tamamlanmasından kaynaklanmaktadır. Bu sonuç ayrıca önceki bölümde optimizasyonu gerçekleştirilen kürlenme koşullarının tekrar edilebilirliğine güzel bir örnek teşkil etmektedir. K180P kodlu numunelerde sertlik değerindeki ani düşüş, yüksek silikalı kumaşlar üzerine biriktirilen pirolitik karbon ile fenolik reçine ara yüzeyindeki bağlanmanın yeterince kuvvetli olmamasından kaynaklanmaktadır. Fiber/matris ara yüzeyindeki bağ mukavemetinin artması ile birlikte fiberler ve matris malzemesi arasında gerçekleşen efektif yük transferi, matris üzerine binen

yükü büyük oranda azaltarak, indentasyon (derinlik) değerinin artmasını sağlamaktadır. İndentasyon (derinlik) değeri, malzemenin deforme olmadan önce dayanabildiği maksimum etki derinliği olarak tanımlanmaktadır. Fiber/matris ara yüzeyindeki bağlanmanın yeterince güçlü olmaması, matris üzerine binen yük miktarının artması ile birlikte indentasyon değerinin azalmasına ve böylece sertlik değerinde düşüş meydana gelmesine sebebiyet vermektedir (Venkatesha ve Venkata, 2013; Obidiegwu ve Nwosu, 2012). Literatürde silika-fenolik kompozitlerin sertlik özelliği üzerine herhangi bir sistematik çalışma olmamakla birlikte, yapılan iki farklı çalışmada silika-fenolik kompozitlerin Shore D sertlik değerleri 90 ile 95 arasında verilmiştir (Çizelge 4.3).

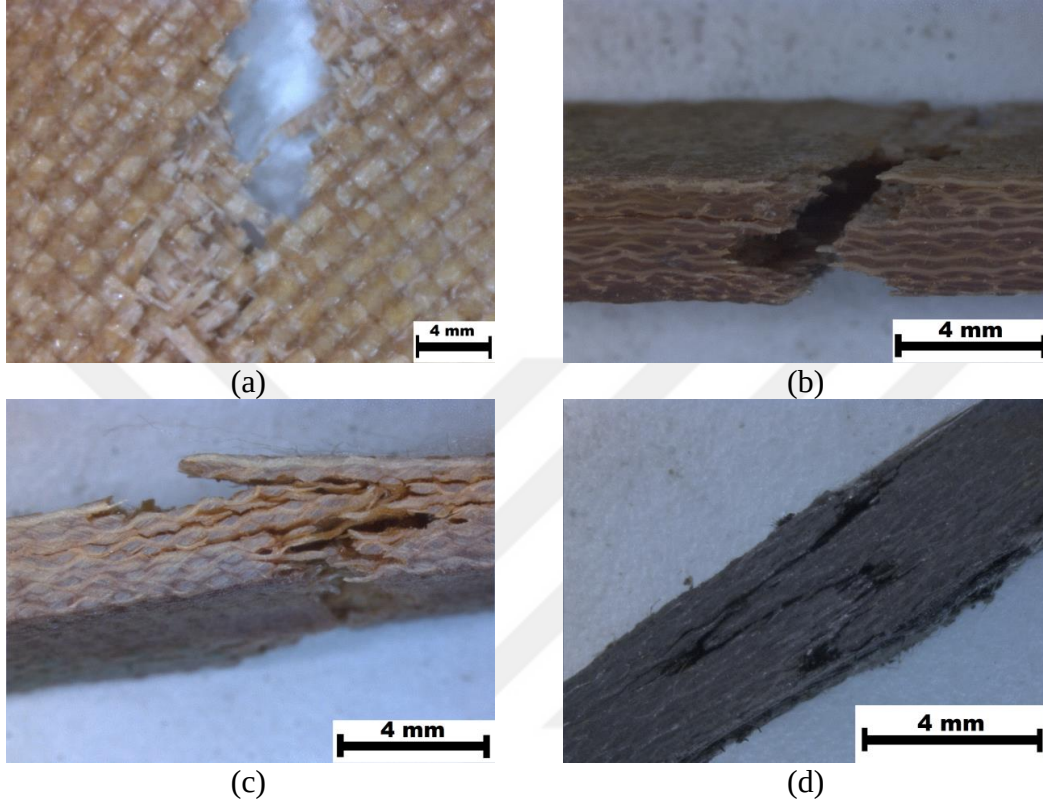


Şekil 6.21 : Kompozit konfigürasyonlarının silika-fenolik kompozitlerin sertlik özelliği üzerindeki etkisi.

6.3.3 Mekaniksel test numunelerinin hasar geometrileri

Mekaniksel testler sonucunda silika-fenolik kompozitlerde meydana gelen hasar oluşumlarının incelendiği bu bölümde, makro ölçekteki hasar geometrileri, stereo mikroskop yardımıyla çekilen kırık yüzey fotoğrafları temel alınarak irdelenmiştir. Çekme testi sonucunda K300-45, K180, K300-90/45 ve K180PK kodlu silika-fenolik kompozit test numunelerinin kırık yüzeylerine ait stereo mikroskop fotoğrafları Şekil 6.22'de verilmiştir. K300-45 (Şekil 6.22a), K180 (Şekil 6.22b) K300-90/45 (Şekil 6.22c), ve K180PK (Şekil 6.22d) kodlu numunelerin kırık yüzey fotoğraflarında

görüldüğü üzere artan çekme yükü ile birlikte deformasyon doğrultusuna bağlı olarak fiber eksenine dik ve paralel yönde meydana gelen fiber kırılmaları sonucunda, numunelerin kalınlık kesiti boyunca katastrofik görünüme sahip hasar oluşumları meydana gelmiştir.

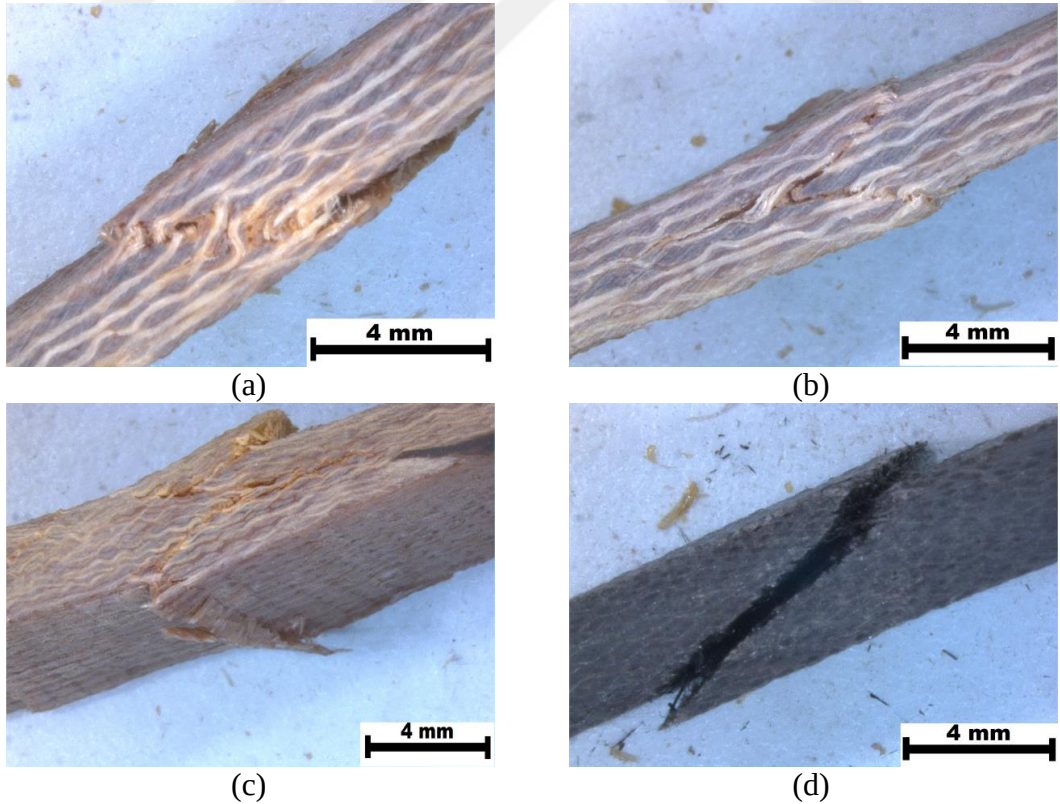


Şekil 6.22 : Çekme testine giren numunelerde meydana gelen hasarlara ait kırılma fotoğrafları a) K300-45, b) K180, c) K300-90/45, d) K180PK.

Literatürde mevcut farklı çalışmalarda belirtildiği üzere (Talreja ve Singh, 2012; Greenhalgh, 2009; Handbook, 2002b), kompozit yapısı içerisindeki boşluklar, fiber/matris arayüzündeki zayıf bağlanma, reçinece zengin bölgelerden başlayan mikroçatlaklar ve takviye malzemesinin yapısındaki süreksizlikler/kopmalar gibi bölgesel hatalardan başlayan deformasyon, artan çekme yükü ile birlikte bu bölgelere en yakın mesafedeki fiberlerin kırılması ile devam ederek, Şekil 6.22’de görülmekte olan kırılma morfolojilerinin oluşmasına yol açmaktadır. K300-90/45 kodlu çekme numunesinin stereo mikroskop görüntüsünde (Şekil 6.22c) ayrıca tabakalar arasında fiber kırılmasının yanı sıra delaminasyon (ayrışma) oluşumunun meydana geldiği görülmektedir. Kompozit malzemelerde delaminasyon oluşumu ve ilerlemesi bilindiği üzere takviye malzemesi kumaşların istiflenme sırasından doğrudan etkilenmektedir (Handbook, 2002b). K300-90/45 kodlu kompozit numunelerde

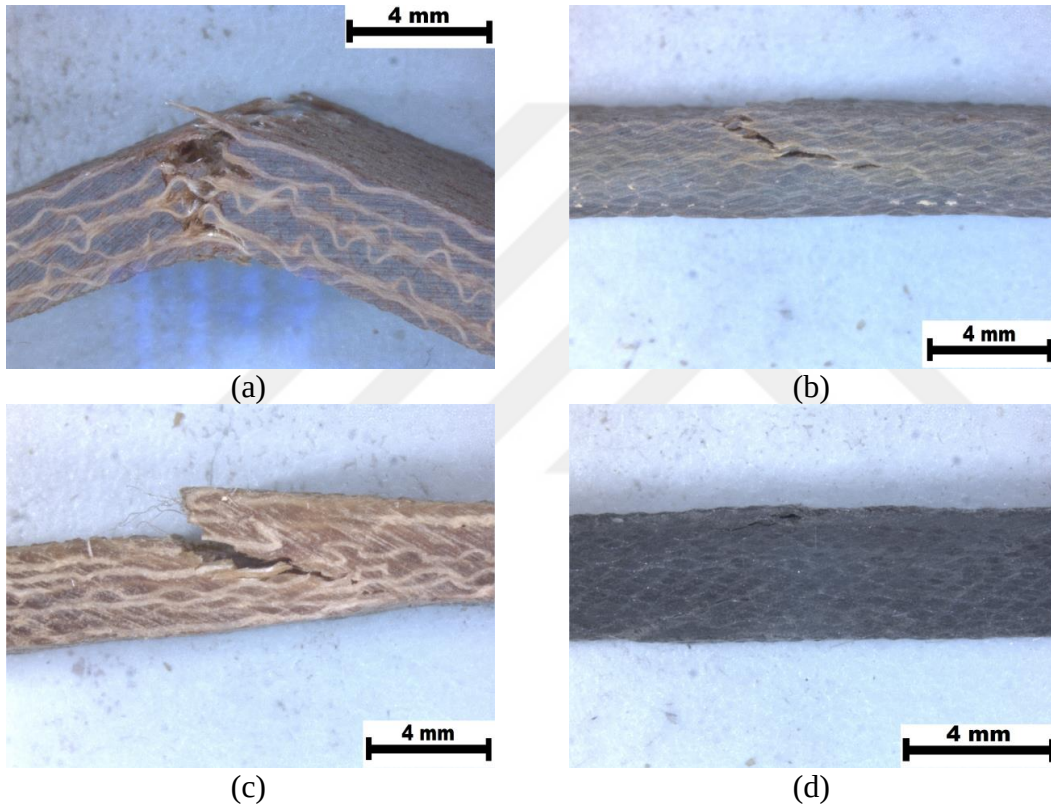
(0,90) ve (± 45) yönlenmeye sahip kumaşların üst üste istiflenmesi sonucu meydana gelen limit üstü yüksek kayma gerilmelerinin, K300-90/45 kodlu kompozit numunelerde delaminasyon oluşumuna yol açtığı düşünülmektedir.

Basma testi sonucunda silika-fenolik kompozitlerde meydana gelen farklı kırılma yüzeylerine ait stereo mikroskop fotoğraflar Şekil 6.23’de verilmiştir. K600Ç kodlu numunenin (a) makrofotoğrafında bölgesel kayma deformasyonları sonucu kompozit numunenin kalınlık eksenini boyunca oluşan kink bantları açıkça görülmektedir. K600A (Şekil 6.23b) ve K180 (Şekil 6.23c) kodlu eğme numunelerine ait fotoğraflarda 2D kompozitler için tipik basma hasarı örnekleri görülmektedir. Basma yükü ile aynı doğrultuya sahip fiberlerde artan yükte birlikte mikro burulma (mikrobuckling) gerçekleşirken, basma yükü ile farklı doğrultuda bulunan fiberlerde deformasyon düzlem içi (in plane shear) kayma gerilmeleri sonucu (Greenhalgh, 2009), mevcut hasar oluşumları gerçekleşmiştir. K180PK (Şekil 6.23d) kodlu numunelerde ise düzlem içi matris kayması ve matris basması olarak bilinen mekanizmalar (Handbook, 2002b), kompoziti kalınlık düzlemi boyunca birbiri ile 15 ile 50° arasında değişen açılarda iki parçaya ayırmıştır.



Şekil 6.23 : Basma testine giren numunelerde meydana gelen hasarlara ait kırılma fotoğrafları a) K600Ç, b) K600A, c) K180, d) K180PK.

Silika-fenolik kompozitlere uygulanan eğme testi sonucunda hasara uğramış numunelerden elde edilen kırık yüzey fotoğrafları Şekil 6.24’de verilmiştir. Çok yönlü takviyeye sahip kompozitlerde eğme testi sırasında dış yüzeyde çekme deformasyonu, iç yüzeyde ise basma deformasyonu gerçekleşmektedir (Greenhalgh, 2009). K300-90/45 (Şekil 6.24a), K180KNT (Şekil 6.24b), K300 (Şekil 6.24c), K180PK (Şekil 6.24d) kodlu numunelerin hemen hepsinde çatlak oluşumu çekme gerilmelerinin etkisi ile dış yüzeyde nötr bölgeye (neutral zone) yakın noktalardan başlamıştır. Bu sebeple eğme numunelerinde gerçekleşen hasarlar çekme testi numunelerinde görülen fiber kırılmalarına benzer morfolojiye sahiptir.



Şekil 6.24 : Eğme testine giren numunelerde meydana gelen hasarlara ait kırılma fotoğrafları a) K300-90/45, b) K180KNT, c) K300, d) K180PK.

6.3.4 Sistem parametrelerinin termal özellikler üzerindeki etkisi

Sistem parametrelerinin silika-fenolik kompozitlerin termal özellikleri üzerindeki etkilerinin belirlenmesine yönelik gerçekleştirilen deneysel çalışmalar kapsamında kompozit test numunelerine uygulanan dinamik ısı akısı, statik ısı akısı, lazer flash ve termal genleşme testlerine ilişkin sonuçlar bu bölümde verilmiştir. Termal testlerde kullanılan silika-fenolik test numuneleri, üretim parametrelerinin etkisi

bölümünde belirlenen optimum sıcaklık (165°C), süre (1 saat) ve basınç (400 bar) şartları altında kütleme işlemine tabi tutulmuştur.

6.3.4.1 Dinamik ısı akısı testi (torç) sonuçları

Farklı sistem parametreleri ile üretilen silika-fenolik kompozitlere kalınlık ekseninde boyunca (z) uygulanan dinamik ısı akısı testleri sonucu elde edilen sonuçlar Çizelge 6.10'da verilmiştir. Ablatif sistemlerde, ısı akısının etkisi ile birlikte yüzeydeki fiber takviyeli organik malzeme sürekli bir şekilde endotermik bozunmaya uğrayarak, yüzeyde koruyucu bir pirolitik gaz tabakası oluşmasına yol açmaktadır. Organik malzemenin termal bozunmaya uğraması ile birlikte yüzeyde kömür oluşumu meydana gelirken, gaz koruma tabakasını geçebilen az miktardaki ısı akısı bu kömür tabakasından geçerek, kompozitin kalınlık ekseninde boyunca iletim yoluyla aktarılır (Pulci ve diğ., 2010). Çizelge 6.10'da görüldüğü üzere farklı fiber alan yoğunluklarına sahip K600, K300 ve K180 kodlu numunelerin ortalama ağırlık kayıplarında belirgin bir fark gözükmezken, fiber yoğunluğunun azalması ile birlikte kupon arkası sıcaklıklarda ve erozyon hızında düşüş meydana geldiği görülmektedir. Fiber/matris hacim fraksiyonları, yoğunlukları ve boşluk miktarı oldukça yakın olan bu test grupları arasındaki temel fark, yapılarında bulunan tabaka sayısıdır. Çizelge 6.9'da görüldüğü üzere dinamik ısı akısı testine giren numunelerden K600 kodlu numune 11 adet, K300 kodlu numune 21 adet ve K180 kodlu numune ise 34 adet yüksek silikalı kumaş katından meydana gelmektedir. Tabakalı yapılarda, tabaka sayısı ve tabaka sınırına bağlı olarak malzeme boyunca ısı akısının ilerlemesi, tabakasız katılara kıyasla daha zordur. Birim zamanda, birim alanı geçen ısı enerjisi miktarı olarak tanımlanan ısı akısı (Q), yalıtkan malzemelerde fonon hareketi ile gerçekleşmektedir. Tabakalı yapılarda, tabaka sınırlarında oluşan direnç, fononları saçılmasına yol açarak, termal iletim verimini düşürmektedir (Goodson ve Flik, 1994; Omar, 1975). Bu sebeple, fiber alan ağırlığındaki değişim ile birlikte kupon arkası sıcaklık ve erozyon hızında meydana gelen farkların, silika-fenolik kompozitlerin yapısındaki tabaka sayısına bağlı olduğu düşünülmektedir. Dinamik ısı akısı testinde farklı fiber alan ağırlığına sahip numuneler arasında en büyük ortalama ağırlık kaybı değerlerine K600 kodlu numunelerde ulaşılmıştır. K600 kodlu numunelerde 20 ve 40 saniye sonunda ortalama ağırlık kayıpları sırasıyla %6,13 ile 12,52 seviyelerindedir.

Çizelge 6.10 : Farklı sistem parametreleri ile üretilmiş silika-fenolik kompozitlerin dinamik ısı akısı (torç) testi sonuçları.

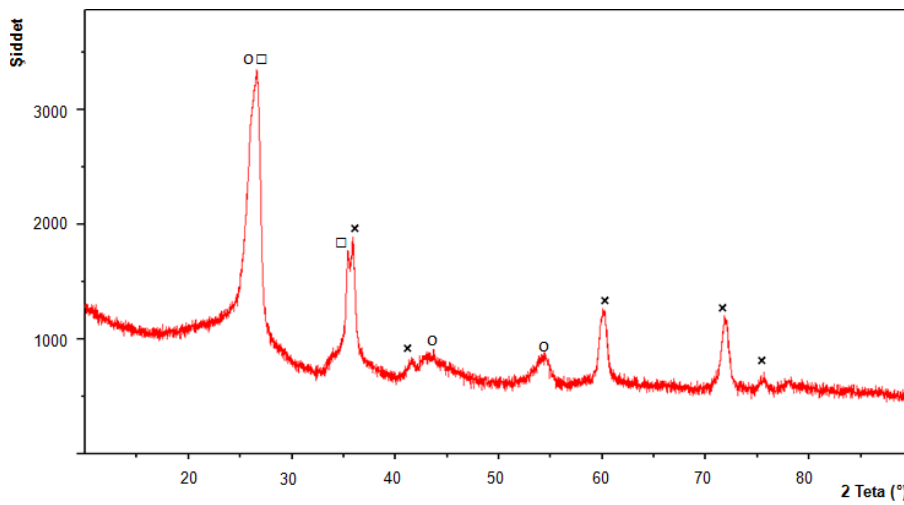
Numune Kodu	Ortalama Ağırlık Kaybı (%)		Kupon Arkası Sıcaklık Değişimi (ΔT)		Erozyon Hızı (g/sn)	
	20 saniye	40 saniye	20 saniye	40 saniye	20 saniye	40 saniye
K600	6,13$\pm$0,52	12,99$\pm$0,66	15,35$\pm$0,31	46,42$\pm$0,44	0,31$\pm$0,03	0,32$\pm$0,03
K300	5,86$\pm$0,51	10,73$\pm$0,68	9,57$\pm$0,06	36,95$\pm$1,31	0,29$\pm$0,02	0,27$\pm$0,03
K180	4,6$\pm$0,49	11,68$\pm$0,21	6,63$\pm$0,36	26,81$\pm$1,85	0,23$\pm$0,02	0,29$\pm$0,01
K180KNT	4,84$\pm$0,98	9,28$\pm$1,16	7,22$\pm$1,1	28,75$\pm$1,49	0,24$\pm$0,05	0,23$\pm$0,06
K180PK	3,96$\pm$0,76	7,29$\pm$0,29	3,63$\pm$0,4	15,40$\pm$0,34	0,19$\pm$0,03	0,18$\pm$0,01

Dinamik ısı akısı testinde farklı fiber alan ağırlığına sahip numuneler arasında en büyük kupon arkası sıcaklık farkı değerlerine de yine K600 kodlu numunelerde ulaşılmıştır. K600 kodlu numunelerde 20 ve 40 saniye sonunda kupon arkası ortalama sıcaklık değişimi sırasıyla 15,35 °C ve 46,42 °C olarak belirlenmiştir. K600 kodlu numunelerin her iki test süresi için de ortalama erozyon hızı saniyede 0,31 gram olarak ölçülmüşken, K180 kodlu numunelerde bu değer 0,26 g/sn 'dir.

Ağırlıkça % 0,1 karbon nanotüp ilavesi yapılmış silika-fenolik kompozitlere ait (K180KNT) dinamik ısı akısı testi sonuçları Çizelge 6.10'da görülmektedir. K180KNT deney grubundan elde edilen ortalama ağırlık kaybı, kupon arkası sıcaklık değişimi ve erozyon hızı değerleri, aynı bileşenler ve üretim parametreleri ile üretilen ancak karbon nanotüp katkısı yapılmayan silika-fenolik kompozit test grubu (K180) ile karşılaştırıldığında, ağırlıkça %0,1 oranında karbon nanotüp ilavesinin torç testi sonuçları üzerinde kayda değer bir değişime neden olmadığı sonucuna varılmıştır.

Tüm deney grupları arasında en düşük ortalama ağırlık kaybı, kupon arkası sıcaklık değişimi ve erozyon hızına, K180PK kodlu amorf karbonla kaplı silika-kumaşlardan üretilmiş kompozit test numunelerinde ulaşılmıştır. 20 saniye boyunca uygulanan dinamik ısı akısı testi sonucunda K180PK kodlu numunelerde ortalama ağırlık kaybı %3,9, kupon arkası ortalama sıcaklık değişimi 3,63 °C ve ortalama erozyon hızı saniyede 0,19 gram olarak ölçülmüştür. Test süresinin 40 saniyeye çıkarılması sonucunda K180PK kodlu numunelerde ortalama ağırlık kaybı %7,29, kupon arkası ortalama sıcaklık değişimi 15,4 °C'ye yükselirken, erozyon hızında kayda değer bir değişim meydana gelmemiştir. 2000°C'lik alev sıcaklığında gerçekleştirilen dinamik ısı akısı testlerinde, K180PK kodlu numunelerin, kupon arkası ortalama sıcaklık değişiminin standart test süresi olan 20 saniyede 3,69°C, standart test süresinin iki katı olan 40 saniyede ise 15,4°C olması, silika-fenolik kompozitlerin ablatif performansları açısından oldukça dikkat çekici bir durumun oluşmasına yol açmıştır. Konu ile ilgili olarak gerçekleştirilen kapsamlı literatür çalışmalarında, K180PK kodlu numunelerde diğer hiçbir deney grubunda olmayan ve literatürdeki benzer çalışmalara paralellik gösteren (Romie, 1967; Rindal ve Moyer, 1968; Cogliostro ve diğ., 1972), farklı bir termal koruma mekanizmasının devreye girdiği anlaşılmıştır. Bilindiği üzere ablatif koruma sırasında, fenolik reçinenin pirolizi neticesinde ortaya çıkan kalıntı karbon, silika fiberler ile birlikte poröz bir yapı oluşturmaktadır. Ortam sıcaklığının yeterince yüksek olması durumunda, bu silika ve karbon gaz fazına

dönüşüp, reaksiyona girerek ablatif koruma yüzeyinin hemen üzerinde bir silisyum karbür tabakası (SiC) oluşturmaktadır. SiC karbür tabakasının oldukça büyük bir endotermik reaksiyon neticesinde meydana gelmesi, bu tabakanın ablatif koruma sırasında ısı alıcı (heat sink) koruma mekanizması göstermesine yol açmaktadır. Ancak ortamda oksijen olduğu durumlarda, oksijene karşı afinitesi yüksek olan karbon tabakasının, silisyum ile reaksiyona girip silisyum karbür oluşturmaktan ziyade karbonmonoksit (CO) ve karbondioksit (CO₂) gibi oksitli bileşikler oluşturması, silisyum karbür tabakasının oluşumuna kinetik bir engel oluşturmaktadır (Cogliostro ve diğ, 1972). K180PK kodlu silika-fenolik kompozitler, pirolitik karbon kaplanan 180 g/m² fiber alan ağırlığına sahip silika kumaşların, reçine ile emprenyelenip, basınçlı kalıplanması neticesinde elde edilmiştir. Ablatif korumanın ilk aşamasında, silisyum dioksit (SiO₂) fiberler, pirolitik karbonla reaksiyona girmeye ihtiyaç duymadan yüzeylerindeki karbon tabakası ile reaksiyona girerek, silisyum karbür ile kaplanmaktadır. Ablatif korumanın ilerleyen aşamalarında, ortamdaki oksijenin, literatürde de arıntılı bir şekilde anlatıldığı üzere (Goursat ve Foucaud, 2007; Sano ve diğ, 1995; Cogliostro ve diğ, 1972) öncelikle yüzeydeki reçineden gelen pirolitik karbon ile reaksiyona girmeyi tercih etmesi nedeniyle, silika fiber yüzeylerindeki silisyum karbür tabakası varlığını sürdürerek, yüzeyde koruyucu bir seramik tabakası oluşturmaktadır. K180PK kodlu numunelerin yüksek ablatif performanslarının arkasında kompozit yüzeyindeki bu silisyum karbür tabakası (Şekil 6.25) yer almaktadır.

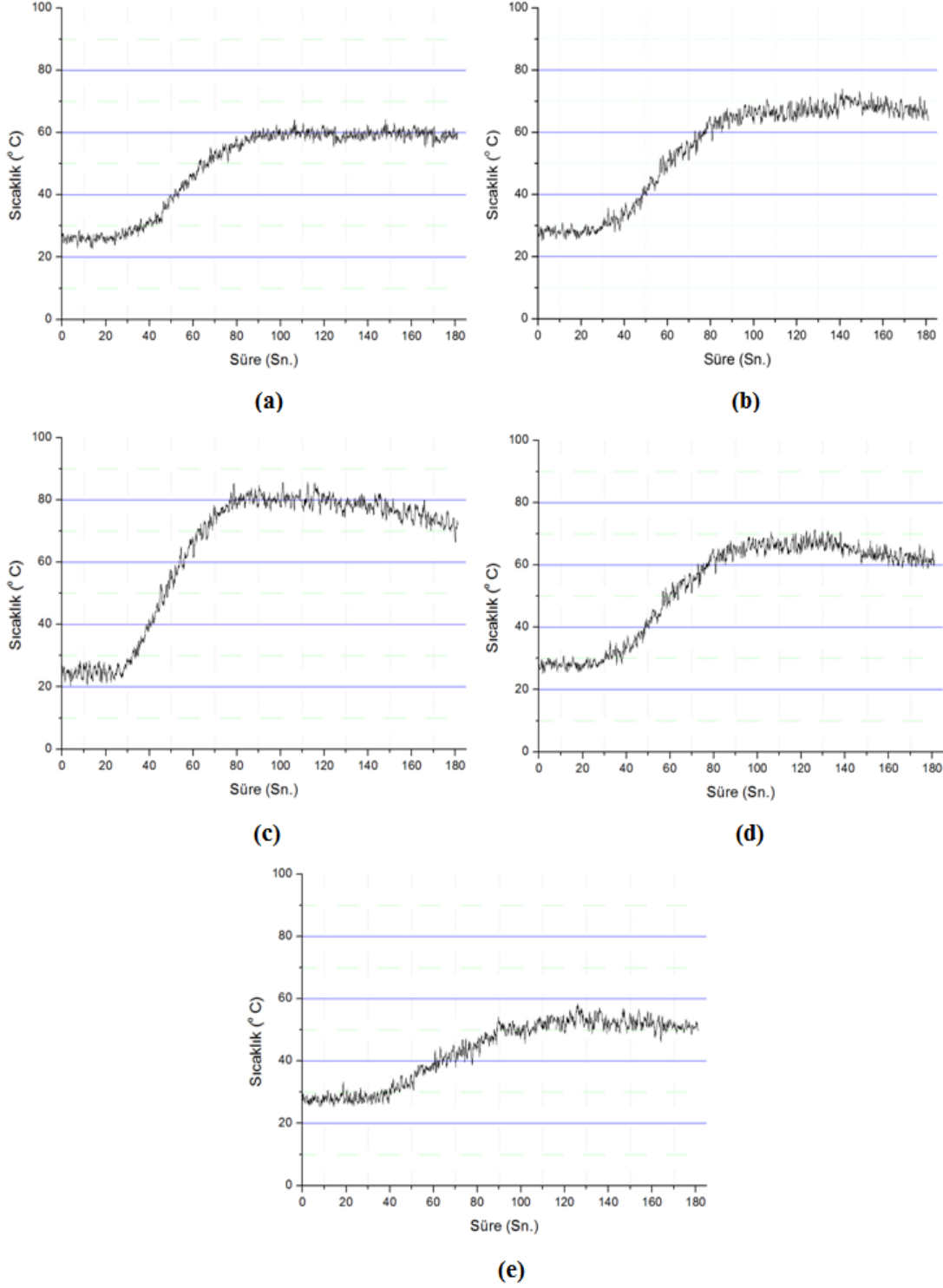


Şekil 6.25 : Dinamik ısı akısı testi uygulanan K180PK kodlu numuneye ait x-ışını difraksiyon diyagramı (x) silisyum karbür (03-065-0360), (o) grafit (25-0284), (□) kuvars (01-079-1906).

Dinamik ısı akısı testinin E285-08 numaralı ASTM standardında, numunenin 80, 180 ve 380°C sıcaklıklara ulaştığı zaman dilimleri belirlenerek, malzemenin yalıtım indeksi tespit edilmektedir (ASTM, 2015d). Silika-fenolik kompozitlere 20 saniye boyunca uygulanan dinamik ısı akısı testlerinde kupon arkası sıcaklığı olarak en yüksek 41°C, 40 saniye boyunca uygulanan dinamik ısı akısı testlerinde de en yüksek 77°C'lik kupon arkası sıcaklığına ulaşılmıştır. Dinamik ısı akısı testine tabi tutulan numunelerin hiç birinde yalıtım indeksinin hesaplanması için gerekli kupon arkası sıcaklığı için belirlenmiş olan alt limite dahi ulaşamaması, doktora tez çalışması kapsamında üretilen silika-fenolik kompozitlerin ablatif performanslarının oldukça iyi olduğunu açıkça göstermektedir. Literatürde, silika-fenolik kompozitlerin ablatif performansının belirlenmesine yönelik çeşitli çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar içerisinde Brezilya Uzay Ajansı tarafından silika-fenolik kompozitlerin ablatif performanslarının tayin edilmesine yönelik gerçekleştirilen çalışmada, 680 g/m² fiber alan ağırlığına sahip yüksek saflıkta silikalı kumaşlardan üretilmiş silika-fenolik kompozitlere uygulanan plazma torç testi sonucunda erozyon hızı 0,85 g/sn olarak belirlenmiştir (Gregori ve diğ., 2007). Amerikan Hava Kuvvetleri Laboratuvarları'nda gerçekleşen bir diğer çalışmada 600 g/m² yüksek silikalı kumaşlardan üretilmiş silika-fenolik kompozitlere uygulanan (ısı akısı ~300 W/m²) torç testinde, silika-fenolik kompozit test numunelerinde meydana gelen ortalama ağırlık kaybı %6 olarak ölçülmüştür (Farmer, 1974). Literatürdeki bu sonuçlar, doktora çalışma kapsamında üretilen silika-fenolik kompozitlerin ablatif performansları ile uyum içerisindedir.

6.3.4.2 Statik ısı akısı testi sonuçları

Farklı sistem parametreleri ile üretilen silika-fenolik kompozitlere kalınlık ekseninde (z) uygulanan statik ısı akısı testlerine ait diyagramlar Şekil 6.26'da verilmiştir. Şekil 6.26'da görüldüğü üzere ablatif korumanın etkin olduğu ilk otuz saniyelik süre boyunca, farklı sistem parametreleri ile hazırlanmış silika-fenolik kompozit test gruplarının hiçbirinin kupon arkası sıcaklığında kayda değer bir değişim gözlemlenmemiştir. 30 saniyenin sonunda ablatif koruma mekanizmasının tamamen ortadan kalkıp, ısı akısının iletim yoluyla yüzeyden içeriye doğru ilerlemesi ile birlikte kupon arkası sıcaklıklarında değişimler başlamıştır. Üç dakikalık test neticesinde farklı test grupları arasında en yüksek kupon arkası sıcaklığına K600 kodlu numunelerde (79°C), en düşük kupon arkası sıcaklığına da yapısında camısı



Şekil 6.26 : Farklı sistem parametreleri ile üretilmiş silika-fenolik kompozitlerin statik ısı akısı testi sonuçları a) K180, b) K300, c) K600, d)K180KNT, e) K180PK.

karbon bulunduran K180PK kodlu numunelerde (58°C) ulaşılmıştır. Farklı fiber alan ağırlığına sahip kumaşlardan üretilmiş silika-fenolik kompozitlere ait statik ısı akısı test sonuçlarında (Şekil 6.26), 180 g/m^2 fiber yoğunluğuna sahip kumaş ile üretilmiş K180 kodlu test numunelerinin kupon arkası sıcaklığı 60°C , 300 g/m^2 fiber

yoğunluğuna sahip kumaş ile üretilmiş K300 kodlu test numunelerinin kupon arkası sıcaklığı 70°C ve 600 g/m² fiber yoğunluğuna sahip kumaş ile üretilmiş K180 kodlu test numunelerinin kupon arkası sıcaklığı da 79°C olarak ölçülmüştür. Takviye malzemesi kumaşlarda artan fiber alan ağırlığı ile birlikte, kompozitlerin kupon arkası sıcaklıklarında yaklaşık 10°C'lik artışlar meydana gelmiştir. Fiber alan ağırlığına yönelik statik ısı akısı testinden elde edilen bu sonuçlar, aynı zamanda dinamik ısı akısından elde edilen sonuçları da desteklemedir.

Kompozit yapısına gerçekleştirilen çok duvarlı karbon nanotüp ilavesinin silika-fenolik kompozitlerin statik ısı akısı özellikleri üzerindeki etkisi incelendiğinde, ağırlıkça %0,1 çok duvarlı karbon nanotüp katkısının kompozitin (K180KNT) ortalama kupon arkası sıcaklığında yaklaşık yaklaşık 4 °C'lik bir artış sağladığı tespit edilmiştir. Pirolitik karbon kaplı kumaşlar ile üretilen silika-fenolik kompozitlerin yüzeyinde, ablatif koruma mekanizmasının aktif olduğu ilk 20 saniye boyunca oluşan silisyum karbür tabakası, kalınlık eksenini boyunca (z-ekseni) içeri doğru penetre etmeye çalışan ısı akısına karşı efektif bir koruma sağlayarak, K180PK kodlu numunelerin tüm test grupları arasında en düşük ortalama kupon arkası sıcaklık değerine (58°C) sahip olmasına yol açmıştır. Statik ısı akısı test sonuçlarından ayrıca, silika-fenolik kompozitlerin 80 ve 180°C'deki yalıtım indeksleri tespit edilmiştir.

Çizelge 6.11 : Statik ısı akısı test numunelerine ait 80 ve 180°C sıcaklıklardaki yalıtım indeksi değerleri.

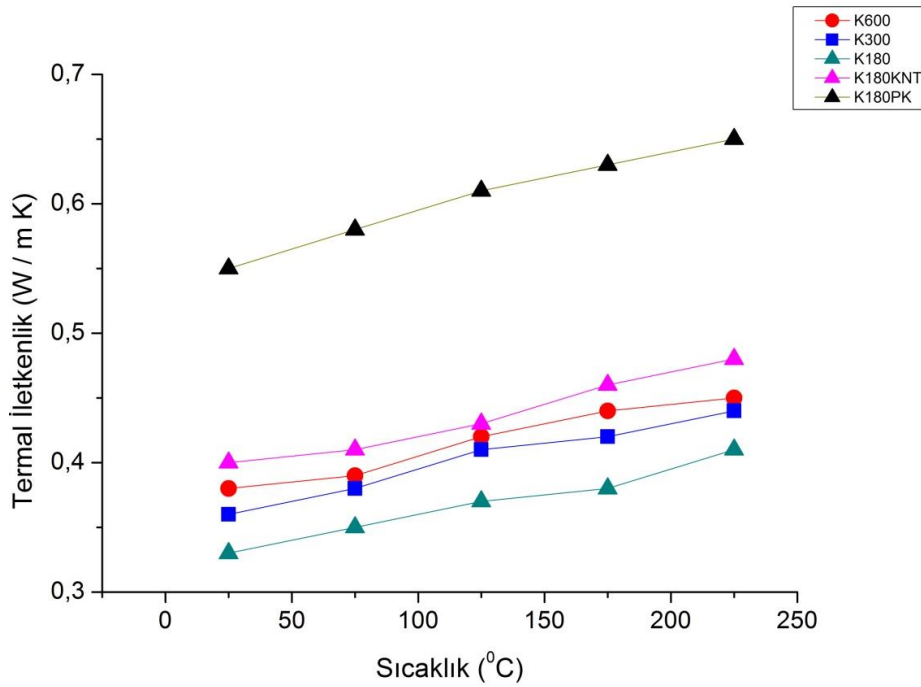
Numune Kodu	Yalıtım İndeksi (sn/m) (80°C)	Yalıtım İndeksi (sn/m) (180°C)
K600	12691 ± 1044	10527 ± 666
K300	9984 ± 58	10088 ± 150
K180	9567 ± 19	9514 ± 19
K180KNT	10053 ± 79	9365 ± 33
K180PK	7692 ± 176	8921 ± 164

Yalıtım indeksi, malzemenin birim sıcaklığa ulaşması için geçen sürenin, birim kalınlığa oranı olarak tanımlanmaktadır (ASTM, 2015d). 80 °C sıcaklık için en yüksek yalıtım indeksi değerine beklenildiği üzere K600 kodlu test numunelerinde, en düşük yalıtım indeksi değerine de K180PK kodlu test numunelerinde ulaşılmıştır. Literatürde, silika-fenolik kompozitlerin yalıtım indeksinin belirlenmesine yönelik doğrudan herhangi bir çalışmaya rastlanmamakla birlikte farklı ablatif malzemelerin

yalıtım indeksine ilişkin sınırlı miktarda bilgiye ulaşılmıştır. Bassyouni ve arkadaşları (2014) tarafından gerçekleştirilen çalışmada ağırlıkça %60 oranında karbon içeren, karbon fenolik kompozitlerin 60 °C'deki yalıtım indeksi 20000 sn/m olarak ölçülmüştür (Bassyouni, 2014). Başka bir çalışmada ise yüksek sıcaklık vulkanize silikon kauçuğunun E285-08 numaralı ASTM standardında uygun olarak gerçekleştirilen analizinde, 80 ve 180 °C sıcaklıklardaki yalıtım indeksi 6700 ve 21300 sn/m olarak belirlenmiştir (Kim ve diğ, 2008). Pasbakhsh ve arkadaşlarının (2007) gerçekleştirdiği bir diğer çalışmada da ağırlıkça %35 silisyum dioksit tozu içeren fenolik reçinenin 380 °C sıcaklıktaki yalıtım indeksi 3974±55 sn/m, ağırlıkça %35 oranında cam fiber içeren cam-fenolik kompozitin 380°C'deki yalıtım indeksi de 5160±85 sn/m olarak tayin edilmiştir.

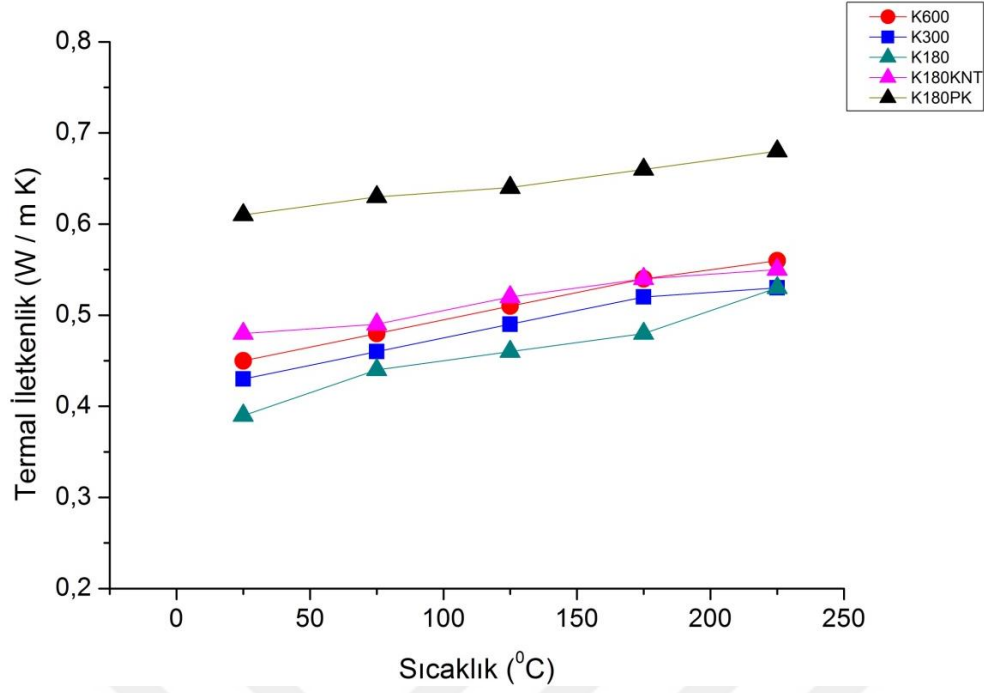
6.3.4.3 Lazer flash testi sonuçları

Farklı sistem parametreleri ile hazırlanan silika-fenolik kompozit numunelere uygulanan lazer flash testleri ile kompozitin tabakalara dik ve paralel yönlerdeki termal iletkenlik ve termal difüzivite değerleri tespit edilmiştir. Şekil 6.27'de farklı sistem parametreleri ile hazırlanan silika-fenolik kompozitlerin artan sıcaklıkla birlikte tabakalara dik yöndeki termal iletkenlik değerlerindeki değişimi verilmiştir.



Şekil 6.27 : Farklı sistem parametreleri ile üretilen silika-fenolik kompozitlerin tabakalara dik yöndeki termal iletkenlik değerlerinin sıcaklık ile değişimi.

Oda sıcaklığı ile 225 °C arasında gerçekleştirilen termal iletkenlik testlerinde en yüksek termal iletkenlik değerlerine (0,55 – 0,65 W/mK) K180PK kodlu numunelerde ulaşılmıştır. Dinamik ısı akısı ve statik ısı akısı testlerinde, yapısındaki pirolitik karbon nedeniyle diğer test gruplarına kıyasla düşük bir termal iletkenlik performansı gösteren K180PK kodlu numunelerin termal iletkenliklerinin bu denli yüksek çıkmasının temel nedeni, düşük test sıcaklığı nedeniyle kompozit yüzeyinde koruyucu silisyum karbür tabakasının oluşumunun gerçekleşmemesidir. Böylece silika kumaşlardan ve kürlenmiş fenolik reçineden daha yüksek termal iletkenlik (4,1 – 8,36 W/mK) (Cowland ve Lewis, 1967) değerine sahip pirolitik karbonun silika – fenolik kompozit yapısına girmesiyle birlikte K180PK kodlu numunelerin termal iletkenlik değerlerinde fark edilir bir artış meydana gelmiştir. Tüm deney grupları arasında en küçük termal iletkenlik değerlerine (0,33 – 0,41 W/mK), yapısında en çok kumaş katı bulunan K180 kodlu test numunelerinin analizinde ulaşılmıştır. Şekil 6.27’de görüldüğü üzere, kompozit üretiminde kullanılan kumaşların fiber alan ağırlığının artması sonucunda, kompozitlerin termal iletkenliğinde küçük bir artış meydana gelmektedir. En büyük fiber alan ağırlığına sahip kumaşlar ile üretilmiş K600 kodlu numunelerin dik yöndeki termal iletkenliği artan test sıcaklığına bağlı olarak 0,38 ile 0,45 W/mK arasında değişmektedir. Silika-fenolik kompozitlerin yapısına gerçekleştirilen ağırlıkça %0,1 çok duvarlı karbon nanotüp katkısı, oda sıcaklığındaki termal iletkenlik değerini yaklaşık %17 oranında arttırmıştır. Tabakalara dik yönde gerçekleştirilen termal iletkenlik testlerinde, artan test sıcaklığı ile birlikte deney gruplarının tamamının termal iletkenlik değerinde ufak bir artış gözlemlenmiştir. Farklı sistem parametreleri için tabakalara paralel yönde gerçekleştirilen lazer flash test sonuçlarına ait diyagram Şekil 6.28’de verilmiştir. Kompoziti oluşturan tabakalara paralel yönde gerçekleştirilen termal iletkenlik testlerinde, tabakalara dik yönde gerçekleştirilen termal iletkenlik testlerinden elde sonuçlardan daha yüksek termal iletkenlik değerlerine ulaşılmıştır. Bu durumun tabakalara paralel yönde gerçekleştirilen test sırasında kompozit yüzeyine uygulanan ısı akısının ilerleyişinde tabakalara dik yönde gerçekleştirilen testlere kıyasla daha az tabakalar arası sınır bölgesiyle temas etmesinden kaynaklanmaktadır. Paralel yönde gerçekleştirilen testlerde, tabakalara dik yönde gerçekleştirilen termal iletkenlik testlerine benzer şekilde en yüksek termal iletkenlik değerlerine K180PK kodlu numunelerde ulaşılmıştır (0,61 – 0,68 W/mK). Farklı fiber alan ağırlığına sahip kumaşlar ile üretilen kompozitlerden, en düşük termal iletkenlik değerine yine K180



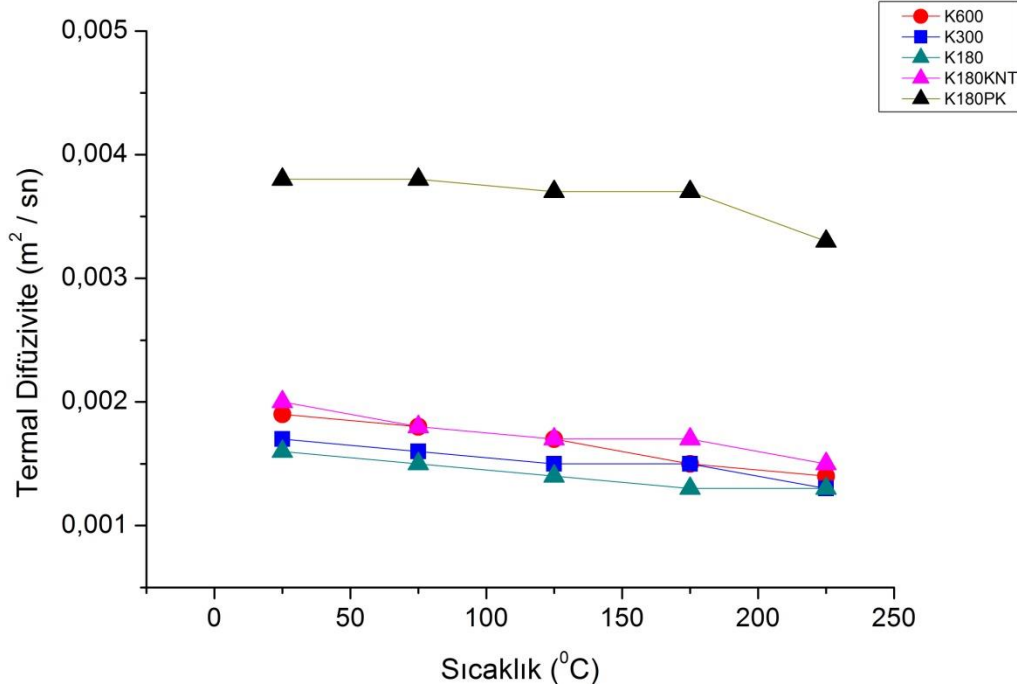
Şekil 6.28 : Farklı sistem parametreleri ile üretilen silika-fenolik kompozitlerin tabakalara paralel yöndeki termal iletkenlik değerlerinin sıcaklıkla değişimi.

kodlu test grubunda (0,39 – 0,53 W/mK) ulaşılmış olsa da, K180 kodlu test numuneleri ile K300 (0,43 – 0,53 W/mK) ve K600 kodlu (0,45 – 0,56 W/mK) test numuneleri arasında belirgin bir termal iletkenlik farkı gözlemlenmemiştir. Silika-fenolik kompozitlerin yapısına gerçekleştirilen ağırlıkça %0,1’lik karbon nanotüp ilavesi ile kompozitlerin oda sıcaklığındaki ortalama termal iletkenliği %18 oranında artmıştır. Test sıcaklığının yükseltilmesi ile birlikte tabakalara paralel termal iletkenlik testine tabi tutulan tüm numunelerin termal iletkenlik değerleri ufak bir artış göstermiştir.

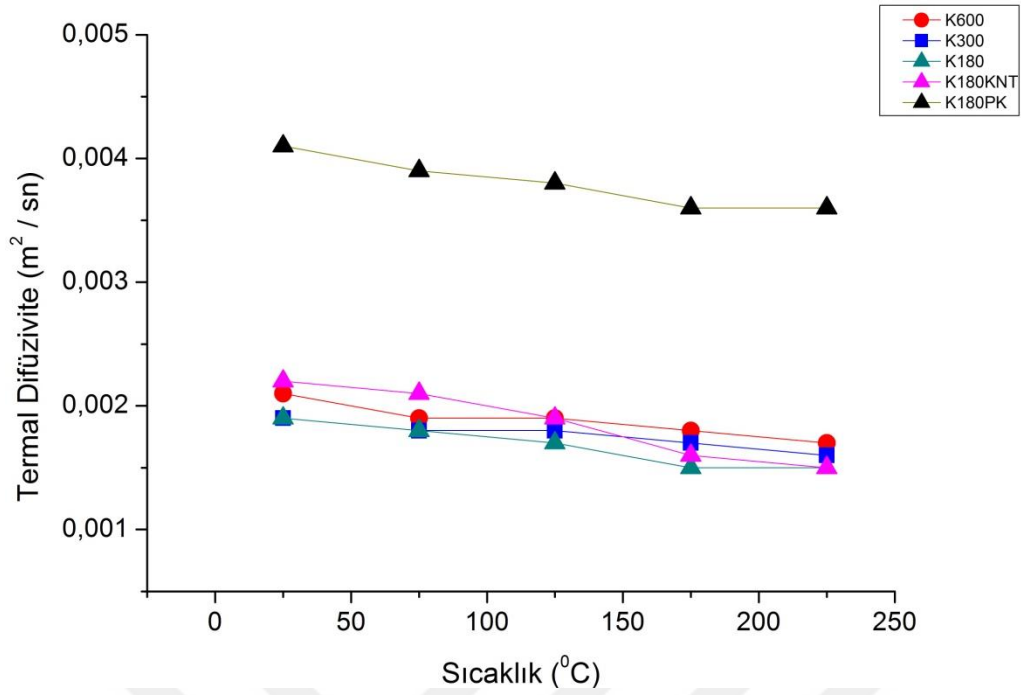
Literatürde silika-fenolik kompozitlerin termal iletkenliklerinin belirlenmesine yönelik kapsamlı çalışmalar yer almaktadır. Kim ve arkadaşlarının (1999) gerçekleştirdiği bir çalışmada, ağırlıkça %58,7 silika fiber içeriği olan 1,79 g/cm³ yoğunluğundaki kompozitlerin, 20 ile 120 °C sıcaklıkları arasında tabakalara dik ve paralel yöndeki termal iletkenliği ölçülmüştür. Artan sıcaklıkla birlikte silika-fenolik kompozitlerin tabakalara dik yöndeki termal iletkenliği 0,51 W/mK’den 0,7 W/mK’ye, tabakalara dik yöndeki termal iletkenliği de 0,6 W/mK’den 0,8 W/mK’ye yükselmiştir. Motram ve Taylor (1987) tarafından bir diğer kapsamı çalışmada, tek yönlü ve üç eksenli kumaşlardan üretilmiş silika fenolik kompozitlerin sıcaklıkla birlikte termal iletkenlik değerlerindeki değişimini belirlenmiştir. 100 ile 400 °C arasında gerçekleştirilen termal iletkenlik testlerinin sonucunda, tek yönlü

kumaşlardan üretilmiş silika-fenolik kompozitlerin kumaş yönüne dik termal iletkenlikleri 0,62 ile 0,8 W/mK, kumaş yönüne paralel termal iletkenliklerinin de 0,41 ile 0,47 W/mK arasında değiştiği tespit edilmiştir. Fiber hacim oranı 0,5 olan, 3 boyutlu kumaştan üretilmiş silika-fenolik kompozitlerin tabakala yönünde (kalınlık eksenine boyunca) termal iletkenliği ise 0,6 W/mK olarak verilmiştir.

Farklı sistem parametreleri ile üretilen silika-fenolik kompozitlerin, artan sıcaklıkla birlikte kompoziti oluşturan tabakalara dik yönde ölçülen termal difüzivite değerlerinde meydana gelen değişim Şekil 6.29’da görülmektedir. Tabakalara dik yönde gerçekleştirilen testlerde, en yüksek termal difüzivite değerine, termal iletkenlik sonuçlarından beklenildiği üzere K180PK kodlu numunelerde (0,38 – 0,33 m²/sn) ulaşılmıştır. K180PK kodlu üretim grubu dışından kalan tüm test gruplarının termal difüzivite değerleri birbirine oldukça yakın olarak ölçülmüştür. Artan test sıcaklığı ile birlikte silika-fenolik kompozitlerin termal difüzivite değerlerinde ufak bir düşüş meydana gelmiştir. Kompoziti oluşturan tabakalara paralel yönde gerçekleştirilen termal difüzivite tayinine yönelik testlerden elde edilen sonuçlar Şekil 6.30’da verilmiştir.



Şekil 6.29 : Farklı sistem parametreleri ile üretilen silika-fenolik kompozitlerin tabakalara dik yöndeki termal difüzivite değerlerinin sıcaklıkla değişimi.

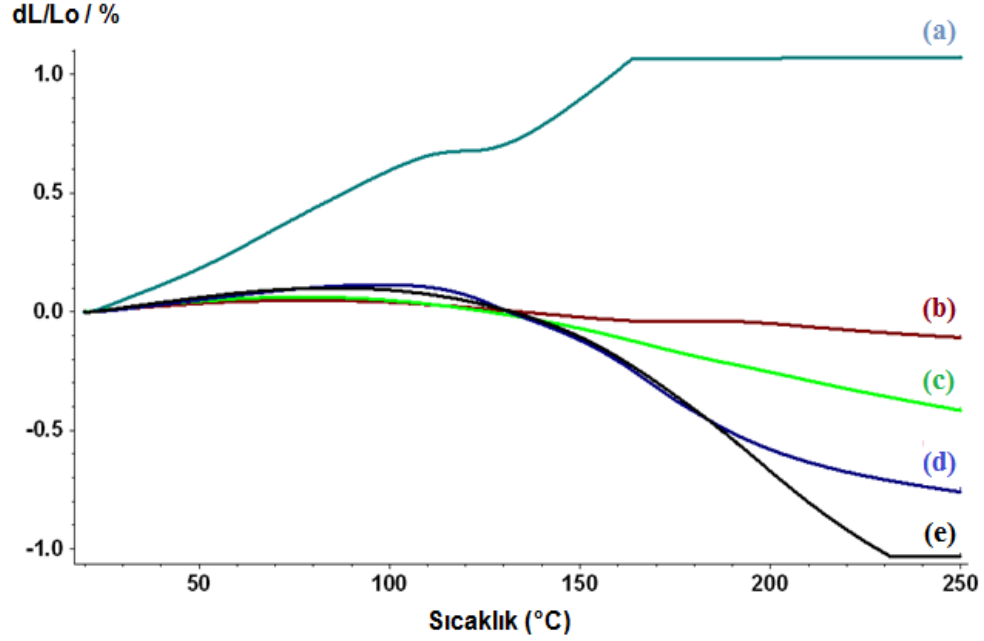


Şekil 6.30 : Farklı sistem parametreleri ile üretilen silika-fenolik kompozitlerin tabakalara paralel yöndeki termal difüzyivite değerlerinin sıcaklık ile değişimi.

Şekil 6.30’da görüldüğü üzere, tabakalara paralel yönde gerçekleştirilen termal difüzyivite testlerinde, tabaka yönüne dik gerçekleştirilen termal difüzyivite testlerine kıyasla belirgin bir değişim meydana gelmemiştir. En yüksek difüzyivite değerlerine yine K180PK kodlu numunelerde ($0,41 - 0,36 \text{ m}^2/\text{sn}$) ulaşılmıştır. Test sıcaklığının artması ile birlikte, tüm kompozit numunelerin termal difüzyivite değerlerinde küçük bir düşüş meydana gelmiştir.

6.3.4.4 Dilatometrik analiz sonuçları

Farklı fiber alan ağırlığına sahip kumaşlardan üretilmiş K180, K300, K600 kodlu silika-fenolik kompozit test numuneleri ile katı fenolik reçineye ait dilatometrik analiz sonuçları Şekil 6.31’de verilmiştir. Dilatometrik analizde, K600 kodlu numunenin çözgü yönündeki termal genişmesi K600Ç ve atkı yönündeki termal genişmesi de K600A kodu ile gösterilmiştir. Şekil 6.31’de görüldüğü üzere, termal genişleme analizleri sonucunda kürlenmiş katı fenolik reçinede (a) artan sıcaklıkla birlikte termal genişleme gerçekleşirken, farklı fiber alan yoğunluğuna sahip kumaşlar ile üretilen kompozitlerin tamamında çekilme oluşumu gözlemlenmiştir. Deneysel çalışmalarda tanımlandığı üzere, katı fenolik reçinenin üretimi, 75 ile

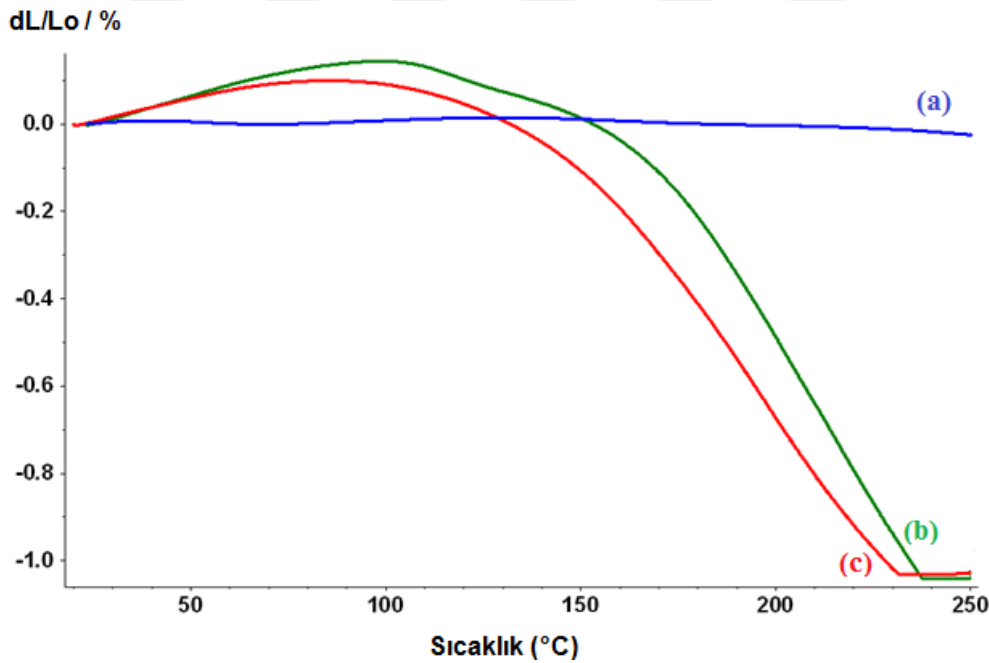


Şekil 6.31 : Fiber alan ağırlığı ve yönlenmenin silika-fenolik kompozitlerin termal genleşme özelliği üzerindeki etkisi a) kürlenmiş fenolik reçine, b) K600Ç, c) K300, d) K600A, e) K180.

165°C arasında, 10°C/gün gibi oldukça yavaş ısıtma hızıyla ilerleyen bir ısıtma işlemi neticesinde gerçekleştirilmiştir. Bu ısıtma işlemler sonunda, yapısında kürlenmemiş kalıntı reçine fazı bulunmayan katı fenolik reçine plakalardan hazırlanan termal genleşme numunesinin oda sıcaklığı ile 250 °C arasında gerçekleştirilen dilatometrik analizinde, artan sıcaklıkla birlikte numune boyunda %1'lik bir artış meydana geldiği tespit edilmiştir (Şekil 6.31). Takviye malzemesi olarak farklı fiber alan ağırlıklarına sahip yüksek silikalı kumaşların kullanıldığı silika-fenolik kompozitlerin termal genleşme analizleri sonucunda kompozit numunelerin boylarında %1'e varan oranlarda çekilmelerin meydana geldiği tespit edilmiştir. Kompozit malzemelerin termal genleşme davranışı, fiber hacim fraksiyonu, boşluk miktarı, fiber yönlenmeleri, istiflenme sırası, kütleme şartları ve kompoziti oluşturan bileşenlerin visko elastik özellikleri gibi farklı parametrelere bağlıdır (Johnson ve diğ., 1981). Örgü dokumaların kompozit üretiminde kullanılması ile birlikte mevcut parametrelere, çözgü/atkı yönlerindeki iplik sayılarından, iplik yönlenmelerine, ipliklerin bükümlerine kadar ilave parametreler eklenmektedir (Ganesh ve Naik, 1994; Karami ve diğ., 2008; Shrotriya ve Sottos, 2005; Barnes ve diğ., 1991). Yüksek silikalı fiberlerin üretim prosesine bağlı olarak boşluklu bir yüzeye sahip olması, artan sıcaklıkla birlikte fiber yapısında yaklaşık %8'lere varan miktarlarda çekilmelerin oluşmasına yol açmaktadır. Boyutsal kararlılığın kritik

olduğu uygulamalar açısından büyük bir problem teşkil etmekle olan bu çekilmelerin önüne geçmek amacıyla silika fiberlere, 1000°C sıcaklıkta ilave bir ısı işlem uygulanarak, fiber yapısındaki çekilme miktarının %1 seviyesine indirilmesi sağlanmaktadır (Khazanov ve diğ, 1995). Literatürdeki bu veriler ışığında, Şekil 6.31'deki sonuçlar incelendiğinde, farklı fiber alan ağırlığına sahip kumaşlar ile üretilmiş tüm kompozit numunelerin boyutsal kararlılıklarının, kullanım alanları olan havacılık ve uzay endüstrisi için belirlenmiş olan sınırların içerisinde olduğu ve kompozitlerdeki çekilme miktarlarının yapıdaki yüksek silikalı iplik sayısı ve iplik çapına bağlı olarak %0,05 ile %1 arasında değiştiği görülmektedir.

Kompozit yapısına gerçekleştirilen karbon nanotüp ve pirolitik karbon katkısının silika-fenolik kompozitlerin termal genleşme özelliği üzerindeki etkisi Şekil 6.32'de görülmektedir.



Şekil 6.32 : Pirolitik karbonun ve çok duvarlı karbon nanotüp ilavesinin silika-fenolik kompozitlerin termal genleşme özelliği üzerindeki etkisi a) K180P, b) K180KNT, c) K180.

Şekil 6.32a'da görüldüğü üzere, yapısında ağırlıkça %13,6 oranında yüksek termal genleşme katsayısına sahip (0-1000 °C arasında $2,2-3,2 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) (Cowlard ve Lewis, 1967) pirolitik karbonun silika-fenolik kompozit yapısına girmesiyle birlikte, kürlenmemiş reçine fazından kaynaklı çekilmenin etkisi bertaraf edilmiş ve 0 – 250°C arasında K180PK kodlu numunelerin boylarında belirgin bir uzama veya çekilmeye meydana gelmemiştir. Yapısında ağırlıkça %0,1 oranında çok duvarlı

karbon nanotüp katkısı bulunan K180KNT kodlu test numunelerinin termal genleşme özelliklerinde (Şekil 6.32b), aynı şartlarda nanotüp katkısız olarak üretilen K180 kodlu silika-fenolik kompozitlere (Şekil 6.32c) kıyasla yine belirgin bir fark gözlemlenmemiştir. Termal genleşme testinin sonunda her iki deney grubunun boylarında da %1'lik bir çekilme olduğu tespit edilmiştir.

Literatürde silika-fenolik kompozitlerin termal genleşmesi ile ilgili sadece bir adet kapsamlı çalışmaya rastlanmıştır. Monttram ve arkadaşları tarafından 1992 yılında gerçekleştirilen çalışmada, SC1008 türü fenolik reçine ile %64 fiber hacim oranına sahip tek yönlü silika-fenolik kompozitlerin 25 – 200 °C arasındaki termal genleşme davranışları incelenmiştir. 0,5 °C/dk.'lık ısıtma hızıyla gerçekleştirilen analizlerde, artan sıcaklıkla birlikte fenolik reçinede % 0,8, tek yönlü silika-fenolik kompozitte de fiber doğrultusunda %0,16 oranında uzamanın gerçekleştiği belirlenmiştir. Tek yönlü pekiştirici (UD) ile elde edilen bu sonucun deneysel çalışmalarda kullandığımız örgü tipi kompozitlerden elde edilen termal genleşme testi sonuçları ile farklılık göstermesi beklenen bir sonuçtur.



7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

“Silika-Fenolik Kompozitlerin Üretimi ve Karakterizasyonu” isimli bu doktora çalışmasında temel olarak, basınçlı kalıplama tekniği ile üretilen kompozitlerin optimum üretim koşullarının belirlenmesi ve belirlenen bu koşullarda üretilen kompozitlerin fiziksel, mekaniksel ve termal özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda elde edilen genel sonuçlar, yapıyı oluşturan bileşenlerin incelenmesi, üretim parametreleri ve sistem parametreleri olmak üzere üç temel başlık altında aşağıda özetlenmiştir.

1- Kompozitin yapı bileşenlerinin incelenmesine yönelik sonuçlar şunlardır:

1.1- Matris malzemesi olarak kullanılan fenolik reçinenin DTA/TG analizlerinden, reçinedeki çözücü ile kürlenme reaksiyonları sırasında ortaya çıkan su buharının, oda sıcaklığı ile 200°C arasında hızlı bir şekilde uzaklaştığı, 200 – 400°C arasında reçinenin yapısında belirgin bir ağırlık kaybı olmadığı, 400 ile 1000°C aralığında toplam ağırlık kaybının yaklaşık %60’a ulaştığı belirlenmiştir. DTA diyagramında 125°C’de ortaya çıkan endotermik ısıl etkinin reçinedeki çözücünün uzaklaşmasını temsil ettiği anlaşılmaktadır. TG diyagramında yaklaşık 200 ile 400°C arasında belirgin bir ağırlık kaybının görülmemesi, reçinenin kürlenmesinin yaklaşık 175°C’de tamamlandığını göstermekle birlikte 400°C üzerindeki sıcaklıklarda ise ısıl kararlılığını kaybederek ayrıştığı anlaşılmıştır. Reçineye 25 – 165°C arasında uygulanan ısıl işlem sürecinde çözücü ve polimerizasyon yan ürünü olan su buharının yapıdan uzaklaşması sırasında reçinede köpürmeler ve boşluklar oluşmaktadır. Bu nedenle kompozitlerde boşluk şeklindeki yapı hatalarının önlenmesi için kürlenme sürecinden önce bir jelleşme ısıl işleminin gerekli olduğu anlaşılmış ve 125°C’de jelleştirme işleminin uygun olduğu belirlenmiştir. 10°C/gün ısıtma hızı ile 165°C’de kürlenmiş reçinenin yoğunluğu 1,274 g/cm³ olarak ölçülmüştür. Bu değer, üretici firmanın vermiş olduğu 1,2759 g/cm³’lük yoğunluk değeri ile uyumludur. Aynı koşullarda kürlenmiş reçinenin ortalama basma mukavemeti 225 MPa, eğme mukavemeti 181 MPa, eğme modülü 5,14 GPa ve sertliği (Shore D) 90,2’dir. Kürlenmiş reçinenin termal iletkenliği, 25°C’de 0,3

W/m°C iken 225°C’de 0,38 W/m°C’ye çıkmakta, termal difüzivitesi ise $1,66 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{sn}$ ’den $1,47 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{sn}$ ’ye düşmektedir.

1.2- Pekiştirici dokumaların XRD ve DTA/TG analizlerinden tamamen amorf yapıda oldukları ve 1000°C’ye kadar yapılan ısıtma sırasında DTA diyagramlarında herhangi bir ısıl etkinin mevcut olmadığı anlaşılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan üç tip dokumanın yoğunlukları birbirine oldukça yakın olup, KA180P, KA300P ve KA600P kodlu kumaşların ortalama yoğunlukları sırasıyla 2,088, 2,112, 2,139 g/cm³ olarak ölçülmüştür.

1.3- Üreticiden temin edilen ve 10 mV’luk yüzey yüküne sahip olan çok duvarlı karbon nanotüplere uygulanan fonksiyonelleştirme işlemi ile nanotüplerin çözelti içerisinde homojen bir dağılım göstermesi için gereksinilen zeta potansiyel değerine (40 mV) ulaşılmıştır.

2- Başlıca üretim parametreleri olan kürlleme sıcaklığı, kürlleme süresi, kalıplama basıncı ve vakum uygulamasının kompozitlerin fiziksel ve mekaniksel özellikleri üzerindeki etkilerini belirleyen genel sonuçlar şunlardır:

2.1- Kürlleme işlemi için 165°C’de 1 saatlik sürenin uygun olduğu belirlenmiştir. Yoğunluk, porozite ve mekaniksel özellikler, 165°C’den daha yüksek sıcaklık ve 1 saatten daha uzun kürlleme sürelerinde farkedilir bir değişim göstermemektedir. Bu kürlleme koşullarında 8 – 150 barlık basınçlarda kompozit özelliklerinde değişim meydana gelmemekte ancak basıncın 400 bara yükseltilmesi durumunda kompozitlerin çekme, basma ve eğme özelliklerinde artış meydana gelirken, sertlik değerlerinde farkedilir bir değişim olmamaktadır. 165°C’de 400 barlık basınç altında 1 saat süreyle kürlenen numunelerin ortalama fiber hacim oranı yaklaşık %47, yoğunluğu 1,64 g/cm³, porozitesi ise % 1,28’dir. Boşluk miktarlarında 165°C’ye kadar bir düşme meydana gelmekte, bunun üzerindeki sıcaklıklarda önemli bir değişim gözlenmemektedir. 165°C’de 400 barlık basınç altında 1 saat süreyle kürlenen numunelerin ortalama çekme mukavemeti 175,6 MPa, çekme modülü 14,63 MPa, eğme mukavemeti 276,5 MPa, eğme modülü 14,25 GPa, basma mukavemeti 244 MPa, sertliği de 90,4 (Shore D) olarak belirlenmiştir. Basıncın etkisine yönelik elde edilen bu sonuçlar farklı kalıplama tekniklerinin kullanılması durumunda kompozit özelliklerinin öngörülmesi açısından pratik bir öneme sahiptir.

2.2- Sıcak presleme sırasında vakum uygulaması ve kürlenmiş kompozitlere ilave bir post kürleme işleminin uygulanması, kompozit özelliklerinde bir değişim meydana getirmemektedir.

3- Sistem parametreleri ile ilgili genel sonuçlar şunlardır.

3.1- Fiber alan ağırlıkları ve çekme mukavemetleri bilinen üç yüksek silikalı dokumadan hazırlanan kompozitlerde en yüksek çekme, eğme ve basma mukavemet değerlerini KA600P kodlu dokumadan üretilmiş olan kompozitler göstermektedir. Elde edilen sonuçlar, dokumaların mukavemet değerleri ile bu dokumaların kullanıldığı kompozitlerin ölçülen mukavemet değerleri ile paralellik göstermektedir. Örgü tipi ve bu örgülerin kompozitteki tabaka sayıları, kompozitlerin kupon arkası sıcaklıklarını farkedilir derecede değiştirirken, erozyon hızı ve yalıtım indeksi üzerinde etkili olmamaktadır.

3.2- İstiflenme sırasının kompozitin mekaniksel özellikleri üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla KA300P kodlu dokumasından üretilen kompozitlerin test sonuçları, en yüksek mukavemetin gerilme yönündeki iplik sayısının en yüksek olduğu [(0,90)]_{11S} yönlenmeli plakalarda ortaya çıktığını göstermiştir. Çözgü ve atkı yönündeki iplik sayısının önemli farklılık gösterdiği KA600P kodlu dokumadan hazırlanan kompozitlerde, en yüksek mukavemet ve modül değerleri benzer şekilde gerilme yönünde en çok iplik sayısı olan çözgü yönünde görülmektedir.

3.3- Karbon nanotüp ve pirolitik karbonun mekaniksel ve ısıl özellikleri üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla elde edilen deney sonuçlarında ağırlıkça %0,1 oranında çok duvarlı karbon nanotüp ilavesi, kompozitlerin çekme mukavemetini %17, eğme ve basma mukavemetini ise yaklaşık %5 oranında arttırmakta, sertlikte ise farkedilir bir değişim meydana getirmemektedir. Karbon nanotüp ilavesi, kompozitlerin ablatif özellikleri üzerinde kayda değer bir etkiye sahip olmamakla birlikte kompozitlerin tabakalara paralel yöndeki termal iletkenliğini %18, dik yöndeki iletkenliğini ise %17 oranında arttırmaktadır. Karbon nanotüp katkısı, kompozitlerin termal genleşme özelliğinde herhangi bir değişime neden olmamaktadır.

3.4- Ağırlıkça yaklaşık %13 oranında yapıya giren pirolitik karbon, yapıda porozite artışına neden olmakta, tüm mekaniksel özellikleri olumsuz yönde etkilemekte, buna karşılık ablatif özelliklerde ise önemli derecede bir artış sağlamaktadır. Pirolitik

karbon, kompozitin dik ve paralel yönlerdeki termal iletkenliği arttırmaktadır. Pirolitik karbonun diğer önemli bir etkisi ise 25 – 250°C sıcaklık aralığında, kompozitin termal genleşme katsayısının hemen hemen sabit olmasıdır.

4- Bu doktora çalışması, silika-fenolik kompozitlerin üretim ve sistem parametreleri üzerine gerçekleştirilmiş en kapsamlı sistematik çalışmalardan biridir. Doktora çalışmasından elde edilen veriler ışığında, gelecekte silika-fenolik kompozitlerin geliştirilmesine yönelik gerçekleştirilecek çalışmalar için öneriler aşağıda belirtilmiştir.

4.1- Doktora çalışması kapsamında üretilen ablatif kompozitin yoğunluk değerleri, 1,5 ile 1,651 g/cm³ arasında değişmektedir. Deneysel çalışmalar neticesinde geliştirilen silika-fenolik kompozitlerin termal ve mekaniksel performansları arzu edilen seviyeler de olsa da, yoğunluk değerlerinin oldukça yüksek olması, pratikte ağırlığın önemli olmadığı birkaç uygulama dışında bu kompozitlerin kullanımını engellemektedir. Bu sebeple bundan sonraki çalışmalarda, kompozit yoğunluğunu 1 g/cm³ altına düşmesini sağlayacak mikroküre, balpeteği gibi farklı kompozit tasarımlarına yönelik deneysel çalışmaların yapılması yararlı olacaktır.

4.2- Doktora çalışması kapsamında üretimi gerçekleştirilen silika-fenolik kompozitleri oluşturan bileşenlerin tamamı yurt dışından temin edilmiştir. Kritik uygulamalarda kullanılan bu kompozitlerin üretiminde dışa bağımlılığın ortadan kaldırılması amacıyla kompozit bileşenleri olan fenolik reçine ile yüksek silikalı kumaşların milli kaynaklar kullanılarak, yerli üretimine yönelik akademik çalışmaların gerçekleştirilmesi, stratejik ve mühendislik anlamda büyük önem arz etmektedir.

KAYNAKLAR

- Ablation Materials.** (t.y.). Erişim:16 Haziran 2016,
<http://contrails.iit.edu/DigitalCollection/1961/ASDTR61-322article49.pdf>
- Akovağı, G. ve Kaynak, C.** (2001). Chapter 2: Constituent materials. In G. Akovağı (Ed.), *Handbook of Composite Fabrication* (Sf. 21 – 50). Shrewbury : Rapra Technology Limited.
- Altekin, A.** (2001). *Multi-level technique for stiffness and strength calculations of woven fabric composite plate and shell structures.* (Yüksek Lisans tezi). American Navy, Naval Postgraduate School, California.
- Amerikan Teknoloji Belirleme Ofisi.** (1988). *Advanced Materials by Design* (Rapor No: PB88-243548). Washington: Amerikan Teknoloji Belirleme Ofisi.
- Amo, S., Hanawa, A., Nunoe, J., Shimizu, H., Yano M.** (2010). *Japan Patent No. JP2010111758A.* Tokyo: Japan Patent and Trademark Office.
- Apelian, D.** (2007). Looking beyond the last 50 years: The future of materials science and engineering, *Journal of the Minerals Metals and Materials Society*, 59 (2), 65-73.
- Apollo 11 Lunar Surface Journal.** (1995). Erişim tarihi: 22 Haziran 2016.
<http://www.hq.nasa.gov/office/pao/History/alsj/a11/ap11-S69-32370HR.jpg>
- Application of Ablative Composites to Nozzles for Reusable Solid Rocket Motors.** (1999). Erişim: 22 Haziran 2016,
<http://llis.nasa.gov/lesson/672>
- Ashby, M. F.** (2005). The design process. In M. F. Ashby (Ed.), *Materials Selection in Mechanical Design* (3. sürüm) (Sf. 11-25). Oxford : Butterworth-Heinemann- Elsevier.
- ASTM** (2009) *Standard Test Methods for Void Content of Reinforced Plastics* (ASTM D2734-09). Erişim
<http://0-compass.astm.org.divit.library.itu.edu.tr/download/D2734.26925.pdf>
- ASTM** (2011). *Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials With a Push Rod Dilatometer* (ASTM E228-11). Erişim
<http://0-compass.astm.org.divit.library.itu.edu.tr/download/E228.24576.pdf>
- ASTM** (2012). *Standard Test Method for Gel Time of Carbon Fiber-Epoxy Prepreg* (ASTM D3532/D3532M-12). Erişim
<http://0-compass.astm.org.divit.library.itu.edu.tr/download/D3532D3532M.26065.pdf>

- ASTM** (2013a) *Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement*. (ASTM D792-13). Erişim
<http://0-compass.astm.org.divit.library.itu.edu.tr/download/D792.20563.pdf>
- ASTM** (2013b) *Standard Test Method for Thermal Diffusivity by the Flash Method* (ASTM E1461-13). Erişim
<http://0-compass.astm.org.divit.library.itu.edu.tr/download/E1461.8021.pdf>
- ASTM** (2014a) *Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials* (ASTM D3039-M-14). Erişim
<http://0-compass.astm.org.divit.library.itu.edu.tr/download/D3039D3039M.27518.pdf>
- ASTM** (2014b) *Standard Test Method for Compressive Properties of Polymer Matrix Composite Materials Using a Combined Loading Compression (CLC) Test Fixture* (ASTM D6641-6641M-14). Erişim
<http://0-compass.astm.org.divit.library.itu.edu.tr/download/D6641D6641M.10641.pdf>
- ASTM** (2015a) *Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials* (ASTM D790-15). Erişim
<http://0-compass.astm.org.divit.library.itu.edu.tr/download/D790.33742.pdf>
- ASTM** (2015b) *Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Plastics* (ASTM D695-15). Erişim
<http://0-compass.astm.org.divit.library.itu.edu.tr/download/D695.27789.pdf>
- ASTM** (2015c) *Standard Test Method for Rubber Property – Durometer Hardness* (ASTM D2240-15). Erişim
<http://0-compass.astm.org.divit.library.itu.edu.tr/download/D2240.28224.pdf>
- ASTM** (2015d) *Standard Test Method for Oxyacetylene Ablation Testing of Thermal Insulation Materials* (ASTM D285-08). Erişim
<http://0-compass.astm.org.divit.library.itu.edu.tr/download/E285.27579.pdf>
- Avrupa Uzay Ajansı.** (1998). *Atmospheric Re-entry Demonstrator* (Rapor No. BR138). Fransa: Avrupa Uzay Ajansı.
- Bacarezza, O., Wen, P., Aliabadi, M. H.** (2015). Micromechanical modelling of textile composites. In M. H. Aliabadi (Ed.), *Woven Composites* (Sf. 1-68). Londra : Imperial College Press.
- Baker, A. A. ve Leong, K. H.** (2004). Fibers for polymer matrix composites. In A. A. Baker, S. Dutton, D. Kelly (Ed.), *Composite Materials for Aircraft Structures* (2. Sürüm) (Sf. 55-80). Virginia : American Institute of Aeronautics and Astronautics Inc.

- Baker, A. A., Paton, R., Kruckenburg, T., Falzon, P., Crouch, I., Hillier, W.**(2004). Component form and manufacture. In A. A. Baker, S. Dutton, D. Kelly (Ed.), *Composite Materials for Aircraft Structures* (2. Sürüm) (Sf. 113-169).Virginia : American Institute of Aeronautics and Astronautics Inc.
- Bal, S. ve Samal, S. S.** (2005). Carbon nanotube reinforced polymer composites – A state of art, *Bulletin Materials Science*, 30 (4), 379-386.
- Balasubramanian, M.** (2014). *Composite materials and processing*. Boca Raton, FL.:CRC Press.
- Bapanapalli, S. K.** (2007). *Design of an integral thermal protection system for future space vehicles*. (Doktora Tezi). University of Florida, Graduate School of Florida, Florida.
- Barbero, E. J.** (2010). *Introduction to Composite Materials Design*. New York, USA: CRC press.
- Barnes, J. A., Simms, I. J., Farrow, G. J., Jackson, D., Wostenholm, G., & Yates, B.** (1991). Thermal expansion characteristics of PEEK composites. *Journal of materials science*, 26(8), 2259-2271.
- Bascom, W. D., & Drzal, L. T.** (1987). The surface properties of carbon fibers and their adhesion to organic polymers (Rapor No. NAS1-17918). Washington D.C.: NASA Langley Research Center.
- Bassyouni, M., Iqbal, N., Iqbal, S. S., Abdel-Hamid, S. S., Abdel-Aziz, M. H., Javaid, U., & Khan, M. B.** (2014). Ablation and thermo-mechanical investigation of short carbon fiber impregnated elastomeric ablatives for ultrahigh temperature applications. *Polymer Degradation and Stability*, 110, 195-202.
- Bauer, C., Garbers, N., & Sippel, M.** (2013). The SpaceLiner 7–Vehicle and Rescue Capsule. 29th *International Symposium on Space Technology and Science Proceedings*. Nagoja-Aichi, Japan: Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA).
- Biron, M.** (2013). *Thermoplastics and thermoplastic composites*. Kidlington, OX.:Elsevier.
- Boey, F., Y., C., & Lye, S., W.** (1990). Effects of vacuum and pressure in an autoclave curing process for a thermosetting fibre reinforced composites. *Journal of Materials Process Technology*, 23 (2), 121–131.
- Brecheisen, A., & Ehresman, C.** (1971). Application of ablation to a high chamber pressure rocket engine (Rapor No. NASA CR-120798). Indiana: Purdue Universitesi Jet Propulsiyon Merkezi.
- Brandt Goldsworthy: Composites Visionary**, (2003). Alındığı tarih: 09 Kasım 2014, Erişim adresi <http://www.compositesworld.com/articles/brandt-goldsworthy-composites-visionary>.
- Braun, Robert D.** (2008). *Flight Mechanics: Hypersonic Educational Initiative Lecture Notes*. Hampton, VA: National Institute of Aerospace.

- Burrell, B. W., Crowley, D. P., DeSesa, M. A., & Ihnat, M. E.** (1969). The post-test analysis of ablative materials (Rapor No. AVSSD-0090-69-RR). Wilmington, Ma: AVCO Space Systems Division.
- Campbell, F. C.** (2010). *Structural Composite Materials*. Ohio, OH: ASM International.
- Carnahan, R. D.** (1968). Mechanical testing of silica-phenolic composites at elevated temperatures (Rapor No. SAMSO-TR-68-450). Los Angeles, California : Space and Missile Systems Organization Air Force Systems Command Los Angeles Air Force Station Raporu.
- Cassell, A. M., Beck, R. A., Arnold, J. O., Hwang, H., Wright, M. J., Szalai, C. E., ... & Poteet, C. C.** (2010, June). Development of thermal protection materials for future Mars entry, descent and landing systems. *AIAA/ASME Joint Thermophysics and Heat Transfer Conference*. Chicago, USA.
- Chang, M. S.** (2010). An investigation on the dynamic behavior and thermal properties of MWCNTs/FRP laminate composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 29(24), 3593-3599.
- Chawla, K. K.** (2003). *Ceramic Matrix Composites*. New York, NY: Springer Science&Business Media, LLC.
- Chawla, N. ve Chawla, K. K.** (2013). *Metal Matrix Composites*. New York, NY: Springer.
- Ching, A., & Welsh, Jr, W. E.** (1968). Strength and stress-strain properties of rapidly heated laminated ablative materials. *AIAA Journal*, 6(12), 2312-2315.
- Chung, D. D. L.** (2010). *Composite materials: Science and applications*. Londra, UK: Springer-Verlag.
- Cilley, E., Roylance, D., & Schneider, N.** (1974). Methods of fiber and void measurement in graphite/epoxy composites. *Composite Materials: Testing and Design (Third Conference)*. Williamsburg, Va., USA: ASTM International.
- Cagliostro, D. E., Goldstein, H., & Parker, J. A.** (1972). Silica reinforcement and char reactions in the Apollo heat shield. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 9(5), 346-350.
- Cole, A., & Parker, L.** (1949). *U.S. Patent No. 2,491,761*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Coupe, D.** (2011) Structures for Reinforcements in Composites. In P. Boisse (Ed.), *Composite reinforcements for optimum performance* (Sf. 87 – 115). Cambridge, UK: Elsevier.
- Cowlard, F. C., & Lewis, J. C.** (1967). Vitreous carbon—a new form of carbon. *Journal of Materials Science*, 2(6), 507-512.
- Cox, B. N., & Flanagan, G.** (1997). Handbook of analytical methods for textile composites (Rapor No: NAS1-19243). Hampton, Virginia: NASA Langley Research Center.

- Cuevas, S.** (2012). *Fiber Materials and Technology*. Darya Ganj, Delhi: Library Press.
- Curry, D. M.** (2004). *Transformational systems concepts and technologies for future space missions: TPS ablator technologies for interplanetary spacecraft* [PowerPoint slides].
Erişim: <http://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/20100042593.pdf>
- Dec, J. A., & Braun, R. D.** (2006). An approximate ablative thermal protection system sizing tool for entry system design. *Proceedings of the 44th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*. Reno, Nevada: USA.
- Durite™ Resin SC-1008.** (2016). Erişim: 30 Haziran 2016,
<http://www.hexion.com/Products/TechnicalDataSheet.aspx?id=30727>
- Economy, J. & Parker, Z.**(2012). Historical perspectives of phenolic resins. In E. T. Strom, S. C. Rasmussen (Eds.), *100+ Years of Plastics. Leo Baekeland and Beyond* (pp. 83-98). Washington: American Chemical Society.
- Eder, D.** (2010). Carbon nanotube-inorganic hybrids, *Chemical Reviews*, 110, 1348-1385.
- Embry-Riddle Aeronautical University, College of Aviation, Department of Applied Aviation Sciences.** (t.y.) *Orbiter passive thermal protection system* [Powerpoint slides].
Retrieved from <http://pages.erau.edu/~ericksol/courses/sp210/tps.ppt>
- Engineers refine thermal protection system for Orion's next mission.** (2015).
Erişim: 06 Haziran 2016,
<http://www.nasa.gov/feature/engineers-refine-thermal-protection-system-for-orion-s-next-mission>
- Farmer, R. W.** (1974). Extended heating ablation of carbon phenolic and silica phenolic (Rapor No. AFML-TR-74-45). Ohio: Air Force Materials Laboratory.
- Fernlund, G. & Poursartip, A.** (2015, 2 Ocak). Getting part dimensions right in composites molding. *Composite World Magazine*, Erişim Adresi:
<http://www.compositesworld.com/articles/getting-part-dimensions-right-in-composites-molding>
- First 3D woven composite for NASA thermal protection systems.** (2016). Erişim: 06 Haziran 2016,
<http://www.nasa.gov/feature/first-3d-woven-composite-for-nasa-thermal-protection-systems>
- Ganesh, V. K., & Naik, N. K.** (1994). Thermal expansion coefficients of plain-weave fabric laminates. *Composites science and technology*, 51(3), 387-408.
- Gao, C., Guo, Z., Liu, J. H. ve Huang, X. J.** (2012). The new age of carbon nanotubes:an uptaded review for functionalized carbon in electrochemical sensors, *Nanoscale*, 4, 1948-1963.

- Gardiner, G.** (2014). SAMPE Europe highlights: Composites face challenges in next commercial airframes. Alındığı tarih: 07 Ekim 2015, Erişim adresi <http://www.compositesworld.com/blog/post/sampe-europe-highlights-composites-face-challenges-in-next-commercial-airframes>
- Gay, D.** (2015). *Composites materials design and applications*. Boca Raton, FL: CRC Press.
- Gernaat, C., R.** (2008) *Correlation between rheological and mechanical properties in a low temperature cure prepreg composite*. (Yüksek lisans tezi). Wichita State University, Department of Mechanical Engineering, Kansas.
- Glass, D. E.,** (2008). Ceramic matrix composite (CMC) thermal protection systems (TPS) and hot structures for hypersonic vehicles, *15th AIAA space planes and hypersonic systems and technologies conference*, Dayton, Ohio, USA, 28 Nisan -1 Mayıs.
- Goodson, K. E., & Flik, M. I.** (1994). Solid layer thermal-conductivity measurement techniques. *Applied Mechanics Reviews*, 47(3), 101-112.
- Goursat, P. ve Foucaud, S.** (2007). Non-Oxide Ceramics. In. P. Boch, J.C.Niepce (Eds.). *Ceramic Materials: Process, Parameters and Applications* (pp.231-260). London: ISTE Ltd.
- Greenhalgh, E.** (2009). *Failure Analysis and Fractography of Polymer Composites*. Cambridge, UK: Elsevier.
- Greenhalgh, E. S., & Hiley, M. J.** (2008). Fractography of polymer composites: current status and future issues. *13th European conference on composite materials*. Stockholm, Sweden: Royal Institute of Technology.
- Gregori, M. L., Pardini, L. C., Petraconi Filho, G., Barros, E. D. A., & Costa, S. F.** (2007). Ablation and Mechanical Properties of Quartz Phenolic Composites, *19th International Congress of Mechanical Engineering, COBEM-2007*, Brezilya: Kasım 5-9.
- Gu, H.** (2006). Tensile and bending behaviours of laminates with various fabric orientations. *Materials & design*, 27(10), 1086-1089.
- Guthrie, J. D., Battat, B., & Severin, B. K.** (2000). Thermal protection systems for space vehicles. *Material ease AMPTIAC*, 11.
- Gutiérrez, E. ve Bono, F.** (2013). Review of industrial manufacturing capacity for fibre-reinforced polymers as prospective structural components in shipping containers: Approximate cost, production methods and market drivers (Rapor No. EUR 25719 EN). Lüksemburg : Avrupa Komisyonu Ortak Araştırma Merkezi.
- Handbook, M.** (2002a). MIL-HDBK-17-2F: Composite Materials Handbook. *Polymer Matrix Composites: Materials Usage, Design, and Analysis*, 17. US Department of Defense.
- Handbook, M.** (2002b). Composite materials handbook, *Volume 3-Polymer Matrix Composites Materials Usage, Design, and Analysis*. US Department of Defense.

- Hani, A. R., Mariatti, M., Roslan, A., Roslan, M. N., & Othman, A. R.** (2013). Influence of woven and cross-ply laminates on mechanical properties of coir epoxy composite. *Applied Mechanics and Materials*, 315, 136-140.
- Hartunian, R. A.** (1995). *Reusable launch vehicle: technology development and test program*. Washington, D.C.: National Academies Press.
- Hirsch, A. & Vostrowsky, O.** (2005). Functionalization of the carbon nanotubes, *Top. Curr. Chem.*, 245, 193–237.
- Hsiao, K., Littlea, R., Restrepo, O., Minaie, B.** (2006). A study of direct cure kinetics characterization during liquid composite molding, *Composites: Part A*, 37, 925-933.
- Hummel, R. E.** (1997). *Understanding materials science*. New York, NY: Springer-Verlag.
- I shall be free – No. 10.** (1971). Erişim: 19 Haziran 2016.
<http://bobdylan.com/songs/i-shall-be-free-no-10/>
- Jawaid, M., Khalil, H. A., & Alattas, O. S.** (2012). Woven hybrid biocomposites: Dynamic mechanical and thermal properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 43(2), 288-293.
- Jawhari, T., Roid, A., & Casado, J.** (1995). Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials. *Carbon*, 33(11), 1561-1565.
- Johnson, M. S.** (2011) *Thermal protection materials* [Powerpoint slides]. Retrieved from <http://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/20120002684.pdf>
- Johnson, M. S.** (2016) *Coatings and surface treatments for reusable entry systems* [Powerpoint slides]. Retrieved from <http://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/20160003291.pdf>
- Johnson, R. R., Kural, M. H., & Mackey, G. B.** (1981). Thermal expansion properties of composite materials (Rapor No: NAS1-14887). California, USA: Lockheed Missiles and Space Co Inc Sunnyvale Ca.
- Johnson, T. (t.y.)** *History of Composites: The Evolution of Lightweight Composites*. Alındığı tarih: 09 Kasım 2014, Erişim adresi <http://composite.about.com/od/aboutcompositesplastics/a/HistoryofComposites.htm>.
- Juneau Jr, P. W., Metzger, J. W., Curtis, F. P., & Fenton, R. M.** (1971). Ablative materials for high heat loads. part 2. heterocyclic resins, layered composites, elastomers, and filament wound composites (Rapor No. 71SD2066). Philadelphia: General Electric Co Re-Entry Systems Department.
- K48 Silika Kumaş.** (2011). Teknik Bilgi Dokümanı. *Valmieras Stikla Šķiedra Product, Valmieras*.
- K49 Silika Kumaş.** (2011). Teknik Bilgi Dokümanı. *Valmieras Stikla Šķiedra Product, Valmieras*.

- K75 Silika Kumaş.** (2011). Teknik Bilgi Dokümanı. *Valmieras Stikla Šķiedra Product, Valmieras.*
- Kardos, J. L., Dudukovic, J. P., McKague, E. L., ve Lehman, M.W.** (1983). Void formation and transport during composite laminate processing. In C. E. Browning (Ed.), *Composite Materials, Quality Assurance and Processing* (ASTM STP 797, Sf. 96 – 109). Philadelphia: ASM International.
- Karami, G., Grundman, N., Abolfathi, N., & Naik, A.** (2008). Thermoelastic characterization and evaluation of residual stresses in bi-directional fibrous composites. *Applied Composite Materials*, 15(4-6), 259-272.
- Kaynak, C. ve Akgül, T.** (2001). Chapter 3: Open Mould Processes. In G. Akovali (Ed.), *Handbook of Composite Fabrication* (Sf. 57 – 86). Shrewbury : Rapra Technology Limited.
- Khan, S. U., & Kim, J. K.** (2011). Impact and delamination failure of multiscale carbon nanotube-fiber reinforced polymer composites: a review. *International Journal Aeronautical and Space Sciences*, 12(2), 115-133.
- Khazanov, V. E., Kolesov, Y. I., Trofimov, N. N.** (1995). Glass fibres. In V.I. Kostikov (Eds.), *Fibre science and technology* (pp. 15-230). Netherlands: Springer.
- Kim, E. S., Kim, E. J., Shim, J. H., & Yoon, J. S.** (2008). Thermal stability and ablation properties of silicone rubber composites. *Journal of applied polymer science*, 110(2), 1263-1270.
- Kim, J. H. & Kim J. H.** (2003). The tensile characteristic of carbon and silica reinforced composites under elevated temperature. *Composites Research*, 16 (3), 49-57.
- Kim, Y. H., Kim, P. W., Hong, S. H., Kim, Y. C., Yes, B. H., Jung, B.** (1999). Analysis of thermal conductivities of carbon/phenolic and silica/phenolic ablative composites by laser pulse method. *Korean Composite Society Journal*, 12(3), 75-83.
- Kim, J. K., & Mai, Y. W.** (1998). *Engineered Interfaces In Fiber Reinforced Composites*. Oxford, UK: Elsevier.
- Kompozit Endüstrisine Bakış 2014.** (t.y.). Erişim: 25 Haziran 2015, <http://www.lucintel.com/Composites-Industry-Outlook-2014.pdf>
- Kumar, R. R., Vinod, G., Renjith, S., Rajeev, G., Jana, M. K., & Harikrishnan, R.** (2005). Thermo-structural analysis of composite structures. *Materials Science and Engineering: A*, 412(1), 66-70.
- Kumar, S., ve Wang, Y.** (1997). Fibers, Fabrics and Fillers. In P. K. Mallick (Ed.), *Composite Engineering Handbook* (Sf. 51 – 101). New York : Marcel Dekker, Inc.
- Kushwaha, P. K., Pandey, C. N., & Kumar, R.** (2014). Study on the effect of carbon nanotubes on plastic composite reinforced with natural fiber. *Journal of the Indian Academy of Wood Science*, 11(1), 82-86.

- Lachaud, J., Magin, T. E., Cozmuta, I., Mansour, N., N.** (2011). A short review of ablative material response models and simulation tools. *7th European Symposium on the Aerothermodynamics*. Brugge, Belgium.
- Laub, B., & Venkatapathy, E.,** (2004). Thermal protection system technology and facility needs for demanding future planetary missions, *Planetary Probe Atmospheric Entry and Descent Trajectory Analysis and Science*, 544, 239-247.
- Lee, R.** (2007). Phenolic resin chemistry and proposed mechanism for thermal decomposition. Washington: NASA Marshall Space Flight Center.
- Lee, S., Y. & Springer, G., S.** (1998). Effects of cure on the mechanical properties of composites. *Journal of composite materials*, 22, 15-29.
- Leiser, D.** (2012). Space shuttle tile thermal protection system history, improvements & future. *4th International Congress on Ceramics*, Chicago, U.S.A.: The American Ceramic Society.
- Leiser, D. B., Churchward, R., Katvala, V., Stewart, D., & Balter, A.** (1989). Advanced porous coating for low-density ceramic insulation materials. *Journal of the American Ceramic Society*, 72(6), 1003-1010.
- Lin, S. C.** (2000). Reliability predictions of laminated composite plates with random system parameters. *Probabilistic Engineering Mechanics*, 15(4), 327-338.
- Liu, Q., & Hughes, M.** (2008). The fracture behaviour and toughness of woven flax fibre reinforced epoxy composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39(10), 1644-1652.
- Liu, L., Zhang B., Zhanjun, W., U.** (2005). Effects of cure pressure induced voids on the mechanical strength of carbon/epoxy laminates. *Journal of Materials Science and Technology*, 21 (01), 87-91.
- Liu, L. Zhang, B., Wang, D., Wu, Z.** (2006). Effects of cure cycles on void content and mechanical properties of composite laminates, *Composite Structures*, 73, 303–309.
- Loos, M. R., Coelho, L. A. F., Pezzin, S. H., & Amico, S. C.** (2008). Effect of carbon nanotubes addition on the mechanical and thermal properties of epoxy matrices. *Materials Research*, 11(3), 347-352.
- Lu, K., Chen, L., He, T. ve Yan, Q.** (2010). *Advanced materials, science & technology in China: A road map to 2050*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag.
- Mallick, P. K.** (2008). *Fibre reinforced composites: materials, manufacturing and design*. Boca Raton, FL: CRC Press.
- Mantell, S. C., ve Davidson, J. H.** (2012). Polymer Durability for Solar Thermal Applications. In M. Köhl, M. G. Meir, P. Papillon, G. M. Wallner, S. Saile (Ed.), *Polymeric Materials for Solar Thermal Applications* (Sf. 188). Weinheim : WILEY – WHC Verlag & Co. KGaA.
- Mazumdar, S. K.** (2002). *Composites manufacturing: materials, product and process engineering*. Boca Raton, FL.: CRC Press.

- Meseguer, J., Pérez-Grande, I., & Sanz-Andrés, A.** (2012). *Spacecraft thermal control*. Cambridge, UK: Woodhead Publishing.
- Morgan, P.** (2005). *Carbon Fibers and Their Composites*. Boca Raton, Fl: CRC press.
- Mottram, J. T., Geary, B., & Taylor, R.** (1992). Thermal expansion of phenolic resin and phenolic-fibre composites. *Journal of materials science*, 27(18), 5015-5026.
- Mottram, J. T., & Taylor, R.** (1987a). Thermal conductivity of fibre-phenolic resin composites Part I: Thermal diffusivity. *Composites science and technology*, 29(3), 189-210.
- Mottram, J. T., & Taylor, R.** (1987b). Thermal conductivity of fibre-phenolic resin composites Part II: Numerical evaluation. *Composites science and technology*, 29(3), 211-232.
- MT-MW-010-020 Çok Duvarlı Karbon Nanotüpler.** (2008). Teknik Bilgi Dokümanı. *Carbon NT&21, Steinbrunn, Austria*.
- Myers, W. N., & Cornelius, C. S.** (2001). *U.S. Patent No. 6,308,408*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Nagappa, R.** (2000). Thermal protection system for launch vehicles. In V.K. Sirivastava (Eds.), *Indo-German Workshop on High Temperature Fibre Composite Materials* (pp.135-146). New Delhi: Allied Publishers Limited.
- NASA space science data coordinated archieve** (2016). Erişim: 19 Haziran 2016. <http://nssdc.gsfc.nasa.gov/nmc/spacecraftDisplay.do?id=1961-012A>
- Njuguna, J., Pielichowski, K., ve Desai, S.** (2008). Nanofiller reinforced polymer nanocomposites. *Polymers for Advanced Technologies*, 19, 947-959.
- Obidiegwu, M. U., & Nwosu, C. T.** (2012). Mechanical and flammability properties of low density polyethylene/ALSTONIA BOONEI wood fiber composite. *Asian J Nat Appl Sci*, 1(2), 53-62.
- Omar, A. M.** (1975). *Elementary Solid State Physics*. Philippines: Addison-Wesley Publishing Company.
- Orbiter thermal protection system.** (1997). Erişim: 05 Haziran 2016 http://www.nasa.gov/centers/kennedy/pdf/91372main_tps.pdf
- Orpin, M. R.** (1994). "The use of fire safe phenolic composite materials in marine applications, *Cruise & Ferry 93*, Londra, UK: Mayıs 11-13.
- Palucka, T., ve Bensuade – Vincent, B.** (2002). *Composites Overwiev*. Alındığı tarih: 09 Kasım 2014, Erişim adresi http://authors.library.caltech.edu/5456/1/hrst.mit.edu/hrs/materials/public/composites/Composites_Overview.htm.
- Park, C. H., ve Lee, W. I.** (2012). Compression molding in polymer matrix composites. In S. G. Advani, K. T. Hsiao (Ed.), *Manufacturing Techniques for Polymer Matrix Composites (PMCs)* (Sf. 59 – 106). Cambridge, UK: Woodhead Publishing.

- Part C: Manufacturing.** (t.y.). Erişim: 25 Mayıs 2016,
http://pg.gda.pl/info/mech/katedra/imis/wp-content/blogs.dir/49/files/2013/02/COMPENDIUM-COMP.-MATER-_part-C__figs-removed__edition-6-Jan-2012_.pdf
- Pasbakhsh, P., Zamani, J., & Shokuhfar, A.** (2007). The effect of various reinforcements on the ablation, thermal and microstructural properties of phenolic matrix composites. *Key Engineering Materials*, 334, 57-60.
- Patton, R. D., Pittman, C. U., Wang, L., Hill, J. R., & Day, A.** (2002). Ablation, mechanical and thermal conductivity properties of vapor grown carbon fiber/phenolic matrix composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 33(2), 243-251.
- Phenolic resins for ballistics.** (2016). Erişim: 30 Haziran 2016,
<http://www.hexion.com/products/main.aspx?id=7652>
- Pulci, G., Tirillò, J., Marra, F., Fossati, F., Bartuli, C., & Valente, T.** (2010). Carbon-phenolic ablative materials for re-entry space vehicles: Manufacturing and properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(10), 1483-1490.
- Qiu, J. J., Zhang, C., Wang, B., ve Liang, R.** (2007). Carbon nanotube integrated multifunctional multiscale composites. *Nanotechnology*, 18 (27), 1-11.
- Rajulu, A. V., Devi, L. G., & Devi, R. R.** (2008). Effect of orientation of fibers and coupling agent on tensile properties of phenolic/silica composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 27(6), 599-603.
- Richter, G. P., & Smith, T. D.** (1995). Ablative material testing for low-pressure, low-cost rocket engines (Rapor No. 107041). Cleveland: NASA Lewis Research Center.
- Rindal, R. A., & Moyer, C. A.** (1968). Comment on" Carbon-Silica Reaction in Silica-Phenolic Composites". *AIAA Journal*, 6(5), 991-992.
- Rodriguez, A., Snapp, C., Dorsey, G., Fowler M., Greene, B., Schneider, W., Scott, C.,** (2011). Orbiter Thermal Protection System. In W. Hale, H. Lane, G. Chapline, & K. Lulla (Eds.), *Wings in Orbit: Scientific and Engineering Legacies of the Space Shuttle* (Vol. 3409, pp. 182-199), Government Printing Office, Houston.
- Romie, F. E.** (1967). Carbon-silica reaction in silica-phenolic composites. *AIAA Journal*, 5(8), 1511-1513.
- Russell, B. P., Karthikeyan, K., Deshpande, V. S., & Fleck, N. A.** (2013). The high strain rate response of ultra high molecular-weight polyethylene: from fibre to laminate. *International Journal of Impact Engineering*, 60, 1-9.
- Saba, N., Tahir, P. M., ve Jawaidd, M.** (2014). A review on potentiality of nano filler / natural fiber filled polymer hybrid composites, *Polymers*, 6, 2247-2273.
- Saçak, M.** (2002). *Polimer kimyası*. Ankara: Gazi Kitabevi.

- Safarabadi, G., Shokrieh, M., M.** (2014). Residual stresses in different types of composites. In. M. M. Shokrieh (Ed.), *Residual Stresses in Composite Materials* (Sayı 48, Sf. 195 – 226). Cambridge, UK: Woodhead Publishing.
- Sagan, C. E., ve Druyan, A.** (1997). *The daemon-haunted world: Science as a candle in the night*. New York, NY: Ballantine Books.
- Sano, H., Uchiyama, Y., & Kobayashi, K.** (1995). Thermodynamic consideration on oxidation of Carbon/B₄C/SiC/ZrB₂ composite in moist air at elevated temperature. 22nd Biennial Carbon Conferance, San Diego, California, USA: July 16-21.
- Savage, E.** (2012). *Carbon-carbon composites*. London, UK: Springer Science & Business Media.
- Schaefer, J. W., & Dahm, T. J.** (1966). Studies of Nozzle Ablative Material Performance for Large Solid Boosters (Rapor No. NASA CR-72080). Cleveland, Ohio: NASA Lewis Research Center.
- Science: at Ithaca.** (1924). Erişim: 25 Haziran 2016, <http://content.time.com/time/magazine/article/0,9171,719175,00.html>
- SC1008 Fenolik Reçine.** (t.y.). Teknik Bilgi Dokümanı. Hexion Inc, Colombus: OH.
- Service life of nano-enabled fiber reinforced polymer composites (NE-FRP) project.** (2012). Erişim: 07 Ekim 2015, http://www.nist.gov/el/building_materials/polymericmaterials/sl_nefrp.cfm
- Seyhan, A. T., Tanoglu, M., ve Schulte, K.** (2008). Mode I and mode II fracture toughness of E-glass non-crimp fabric/carbon nanotube (CNT) modified polymer based composites. *Engineering Fracture Mechanics*, 75(18), 5151-5162.
- Sherman, M., M.** (1968). Entry thermal protection (Rapor No: NASA SP-8014). Washington, D.C. : Amerikan Ulusal Uzay Araştırma Merkezi (NASA).
- Shrotriya, P., & Sottos, N. R.** (2005). Viscoelastic response of woven composite substrates. *Composites science and technology*, 65(3), 621-634.
- Shieds, S.** (1976). Scout nozzle data book (Rapor No. NASA-CR145136). Dallas, Texas: Vought Corporation.
- Sözer, E. M., Simacek, P., ve Advani, S. G.** (2012). Chapter 9: Resin transfer molding (RTM) in polymer matrix composites. In S. G. Advani, K. T. Hsiao (Ed.), *Manufacturing Techniques for Polymer Matrix Composites (PMCs)* (Sf. 252 – 310). Cambridge, UK: Woodhead Publishing.
- Starr, T. F.** (1999). *Composites: A profile of the worldwide reinforced plastic industry – market and suppliers to 2005*. Oxford, UK: Elsevier Advanced Technology.
- Spuva, M., Martynkova, G. S. ve Barabaszova, K.** (2011). Effect of nanofillers dispersion in polymer matrices: A review, *Science of Advanced Materials*, 3, 1-25.

- Sreejith, P. S., Krishnamurthy, R., Narayanasamy, K., & Malhotra, S. K.** (1999). Thermal aspects during machining of high silica/phenolic ablative composites. *Materials and Manufacturing Processes*, 14(5), 647-659.
- Stevens, M. P. (1999).** *Polymer chemistry: An introduction*. New York: Oxford University Press.
- Stig, F. (2012).** *3D-woven reinforcement in composites*. (Doktora Tezi). İsveç Kraliyet Teknoloji Enstitüsü (KTH), Mühendislik Bilimleri Okulu, Stockholm.
- Strong, A. F. (2008).** *Fundamentals of composite manufacturing: materials, methods and applications*. Dearborn, MI: Society of Manufacturing Engineers.
- Suganthi, K. S., & Rajan, K. S. (2012).** Temperature induced changes in ZnO–water nanofluid: zeta potential, size distribution and viscosity profiles. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 55(25), 7969-7980.
- Sutton, G. P. (2006).** *History of liquid propellant rocket engines*. Virginia, USA: AIAA.
- Sun, L. (2002).** *Thermal rheological analysis of cure process of epoxy prepreg*. (Yüksek Lisans Tezi). Louisiana State University, Graduate Faculty, Baton Rouge, LA.
- Sykes Jr, G. F. (1967).** Decomposition characteristics of a char-forming phenolic polymer used for ablative composites (Rapor No. NASA-L-5094). Washington D.C.: NASA Langley Research Center.
- Talreja, R., & Singh, C. V. (2012).** *Damage and failure of composite materials*. Cambridge, UK: Cambridge University Press.
- Tauber, M., Tran, H., Henline, W., Cartledge, A., Hui, F., Tran, D., & Zimmerman, N. (1996).** Ames research center shear tests of SLA-561V heat shield material for Mars-pathfinder (Rapor No: 110402). Kaliforniya: NASA AMES.
- Taylor, J. G. (2010).** Composites. In L. Pilato (Eds.), *Phenolic resins: a century of progress* (pp. 263-306). New York: Springer.
- Tennison, S. R. (1998).** Phenolic-resin-derived activated carbons. *Applied Catalysis A: General*, 173(2), 289-311.
- Toma, F. M. (2009).** *Covalently functionalized carbon nanotubes and their biological applications*. (Doktora Tezi). International School for Advanced Studies (SISSA).
- Tran, H. K., Henline, D. W., Hsu, S. M., Raasky, J. D., Riccitiello R, S., (1996).** U.S. Patent No. 5,536,562. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Tran, H. K., Rasky, D. J., Szalai, C. E., Carroll, J. A., & Hsu, M. T. S. (2005).** U.S. Patent No. 6,955,853. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

- Tran, H. K., Johnson, C., Rasky, D., Hui, F., Hsu, M. T., Chen, T., ... & Kobayashi, L.** (1997). *Phenolic impregnated carbon ablators (PICA) as thermal protection system for discovery missions* (Rapor No: NASA TM-110440). Washington, DC: NASA.
- Trostyanskaya, E. B.** (1995). Polymeric Matrices in Fiber Reinforced Composite Materials. In R. E. Shalin (Ed.), *Polymer Matrix Composites* (1. baskı, sf.1 – 86). Londra : Chapman & Hall.
- Ueda, Y., Morinaka, M., Chujo, M., Torigoe, T., Iida, M., & Tamada, K.** (2004). *U.S. Patent No. 6,743,497*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Url-1** < http://www.nist.gov/el/building_materials/polymeric-materials/sl_nefrp.cfm>, alındığı tarih: 22.06.2016.
- Vaccari, L., Tasis, D., Goldoni, A., & Prato, M.** (2007). Carbon Nanotubes. In H. Nejo (Ed.), *Nanostructures-Fabrication and Analysis* (pp. 151-215). Berlin: Springer.
- Vahedi, F., Shahverdi, H. R., Shokrieh, M. M., & Esmkhani, M.** (2014). Effects of carbon nanotube content on the mechanical and electrical properties of epoxy-based composites. *New Carbon Materials*, 29(6), 419-425.
- Venkatapathy, E., Szalai, C. E., Laub, B., Hwang, H. H., Conley, J. L., Arnold, J., & ARC, N.** (2010). Thermal protection system technologies for enabling future sample return missions. *White paper submitted to the NRC Planetary Science Decadal Survey, Primitive Bodies Sub-panel*.
- Venkatesha, P. G., & Venkata, S. K.** (2013). Hardness, tensile properties and morphology of blend hybrid composites. *Scholarly Journal of Engineering Research*, 2, 21-29.
- Walker, D. R.** (1965). *U.S. Patent No. 3,207,640*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Walker, T., & Zeigler, R. F.** (1968). Demonstration of 156 inch motor with segmented fiberglass case and ablative nozzle. volume II--static test and hydroburst (Rapor No. TC0-56-9-8). Brigham City, UT: Thiokol Inc Wasatch Operations.
- Wallenberger, T., F.** (2011). Structural Silicate and Silica Glass Fibres. In F. T. Wallenberger, J. B. MacChesney, R. Naslain, H. D. Ackler (Eds.), *Advanced Inorganic Fibers: Processes—Structure—Properties—Applications* (Vol. 6, p. 129-168). New York: Springer Science & Business Media.
- Wallenberger, T., F.** (2010). Comercial and Experimental Glass Fibres. In F.T. Wallenberger, P.A. Bingham (Eds.), *Fiberglass and Glass Technology; Energy-Friendly Compositions and Applications* (p. 3-84). New York: Springer Science & Business Media.
- Wallenberger, T., F.** (2001). Introduction to Reinforcing Fibers. In D. B. Miracle, S. L. Donaldson (Ed.), *ASM Handbook: Composites* (2. Sürüm, Vol. 21, Sf. 72-79). Materials Park, OH : ASM International.

- Wang, Y., Alsmeyer, D. C., & McCreery, R. L.** (1990). Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra. *Chemistry of Materials*, 2(5), 557-563.
- Wang, B., & Huang, Y.** (2008). Interphase formation of a resin transfer molded silica–phenolics composites subjected to dynamic impregnation process. *Applied Surface Science*, 254(15), 4471-4478.
- Wang, R. M., Zheng, S. R., ve Zheng, Y. P.** (2011). *Polymer matrix composites and technology*. Cambridge, UK: Woodhead Publishing Limited.
- Wichmann, M. H., Sumfleth, J., Gojny, F. H., Quaresimin, Schulte, K.** (2006). Glass-fibre-reinforced composites with enhanced mechanical and electrical properties–benefits and limitations of a nanoparticle modified matrix. *Engineering Fracture Mechanics*, 73(16), 2346-2359.
doi:10.1016/j.engfracmech.2006.05.015
- Williams, S. D., & Curry, D. M.** (1992). Thermal protection materials: thermophysical property data (Rapor No: NASA-RP-1289). Houston: NASA Rapor.
- Winya, N., Boonpan, A., & Prapunkarn, K.** (2013). Study of factors affecting the ablation rate of phenolic resin/fiber glass. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 4 (4), 234-237.
- Wong, M., Paramsothy, M., Xu, X. J., Ren, Y., Li, S., & Liao, K.** (2003). Physical interactions at carbon nanotube-polymer interface. *Polymer*, 44(25), 7757-7764.
- Wright, J., M.** (2008). *Characterization of the effects of multiple cure cycles on a carbon fiber epoxy composites*. (Yüksek lisans tezi). Wichita State University, Department of Mechanical Engineering, Kansas.
- Yeh, M. K., Tai, N. H., & Liu, J. H.** (2006). Mechanical behavior of phenolic-based composites reinforced with multi-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 44(1), 1-9.
- Yeh, M. K., Tai, N. H., & Lin, Y. J.** (2008). Mechanical properties of phenolic-based nanocomposites reinforced by multi-walled carbon nanotubes and carbon fibers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39(4), 677-684.



ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Önder Güney
Doğum Tarihi ve Yeri : 24 Ağustos 1983, Bursa
E-posta : onderguney@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2006, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü
- **Yükseklisans** : 2008, İstanbul Teknik Üniversitesi, İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2006-2014 yılları arasında İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak görev aldı.
- 2013 yılından beri kurucu ortağı olduğu Nanokomp İleri Teknolojileri Limited Şirketi'nde Mesul Müdür olarak görev yapmaktadır.

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Güney, Ö., & Demirkese, E.** (2015). Influence of curing conditions on the mechanical properties of silica-phenolic composites: A comprehensive study *International Advanced Research Journal in Science, Engineering and Technology* 2(11), 1-6.
- **Güney, Ö., & Demirkese, E.** (2012). The effect of cure period on the mechanical properties of silica-phenolic composites prepared via compression molding technique, *IMMC2012 - 12. Uluslararası Metalurji Malzeme Kongresi*, İstanbul, Türkiye: Eylül: 13-15

