

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YÜKSEK SICAKLIK UYGULAMALARI İÇİN FARKLI
SİLİKA FORMLARI İLE ABLATİF TERMOSET
KOMPOZİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

Cansu AYDIN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Sennur DENİZ

Temmuz, 2023

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK SICAKLIK UYGULAMALARI İÇİN FARKLI
SİLİKA FORMLARI İLE ABLATİF TERMOSET
KOMPOZİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Cansu AYDIN tarafından hazırlanan tez çalışması 11.07.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Dr. Öğr. Üyesi Sennur DENİZ
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Dr. Öğr. Üyesi Sennur DENİZ, Danışman

Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Halit Eren FİGEN, Üye

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Tülin Banu İYİM, Üye

İstanbul Üniversitesi, Cerrahpaşa

Danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Sennur DENİZ sorumluluğunda tarafımca hazırlanan “Yüksek Sıcaklık Uygulamaları İçin Farklı Silika Formları İle Ablatif Termoset Kompozitlerin Geliştirilmesi” başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Cansu AYDIN



Aileme.

TEŞEKKÜR

İlk olarak desteklerini esirgemeyen ve karşılaştığımız zorluklar karşısında inancını yitirmeyen tez danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Sennur DENİZ’e teşekkür ederim.

Tez sürecim boyunca destek olan, moral veren, güvenen ve güven veren; başta Dr. Alper ÜNVER, Hakan DER, Dr. Yasemin ALTUN, Nergis YILMAZ, Dr. Ayşegül HİSAR TELLİ olmak üzere, tüm çalışma arkadaşlarıma ve Roketsan A.Ş. ailesine, kıymetli destekleri adına çok teşekkür ederim.

Her daim verdikleri sevgi ve destek, güven ve sıcacık dostlukları için Gamze KAYA ÖZBEY, Sıdıka ZÜBARIOĞLU, Sena ERSÖZ, Bengü Beril ERÜRE, Damla SÖNMEZ ve HADİ ailesine teşekkür ederim.

Her yaşımda ve her anımda olduğu gibi bu süreçte de kilometrelerce uzak da olsak daima yanımda olduklarını hissettirdikleri, güvendikleri ve daima bir nefes arkamda hissettiğim o gururlu gülümsemeleri için sevgili aileme minnettarım. Bana güzel sevmeyi, hayata umutla bakmayı, güvenmeyi, tüm zorluklara rağmen sıcacık gülümseyebilmeyi öğrettikleri için ve bugün, idealleri olan bir kadın olmama katkı sağladıkları için; biriciklerime; annem Nebahat AYDIN, babam Arif AYDIN ve kardeşlerim Aysu AYDIN ve Kadir AYDIN’a teşekkürü bir borç bilirim.

Cansu AYDIN

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	vii
KISALTMA LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
TABLO LİSTESİ	xiii
ÖZET	xvi
ABSTRACT	xviii
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	3
1.3 Hipotez	3
2 POLİMER KOMPOZİT MALZEMELER	5
2.1 Genel Bilgi	5
2.2 Polimer Kompozit Malzemeler ve Sınıflandırılması	5
2.3 Polimer Kompozit Malzemelerin Uygulama Alanları	10
2.4 Polimer Kompozit Malzemelerin Üretim Yöntemleri	21
3 YÜKSEK ISIL DAYANIMLI (ABLATİF) POLİMER KOMPOZİT MALZEMELER	31
3.1 Genel Bilgi	31
3.1 Ablasyon Davranışı Çalışma Prensibi	31
3.2 Ablatif Kompozit Malzemelerde Kullanılan Polimer Matrisler	34
3.3 Ablatif Kompozit Malzemelerde Kullanılan Takviye Malzemeleri	38
4 MATERYAL VE YÖNTEM	42
4.1 Fenolik Matrisli, Yüksek Silika Fiberden Üç Boyutlu Dokunmuş Preform Takviye ile Ablatif Özellikli Termoset Kompozit Plaka Geliştirilmesi	42
4.2 El Yatırması Metodu ile İki Boyutlu Yüksek Silika Takviye, Fenolik Reçine Matrisli Kompozit Plaka Üretimi	57
4.3 Vakum Destekli Reçine Transfer Kalıplama Yöntemi ile İki Boyutlu Yüksek Silika Takviyeli, Fenolik Reçine Matrisli Kompozit Plaka Üretimi	64
4.4 Vakum Destekli Reçine Transfer Kalıplama Yöntemi ile İki Boyutlu Yüksek Silika Takviyeli, Benzoksazin Reçine Matrisli Kompozit Plaka Üretimi	69
4.5 Vakum Destekli Reçine Transfer Kalıplama Yöntemi ile Seramik Yün Battaniye Takviyeli, Fenolik Reçine Matrisli Kompozit Plaka Üretimi	78
5 BULGULAR VE TARTIŞMA	87
5.1 Fiziksel Testler	87

5.2 Termal Testler	90
5.3 Mekanik Testler	100
5.4 Oksi-Asetilen Ablasyon Hızı Testi	107
5.5 SEM Analizi.....	114
6 SONUÇ	129
KAYNAKÇA	133
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	140



SİMGE LİSTESİ

Al_2O_3	Alüminyum Oksit
$^{\circ}\text{C}$	Derece Celcius
$^{\circ}\text{F}$	Derece Fahrenayt
g	Gram
J	Joule
CO	Karbon Monoksit
K	Kelvin
MPa	Megapaskal
m	Metre
C_p	Özgül Isı
Pa	Paskal
P	Poise
s	Saniye
SiO_2	Silisyum Dioksit
SiC	Silisyum Karbür
α	Termal Diffüzivite
κ	Termal İletkenlik
W	Watt
ρ	Yoğunluk

KISALTMA LİSTESİ

ASTM	American Society for Testing and Materials
BMI	Bismaelimid
CFRP	Karbon Fiber Takviyeli Polimer
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
E-GF	E-Cam Fiber
FRP	Fiber Takviyeli Polimer
GF	Cam Fiber
PMC	Polimer Matrisli Kompozit
RTM	Reçine Transfer Kalıplama
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
TPS	Termal Koruma Sistemi
VARTM	Vakum Destekli Reçine Transfer Kalıplama

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1	Fenol-formaldehit reçineleri reaksiyonları [3].....	2
Şekil 2.1	Monolitik malzemeler ve kompozit malzemeler [17].....	6
Şekil 2.2	Kompozit malzemelerin bileşenleri [12].	7
Şekil 2.3	Termoplastik polimerler piramidi [25].	8
Şekil 2.4	Termoplastik ve termoset kompozitler arasındaki farkın şematik görseli [29].	9
Şekil 2.5	Çeşitli cam elyafların fiziksel özelliklerine göre sınıflandırılmaları [53].....	16
Şekil 2.6	Çekme yöntemi aparatı [48].....	17
Şekil 2.7	Sol-Gel metodu ile silika-fiber üretiminin şematik gösterimi [55].....	18
Şekil 2.8	Spinning (döndürme) aparatı gösterimi (1. dişli pompası, 2. filtre, 3. nozül, 4. baca, 5. sarma makinesi) [55].	19
Şekil 2.9	Termoset ve termoplastik kompozitlerin üretim prosesleri [25].....	22
Şekil 2.10	Zamana bağlı endüstriyel malzemelerin kullanımı durumu ve tahmini [29].....	22
Şekil 2.11	Tipik reçine transfer kalıplama prosesi gösterimi [59].	23
Şekil 2.12	VARTM ekipmanları. (a) VARTM şematik gösterimi, (b) rastgele seçilmiş bir cam fiber mat, soyma kumaşı, akış dağıtım tabakası ve vakum torbası (tabandan üste doğru), (c) sızdırmazlık macunu rulosu, sızdırmazlık macunu, reçine tüpleri, helikal tüpler (yukarıdan aşağıya), (d) reçine infüzyonunun görüntüleri (soldan sağa sırayla) [60].....	25
Şekil 2.13	Vakum torbalama metodu [57].	27
Şekil 2.14	Pultrüzyon yöntemi şematik gösterimi [57].....	28
Şekil 3.1	Ablatif özellikli termal koruma sistemlerinin piroliz reaksiyonu mekanizmasının şematik gösterimi [72].	33
Şekil 3.2	Kül tabakası oluşturmayan ve oluşturan polimerlerin ısı salınımı gösterimleri [73].....	33
Şekil 3.3	Fiber/fenolik kompozitlerin tipik kür döngüsü prosedürü [81].	37
Şekil 4.1	Preform görseli.....	43
Şekil 4.2	Birinci deneme kalıp görseli.	45
Şekil 4.3	Ürün yüzey görseli.	46
Şekil 4.4	Ürün ara yüz görseli.	46
Şekil 4.5	İkinci deneme sistem görünümü.	47
Şekil 4.6	Son ürün görseli	49
Şekil 4.7	Dokuma yönleri.	50
Şekil 4.8	Son ürün görseli.	52

Şekil 4.9	Kalıp görseli.....	53
Şekil 4.10	Destek plakası yerleştirme ön denemesi görseli.	53
Şekil 4.11	Preform ve besleme/vakum portlarının kalıba yerleştirilmesi görseli.	53
Şekil 4.12	Preform üzerine soyma kumaşı yerleştirilmesi görseli.....	54
Şekil 4.13	Kalıbın vakuma alınması.	54
Şekil 4.14	VARTM metodu ile fenolik reçine beslemesi.	54
Şekil 4.15	Son ürün görseli.	55
Şekil 4.16	Ara vakum işlemi.	60
Şekil 4.17	Parçaların etrafına yerleştirilen kuru cam kumaş.....	60
Şekil 4.18	Parçanın köşelerinden yerleştirilen ısı çift görüntüsü.	61
Şekil 4.19	Parçaların üzerine yerleştirilmiş baskı plakası.....	61
Şekil 4.20	Otoklavdaki kür döngüsü grafiği.	62
Şekil 4.21	Otoklav sonrası parçanın paketi açılmamış halinin görüntüsü.	63
Şekil 4.22	Kürlenmiş plaka görüntüsü.	63
Şekil 4.23	Parçanın üstten görünümü.....	63
Şekil 4.24	Parçanın arayüz görüntüsü.	64
Şekil 4.25	VARTM düzeneği.....	66
Şekil 4.26	Otoklavdaki kür döngüsü grafiği.	67
Şekil 4.27	Otoklav sonrası kalıp ve parça görüntüsü.	68
Şekil 4.28	VARTM metodu ile üretilmiş, fenolik reçine matrisli, yüksek silika takviyeli ablatif özellikli kompozit plaka, üstten görünümü.	68
Şekil 4.29	VARTM metodu ile üretilmiş, fenolik reçine matrisli, yüksek silika takviyeli ablatif özellikli kompozit plaka, arayüz görüntüsü.....	69
Şekil 4.30	Benzoksazin matrisli, yüksek silika takviyeli kompozit plaka VARTM düzeneği: sol taraf reçine besleme hattı, sağ taraf vakum hattı.	71
Şekil 4.31	Reçine akışının zamana bağlı takibi.	72
Şekil 4.32	Reçine emdirme operasyonun tamamlanması.	73
Şekil 4.33	Benzoksazin matrisli ablatif özellikli kompozit malzeme otoklav kür döngüsü grafiği.	74
Şekil 4.34	Otoklav sonrası parça ve kalıp görüntüsü.	75
Şekil 4.35	Benzoksazin reçine matrisli kompozit plaka üstten görünümü.	76
Şekil 4.36	Benzoksazin matrisli kompozit plaka taban görüntüsü.	77
Şekil 4.37	Benzoksazin matrisli kompozit plaka arayüz görüntüsü.	77
Şekil 4.38	Seramik yün battaniye malzemesi.	78
Şekil 4.39	VARTM kalıbı.	80
Şekil 4.40	Tamamen kapatılmış kalıbın son halinin görüntüsü.	81

Şekil 4.41	Vakum tankı.....	81
Şekil 4.42	Reçine akışının başlaması.	82
Şekil 4.43	Reçinenin zamanla yönelimi.....	82
Şekil 4.44	Reçinenin battaniyeye tamamen emilmesi sonucu ürün görseli.	83
Şekil 4.45	Otoklavdaki sıcaklık-zaman kür döngüsü grafiği.	84
Şekil 4.46	Otoklavdan çıkan kalıp içerisindeki parçanın görüntüsü.....	85
Şekil 4.47	Fenolik reçine matrisli, seramik battaniye takviyeli ablatif özellikli kompozit malzeme üst yüzey görüntüsü.	85
Şekil 4.48	Fenolik reçine matrisli, seramik battaniye takviyeli ablatif özellikli kompozit malzeme alt yüzey görüntüsü.	86
Şekil 4.49	Fenolik reçine matrisli, seramik battaniye takviyeli ablatif özellikli kompozit malzeme arayüz görüntüsü.	86
Şekil 5.1	VARTM metodu ile üretilmiş üç boyutlu, fenolik matrisli, yüksek silika takviyeli kompozit plakaları – 2. deneme plakası TGA termogramı, termal bozunma sıcaklığı ve 900 °C deki kül verimi.	91
Şekil 5.2	VARTM metodu ile üretilmiş üç boyutlu, fenolik matrisli, yüksek silika takviyeli kompozit plakaları – 3. deneme plakası TGA termogramı, termal bozunma sıcaklığı ve 900 °C deki kül verimi.	91
Şekil 5.3	VARTM metodu ile üretilmiş üç boyutlu, fenolik matrisli, yüksek silika takviyeli kompozit plakaları – 4. deneme plakası TGA termogramı, termal bozunma sıcaklığı ve 900 °C deki kül verimi.	92
Şekil 5.4	El yatırması metodu ile iki boyutlu yüksek silika takviye, fenolik reçine matrisli kompozit plaka TGA termogramı, termal bozunma sıcaklığı ve 900 °C’ deki kül verimi.	92
Şekil 5.5	VARTM ile iki boyutlu yüksek silika takviyeli, fenolik reçine matrisli kompozit plaka TGA termogramı, termal bozunma sıcaklığı ve 900 °C’ deki kül verimi.....	93
Şekil 5.6	VARTM ile iki boyutlu yüksek silika takviyeli, benzoksazin reçine matrisli kompozit plaka TGA termogramı, termal bozunma sıcaklığı ve 900 °C’ deki kül verimi.....	93
Şekil 5.7	VARTM ile seramik yün battaniye takviyeli, fenolik reçine matrisli kompozit plaka TGA termogramı, termal bozunma sıcaklığı ve 900 °C’ deki kül verimi.....	94
Şekil 5.8	VARTM metodu ile üretilmiş üç boyutlu, fenolik matrisli, yüksek silika takviyeli kompozit plakaları – 2. deneme plakası DSC grafiği, özgül ısı değerleri.....	96
Şekil 5.9	VARTM metodu ile üretilmiş üç boyutlu, fenolik matrisli, yüksek silika takviyeli kompozit plakaları – 3. deneme plakası DSC grafiği, özgül ısı değerleri.....	97
Şekil 5.10	VARTM metodu ile üretilmiş üç boyutlu, fenolik matrisli, yüksek silika takviyeli kompozit plakaları – 4. deneme plakası DSC grafiği, özgül ısı değerleri.....	97

Şekil 5.11	El yatırması metodu ile iki boyutlu yüksek silika takviye, fenolik reçine matrisli kompozit plakası DSC grafiği, özgül ısı değerleri.....	98
Şekil 5.12	Ablasyon testi test düzeneği şematik gösterimi [81].	107
Şekil 5.13	Üç boyutlu yüksek silika preform malzemesi SEM görüntüleri.....	114
Şekil 5.14	VARTM metodu ile üretilmiş üç boyutlu, fenolik matrisli, yüksek silika takviyeli kompozit plaka malzemesi, ateşlenmemiş, yüzeyden alınan SEM görüntüleri.....	115
Şekil 5.15	VARTM metodu ile üretilmiş üç boyutlu, fenolik matrisli, yüksek silika takviyeli kompozit plaka malzemesi, ateşlenmemiş, ara yüzden alınan SEM görüntüleri.....	116
Şekil 5.16	VARTM metodu ile üretilmiş üç boyutlu, fenolik matrisli, yüksek silika takviyeli kompozit plaka malzemesi, ateşlenmiş, ara yüzden alınan SEM görüntüleri.....	117
Şekil 5.17	VARTM metodu ile üretilmiş üç boyutlu, fenolik matrisli, yüksek silika takviyeli kompozit plaka malzemesi, ateşlenmiş, yüzeyden alınan SEM görüntüleri.....	118
Şekil 5.18	İki boyutlu yüksek silika kumaş malzemesi SEM görüntüleri.	118
Şekil 5.19	El yatırması metodu ile üretilmiş iki boyutlu yüksek silika takviye, fenolik reçine matrisli kompozit plaka malzemesi, ateşlenmemiş, yüzeyden alınan SEM görüntüleri.	119
Şekil 5.20	El yatırması metodu ile üretilmiş iki boyutlu yüksek silika takviye, fenolik reçine matrisli kompozit plaka malzemesi, ateşlenmemiş, ara yüzden alınan SEM görüntüleri.	120
Şekil 5.21	El yatırması metodu ile üretilmiş iki boyutlu yüksek silika takviye, fenolik reçine matrisli kompozit plaka malzemesi, ateşlenmiş, ara yüzden alınan SEM görüntüleri.	121
Şekil 5.22	El yatırması metodu ile üretilmiş iki boyutlu yüksek silika takviye, fenolik reçine matrisli kompozit plaka malzemesi, ateşlenmiş, yüzeyden alınan SEM görüntüleri.	122
Şekil 5.23	VARTM ile iki boyutlu yüksek silika takviyeli, fenolik reçine matrisli kompozit plaka malzemesi, ateşlenmemiş, SEM görüntüleri.....	123
Şekil 5.24	VARTM ile iki boyutlu yüksek silika takviyeli, benzoksazin reçine matrisli kompozit plaka malzemesi, ateşlenmemiş, SEM görüntüleri	124
Şekil 5.25	VARTM ile seramik yün battaniye takviyeli, fenolik reçine matrisli kompozit plaka malzemesi, ateşlenmemiş, SEM görüntüleri.....	125
Şekil 5.26	Literatürde geçen bazı ablatif özellikli kompozit malzemelerin ara yüz, ateşlenmemiş, SEM görüntüleri [89].	126
Şekil 5.27	MXBE-350 fenolik matrisli cam keçe takviyeli kompozit malzemenin yüzeyi, ateşlenmiş, SEM görüntüsü, 50x [89].	127
Şekil 5.28	MXBE-350 fenolik matrisli cam keçe takviyeli kompozit malzemenin ara yüzü, ateşlenmiş, SEM görüntüsü, 350x [89].	127

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	Yaygın olarak kullanılan termoset matrisli malzemeler [28].....	9
Tablo 2.2	Cam elyafların kütle oranlarına (% ağırlıkça) göre kimyasal kompozisyonları [53].	16
Tablo 4.1	Preform teknik özellikleri.	42
Tablo 4.2	Fenolik reçine teknik özellikleri.	44
Tablo 4.3	Birinci ve ikinci deneme değişken parametreleri.....	47
Tablo 4.4	Birinci ve ikinci denemeler sabit parametreleri.	48
Tablo 4.5	İkinci ve üçüncü denemeler değişken parametreleri.....	51
Tablo 4.6	İkinci ve üçüncü denemeler sabit parametreleri.	51
Tablo 4.7	Üçüncü ve dördüncü denemeler değişken parametreler.	55
Tablo 4.8	Üçüncü ve dördüncü denemeler sabit parametreler.....	56
Tablo 4.9	Önemlendirilmiş kumaş (prepreg) malzeme teknik özellikleri.	57
Tablo 4.10	Kumaş teknik özellikleri.	58
Tablo 4.11	Reçine teknik özellikleri.	58
Tablo 4.12	Prepreg bilgisi.	59
Tablo 4.13	Kumaş teknik özellikleri.	64
Tablo 4.14	Reçine teknik özellikleri.	65
Tablo 4.15	Kumaş teknik özellikleri.	69
Tablo 4.16	Reçine teknik özellikleri.	70
Tablo 4.17	Otoklav sıcaklık-zaman verileri.....	74
Tablo 4.18	Battaniye teknik özellikleri.	79
Tablo 4.19	Reçine teknik özellikleri.	80
Tablo 5.1	VARTM metodu ile üretilmiş üç boyutlu, fenolik matrisli, yüksek silika takviyeli kompozit plakaları yoğunluk değerleri.	87
Tablo 5.2	El yatırması metodu ile iki boyutlu yüksek silika takviye, fenolik reçine matrisli kompozit plaka yoğunluk değerleri.	88
Tablo 5.3	VARTM ile iki boyutlu yüksek silika takviyeli, fenolik reçine matrisli kompozit plaka yoğunluk değerleri.	88
Tablo 5.4	VARTM ile iki boyutlu yüksek silika takviyeli, benzoksazin reçine matrisli kompozit plaka yoğunluk değerleri.	88
Tablo 5.5	VARTM ile seramik yün battaniye takviyeli, fenolik reçine matrisli kompozit plaka yoğunluk değerleri.	89
Tablo 5.6	VARTM metodu ile üretilmiş üç boyutlu, fenolik matrisli, yüksek silika takviyeli kompozit plakaları elyaf oranları.	89
Tablo 5.7	Diğer kompozitlerin elyaf oranları.....	89

Tablo 5.8	Kompozit plakaların termal bozulma sıcaklığı ve kül verimi tablosu.	94
Tablo 5.9	Bazı fenolik matrisli kompozit malzemeler [89].	95
Tablo 5.10	VARTM metodu ile üretilmiş üç boyutlu, fenolik matrisli, yüksek silika takviyeli kompozit plakaları termal iletkenlik değerleri.	99
Tablo 5.11	El yatırması metodu ile iki boyutlu yüksek silika takviye, fenolik reçine matrisli kompozit plaka termal iletkenlik değerleri.	100
Tablo 5.12	VARTM metodu ile üretilmiş üç boyutlu, fenolik matrisli, yüksek silika takviyeli kompozit plakaları basma mukavemeti testi sonuçları, 90°.	101
Tablo 5.13	El yatırması metodu ile iki boyutlu yüksek silika takviye, fenolik reçine matrisli kompozit plakası basma mukavemeti test sonuçları.	101
Tablo 5.14	VARTM ile iki boyutlu yüksek silika takviyeli, fenolik reçine matrisli kompozit plaka basma mukavemeti test sonuçları.	102
Tablo 5.15	VARTM ile iki boyutlu yüksek silika takviyeli, benzoksazin reçine matrisli kompozit plaka basma mukavemeti test sonuçları.	103
Tablo 5.16	VARTM ile seramik yün battaniye takviyeli, fenolik reçine matrisli kompozit plaka basma mukavemeti test sonuçları.	104
Tablo 5.17	El yatırması metodu ile iki boyutlu yüksek silika takviye, fenolik reçine matrisli kompozit plaka kesme mukavemeti test sonuçları.	105
Tablo 5.18	VARTM ile iki boyutlu yüksek silika takviyeli, fenolik reçine matrisli kompozit plaka kesme mukavemeti test sonuçları.	105
Tablo 5.19	VARTM ile iki boyutlu yüksek silika takviyeli, benzoksazin reçine matrisli kompozit plaka kesme mukavemeti test sonuçları.	106
Tablo 5.20	VARTM ile seramik yün battaniye takviyeli, fenolik reçine matrisli kompozit plaka kesme mukavemeti test sonuçları.	106
Tablo 5.21	VARTM metodu ile üretilmiş üç boyutlu, fenolik matrisli, yüksek silika takviyeli kompozit plakaları 90° oksii-asetilen ablastyon hızı testi test sonuçları.	108
Tablo 5.22	El yatırması metodu ile iki boyutlu yüksek silika takviye, fenolik reçine matrisli kompozit plakası 90° oksii-asetilen ablastyon hızı testi test sonuçları.	108
Tablo 5.23	VARTM ile iki boyutlu yüksek silika takviyeli, fenolik reçine matrisli kompozit plakası 0° ve 90° oksii-asetilen ablastyon hızı testi test sonuçları.	109
Tablo 5.24	VARTM ile iki boyutlu yüksek silika takviyeli, benzoksazin reçine matrisli kompozit plakası 0° ve 90° oksii-asetilen ablastyon hızı testi test sonuçları.	110
Tablo 5.25	VARTM ile seramik yün battaniye takviyeli, fenolik reçine matrisli kompozit plakası 0° ve 90° oksii-asetilen ablastyon hızı testi test sonuçları.	111
Tablo 5.26	MXBE-350 ve MXB-360 malzemeleri kütle kaybı verileri [91].	111
Tablo 5.27	MXBE-350 ve MXB-360 malzemeleri erozyon hızı verileri [91].	111

Tablo 5.28 Malzemelerin ortalama ağırlık kaybı ve aşınma hızı değerleri..... 112



Yüksek Sıcaklık Uygulamaları İçin Farklı Silika Formları İle Ablatif Termoset Kompozitlerin Geliştirilmesi

Cansu AYDIN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Sennur DENİZ

Ablatif malzemeler piroliz reaksiyonu veren, termal koruma sistemlerinde kullanılan kompozit malzemelerdir. Bu tez çalışmasında, yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılmak üzere ablatif özellikli termoset kompozit malzemeler geliştirilmiştir. Vakum destekli reçine transfer kalıplama (VARTM) ve el yatırması yöntemleri ile kompozit malzemeler hazırlanmış ve özellikleri karşılaştırılmıştır. Kompozit malzemelerin matrisleri için fenol-formaldehit ve benzoksazin reçineleri seçilmiştir. İki boyutlu silika dokunmuş kumaş, üç boyutlu silika dokunmuş preform ve seramik yün battaniye malzemeleri kompozit malzemelerin hazırlanmasında takviye malzemesi formları olarak kullanılmıştır. Seçilen iki ve üç boyutlu takviye malzemeleri en az %94 SiO₂ içeriğine sahip yüksek silika dokuma kumaş ve preform malzemeleri iken, seramik yün battaniye malzemesi SiO₂, Al₂O₃ ve ZrO₃ içermektedir. VARTM ve el yatırması yöntemleri ile hazırlanan kompozit plaka malzemelerin ablatif özelliklerini incelemek üzere oksit-asetilen erozyon hızı testi yapılmış olup, mekanik, fiziksel ve termal özellikleri incelenerek malzemeler karakterize edilmiştir. TGA termogramlarından 900 °C'deki en yüksek kül verimi, iki boyutlu yüksek silika

takviyeli ve fenolik matrisli kompozitler için % 88 ve % 84 oranında elde edilirken benzoksazin matrisli kompozit malzemede % 75 kül oranı elde edilmiştir. Kül verimlerinin yüksek silika elyaf oranları ile orantılı olduğu saptanmıştır. Oksi-asetilen test sonuçlarına göre (90° yönünde kompozit numunesine, 20 saniye maruziyet için), en iyi ağırlık kaybı verisi VARTM yöntemi ile üretilen iki boyutlu yüksek silika/fenolik reçine kompozitine ait iken (0,022 g/s), VARTM yöntemi ile üretilen iki boyutlu yüksek silika/benzoksazin reçine kompozitinin test sonuçları (0,024 g/s) oldukça yakındır.

Anahtar Kelimeler: Ablatif kompozit malzemeler, silika formlar, fenolik kompozitler, benzoksazin matrisli kompozitler, VARTM.



Development of Ablative Thermoset Composites with Different Silica Forms For High Temperature Applications

Cansu AYDIN

Department of Chemical Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Dr. Sennur DENİZ

Ablative materials are composite materials used in thermal protection systems that give pyrolysis reactions. In this thesis, ablative thermoset composite materials were developed for use in high-temperature applications. Composite materials were prepared by vacuum-assisted resin transfer molding (VARTM) and hand lay-up methods, and their properties were compared. Phenol-formaldehyde and benzoxazine resins were chosen for the matrices of the composite materials. Two-dimensional silica woven fabric, three-dimensional silica woven preform, and ceramic wool blanket materials were used as reinforcement material forms in the preparation of composite materials. While the selected two- and three-dimensional reinforcement materials are high silica woven fabric and preform materials with at least 94% SiO₂ content, the ceramic wool blanket material contains SiO₂, Al₂O₃, and ZrO₃. To examine the ablative properties of composite plate materials prepared by VARTM and hand layup methods, an oxy-acetylene erosion rate test was performed, and the materials were characterized by examining their mechanical, physical, and thermal properties. From the TGA thermograms, the highest char yield at 900 °C was obtained at 88 % and 84 % for two-dimensional

high silica-reinforced and phenolic matrix composites, while a 75 % char ratio was obtained for the benzoxazine matrix composite material. It was determined that char yields were proportional to high silica fiber ratios. According to the oxy-acetylene test results (90° direction to the composite sample, for 20 seconds exposure), while the best weight loss data belongs to the two-dimensional high silica/phenolic resin composite produced by the VARTM method (0.022 g/s), the test results of the two-dimensional high silica/benzoxazine resin composite produced by the VARTM method (0.024 g/s) were quite close.

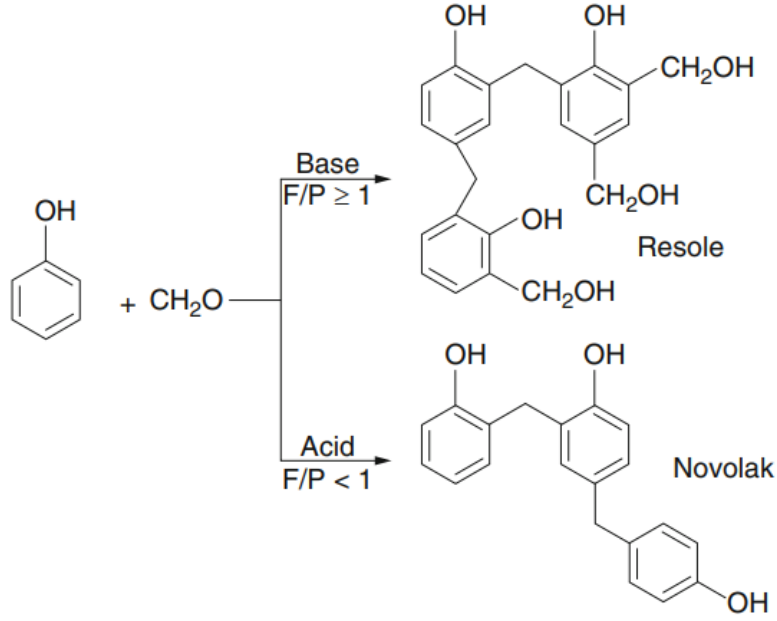
Keywords: Ablative composite materials, silica forms, phenolic composites, benzoxazine matrix composites, VARTM.



1.1 Literatür Özeti

Polimer matris kompozitlerin matris fazı bir polimer malzemedir, takviyesi ise farklı boylarda elyaflar, katkılar veya nanoparçacıklar olabilir. Yapısal mukavemeti olan kompozitlerde kullanılan polimer matrisler arasında; epoksiler, vinil esterler ve polyesterler bulunmaktadır. Yüksek sıcaklık uygulamaları için, camsı geçiş sıcaklıklarının daha yüksek olması nedeniyle termoset poliimidler, örneğin; fenolik, bismaleimid (BMI) ve siyanat ester reçineleri kullanılır. Polyesterler ve vinil esterler, genellikle cam elyaf takviyesi ile kullanılmaktadır, bu kompozitler maliyetlerinin daha düşük olması sebebiyle yaygın olarak tercih edilmektedir. Geleneksel elyaf takviyeleri arasında; cam elyaf, karbon elyaf ve poliaramid elyaf vardır [1].

Fenol-formaldehit reçineleri, 1909'da Dr. Baekeland tarafından icat edilmiştir ve patent, fenol-formaldehit reçinelerinin (fenolik reçineler) sanayileşmesinin temelini atmıştır. Fenolik reçine, fenoller (fenol, kresol ve ksilenol gibi) ve aldehitler (formaldehit asetaldehit ve furfural gibi) tarafından belirli bir sıcaklıkta asit veya alkali kataliz yoluyla sentezlenen bir polikondensattır. Düşük maliyeti ve hammadde mevcudiyeti, basit prosesleri ve üretim ekipmanları, mükemmel mekanik özellikleri, ısı ve kimyasal direnci, elektrik yalıtımı ve alev geciktiriciliği nedeniyle plastiklerde, kaplamalarda ve yapıştırıcılarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Fenolik reçine, elektronik, makine, inşaat, havacılık, uzay, askeri ve savunma alanlarında vazgeçilmez bir polimer malzeme haline gelmiştir [2].



Şekil 1.1 Fenol-formaldehit reçineleri reaksiyonları [3].

Benzoksazinler, reçine üreticilerinin yanı sıra Gurit (prepreg) ve Henkel (FRP matrisi) gibi formülatörlerden temin edilebilen daha fazla tercih edilen bir fenolik reçine sistemi olarak ortaya çıkmaktadır. Benzoksazinler kürlenme sırasında herhangi bir uçucu madde yaymadan halka açılımına uğrarlar, bu da mükemmel boyutsal kararlılığa, düşük su emmeye ve kararlı, düşük dielektrik özelliklere (birçoğu tipik fenolik reçinelerden elde edilemeyen) sahip kürlenmiş bir ürünle sonuçlanır. Bu özellikler, elektronik ve FRP'deki kapsamlı kullanım hacminden sorumlu olmuştur [3].

Uzay araçlarını atmosferik giriş/tekrar giriş sırasında aşırı şiddetli termal yükten korumak, Termal Koruma Sistemlerinin (TPS) kullanılmasını gerektirir. Gezegenler arası görevler ilginin odak noktası haline geldikçe, yüklerin (insanlar ve kargo) güvenliğini sağlama ihtiyacı, dünya çapında TPS'nin tasarımı ve geliştirilmesine yeniden odaklanmaya yol açmıştır [4].

Ablatif malzemeler, aerodinamik yüzeyleri, itme yapılarını, yükleri ve yer ekipmanlarını çok yüksek sıcaklıkların ve gelen ısınma hızlarının ciddi etkilerinden korur ve uzay ve fırlatma sistemlerindeki yalıtım uygulamaları için kritik öneme sahiptir. Örneğin, katı bir roket motorunun ateşlenmesi sırasında,

kasa ile itici arasında konumlandırılan iç yalıtım, 2000 °C'yi geçebilecek sıcaklıklara ve 1000 psi veya daha yüksek basınçlara maruz kalır [5].

1.2 Tezin Amacı

Yüksek sıcaklık uygulamaları (2500 °C – 3000 °C) için geliştirilen ablatif özellikli kompozit malzemeler, savunma, otomobil, refrakter uygulamaları gibi alanlarda kullanılmasının yanında, uzay ve havacılık sektöründe de önemli rol oynamaktadır. Bu alanda polimer matrisli kompozit malzemelerin üretim prensipleri esas alınarak, genellikle fenol-formaldehit, BMI, benzoksazin, siyanat ester gibi yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip reçine matrisleri kullanılmaktadır.

Bu tez çalışmasında, yüksek ablasyon performansı gösteren ablatif özellikli kompozit malzemelerin geliştirilmesi ve malzemelerin karakterizasyonlarının yapılması hedeflenmiştir. Temelde yüksek silika (en az % 94 SiO₂) içeriğine sahip farklı formlarda takviye malzemeleri ve yüksek ısıl dayanımlı reçine matrisleri seçilmiş olup, el yatırması ve vakum destekli reçine transfer kalıplama gibi kompozit malzeme üretim tekniklerinden yararlanarak ürünler geliştirilmiştir.

1.3 Hipotez

Ablatif malzemeler piroliz reaksiyonu ile yüzeylerinde oluşturdukları kül tabakası sayesinde yalıtım performansı sergilerler. Bu sistemlere ‘Termal Koruma Sistemleri’ denir ve yüksek ısıl dayanım gerektiren sistemlerde yalıtım malzemesi olarak kullanılırlar. Fenol-formaldehit reçineleri veya fenolik reçineler, kondenzasyon reaksiyonu verirken, benzoksazin reçineler halka açılma reaksiyonu verir. Bu reaksiyon tipleri kompozit malzeme üretim proseslerini etkileyerek, örneğin fenolik reçinelerde üründe delaminasyon gibi hatalar ile karşılaşma riskini arttırabilir. Bu çalışmada el yatırması ve vakum destekli reçine transfer kalıplama yöntemleri uygulanmıştır. Geliştirilen ablatif özellikli kompozit malzemelerin yanı sıra, bu yöntemlerde daha iyi malzeme alınmasına yönelik proses iyileştirmelerinin de üzerinde durulmuştur.

Farklı katı içeriklerine sahip, fenol-formaldehit ve benzoksazin reçineleri kompozit malzemelerinin matris bileşeni olarak seçilmiş olup, seçilen takviye

malzemeleri; üç boyutlu yüksek silika perform malzemesi, iki boyutlu yüksek silika kumaş malzemesi ve seramik yün battaniye malzemeleridir. Seçilen takviye ve matris kombinasyonları, verilen kompozit malzeme üretim metodları ile başarılı bir şekilde üretilmiş ve karakterizasyon testleri tamamlanmıştır.



2.1 Genel Bilgi

Kompozit malzemeler, önemli ölçüde farklı fiziksel veya kimyasal özelliklere sahip iki veya daha fazla bileşen malzemeden yapılan malzemelerdir [6]. Malzemeler, tek tek bileşenlerden daha üstün özelliklere sahip bir malzeme üretmek için birleştirilir [7]. Kompozitler hafif, güçlü, dayanıklı ve ısıya, korozyona ve aşınmaya dayanıklı olacak şekilde tasarlanabilir [8]. Havacılık, otomotiv, inşaat ve spor dahil olmak üzere çeşitli sektörlerde yaygın olarak kullanılmaktadırlar [9].

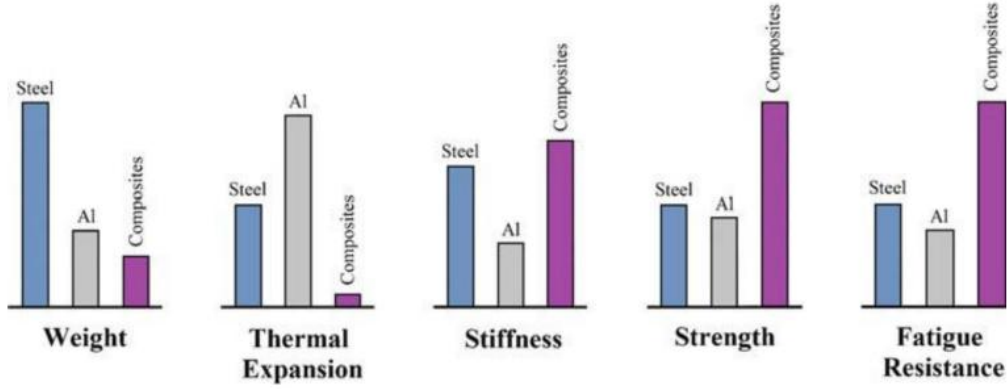
İki ana kompozit türü, matris kompozitler ve takviyeli kompozitlerdir [10]. Matris kompozitler, lifler, parçacıklar veya laminatlar gibi ikinci bir malzeme ile güçlendirilmiş polimer, seramik veya metal gibi bir matris malzemeden oluşur [6]. Takviyeli kompozitler, bir matris malzemesine gömülmüş lifler veya parçacıklar gibi takviye malzemesinden oluşur [7].

Kompozit malzemelerin özellikleri, bileşen malzemelerin bileşimi ve düzenlenmesi ile belirlenir [8]. Kompozitlerin performansı, kullanılan takviye ve matris malzemelerinin türü ve miktarı değiştirilerek özel gereksinimleri karşılayacak şekilde uyarlanabilir [10]. Tasarımcılar, doğru malzeme kombinasyonunu seçerek, geleneksel malzemelerle elde edilemeyen benzersiz özelliklere sahip kompozitler yaratabilirler [11].

2.2 Polimer Kompozit Malzemeler ve Sınıflandırılması

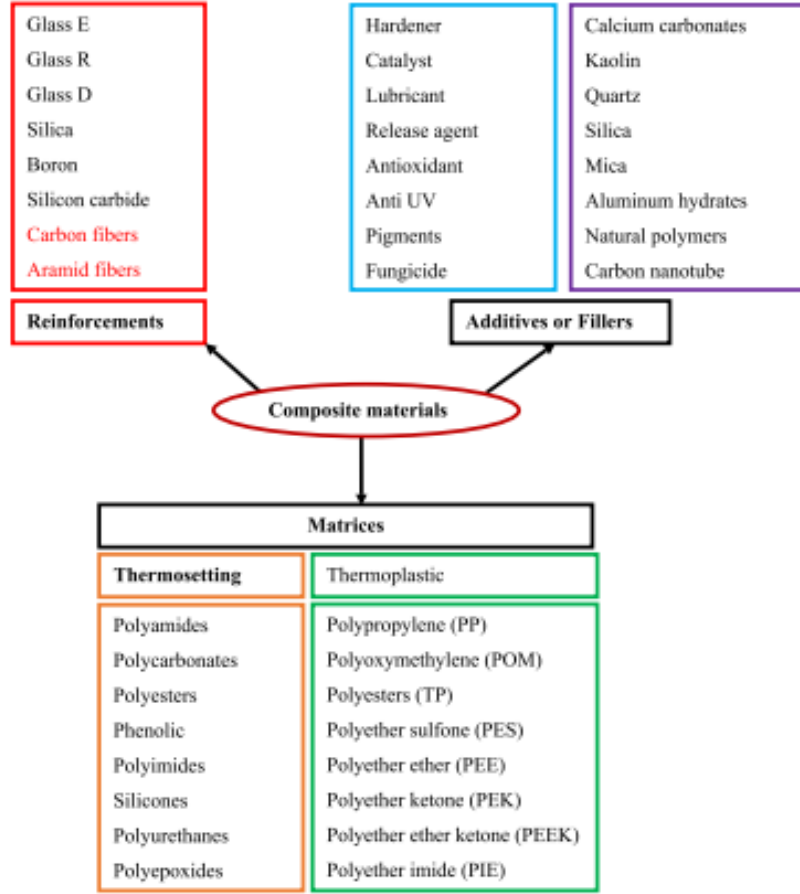
Kompozit malzemelerin formülasyonunun ana bileşenleri sırasıyla matrisler, lifler ve katkı maddeleri veya dolgu maddeleridir [12]. Matris, takviye liflerini bir araya getirerek, gerilimleri dağıtır, yapının kimyasal direncini sağlar ve nihai ürüne istenen şekli verir [13,14]. Matrisin amacı, lifleri bir arada tutmak, takviye lifler arasında yük transferi yapmak ve lifleri mekanik ve/veya çevresel hasarlardan korumaktır [15].

İki ana matris tipi bulunmaktadır: termoplastikler ve termosetler. Kompozit malzemelerin gereksinimleri ve uygulamaları, matris seçim kriterlerini belirleyen faktörlerdir. Örneğin, yüksek sıcaklık direnci ile kimyasal direnç gerektiren bir durumda, termoset matrisler daha uygun olacaktır. Öte yandan, kompozitin yüksek hasar toleransı ve geri dönüştürülebilirlik gerektirdiği durumlarda termoplastikler tercih edilir [16].



Şekil 2.1 Monolitik malzemeler ve kompozit malzemeler [17].

Fiber takviyeli polimer matrisli kompozitlerin (PMC), yüksek mukavemet/ağırlık oranı [18], yüksek sertlik/ağırlık oranı, iyi yorulma dayanımı, iyi boyutsal kararlılık ve korozyona iyi direnç gibi geleneksel metalik malzemelere göre üstün mekanik özelliklere sahip olmaları (Şekil 2.1) nedeniyle [19,20], havacılık, uçak, otomotiv, gemi yapımı, kimyasal işleme ekipmanları ve spor malzemeleri endüstrilerinde 1980'lerden bu yana giderek daha fazla kullanılmaktadır [21,22]. Kompozit malzemelerin temel bileşenleri Şekil 2.2'de verilmiştir.



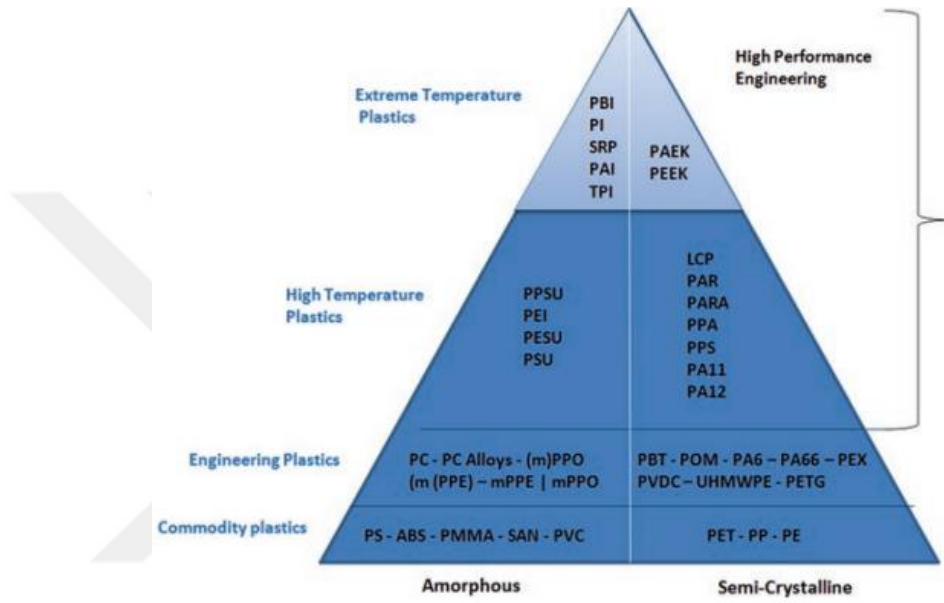
Şekil 2.2 Kompozit malzemelerin bileşenleri [12].

2.2.1 Termoplastik Kompozit Malzemeler

Termoplastik kompozit malzemeler, lifler veya diğer takviye malzemeleri ile güçlendirilmiş bir termoplastik polimer matristen yapılan bir kompozit malzeme sınıfını ifade eder [24].

Termoplastik polimerlerde polimerizasyon dallanmayı içermeyen uzun zincirler oluşturur; elde edilen polimerik malzeme, moleküler bağlarla birbirine bağlı olmayan bu zincirler arasındaki etkileşimle karakterizedir. Zincirler arasındaki tek etkileşimler düşük elektrostatik çekim (van der Waals kuvvetleri) ve geçici bağlar (karışıklıklar) tarafından sağlanır. Sıcaklık azaldığında, moleküler hareketlerin azalmasına neden olarak van der waals kuvvetleri makromolekülleri bir arada tutmak için yeterlidir ve malzeme, bir katı malzeme gibi hacmini ve şeklini korur. Moleküler düzeyde, makromoleküller düzenli bir ağda organize edilemez ve görünümü sıvı halin tipiktir. Bu durum, düzensiz bir moleküler yapıya sahip

sıvıların tipik özelliklerine sahip, katıların karakteristik davranışına (örneğin, kendi hacmi ve şekli) sahip olan "cam benzeri" bir durum olarak adlandırılır; camların bazı özellikleri (örneğin, şeffaflık), böyle bir yapıya bağlıdır. Sıcaklık arttığında, belirli bir değerin üzerinde moleküler kinetik enerji, elektrostatik çekimi aşmak için yeterli hale gelir ve makromoleküller arasındaki hareketler mümkün hale gelir; bu durumda polimer, yüksek viskoziteli bir sıvı gibi davranır [25]. Termoplastik polimerlerin sınıflandırıldığı piramit Şekil 2.3'te verilmiştir.



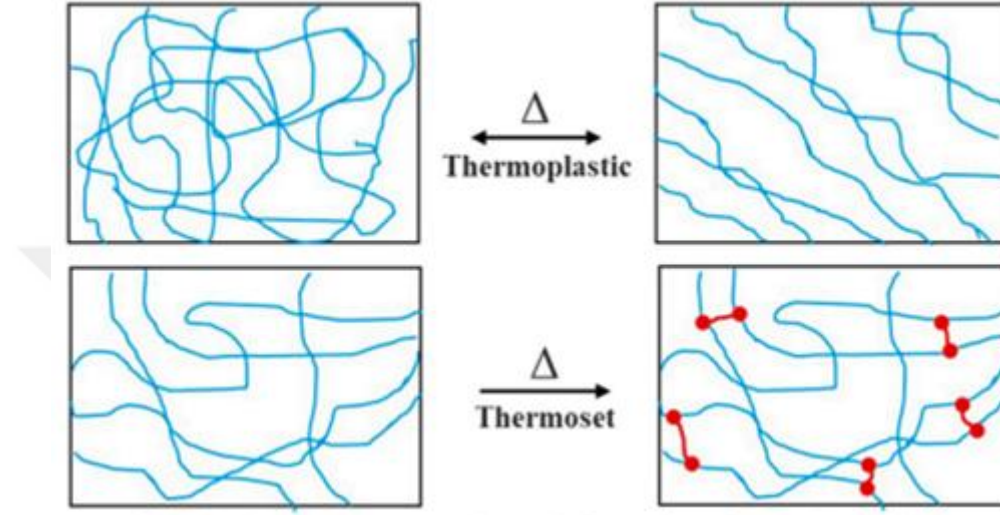
Şekil 2.3 Termoplastik polimerler piramidi [25].

Termoplastik matrislerin termoset matrislere göre kompozitlerde kullanımı için potansiyel avantajları iyi bilinmektedir: bunlar, iyileştirilmiş dayanıklılık ve mukavemet yanı sıra kimyasal bir reaksiyon gerektirmeyen hızlı bir işleme döngüsü olasılığı içermektedir. Matris olarak kullanılabilecek birçok dayanıklı mühendislik termoplastik malzeme seçeneği bulunmaktadır: mevcut malzemeler cam/poliamid ve cam/polipropilen gibi bileşiklerden, yüksek sıcaklık termoplastik matrisli karbon elyaf içeren havacılık kalitesindeki malzemelere kadar geniş bir yelpazede sunulmaktadır [26].

2.2.2 Termoset Kompozit Malzemeler

Termoset matrisli kompozitler, kürlenme sırasında çapraz bağlanan reçinelerden yapılan kompozitlerdir. Çapraz bağlama, kürlenme ajanlarının eklenmesi veya ısı

işlemlerle indüklenir. Çapraz bağlanmanın sonucunda, termoset plastikler genellikle çapraz bağlantı içermeyen termoplastiklere göre daha iyi mukavemet ve sertliğe sahiptir, bu da onları cam elyafı ve karbon elyafı kompozitler gibi geleneksel elyaf takviyeli plastik kompozitlerde matris reçinesi olarak cazip hale getirmiştir [27]. Termoplastik ve termoset kompozitlerin farkını gösteren şematik gösterim Şekil 2.4’de verilmiştir.



Şekil 2.4 Termoplastik ve termoset kompozitler arasındaki farkın şematik görseli [29].

Fiber takviyeli plastik kompozitlerde yaygın olarak kullanılan sentetik reçineler, doymamış polyester (UPE), vinil ester, fenolik ve epoksilerdir. Bu reçinelerin tipik özellikleri Tablo 2.1’de verilmiştir [28].

Tablo 2.1 Yaygın olarak kullanılan termoset matrisli malzemeler [28].

Property	Polyesters	Vinyl esters	Epoxies	Phenolics
Tensile strength (MPa)	34–105	73–81	55–130	50–60
Tensile modulus (GPa)	2.1–3.5	3–3.5	2.7–4.1	4–7
Flexural strength (MPa)	70–110	130–140	110–150	80–135
Flexural modulus (GPa)	2–4	3	3–4	2–4
Glass transition temperature (°C)	130–160		170–300	175
Specific gravity	1.1–1.4	1.1–1.3	1.2–1.3	1.2–1.3
Moisture uptake (wt.%)	0.5–2.5		2.5–6.0	
Cure shrinkage (%)	5–12	5–10	1–5	2–4

2.3 Polimer Kompozit Malzemelerin Uygulama Alanları

Polimer kompozit malzemeler, yüksek mukavemet, hafiflik ve korozyon direnci gibi benzersiz özelliklerinden dolayı çeşitli endüstrilerde geniş bir uygulama alanına sahiptir. Polimer kompozit malzemelerin başlıca uygulama alanlarından bazıları şunlardır:

1. Havacılık Endüstrisi

Havacılık endüstrisi, yüksek dayanıklı, ısıya dayanıklı ve hafif malzemelerin uçak yapılarında kullanılması için FRP (fiber takviyeli polimer) kompozit malzemeleri kullanmaktadır. Bu malzemeler olağanüstü tribolojik, elektriksel ve mekanik özelliklere sahiptir [30].

2. Otomotiv Endüstrisi

Otomotiv endüstrisinde, hibrit elektrikli araçlar ve elektrikli araçların bataryalarının üretiminde önemli miktarda kompozit malzeme kullanılmıştır. Bu durum, aracın kütlesinde önemli ölçüde azalmaya ve sürüş menzilin artmasına katkıda bulunmaktadır [31, 32, 33]. Benzer şekilde, spor otomobiller ve süper otomobiller, performanslarını artıran ve emisyonlarını kabul edilebilir bir düzeye önemli ölçüde azaltan polimer kompozitler kullanılarak üretilmiştir [34]. Otomotiv sektöründe yaygın olarak kullanılan kompozit malzeme, lif veya telcilerle güçlendirilmiş Polimer Matrisli Kompozittir (PMC). Otomotiv endüstrisinde PMC'nin ilk uygulaması olan Chevrolet Corvette, 1953 yılında fiber cam gövde kullanmıştır [35].

3. İnşaat Sektörü

Polimer kompozit malzemeler inşaat sektöründe boru, tank ve diğer yapısal bileşenlerin imalatında kullanılmaktadır. Yüksek performanslı kompozit liflerin kullanımı, çimento kompozitlerinin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesine olanak sağlar. Bu iyileştirme, fiber ve çimentolu matris arasındaki arayüz özelliklerinin büyük ölçüde belirlediği faktörlere dayanır [36].

4. Denizcilik Endüstrisi

Benzer şekilde, deniz mühendisliğinin temel zorluğu da mümkün olduğunca hafif bir yapı elde etmektir. Bu amaçla, ağır metalik yüzen yapılar dahil olmak üzere

deniz mühendisleri, daha hafif malzemeler olan genellikle polimer esaslı kompozitleri kullanarak bazı yapısal elemanları inşa etmektedirler. Bu elemanlar arasında bölme duvarı, güverte, direk, pervane vb. yer almaktadır [37]. Üretim yöntemleri açısından, 1960'ların ortasında el ile yerleştirme yöntemi mat ve dokuma cam elyafa uygulanmıştır. 1970'lerde, sandviç konstrüksiyon ilgili sektörde önemli bir yer edinmeye başlamıştır. Pazar gelişmeleri ile birlikte, 1970'lerin sonuna doğru vinil ester ve epoksi gibi alternatif reçineler kullanılmaya başlanmıştır. Hızlı üretim için artan talep, gelişmiş imalat tekniklerinin geliştirilmesine yol açmış ve 1980'lerin başından itibaren aramid, Kevlar ve karbon fiber gibi alternatif takviye malzemeleri endüstride yer bulmuştur. 1990'lar vakum destekli yöntemlerin ve enfüzyonun üretimde kullanılmaya başlandığı dönem olmuştur [38]. 1940'ların başından itibaren, FRP'ler (Fiber Takviyeli Plastikler) daha iyi özelliklere sahip olmaları nedeniyle alternatiflerine kıyasla tekne inşa endüstrisi tarafından giderek daha fazla kullanılmaktadır [39].

5. Spor Endüstrisi

Polimer kompozit tabanlı spor ekipmanları, bisiklet, yüzme ve diğer sporlar için sporcuların performansını büyük ölçüde artırmada yardımcı olmaktadır. Bisikletçiler ve yüzücüler için yüksek polimer kompozit malzemelerin sonuçları yaklaşık olarak % 3 oranında iyileşirken, masa tenisi oyuncularının puanları yaklaşık olarak % 6 oranında artmaktadır. Yenilik, sporcuların rekabet seviyesinin derinlemesine ve kapsamlı analizinde ve birçok spor dalında donanım kullanımı ile ilgilidir; böylece polimer kompozit malzemelerin etkisini etkin bir şekilde belirlemekte ve ardından sporun gelişimine getirilen teknolojinin engellerini etkili bir şekilde çözmektedir [40].

2.3.1 Karbon Takviyeli Polimer Kompozitler

Karbon fiber takviyeli kompozitler havacılık endüstrisinde yaygın olarak kullanılırlar [41]. Avantajları şunlardır;

1. Ağırlığı büyük ölçüde azaltması,
2. Karmaşık bileşen parçalarının otomatik yerleştirme makineleri ve döner kalıplama işlemleriyle kolayca monte edilebilmesi,

3. Karbon fiberin mekanik özelliklerinin, farklı yönlere takviye edilen kıvrımlı kalınlıklara sahip bir tasarımla yeniden yapılandırılabilmesi,
4. Polimer kompozitlerin termal stabilitesinin daha yüksek sıcaklıklarda bile genleşme/çekilme göstermemesi, örneğin 35,000 ft. yükseklikteki pistte 90 °F ile 267 °F arasında kısa bir süre içinde genleşme/çekilme yapabilmesi,
5. Yüksek darbe direncine sahip olması ve Kevlar (aramid) zırh, kalkan uçaklarının inşasında kullanılmasıyla motor pylonları, motor kontrol panelleri ve yakıt hattı gibi kazaları azaltması,
6. Yüksek hasar tolere edebilme özelliğiyle kaza sonrası hayatta kalma şansını artırması,
7. Bazı metaller deniz ortamında bulunduğu korozyona uğrarlar, karbon fiberlerin, bunun gibi korozyon sorunlarını ortadan kaldırması,
8. Birleşik yorgunluk sorunlarını ortadan kaldırması [42].

Geleneksel malzemelerle (örneğin metaller) karşılaştırıldığında, karbon fiberler daha yüksek yorgunluk direncine, daha iyi uzun vadeli stabiliteye, daha düşük termal genleşmeye ve mükemmel korozyon direncine sahiptir. Bu avantajlar, karbon fiber takviyeli polimer kompozitler (CFRP)'nin çeşitli ve ekstrem çevresel koşullarda geniş bir uygulama yelpazesinde potansiyel bir aday olmasını sağlar [43].

2.3.2 Silika Takviyeli Polimer Kompozitler

Yüksek derecede uzamış formdaki sentetik silika, çeşitli yöntemlerle elde edilebilir. Bir yaklaşım, silika solü ince filmlerinin kurutulmasıyla, lifimsi öncüllerin veya tek yönlü çatlama veya çatlaklanmanın, uzamış silika yapılarının oluşumuna yol açabilmesidir [44]. Yüksek saflıkta silika lifleri genellikle soda camının hassas ölçülere sahip spinneretlerden eritme çekimiyle üretilir ve ardından soda, asit ile çözülerek uzaklaştırılır. Başka bir yöntem, eritilmiş silika çubuklarının grafit yuvalardan çok aşamalı çekilmesini içerir. Lifli silika ayrıca silikon monoksitin oksidasyonu ile oluşabilir. Silika ve silikon metalin buhar fazı reaksiyonu, ardından kondensasyon, yüksek en-boy oranına sahip amorf silika ile boş tüpler ve spiral liflerin oluşmasına yol açabilir, tipik olarak çapı 0,04 mm'den küçük ve birkaç mikrometre uzunluğundadır [45]. Silika W, nemin izlerine maruz kalarak, kararsız kristal silika lifini amorf silika liflerine

dönüştürebilir [46]. Ayrıca, azotla seyreltilmiş SiF_4 ve su buharının 1100 °C'de elektrikle ısıtılan bir platin yüzeye maruz kalması, amorf anhidroz silika lifi oluşturabilir [47]. Fiber kullanım performansına göre cam fiberlerin sınıflandırması:

1. Normal alkali cam fiberler (A-GF);
2. Elektrik amaçlı cam fiberler, E cam fiberleri olarak adlandırılır, alkali metal oksit içeriği % 1'den az olup yaygın olarak kullanılır;
3. Yüksek mukavemetli cam fiberler, S veya R cam fiberleri olarak adlandırılır, alkali metal oksit içeriği % 0,3'ten az olup, E-GF'ye göre % 33 daha yüksek mukavemete, % 20 daha yüksek elastikiyet modülüne sahiptir, yüksek sıcaklıkta iyi dayanım gösterir ve yalnızca yüksek mukavemet gerektiren durumlarda kullanılır;
4. Yüksek modül cam fiberler (M-GF), alkali metal oksit içeriği neredeyse sıfıra yakındır, elastikiyet modülü E-GF'ye göre % 60 daha yüksektir ve mukavemet açısından E-GF ile aynıdır;
5. Kimyasal dirençli cam fiberler, C cam fiberleri olarak adlandırılır, özellikle asit direnci iyi olup, korozyona dayanıklı parçalar ve depolama pil kapları gibi parçalar için uygundur;
6. Alkali dayanıklı cam fiberler, AR cam fiberleri olarak adlandırılır;
7. İyi düzeydeki elektrik yalıtımları için düşük dielektrik cam fiberleri, (D cam fiberleri) kullanılır ve bu malzemeler radom güçlendirme sistemlerine uygundur;
8. Yüksek silika oksit (cam) fiberleri, aşınmaya dayanıklı malzemeler için kullanılır;
9. Kuvars (cam) fiberleri [48].

2.3.2.1 E-Cam Takviyeli Polimer Kompozitler

E-cam elyafı ("E", elektrik anlamına gelir) %1'den az alkali oksit içeren alumina borosilikat camdan yapılmıştır. Düşük düzeyde safsızlık olarak bazı diğer elementler de bulunabilir. Tipik bir E-cam elyafının nominal kimyasal bileşimi SiO_2 %54, Al_2O_3 %14, $\text{CaO} + \text{MgO}$ %22, B_2O_3 %10 ve $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ % 2'den azdır [49].

Cam elyafın ikinci en büyük pazarı (kütle açısından) kompozit malzemelerdedir, burada cam fiber bir polimerin takviyesi olarak kullanılır. Cam fiber takviyesinin çekme dayanımı ve elastik modülü, matris polimerin özelliklerinden çok daha yüksektir. Bununla birlikte, cam elyafı sadece stresin polimer matrise aktarılabilirdiği durumlarda takviye görevi görebilir. Aksi takdirde, cam filamentler sadece bir doldurucu olarak hareket eder ve kompozitin genel maliyetini düşürür. Bu amaçla, fiberler spinneret veya fildişi çıkışından hemen sonra organik moleküllerden oluşan seyreltilmiş (genellikle sulu) bir karışım veya emülsiyon ile kaplanır. Bu kaplama sistemi, polimerin cam filamentlere bağlanmasını sağlayan bir yapıştırıcı gibi etki eder [50].

Biyomedikal alanında; diş hekimliğinde, dental malzemelerin biyomekanik özelliklerine büyük önem verilir ve bu nedenle E-cam elyaf takviyeli kompozit sistemlerin geliştirilmesi önemlidir. Elyaf takviyeli kompozitler (FRC'ler) genellikle biyoyumludur ve toksisite konusunda endişe yaratmazlar [51].

2.3.2.2 Yüksek Silika Takviyeli Polimer Kompozitler

Silika liflerin temel bileşeni silikon dioksittir. Doğal kaynaklardan veya sentetik çeşitlerinden elde edilen silika lifleri genellikle ağırlıkça %95'ten fazla silika içeriğine sahiptir. Titanyum, alüminyum, demir, kalsiyum, magnezyum, bakır, potasyum ve sülfür gibi çeşitli diğer oksitler daha düşük konsantrasyonlarda (ağırlıkça % 1 altında) bulunabilir. Bu yüksek saflıkta silika liflerinin sentetik olarak üretimi oldukça maliyetlidir, ancak doğal formu düşük işleme maliyetleriyle ucuz mineral kaynaklarından elde edilebilir. Bu doğal silika lifleri genellikle içi boş silindirik bir yapıya ve keskin bir uca sahip saf amorf silika (SiO_2) bileşiminden oluşur. Silika, silikon ve oksijenden oluşur ve eksik bir üç boyutlu yapıda tetrahedral olarak bağlıdır ve çoğunlukla silikonla bağlanmış hidroksil gruplarından oluşan güçlü polar yüzey gruplarına sahiptir, bu gruplara silanol (-Si-O-H) denir [52].

Yüksek silikon oksit genellikle yüksek saflıkta silika camına atıfta bulunmaktadır, ancak silika fiberin takviye malzemesi olarak kullanıldığında SiO_2 saflığı % 95'tir. Diğer bileşenlerin çıkarılması için yüksek asit işlemiyle yapılan cam elyafından oluşur ve % 65 silika içeriğine sahiptir. Yüksek silika, cam faz ayrışması

mekanizması üzerine yapılan çalışmalarda geliştirilen yüksek sıcaklık direncine sahip bir cam elyaf ürünüdür. İşlenmiş cam, zengin SiO_2 'ye sahip ayrık bir faz ve diğer bileşenlerin zenginleştiği başka bir faz şeklinde görülür, bunlardan bazıları izole bir şekilde küresel bir şekle veya solucanlar gibi birbirine bağlanmış bir şekle dönüşür. Faz ayrılma parçacıklarının boyutu 5 nm ile 20 nm arasındadır. Asitle işlenen faz ayrılma camının büyük bir çoğunluğu camın iskelet dışı bileşenleri çözünür ve SiO_2 'nin gözenekli bir iskeletini oluşturur. Ardından kurutulur ve SiO_2 içeriği yüksek cam veya elyaf haline getirilir, SiO_2 içeriği % 94 ila % 99 arasındadır [48].

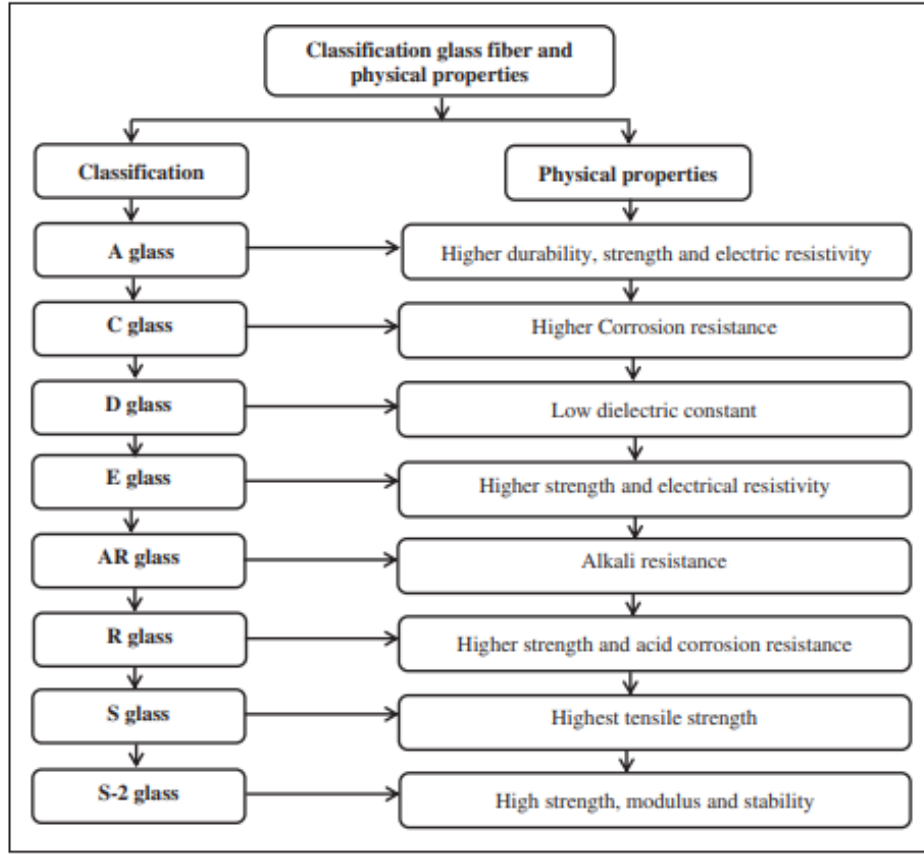
Yüksek silika camının üretim süreci aşağıda gösterilmiştir;

Cam eritme → Cam filament çekme → Çeşitli özelliklere sahip kumaş ve iplik ürünleri için dokuma → HCl veya H_2SO_4 ile fiberin çekilmesi → Yüksek silika içeriğine sahip gözenekli cam fiberi [48].

Yüksek silika lifin ısı direncini artırmak için genellikle Cr bileşikleri kullanılarak yüzey işlemesi yapılabilir. N_2 içinde, gözenekli lif içine nüfuz ederek ısı direncini artırmak için daha güçlü bir yapı oluşturmak için Si-N bağı oluşturulabilir. Bu işlem sonrasında yüksek silika ürünlerinin uzun süreli kullanım sıcaklığı 1000 °C'den 1200 °C'ye yükseltilebilir [48].

2.3.2.3 S-Cam Takviyeli Polimer Kompozitler

Cam elyafları temel olarak silika bazlı camdan ve çeşitli metal oksitlerden yapılır. Metal oksitler, mükemmel termal, elektriksel ve kimyasal direnç ve yüksek mekanik dayanım sağlamak üzere eriyen silikaya karıştırılır. S-cam elyafları, diğer cam elyaf türlerine göre daha yüksek mekanik dayanım sunar ve % 64–66 SiO_2 , % 24–25 Al_2O_3 ve % 9,5–10 MgO içerir [53]. Cam elyaflar Şekil 2.5'de fiziksel özelliklerine göre sınıflandırılmış ve Tablo 2.2'de kütle oranlarına göre kimyasal kompozisyonları verilmiştir.



Şekil 2.5 Çeşitli cam elyafların fiziksel özelliklerine göre sınıflandırılmaları [53].

Tablo 2.2 Cam elyafların kütle oranlarına (% ağırlıkça) göre kimyasal kompozisyonları [53].

Type	(SiO ₂)	(Al ₂ O ₃)	TiO ₂	B ₂ O ₃	(CaO)	(MgO)	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Ref.
E-glass	55.0	14.0	0.2	7.0	22.0	1.0	0.5	0.3	–	17
C-glass	64.6	4.1	–	5.0	13.4	3.3	9.6	0.5	–	
S-glass	65.0	25.0	–	–	–	10.0	–	–	–	
A-glass	67.5	3.5	–	1.5	6.5	4.5	13.5	3.0	–	
D-glass	74.0	–	–	22.5	–	–	1.5	2.0	–	
R-glass	60.0	24.0	–	–	9.0	6.0	0.5	0.1	–	
EGR-glass	61.0	13.0	–	–	22.0	3.0	–	0.5	–	
Basalt	52.0	17.2	1.0	–	8.6	5.2	5.0	1.0	5.0	

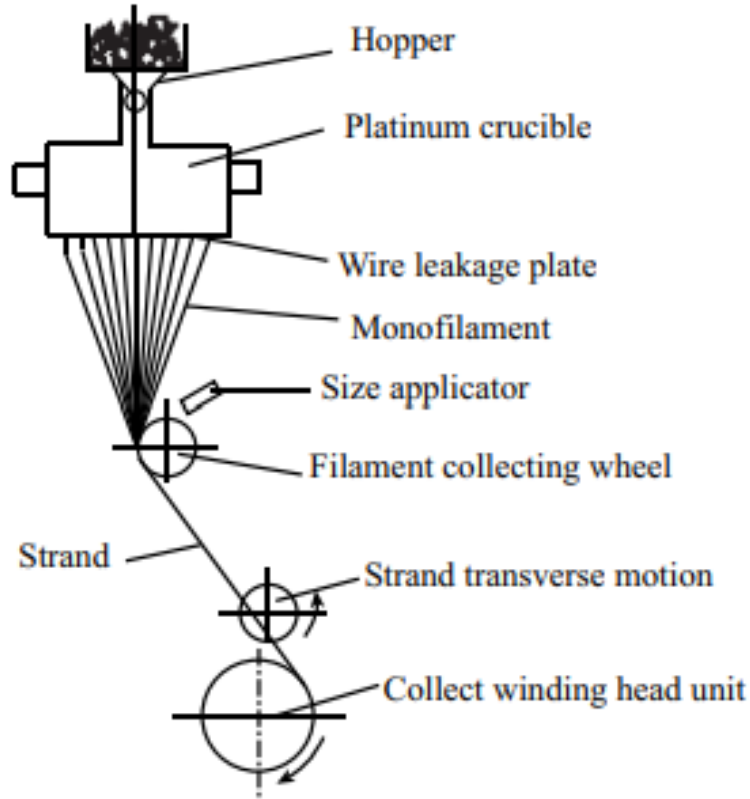
2.3.2.4 Cam Elyafı Üretim Yöntemleri

En yaygın cam elyafı üretim yöntemleri; kazan çekme ve doğrudan eritmedir. Bu yöntemlerin dışında sol-gel yöntemi de literatürde geçmektedir.

1. Kazan Çekme Metodu

Fiber kalitesi gereksinimlerine uygun olarak, kum, kalker ve borik asidi belirli bir oranda kuru karıştırıp, erime fırınına yükleriz ve yaklaşık 1260 °C'de eriyen cam, çekme için cam topuna entegre edilmiş bir mekanizma aracılığıyla akar [48].

Hazırlanan cam topu sıcak suyla yıkanır, ardından platinyum kazana (veya kil testisine) yerleştirilir ve ısıtılarak eritilir. Cam sıvısının sıcaklığı yaklaşık 1300 °C'dir ve ağırlığına bağlı olarak kazanın altındaki sızıntı plakasından veya delikli düzenden akar. Sızıntı plakasındaki delik sayısı 102, 204 veya 408'dir (şu anda yurtdışında 3000-4000 delikli düzenerler kullanılmaktadır) ve delik çapı 1,5-2 mm'dir. Erimiş camın sıcaklığı yaklaşık 1190 °C 'dir. Hızlı soğutma sürecinde, yüksek hızda (1000-3000 m/dk) dönerek cam elyafı çok küçük bir çap (3-20 µm) şeklinde çekilir. Kazandan çekilen her elyaf tek filament olarak adlandırılır. Filamentler kazandan çıkar. Bir boyama maddesi tankından geçtikten sonra, demet halinde toplanır. Demet, makaraya sarılır ve kalite kontrolünden geçerse hazır hale gelir (Şekil 2.6) [48].



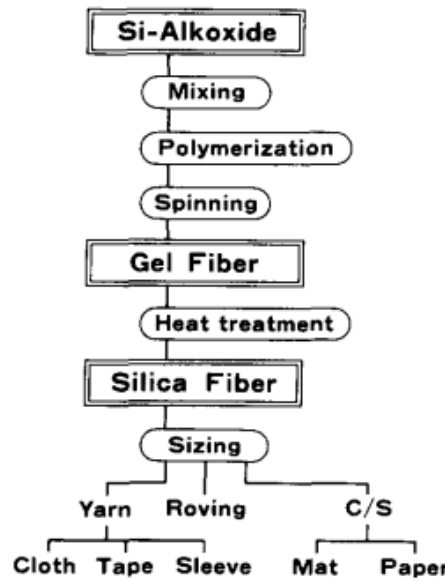
Şekil 2.6 Çekme yöntemi aparatı [48].

2. Doğrudan Eritme Yöntemi

Cam karışımını tank fırına yerleştirerek eritme işlemi gerçekleştirilir ve ardından çeşitli kalınlıklara sahip sürekli cam elyafı elde edilir. Kazan çekme yöntemine göre şu avantajlara sahiptir: mermer yapma işlemi atlanır, süreci basitleştirir ve verimliliği artırır; tank fırının büyük kapasitesi ve yüksek üretim kapasitesi vardır; tank fırını sıcaklık, hidrolik, basınç, akış ve sızdırmazlık plakasının sıcaklığı gibi parametreler merkezi bir şekilde otomatik olarak kontrol edilir, böylece ürünlerin kalitesi stabil olur; daha fazla deliğe sahip sızdırmazlık plakası kullanılarak hacimli cam elyafı üretmek için uygundur; atık ürünlerin geri dönüşümü kolaydır [48].

3. Sol-Jel Metodu ile Sürekli Silika Fiber Üretimi Prosesi

Sol-gel yöntemi ile silika fiber üretim prosesinin şematik görseli Şekil 2.7'deki gibidir.



Şekil 2.7 Sol-Gel metodu ile silika-fiber üretiminin şematik gösterimi [55].

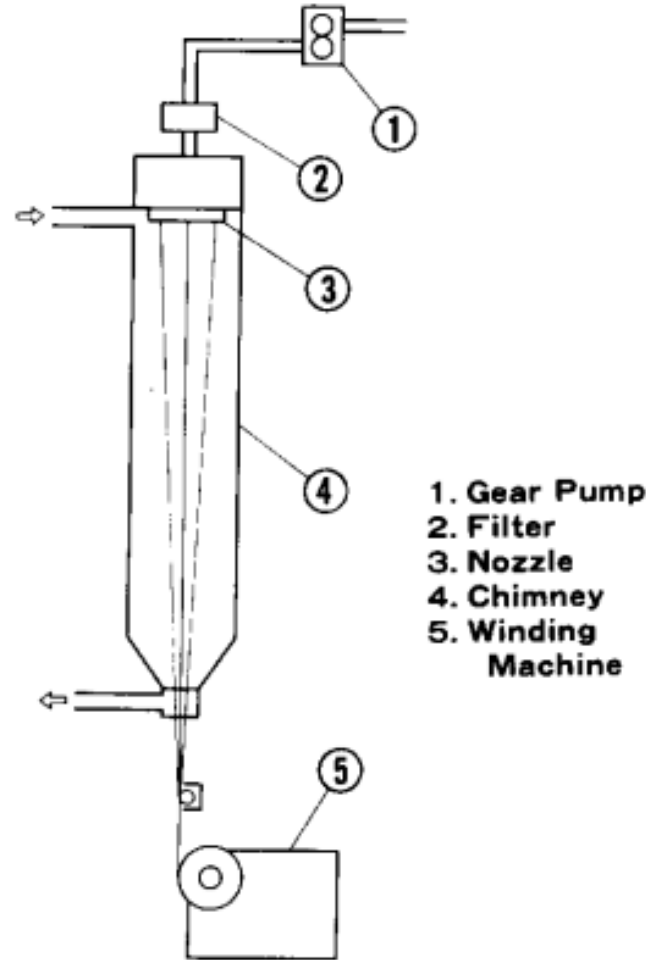
Matsuzaki ve arkadaşlarının çalışmasına göre, silika fiber üretimi sol-gel yöntemi kullanılarak aşağıdaki adımlar ile oluşturulmuştur.

1. Spinning (Döndürme) Çözeltisi:

İplik çözeltisi, yukarıda açıklanan yöntemle benzer bir şekilde silikon alkoksitten hazırlanmıştır. Jel fiberin kopmadan sürekli olarak çekilebileceği iplik çözeltisinin 25 °C'deki viskozitesinin 50 P'den yüksek olması gerektiği belirlenmiştir. Ayrıca, viskozitenin zamanla değişimi, iplik çekiminin uzun süreli stabilizasyonu için en önemli faktörlerden biridir [55].

2. Kuru Spinning:

Döndürme aparatı aşağıdaki gibi şematize edilmiştir. Spinning çözeltisi gazdan arındırılır, süzülür ve dişli pompası gibi niceliksel bir pompayla nozüle yönlendirilir. Sürekli iplikler, çoklu delikli nozülden çıkarılır ve ardından bir tüpe sarılır (Şekil 2.8) [55].



Şekil 2.8 Spinning (döndürme) aparatı gösterimi (1. dişli pompası, 2. filtre, 3. nozül, 4. baca, 5. sarma makinesi) [55].

3. Isıl İşlem:

Jel elyaftan yüksek çekme dayanıklılığına sahip silika cam elyafı elde etmek için aşağıdaki adımlar uygulanır: organik bileşenlerin çıkarılması ve ardından sinterleme. Sinterleme sırasında jel elyaflara belirli bir gerilim uygulamak, yüksek çekme dayanıklılığına sahip silika cam elyafının elde edilmesi için gereklidir. Son olarak, çoklu filamentlere organik boyut uygulanır ve iplik, toplu elyaf, doğranmış iplikler, kumaş, bant, kılıf, mat ve kağıt gibi çeşitli fiber ürünler üretilir.

Bu sürecin en dikkat çekici özelliği, fiberin eritme işlemine kıyasla çok daha düşük bir sıcaklıkta üretilmesidir [55].

Cam Elyaf Materyallerinin Geliştirilmesi

Cam elyaf rovingler, kırılmış elyaf matları, çeşitli türde kumaşlar gibi ürünlere stranddan çözülmesinin ardından dönüştürülebilir. Kompozit malzemelerin hazırlanması için kullanılırlar. Cam elyaf ürünlerini üretmek için başlıca ekipmanlar, çekme makinesi ve dokuma makinesidir [48].

Cam Elyaf Haşıl Maddesi (Sizing Agent)

Haşıllama cam elyaf çekme işleminde bir emülsiyon bileşeni ile kaplanmasıdır. Emülsiyon bileşeni, tek elyaf yüzeyi, film oluşturucular, yağlayıcılar, antistatikler ve yüzey aktif maddelerden oluşmaktadır. Haşıllamanın rolü, sonraki işleme kolaylığı için monofilamentleri toplamak, vb. iplik bir rulo halinde sarıldığında liflerin birbirine yapışmasını önlemek ve dokunduğunda lifin mukavemetini azaltmak için lif yüzeyini aşınmaya karşı korumaktır [48].

2.3.3 Polimer Elyaf Takviyeli Polimer Kompozitler

Kevlar, sert bir moleküler yapıya sahip olan poli(parafenilen tereftalamid) (PPTA) adlı bir aramid elyaftır. Aramid benzeri elyaflar, ilk olarak 1960'larda lastik tekerleklerde çelik takviye alternatifi olarak geliştirildi. Ancak, geliştirildikten sonra aramid elyaflar, balistik uygulamalar için uygun bulundu ve asbestin yerine kullanıldı. Kevlar elyaflar genellikle hafiflik, yüksek dayanıklılık ve rijitlik, hasar direnci ve yorgunluğa karşı direnç gibi özelliklerin son derece önemli olduğu yüksek performanslı kompozit uygulamalarda kullanılır. Aramid elyaflar genellikle yüksek dayanıklılık ve düşük ağırlık ile yüksek darbe direnci gerektiren

uygulamalarda kullanılır. Aramid malzemelerin en yaygın uygulamalarından bazıları kurşun geçirmez yelekler, soğutma araçları, gemi gövdeleri ve son zamanlarda sivil yapıların yapısal güçlendirilmesi alanında kullanılmaktadır [56].

Aramid elyaf türleri: Genel olarak, aramid elyaflar iki kategoriye ayrılır:

1. Meta-aramid

2. Para-aramid

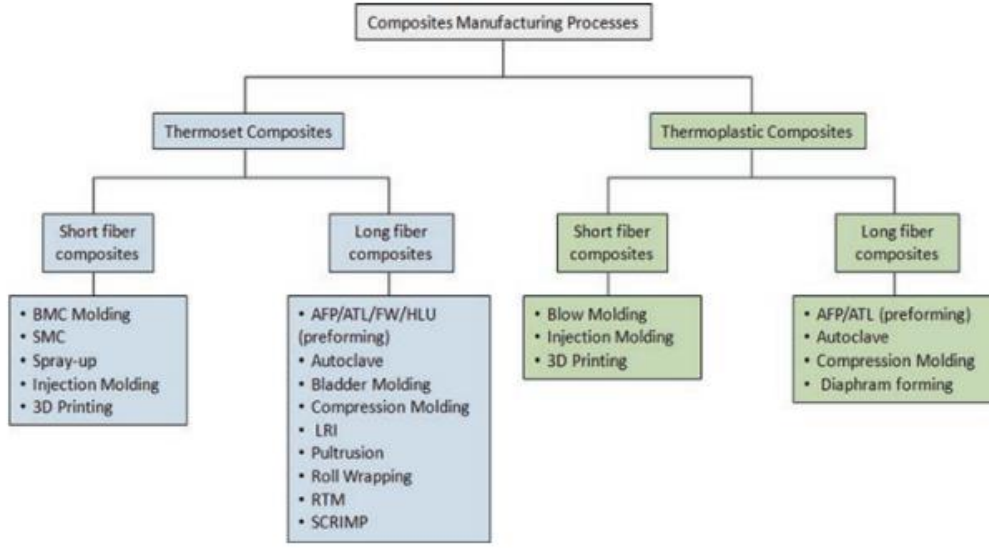
Meta ve para terimleri, aramid elyaf yapısındaki kimyasal bağların göreceli konumunu ifade eder. Para-aramid liflerinin kimyasal bağları, liflerin uzun yönünde daha hizalıdır. Bununla birlikte, meta-aramid lifleri nispeten daha az ve/veya hizalanmamıştır ve bu nedenle para-aramid bağlarının aksine daha yüksek gerilme mukavemeti geliştirmezler [56].

- Meta-aramidler: Meta-aramid elyaflarından yapılan elyaflar genellikle mükemmel termal, kimyasal ve radyasyon direnci gösterir. Genellikle itfaiyeciler ve yarış arabası sürücüleri için dış giyim gibi yangın geciktirici tekstillerin imalatında kullanılırlar. Nomex ve teijiconex, meta-aramidlerin iyi bilinen örnekleridir [56].
- Para-aramidler: Para-aramidlerden yapılan lifler daha yüksek mukavemet sunar. Bunlar daha yaygın olarak mühendislik yapıları, gerilim kaplama panelleri ve diğer yüksek çekme mukavemeti uygulamaları için elyaf takviyeli plastiklerde kullanılır. Kevlar ve Technora, ticari açıdan önemli para-aramid lifleridir [17,30, 35, 41].

2.4 Polimer Kompozit Malzemelerin Üretim Yöntemleri

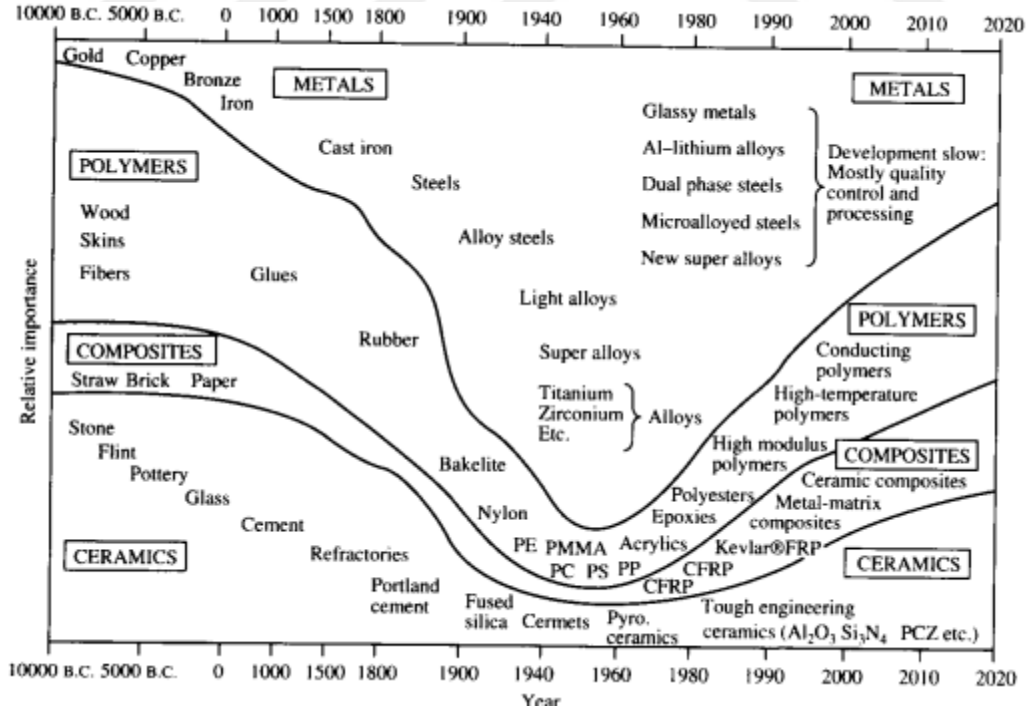
Bir üretim sürecini seçme kriterleri, kompozit parçanın üretim hızına, maliyetine, dayanıklılığına ve boyut ve şekil gereksinimlerine bağlıdır. Sıkıştırma kalıplama (SMC/BMC sıkıştırma kalıplama), el yatırması, püskürtme, vakumlu infüzyon, vakumlu torbalama, reçine transfer kalıplama (RTM), vakum destekli reçine transfer kalıplama (VARTM), otoklav kalıplama, filaman sarma, savurma döküm, otomatik elyaf yerleştirme (AFP), pultrüzyon, enjeksiyon kalıplama, RIM (RRIM,

SRIM), vakum şekillendirme ve damga şekillendirme, kompozit üretiminde kullanılan üretim tekniklerinin birkaçıdır (Şekil 2.9) [57].



Şekil 2.9 Termoset ve termoplastik kompozitlerin üretim prosesleri [25].

Şekil 2.10’da metal, polimer, kompozit ve seramik malzemelerin zamana bağlı şeması verilmiştir [29].



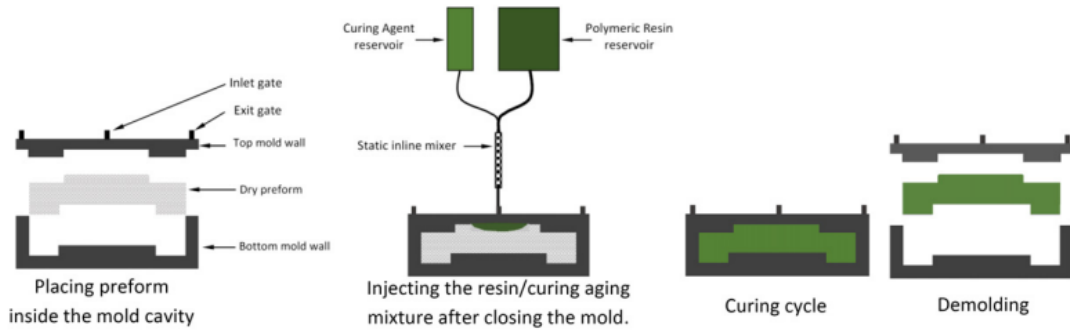
Şekil 2.10 Zamana bağlı endüstriyel malzemelerin kullanımı durumu ve tahmini [29].

1. El Yatırma Yöntemi

Prepreglerle yapılan üretimde, el yatırma yöntemi hala en çok kullanılan üretim tekniğidir. Ham malzeme genellikle rulo veya bant şeklinde bulunur ve belirli boyutlarda katmanlar kesilir ve birbirinin üzerine yerleştirilir. Bu işlem, atanan şekle ve sıralamaya göre yapılır. Katmanlar yerleştirildikten sonra, vakum torbası uygulanır ve otoklav döngüsüyle kürleme yapılır. Genellikle, kürleşme döngüsü, reçinenin laminasyon boyunca homojen dağılımı için doğru viskozite seviyesini sağlamak ve hapsolmuş hava veya diğer oluşmuş gazları ortadan kaldırmak için sıcaklık ve vakum arasında işbirliği gerektirir. Bu işlem, optimal özelliklere sahip malzemelerin üretimini mümkün kılar, ancak deneyimli personel gerektirmektedir [58].

2. Reçine Transfer Kalıplama (RTM)

İlk olarak, tipik olarak çok sayıda katmandan oluşan kuru bir lifli ön kalıp, istenen geometriye uyan bir kalıp boşluğuna yerleştirilir. Kalıbı kapattıktan sonra, bir polimerik reçine bir kürleme maddesi ile karıştırılır ve daha sonra tekli veya çoklu girişlerden kalıp boşluğuna enjekte edilir (Şekil 2.11). Enjeksiyon sırasında reçine, havayı kalıp boşluğundan çıkarır ve polimerizasyon başlamadan önce ön emdirme yapılır. Kürleşme döngüsünden sonra kalıp açılır ve kompozit parça kalıptan çıkarılır. RTM, standart otoklav işlemlerinden daha uygun maliyetli olmasına rağmen, bu yöntemi kullanan PMC parçalarının üretilmesi, genellikle RTM'nin daha geniş kullanımını sınırlayarak kusurlara neden olabilir. Çoğu üretim işlemi sırasında, imal edilen parçaların istenen özelliklerini değiştiren kusurlar, yanlışlıkla kompozit malzemelerde indüklenir [59].

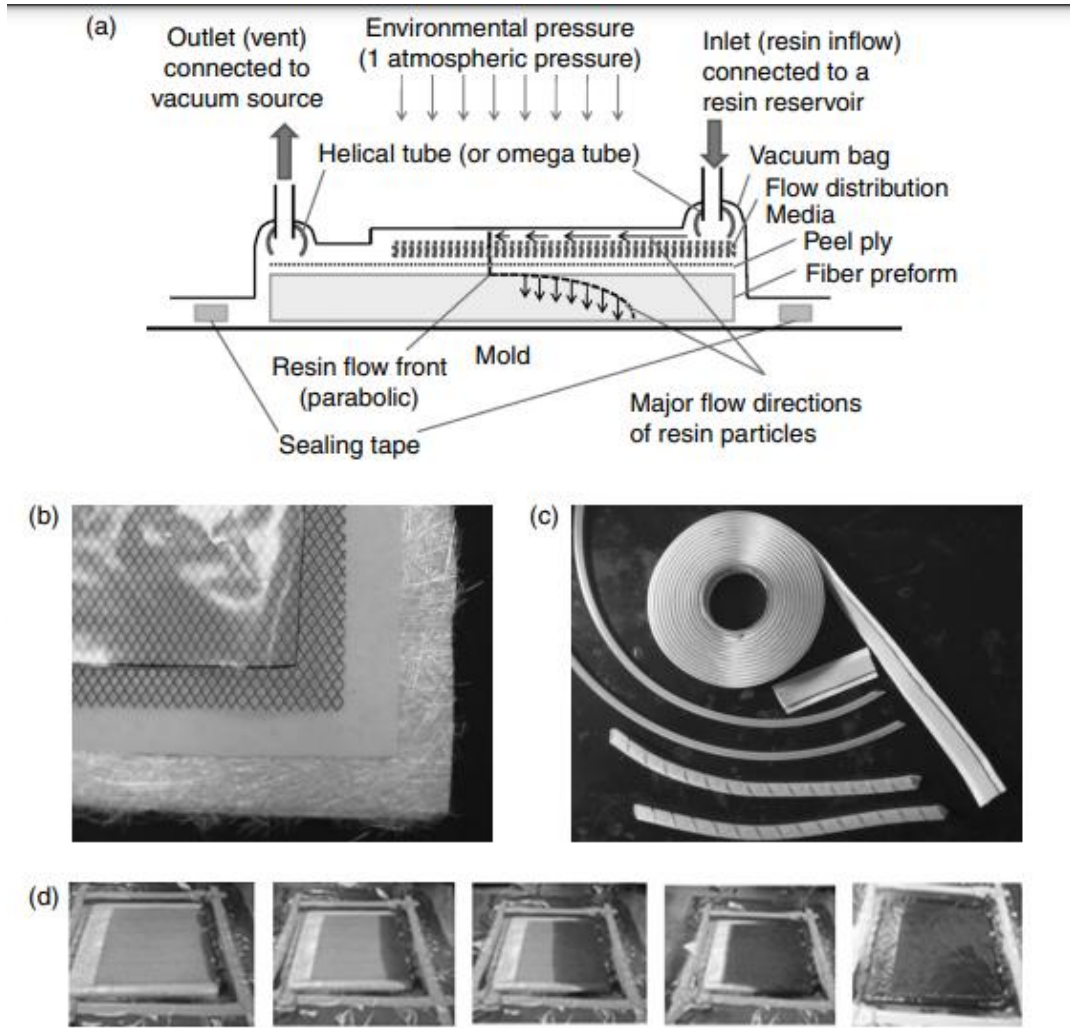


Şekil 2.11 Tipik reçine transfer kalıplama prosesi gösterimi [59].

Uygun maliyetli polimer matrisler kompozit üretim teknikleri, reçine transfer kalıplama (RTM) ve vakum destekli reçine transfer kalıplama (VARTM) büyük ilgi görmüştür. Bu çok yönlü üretim teknikleri, daha düşük basınçlarda gerçekleştirilir, daha kısa döngü sürelerine, az miktarda dumana maruz kalmaya ve genel olarak daha düşük maliyetlere sahiptir. Buna ek olarak, seri üretim potansiyeli ve sıkı boyutsal toleranslar ve yüksek yüzey kalitesi ile büyük, near-net-shape (son ürün şekline yakın) karmaşık geometriler üretme yeteneği sunarlar [59].

3. Vakum Destekli Reçine Transfer Kalıplama Yöntemi (VARTM)

Düşük uçucu organik bileşik (VOC) emisyonuna sahip kapalı kalıp işlemi olan VARTM işlemi, reçine transfer kalıplama işleminin yüksek kalite, tekrarlanabilirlik ve temiz kullanımının faydalarını ve açık kalıp elle yatırma işleminin esneklik ölçeklenebilirlik avantajlarıyla birleştirir. VARTM süreci, büyük kapalı kalıp FRP kompozit yapılarının kalitesini, satın alınabilirliğini ve parça karmaşıklığını artırmada birçok önemli rol oynar [60]. Vakum sayesinde matrisin takviye elemanına nüfuz etmesi kolaylaşır. Vakum ile yapıdaki fazla reçine de atılmış olur [61]. VARTM süreçleri denizcilik, enerji, altyapı inşası, havacılık ve uzay ve savunma endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Gelişmiş kalite ve daha düşük maliyetle daha karmaşık kompozit parçaların üretilmesi için son zamanlarda birçok VARTM varyasyonu da geliştirilmiştir [60].



Şekil 2.12 VARTM ekipmanları. (a) VARTM şematik gösterimi, (b) rastgele seçilmiş bir cam fiber mat, soyma kumaşı, akış dağıtım tabakası ve vakum torbası (tabandan üste doğru), (c) sızdırmazlık macunu rulosu, sızdırmazlık macunu, reçine tüpleri, helikal tüpler (yukarıdan aşağıya), (d) reçine infüzyonunun görüntüleri (soldan sağa sırayla) [60].

Hsiao ve arkadaşları [60] VARTM prosesinin kurulumunu aşağıdaki şekilde özetlemişlerdir (Şekil 2.12);

Tipik bir VARTM (Vakum Destekli Reçine Transfer Kalıplama) sürecinin ana işlemleri şunları içerir:

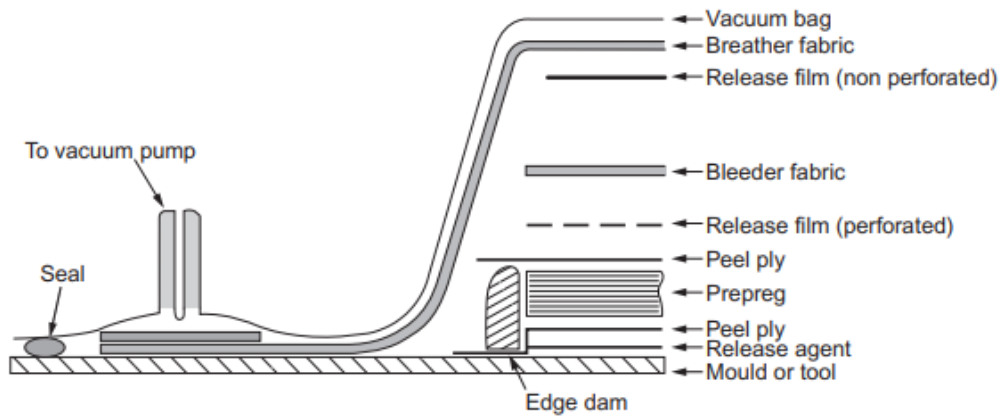
1. Kalıp temizlenir ve kalıp yüzeyine kalıp ayırıcı uygulanır.
2. Kuru elyaf preformu yerleştirilir, bunlar aynı zamanda kuru kumaş katmanları da olabilir.

3. Soyma kumaşı elyaf preformu üzerine kaplamak için uygulanır.
4. Gerekli olduğunda soyma kumaşı üzerine akış dağıtım tabakası yerleştirilir. Akış dağıtım tabakası, reçine infüzyon hızını artırmaya yardımcı olabilir ve genellikle büyük kompozit laminat parçaların imalatında kullanılır. Akış dağıtım orta tabakası daha sonra reçine enjeksiyon portuna bağlanacaktır ve akış dağıtım orta tabakası doğrudan hava tahliye portuyla temas etmemelidir.
5. Reçine enjeksiyon portu akış dağıtım orta tabakasının bir ucuna (veya akış dağıtım orta tabakası kullanılmıyorsa preforma) yerleştirilir. Bir helisel açık tüp (helisel yay şeklinde) veya bir omega şekilli tüp de reçine enjeksiyon hattı kaynağı olarak kullanılabilir. Bu tür tüpler, helisel veya omega tüp içinde hızlı reçine tedarikini teşvik etme ve aynı anda reçine akış dağıtım orta tabakasına (veya akış dağıtım orta tabakası kullanılmıyorsa preforma) infüze etme amacını taşır.
6. Hava tahliye portu, soyma kumaşı üzerine, preformun (önkalıbın) üstüne yerleştirilir; hava tahliyesinin akış dağıtım orta tabakasından uzak bir şekilde yerleştirilmesi, reçineliğin dağıtım orta tabakasından sağlanan reçineliğe karşı doğrudan rekabeti önlemek için gereklidir.
7. Önkalıp montajının etrafına kalıp yüzeyine ve vakum torbasına yapıştırılacak çift taraflı yapışkanlı bir bant olan sızdırmazlık bandı uygulanır.
8. Vakum torbası dikkatlice yerleştirilir ve kalıptaki sızdırmazlık bandı ile sabitlenir.
9. Havalandırma borusu ve enjeksiyon borusu sırasıyla havalandırma portuna ve enjeksiyon portuna bağlanır. Havalandırma tüpü ve enjeksiyon tüpü sırasıyla bir vakum kaynağına ve bir reçine rezervuarına bağlanır. Bu sırada rezervuara reçine doldurulmamalıdır.
10. Enjeksiyon portu kapatılır ve torbalı preform düzeneğinin içine vakum uygulamak için vakum portu açılır. Herhangi bir hava kaçağı olup olmadığı dikkatlice kontrol edilir ve düzeltilir.
11. Fiber preformu daha iyi sıkıştırmak için preform döngüsel olarak sıkıştırılarak ve gevşetilerek hacim giderme işlemi (isteğe bağlı) uygulanır.

12. Reçine rezervuara doldurulur. Vakum portu açık tutulur. Reçinenin vakum torbalı fiber preform tertibatına çekilmesine izin vermek için reçine enjeksiyon portu açılır.
13. Reçinenin akış dağıtım ortamı tabakası boyunca hızlı bir şekilde aktığı ve kalınlık yönünde kademeli olarak fiber preforma aktığı fark edilmelidir. Bir VARTM parçasının uzunluğu genellikle kalınlığından çok daha büyük olduğundan, akış dağıtım ortamı tabakası reçine infüzyon sürecini büyük ölçüde hızlandıracaktır.
14. Reçine havalandırma deliğine ulaştığında, reçine akışının önündeki küçük hava kabarcıklarını çıkarmak için bir miktar ekstra reçinenin birkaç dakika daha dışarı akmasına izin verilir.
15. Enjeksiyon portu kapatılır ve reçine katı faza geçene kadar vakum portu açık tutulur. Vakum; ön kalıp düzeneğini kalıba sıkıca bastırarak ve aynı zamanda, tekdüze bir kalınlığa (tek tip bir sıkıştırma oranı veya tek tip bir elyaf hacim fraksiyonu) sahip bir kompozit parça oluşturmak için ön kalıp üzerindeki tek tip sıkıştırma basıncını koruyacaktır.
16. Reçine katı faza tamamen sertleştiğinde, vakum kapatılabilir ve kompozit parça kalıptan çıkarılabilir [60].

4. Vakum Torbalama

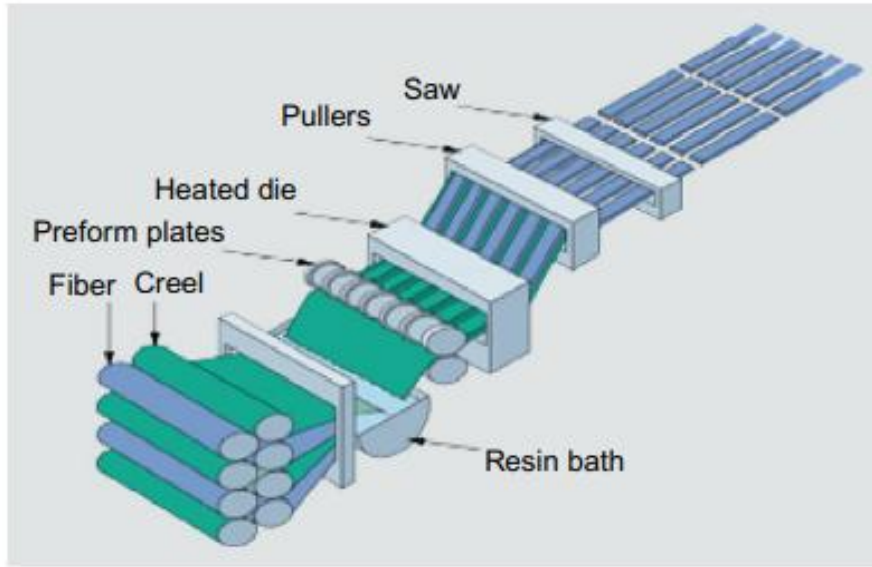
Vakum infüzyonundan farklı olarak, torbalama ortamında reçine akışı yoktur. Kürleşme için ısı gerekiyorsa IR kaynağı, ısıtma masası, fırın veya otoklav kullanılabilir [57]. Şematik gösterimi Şekil 2.13'te verilmiştir.



Şekil 2.13 Vakum torbalama metodu [57].

5. Pultrüzyon Yöntemi

Termosetlerin pultrüzyonunda, takviye edici lifler bir reçine banyosundan geçirilerek önemdirilir. Reçine emdirilmiş elyaf şeridi daha sonra birkaç ön kalıp istasyonunda net şekle getirilir ve ısıtılmış bir kalıpta şekillendirilir ve sertleştirilir. Bu yöntem, tüketici ürünleri ile elektrik ve inşaat sektörlerinde kullanılır ve bu nedenle tel kaplama olarak da bilinir [57]. Yöntemin şematik gösterimi Şekil 2.14'teki gibidir.



Şekil 2.14 Pultrüzyon yöntemi şematik gösterimi [57].

6. Filaman Sarma Yöntemi

Filaman sarma tekniği, liflerin reçine içerisinden geçirilerek kılavuz yardımıyla döner silindir üzerine sarılarak kompozit boru üretim yöntemlerinden biridir. Filaman sarma tekniğinin avantaj ve dezavantajları vardır. Yüksek mukavemet, elastik modülü ve elyaf/reçine oranı avantajlardan önemli olanlarıdır. Ancak karmaşık bir silindir üretilmesi durumunda imalatında sıkıntı çıkmaktadır. Bununla birlikte ön emdirilmiş (prepreg) malzemeler ile üstün özellikler elde edildiği için tercih edilmektedir. Malzemeler silindir üzerine serildikten itibaren kurlama süreci uygulanır. Bu şekilde üretim karmaşıklığı azaltır ve maliyeti önemli anlamda düşürür. Sarım açısını ayarlayan bir robot kafası yardımıyla helisel sarım, çevresel sarım ve polar sarım gibi sarım modelleri uygulanabilir [62].

7. Hazır Kalıplama Pestili (Sheet Moulding Compound, SMC)

SMC temel olarak, termoset reçine, takviye malzemeleri (elyaflar), dolgular ve katkı maddeleri olmak üzere 4 ana malzemeden oluşur. İki aşamada üretilen bu yöntemin birinci adımında özel olarak hazırlanan reçine, elyaf, dolgu ve katkı maddeleri bir araya getirilip karıştırılarak pestil (prepreg) biçiminde malzemeler hazırlanır. İkinci adımda da olgunlaşması için bir süre bekletilen pestiller yüksek basınçlı ısıtmalı kalıplarda istenen şekle getirilir. Üretim süreci uygun şekilde gerçekleştirildiğinde ise üstün nitelikli malzemeler elde edilir. Daha iyi mekanik özellikler, kısa çevrim süresi, mükemmel yüzey kalitesi, estetik, korozyon dayanımı, düşük maliyet gibi özellikler SMC ile üretimin tercih edilmesinin nedenlerinden yalnızca birkaçıdır [63].

8. Hazır Kalıplama Hamuru (Bulk Moulding Compound, BMC)

BMC takviye malzemesi olarak kırpıntı cam elyafı ve dolgu malzemesi yanında pigment, raf ömrünü uzatan inhibitör gibi katkıların reçine ile karıştırılmasıyla oluşan hamur biçiminde malzemedir. Bu yöntem RTM'e benzer bir yöntemdir. Farklılığı ise; reçine/elyaf karışımının kalıp dışarısında hazırlanıp, kalıp içinde basınç altında pişirilerek nihai ürün olmasıdır. Sadece düşük viskoziteye sahip termoset reçineler bu yöntemde kullanılabilir. Diğer yöntemlere göre nihai ürün elde edebilme anlamında daha hızlıdır. BMC için takviye elemanı olarak cam, karbon, aramid, sisal ve diğer doğal elyaflar kullanılabilmektedir [64].

9. Enjeksiyonla Şekillendirme Yöntemi

Plastik enjeksiyonla şekillendirme yönteminde yüksek basınçlı akışkan olarak enjeksiyon makinesinde ergitilen polimer malzeme kullanılmaktadır. Plastik enjeksiyon makinesinde ergitilen polimer malzeme vida yardımıyla yüksek basınç kazanarak kalıba gönderilmektedir. Yüksek basınçlı polimer sac malzemenin ön yüzeyine temas ederek kalıp boşluğunun formunu almasını sağlamaktadır. Plastik enjeksiyon makinesi kullanılarak yüksek basınçlı eriyik polimerin enjeksiyonuyla sac metalin şekillendirmesinde, malzemenin son şeklini almasında birçok parametre etkilidir. Yöntemin üstün yanlarından biri de bu parametrelerin enjeksiyon makinesi üzerinden kolaylıkla kontrol altına alınabilmesidir. Şekillendirme üzerinde en çok etkisi olan basınç ve sıcaklık gibi parametreler

makine üzerinden kontrol edilerek parçanın istenilen formda ve tolerans aralığında imal edilmesi sağlanabilmektedir [69].



3

YÜKSEK ISIL DAYANIMLI (ABLATİF) POLİMER KOMPOZİT MALZEMELER

3.1 Genel Bilgi

Ablatif kompozitler, malzemenin dış yüzeyinin bozunarak karbonlu bir tabaka oluşturduğu ve altta yatan malzemeyi yoğun bir termal-ısı akışı ortamından izole ettiği malzemelerdir [65]. Tipik olarak yüksek bir ısı akışına maruz kaldığında atmosfere çok yüksek hızda giren veya atmosferde dolaşan bir uzay aracı, nispeten soğuk bir sıcaklığı korumak için bir termal koruma sistemi (TPS) gerektirir, uzay aracını hipersonik uçuşta karşılaşılan aerodinamik ısınmaya karşı korumak için birçok termal koruma malzemesi kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır [70].

Mars Çevre Araştırması (MESUR) gibi gelecekteki uzay araçları ve diğer yıldızlararası gezegenlerin önerilen diğer insanlı keşifleri, gezegenin yörüngesine iniş sırasında ciddi ısı yükleri yaşayacaktır. Bu araçlar, araçları hem yüksek ışınlı ısıtma ortamından hem de yüksek kesme yükünden koruyabilecek ısı kalkanlarına ihtiyaç duyacaktır. Geçtiğimiz yıllarda, Apollo ve Viking görevleri için Avcoat 5206-HC ve SLA-561 gibi birçok geleneksel ablatif ısı kalkanı geliştirilmiştir. Bu ablatörler, yüksek yoğunlukları nedeniyle araçları yüksek ısınma ortamından korumada etkiliydi, ancak bu malzemeler her zaman kütle açısından verimli değil. Aracın toplam TPS ağırlığını azaltmak önemlidir [66].

3.1 Ablasyon Davranışı Çalışma Prensibi

Ablasyon malzemeleri, geniş ölçüde araştırılmış olan termal koruma sistemlerine yönelik geleneksel yaklaşımlardan birini temsil eder. Ablasyon malzemelerinin mekanizması, çıkarılan malzeme tarafından bir miktar enerjinin mükemmel bir şekilde emilmesidir [70].

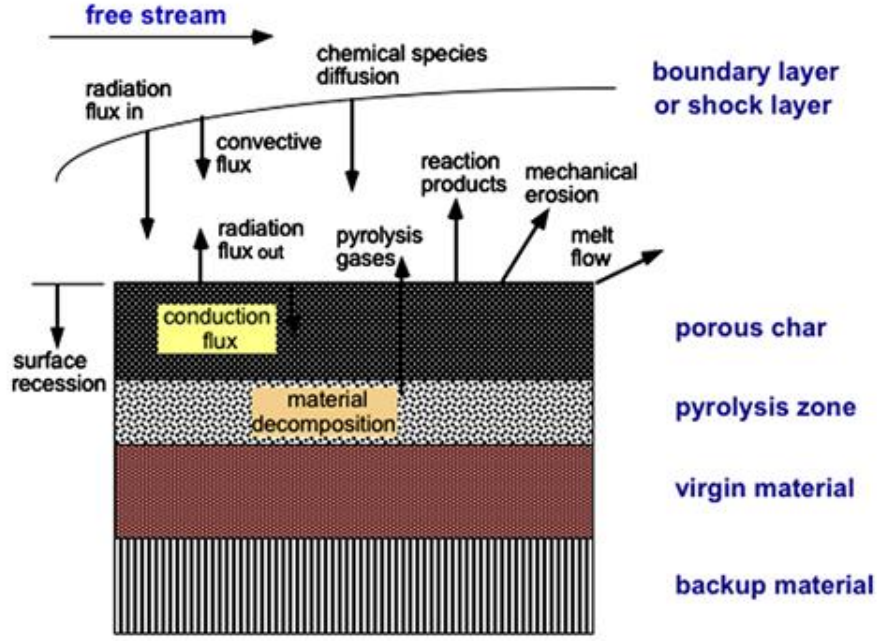
Ablatif malzemeler, termal koruma sistemlerinin (TPS) gereksinimlerini etkin bir şekilde karşılamak için geniş bir uygulama yelpazesinde 40 yılı aşkın bir süredir kullanılmaktadır. Tüm NASA gezegen giriş sondalarında, onları hipersonik uçuş

sırasında karşılaşılan şiddetli ısıdan koruyan termal koruma sistemleri kullanılmıştır. Aşındırıcı güçlerle birleşen yerel basınç ve ısıtma oranları, yaklaşık 2700 °C'ye yükselen yüzey sıcaklıkları nedeniyle çoğu ablatif malzemenin termal bozunmasına neden olur. Ablatif bir malzemenin koruyucu özelliği, ayrışmanın bir sonucu olarak gaz halindeki ürünler ortaya çıktıktan sonra geride kalan gözenekli bir karbonize kömürdür (Şekil 3.1). İşlenmemiş malzemeden uzanan yüzeyde iki temel bölge oluşturulur: kömür ve gelişmiş gazlar. Orta bölgede piroliz gerçekleşir ve sıcak gazlar kömürün içinden geçerek enerji tüketir ve gelen konvektif ısıyı kısmen bloke ederek reaksiyona girmeye devam eder. Son olarak, altta yatan bölge, herhangi bir biçimdeki ısı, yani konveksiyon, iletim veya radyasyon tarafından kuşatılmamış, reaksiyona girmemiş işlenmemiş kompozit malzemeden yapılmıştır. Çar (ing. Char, diğer adıyla kül), bir yalıtım tabakası gibi davranarak, yüzey sınır tabakasından kütleye ısı akışını ve gaz difüzyonunu azaltır, böylece reaksiyona girmemiş ablatörü korur [71].

Fenolik reçineler, poliimidler ve polibenzimidazol gibi malzemeler, kömür oluşturma yetenekleri ve yüksek piroliz ısı değerleri (kömür ve gazlara ayrışmadan dolayı emilen ısı) nedeniyle uygun kabul edilir. TPS'nin yüzeyinde elde edilen çok yüksek sıcaklık nedeniyle, çeşitli olaylar meydana gelebilir:

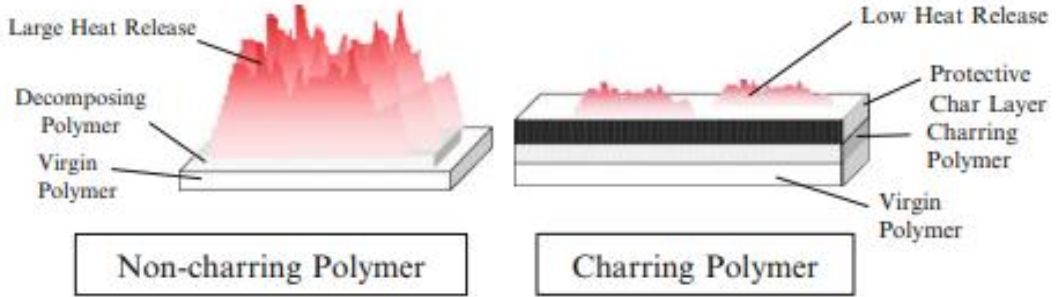
1. Termal enerjinin dış yüzeyden atmosfere yeniden ısınlanması. Denge sıcaklığında gelen enerjinin tamamı geri atılır;
2. Dış (daha sıcak) katmanda piroliz;
3. Kömürleşmiş dış tabakalar ve piroliz bölgesinin iç tabakalara doğru ilerlemesi;
4. Yüzeydeki yumuşak kömürün aerodinamik kesme (mekanik kesme) ile çıkarılması [72].

Mekanik ablasyon ile kömür gideriminin kapsamı, düzlem içi kayma mukavemetine (sıcaklığın fonksiyonu) ve aerodinamik yüzey kaymasının şiddetine bağlıdır. Her durumda, uygun bir bıçaklama sisteminin seçilmesiyle ilgili parametreler, kesme sıcaklığı, yani malzeme bozunmasının başladığı sıcaklık ve malzemenin genel yoğunluğudur [72].



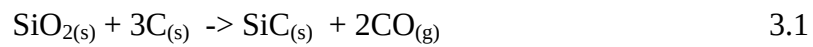
Şekil 3.1 Ablatif özellikli termal koruma sistemlerinin piroliz reaksiyonu mekanizmasının şematik gösterimi [72].

Bu kömürün oluşumu, ısı salınımını büyük ölçüde azaltabilir (Şekil 3.2) [73].



Şekil 3.2 Kül tabakası oluşturmeyen ve oluşturan polimerlerin ısı salınımı gösterimleri [73].

Yüksek sıcaklıklarda silika (SiO_2) ve karbonun (C) reaksiyonunu kullanarak silisyum karbür (SiC) üretimi için çeşitli mekanizmalar tanımlanmıştır. Bu mekanizmalar arasında, 1500 ila 2000 K sıcaklık aralığında bazı durumlar yaygın olarak kabul edilmiştir [74].



3.2 Ablatif Kompozit Malzemelerde Kullanılan Polimer Matrisler

Polimerik ablatif malzemeler üretmek için kullanılan organik matrisler iki ana gruba ayrılabilir; kül tabakası oluşturmeyen (çarlaşmayan, kömürleşmeyen) ve kül tabakası oluşturan (çarlaşan, kömürleşen) matrisler. Genel olarak, belirli bir hipertermal ortama maruz kaldığında, polimerik ablatiflerden (PA) çıkan gaz, hipertermal ortamdan malzeme yüzeyine konvektif ısı transferini etkili bir şekilde engelleyebilir. Bu işlem, politetrafloroetilen (PTFE) gibi kömürleşmeyen termoplastik ablatif matrislerin davranışının temelinde yer alır; aslında yaklaşık 500 °C'nin üzerinde PTFE ayrışarak uçucu bir monomer oluşturur ve hiçbir katı kalıntı bırakmaz. Bununla birlikte, çoğu durumda, formasyona uğrayan malzemenin yüzeyinde katı bir karbonlu tortunun (kömür) oluşumu gereklidir; bu durumda ablatif, kömürleşen polimerlerin kullanımına dayanmaktadır. Birçok matris, PA'ların temel bir bileşeni olarak test edilmiştir, ancak yaygın polimerler arasında, fenolik reçine hala tercih edilen ve en yaygın kullanılan kömürleşme matrisi/bağlayıcısı olmaya devam etmektedir. Fenoliklere ek olarak, poliimidler, bismaleimid reçineler, siyanat esterler, vb. gibi diğer yüksek çar/kömür verimli bağlayıcılar ablatif matrisleri olarak test edilmiştir; ancak fenoliklerle karşılaştırıldığında genellikle maliyet ve işlenebilirlik açısından sınırlamalar sergileme eğilimindedirler [68].

Epoksiler gibi diğer ısıyla sertleşen matrisler çok sınırlı kömür verimine sahiptir. Öte yandan, diğer kömürleşme matrisleri ile karşılaştırıldığında, bir kez hipertermal bir ortama maruz bırakıldığında, fenolikler (çözünürler veya novolaklar biçiminde) polimerler arasında en yüksek miktarda kömür verir [68].

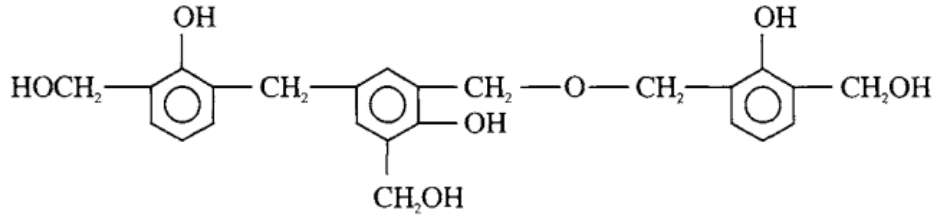
Termoset esaslı kompozitlerde son ürün özellikleri, başta kompoziti oluşturan bileşenler ve bu bileşenler için uygun üretim tekniğinin seçimi ile doğrudan ilişkilidir. Kompozit bileşenleri ile ilgili dikkat edilmesi gereken en önemli hususlardan bir tanesi matris malzemesinin kürlleme davranışdır. Kürlleme, 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. Kürlleme 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 [75].

Daha düşük yoğunluklar ancak daha yüksek yapısal bütünlük ve termal kararlılık için fenolik kompozitler üstün performans sağlar. Hacim başı maliyetle karşılaştırıldığında, aynı zamanda en düşük maliyetli mühendislik malzemeleri arasındadır. Termal koruma sistemleri (TPS'ler) için çeşitli inorganik dolgu maddeleriyle modifiye edilmiş termoset reçinelerin başarılı bir şekilde kullanılması, son yirmi yılda yeni modern malzemeler geliştirmeye yönelik kapsamlı araştırmaları hızlandırdı ve termal ve fiziksel özelliklere dayalı performans açısından geleneksel reçineleri geride bırakmıştır [65]. Silika-fenolik ablatifler, üstün oksitlenme önleyici özelliklere sahiptir; bu nedenle, geleneksel rakipleri olan karbon-fenolik ablatiflere göre tercih edilen seçimdir [76,93].

Bir fenol, bazik koşullar altında fazla miktarda aldehit ile reaksiyona sokularak bir resol reçinesi üretilir. Sıvı resol'lerde molekül başına ortalama iki benzen halkası bulunurken, katı resol'lerde sadece üç ila dörde sahip olabilir [77].

Tipik bir resol yapısı aşağıdaki gibidir [77];



Polimerizasyon reaksiyonu bu reçinelerde üç basamakta gerçekleşmektedir [78];

A-Basamağı (Resol): Düşük molekül ağırlıklı sıvı halde veya suyu uzaklaştırıldığında katı halde olan basit organik çözücülerde çözünebilir, eritilebilir ürün aşamasıdır.

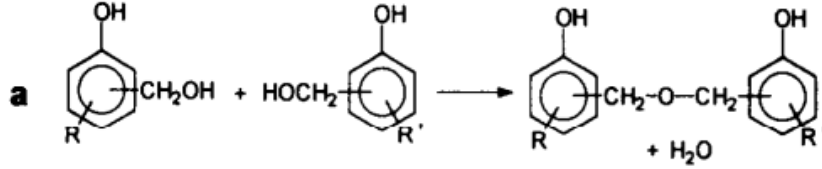
B-Basamağı (Resitol): Katı halde çözünmeyen fakat çözücülerle şişebilen, erimeyen ancak ısıtma ile yumuşayabilen bir polimerizasyon aşamasıdır.

C-Basamağı (Resit): B basamağı polimerinin yüksek derecede çapraz bağlanmasını sağlamak üzere daha ileri derecede reaksiyona girmesi ile

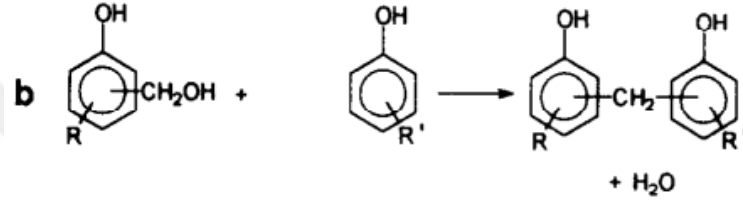
eritilemeyen, çözünmeyen, ısı ile yumuşamayan veya çözücülerle yumuşatılamayan polimerizasyondur.

Kondenzasyon reaksiyonunda dimetil eter ve metilen köprüleri aşağıdaki şekilde oluşabilir [79];

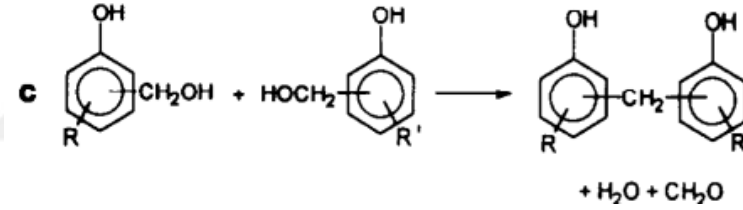
Mechanism 1



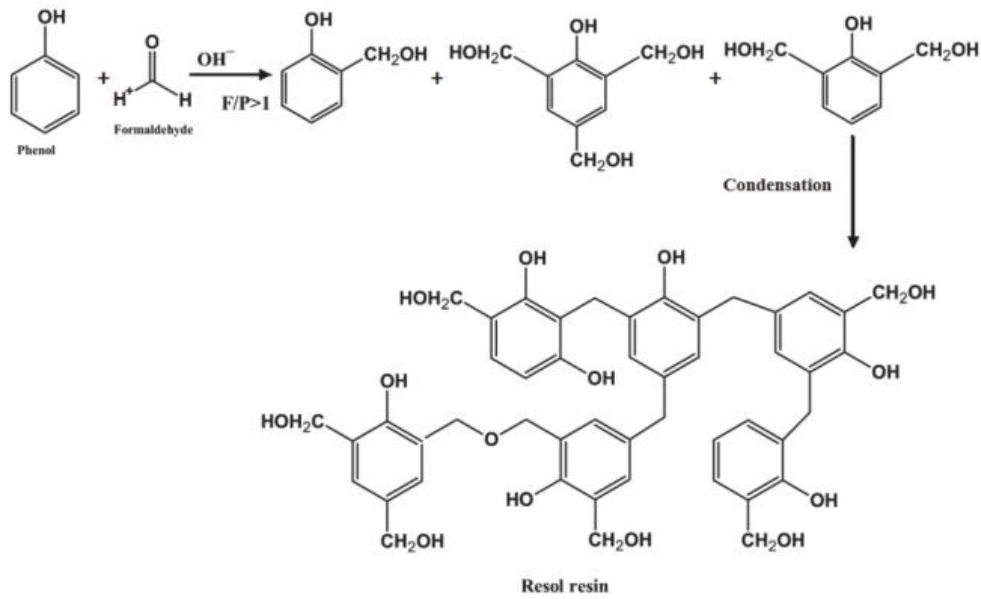
Mechanism 2



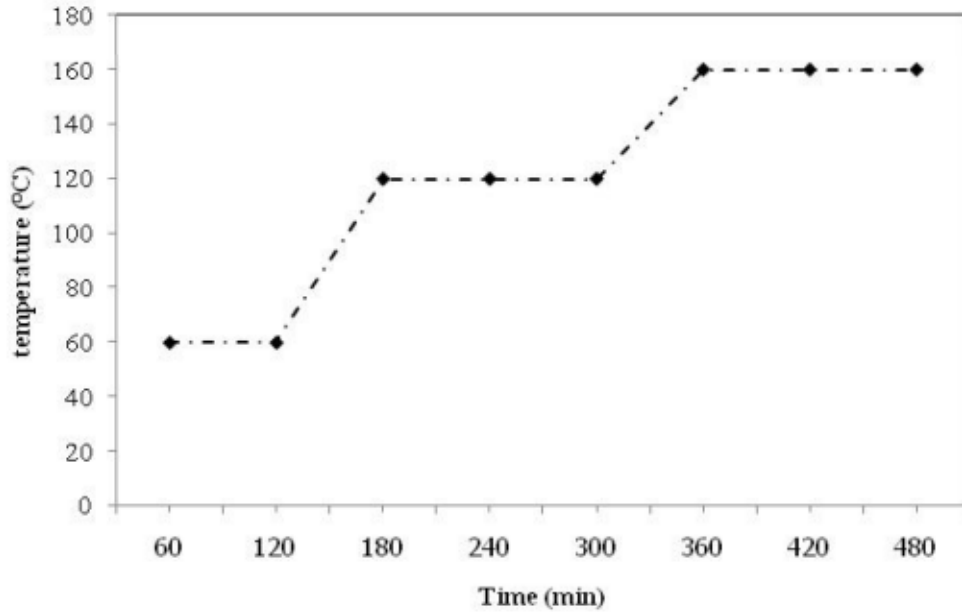
Mechanism 3



Özetle, resol tip fenolik reçinelerin reaksiyon mekanizmasının şematik gösterimi aşağıdaki gibidir [80];



Fenolik reçinelerin tipik kür döngüsü Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.3 Fiber/fenolik kompozitlerin tipik kür döngüsü prosedürü [81].

PA'ları üretmek için kullanılan ticari fenoliklerin dikkate değer bir örneği Hexion SC-1008'dir; kırk yılı aşkın bir süredir bu resol fenolik bazlı ablatörlerin çoğunda kullanılmaktadır. SC-1008 reçinesi, % 60-64'e yakın bir katı içeriğe ve (180-300) cps viskoziteye sahip izopropil alkolde (IPA) çözünmüş bir resoldür. Matrisin katı içeriği artırılabilir ancak viskozite de aynı eğilimi izler. Örnek olarak, SC-1008 VHS, aynı çözünürlüğün % 80-85 katı içeriğine ve (8500-18,000) cps'ye eşit bir viskoziteye sahip bir çeşiddir [68].

Bir diğer polimer matris çeşidi polibenzoksazinlerdir. Polibenzoksazinler, yüksek sıcaklıklarda bir halka açma reaksiyonu ile elde edilir ve kompozitlerdeki gözenekliliği azaltan hiçbir yan ürün salınmaz. Polibenzoksazinlerin hidrojen bağı etkileşimi ve moleküler zincir sertliği, mükemmel ısıya dayanıklı ve mekanik özelliklerle sonuçlanır. Polibenzoksazinlerin yapılarındaki N atomları, alev geciktiriciliğini büyük ölçüde artırarak, onları alev geciktirici kompozitlerin üretimi için uygun hale getirir. Farklı imalat yöntemlerine bağlı olarak, matris karşılık gelen işleme özelliğine sahip olmalıdır. Örneğin, laminasyon için kullanılan reçinenin iyi bir çözünürlüğe ve saklama kararlılığına ihtiyacı vardır; RTM için kullanılan reçine, düşük enjeksiyon viskozitesine ve uzun kap ömrüne

ihtiyaç duyar; sarma yöntemi için kullanılan reçine düşük erime viskozitesine ihtiyaç duyar; kalıp presleme yöntemi için kullanılan reçine, yüksek bir sertleşme reaksiyon hızına ihtiyaç duyar. Kompozitlerin hazırlanması için termoset matrislerin kürlleme kimyasal reaksiyonunu ve kemoreolojisini araştırmak gereklidir [82].

Polibenzoksazin matrisli kompozitler (i) sertleşme sonrasında sıfıra yakın hacimsel değişim sergilerler, (ii) düşük su emme gösterirler, (iii) bazı polibenzoksazinler için cam geçiş sıcaklığı (T_g) sertleşme sıcaklığından çok daha yüksektir, (iv) yüksek kömür verimine sahiptirler, (v) kürlleme için güçlü asit katalizörleri gerekmez ve (vi) kürlleme sırasında hiçbir yan ürün salınmaz. Bu malzemelerin bazıları, mekanik performansın yanı sıra fenoliklerin termal ve alev geciktirici özelliklerine sahiptir. Polibenzoksazin bazlı malzemelerle ilgili bazı dezavantajlar şunlardır: (i) yüksek kırılgenlıkları, (ii) kürlleme için yüksek sıcaklık gerekliliği, (iii) monomerlerin çoğunun katı olması, bu da işlenebilirliklerini sınırlar ve (iv) filmlerin veya karmaşık yapıların hazırlanmasındaki zorluklar. Mekanik özellikleri ve işlenebilirliği iyileştirmek için, (i) ek işlevsellik ile benzoksazin monomerlerinin sentezi, (ii) benzoksazin polimer zincirlerine dahil edilmesi ve (iii) benzoksazin bazlı kompozitlerin veya alaşımların sentezi dahil olmak üzere çeşitli stratejiler benimsenmiştir [83].

Bazı polibenzoksazinler daha yüksek kömür verimine sahip olduğundan, polibenzoksazin bazlı kompozitler roketlerdeki termal koruma, stratejik ve taktik füze savaş başlıkları ve motor nozülleri gibi ablatif malzemeler için kullanılabilir. Kuvars elyaf, mükemmel ısı direnci nedeniyle bu kompozitler için takviye olarak kullanılır [82].

3.3 Ablatif Kompozit Malzemelerde Kullanılan Takviye Malzemeleri

İç bileşeni korumak için yüzey kütlesinin bir kısmını feda eden ablatif malzemeler, termal koruma sisteminde (TPS) geleneksel yöntemi temsil eder. Ablatif malzemelerin çoğu fiber takviyeli kompozitlerdir [81]. Elyaf takviyeli polimer (FRP), elyaflarla takviye edilmiş bir polimer matrisinden yapılmış

kompozit bir malzemedir. Lifler genellikle cam, karbon veya aramittir, ancak bazen kağıt, ahşap veya asbest gibi diğer lifler de kullanılmıştır. Ayrıca, bu kompozitlerde lifler (veya bazı durumlarda parçacıklar) eklenerek; sürünme, aşınma, kırılma tokluğu, termal kararlılık vb. iyileştirmeler yapılabilir. Cam elyaf takviyeli fenolik reçinelerin kısa süreler için aşırı yüksek ısı akışına dayanma kabiliyeti, yeniden giriş burun konileri ve roket nozullarında kullanımlarını mümkün kılmıştır [68].

Son zamanlarda, çok yönlü dokuma karbon fiber malzemeler, nispeten yüksek yoğunluklu karbon kompozitlerde yaklaşık izotropik özelliklere sahip kompozitler üretmek için kullanılmıştır. 3B dokuma kompozitler, özellikle ortogonal konfigürasyonlara sahip olanlar, darbe altında delaminasyona karşı hassasiyeti ve iki boyutlu kompozitler tarafından yaygın olarak sergilenen düzlem içi sıkıştırma altında yerel burkulma hatalarını azaltmanın bir yolu olarak havacılık endüstrisinde incelenmiştir [84].

3.3.1 İki Boyutlu Takviyeler

2D dokuma kumaş, kullanımı yaklaşık % 70 ile kompozit endüstrisinde en yaygın kullanılan malzemedir. Kumaş yüzeyini oluşturmak üzere birbirine geçmeli çözgü (0°) ve atkı (90°) olmak üzere iki iplik takımına sahiptir. Temel olarak geleneksel dokuma teknikleri ile üretilen düz, dimi ve saten dokumalardan oluşmaktadır. İki boyutlu dokuma kumaş, gerekli kalınlığa göre katmanlanabilir ve sert kompozitler için birleştirilebilir. Bununla birlikte, iki boyutlu dokuma kumaş, kıvrım nedeniyle zayıf darbe direncinden, kalınlık yönünde bağlayıcı liflerin (Z-lifleri) olmamasından dolayı düşük delaminasyon mukavemetinden ve eksen dışı lif oryantasyonu dışında eksen dışı lif oryantasyonu olmadığından düşük düzlem içi kayma özelliklerinden muzdariptir. İki boyutlu katmanlı dikişli bir preform, delaminasyon zayıflığını ortadan kaldırırsa da, düzlem içi özellikleri azaltabilir [85].

3.3.2 Üç Boyutlu Takviyeler

Tekstil işleme açısından bakıldığında, 3B preformlar kolaylıkla temin edilebilir, ucuzdur ve emek yoğun değildir. Dokuma, örgü, örme ve dikiş ile ve ayrıca dokunmamış teknikler kullanılarak yapılan tekstil preformları, genel olarak son

kullanım gereksinimlerine göre seçilebilir. Basit bir 3B preform, iki boyutlu kumaşlardan oluşur ve yığın sırasına göre dikilir. Genel olarak, 3B preformlar, değiştirilmiş bir dokuma tezgahı kullanılarak veya bazı durumlarda özel olarak tasarlanmış otomatik tezgahlar kullanılarak üretilir ve hurdayı azaltmak için net şekle yakın (near-net-shape) üretilir. Bununla birlikte, düşük düzlem içi özelliklerinin kısmen kalınlık boyunca elyaf takviyesinden kaynaklandığı gözlemlenmiştir. Çok eksenli bir örgü preformun, düzlem içi özellikleri gelişmiştir. Bununla birlikte, çok eksenli bir örülmüş preformun, termoplastik dikiş ipliği ve kalıplama sırasında 3B şekillendirme nedeniyle elyaf mimarisinde ve kalınlık boyunca takviyesinde sınırlamalardan muzdarip olduğu da bilinmektedir. Çok eksenli bir 3B dokuma preform, nispeten yeni bir kavramdır. Özel olarak geliştirilmiş, çok eksenli 3B dokuma tekniği ile üretilir ve fiberin preform yüzeylerinde yönlendirilmesiyle parça geometrisindeki düzlem içi özellikler iyileştirilir [85].

3.3.3 Seramik Battaniyeler

Seramik yün, kağıt ve battaniye formları termal yalıtım malzemeleri olarak yaygın kullanım alanına sahiptir. Ultra ince cam yünü, mükemmel termal ve akustik özellikler sağlar ve özellikle ticari uçak gövde duvar boşluklarının termal ve ses yalıtımı için çok uygundur [86].

Seramik kağıtlar, birçok uygulamada faydalı bir malzeme olduğunu kanıtlamaktadır. Örneğin, hava yastıklarının kullanılmaya başlanmasıyla otomobil üreticileri, hava yastıklarını şişiren gazları soğutmak için güvenilir malzemeler aradılar. Malzemenin, yanma sırasında üretilen tortuyu hapsetmek için doğru gözenek yapısına sahip olması ve aynı zamanda filtrenin akış hızı gereksinimlerini karşılayacak kadar geçirgen olması gerekiyordu. Araştırmacılar, elyaf ortamının elyaf çapının, saçma içeriğinin, temel ağırlığının ve mekanik sıkıştırmasının geçirgenliği ve filtrasyon verimliliğini etkilediğini keşfettiler. Ayrıca parçacıkların aşındırıcı ve aşındırıcı doğasını, parçacıkların ve taşıyıcı gazın sıcaklığını, gazın gerekli akış hızını ve gazın filtreden akması için mevcut alanı da hesaba katmayı öğrendiler. Malzemeler, bir radyasyon ölçer ile donatılmış bir kağıt makinesinde tasarlanmış elyaf karışımlarından üretilir [87].

Seramik battaniyelerin üretim yöntemi ise şu şekildedir:

Ham madde formülasyonu açısından, seramik elyaf kristal fazının stabilitesini arttırmak için geleneksel kömür gang, çakmaktaşı, kuvars kumu ve diğer hammaddelere alümina, zirkonya ve diğer katkı maddeleri eklenir ve mikroskobik yapısının stabilitesi artar. Kömür gangi yüksek ısı fırına atılır ve içine farklı oranlarda Al_2O_3 , $Al_2O_3 + SiO_2$, ZrO_2 ve diğer kimyasal maddeler konur, sonra bu maddeler karıştırılarak yüksek hızlı santrifüjden geçirilir ve lif haline getirilir. Lifler hızlı santrifüjden çıkar ve ardından kondansatöre girer. Yoğuşturucudan sonra öncelikle seramik şilte oluşturulur ve daha sonra tasarımın kesinleşmesi için iğnelenir. Daha sonra tasarımı sonlandırmak için yüksek sıcaklıklı ısıtma fırınları kullanılır [88].

4 MATERYAL VE YÖNTEM

4.1 Fenolik Matrisli, Yüksek Silika Fiberden Üç Boyutlu Dokunmuş Preform Takviye ile Ablatif Özellikli Termoset Kompozit Plaka Geliştirilmesi

Üç boyutlu dokunmuş yüksek silika preform plaka takviye malzemesi olarak seçilmiş ve fenolik reçine matrisli kompozit plaka malzemesi geliştirilmiştir. Vakum destekli reçine transfer kalıplama yöntemi kullanılmıştır. Malzeme geliştirme çalışmaları proses yöntemi iyileştirilerek yürütülmüştür.

4.1.1 Kullanılan Ham Malzemeler

Preform: Üç boyutlu dokunmuş, çok katmanlı ve katmanlar arası kenetlenmiş, en az % 94 SiO₂ içeriğine sahip, dokunmuş takviye malzemesidir. Malzemenin teknik özellikleri Tablo 4.1’ de gösterilmiş olup malzeme Şekil 4.1’deki gibidir.

Tablo 4.1 Preform teknik özellikleri.

Özellik	Veri
Ürün Formu	Plaka
Dokuma tipi	Çok katmanlı ve katmanlar arası kenetlenmiş, üç boyutlu dokunmuş
Elyaf Malzemesi	SiO ₂
SiO ₂ içeriği, %	En az 94
Volumetrik Yoğunluk, kg/m ³	350 ±30



Şekil 4.1 Preform görseli.

Matris Reçine: Yüksek katı oranına sahip, resol tip, su bazlı, fenolformaldehit reçine malzemesidir. Malzemenin teknik özellikleri Tablo 4.2’ de gösterilmiştir.

Tablo 4.2 Fenolik reçine teknik özellikleri.

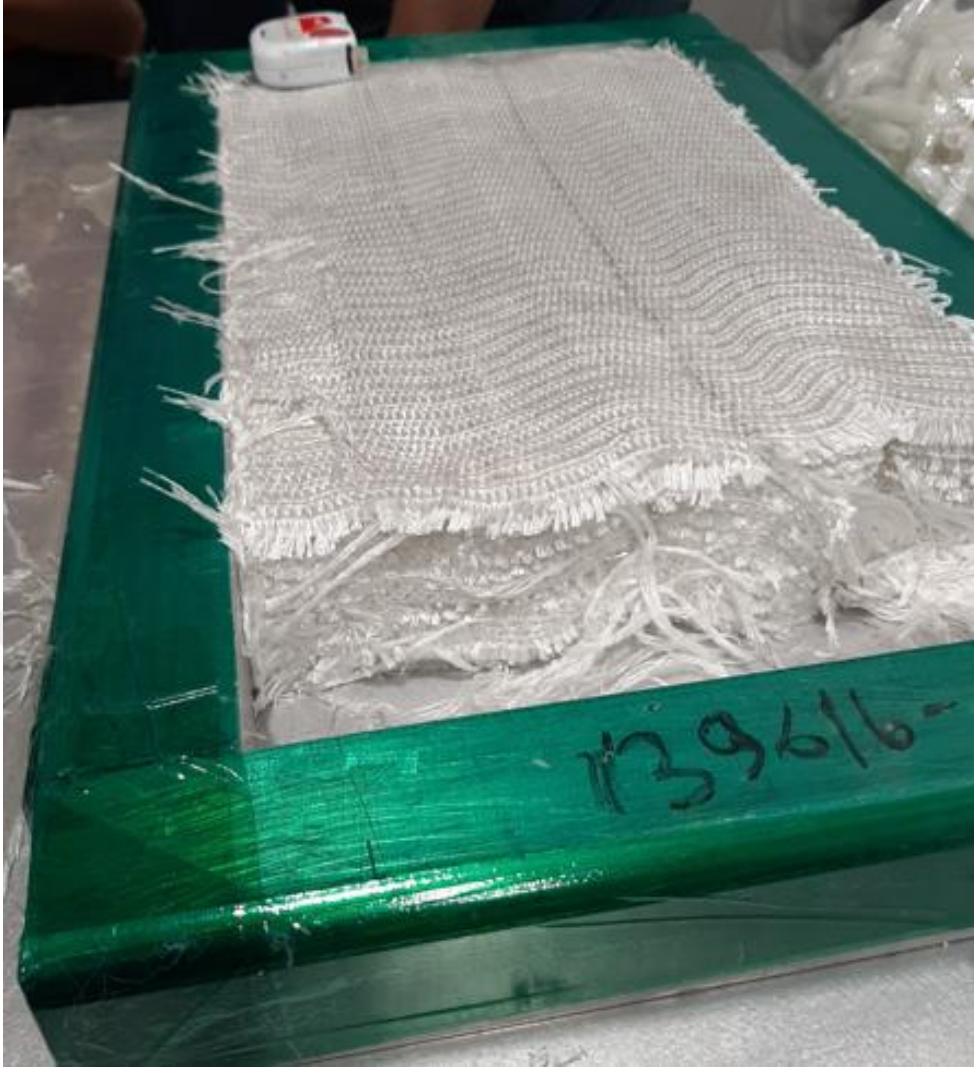
Özellik	Veri
Kimyasal Tip	Fenol Formaldehit
Renk	Kehribar Rengi
Katı içeriği, % (120 °C / 2 saat)	79 ± 1
Su Toleransı (20 °C)	10/20 - 1/25
Viskozite (20 °C, cP)	1800-2000
Yoğunluk (20°C, g/cm ³)	1,225 – 1,230
Jel zamanı (130 °C, dakika)	12-16
pH (20 °C)	7,50-8,50
Serbest Formaldehit (%)	<1

4.1.2 Ablatif Özellikli Kompozit Plaka Üretim Yöntem ve Denemeleri

4.1.2.1 Birinci Deney Düzeneği

İlk ablatif özellikli kompozit parça üretimi denemesi Vakum Destekli Reçine Transfer Kalıplama (VARTM) metodu ile gerçekleştirilmiştir. Preform boyutları (en x boy) 350 mm x 200 mm olarak alınmış olup, ham preform kalınlığı 48-50 mm aralığındadır. Preform malzeme yapısı gereği hafızalıdır ve taşıma, depolama veya yerleştirme esnasında lokal ezilmelere maruz kalabilmektedir. Preform yoğunluğu 0,375 g/cm³'tür.

Preform üzerinde vakum torbalama yapılmıştır. Vakum torbalamanın ardından parçaya -0,8 bar (ortam 0 bar için) vakum uygulanmıştır. Vakum esnasında parçada ezilmeler gözlemlendiğinden, preform 28-32 mm kalınlığa kadar fiziksel olarak ezilmiştir. Kalıp görseli Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.2 Birinci deneme kalıp görseli.

Sistemde birer adet besleme ve vakum portu bulunmaktadır. Konfigürasyonda preformun dokuma tipinden z yönünde kumaşlar bulunmaktadır. Bu kumaşların reçine akışını yavaşlattığı tüm denemeler sonucunda gözlemlenmiştir. İlk denemede; reçine, preformun dokuma yönüne ters olarak beslenmiştir. İnfüzyon esnasında preforma ısıtma uygulanmamış iken, viskoziteyi düşürmek amacıyla reçine 50 °C'ye ısıtılmıştır.

Dokuma yönüne dik besleme yapıldığından, reçine emdirme işlemi yaklaşık 1 saatte tamamlanmış olup, 5 kg reçine kullanılmıştır. (Yüzey alanı 7 cm² ve ezilmiş preform kalınlığı 28-32 mm için). Reçine emdirilmiş preform 120 °C'de 1 saat ve 165 °C de 2 saat kürlendirilmiştir. Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de gösterilmiştir.



Şekil 4.3 Ürün yüzey görseli.



Şekil 4.4 Ürün ara yüz görseli.

4.1.2.2 İkinci Deney Düzeneği

İlk denemede preformun ezildiği gözlemlenmiş ve bunun önüne geçebilmek adına, ikinci denemede, Vakum Destekli Reçine Transfer Kalıplama Yöntemi (VARTM) iyileştirilmiştir. Bu yöntem için aynı kalınlık, yoğunluk verisine sahip preform (48-50 mm kalınlık ve $0,375 \text{ g/cm}^3$ yoğunluk) için bir kalıp düzeneği hazırlanmıştır (Şekil 4.5). Kalıbın üst yüzeyine reçine akışının gözlemlenebilmesi için 2 cm kalınlığında bir plaka yerleştirilmiştir. Kullanılan preformun boyutları 245 mm x 370 mm idi. Reçine akışını kolaylaştırmak adına bu denemede, reçinenin yanında preform da 50°C 'ye ısıtılmıştır. Besleme ve vakum portu sayıları, ilk denemede olduğu gibi birer adet bırakılmıştır. Bu denemede de reçine akışı preformun dokuma yönüne dik olarak sağlanmıştır.



Şekil 4.5 İkinci deneme sistem görünümü.

Reçine emdirme esnasında kullanılan vakum miktarı sabit ve -0,8 bar idi. Pleksiglass malzeme vakum sebebiyle kısmi olarak ezilmiş ve preforma temas etmiştir. Reçine emdirme işlemi dokuma yönüne dik yapıldığından, proses 1 saat 15 dakika sürmüş olup (yüzey alanı $9,065 \text{ cm}^2$ ve preform kalınlığı 48-50 için), 6 kg reçine kullanılmıştır. Kür döngüsü ilk denemede olduğu gibi, 120°C 'de 1 saat ve 165°C 'de 2 saat olarak uygulanmıştır.

Birinci ve ikinci deneme arasındaki değişken parametreler Tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.3 Birinci ve ikinci deneme değişken parametreleri.

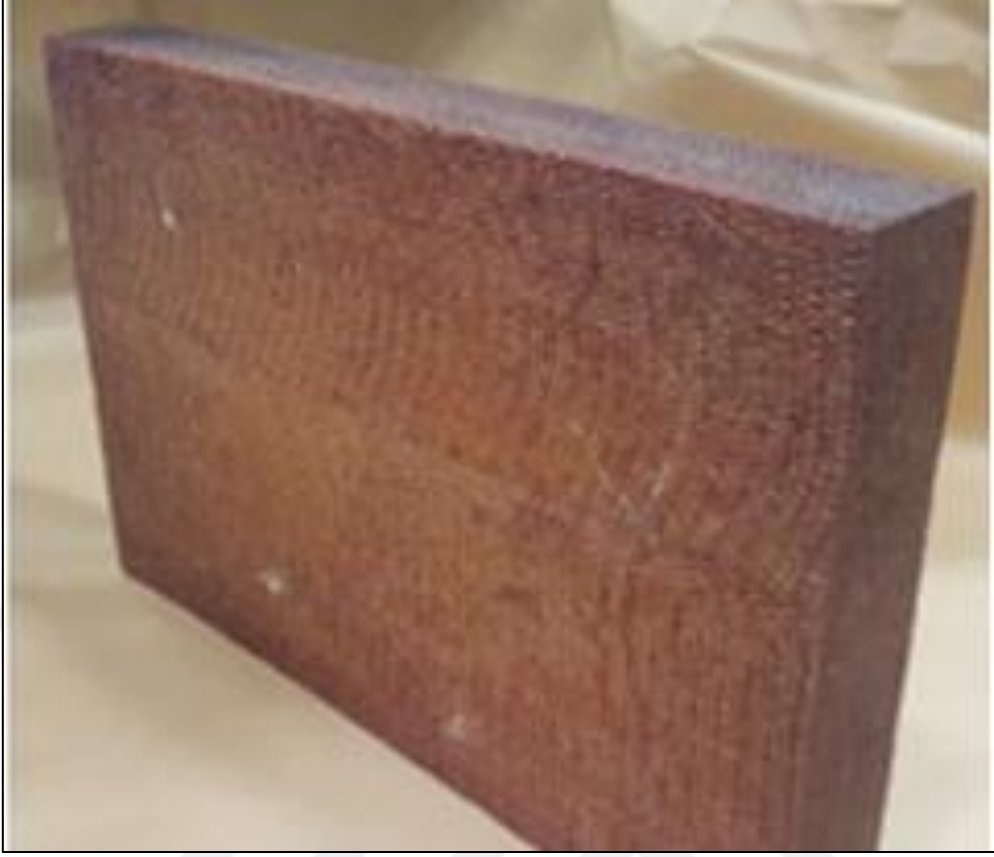
Değişken Parametreler	Deneme 1	Deneme 2
Son ürün kalınlığı	28-32 mm	48-50 mm
Preform yüzey alanı	7 cm^2	$9,065 \text{ cm}^2$
Preform sıcaklığı	25°C	50°C

Yöntem üzerindeki sabit parametreler Tablo 4.4'te listelenmiştir.

Tablo 4.4 Birinci ve ikinci denemeler sabit parametreleri.

Sabit Parametreler	Deneme 1 / Deneme 2
Besleme port sayısı	1
Vakum post sayısı	1
Reçine ön ısıtma sıcaklığı	50 °C
Reçine akış yönü	Dokuma yönüne dik
Reçine emdirme sırasında uygulanan vakum miktarı (ortam basıncı 0 bar için)	- 0,8 bar
Kürleme sırasında uygulanan vakum miktarı	Uygulanmadı
Kür döngüsü	120 °C de 1 saat ve 165 °C’de 2 saat

Tüm bu parametreler göz önüne alındığında; ilk denemede vakum torbalamada, preform desteklenmediğinden, preformda vakum hattından kaynaklı ezilmeler söz konusu olmuştur. Bu sebeple ikinci denemede VARTM metodu ile kalıp profili oluşturulmuş ve preformun ezilmesi büyük oranda engellenmiştir. Her iki süreçte de reçine ön ısıtılmalı ve preform; ilk denemede oda sıcaklığında, ikinci denemede ön ısıtılmalı olarak kullanılmıştır. İkinci denemede preformun ısıtılmış olmasının maddi olarak bir karşılığı gözlemlenmemiştir. Kullanılan reçine miktarları preform yüzey alanları ile doğru orantılı olarak artmıştır (ilk denemede 7 cm² için 5 kg ve ikinci denemede 9 cm² için 6 kg reçine). Her iki durumda da reçine, preformun dokuma yönüne ters olarak beslendiğinden, proses süreleri yakındır. Ürün görseli Şekil 4.6’da verilmiştir.



Şekil 4.6 Son ürün görseli.

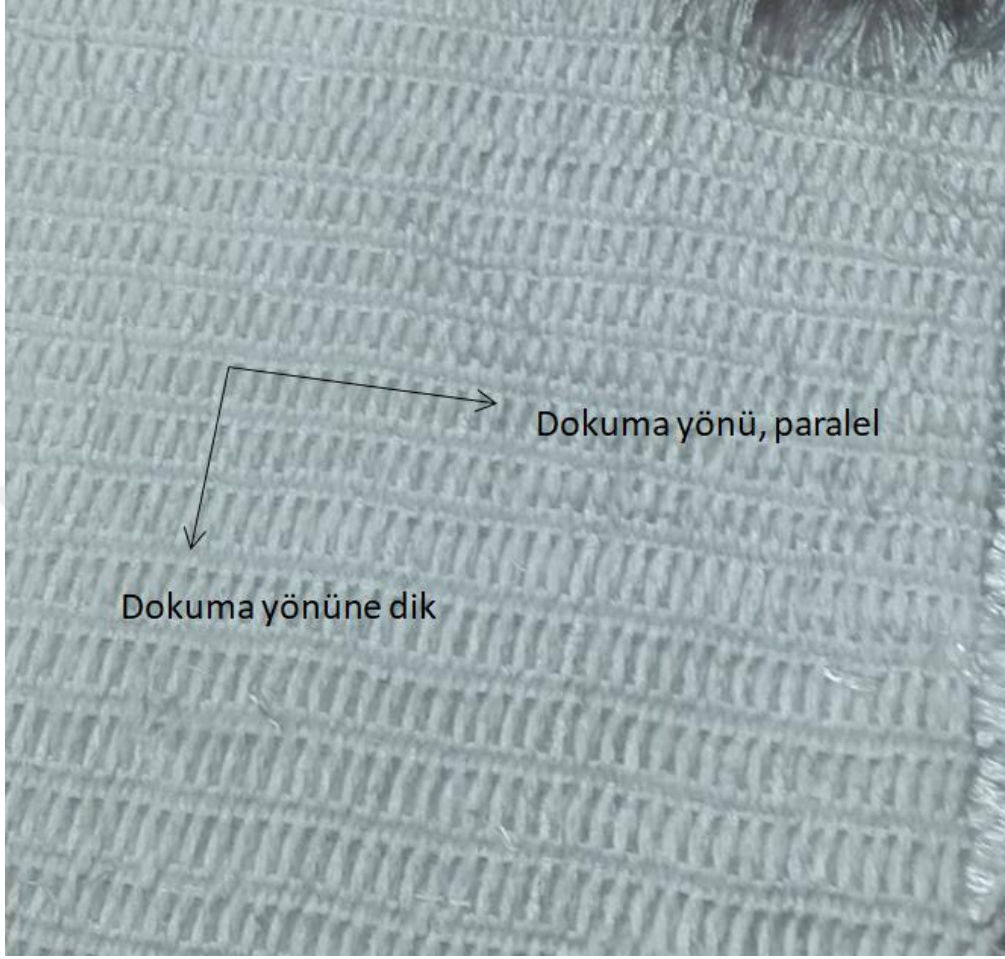
Bu denemeler sonucunda reçinenin dokuma yönüne paralel olarak beslenmesi gerektiği kanaatine varılmış olup, üçüncü denemede bu parametre üzerinde durulmuştur.

4.1.2.3 Üçüncü Deney Düzeneği

Üçüncü denemede, önceki denemede olduğu gibi VARTM metodu kullanılmıştır. Yalnızca pleksiglass malzemenin kullanılması, preform üzerinde kısmi ezilmelere sebebiyet vermesi gözlemlendiğinden, bu denemede preform üzerine karbon epoksi profil, pleksiglass ile mekanik olarak birleştirilerek kullanılmıştır. Bu profilin de vakum alma esnasında esnediği gözlemlenmiştir.

Bu denemede kullanılan preformun kalınlığı 48-50 mm ve boyutları 280 mm x 410 mm'dir. Preform ve reçine, proses öncesi ısıtılmamış olup, oda sıcaklığında kullanılmıştır. Bu denemede akış, preformun dokuma yönüne paralel gerçekleştirilmiştir. Preform boyutu büyüdüğünden besleme portu sayısı 1 olarak

sabit kalırken, vakum portu sayısı 3'e çıkarılmıştır. Kür döngüsü ilk iki denemede olduğu gibi kullanılmıştır. Preform dokuma yönü Şekil 4.7'de gösterilmiştir.



Şekil 4.7 Dokuma yönleri.

İkinci ve üçüncü deneme arasındaki değişken parametreler Tablo 4.5'te verilmiştir.

Tablo 4.5 İkinci ve üçüncü denemeler değişken parametreleri.

Değişken Parametreler	Deneme 2	Deneme 3
Reçine akış yönü	Dokuma yönüne dik	Dokuma yönüne paralel
Vakum post sayısı	1	3
Preform yüzey alanı	9,065 cm ²	11,48 cm ²
Preform sıcaklığı	50 °C	25 °C
Reçine ön ısıtma sıcaklığı	50 °C	25 °C

Yöntem üzerindeki sabit parametreler Tablo 4.6'daki gibidir.

Tablo 4.6 İkinci ve üçüncü denemeler sabit parametreleri.

Sabit Parametreler	Deneme 2 / Deneme 3
Yöntem	VARTM
Besleme port sayısı	1
Son ürün kalınlığı	48-50 mm
Reçine emdirme sırasında uygulanan vakum miktarı (ortam basıncı 0 bar için)	-0.8 bar
Kürleme sırasında uygulanan vakum miktarı	Uygulanmadı
Kür döngüsü	120 °C de 1 saat ve 165 °Cde 2 saat

Kullanılan reçine miktarı, preformların yüzey alanları ile doğru orantılıdır (2. denemede 9,065 cm² için 6 kg ve 3. denemede 11,48 cm² için 8 kg'dır). Reçine emdirme süresi, preformun dokuma yönüne paralel olarak gerçekleştirilmesi sayesinde 15 dakika mertebesine kadar düşürülmüştür. Vakum portları sayısının 3 adete artırılması hem bu sürenin kısaltılmasında rol oynamıştır hem de reçine akışının kontrol edilebilir olmasını sağlamıştır. Preform boyutu büyüdükçe,

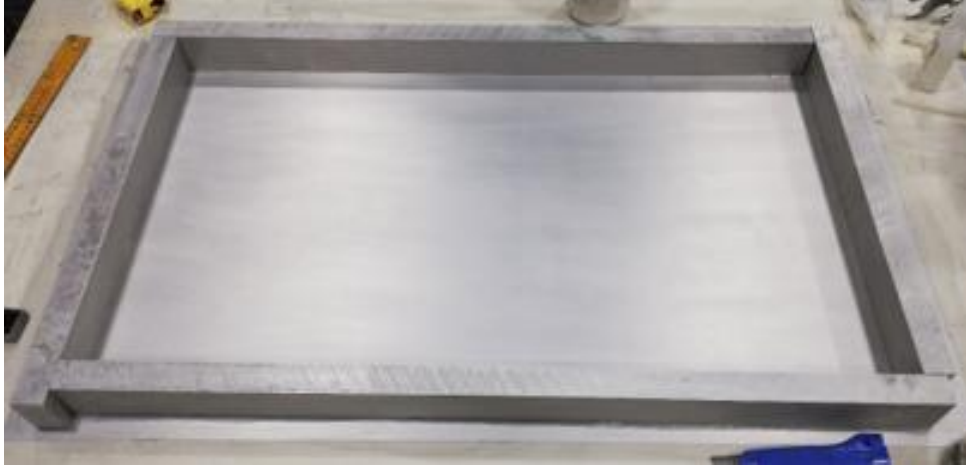
reçinenin homojen emdirilme kabiliyetinin zorlandığı görülmüştür. Bu sebeple son denemede, besleme vakum portu arttırılmış, reçine ve preforma ön ısıtma gerçekleştirilmiş, preformun ezilmesini önlemek amacıyla karbon epoksi destek plakası yerine alüminyum destek profili pleksiglassa entegre edilmiştir. Kırılma prosesi tamamlanmış ürün görseli Şekil 4.8’de verilmiştir.



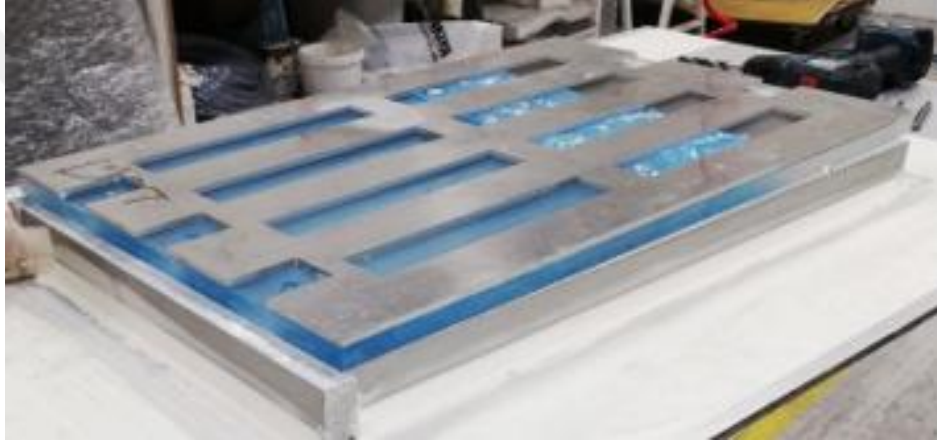
Şekil 4.8 Son ürün görseli.

4.1.2.4 Dördüncü Deney Düzeneği

Bu denemede reçine akışı preformun dokuma yönüne paralel olarak gerçekleştirilmiştir. Preform boyutları orantılı olarak büyütülmüş olup, 460 mm x 780 mm olarak seçilmiştir (yüzey alanı 35,88 cm²’ye çıkarılmıştır). Preform kalınlığı sabittir. Kalıp üzerindeki (Şekil 4.9) pleksiglassın esnemesini önlemek amacıyla 5 mm kalınlığında alüminyum profil (Şekil 4.10), pleksi cam entegre edilmiş ve preformun vakum karşısında ezilmesi minimuma indirilmiştir. Vakum portu sayısı 3 ile sabit tutulurken, reçinenin homojen emilmesini proses esnasında kontrol edebilmek amacı ile, besleme portu sayısı 2’ye çıkarılmıştır. Proses adımları Şekil 4.11, Şekil 4.12, Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’te sırasıyla gösterilmiştir.



Şekil 4.9 Kalıp görseli.



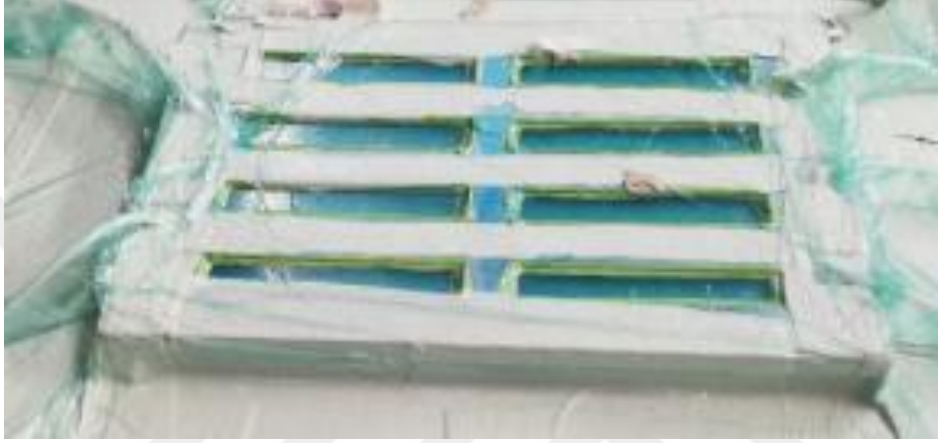
Şekil 4.10 Destek plakası yerleştirme ön denemesi görseli.



Şekil 4.11 Preform ve besleme/vakum portlarının kalıba yerleştirilmesi görseli.



Şekil 4.12 Preform üzerine soyma kumaşı yerleştirilmesi görseli.



Şekil 4.13 Kalıbın vakuma alınması.



Şekil 4.14 VARTM metodu ile fenolik reçine beslemesi.



Şekil 4.15 Son ürün görseli.

Elde edilen ürün Şekil 4.15'te gösterilmiştir. Üçüncü ve dördüncü deneme arasındaki değişken parametreler Tablo 4.7'de verilmiştir.

Tablo 4.7 Üçüncü ve dördüncü denemeler değişken parametreler.

Değişken Parametreler	Deneme 3	Deneme 4
Besleme post sayısı	1	2
Preform sıcaklığı	25 °C	50 °C
Reçine ön ısıtma sıcaklığı	25 °C	50 °C
Kürleme sırasında uygulanan vakum miktarı	Uygulanmadı	-0.1 bar (ortam 0 bar için)
Kür döngüsü	120 °C de 1 saat ve 165 °Cde 2 saat	120 °C'de 2 saat ve 170 °C 2 saat

Yöntem üzerindeki sabit parametreler Tablo 4.8'deki gibidir.

Tablo 4.8 Üçüncü ve dördüncü denemeler sabit parametreler.

Sabit Parametreler	Deneme 3 / Deneme 4
Yöntem	VARTM
Reçine akış yönü	Dokuma yönüne paralel
Vakum port sayısı	3
Son ürün kalınlığı	48-50 mm
Reçine emdirme sırasında uygulanan vakum miktarı (ortam basıncı 0 bar için)	-0.8 bar

Besleme port sayısı reçine akışını proses esnasında daha iyi kontrol edebilmek amacıyla arttırılmıştır. Her iki durumda da preform ve reçine sıcaklığı aynı olup, son durumda reçine viskozitesini düşürmek amacıyla sıcaklık 50 °C'ye çıkarılmıştır. Reçine akış hızına doğrudan etkisinin olup olmadığı proses esnasında gözlemlenememiştir. Kürlenme esnasında parça içerisinden atılması gereken gaz (hava ve tepkime sonucu açığa çıkan su buharı), yine kür sırasında vakum hattının açık bırakılması ile bertarafı kolaylaşmıştır. Bu atımın kontrollü yapılması ve parçadaki çapraz bağlanma derecesinin bir miktar arttırılabilmesi için kür döngüsündeki kürlenme süresi ve ikinci basamaktaki sıcaklık (170 °C'ye) arttırılmıştır.

Proses sonunda kullanılan reçine miktarı yüzey alanları ile orantılı olup 29 kg'dır (orantısız olarak 25 kg olması gerekiyordu). Reçine beslemesine parça içerisinde reçine fakir bölge kalmadığından emin olmak amacıyla devam edilmiştir. Kürlenme esnasında açık bırakılan vakum hattı sayesinde (düşük vakum hattı -0,1 bar – ortam basıncı 0 bar için-) reçine atımına devam edilmiştir.

Bu denemede parça boyutu büyüdüğünden reçinenin homojen akışı konusunda zorluk yaşanmıştır. Vakum portlarının sayısındaki artış, bu işlemi bir miktar kontrol edilebilir seviyeye getirmiş olsa da reçine kanalı oluşan bölgelerde reçine kolay yolu izlediğinden, diğer bölgelere ulaşmakta zorlanmıştır, bu sebeple proses

2 saat 30 dakika sürmüştür. Bu anlamda reçinenin besleme sıcaklığındaki değişiminin etkisi parça üzerinde gözlenememiş olsa da akışın prefomun dokuma yönüne paralel olarak beslenmesinin akışı kolaylaştırdığı, post sayılarının artırılmasının proses esnasında akışın kontrol edilebilirliğinin artırılması ile ilgili sonuçlara varılmıştır. Kür döngüsünün uzatılması ve kürlenme sırasında az miktarda vakuma (-0,1 bar) devam edilmesi, proses esnasında beslenen fazla reçinenin kontrollü şekilde (reçine fakir bölge kalmadan) atılmasına yardımcı olduğu söylenebilir. Kür döngüsünün 165 °C'den 170 °C'ye artırılmış olmasının malzeme karakterizasyonu test sonuçları akabinde, anlamlı bir değişikliğe sebep olmadığı gözlemlenmiştir.

4.2 El Yatırması Metodu ile İki Boyutlu Yüksek Silika Takviye, Fenolik Reçine Matrisli Kompozit Plaka Üretimi

Prepreg (önemdirilmiş kumaş) malzeme kullanılarak elle yatırma metodu (hand lay-up) ile iki boyutlu kompozit plaka üretilmiştir.

4.2.1 Ham Malzeme Özellikleri

300 g/m² yüksek silika kumaş takviye ve fenolik reçine matrisli, önemdirilmiş kumaş malzeme kullanılmıştır. Malzeme teknik özellikleri Tablo 4.9'da verilmiştir.

Tablo 4.9 Önemdirilmiş kumaş (prepreg) malzeme teknik özellikleri.

Test Tanımı	Değer
Uçucu miktarı, %	1-12
Katı reçine miktarı, %	22-34
Çözünen reçine miktarı, %	85-100

4.2.1.1 Kumaş Özellikleri

Önemdirilmiş ara mamülünün takviyesi yüksek silika oranına sahip kumaştır. Teknik özellikleri Tablo 4.10'da verilmiştir.

Tablo 4.10 Kumaş teknik özellikleri.

Özellik	Değer
Örgü tipi	Düz
SiO ₂ içeriği, %	≥94
Renk	Beyaz
Alansal yoğunluk (g/m ²)	300±20
Termal ağırlık kaybı (%)	≤5

4.2.1.2 Reçine Özellikleri

Önemlendirilmiş ara mamülünün matrisi resol tip fenolik reçinedir. Teknik özellikleri Tablo 4.11’de verilmiştir.

Tablo 4.11 Reçine teknik özellikleri.

Özellik	Değer
Kimyasal Tip	Fenol-Formaldehit
Katı madde miktarı (%)	55-64
pH Analizi	7,9-8,5
Viskozite (cP)	180-300
Yoğunluk (g/cm ³)	1,07-1,10

4.2.2 Ablatif Plaka Üretim Yöntemi

Ablatif özellikli iki boyutlu kompozit plaka elde etmek amacıyla, yapılan literatür araştırmaları sonucunda elle yatırma metodunun kullanıldığı görülmüştür.

Kesim yapılan prepreglerin bilgisi Tablo 4.12’de paylaşılmıştır.

Tablo 4.12 Prepreg bilgisi.

Tanım	Ölçüm
Katman/Plaka Ölçüleri	450 mm x 850 mm
Su Jeti Sonrası	400 mm x 800 mm
Plaka Kalınlık	50 ± 3 mm
Prepreg Kat Sayısı	210±10

4.2.2.1 Prepreg Kesim İşlemi

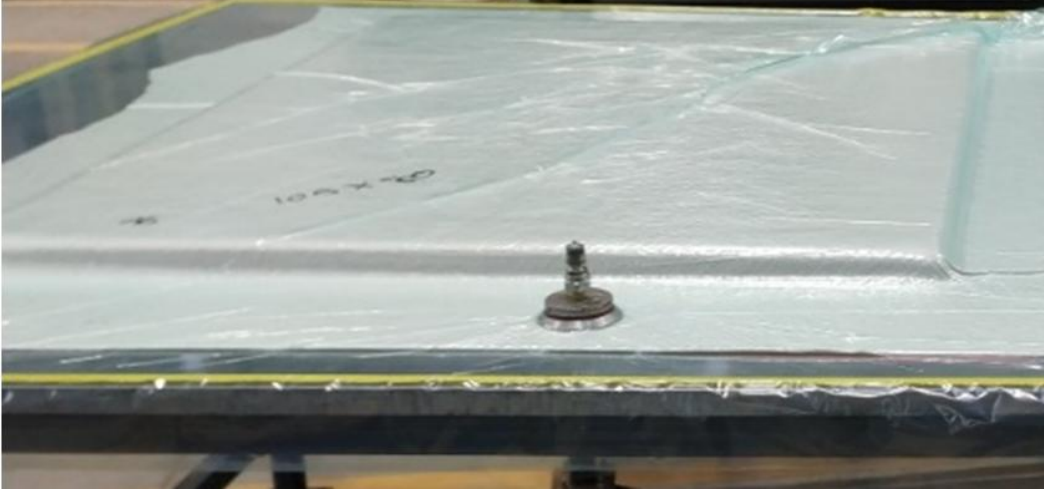
Kesilecek prepregler soğuk odadan (-18°C) çıkarılmıştır. Ortam sıcaklığına gelene kadar kit torbası açılmadan muhafaza edilmiştir. Prepreg kitleri, torba üzerinde nem kalmayana kadar kapalı şekilde muhafaza edilmiştir. Prepregler istenilen ölçülerde kesilmiştir. Uygun olmayan katmanlar; beyaz renkli, yağ lekesi olanlar ve kumaş deformasyonu olanlar ayrılarak serim operasyonuna hazır hale getirilmiştir.

4.2.2.2 Serim İşlemi

Ayırıcı film, aşırı yapışma nedeniyle prepreg'e yapışma eğiliminde sahip olduğu gözlemlenmiştir. Çok yapışkan olup filmde ayrılırken deforme olan veya çok kuru olup yüzeye tutunmayan prepreg katları hurdaya ayrılmıştır.

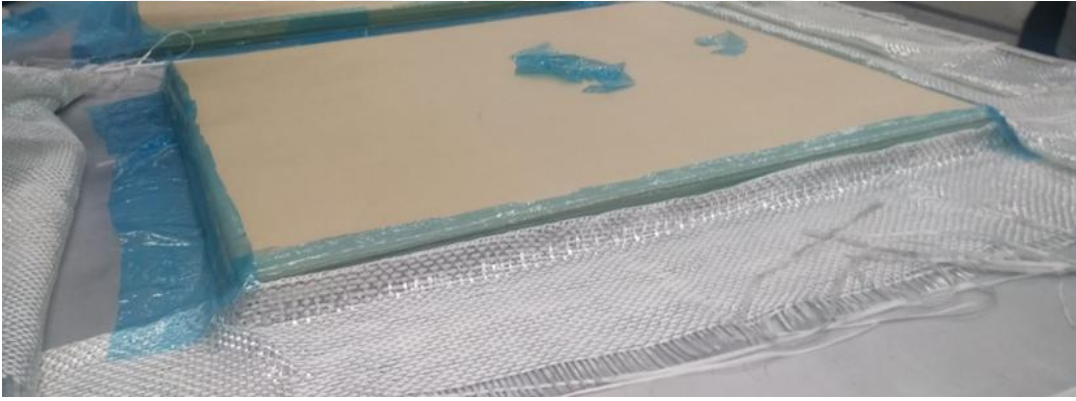
Serimi yapılan parçaların üzerine ve kenarlarına ayırıcı film yerleştirilmiştir. En üste battaniye konularak vakum torbalama işlemi yapılmıştır.

Parçaların sıkıştırma işlemlerinin yapılabilmesi için, serim esnasında, her on katta bir 20 ± 5 dakika ara vakum uygulanmıştır (Şekil 4.16).



Şekil 4.16 Ara vakum işlemi.

Paketleme yapılırken parçanın kenarlarına ayırıcı film ve kuru cam kumaş yerleştirilmiştir (Şekil 4.17).



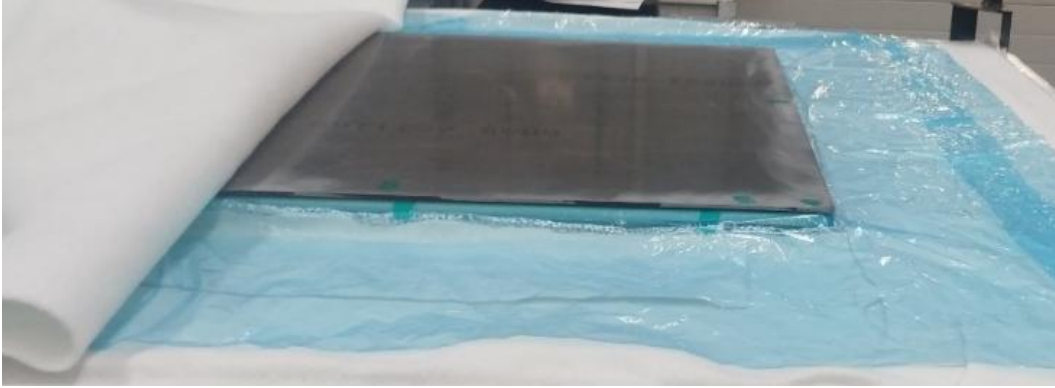
Şekil 4.17 Parçaların etrafına yerleştirilen kuru cam kumaş.

Her parça üzerinde iki adet ısıtıcı çift yerleştirilmiştir (Şekil 4.18). Isıtıcı çiftler, birbirine en uzak olacak iki bölgeye yerleştirilmiştir.



Şekil 4.18 Parçanın köşelerinden yerleştirilen ısı çift görüntüsü.

Baskı plakası yerleştirilmeden önce en üst kata ayırıcı film ve battaniye serilerek serim konfigürasyonu tamamlanmış olur. Ayırıcı filmlerin üzerine baskı plakası yerleştirildikten sonra son kat battaniye yerleştirilmiştir (Şekil 4.19).



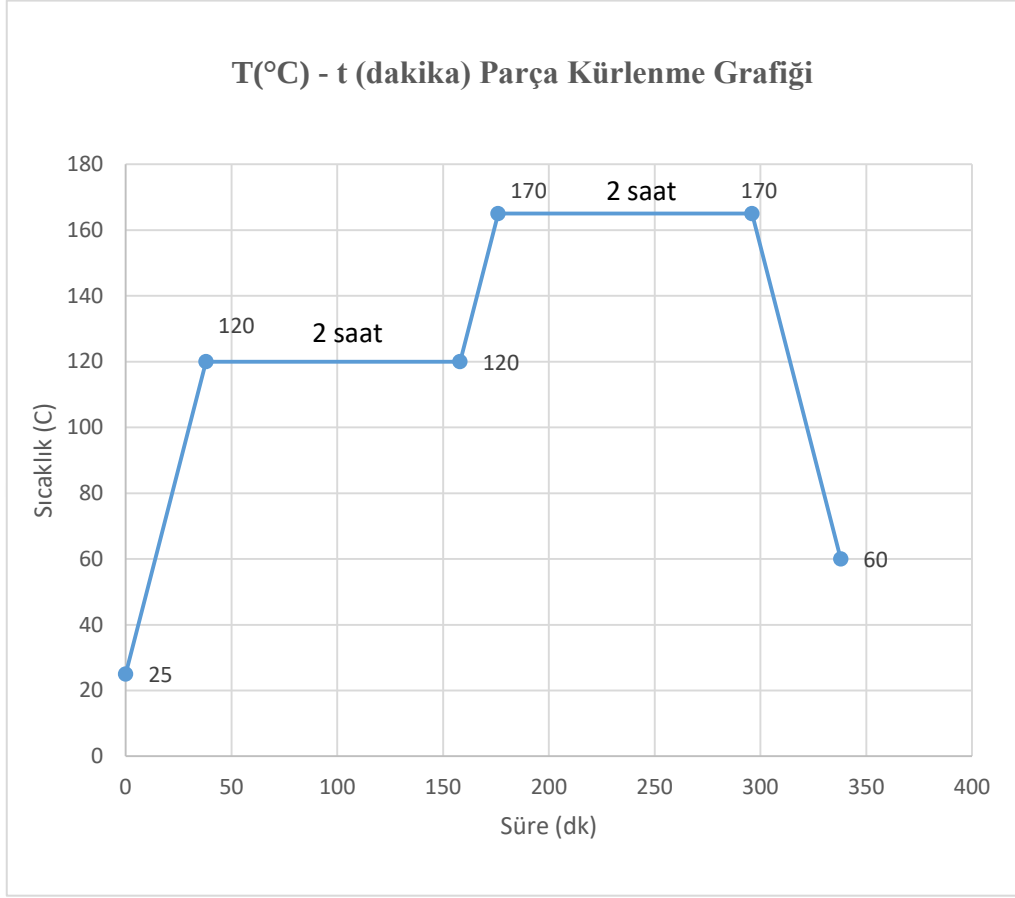
Şekil 4.19 Parçaların üzerine yerleştirilmiş baskı plakası.

Plaka üzerine 4 adet vakum portu yerleştirilmiştir.

4.2.2.3 Kürlleme Prosesi

Plaka kürlleme işlemi otoklavda gerçekleştirilmiştir. Ürünler otoklav içerisine hava sirkülasyonunu engellemeyecek şekilde yerleştirilmiştir. Otoklav oda sıcaklığından 120 °C'ye 2,5 °C/dk hız ile çıkılır. Bu sıcaklıkta 2 saat süre ile beklendikten sonra aynı ramp ile sıcaklık 170 °C'ye ayarlanır. 170 °C'de 2 saat

süre ile bekledikten sonra yaklaşık 2,5 °C/dk hız ile soğutma işlemi yapılır (Şekil 4.20).



Şekil 4.20 Otoklavdaki kür döngüsü grafiği.

Otoklavda Basınç Verme Süreci

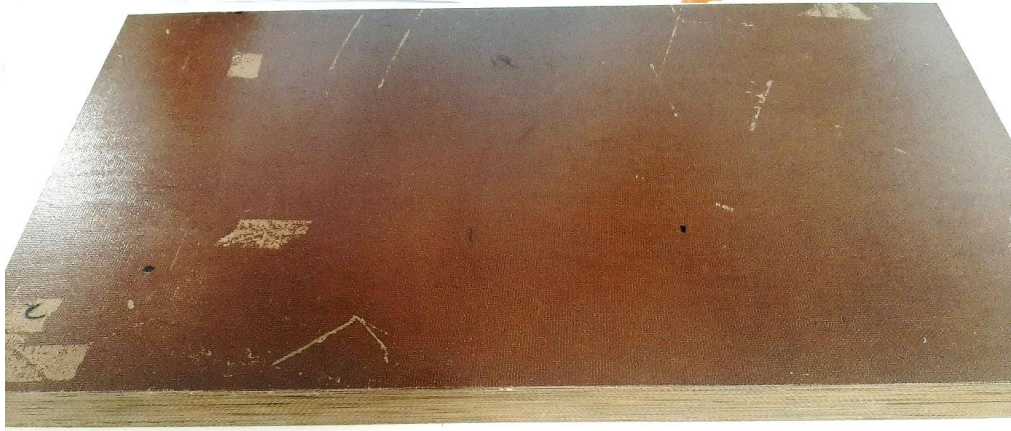
Vakum portları; sistem vakum valflerine bir tanesi vakum sensörüne bağlanmıştır.

1. Otoklavda oda sıcaklığında basınçlama başlatılmıştır.
2. 110 °C ye ulaşıldığında 14 bar basınca ulaşmış olur.
3. Soğuma sırasında 0,1 hız ile 0 bar ulaşılmıştır.
4. Process boyunca vakum -0,2 bardır (ortam 0 bar için).

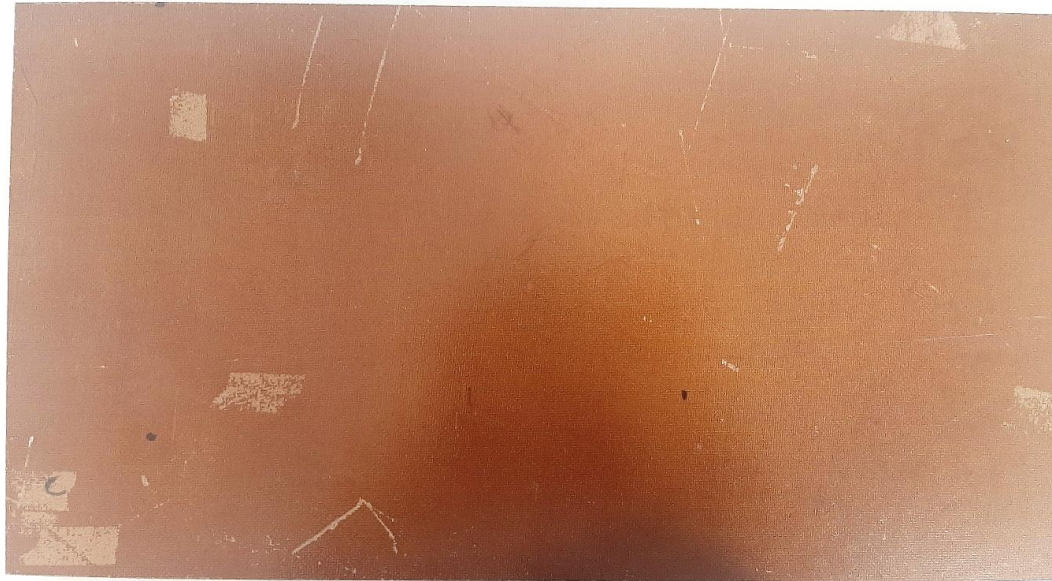
Proses sonunda parça otoklavdan çıkarılmıştır (Şekil 4.21). Plaka görüntüleri Şekil 4.22, Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'te paylaşılmıştır.



Şekil 4.21 Otoklav sonrası parçanın paketi açılmamış halinin görüntüsü.



Şekil 4.22 K rlenmiř plaka görüntüsü.



Şekil 4.23 Parçanın  stten görünümü.



Şekil 4.24 Parçanın arayüz görüntüsü.

4.3 Vakum Destekli Reçine Transfer Kalıplama Yöntemi ile İki Boyutlu Yüksek Silika Takviyeli, Fenolik Reçine Matrisli Kompozit Plaka Üretimi

Bu bölümde VARTM metodu kullanılarak yüksek silika kumaşlara fenolik reçine emdirilerek ablatif özellikli kompozit plaka elde edilmiştir.

4.3.1 Ham Malzeme Özellikleri

4.3.1.1 Kumaş Malzemesi Özellikleri

Kompozit malzemenin takviyesi yüksek silika oranına sahip kumaştır. Teknik özellikleri Tablo 4.13'te verilmiştir.

Tablo 4.13 Kumaş teknik özellikleri.

Özellik	Değer
Örgü tipi	Düz
SiO ₂ içeriği, %	≥94
Renk	Beyaz
Alansal yoğunluk (g/m ²)	300±20
Termal ağırlık kaybı (%)	≤5

4.3.1.2 Reçine Malzemesi Özellikleri

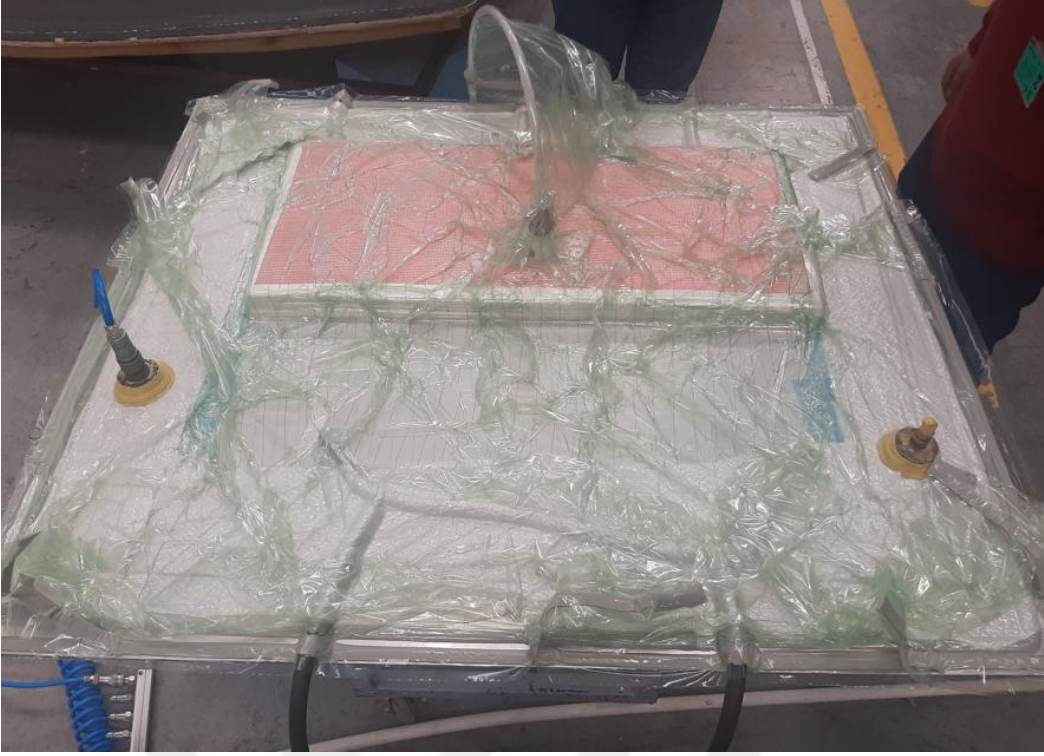
Kompozit malzemenin matrisi fenolik reçinedir. Teknik özellikleri Tablo 4.14’te verilmiştir.

Tablo 4.14 Reçine teknik özellikleri.

Özellik	Değer
Kimyasal Tip	Fenol-Formaldehit
Katı madde miktarı (%)	55-64
pH Analizi	7,9-8,5
Viskozite (cP)	180-300
Yoğunluk (g/cm ³)	1,07-1,10

4.3.2 Ablatif Plaka Üretim Yöntemi

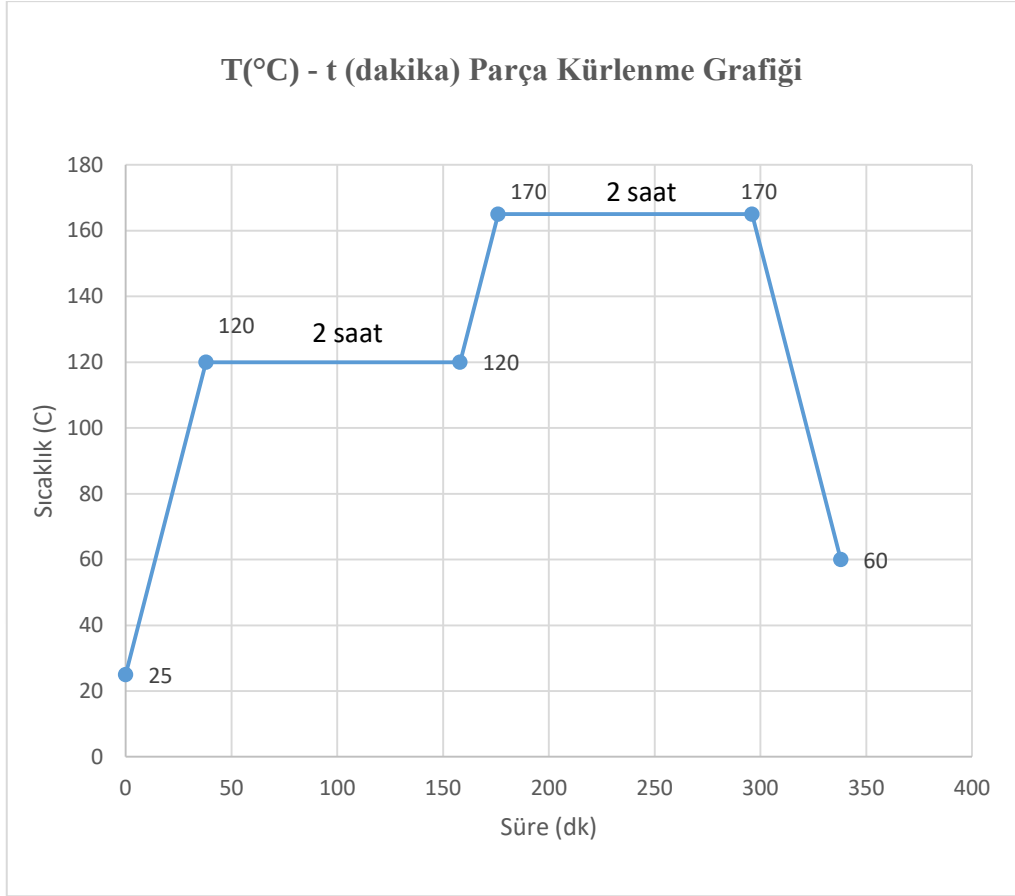
120 kat, 350 mm x 400 mm ölçülerinde kesilen kumaşlar kalıp üzerine yerleştirilmiş ve VARTM düzeneği hazırlanmıştır (Şekil 4.25). Kalıp ısıtmalı olmadığından yalnızca reçine 50 °C’ye ısıtılmış ve proses süresince sabit tutulmuştur. Reçine emdirme süresince -0,8 bar (ortam 0 bar için) vakum uygulanmıştır.



Şekil 4.25 VARTM düzeneği.

4.3.2.1 Kürleme Prosesi

Plaka k rleme işlemi otoklavda gerçekleştirilmiştir.  r nler otoklav içerisine hava sirkülasyonunu engellemeyecek şekilde yerleştirilmiştir. K r döngüsündeki sıcaklık artış ve düşüş hızları 2,5 C/dk'dır (şekil 4.26).



Şekil 4.26 Otoklavdaki kür döngüsü grafiği.

Otoklavda 14 bar basınç altında parça kürlenmiştir. Kürleme süreci boyunca vakum -0,1/-0,2 bardır (ortam 0 bar için). Proses sonunda parça otoklavdan çıkarılmıştır (Şekil 4.27, Şekil 4.28, Şekil 4.29).



Şekil 4.27 Otoklav sonrası kalıp ve parça görüntüsü.



Şekil 4.28 VARTM metodu ile üretilmiş, fenolik reçine matrisli, yüksek silika takviyeli ablatif özellikli kompozit plaka, üstten görünümü.



Şekil 4.29 VARTM metodu ile üretilmiş, fenolik reçine matrisli, yüksek silika takviyeli ablatif özellikli kompozit plaka, arayüz görüntüsü.

4.4 Vakum Destekli Reçine Transfer Kalıplama Yöntemi ile İki Boyutlu Yüksek Silika Takviyeli, Benzoksazin Reçine Matrisli Kompozit Plaka Üretimi

Bu bölümde VARTM metodu kullanılarak yüksek silika kumaşlara benzoksazin reçine emdirilerek ablatif özellikli kompozit plaka elde edilmiştir.

4.4.1 Ham Malzeme Özellikleri

4.4.1.1 Kumaş Malzemesi Özellikleri

Kompozit malzemenin takviyesi yüksek silika oranına sahip kumaştır. Teknik özellikleri Tablo 4.15’te verilmiştir.

Tablo 4.15 Kumaş teknik özellikleri.

Özellik	Değer
Örgü tipi	Düz
SiO ₂ içeriği, %	≥94
Renk	Beyaz
Alansal yoğunluk (g/m ²)	300±20
Termal ağırlık kaybı (%)	≤5

4.4.1.2 Reçine Malzemesi Özellikleri

Kompozit malzemenin matrisi benzoksazin reçinedir. Teknik özellikleri Tablo 4.16’da verilmiştir.

Tablo 4.16 Reçine teknik özellikleri.

Özellik	Değer
Kimyasal Tip	Benzoksazin
Katı madde miktarı (%)	En az 99
Jel zamanı (saniye, 200 °C)	300-450
Viskozite (cP, 25 °C)	14500-15000
Viskozite (cP, 50 °C)	170-190
Yoğunluk (g/cm ³)	1,17-1,20

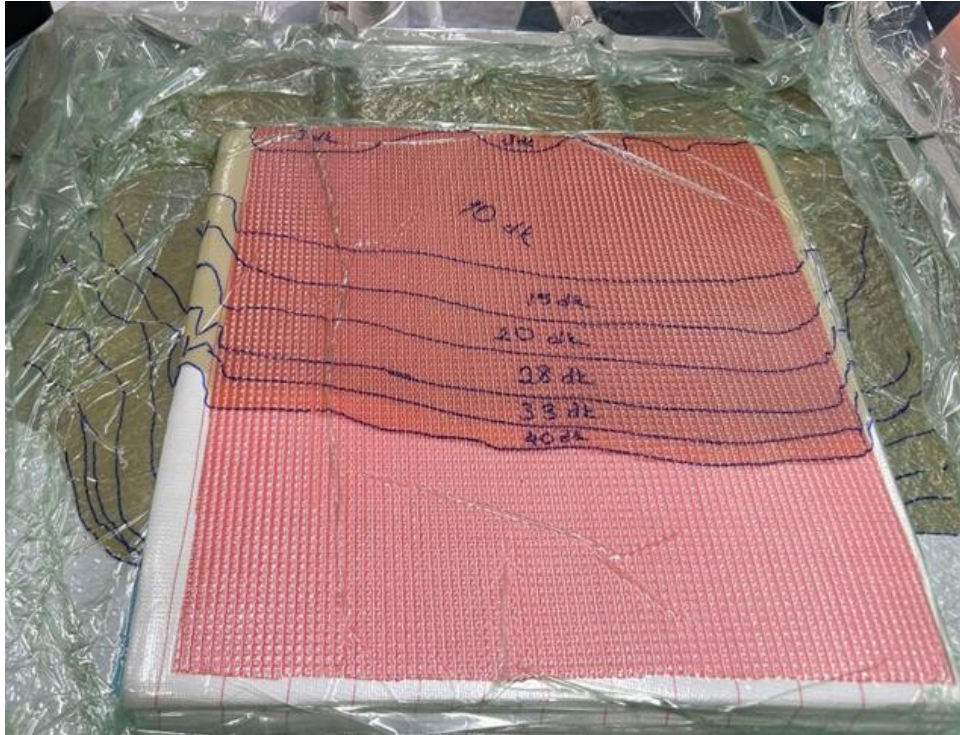
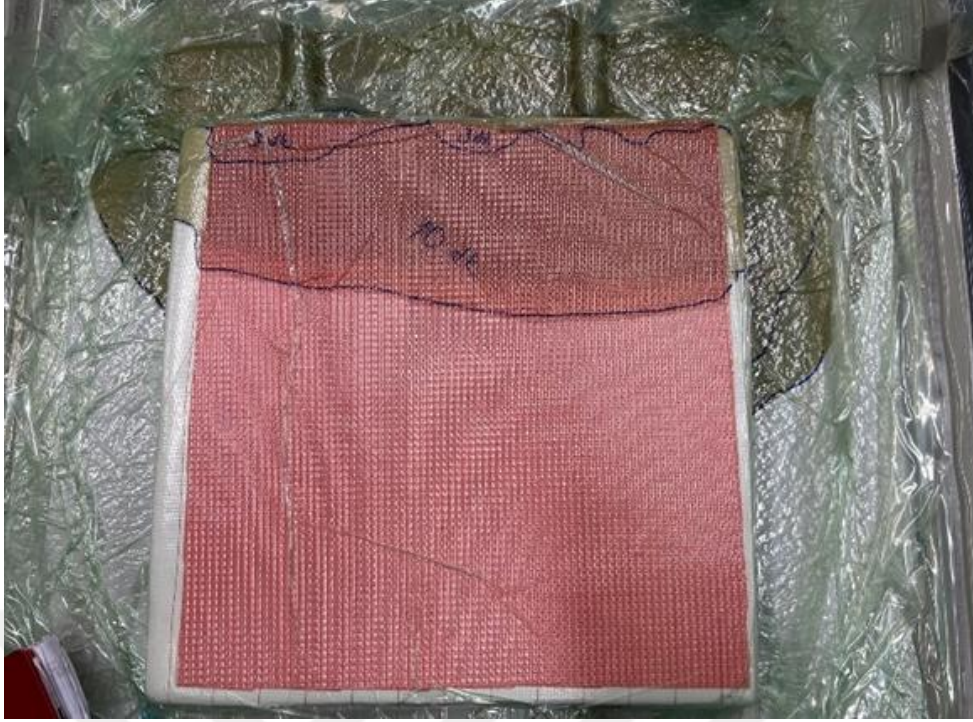
4.4.2 Ablatif Plaka Üretim Yöntemi

120 kat 350 mm x 350 mm ölçülerinde kesilen kumaşlar kalıp üzerine yerleştirilmiş ve VARTM düzeneği hazırlanmıştır (Şekil 4.30). Kalıp ısıtmalı olmadığından yalnızca reçine 50 °C’ye ısıtılmış ve proses süresince sabit tutulmuştur. Reçine emdirme süresince -0,8bar (ortam 0 bar için) vakum uygulanmıştır.



Şekil 4.30 Benzoksazin matrisli, yüksek silika takviyeli kompozit plaka VARTM düzeneği: sol taraf reçine besleme hattı, sağ taraf vakum hattı.

2 adet besleme ve 2 adet vakum portu kullanılarak reçine akışı kolaylıkla kontrol edilebilmiştir (Şekil 4.31).



Şekil 4.31 Reçine akışının zamana bağlı takibi.

Toplamda 5.5 kg reçine kullanılmış ve proses toplam 1.5 saat sürmüştür (Şekil 4.32).



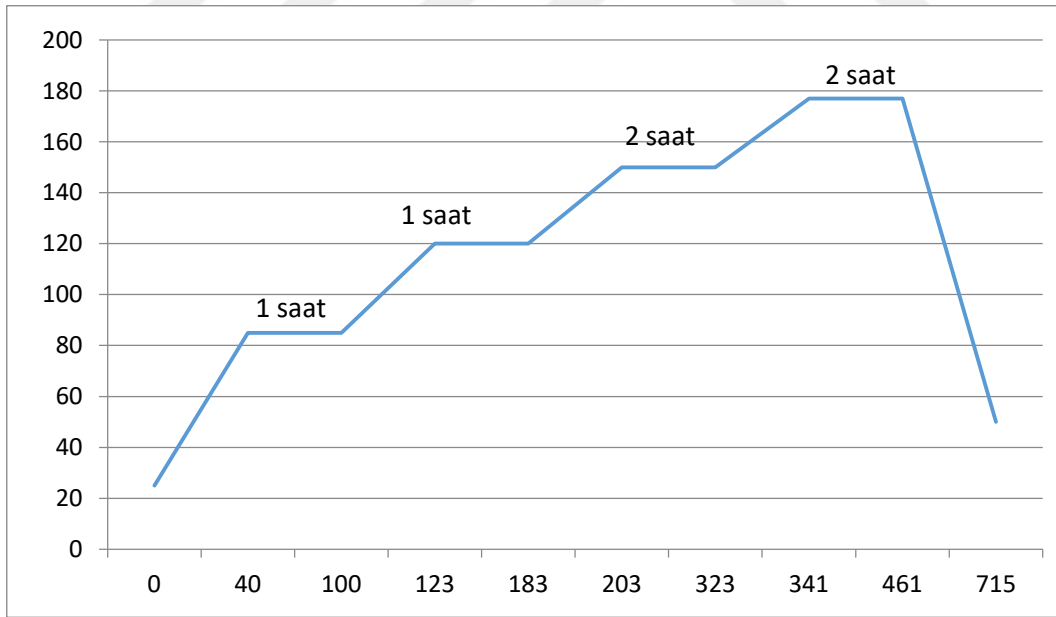
Şekil 4.32 Reçine emdirme operasyonunun tamamlanması.

4.4.2.1 Kürleme Prosesi

Otoklav basıncı 7 bar olarak ayarlanmıştır. Kürleme prosesi süresince de düşük vakum (-0,1 bar) uygulanmıştır. Kür döngüsü çıkış hızı 1,5 °C/dk ve soğuma hızı 0,5 °C/dk'dır. Tablo 4.17'deki veriler ile Şekil 4.33'deki döngü uygulanmıştır.

Tablo 4.17 Otoklav sıcaklıkzaman verileri.

T (°C)	t (dk)
25	0
85	40
85	100
120	123
120	183
150	203
150	323
177	341
177	461
50	715
Toplam süre (saat)	11,92



Şekil 4.33 Benzoksazin matrisli ablatif özellikli kompozit malzeme otoklav kür döngüsü grafiği.

Kürlenme sonrası kalıp üzerindeki kompozit plakanın görüntüsü aşağıda verilmiştir. 85 °C’de içerisinde bulunan nemi atması sebebiyle, önlem amaçlı bir basamak koyulmuştur. 120 ve 150 °C’de kürlendirilip, 177 °C’de ileri kürlenmesi sağlanarak döngü tamamlanmıştır [90]. Kür döngüsünün uygulanmasının ardından, parça otoklavdan çıkarılmıştır (Şekil 4.34).



Şekil 4.34 Otoklav sonrası parça ve kalıp görüntüsü.

Plaka kalınlığı 32 ± 0.5 mm olarak ölçülmüştür. Kenarlar su jeti ile kesilerek alındıktan sonra ara yüzde delaminasyon ile karşılaşılmamıştır (Şekil 4.35, Şekil 4.36 ve Şekil 4.37).



Şekil 4.35 Benzoksazin reçine matrisli kompozit plaka üstten görünümü.



Şekil 4.36 Benzoksazin matrisli kompozit plaka taban görüntüsü.



Şekil 4.37 Benzoksazin matrisli kompozit plaka arayüz görüntüsü.

4.5 Vakum Destekli Reçine Transfer Kalıplama Yöntemi ile Seramik Yün Battaniye Takviyeli, Fenolik Reçine Matrisli Kompozit Plaka Üretimi

Bu bölümde VARTM metodu ile seramik battaniyeye fenolik reçine emdirilerek ablatif özellikli kompozit plaka elde edilmiştir.

4.5.1 Ham Malzeme Özellikleri

4.5.1.1 Seramik Yün Battaniye Malzemesi Özellikleri

Kompozit malzemenin takviyesi seramik yün battaniye olarak adlandırılan Cerachem Blanket'tir (Şekil 4.38). Teknik özellikleri Tablo 4.18'de verilmiştir.



Şekil 4.38 Seramik yün battaniye malzemesi.

Tablo 4.18 Battaniye teknik özellikleri.

Özellik		Değer
Renk		Beyaz
Sınıflandırma Sıcaklığı (°C)		1430
Sürekli Kullanım Sıcaklığı (°C)		1315
Erime Sıcaklığı (°C)		1760
Yoğunluk, kg/m ³		128
Kimyasal İçerik (%)	SiO ₂	48-52
	Al ₂ O ₃	33-37
	ZrO ₃	13-17
	Diğer	
Termal İletkenlik, W/mK, ASTM C201	200 °C	0,05
	400 °C	0,08
	600 °C	0,14
	800 °C	0,19
	1000 °C	0,27
	1200 °C	0,36

4.5.1.2 Reçine Malzemesi Özellikleri

Kompozit malzemenin matrisi benzoksazin reçinedir. Teknik özellikleri Tablo 4.19’da verilmiştir.

Tablo 4.19 Reçine teknik özellikleri.

Özellik	Değer
Kimyasal Tip	Fenol-Formaldehit
Katı madde miktarı (%)	55-64
pH Analizi	7,9-8,5
Viskozite (cP)	180-300
Yoğunluk (g/cm ³)	1,07-1,10

4.5.2 Ablatif Plaka Üretim Yöntemi

Battaniye kalıp için 400 mm x 780 mm x 50 mm ölçülerinde kesilmiş ve kalıba yerleştirilmiştir (Şekil 4.39).

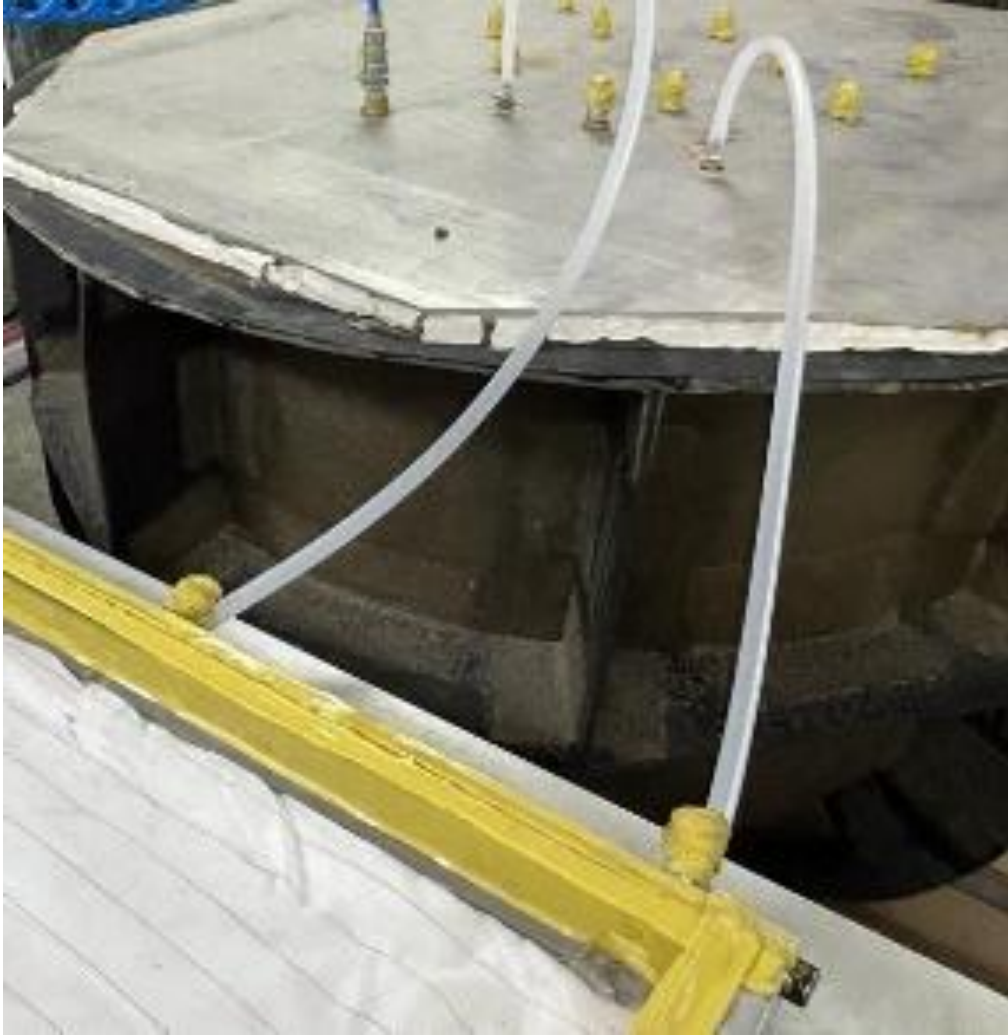


Şekil 4.39 VARTM kalıbı.

2 adet besleme ve 2 adet vakum portu ile reçine akışı kontrol edilmiştir. Yüzeye çizgili soyma kumaşı yerleştirilmiştir. Reçine çıkışının yüzeyden de sağlanabilmesi için üst yüzeye yerleştirilen şeffaf plaka ile battaniye arasına 2 mm boşluk bırakılmıştır (Şekil 4.40).



Şekil 4.40 Tamamen kapatılmış kalıbın son halinin görüntüsü.



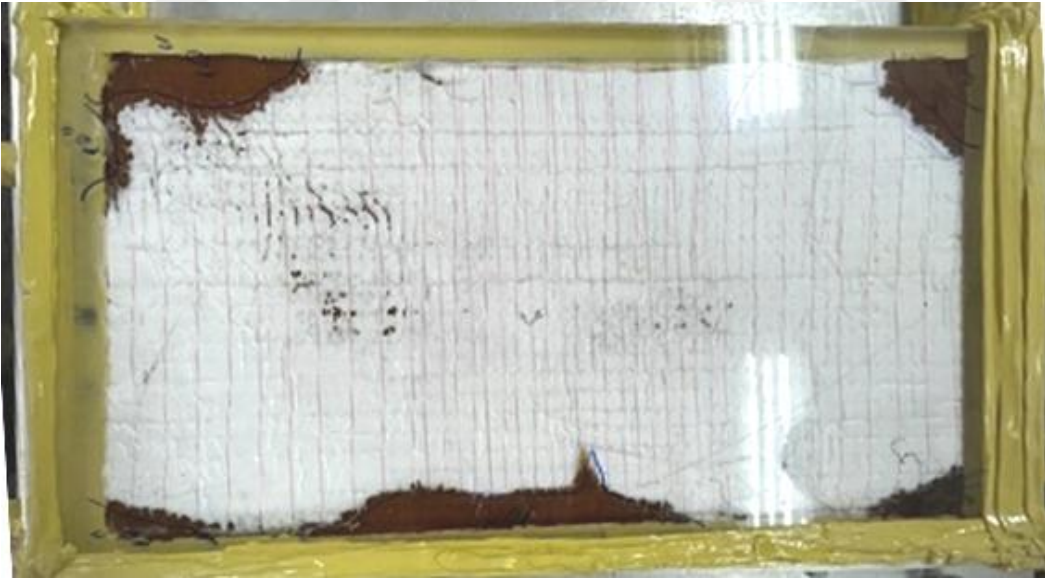
Şekil 4.41 Vakum tankı.

Kalıp hazırlığının tamamlanmasının ardından kalıp ve reçine 50 °C'ye ısıtılmıştır. Proses boyunca -0,8 bar (ortam 0 bar için) vakum uygulanmıştır (Şekil 4.41).



Şekil 4.42 Reçine akışının başlaması.

Battaniyenin fiziksel yapısı gereği reçine tabandan ilerleyerek akışa başlamıştır (Şekil 4.42). Vakumun zaman içerisindeki etkisi ile reçine üst yüzeylere yönelmiştir (Şekil 4.43).



Şekil 4.43 Reçinenin zamanla yönelimi.

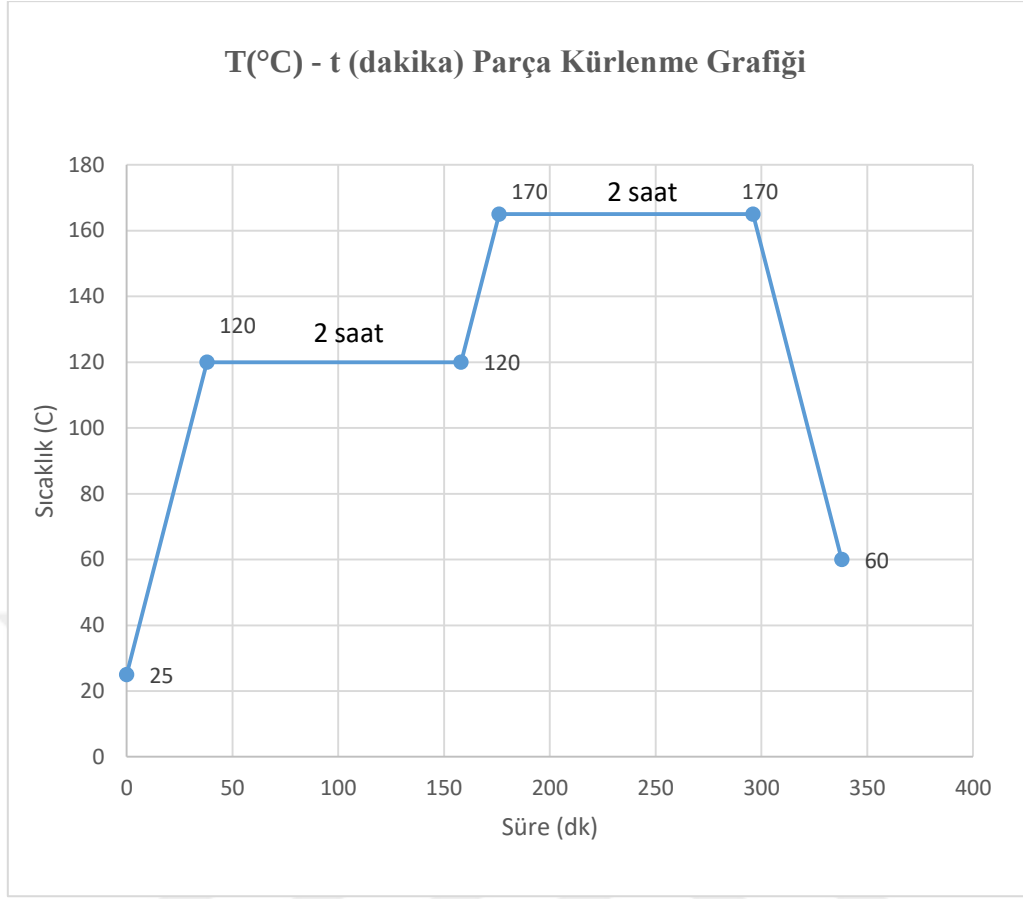


Şekil 4.44 Reçinenin battaniyeye tamamen emilmesi sonucu ürün görseli.

Toplamda 15,8 kg reçine kullanılmıştır. Reçine emdirme işlemi 3,5 saat sürmüştür (Şekil 4.44).

4.5.2.1 Kürleme Prosesi

Plaka kürleme işlemi otoklavda gerçekleştirilmiştir. Otoklavda oda sıcaklığından 120 °C'ye 2,5 °C/dk hız ile çıkılmıştır. Bu sıcaklıkta 2 saat süre ile beklendikten sonra aynı hız ile sıcaklık 170 °C'ye ayarlanmıştır. 170 °C'de 2 saat süre ile beklendikten sonra yaklaşık 2,5 °C/dk hız ile soğutma işlemi yapılmıştır (Şekil 4.45). Parçalar 60 °C nin altında otoklavdan çıkartılmıştır. Otoklav ortamında basınç verilmemiştir.



Şekil 4.45 Otoklavdaki sıcaklık-zaman kür döngüsü grafiği.

Döngünün tamamlanmasının ardından parça otoklavdan çıkarılmıştır (Şekil 4.46).



Şekil 4.46 Otoklavdan çıkan kalıp içerisindeki parçanın görüntüsü.

Parça üst yüzeyinde 2 mm reçine köpürmesi gözlemlenmiştir (Şekil 4.47 ve Şekil 4.49)). Parçanın son ağırlığı 12,4 kg ölçülmüştür. Parça kenarları su jeti ile temizlenmiştir (Şekil 4.48).



Şekil 4.47 Fenolik reçine matrisli, seramik battaniye takviyeli ablatif özellikli kompozit malzeme üst yüzey görüntüsü.



Şekil 4.48 Fenolik reçine matrisli, seramik battaniye takviyeli ablatif özellikli kompozit malzeme alt yüzey görüntüsü.



Şekil 4.49 Fenolik reçine matrisli, seramik battaniye takviyeli ablatif özellikli kompozit malzeme arayüz görüntüsü.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Deneysel çalışmalar sonucu geliştirilen kompozit plakalara mekanik, termal, fiziksel testlerin yanında, oksii-asetilen ablasyon hızı testi ve SEM analizi yapılarak malzeme karakterizasyonları tamamlanmıştır.

5.1 Fiziksel Testler

Elde edilen kompozit malzemelere aşağıdaki fiziksel testler yapılmıştır:

1. Yoğunluk Tayini
2. Elyaf Oranı Tayini

5.1.1 Yoğunluk Tayini

ASTM D 792 standardı kullanılarak kompozit numunelerinin yoğunlukları tayin edilmiştir. Tablo 5.1, 5.2, 5.3, 5.4 ve 5.5’de yoğunluk verilerinin ortalamaları mevcuttur.

Tablo 5.1 VARTM metodu ile üretilmiş üç boyutlu, fenolik matrisli, yüksek silika takviyeli kompozit plakaları yoğunluk değerleri.

Plaka Adı	Yoğunluk (g/cm ³)	Ortalama (g/cm ³)
Deneme 2 Plakası	1,15	1,16
	1,15	
	1,18	
	1,15	
	1,15	
	1,2	
Deneme 3 Plakası	1,24	1,2
	1,24	
	1,19	
	1,23	
	1,12	
	1,2	
Deneme 4 Plakası	1,11	1,12
	1,13	
	1,12	
	1,1	
	1,13	
	1,12	

Tablo 5.2 El yatırması metodu ile iki boyutlu yüksek silika takviye, fenolik reçine matrisli kompozit plaka yoğunluk değerleri.

Yoğunluk (g/cm ³)	Ortalama (g/cm ³)
1,82	1,81
1,8	
1,82	
1,81	

Tablo 5.3 VARTM ile iki boyutlu yüksek silika takviyeli, fenolik reçine matrisli kompozit plaka yoğunluk değerleri.

Yoğunluk (g/cm ³)	Ortalama (g/cm ³)
1,41	1,42
1,31	
1,38	
1,46	
1,51	
1,47	
1,40	
1,40	

Tablo 5.4 VARTM ile iki boyutlu yüksek silika takviyeli, benzoksazin reçine matrisli kompozit plaka yoğunluk değerleri.

Yoğunluk (g/cm ³)	Ortalama (g/cm ³)
1,59	1,62
1,63	
1,62	
1,64	

Tablo 5.5 VARTM ile seramik yün battaniye takviyeli, fenolik reçine matrisli kompozit plaka yoğunluk değerleri.

Yoğunluk (g/cm ³)	Ortalama (g/cm ³)
0,99	1,00
1,00	
0,99	
1,00	

5.1.2 Elyaf Oranı Tayini

ASTM D 2584'e göre kompozit numunelerimdeki elyaf oranları tayin edilmiştir (Tablo 5.6 ve 5.7).

Tablo 5.6 VARTM metodu ile üretilmiş üç boyutlu, fenolik matrisli, yüksek silika takviyeli kompozit plakaları elyaf oranları.

Plaka Adı	% Fiber 1. Ölçüm	% Fiber 2. Ölçüm	%Fiber Ortalama	% Reçine Ortalama
Deneme 2	65,06	59,71	62,38	37,62
Deneme 3	62,24	63,21	62,72	37,28
Deneme 4	60,90	60,84	60,87	39,13

Tablo 5.7 Diğer kompozitlerin elyaf oranları.

Kompozit Adı	2B-Y.Silika /Fenolik reçine kompozit El Yatırma metodu	2B-Y.Silika /Fenolik reçine kompozit VARTM metodu	2B-Y.Silika /benzoksazin reçine kompozit VARTM metodu	Seramik Battaniye /Fenolik reçine kompozit VARTM metodu
Elyaf Oranı (%)	74,06	75,9	69,6	17,5
	72,88	73,1	70,4	15,6
	73,96	73,5	69,4	15,8
	73,86	72,9	67,9	16,2
	73,1	74,6		
Ortalama	73,57	76,2	69,33	16,28

Yoğunluk, malzemelerde entegre edilecekleri sistemin ağırlığını doğrudan etkilediğinden önemlidir. Geliştirilen kompozit malzemelerde yoğunluk kompozit içerisinde homojen dağılmayabilir ve elyaf oranı ile ilgilidir. İki boyutlu tasarlanan malzemelerde elyaf oranları fazla olduğundan yoğunlukları daha fazladır. Elyaf oranları prosesteki reçine bertarafı ile de ilgilidir. Proses süresince vakum işleminin fazla yapılması reçine atımını arttıracığından elyaf oranı artar. El yatırması metodu ile üretilen silika fenolik kompozit plakada prepregler arasında ara vakum işlemi uygulanmıştı. Proses esnasında uygulanan diğer vakum alma operasyonları ile birlikte değerlendirildiklerinde, bu üründe yoğunluğun en yüksek çıkması olağandır. Üç boyutlu silika fenolik kompozitlerde ise preform ham malzemesi dış etmenler sebebiyle ezilmedikçe/şekli bozulmadıkça, dokuma tipi gereği boşluk hacmine sahip olduğundan, iki boyutlu kompozitlere göre daha az yoğun olacaktır. Son olarak seramik yün battaniye malzemesinin elyaf yoğunluğu oldukça düşük olduğundan ve VARTM prosesi süresince reçine oranının malzemede artması sebebiyle en düşük yoğunluk verisi bu malzemeden alınmıştır.

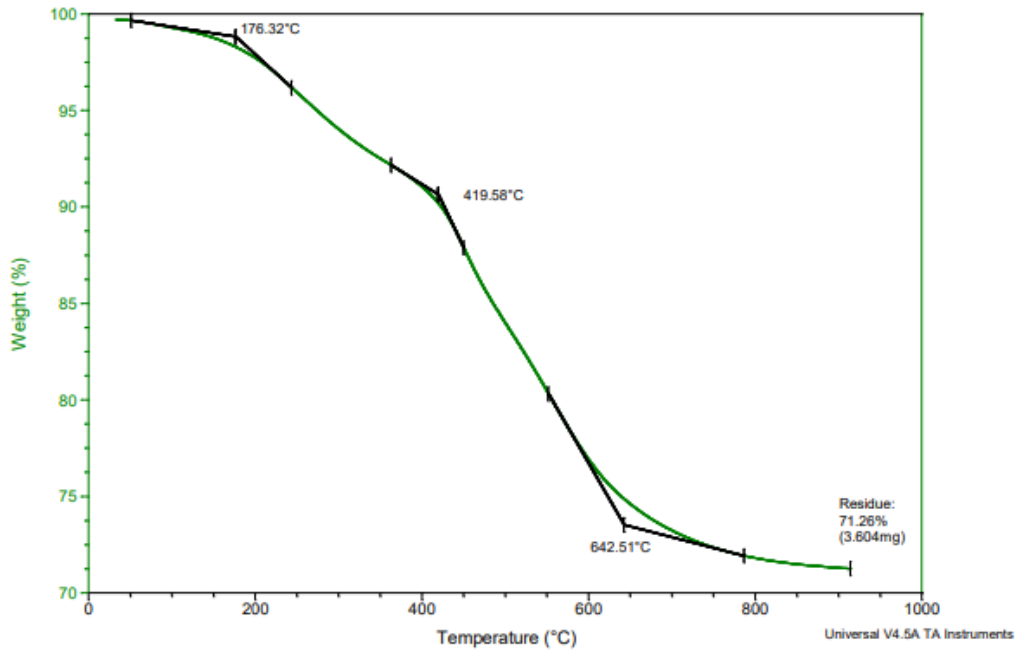
5.2 Termal Testler

Elde edilen kompozit malzemelere aşağıdaki analizler yapılmıştır:

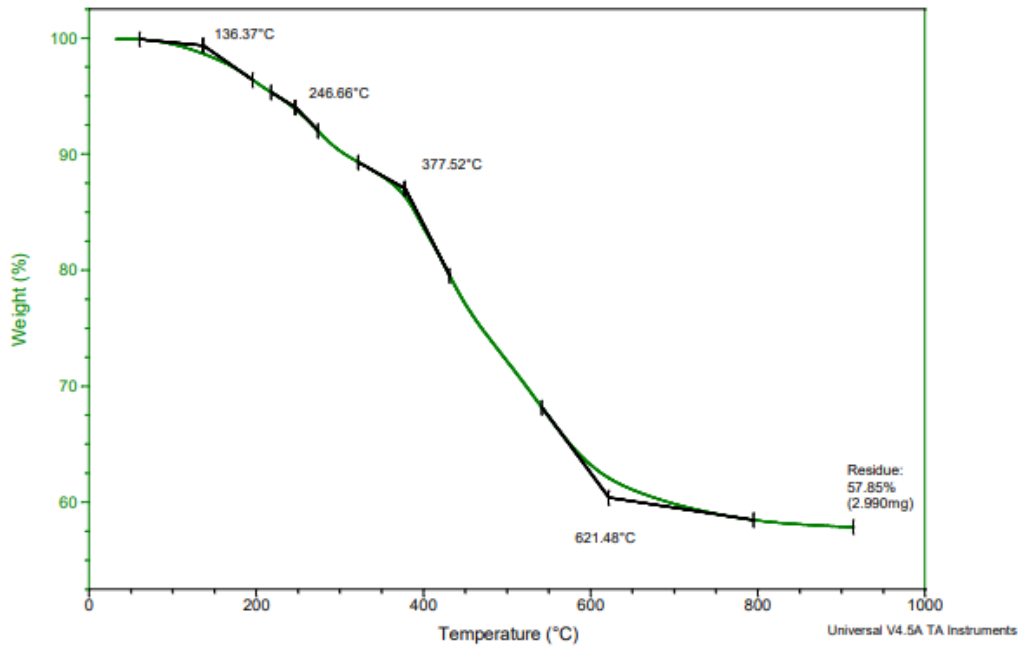
1. Termogravimetrik Analiz (TGA)
2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)
3. Termal Diffüzivite / Termal İletkenlik

5.2.1 Termogravimetrik Analiz (TGA)

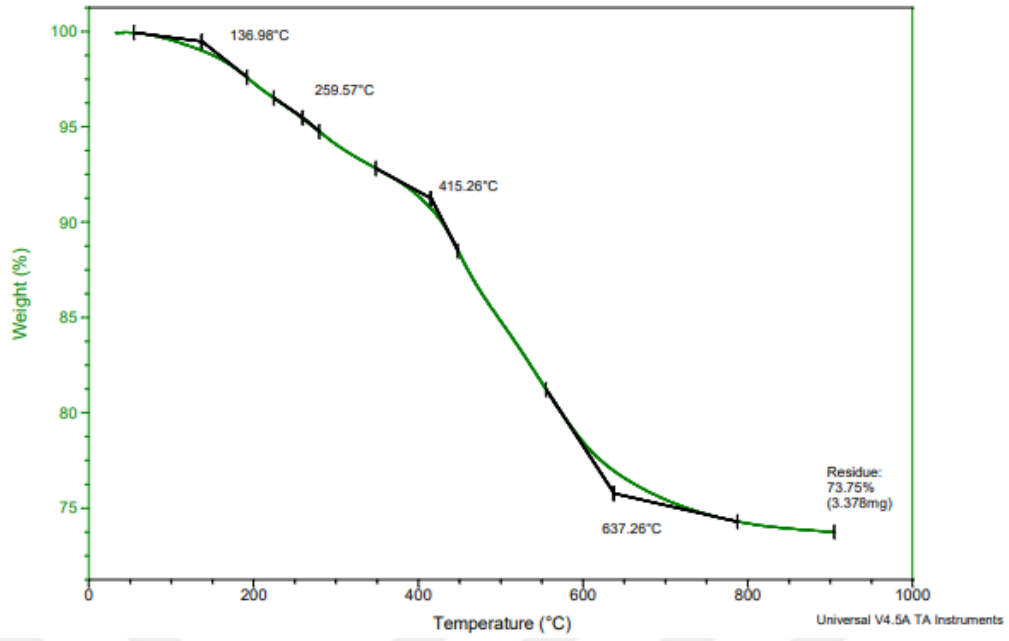
ASTM E 1131'e göre Termal Gravimetrik Analiz (TGA), nitrojen atmosferi altında, 20 °C/dk hız ile yapılmıştır. Bozunma sıcaklığı ve % kalan miktar (kül verimi) tayin edilmiştir. İlgili termogramlar Şekil 5.1-5.7'de verilmiş ve Tablo 5.8'de derlenmiştir.



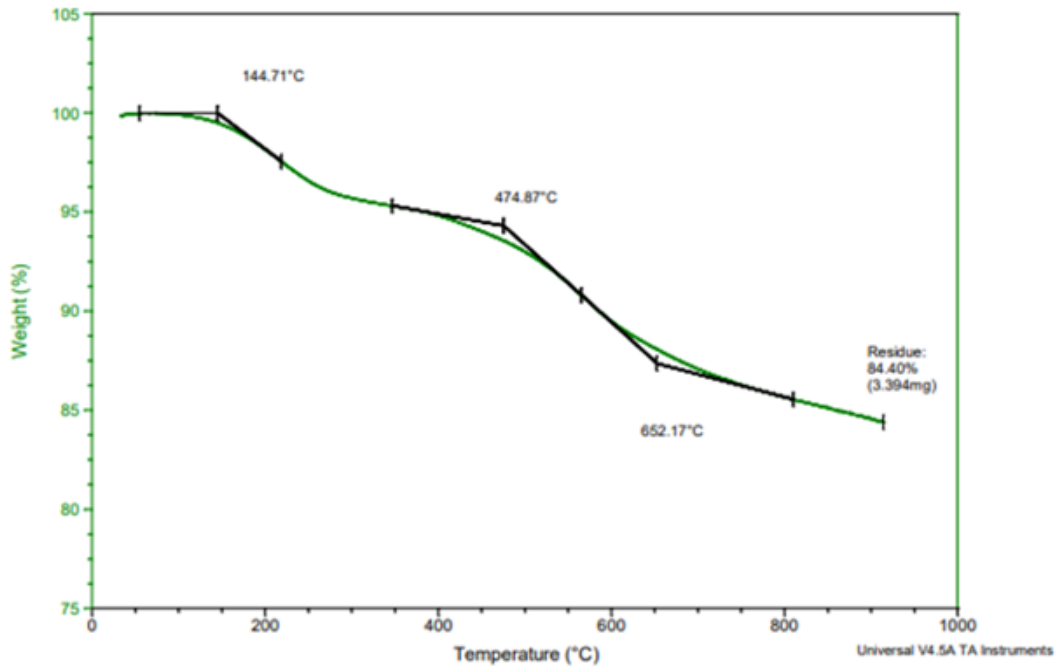
Şekil 5.1 VARTM metodu ile üretilmiş üç boyutlu, fenolik matrisli, yüksek silika takviyeli kompozit plakaları – 2. deneme plakası TGA termogramı, termal bozunma sıcaklığı ve 900 °C deki kül verimi.



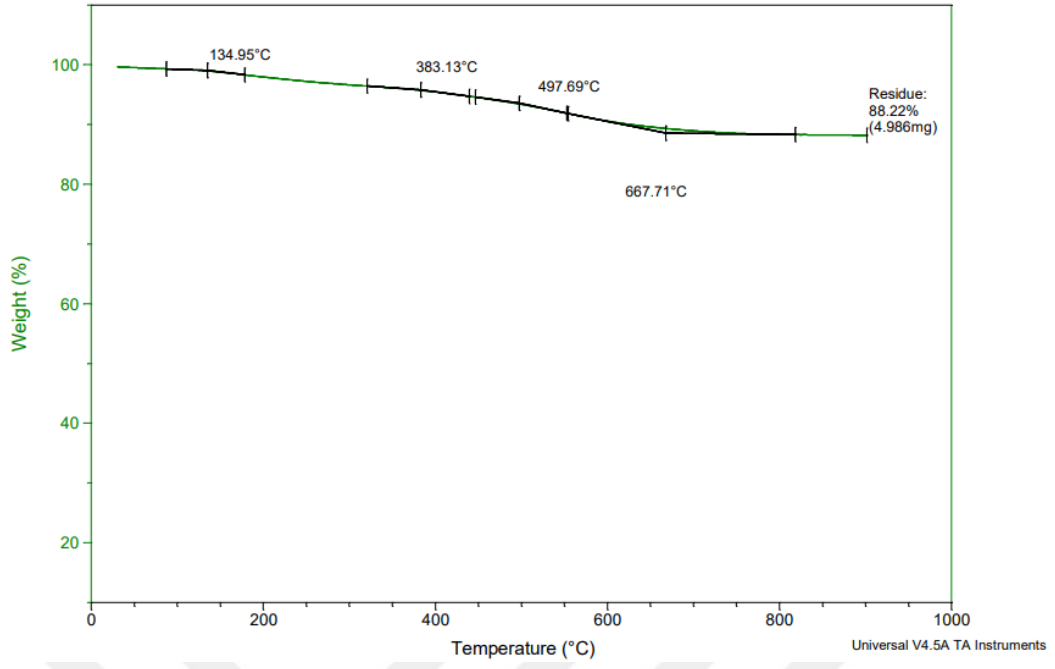
Şekil 5.2 VARTM metodu ile üretilmiş üç boyutlu, fenolik matrisli, yüksek silika takviyeli kompozit plakaları – 3. deneme plakası TGA termogramı, termal bozunma sıcaklığı ve 900 °C deki kül verimi.



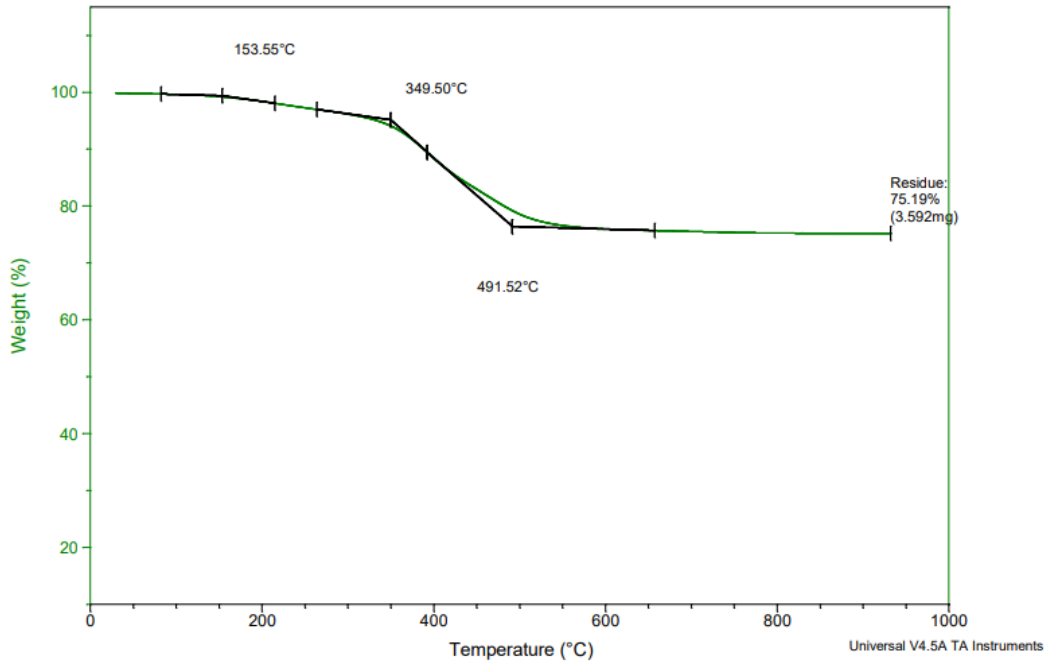
Şekil 5.3 VARTM metodu ile üretilmiş üç boyutlu, fenolik matrisli, yüksek silika takviyeli kompozit plakaları – 4. deneme plakası TGA termogramı, termal bozunma sıcaklığı ve 900 °C deki kül verimi.



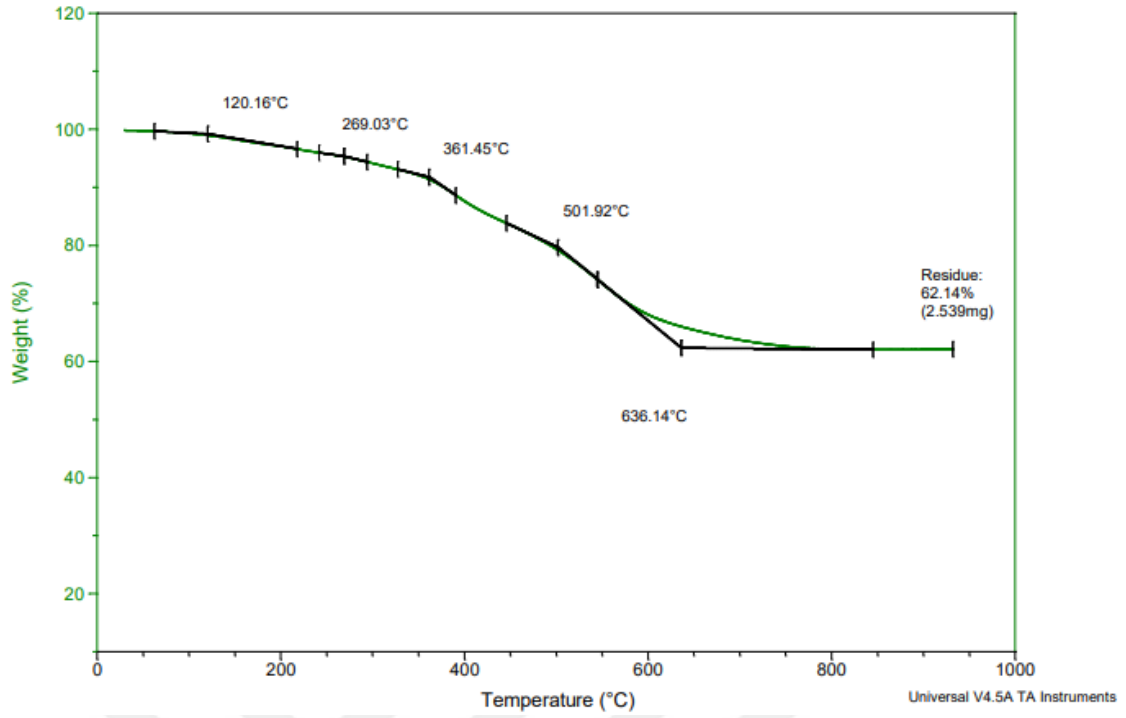
Şekil 5.4 El yatırması metodu ile iki boyutlu yüksek silika takviye, fenolik reçine matrisli kompozit plaka TGA termogramı, termal bozunma sıcaklığı ve 900 °C’ deki kül verimi.



Şekil 5.5 VARTM ile iki boyutlu yüksek silika takviyeli, fenolik reçine matrisli kompozit plaka TGA termogramı, termal bozunma sıcaklığı ve 900 °C’ deki kül verimi.



Şekil 5.6 VARTM ile iki boyutlu yüksek silika takviyeli, benzoksazin reçine matrisli kompozit plaka TGA termogramı, termal bozunma sıcaklığı ve 900 °C’ deki kül verimi.



Şekil 5.7 VARTM ile seramik yün battaniye takviyeli, fenolik reçine matrisli kompozit plaka TGA termogramı, termal bozunma sıcaklığı ve 900 °C’ deki kül verimi.

Tablo 5.8 Kompozit plakaların termal bozulma sıcaklığı ve kül verimi tablosu.

Deneme No		Termal Bozunma Sıcaklıkları (°C)	Kül Verimi (%)
VARTM metodu ile üretilmiş üç boyutlu, fenolik matrisli, yüksek silika takviyeli kompozit plakaları	Deneme 2	176	71,26
		419	
	Deneme 3	136	57,85
		377	
	Deneme 4	136	73,75
		415	
2B-Y.Silika /Fenolik reçine kompozit El Yatırma metodu		144	84,4
		474	
2B-Y.Silika /Fenolik reçine kompozit VARTM metodu		134	88,22
		383	
2B-Y.Silika /benzoksazin reçine kompozit VARTM metodu		153	75,19
		349	
Seramik Battaniye /Fenolik reçine kompozit VARTM metodu		120	62,14
		269	

Kül tabakası (çar, char), ayrıştırılmış, yanıcı gazların alev cephesine doğru difüzyon hızını azaltarak yanmayı azaltmanın etkili yollarından biridir. Bu nedenle, yüksek çar verimine sahip polimerler, yüksek alev geciktirici malzemelerdir. Char verimi, nitrojen atmosferi altında ve bazı durumlarda hava atmosferi altında kalan polimer ağırlığı olarak ölçülür. Standart reçinelerden biri olan epoksi, genellikle % 5-15 aralığında (nitrojen altında 800 °C'de) düşük bir kömür verimine sahiptir. Fenolik reçineler, % 30-55'te (nitrojen altında 800 °C'de) daha yüksek kömür verimi sergiler. Walter ve Lyon'un yöntemine göre, polibenzoksazinler, hidroksil gruplarının, üçüncül aminlerin ve benzen gruplarının molar grup katkısı yüksek olduğundan, doğal olarak iyi alev geciktirici malzemelerdir. Genel olarak, polibenzoksazinler % 35-75 aralığında yüksek çar verimi sergilerler [90].

Dikey fırlatma sistemlerinde alev 90°'lik açı ile ablatif malzemenin yüzeyine çarpar ve termal erozyon meydana gelir.

Tablo 5.9 Bazı fenolik matrisli kompozit malzemeler [89].

Fenolik Matrisli Malzeme Kodları	İçeriği
MXBE-350	Kauçuk modifiye cam keçe
MXB-360	Cam mat
MXS-335B	Silika kumaş

MXBE-350, temel fenolik reçine içinde bir akrilonitril-bütadien bileşenine sahiptir. MXB-360 fenolik matrisli cam takviyeli kompozit malzemedir [89] (Tablo 5.9).

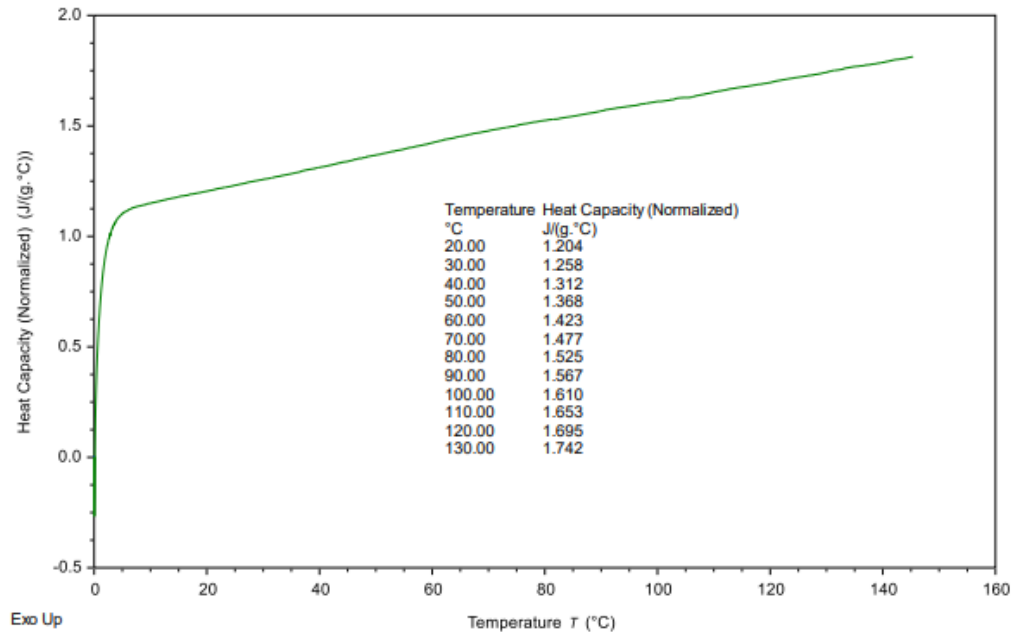
MXBE-350'nin kütle kaybı, piroliz reaksiyonları ile yaklaşık %30 katı kütle kaybıyla, yaklaşık 250–300 °C katı sıcaklık aralığında başlamaktadır [89].

Üretilen fenolik ve benzoksazin matrisli kompozit malzemelerin kül verimleri içerdikleri SiO₂ takviyelerinin de desteği ile oldukça yüksektir. TGA termogramlarına göre en yüksek kül verimi fenolik matrisli silika kumaş takviyeli ablatif malzemelere aittir. Burada elyaf oranlarının (sırasıyla %73 ve %76) fazla

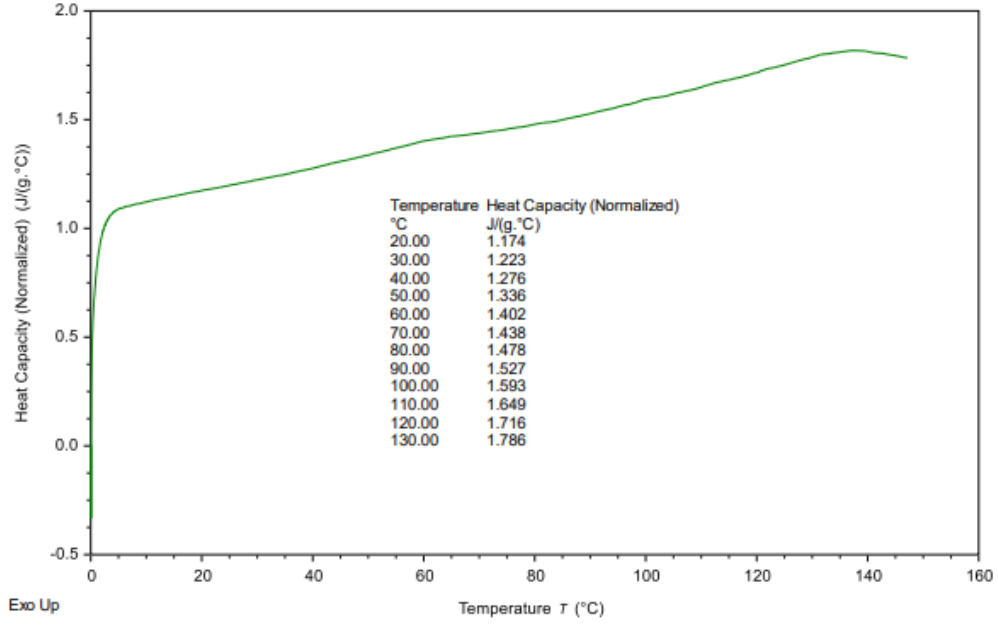
olması da oluşan SiC ($\text{SiO}_{2(s)} + 3\text{C}_{(s)} \rightarrow \text{SiC}_{(s)} + 2\text{CO}_{(g)}$ [67]) ile kül verimini arttırmıştır. Ardından benzoksazin matrisli kompozit malzeme yüksek kül verimi ile dikkat çekmektedir.

5.2.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

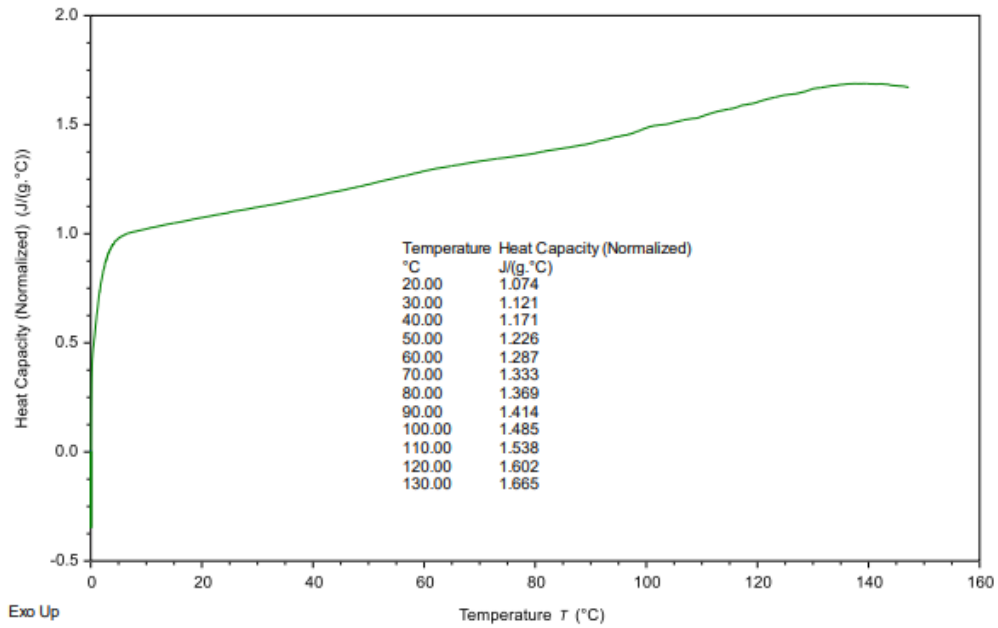
ASTM E 1269'a göre Diferansiyel Taramalı Kalorimetrisi (DSC), nitrojen atmosferi altında yapılmış olup, sıcaklığa bağlı özgül ısı (C_p) tayin edilmiştir (Şekil 5.8-11).



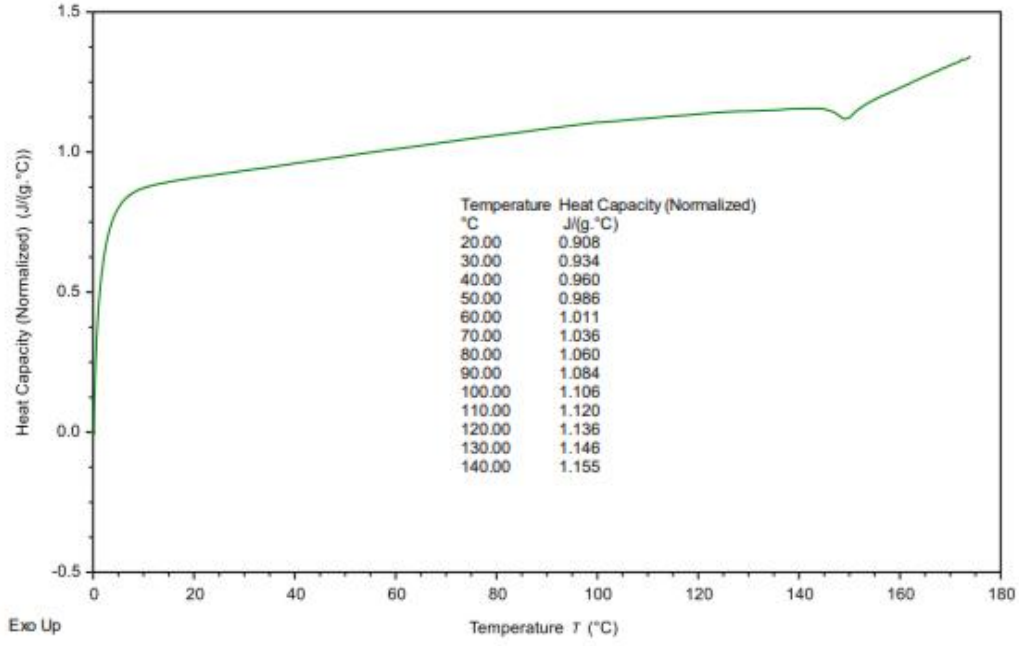
Şekil 5.8 VARTM metodu ile üretilmiş üç boyutlu, fenolik matrisli, yüksek silika takviyeli kompozit plakaları – 2. deneme plakası DSC grafiği, özgül ısı değerleri.



Şekil 5.9 VARTM metodu ile üretilmiş üç boyutlu, fenolik matrisli, yüksek silika takviyeli kompozit plakaları – 3. deneme plakası DSC grafiği, özgül ısı değerleri.



Şekil 5.10 VARTM metodu ile üretilmiş üç boyutlu, fenolik matrisli, yüksek silika takviyeli kompozit plakaları – 4. deneme plakası DSC grafiği, özgül ısı değerleri.



Şekil 5.11 El yatırması metodu ile iki boyutlu yüksek silika takviye, fenolik reçine matrisli kompozit plakası DSC grafiği, özgül ısı değerleri.

5.2.3 Termal Diffüzivite ve Termal İletkenlik Değeri

ASTM E 1461'e göre termal diffüzivite değeri ölçülmüş olup, özgül ısı kullanılarak termal iletkenlik değeri türetilmiştir.

$$\kappa = \alpha \cdot \rho \cdot C_p \quad [5] \quad 5.1$$

κ : Termal iletkenlik, W/m. K

α : Termal difüzivite, cm^2/s

ρ : Yoğunluk, g/cm^3

C_p : Özgül ısı, $\text{J}/\text{g} \cdot ^\circ\text{C}$

Tablo 5.10 ve Tablo 5.11'de termal iletkenlik verileri 5.1'deki denklem ile türetilmiştir.

Tablo 5.10 VARTM metodu ile üretilmiş üç boyutlu, fenolik matrisli, yüksek silika takviyeli kompozit plakaları termal iletkenlik değerleri.

Plaka No	Yoğunluk, g/cm ³	T (°C)	Cp, J/(g.°C)	Termal diffüzivite (cm ² /s)	Termal İletkenlik (W/m.K)
2. Plaka	1,16	30 °C	1,26	0,0027	0,39
		50 °C	1,37	0,0027	0,43
		70 °C	1,48	0,0025	0,43
		90 °C	1,57	0,0025	0,45
		110 °C	1,66	0,0025	0,48
		130 °C	1,75	0,0024	0,49
3. Plaka	1,2	30 °C	1,23	0,0020	0,29
		50 °C	1,33	0,0019	0,31
		70 °C	1,43	0,0018	0,31
		90 °C	1,52	0,0018	0,33
		110 °C	1,64	0,0018	0,36
		130 °C	1,78	0,0018	0,39
4. Plaka	1,12	30 °C	1,12	0,0028	0,35
		50 °C	1,22	0,0026	0,36
		70 °C	1,33	0,0026	0,39
		90 °C	1,41	0,0025	0,40
		110 °C	1,53	0,0021	0,36
		130 °C	1,66	0,0020	0,37

Tablo 5.11 El yatırması metodu ile iki boyutlu yüksek silika takviye, fenolik reçine matrisli kompozit plaka termal iletkenlik değerleri.

T (°C)	Yoğunluk, g/cm ³	C _p , J/(g.°C)	Termal diffüzivite (cm ² /s)	Termal İletkenlik (W/m.K)
50	1,81	0,99	0,0022	0,39
70		1,04	0,0021	0,39
95		1,10	0,0021	0,41
115		1,13	0,002	0,41
134		1,15	0,002	0,42

5.3 Mekanik Testler

Elde edilen kompozit malzemelere aşağıdaki mekanik testler yapılmıştır:

1. Basma Mukavemeti Testi
2. Kesme Mukavemeti Testi

5.3.1 Basma Mukavemeti Testi

ASTM D 695 standardı kullanılmıştır. Instron cihazında basma hızı 1,3 mm/dk hız ile test uygulanmıştır.

Tablo 5.12-16’da basma mukavemeti değerleri verilmiştir.

Tablo 5.12 VARTM metodu ile üretilmiş üç boyutlu, fenolik matrisli, yüksek silika takviyeli kompozit plakaları basma mukavemeti testi sonuçları, 90°.

Plaka Adı	Deneme 2 plakası	Deneme 3 plakası	Deneme 4 plakası
Basma Mukavemeti (MPa)	53,89	32,6	35,83
	41,95	38,97	36,51
	38,13	43,93	30,94
	52,02	42,54	38,99
	42,26	45,34	38,52
	47,42		38,03
Ortalama (MPa)	45,94	40,67	36,47

Tablo 5.13 El yatırması metodu ile iki boyutlu yüksek silika takviye, fenolik reçine matrisli kompozit plakası basma mukavemeti test sonuçları.

Yön	Basma Mukavemeti (MPa)	Ortalama Değer (MPa)
0°	51,73	55,73
	56,5	
	59,31	
	55,37	
90°	193,21	201,99
	196,22	
	198,55	
	198,01	

Tablo 5.14 VARTM ile iki boyutlu yüksek silika takviyeli, fenolik reçine matrisli kompozit plaka basma mukavemeti test sonuçları.

Yön	Basma Mukavemeti (MPa)	Ortalama Değer (MPa)
90°	105,82	121,17
	109,17	
	108,46	
	119,17	
	122,89	
	119,24	
	124,08	
	113,88	
	113,6	
	120,59	
	115,06	
	111,21	
	111,15	
	139,72	
	131,38	
	135,13	
	136,75	
	143,72	
0°	22,55	31,35
	18,33	
	19,52	
	17,65	
	20,19	
	17,32	
	17,91	
	21,97	
	22,48	
	21,9	
	19,08	
	19,81	
	52,36	
	51,75	
	55,74	
	61,71	
	48,47	
	55,53	

Tablo 5.15 VARTM ile iki boyutlu yüksek silika takviyeli, benzoksazin reçine matrisli kompozit plaka basma mukavemeti test sonuçları.

Yön	Basma Mukavemeti (MPa)	Ortalama Değer (MPa)
90°	306,44	303,55
	286,58	
	283,3	
	302,47	
	329,34	
	299,85	
	316,93	
	292,96	
	299,82	
	317,83	
0°	128,27	168,20
	142,88	
	142,88	
	130,71	
	148,75	
	174,86	
	211,3	
	197,11	
	198,72	
	168,41	
	206,36	

Tablo 5.16 VARTM ile seramik yün battaniye takviyeli, fenolik reçine matrisli kompozit plaka basma mukavemeti test sonuçları.

Yön	Basma Mukavemeti (MPa)	Ortalama Değer (MPa)
90°	63,18	66,21
	72,56	
	67,86	
	62,92	
	65,01	
	65,74	
0°	20,84	22,71
	21,77	
	22,07	
	25,54	
	23,56	
	22,72	
	21,31	
	26,25	
	20,33	

5.3.2 Kesme Mukavemeti Testi

5 mm/dk çene hızı ile test kuponu çekilerek kesme mukavemeti testi yapılmıştır.

Tablo 5.17-20’de kesme mukavemeti değerleri paylaşılmıştır.

Tablo 5.17 El yatırması metodu ile iki boyutlu yüksek silika takviye, fenolik reçine matrisli kompozit plaka kesme mukavemeti test sonuçları.

Kesme Mukavemeti (MPa)
12,59
12,04
13,02
11,29
12,80
12,35
Ort. 12,34

Tablo 5.18 VARTM ile iki boyutlu yüksek silika takviyeli, fenolik reçine matrisli kompozit plaka kesme mukavemeti test sonuçları.

Kesme Yüğü (N)	Kesme Mukavemeti (MPa)	Uzama (mm)
4589,9	14,69	0,66
3838	12,33	0,62
3639,7	11,74	0,57
2391,6	7,71	0,54
1927,5	6,16	0,46
1320,7	4,21	0,47
1433,8	4,63	0,54
2734,45	8,78	0,55

Tablo 5.19 VARTM ile iki boyutlu yüksek silika takviyeli, benzoksazin reçine matrisli kompozit plaka kesme mukavemeti test sonuçları.

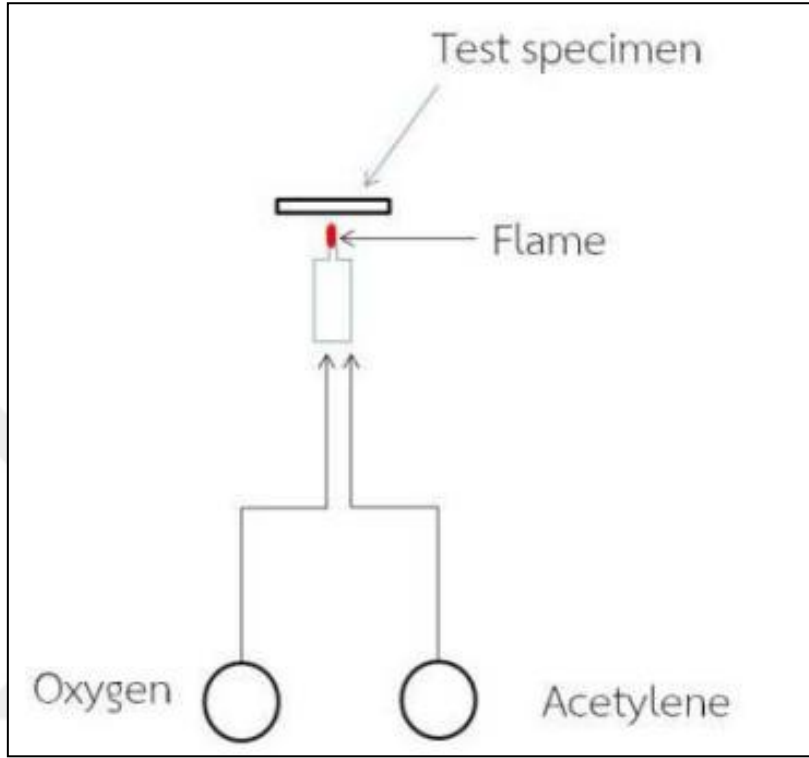
Kesme Yüğü (N)	Kesme Mukavemeti (MPa)	Uzama (mm)
2083,4	6,74	0,34
2937,8	9,67	0,4
3101,3	10,19	0,33
4742,5	15,52	0,44
5082,4	16,66	0,57
4647,2	15,09	0,45
3768,76	12,31	0,42

Tablo 5.20 VARTM ile seramik yün battaniye takviyeli, fenolik reçine matrisli kompozit plaka kesme mukavemeti test sonuçları.

Kesme Yüğü (N)	Kesme Mukavemeti (MPa)	Uzama (mm)
4878,4	15,67	1,05
5113	16,43	1,14
4467,3	14,22	1,37
1100,4	3,46	1,13
1485,5	4,65	0,87
3408,92	10,89	1,11

5.4 Oksi-Asetilen Ablasyon Hızı Testi

Ablasyon hızı, ASTM E285'e göre oksijen ve asetilen ablaston test ekipmanı kullanılarak ölçölmüştür. Ekipmanın şematik gösterimi Şekil 5.12'de gösterilmiştir.



Şekil 5.12 Ablasyon testi test düzeneği şematik gösterimi [81].

Ablasyon hızı = kalınlık (mm) / ablaston süresi (s) ile hesaplanmaktadır [81]. Test sonrası ölçüm sonuçları ve ablaston hızı değeri Tablo 5.21-25'de paylaşılmıştır.

Tablo 5.21 VARTM metodu ile üretilmiş üç boyutlu, fenolik matrisli, yüksek silika takviyeli kompozit plakaları 90° oksii-asetilen ablasyon hızı testi test sonuçları.

Deneme No.	Maruziyet (s)	Öncesi Kalınlık (mm)	Öncesi Ağırlık (g)	Sonrası Kalınlık (mm)	Sonrası Ağırlık (g)	%Kalınlık Kaybı	%Ağırlık Kaybı	Kalınlık Kaybı karakteri (mm/s)	Ağırlık Kaybı karakteri (g/s)
2. Plaka	20 s	10,09	8,13	9,78	7,22	3,11	11,17	0,016	0,045
	20 s	10,17	8,43	9,75	7,51	4,10	10,95	0,021	0,046
	45 s	10,09	8,10	9,63	6,62	4,53	18,23	0,010	0,033
	45s	10,03	8,24	9,66	6,91	3,69	16,13	0,008	0,030
3. Plaka	20 s	10,09	8,07	9,71	7,13	3,82	11,60	0,019	0,047
	20 s	10,09	8,17	9,73	7,20	3,52	11,79	0,018	0,048
	45 s	10,01	8,04	9,75	6,63	2,62	17,55	0,006	0,031
	45s	10,09	8,11	9,83	6,60	2,56	18,63	0,006	0,034
4. Plaka	20 s	9,99	7,25	9,69	6,39	3,00	11,93	0,015	0,043
	20 s	10,08	6,97	9,67	6,18	4,05	11,24	0,020	0,039
	45 s	10,06	7,37	9,85	5,94	2,10	19,45	0,005	0,032
	45s	10,11	7,34	9,63	5,73	4,72	21,84	0,011	0,036

Tablo 5.22 El yatırması metodu ile iki boyutlu yüksek silika takviye, fenolik reçine matrisli kompozit plakası 90° oksii-asetilen ablasyon hızı testi test sonuçları.

Test Öncesi Ağırlık (g)	Test Sonrası Ağırlık (g)	Ağırlık Kaybı (g/s)	Test Öncesi Kalınlık (mm)	Test Sonrası Kalınlık (mm)	Aşınma Hızı (mm/s)	Süre (s)
12,03	11,41	0,03	9,97	9,78	0,01	20
12,07	11,44	0,03	10,04	9,82	0,01	20
11,91	10,88	0,02	9,95	9,14	0,02	45
12,16	11,18	0,02	10,07	9,45	0,01	45
12,05	11,01	0,02	10,04	9,30	0,02	45

Tablo 5.23 VARTM ile iki boyutlu yüksek silika takviyeli, fenolik reçine matrisli kompozit plakası 0° ve 90° oksii-asetilen ablasyon hızı testi test sonuçları.

	Süre (s)	Test Öncesi Ağırlık (g)	Test Sonrası Ağırlık (gr)	Ağırlık kaybı (g/s)	Test Öncesi Kalınlık (mm)	Test Sonrası Kalınlık (mm)	Aşınma Hızı (mm/s)
0°	20	9,08	8,51	0,028	10,36	8,01	0,118
		8,87	8,56	0,015	10,4	9,60	0,04
		8,77	8,34	0,022	10,24	9,13	0,056
		9,45	8,98	0,024	10,43	9,2	0,062
	45	-	-	-	-	-	-
		8,80	8,37	0,0094	10,34	8,1	0,05
		9,00	8,06	0,0208	10,21	7,5	0,06
		9,25	8,03	0,027	10,32	8,74	0,035
90°	20	8,51	8,14	0,019	10,26	8,84	0,071
		9,71	9,15	0,028	10,21	9,33	0,044
		8,81	8,35	0,023	10,07	8,13	0,097
		8,52	8,18	0,017	10,05	8,62	0,072
	45	8,66	8,21	0,0101	10,25	7,75	0,056
		9,51	8,77	0,016	10,16	8,00	0,048
		9,14	8,22	0,021	10,08	7,50	0,057
		8,79	8,33	0,011	10,2	6,90	0,073

Tablo 5.24 VARTM ile iki boyutlu yüksek silika takviyeli, benzoksazin reçine matrisli kompozit plakası 0° ve 90° oksii-asetilen ablasyon hızı testi test sonuçları.

Yön (°)	Süre (s)	Test Öncesi Ağırlık (g)	Test Sonrası Ağırlık (g)	Ağırlık kaybı (g/s)	Test Öncesi Kalınlık (mm)	Test Sonrası Kalınlık (mm)	Aşınma Hızı (mm/s)
0	20	11,25	10,72	0,026	9,8	8,7	0,055
		10,94	10,41	0,027	10,06	10,00	0,003
	45	11,47	8,16	0,074	9,89	8,89	0,022
		10,66	9,57	0,024	10,03	-	-
90	20	11,01	10,51	0,025	10,38	10,23	0,008
		10,66	10,19	0,024	9,97	9,82	0,008
	45	10,87	10,14	0,016	9,98	9,31	0,015
		11,46	10,42	0,023	10,32	9,29	0,023

Tablo 5.25 VARTM ile seramik yün battaniye takviyeli, fenolik reçine matrisli kompozit plakası 0° ve 90° oksii-asetilen ablasyon hızı testi test sonuçları.

Yön (°)	Süre (s)	Test Öncesi Ağırlık (g)	Test Sonrası Ağırlık (g)	Ağırlık kayı (g/s)	Test Öncesi Kalınlık (mm)	Test Sonrası Kalınlık (mm)	Aşınma Hızı (mm/s)
0	20	7,19	6,30	0,044	10,51	10,38	0,006
		7,46	6,58	0,044	10,7	10,49	0,011
	45	7,15	5,44	0,038	10,50	10,39	0,0020
		7,44	5,77	0,037	10,74	10,07	0,015
90	20	7,54	6,54	0,05	10,36	9,60	0,038
		6,13	5,10	0,051	9,97	8,95	0,051
	45	6,68	4,89	0,04	10,24	8,25	0,044
		6,20	4,45	0,039	10,08	8,27	0,040

Literatür incelemelerinde MXB-350 ve MXB-360 olarak adlandırılan malzemelerin oksii-asetilen testi sonuçları Tablo 5.26 ve 5.27’de listelenmiştir.

Tablo 5.26 MXBE-350 ve MXB-360 malzemeleri kütle kaybı verileri [91].

Material	Initial Mass (SD) (g)	Final Mass (SD) (g)	Total Mass Loss (SD) (g)	Total Mass Loss (SD) (%)	Mass Loss Rate (SD) (%/s)
MXBE-350	3.77 ± 0.13	2.55 ± 0.09	1.22 ± 0.08	32.3 ± 1.5	1.29 ± 0.06
MXB-360	4.27 ± 0.08	3.19 ± 0.06	1.08 ± 0.08	25.3 ± 1.6	1.01 ± 0.06

Tablo 5.27 MXBE-350 ve MXB-360 malzemeleri erozyon hızı verileri [91].

Material	Initial Thickness (SD) (mm)	Final Thickness (SD) (mm)	Total Erosion (SD) (mm)	Total Erosion (SD) (%)	Erosion Rate (SD) (%/s)
MXBE-350	9.78 ± 0.02	6.60 ± 0.81	3.18 ± 0.81	32.5 ± 8.3	1.30 ± 0.33
MXB-360	10.23 ± 0.02	7.30 ± 0.83	2.93 ± 0.83	28.6 ± 8.1	1.14 ± 0.32

Koo ve arkadaşlarının çalışmasına göre, roket motorunda yaklaşık $2,0 \times 10^7$ MPa'lık güçlü basınç dalgalarının var olduğunu ve ardından, bu basıncın, önce alev havuzunda (sistemdeki alevin ilk ulaştığı kapalı ünite) ve sonra baca kanalının merkezinde, yaklaşık $7,5 \times 10^5$ MPa'a kadar önemli ölçüde düştüğünü göstermektedir [89].

Tablo 5.28'de oksii-asetilen testi süresine göre ortalama test sonuçları derlenmiştir.

Tablo 5.28 Malzemelerin ortalama ağırlık kaybı ve aşınma hızı değerleri.

Kompozit / Test Sonucu	Ağırlık Kaybı (g/s)	Aşınma Hızı (mm/s)	Süre (s)
3B-Y.Silika /Fenolik reçine kompozit VARTM metodu – Deneme 4 Plakası	0,041	0,018	20
	0,034	0,008	45
2B-Y.Silika /Fenolik reçine kompozit El Yatırma metodu	0,03	0,01	20
	0,02	0,02	45
2B-Y.Silika /Fenolik reçine kompozit VARTM metodu	0,022	0,071	20
	0,014	0,059	45
2B-Y. Silika /benzoksazin reçine kompozit VARTM metodu	0,024	0,008	20
	0,020	0,019	45
Seramik Battaniye /Fenolik reçine kompozit VARTM metodu	0,051	0,045	20
	0,04	0,042	45

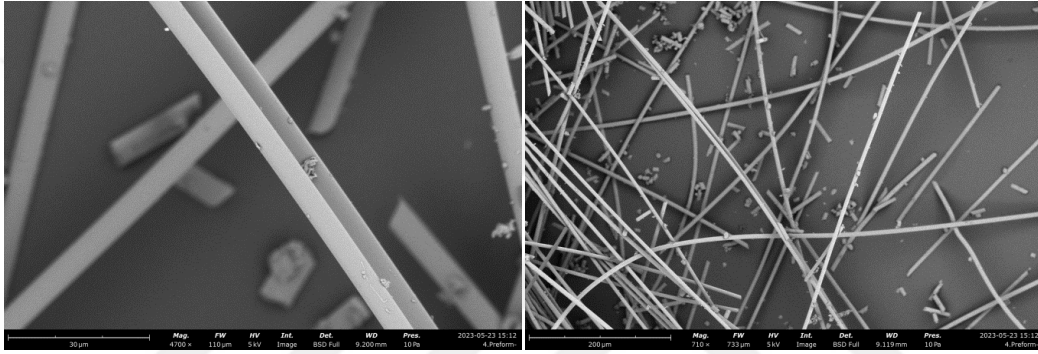
Test sonuçlarına göre süre arttıkça ağırlık kaybı (g/s) değerinin düştüğü gözlenmiştir. Ablatif malzemelerin piroliz reaksiyonu ile yüzeylerinde oluşturdukları kül tabakası sayesinde bu değerin düştüğü test sonuçları ile gösterilmiştir. 2B kompozitlerde kompozit malzemelerde oksitlenme testi sonrasında şişme olabildiğinden, aşınma hızı verileri yerine ağırlık kaybı verileri dikkate alınmıştır. Malzemeler arasındaki en iyi ağırlık kaybı verisi 2B Y. Silika/Fenolik-VARTM kompozit plakasına aittir. 2B Y. Silika/Fenolik-El yatırması ve 2B Y. Silika/Benzoksazin- VARTM malzemeleri de veriyi takip etmektedir ve malzemelerin test sonuçları oldukça yakındır. Kül verimi, yüksek silika elyaflar için; elyaf oranı, reçinedeki benzene halkaları ve çapraz bağ yoğunluğu ve kompozitteki SiC oranı ile ilgilidir. 3B Y. Silika/fenolik-VARTM plakasının ağırlık kaybı verisinin 2B Y. Silika kompozitlere göre daha düşük çıkmasının sebebi elyaf oranının daha düşük olmasından kaynaklandığı değerlendirilmektedir. Seramik battaniye/fenolik -VARTM plakasının elyaf oranı oldukça düşük (%16,28) olmasına rağmen ağırlık kaybı verisinin yüksek olması, kül veriminin yüksek olması ile doğrudan bağlantılıdır.

Literatürde bahsi geçen MXBE-350 ve MXB-360 malzemelerinin kütle kaybı verileri incelendiğinde (Tablo 5.26), MXBE-350 malzemesinin oksitlenme testinin 25 s için yapıldığı bilgisi, verilen kütle kaybı oranı (%/s) verisinden hesaplanmıştır. Bu doğrultuda ağırlık kaybı verisi 25 s için, 0,049 g/s olarak hesaplanmıştır. MXB-360 malzemesinin ağırlık kaybı verisi 25 s için, 0,043 g/s olarak türetilmiştir. Bu malzemeler ile tez içerisinde geliştirilmiş malzemeler, oksitlenme test sonuçlarına göre karşılaştırıldığında; 2B/3B Y. silika takviyeli kompozitlerin ablasyon performanslarının daha yüksek olduğu görülmüştür.

5.5 SEM Analizi

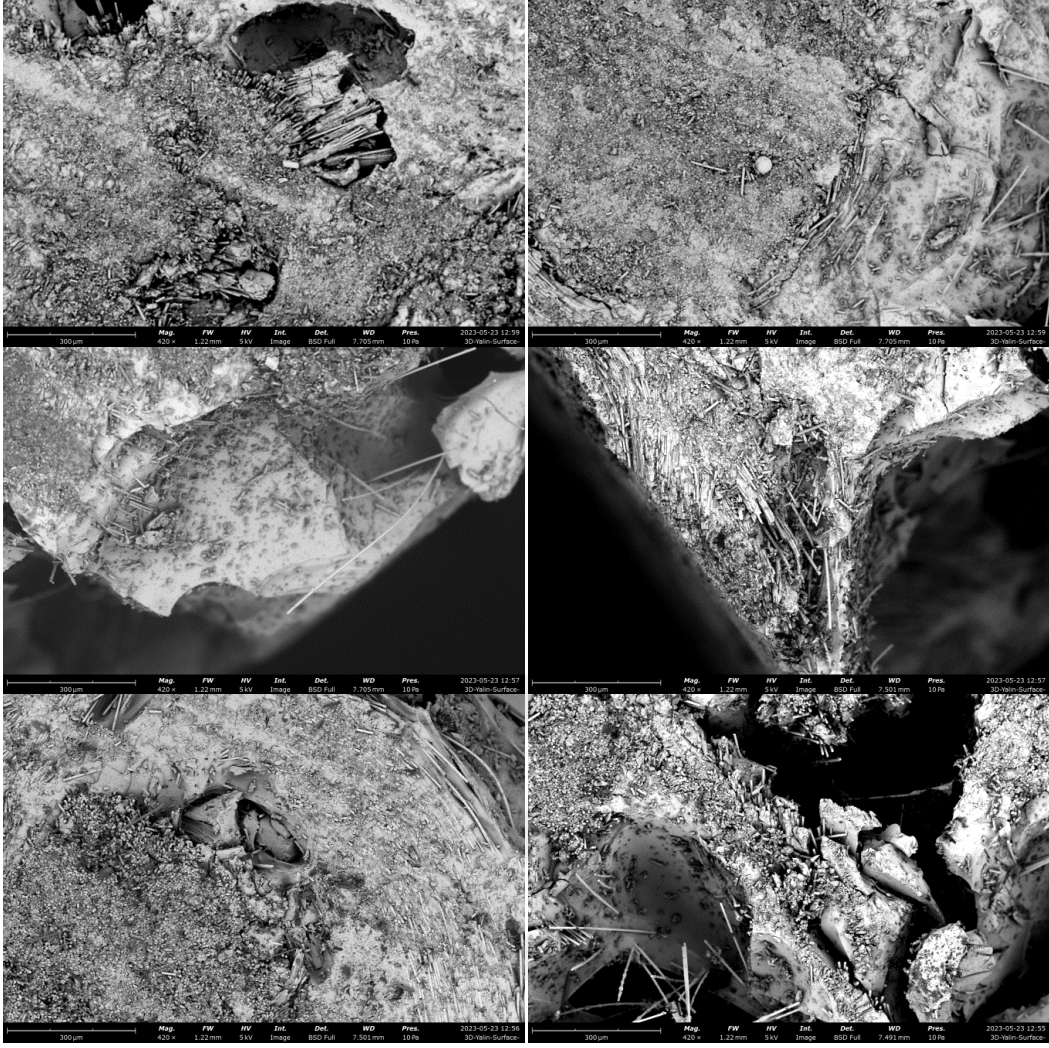
Tez süresince deney matrisinde yer alan ham malzemelere (kumaş ve preform), ateşlenmemiş/yalın kompozit malzeme formlarına ve oksii-asetilen erozyon hızı testi yapılmış olan kompozit malzemelere (kül tabakası oluşturmuş numuneler) farklı yönlerden (arayüz ve yüzey) elde edilen SEM mikrografları literatürde bulunan bazı ablatif özellikli fenolik matrisli kompozit malzemelerin SEM görüntüleri ile karşılaştırılmıştır.

Şekil 5.13'te üç boyutlu yüksek silika preform malzemesinin fiber boyutundaki SEM mikrografı verilmiştir.

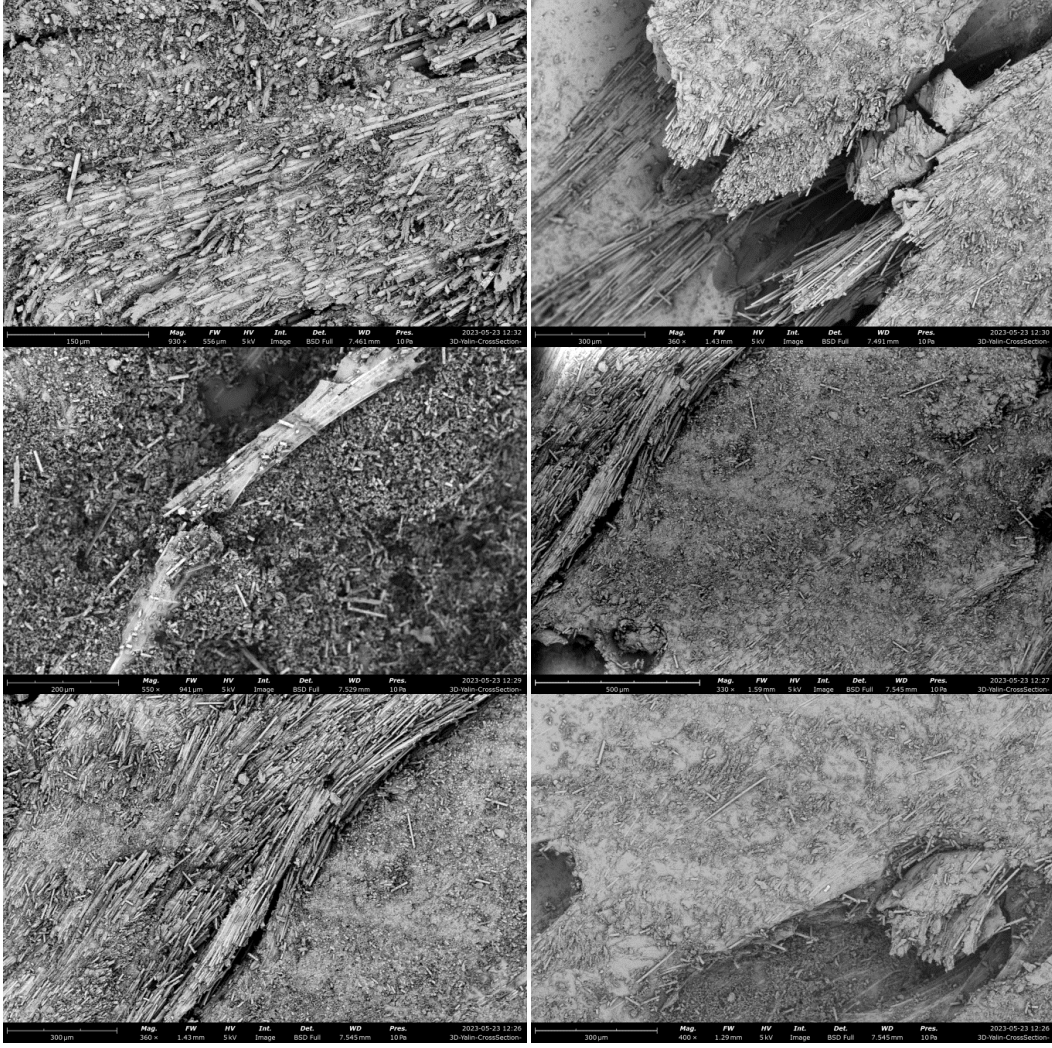


Şekil 5.13 Üç boyutlu yüksek silika preform malzemesi SEM görüntüleri.

Şekil 5.14 ve Şekil 5.15'te kompozit formdaki üç boyutlu yüksek silika fenolik kompozitlerin görüntüleri bulunmaktadır. Görüntülerde preform ham malzemesinden kaynaklı makro boşluklar net biçimde görülebilirken elyaf sürekliliği ve homojenliği kesit alanından anlaşılabilmektedir.



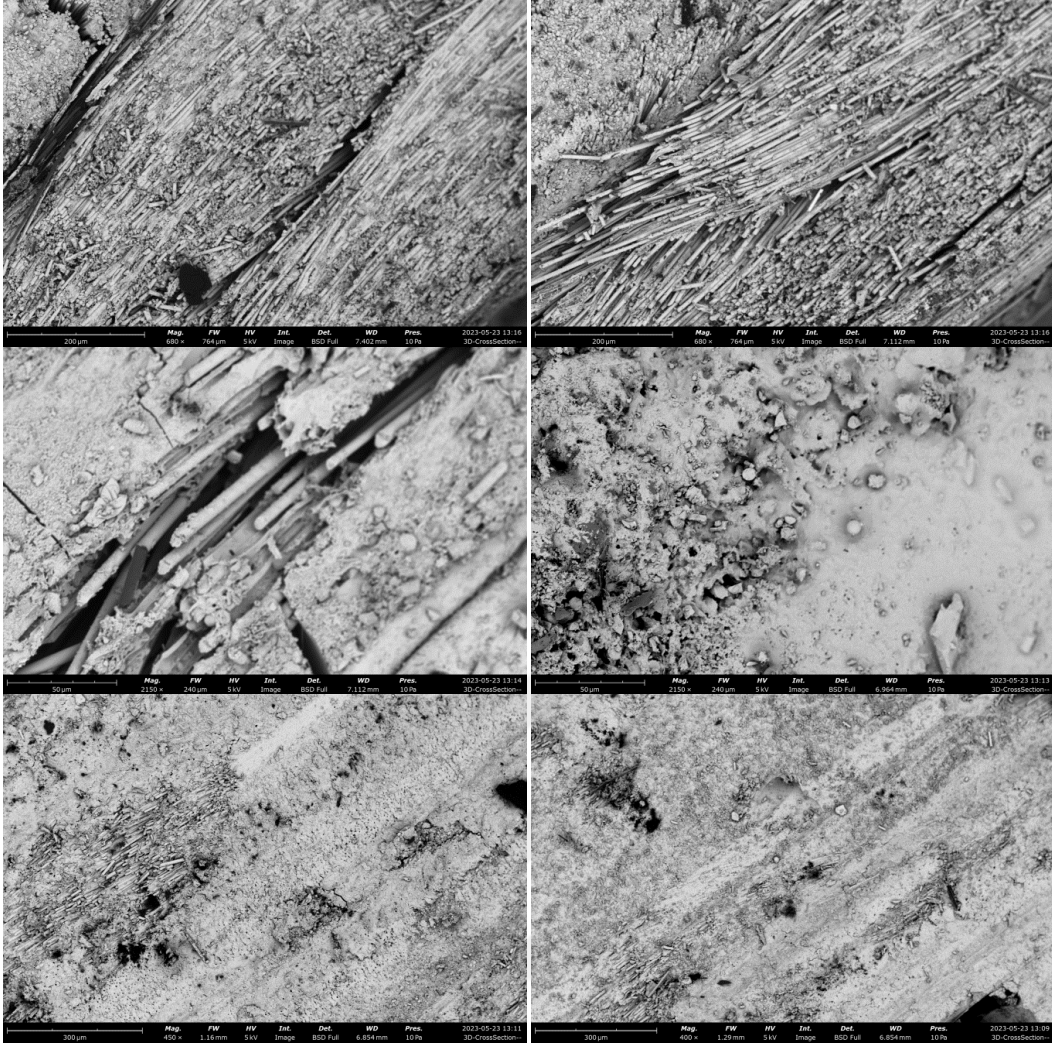
Şekil 5.14 VARTM metodu ile üretilmiş üç boyutlu, fenolik matrisli, yüksek silika takviyeli kompozit plaka malzemesi, ateşlenmemiş, yüzeyden alınan SEM görüntüleri.



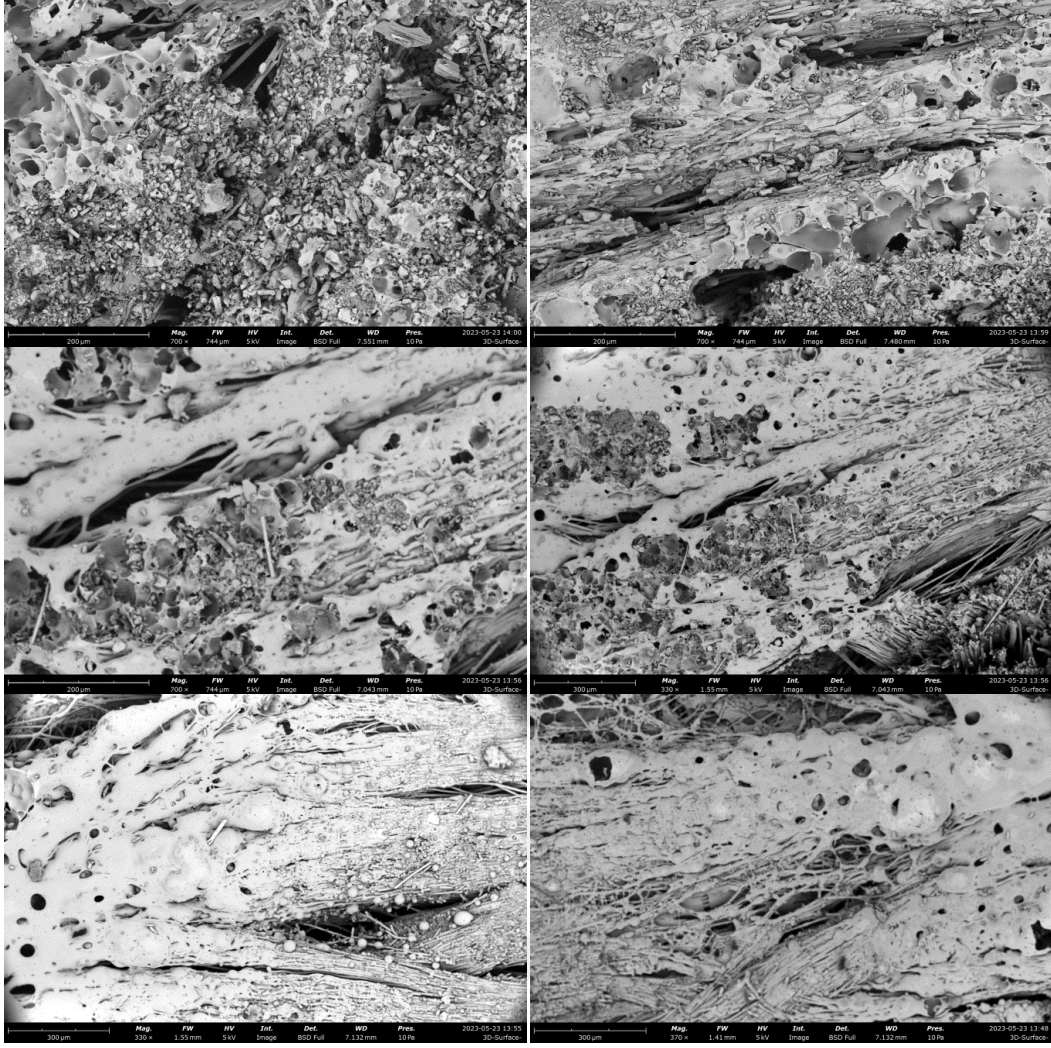
Şekil 5.15 VARTM metodu ile üretilmiş üç boyutlu, fenolik matrisli, yüksek silika takviyeli kompozit plaka malzemesi, ateşlenmemiş, ara yüzden alınan SEM görüntüleri.

Şekil 5.16 ve Şekil 5.17’de kompozit numunelere ateşleme sonrası ara yüz ve yüzeyden elde edilen SEM mikrografları incelenmiştir. Yüzeyde kül tabakasının oluştuğu ve preformun yapısından kaynaklı yüzeyin pürüzlü ve boşluklu olduğu görülmüştür.

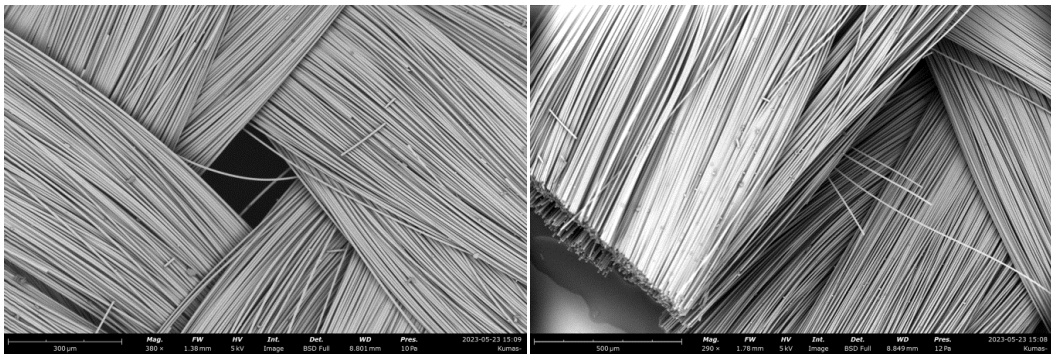
Şekil 5.18’de yüksek silika kumaştan alınan numunenin SEM mikrografı bulunmaktadır. Yapı oldukça düzenlidir ve fiber sürekliliği net biçimde gözlemlenebilmiştir.



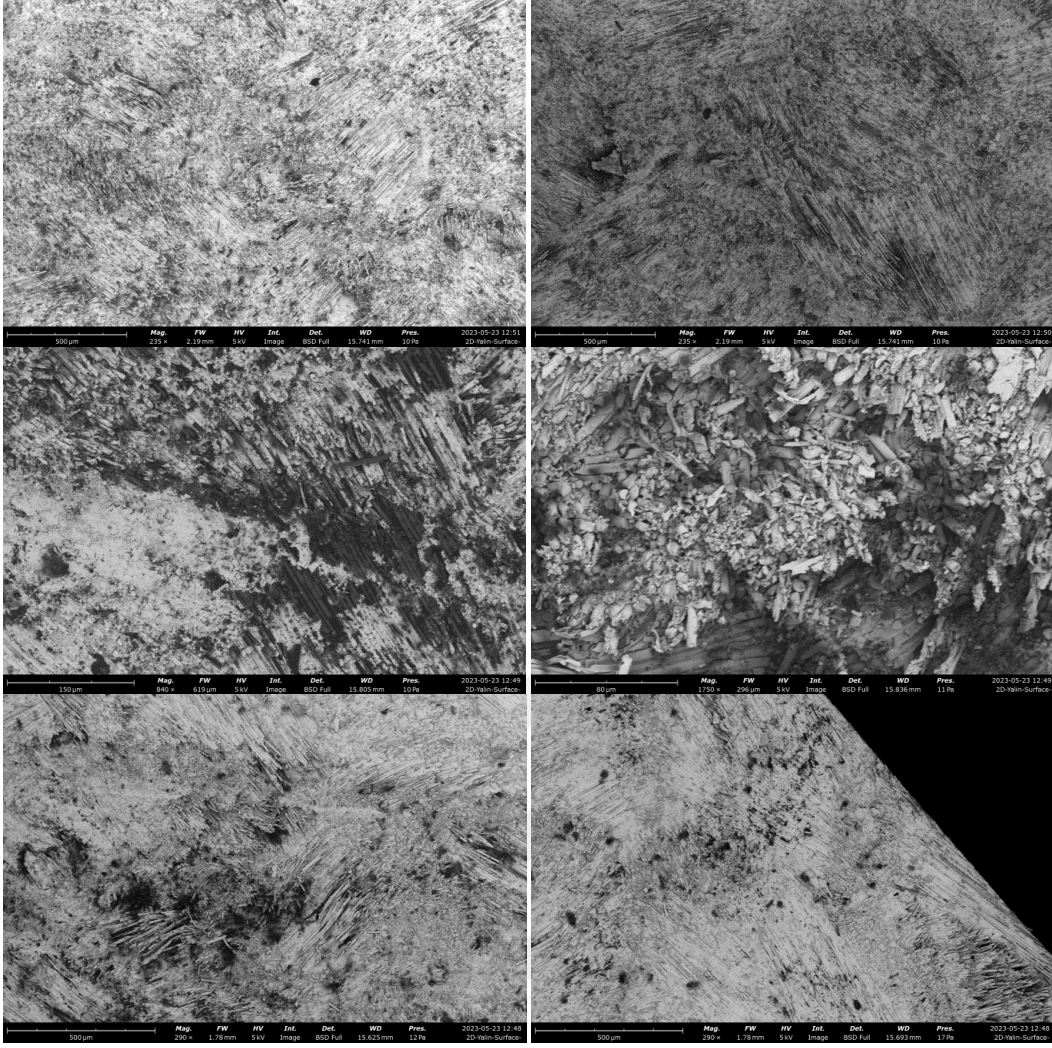
Şekil 5.16 VARTM metodu ile üretilmiş üç boyutlu, fenolik matrisli, yüksek silika takviyeli kompozit plaka malzemesi, ateşlenmiş, ara yüzden alınan SEM görüntüleri.



Şekil 5.17 VARTM metodu ile üretilmiş üç boyutlu, fenolik matrisli, yüksek silika takviyeli kompozit plaka malzemesi, ateşlenmiş, yüzeyden alınan SEM görüntüleri.



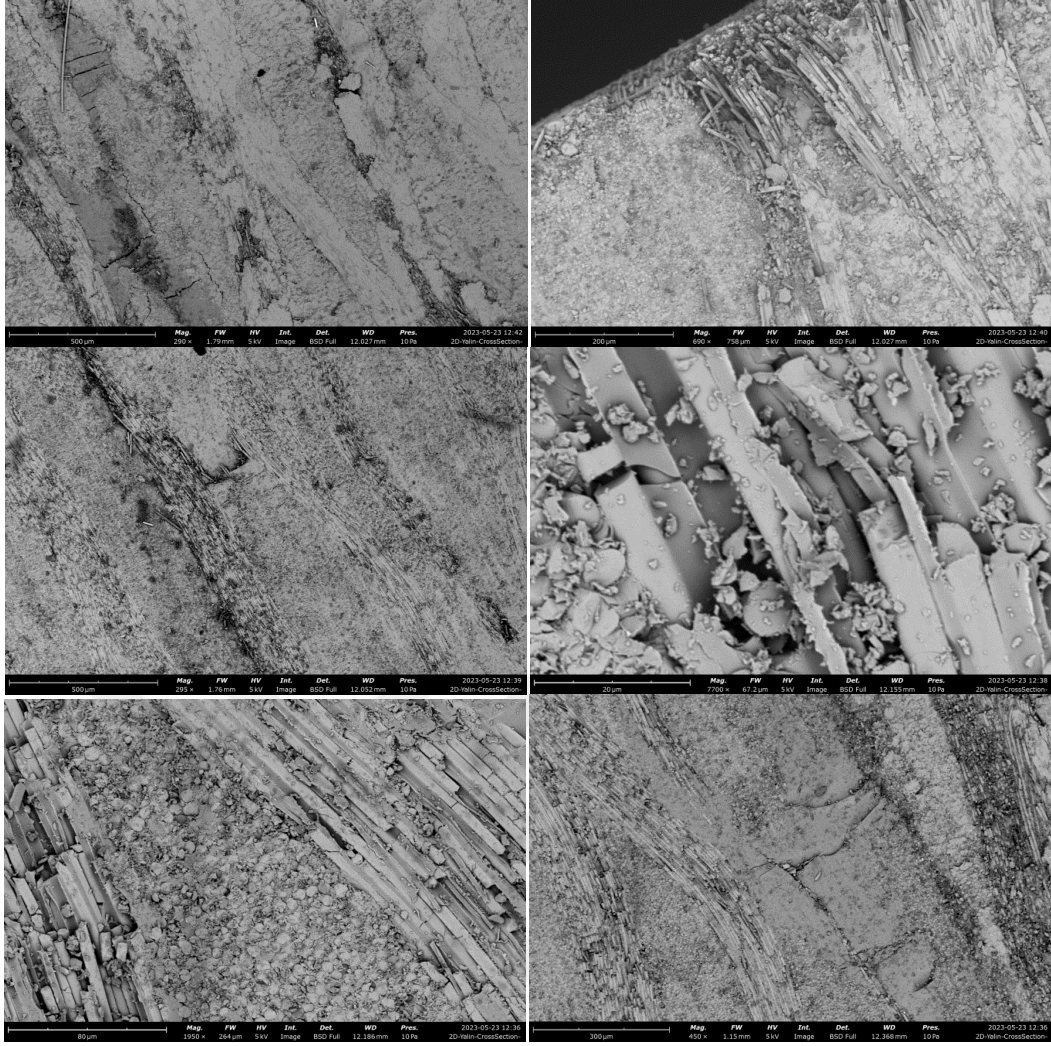
Şekil 5.18 İki boyutlu yüksek silika kumaş malzemesi SEM görüntüleri.



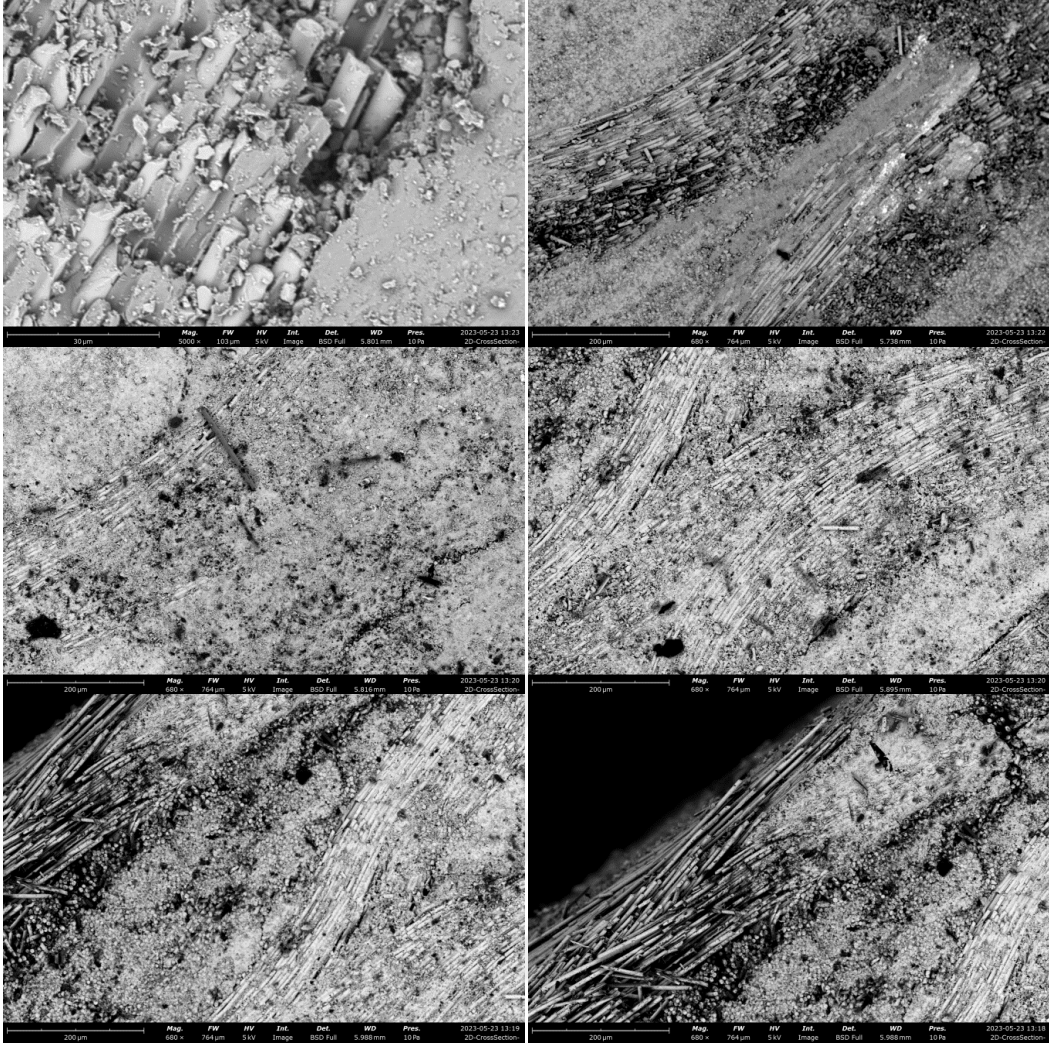
Şekil 5.19 El yatırması metodu ile üretilmiş iki boyutlu yüksek silika takviye, fenolik reçine matrisli kompozit plaka malzemesi, ateşlenmemiş, yüzeyden alınan SEM görüntüleri.

Şekil 5.19 ve Şekil 5.20’de iki boyutlu yüksek silika fenolik kompozit malzemenin arayüz ve yüzeyden alınan SEM görüntüleri mevcuttur. Katlar arasındaki reçine matrisinin iyi tutunduğu görülmüştür.

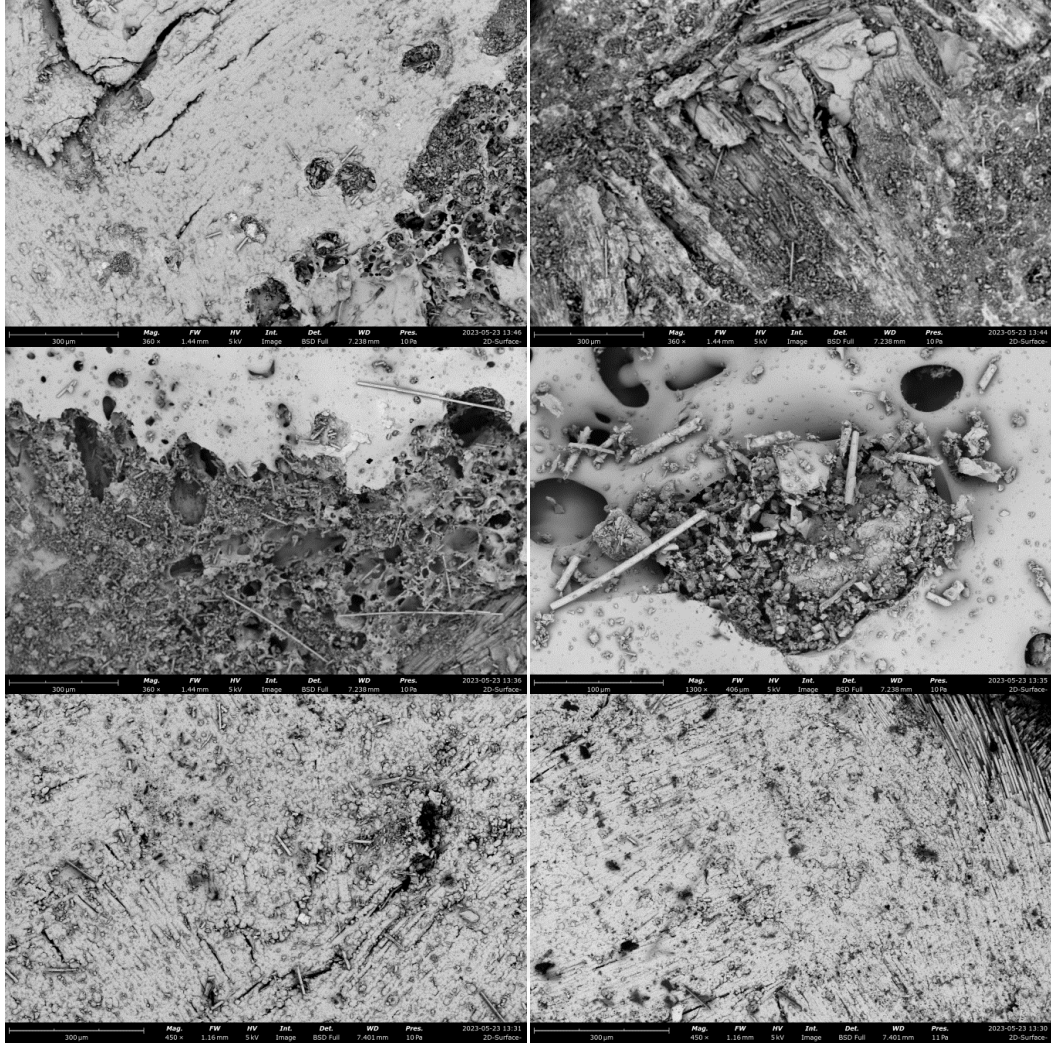
Şekil 5.20-21’de kompozit numunelerin ateşlenmiş formlarının SEM mikrografları mevcuttur. Yüzeyde oluşan kül tabakası üç boyutlu preforma göre daha düz ve homojendir.



Şekil 5.20 El yatırması metodu ile üretilmiş iki boyutlu yüksek silika takviye, fenolik reçine matrisli kompozit plaka malzemesi, ateşlenmemiş, ara yüzden alınan SEM görüntüleri.

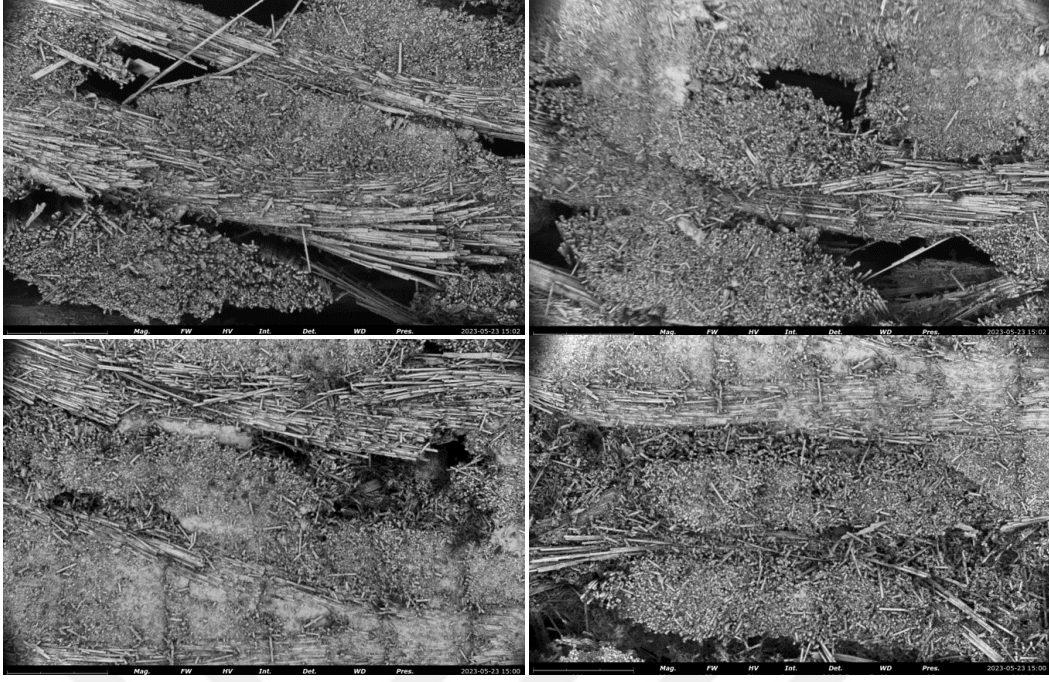


Şekil 5.21 El yatırması metodu ile üretilmiş iki boyutlu yüksek silika takviye, fenolik reçine matrisli kompozit plaka malzemesi, ateşlenmiş, ara yüzden alınan SEM görüntüleri.

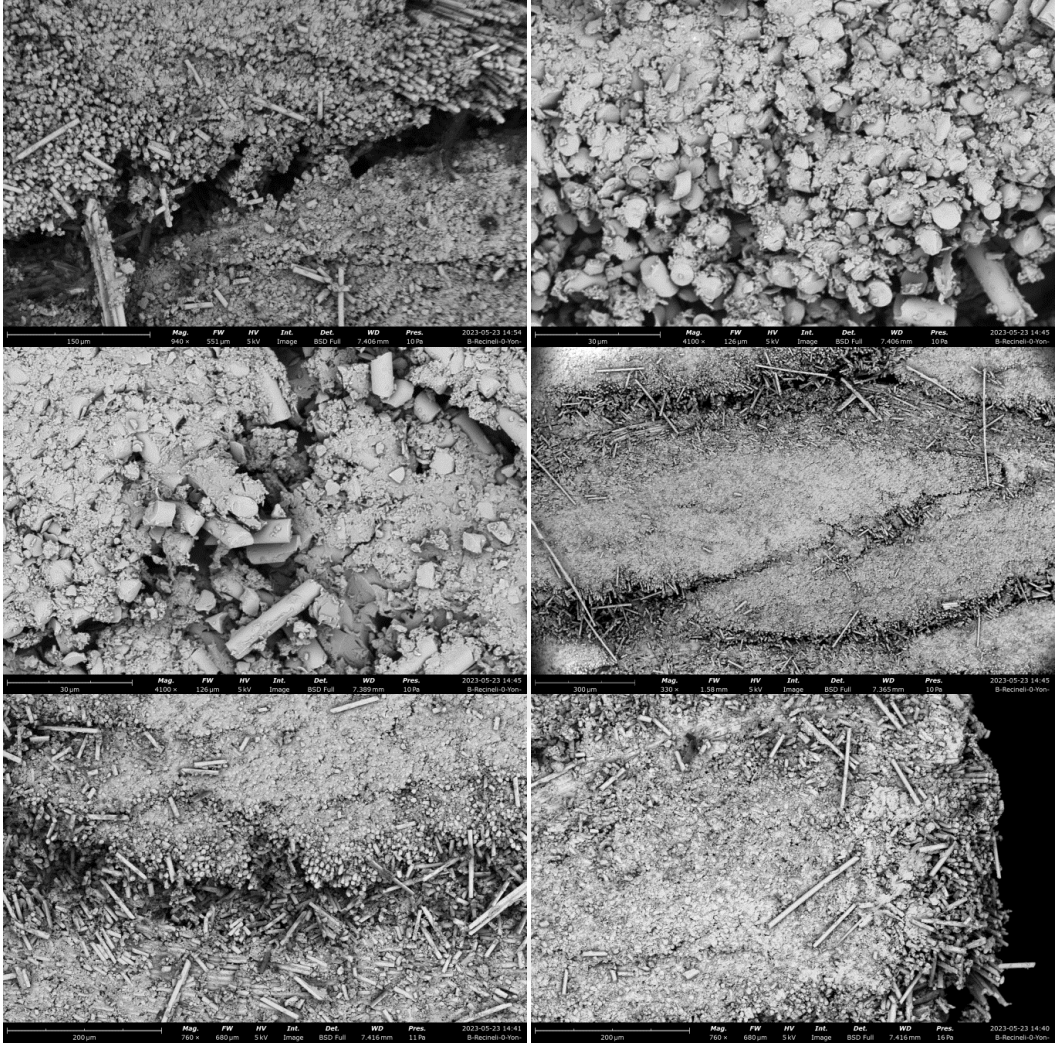


Şekil 5.22 El yatırması metodu ile üretilmiş iki boyutlu yüksek silika takviye, fenolik reçine matrisli kompozit plaka malzemesi, ateşlenmiş, yüzeyden alınan SEM görüntüleri.

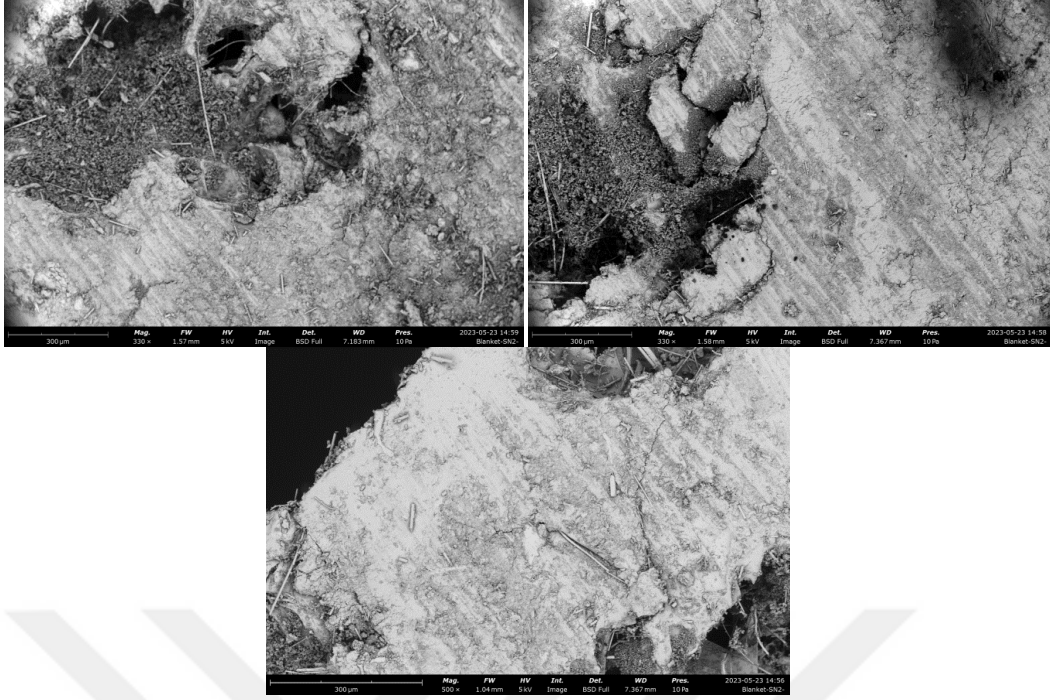
Şekil 5.23, Şekil 5.24 ve Şekil 5.25'te VARTM metodu ile üretilmiş, sırasıyla iki boyutlu yüksel silika/fenolik, iki boyutlu yüksek silika/benzoksazin ve seramik battaniye fenolik kompozit numunelerine ait SEM mikrografları verilmiştir. VARTM kompozitlerinde elyaf oranı daha düşüktür ve reçine dağılımı homojenitesi daha azdır. Her birinde reçine matrisi takviyeye iyi tutunmuştur. Battaniye takviyesinde kırık elyaflar daha az görüntülenirken, makro açıdan daha homojen bir görüntü mevcuttur. İki boyutlu yüksek silika takviyelerde ise fiber süreklilikleri mevcuttur.



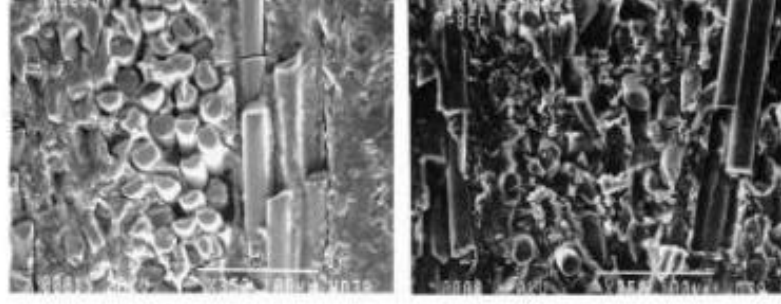
Şekil 5.23 VARTM ile iki boyutlu yüksek silika takviyeli, fenolik reçine matrisli kompozit plaka malzemesi, ateşlenmemiş, SEM görüntüleri.



Şekil 5.24 VARTM ile iki boyutlu yüksek silika takviyeli, benzoksazin reçine matrisli kompozit plaka malzemesi, ateşlenmemiş, SEM görüntüleri.

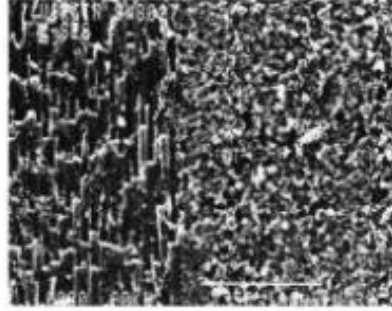


Şekil 5.25 VARTM ile seramik yün battaniye takviyeli, fenolik reçine matrisli kompozit plaka malzemesi, ateşlenmemiş, SEM görüntüleri.

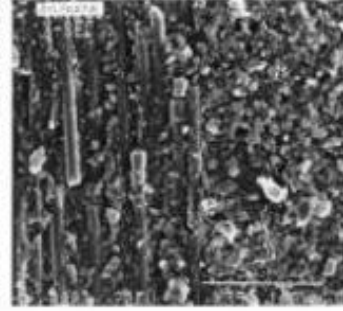


a) MXBE-350

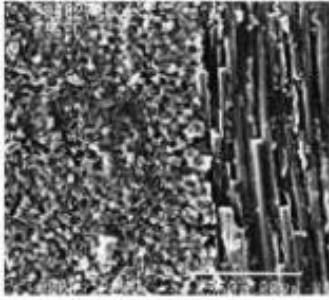
b) SM8024



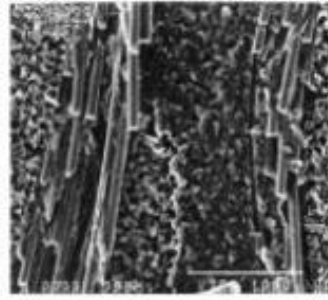
c) SM8027



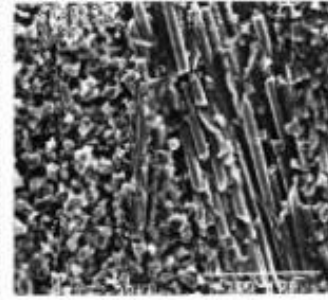
d) SM8027A



e) SM8027MC

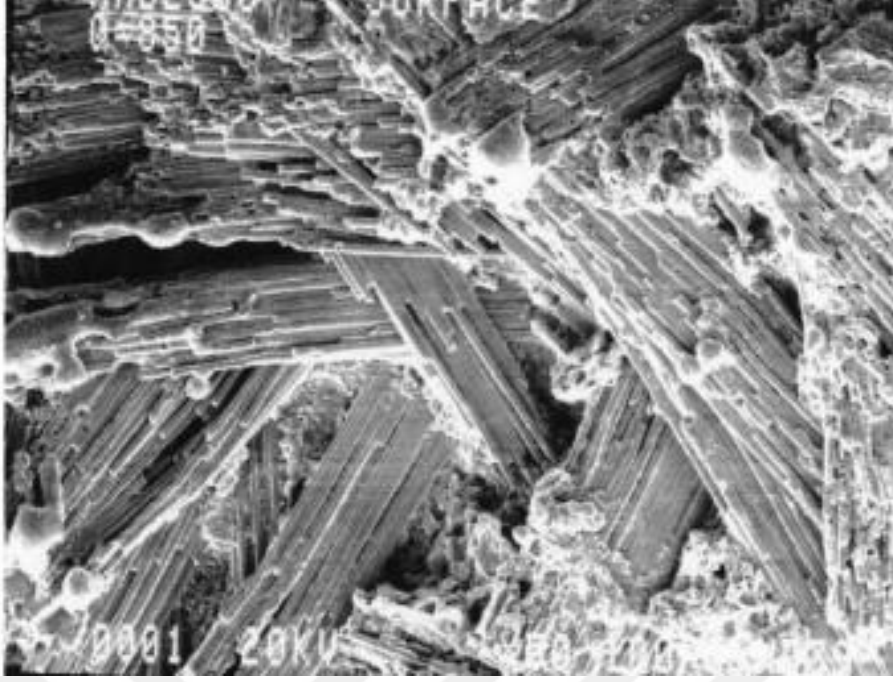


f) SM8029

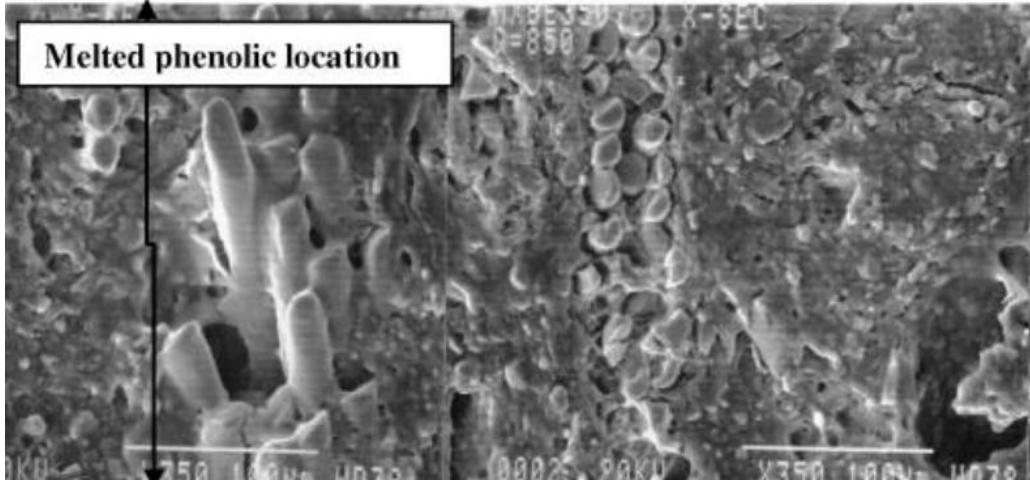


g) SM8029MC

Şekil 5.26 Literatürde geçen bazı ablatif özellikli kompozit malzemelerin ara yüz, ateşlenmemiş, SEM görüntüleri [89].



Şekil 5.27 MXBE-350 fenolik matrisli cam keçe takviyeli kompozit malzemenin yüzeyi, ateşlenmiş, SEM görüntüsü, 50x [89].



Şekil 5.28 MXBE-350 fenolik matrisli cam keçe takviyeli kompozit malzemenin ara yüzü, ateşlenmiş, SEM görüntüsü, 350x [89].

SEM görüntülerinden ham kumaş ve preform yapılarında elyaf sürekliliği mevcut olduğu anlaşılmaktadır. Fenolik ve benzoksazin matrisli kumaş ve preform takviyeli ateşlenmemiş kompozit yapılarda reçinenin takviyeye iyi biçimde tutunduğu ve düzgün bir yapı oluşturduğu gözlemlenmiştir. Üç boyutlu dokunmuş takviyeli kompozitte boşluk yapıları görülmüştür. Literatürde verilmiş MXBE-350

malzemesinin ateşlenmemiş görüntüsünde farklı yönlerde elyaf dağılımları görülmüştür (Şekil 5.26). Ateşlenmiş versiyonunda ise (Şekil 5.27 ve Şekil 5.28) erimiş reçine olarak adlandırılmış bölgeler ve kılcal çatlaklar yer almaktadır.

Seramik yün battaniye takviyesi ile elde edilen kompozit malzemede elyafın dokumasız olması sebebiyle matris-takviye uyumunda bir düzensizlik mevcuttur. Ateşlenmiş ve yüzeyinde kül tabakası oluşturmuş kompozit yapılarda kılcal çatlaklar mevcuttur ve oluşturdukları kül tabakaları net biçimde gözlemlenmiştir.



6 SONUÇ

Polimer matrisli kompozit malzemeler, havacılık, otomotiv, inşaat, denizcilik, spor gibi oldukça geniş kullanım alanlarına sahiptir. Polimer matrisli kompozit malzemelerin yüksek sıcaklığa dayanımlı, yalıtım performansı gösteren ve ablatif malzeme olarak tanımlanan malzeme grubu endüstride daha çok Termal Koruma Sistemleri (TPS) için tasarlanırlar.

Ablatif malzemeler piroliz reaksiyonu göstererek, yüzeylerinde oluşturdukları kül tabakası sayesinde mükemmel termal özelliklere ve erozyon hızına sahip malzemelerdir. Bu tabaka sayesinde kül tabakası altında kalan ham malzemeyi korurlar. Fenolik matrisli kompozit malzemeler gelenekseldir ve yaygın kullanım alanına sahiptir. Yüksek kül verimleri, geniş proses uygulamaları ve ucuz olmaları sebebiyle tercih edilirler. Fenolik reçinelerin proses uygulamaları sırasında verdikleri kondenzasyon reaksiyonu sebebiyle açığa çıkan su molekülü, kompozit parçada delaminasyona sebep olabilir. Bu sebeple bu çalışmada fenolik matrisli kompozit malzemelerin yanı sıra, benzoksazin matrisli kompozit malzemelere de yer verilmiştir.

Benzoksazin reçineler, fenol-formaldehit reçinelere kıyasla daha pahalıdır ancak bu polimerlerin sert katalizör gerektirmemesi, yüksek termal kararlılık, mükemmel elektriksel özellikler ve moleküler tasarım esnekliği ve düşük erime viskozitesi gibi özellikleri, bu polimer sınıfını yüksek performanslı kompozitler için umut verici bir aday haline getirmektedir [92].

Ablatif özellikli kompozit malzemelerde kullanılan takviye bileşenleri cam, kuvars, karbon, keçe gibi malzemeler olabileceği gibi iki boyutlu kumaş formunda ve üç boyutlu dokunmuş preform formunda malzemeler de olabilirler.

Bu tez çalışmasında; termal koruma sistemleri için vakum destekli reçine transfer kalıplama ve el yatırması metotları kullanılarak yüksek performanslı kompozit malzemeler geliştirilmiş ve malzeme karakterizasyonları yapılmıştır. Takviye bileşeni olarak seçilen üç boyutlu yüksek silika dokunmuş preform ve yüksek katı oranına sahip kompozit malzemenin yoğunluğu, boşluk hacmi sayesinde daha

düşüktür. Yüksek katı oranına sahip fenolik reçine ve en az %94 SiO₂ içeriğine sahip takviye sayesinde yüksek kül verimi ve aşınma karakteristiği göstermiştir. Vakum destekli reçine transfer kalıplama (VARTM) prosesi ile hazırlanan fenolik termoset kompozit malzeme için proses parametreleri incelenmiştir. Besleme ve vakum hatlarının sayısının artmasının reçine akışında kontrolü sağladığı, dokuma yönüne paralel yapılan beslemenin reçine akışını kolaylaştırdığı ve reçine sıcaklığının artırılmasının viskozitenin düşmesini sağlayarak prosesi hızlandırdığı sonuçları elde edilmiştir. El yatırma yöntemi ile üretilen üç boyutlu yüksek silika içeren fenolik termoset kompozitin, proses esnasında uygulanan vakumun yanı sıra uygulanan ara vakumlar sayesinde de reçine akışını artırdığı ve elyaf oranının artması ile fenolik reçine matrisi-elyaf birleşimin artması sayesinde kül veriminin doğrudan arttığı gözlenmiştir. Üç boyutlu kompozitleri iki boyutlu kompozitlerden ayıran temel fiziksel fark, üç boyutlu kompozitlerde Z-yönünde bir dokumanın bulunmasıdır. Bu durum, katmanların bir arada durmasını sağlayarak, iki boyutlu kompozitlerde sıkça görülen piroliz reaksiyonu sonrası, katman ayrılması veya şişmesi gibi problemlerin önüne geçmekte olup, alev gören yüzeyin odaklanmasını ve delaminasyonun ilerlemesini sağlamaktadır.

VARTM metodu ile üretilen iki boyutlu silika kumaş içeren fenolik kompozitin elyaf oranının, el yatırması ile üretilen aynı kompozite göre bir miktar az olması sebebiyle kül veriminde düşüş gözlenmiştir. Ancak, yine de kül veriminin fenolik matrisli ablatif malzemelere göre yüksek olduğu anlaşılmıştır. Aynı yüksek silika kumaş ve fenolik reçine kullanılarak hazırlanan kompozitte VARTM metodu ile el yatırması metodu karşılaştırıldığında, reçine oranı VARTM ile üretilen kompozitte bir prepreg malzemeye göre daha zor kontrol edilmektedir. Ara vakum veya üzerine baskı plakası uygulanmadığından parça boyutları büyüdüğünde elyaf oranı kontrolü, kalınlık ve sehim dağılımı kontrolü oldukça zorlaşabilecektir. Bununla birlikte, VARTM metodu ile üretimde proses süresi, el yatırmasında gereksinim duyulan prepreg malzemesinin üretim prosesi olmadığı için oldukça kısalmaktadır. Bu dezavantajların önemli olmadığı sistemlerde el yatırması yöntemi ile de kompozit malzemeler üretilebilir. Bunun yanında, laboratuvar ölçekli malzeme geliştirmede prepreg üretmek oldukça zahmetli ve

maliyetli bir işlemdir. VARTM prosesi sayesinde oldukça kolay ve kısa süreli işlemler ile kompozit malzeme geliştirilebileceği belirlenmiştir.

Benzoksazin matrisli hazırlanan kompozit malzemenin kül verimi ve basma mukavemeti oldukça yüksek bulunmuştur. Benzoksazin matrisli kompozit malzemeler fenolik matrisli kompozitlere göre yüksek fiziksel özellikleri ile bilinmektedirler ve mekanik mukavemet açısından avantaj sağlamaktadırlar. Bu reçinelerin üretiminde katılma polimerizasyonu reaksiyonlarında açığa çıkan su molekülü olmadığından delaminasyonun kritik olduğu sistemlerde kullanımları oldukça avantajlıdır. Yüksek kül verimleri ve bozunma sıcaklıkları sayesinde de tercih edilen ablatif malzemelerdendir.

Tez kapsamında hazırlanan termoset kompozitlerin hazırlanmasında takviye bileşeni olarak seçilen seramik yün battaniye, literatürde daha çok ham malzeme halinde refrakter fırınlarına uygulanmaktadır. Seramik yün battaniye formundaki takviye malzemeleri SiO_2 , Al_2O_3 ve ZrO_3 içerikleri sayesinde ham malzeme halindeyken bile 1400 °C'ye dayanıklıdır ve VARTM metodu ile fenolik reçine matrisli kompozit malzeme formlarına literatürde rastlanmamıştır. Üretilen kompozit malzemede takviyenin yün formda olması ve proses esnasında kırılğan özellikte olan fenolik reçineyi fazla miktarda absorplaması sebebiyle mekanik mukavemetlerinin oldukça düşük olduğu sonucuna varılmıştır. Kül verimlerinin diğer kompozitlere kıyasla daha düşük olduğu görülse de içerikleri sayesinde TGA termogramlarında belirlenen kül veriminin % 62 olması nedeniyle ablatif malzeme kategorisi içerisinde olduğu sonucu elde edilmiştir. Yoğunlukları da elyaf oranlarının düşük olması sebebiyle daha düşüktür. Oksi-asetilen test sonuçlarına göre en iyi ağırlık kaybı verisi VARTM yöntemi ile üretilen iki boyutlu yüksek silika/fenolik reçine kompozitine ait iken, iki boyutlu yüksek silika/benzoksazin reçine kompozitinin test sonuçları oldukça yakın bulunmuştur. İki ve üç boyutlu yüksek silika takviyeli kompozitlerinin oksi-asetilen test sonuçlarından ağırlık kaybı değerleri, literatürde bahsi geçen MXBE-350 ve MXB-360 kompozitleri ile karşılaştırıldığında, ablasyon performanslarının bir miktar daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

Sonuç olarak, tez kapsamında geliştirilen ablatif özellikli kompozit malzemeler, yüksek ısıl dayanım gerektirecek sistemler için tasarlanmıştır ve fiziksel, termal,

mekanik, erozyon ve SEM analizleri tamamlanarak yüksek ısıl dayanım gerektiren farklı uygulama alanlarında ablatif malzeme olarak kullanılabilecekleri belirlenmiştir. Ablatif özellikli malzemelerin sistem gereksinim kriterleri ablasyon oranı, ısıl iletkenlik, kül verimi, mekanik özellikleri, yoğunluğu ve mekanik bütünlük performansdır. Uygulama alanına göre ablatif kompozit malzeme seçiminde bu karakteristik özelliklerin yanında, proses edilebilirlikleri de dikkate alınarak uygun proses seçilmeli ve proses parametreleri optimize edilmelidir.



- [1] Kessler, M. R. (2012). Polymer matrix composites: A perspective for a special issue of polymer reviews. *Polymer Reviews*, 52(3), 229-233.
- [2] Tang, K., Zhang, A., Ge, T., Liu, X., Tang, X., & Li, Y. (2021). Research progress on modification of phenolic resin. *Materials Today Communications*, 26, 101879.
- [3] Resins, P. (2010). *A Century of Progress*. by L. Pilato (Springer, Heidelberg–Dordrecht–London–New York, 2010). Translated by S. Kuznetsov.
- [4] Uyanna, O., & Najafi, H. (2020). Thermal protection systems for space vehicles: A review on technology development, current challenges and future prospects. *Acta Astronautica*, 176, 341-356.
- [5] Xu, Y., Ye, H., Zhang, L., & Cai, Q. (2017). Investigation on the effective thermal conductivity of carbonized high silica/phenolic ablative material. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 115, 597-603.
- [6] Gibson, R. F. (2012). *Principles of composite material mechanics* (4th ed.). CRC Press.
- [7] Hull, D., & Clyne, T. W. (1996). *An introduction to composite materials* (2nd ed.). Cambridge University Press.
- [8] Mallick, P. K. (2007). *Fiber-reinforced composites: Materials, manufacturing, and design* (3rd ed.). CRC Press.
- [9] Tsai, S. W., & Hahn, H. T. (1980). *Introduction to composite materials*, Technomic Publ. Co., Westport.
- [10] Ashby, M. F. (2005). *Materials selection in mechanical design* (3rd ed.). Elsevier Butterworth-Heinemann.
- [11] Zweben, C., & Tomblin, J. (2017). *ASM handbook, Volume 21: Composites*. ASM International.
- [12] Hsissou, R., Seghiri, R., Benzekri, Z., Hilali, M., Rafik, M., & Elharfi, A. (2021). Polymer composite materials: A comprehensive review. *Composite structures*, 262, 113640.
- [13] Arabpour, A., Shockravi, A., Rezaei, H., & Farahati, R. (2020). Investigation of anticorrosive properties of novel silane-functionalized polyamide/GO nanocomposite as steel coatings. *Surfaces and Interfaces*, 18, 100453.
- [14] Zheng, S., Bellido-Aguilar, D. A., Hu, J., Huang, Y., Zhao, X., Wang, Z., ... & Chen, Z. (2019). Waterborne bio-based epoxy coatings for the corrosion protection of metallic substrates. *Progress in Organic Coatings*, 136, 105265.

- [15] Cao, Y., & Wu, Y. Q. (2008). Evaluation of statistical strength of bamboo fiber and mechanical properties of fiber reinforced green composites. *Journal of Central South University of Technology*, 15(Suppl 1), 564-567.
- [16] Mohd Nurazzi, N., Khalina, A., Sapuan, S. M., Dayang Laila, A. H. A. M., Rahmah, M., & Hanafee, Z. (2017). A Review: Fibres, Polymer Matrices and Composites. *Pertanika Journal of Science & Technology*, 25(4).
- [17] Krishan, K. C. (2012). *Composite materials: science and engineering*. Springer.
- [18] Guu YH, Hocheng H, Tai NH, Liu SY. Effect of electrical discharge machining on the characteristics of carbon fiber reinforced carbon composites. *J Mater Sci* 2001;36:2037–43.
- [19] Campbell FC. *Structural composite materials*. ASM International; 2010.
- [20] Gaitonde V, Karnik S, Rubio JC, Correia AE, Abrao A, Davim JP. Analysis of parametric influence on delamination in high-speed drilling of carbon fiber reinforced plastic composites. *J Mater Process Technol* 2008;203:431–8.
- [21] Soussia AB, Mkaddem A, El Mansori M. Rigorous treatment of dry cutting of frp–interface consumption concept: a review. *Int J Mech Sci* 2014;83:1–29.
- [22] Liu D, Tang Y, Cong W. A review of mechanical drilling for composite laminates. *Compos Struct* 2012;94:1265–79.
- [23] Ashby, M. F. (1987). *Technology of the 1990s: advanced materials and predictive design*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 322(1567), 393-407.
- [24] Chung, D. D. L. (2010). *Composite materials: Science and engineering* (3rd ed.). Springer.
- [25] Pantelakis, S., & Tserpes, K. (Eds.). (2020). *Revolutionizing aircraft materials and processes*. Cham: Springer.
- [26] Gibson, A. G., & Månson, J. A. (1992). Impregnation technology for thermoplastic matrix composites. *Composites manufacturing*, 3(4), 223-233.
- [27] Crosky, A., Soatthiyanon, N., Ruys, D., Meatherall, S., & Potter, S. (2014). Thermoset matrix natural fibre-reinforced composites. *Natural Fibre Composites*, 233-270.
- [28] Aranguren, M. I., & Reboredo, M. M. (2007). Plant-based reinforcements for thermosets: Matrices, processing, and properties. *Engineering Biopolymers: Homopolymers, Blends, and Composites*; Fakirov, S., Bhattacharyya, D., Eds, 193-218.
- [29] Bernatas, R., Dagr  ou, S., Despax-Ferreres, A., & Barasinski, A. (2021). Recycling of fiber reinforced composites with a focus on thermoplastic composites. *Cleaner Engineering and Technology*, 5, 100272.

- [30] Frketic, J., Dickens, T., & Ramakrishnan, S. (2017). Automated manufacturing and processing of fiber-reinforced polymer (FRP) composites: An additive review of contemporary and modern techniques for advanced materials manufacturing. *Additive Manufacturing*, 14, 69-86.
- [31] Bharath, K. N., & Basavarajappa, S. (2016). Applications of biocomposite materials based on natural fibers from renewable resources: a review. *Science and Engineering of Composite Materials*, 23(2), 123-133.
- [32] Fiore, V., Di Bella, G., & Valenza, A. (2015). The effect of alkaline treatment on mechanical properties of kenaf fibers and their epoxy composites. *Composites Part B: Engineering*, 68, 14-21.
- [33] Ahmad, F., Choi, H. S., & Park, M. K. (2015). A review: natural fiber composites selection in view of mechanical, light weight, and economic properties. *Macromolecular materials and engineering*, 300(1), 10-24.
- [34] Riedel, U., & Nickel, J. (2002). Applications of natural fibre composites for constructive parts in aerospace, automobiles and other areas. *Biopolymers*, 10, 1-28.
- [35] Pruez, J., Shoukry, S., Williams, G., & Shoukry, M. (2013). Lightweight composite materials for heavy duty vehicles. West Virginia Univ., Morgantown, WV (United States).
- [36] Martínez-Barrera, G., Gencel, O., & Reis, J. M. (2016). Civil engineering applications of polymer composites. *International Journal of Polymer Science*, 2016.
- [37] Mouritz, A. P., Gellert, E., Burchill, P., & Challis, K. (2001). Review of advanced composite structures for naval ships and submarines. *Composite structures*, 53(1), 21-42.
- [38] Marsh, G. (2003). Material trends for FRP boats. *Reinforced Plastics*, 47(9), 23-26.
- [39] Neşer, G. (2017). Polymer based composites in marine use: history and future trends. *Procedia engineering*, 194, 19-24.
- [40] Yang, X., Gu, F., & Chen, X. (2020). Polymer composite materials used in sports equipment and its influence on competitive sports. In *Proceedings of the 7th International Conference on Machinery, Mechanics, Materials, and Computer Engineering* (pp. 53-57).
- [41] Tang, S., & Hu, C. (2017). Design, preparation and properties of carbon fiber reinforced ultra-high temperature ceramic composites for aerospace applications: a review. *Journal of Materials Science & Technology*, 33(2), 117-130.
- [42] Muhammad, A., Rahman, M. R., Baini, R., & Bakri, M. K. B. (2021). Applications of sustainable polymer composites in automobile and aerospace industry. In *Advances in sustainable polymer composites* (pp. 185-207). Woodhead Publishing.

- [43] Manalo, A., Aravinthan, T., Fam, A., & Benmokrane, B. (2017). State-of-the-art review on FRP sandwich systems for lightweight civil infrastructure. *Journal of Composites for Construction*, 21(1), 04016068.
- [44] Iler, K. R. (1979). The chemistry of silica. Solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry of silica.
- [45] Nemetschek, T., & Hofmann, U. (1953). Feine fasern aus kieselsäure. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 8(8), 410-412b..
- [46] Weiss, A., & Weiss, A. (1954). Über eine neue Siliziumdioxid-Modifikation mit Faserstruktur und Kettenmolekeln. *Naturwissenschaften*, 41(1), 12-12.
- [47] Haller, W. (1961). Fibrous Silica. *Nature*, 191, 662-663.
- [48] Wang, R. M., Zheng, S. R., & Zheng, Y. P. G. (2011). *Polymer matrix composites and technology*. Elsevier.
- [49] Mallick, P. K. (2007). *Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing, and design*. CRC press.
- [50] Bunsell, A. R. (Ed.). (2009). *Handbook of tensile properties of textile and technical fibres*. Elsevier.
- [51] Zhang, M., & Matinlinna, J. P. (2012). E-glass fiber reinforced composites in dental applications. *Silicon*, 4, 73-78.
- [52] Ray, S. (2012). Silica Fiber-Reinforced Polymer Composites. *Polymer Composites*, 339-362.
- [53] Sathishkumar, T. P., Satheeshkumar, S., & Naveen, J. (2014). Glass fiber-reinforced polymer composites—a review. *Journal of reinforced plastics and composites*, 33(13), 1258-1275.
- [54] Korwin-Edson, M. L., Hofmann, D. A., & McGinnis, P. B. (2012). Strength of high performance glass reinforcement fiber. *International journal of applied glass science*, 3(2), 107-121.
- [55] Matsuzaki, K., Arai, D., Taneda, N., Mukaiyama, T., & Ikemura, M. (1989). Continuous silica glass fiber produced by sol-gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 112(1-3), 437-441.
- [56] Prashanth, S., Subbaya, K. M., Nithin, K., & Sachhidananda, S. (2017). Fiber reinforced composites-a review. *J. Mater. Sci. Eng*, 6(03), 2-6.
- [57] Erden, S., & Ho, K. (2017). Fiber reinforced composites. In *Fiber Technology for Fiber-Reinforced Composites* (pp. 51-79). Woodhead Publishing.
- [58] Meola, C., Boccardi, S., & Carlomagno, G. M. (2017). Composite materials in the aeronautical industry. Infrared thermography in the evaluation of aerospace composite materials, 1, 1-24.
- [59] Hamidi, Y. K., & Altan, M. C. (2016). Process induced defects in resin transfer molded composites.

- [60] Hsiao, K. T., & Heider, D. (2012). Vacuum assisted resin transfer molding (VARTM) in polymer matrix composites. In *Manufacturing techniques for polymer matrix composites (PMCs)* (pp. 310-347). Woodhead Publishing.
- [61] Özdemir, B. (2020). Polimer matrisli kompozit malzeme imalatı için vakum destekli mekanizmaların geliştirilmesi ve performanslarının incelenmesi (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [62] Doğan, A. F. (2022). Kumaş sarım metodu ile üretilen aramid fiber boruların darbe dirençlerinin araştırılması (Master's thesis, Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [63] Bingöl, M. (2017). Basınç altında üretilen polimer kompozitlerde geleneksel ve ileri elyafların mekanik özelliklere etkisinin incelenmesi (Doctoral dissertation, Bursa Uludag University (Turkey)).
- [64] Akay, Ş. (2019). Farklı dolgu sistemleriyle bmc hamur prosesinin geliştirilmesi (Master's thesis, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü).
- [65] Kumar, C. V., & Kandasubramanian, B. (2019). Advances in ablative composites of carbon based materials: A review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(51), 22663-22701.
- [66] Tran, H. K. (1994). Development of lightweight ceramic ablators and arc-jet test results (No. NAS 1.15: 108798).
- [67] Ngamsantivongsa, P., Boonthalarath, S., Wong-ek, B., Nuanklai, S., & Kiriratnikom, C. (2017, January). Development and characterization of ablative materials used for rocket motors. In *2017 Third Asian Conference on Defence Technology (ACDT)* (pp. 110-114). IEEE.
- [68] Natali, M., Kenny, J. M., & Torre, L. (2016). Science and technology of polymeric ablative materials for thermal protection systems and propulsion devices: A review. *Progress in Materials Science*, 84, 192-275.
- [69] Murat, Ş. E. N., & ALTAN, M. E. (2017). Plastik Enjeksiyon Kalıplama Yöntemi ile Sac Metallerin Şekillendirilebilirliğinin İncelenmesi. *Marmara Fen Bilimleri Dergisi*, 29(1), 39-47.
- [70] Chen, Y., Chen, P., Hong, C., Zhang, B., & Hui, D. (2013). Improved ablation resistance of carbon–phenolic composites by introducing zirconium diboride particles. *Composites Part B: Engineering*, 47, 320-325.
- [71] Badhe, Y., & Balasubramanian, K. (2014). Reticulated three-dimensional network ablative composites for heat shields in thermal protection systems. *RSC Advances*, 4(82), 43708-43719.
- [72] 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.
- [73] Morgan, A. B. (2011). Additives, nanocomposites, and barrier coatings. In *Long-term durability of polymeric matrix composites* (pp. 39-75). Boston, MA: Springer US.

- [74] Abolpour, B., & Shamsoddini, R. (2020). Mechanism of reaction of silica and carbon for producing silicon carbide. *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*, 45, 1468678319891416.
- [75] Güney, Ö. (2016). Silika-fenolik Kompozitlerin Üretimi Ve Karakterizasyonu (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [76] Kumar, V., & Kandasubramanian, B. (2016). Processing and design methodologies for advanced and novel thermal barrier coatings for engineering applications. *Particuology*, 27, 1-28.
- [77] Brydson, J. A. (1999). 23—Phenolic Resins. *Plastics Materials*, 7th ed.; Brydson, J., Ed.; Butterworth-Heinemann: Oxford, UK, 635-667.
- [78] Balcı, O. M. (2007). Fenolik Esaslı Nanokompozitlerin Üretimi, Uygulamaları ve Karakterizasyonu (Doctoral dissertation, Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul).
- [79] Grenier-Loustalot, M. F., Larroque, S., Grenier, P., & Bedel, D. (1996). Phenolic resins: 4. Self-condensation of methylolphenols in formaldehyde-free media. *Polymer*, 37(6), 955-964.
- [80] Sarika, P. R., Nancarrow, P., Khansaheb, A., & Ibrahim, T. (2020). Bio-based alternatives to phenol and formaldehyde for the production of resins. *Polymers*, 12(10), 2237.
- [81] Winya, N., Chankapoe, S., & Kiriratnikom, C. (2012). Ablation, mechanical and thermal properties of fiber/phenolic matrix composites. *International Journal of Materials and Metallurgical Engineering*, 6(9), 881-884.
- [82] Ishida, H., & Agag, T. (Eds.). (2011). *Handbook of benzoxazine resins*. Elsevier.
- [83] Kiskan, B., Ghosh, N. N., & Yagci, Y. (2011). Polybenzoxazine-based composites as high-performance materials. *Polymer International*, 60(2), 167-177.
- [84] Park, J. M., Kwon, D. J., Wang, Z. J., Roh, J. U., Lee, W. I., Park, J. K., & DeVries, K. L. (2014). Effects of carbon nanotubes and carbon fiber reinforcements on thermal conductivity and ablation properties of carbon/phenolic composites. *Composites Part B: Engineering*, 67, 22-29.
- [85] Bilisik, K. (2012). Multiaxis three-dimensional weaving for composites: a review. *Textile Research Journal*, 82(7), 725-743.
- [86] Chen, Z., & Liu, T. (2022). Development and application status of glass wool, rock wool, and ceramic wool. In *Thermal Insulation and Radiation Control Technologies for Buildings* (pp. 129-161). Cham: Springer International Publishing.
- [87] Caspersen, L., & Bradby, T. (2000). Advanced ceramic insulating materials. *Advanced materials & processes*, 158(4), 57-57.
- [88] https://www.c ceramicfiber.com/Article/ProductionProcessofC_1.html , 09/06.2023

- [89] Koo, J. H., Miller, M. J., Weispfenning, J., & Blackmon, C. (2011). Silicone polymer composites for thermal protection of naval launching system. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 48(6), 904-919.
- [90] Hisar Telli, A. (2021). Preparation and characterization of polybenzoxazine involving various additives.
- [91] Atak, O., Koo, J.H., (2018, Eylül). Determination of the ablation properties of a new class of ablative materials by mesa code. 10th Ablation Workshop, University of Vermont.
- [92] Telli, A. H., & Hacaloglu, J. (2018). Effects of aromatic diboronic acid on thermal characteristics of polybenzoxazines based on phenol and aniline. *European Polymer Journal*, 108, 182-190.
- [93] Ngamsantivongsa, P., Boonthalarath, S., Wong-Ek, B., Nuanklai, S., Kanasittiboon, T., & Bunluekadee, A. (2018). The Study of Different Area Weight of Fibers as Ablative Polymer-Based Composite for Solid Rocket Motor. In *Key Engineering Materials* (Vol. 783, pp. 56-61). Trans Tech Publications Ltd.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. Aydın, C., Deniz, S. (2023, 13-16 Mart). Development of 3D woven, high-silica reinforced phenolic matrix ablative thermoset composite materials with VARTM method. *The Third Anatolian Conference on Organic Chemistry (ACOC3)*, Antalya.

