

Araştırma Makalesi / Research Article

Spark Plazma Sinterleme Yöntemi ile Üretilen Karbon Fiber Kumaş Katkılı ZrB₂-SiC Kompozitlerinin Yapısal ve Mekanik Özellikleri

Aslı Asiye AĞIL^{*1}, Erhan AYAS¹¹Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, TÜRKİYE

*Sorumlu yazar e-posta: aaagil@eskisehir.edu.tr ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-0683-2954>
e-posta: erayas@eskisehir.edu.tr ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-0592-3990>

Geliş Tarihi: 03.09.2022

Kabul Tarihi: 19.07.2023

Öz

Bu çalışma kapsamında ZrB₂-SiC matris fazı içerisine karbon fiber kumaş takviyesi yapılarak seramik matris kompozit malzemeleri üretilmiştir. Kullanılan seramik malzemeler etanol ortamında karıştırılarak bir seramik çamuru hazırlanmış ve bu çamur karbon fiber kumaşlara basınçsız emdirme işlemi yapılarak uygulanmıştır. Seramik malzemelerin kütlece oranı ZrB₂-ağ.%20SiC şeklindedir. Bağlayıcının etkisini araştırmak amacıyla bazı kompozitler polivinil butiral (PVB) kullanılarak hazırlanmıştır. Homojen bir seramik çamuru elde etmek amacıyla başlangıç tozları bir polietilen (PET) şişe içerisine eklenmiş ve Si₃N₄ bilyeler kullanılarak bilyeli değirmende 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Hazırlanan seramik çamurunun karbon fiber kumaşlara uygulanma ve kurutma işlemlerinin ardından kompozit malzemeler Spark Plazma Sinterleme (SPS) işlemine tabi tutulmuşlardır. Sinterleme işlemi tek aşamalı ve çift aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. Ulaşılan maksimum sinterleme sıcaklığı 2000 °C ve maksimum sıcaklıkta bekleme süresi 30 dk şeklindedir. Uygulanan maksimum basınç ise 50 MPa'dır. Sinterleme sürecinin ardından çeşitli karakterizasyon işlemleri için uygun boyutlarda kesilen numunelerin Arşimet Prensibi ile yoğunluk analizleri, X-ışını toz kırınımı yöntemi ile faz analizleri, taramalı elektron mikroskobu ile mikro yapısal analizleri ve Instron cihazı ile 3 nokta eğme testi analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre; sinterleme aşamasının çift aşamada gerçekleştirilmesi ve çamur hazırlama sürecinde bağlayıcı kullanılması yapısal ve mekanik özellikler açısından daha verimli olduğu saptanmıştır. Maksimum yoğunluğa (2,3972 g/cm³) çift aşamada sinterlenen ve bağlayıcı kullanılan malzemede ulaşılmıştır. Ayrıca aynı malzeme 5,59 GPa'lık maksimum elastik modülü ile karakterize edilir.

Anahtar kelimeler

Karbon fiber; Seramik matris kompozitler; Spark plazma sinterleme; Yoğunlaşma

Structural and Mechanical Properties of Carbon Fiber Fabric Reinforced ZrB₂-SiC Composites Produced by Spark Plasma Sintering Method

Keywords

Carbon fiber; Ceramic matrix composites; Spark plasma sintering; Densification

Abstract

Within the scope of this study, ceramic matrix composite materials were produced by reinforcing carbon fiber fabric into the ZrB₂-SiC matrix phase. A ceramic slurry was prepared by mixing the ceramic materials used in the ethanol environment, and this ceramic slurry was impregnated with carbon fiber fabrics by applying pressureless impregnation. The mass ratio of ceramic materials is ZrB₂-20wt%SiC. In order to investigate the effect of the binder, some composites were prepared using polyvinyl butyral (PVB). In order to obtain a homogeneous ceramic slurry, the starting powders were added into a polyethylene (PET) bottle and mixed for 24 hours in a ball mill using Si₃N₄ balls. Composite materials were subjected to Spark Plasma Sintering (SPS) process after the application of the prepared ceramic slurry to carbon fiber fabrics and drying. The sintering process was carried out as single-stage and double-stage. The maximum sintering temperature reached is 2000 °C and the waiting time at the maximum temperature is 30 minutes. The maximum applied pressure is 50 MPa. After the sintering process, density analysis with Archimedes Principle, phase analysis with X-ray powder diffraction method, micro-structural analysis with scanning electron microscope and 3-point bending test analysis

with Instron device were performed for the samples cut in suitable sizes for various characterization processes. According to the results obtained; It has been determined that performing the sintering step in double stages and using binders in the slurry preparation process are more efficient in terms of structural and mechanical properties. The maximum density (2.3972 g/cm³) was reached in the sample that was sintered in double stages and used binder. In addition, the same sample is characterized by a maximum elastic modulus of 5.59 Gpa.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Zirkonyum diborür (ZrB₂) hipersonik hava araçlarının keskin yüzeylerinde kullanım için tercih edilen bir malzemedir. ZrB₂; yüksek ergime sıcaklığından dolayı, 1900-2500°C sıcaklıklara dayanması gereken motor kaputu girişleri, kanat ön kenarları ve burun boşlukları gibi kısımlarda kullanılmaktadır. ZrB₂'ye SiC ilavesinin ise oksitlenme direncini arttırdığı ve diborür tane büyümesini sınırlandırdığı bilimsel olarak kanıtlanmıştır (Tang *et al.* 2007).

En sık kullanılan Ultra Yüksek Sıcaklık Seramik (UHTC) kompozisyonlarından biri ZrB₂-SiC'dir. ZrB₂ gibi ergime sıcaklığı 3000°C'nin üzerinde olan bileşikler diğer fazlarla (yani sinterleme yardımcıları, katkı maddeleri, oksitlenme arttırıcı katkı maddeleri, vb.) birleştirildiğinde veya safsızlıklar mevcut olduğunda, 3000°C'nin altında da ergime veya sıvı faz oluşumu gözlemlenebilir.

ZrB₂-SiC materyali geliştirilse de şu an hala daha birçok engelle karşı karşıyadır. Birincisi, güçlü kovalent bağları nedeniyle karmaşık şekilli ve yüksek yoğunluklu parçaların şekillendirilmesi, üretilmesi ve sinterlenmesi zordur. Karbon; ZrB₂-SiC sisteminin ısıl gerilme direncini geliştirmek için katkı malzemesi olarak kullanılmaktadır ancak yine de düşük kırılma dayanıklılığı ve düşük termal şok direnci özelliklerinin iyileştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle, ZrB₂-SiC malzemesinin kırılma tokluğunu arttırmak, kabul edilebilir bir termal gerilme seviyesine ulaşmasını sağlamak ve yoğunluğunu azaltmak için bir fiber takviye fazının kullanılmasından faydalanılabilir. Karbon fiber, 3000 K'nin altında ZrB₂-SiC ile termodinamik uyumluluğu, yüksek spesifik dayanımı ve sertliği, 2000 K'nin üzerinde ise yüksek sıcaklık dayanımı nedeniyle bu rol için ilgi çekici bir adaydır (Tang *et al.* 2007).

Literatürde kompozit malzemelerle ilgili yapılan çalışmalara bakıldığında metalik bir matris yerine çok daha düşük bir aşınma direnci gösteren yumuşak ve homojen bir polimer matrisin kullanılması gerekliliği ortaya çıkmıştır. Matrise seramik parçacıkların eklenmesinin ise malzemenin aşınma katsayısını 50 kata kadar azalttığı gözlemlenmiştir (Durand *et al.* 1995).

Karbon fiber katkı seramik matris kompozitlerin üretimi ile ilgili yapılan çalışmalara bakıldığında; farklı türlerdeki karbon fiberler (kısa karbon fiber, dokuma olmayan karbon fiber kumaşlar ve dokuma karbon fiber kumaşlar) kullanılarak, farklı üretim prosesleri (infiltrasyon, ön infiltrasyon, piroliz (PIP) vb.) uygulanarak, çeşitli sinterleme yöntemlerinin (basınçsız sinterleme (PS), sıcak presle sinterleme (HP), spark plazma sinterleme (SPS) vb.) kullanıldığı ve elde edilen kompozit numunelerde yüksek bağıl yoğunlukların (%98-99) elde edildiği çeşitli çalışmalarda rapor edilmiştir (Ding *et al.* 2007, Hu *et al.* 2010, Nasiri *et al.* 2015, Zoli ve Sciti 2017, Zimmermann *et al.* 2008, Centeno *et al.* 2012, Ghasali *et al.* 2017, Shen *et al.* 2003).

Geleneksel sinterleme, sıcak presleme ve spark plazma sinterleme yöntemleri; seramik matris kompozitlerin üretiminde kullanılan sinterleme yöntemleri arasında yer almaktadır. Sıcak Presleme (HP), seramik ve kompozitlerin imalatı için geleneksel bir yöntemdir. Monolitik UHTC'ler yüksek ergime noktasına sahip olduğundan ve kendi kendine difüzyon sabitleri düşük olduğundan yüksek sinterleme sıcaklıklarına (~2000°C) ihtiyaç duymaktadır. Bu nedenle de sıcak presle sinterlenmeleri zordur. Karbon/UHTC kompozitlerinin sıcak pres yöntemi ile üretilmesi için genellikle katkı maddesi olarak karbon fiberler kullanılmaktadır (Arai *et al.* 2019). Ayrıca sürekli

karbon fiber destekli karmaşık yapılarıdaki UHTC'lerin sıcak presleme yoluyla üretilmesinin zor olduğu ifade edilmiştir (Guo 2013). Diğer yöntemlerle kıyaslandığında Spark Plazma Sinterleme (SPS) yöntemi; seramik matris kompozitlerin daha düşük sıcaklıklarda ve daha kısa sürelerde sinterlenmesini mümkün kılmaktadır. SPS tekniğinde, içerisine toz doldurulan grafit kalıba bir doğru akım uygulanırken aynı anda kalıba tek eksenli bir basınç uygulanmaktadır. Böylelikle tane büyümesi, hızlı ısıtma oranı sayesinde engellenebilmekte ve daha yoğun bir mikro yapıya ulaşılabilir. Ayrıca mikro yapı; daha hızlı ısıtma hızları ve daha kısa işlem süreleri yardımıyla kontrol altında tutulabilmektedir (Akin *et al.* 2009). SPS ile sinterlenen SiC seramiklerinin sıcak presle sinterlenenlere kıyasla yoğunlaşma mekanizmasının çok daha iyi sonuçlar verdiği ve düşük sinterleme sıcaklıkları ve düşük bekleme sürelerinde SPS ile sinterlenen numunelerin sıcak presle sinterlenenlere kıyasla mükemmel mekanik özellikler sergilediği bildirilmiştir (Tamari *et al.* 1995).

Kısa karbon fiberlerle yapılan çalışmalara bakıldığında; ZrB₂-hacimce %20 SiC-hacimce %10 kısa karbon fiber bileşiği için optimum üretim koşullarının 1850°C sıcaklık, 6 dakika bekleme süresi ve 30 MPa basınç olduğu bildirilmiştir. Optimum sinterleme koşullarında 14,8 GPa'lık bir sertlik ve 6,8 MPa·m^{1/2}'lik bir kırılma tokluğu değerine sahip olduğu bildirilmiştir (Asl 2017). ZrB₂-hacimce %20 SiC-hacimce %20 kısa karbon fiber içeren bileşik ise 2000°C sıcaklık ve 30 MPa basınç koşullarında 1 saat boyunca sıcak presleme yöntemi ile üretilmiştir. Üretilen kompozitlerde %99'luk bir bağıl yoğunluğa ulaşılmış ve fibersiz ZrB₂ esaslı kompozitlerin hazırlanmasında kullanılan ile aynı oranda bağıl yoğunluk elde edilmiştir. Hacimce %20 kısa karbon fiber katkı ZrB₂-SiC seramiklerinde kısa karbon ilavesinin, kırılma tokluğunu 4,25 MPa·m^{1/2}'den 6,56 MPa·m^{1/2}'ye arttırdığı bulunmuştur. Kısa karbon fiber katkı ZrB₂-SiC seramiklerinin eğme dayanımının 445 MPa olduğu ve fiber katkısız olanlara kıyasla %1 azaldığı gözlenmiştir (Yang *et*

al. 2008-a, Yang *et al.* 2008-b, Yang *et al.* 2009). SPS yöntemi ile üretilen hacimce %20 kısa karbon fiber katkı SiC matris kompozitler için ise sinterleme koşulları 1550°C-1600°C aralığında 150°C/dk ısıtma hızı şeklindedir. Uygulanan basınç 800°C'ye kadar 25 MPa ve maksimum sıcaklıkta bekleme süresi 3 dakika şeklindedir. Mekanik özellikler incelendiğinde artan sinterleme sıcaklığı ile malzemenin elastik modülü ve eğilme gerilimi değerlerinin artış gösterdiği görülmüştür (Ding *et al.* 2007). Artan fiber katkısı ile kompozitlerin termal iletkenliğinin azaldığı ve artan fiber hacim oranıyla da elektriksel direncin arttığı rapor edilmiştir (Guo 2013).

Sürekli karbon fiberlerle yapılan çalışmalara bakıldığında ise karbon fiber takviyeli ZrB₂-hacimce %20 SiC içeren kompozite dağıtıcı ve bağlayıcı olarak kütlece %2 oranında polietilenimin (PEI) ve kütlece %1 oranında polivinil butiral (PVB) ilave edilmiştir. Sinterleme koşulları 1300 °C'de 1 saat ön ısıtma işlemi ardından vakum altında 15°C/dk ısıtma hızı ile 1450°C sıcaklığa çıkma ve o sıcaklıkta 30 MPa basınç altında 2 saat sıcak presleme şeklindedir. Elde edilen sonuçlara göre üretilen kompozitin kırılma tokluğu 4,47 ± 0,15 MPa·m^{1/2} ve yoğunluğu %90,6 olarak bulunmuştur (Zhang *et al.* 2019). Yapılan bir diğer çalışmada ise sürekli karbon fiber katkı ZrB₂ içeren kompozitler sıcak presleme yöntemi ile üretilmiştir. Farklı türden fiberler kullanılmıştır ve yapıya ZrSi₂, Si₃N₄ gibi farklı sinterleme yardımcıları eklenmiştir. Sinterleme koşulları 1600–1800 °C ve uygulanan basınç 20–40 MPa aralığındadır. Elde edilen kompozit numunelerin yoğunluk ölçümleri yapılmıştır (Sciti *et al.* 2015).

Bu çalışma kapsamında ise karbon fiber kumaş takviyeli ZrB₂-SiC kompozitleri farklı üretim parametreleri (bağlayıcı ilavesi ve sinterleme adımları) kullanılarak üretilmiş ve bu parametrelerin yoğunlaşma, mikro yapı ve mekanik özelliklere etkileri araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Kompozit malzemelerin hazırlanması

Kompozit malzemelerin üretimi için ilk aşama; seramik çamurlarının hazırlanma aşamasıdır. Çamur hazırlarken kullanılan başlangıç tozları beta-SiC (Alfa Aesar, 1 mikron, %99 saflık) ve ZrB₂ (H.C. Starck, Grade A)'dir. Ayrıca dağıtıcı olarak polietilenimin (PEI) ve bağlayıcı olarak da polivinil butiral (PVB) kullanılmıştır.

ZrB₂-kütlece %20 SiC oranına sahip seramik tozları hassas terazi aracılığıyla tartılarak PET şişelere eklenmiş ve Si₃N₄ bilye kullanılarak bilyeli değirmende 24 saat boyunca etanol ortamında karıştırılmıştır. Toz bilye oranı 1:1 şeklindedir. Seramik çamuru hazırlanma aşaması tamamlandıktan sonra kompozit malzeme hazırlanma aşamasına geçilmiştir.

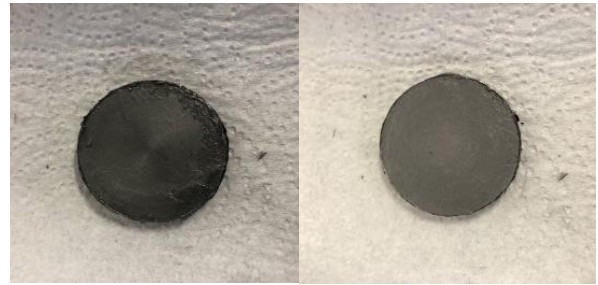
Kompozit malzeme üretimi için çapraz dokuma karbon fiber kumaş (245 g/m², 3k twill) kullanılmıştır. Karbon fiber kumaşlar 40 mm çapında daireler şeklinde kesilmiştir. Kesilen dairesel kumaşların üzerine hazırlanan seramik çamuru dökülerek basınçsız emdirme işlemi uygulanmıştır. Ardından kumaşlar etüv fırınında 12 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır.

2.2. Kompozitlerin sinterlenmesi

Spark plazma sinterleme (SPS) fırınında kullanılacak grafit kalıpların yanal ve alt üst yüzeyleri grafit folyo ile kaplanmıştır. Ardından kurutulmuş dairesel kumaşlar 24 kat olacak şekilde 40 mm çapındaki grafit kalıplara yerleştirilmiştir. Tüm üretim aşaması vakum altında (5 Pa) bir SPS

fırını (FCT Systeme, GmbH, Almanya) kullanılarak yapılmıştır.

Sinterleme işlemi tek aşamalı ve çift aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. Yine aynı şekilde bağlayıcının etkisini gözlemleyebilmek için üretilen numunelerin bir kısmında bağlayıcı kullanılırken, bir kısmında kullanılmamıştır. Sinterleme parametreleri Çizelge 1'de verilmiştir. Tek aşamalı sinterleme işleminde uygulanan basınç, maksimum sıcaklık ve maksimum sıcaklıkta bekleme süresi sırasıyla P₁, T₁ ve t₁ şeklinde ifade edilirken; çift aşamalı sinterlemede ilk basınç, sıcaklık ve bekleme süresi değerleri sırasıyla P₁, T₁ ve t₁ şeklinde ve ikinci aşamada uygulanan basınç, maksimum sıcaklık ve maksimum sıcaklıkta bekleme süresi sırasıyla P₂, T₂ ve t₂ şeklinde belirtilmiştir. Sinterleme sonrası elde edilen malzemelere ait görüntüler Şekil 1'de yer almaktadır. Sinterleme işleminin ardından elde edilen numunelerin çapları 4 cm ve kalınlıkları ise yaklaşık olarak 3,5 mm'dir.



Şekil 1. Sinterleme işlemi sonrası elde edilen kompozit malzemelere ait görüntüler

Çizelge 1. Sinterleme parametreleri

Numune Adı	Basınç (P1)	Sıcaklık (T1)	Bekleme Süresi (t1)	Basınç (P2)	Sıcaklık (T2)	Bekleme Süresi (t2)	Isıtma Hızı (°C/dk)	Soğutma hızı (°C/dk)
ZSC-2000-30dk	50 MPa	2000 °C	30 dk	-	-	-	100 °C/dk	kontROLSÜZ
ZSC-2000-çift-30dk	30 MPa	1600 °C	5 dk	50 MPa	2000 °C	30 dk	100 °C/dk	kontROLSÜZ
ZSC-2000-çift-30dk-PVB	30 MPa	1600 °C	5 dk	50 MPa	2000 °C	30 dk	100 °C/dk	kontROLSÜZ

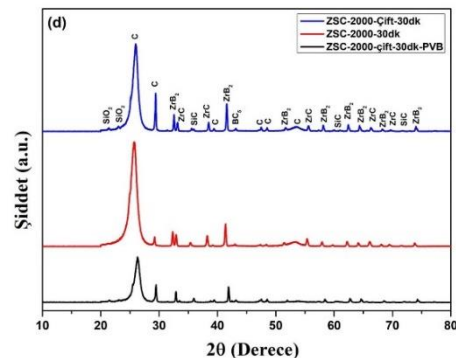
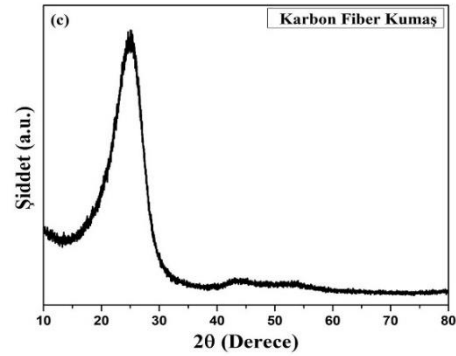
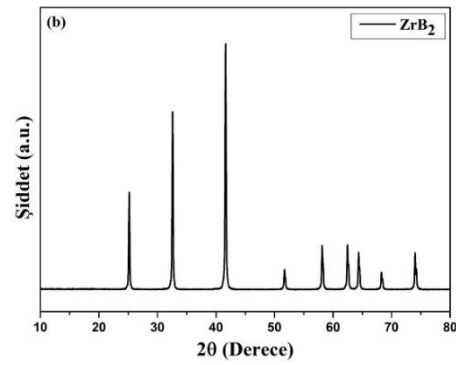
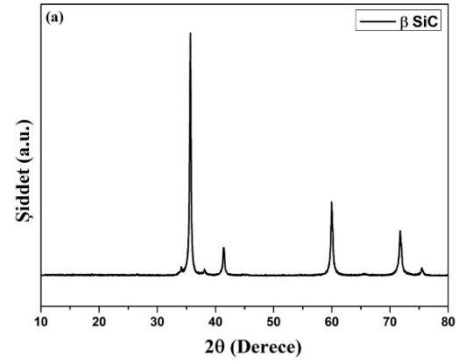
Sinterleme sürecinin ardından elde edilen kompozit malzemelerin yüzeyi grafit kağıtla kaplı olduğundan numunelere öncelikle yüzey açma işlemi uygulanmıştır. Yüzeyi açılan numunelerin yoğunluk analizlerini yapmak için numuneler 120 dakika saf su içerisinde kaynatılmış ve kuru, yaş ve askıdaki ağırlıkları Arşimet ölçüm kiti kullanılarak hassas terazi ile ölçülmüş ve kaydedilmiştir. Ardından yoğunluk hesaplamaları yapılmıştır. Son olarak numuneler yukarıda bahsedilen çeşitli karakterizasyon işlemleri için uygun boyutlarda kesilerek numune hazırlama işlemlerine tabi tutulmuştur. Kesme işlemi için Struers marka Secotom-10 model hassas kesme cihazından yararlanılmıştır. Sinterleme sonrası elde edilen numunelerin faz analizlerinin tespitinde Rigaku Miniflex marka masa üstü X-ışınları kırınım cihazı (XRD) kullanılmıştır. Numunelerin mikro yapısal analizleri Zeiss marka Supra 50 VP™ model taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile değişken basınç ortamında, geri saçılımlı elektron (BSE) modu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 3 nokta eğme testi için Instron 5581 cihazı kullanılmıştır. Ölçümler oda sıcaklığında yapılmıştır. Test numunesinin boyutları yaklaşık olarak 3 mm x 4 mm x 25 mm şeklindedir. İki mesnet arasındaki uzaklık 20 mm, uygulanan kuvvet 2 kN ve kuvvet uygulama hızı 0,5 mm/dk şeklindedir.

3. Bulgular

3.1. Faz analizleri

Bu çalışmada kullanılan başlangıç tozlarının, karbon fiber kumaşın ve SPS ile üretilen ZrB₂-SiC-C_f kompozitlerine ait X-ışını kırınım (XRD) desenleri Şekil 2'de gösterilmiştir. Desenlerden de görüldüğü gibi başlangıç tozlarında ve karbon fiber kumaşta sırasıyla sadece ZrB₂, β -SiC ve karbona ait pikler gözlemlenmiştir. Spark plazma ile sinterlenen malzemelerde ise saf tozlarda bulunamayan SiO₂, ZrC ve BC₅ gibi az miktarda safsızlık fazlarına rastlanmıştır. Bu fazların başlangıç tozlarında bulunan safsızlıklar nedeniyle ve SPS işlemi sırasında oluşan reaksiyonlar sonucu oluştuğu düşünülmektedir.

Ayrıca Asl *et al.* (2016) tarafından rapor edilen termodinamik ve mikro yapısal analizler, sıcak preslenmiş ZrB₂-SiC-C_f kompozitlerinde ZrC fazının oluşumunu doğrulamıştır. ZrB₂ tabanlı kompozitlerde takviye fazları olarak SiC, C_f ve ZrC'nin aynı anda varlığının, yoğunlaştırma, tane büyümesi ve genel olarak sinterleme işlemi ve mikro yapı gelişimi üzerinde önemli etkileri olduğu bulunmuştur.



Şekil 2. (a) β-SiC (b) ZrB₂, (c) karbon fiber kumaş ve (d) SPS ile üretilen ZrB₂-SiC-C_f kompozitlerine ait X-ışını kırınım (XRD) desenleri

3.2. Yoğunluk analizleri

Sinterlenmiş kompozitlerin bulk yoğunlukları (d) ve açık porozite ($A.P$ (%)) değerleri Denklem (1) ve (2) kullanılarak hesaplanmıştır (ASTM C 373-88 Standard 2006).

$$d = \frac{W_3}{W_2 - W_1} \quad (1)$$

$$A.P (\%) = \frac{W_3 - W_2}{W_3 - W_1} \times 100 \quad (2)$$

Burada d ; g/cm³ cinsinden kompozitlerin bulk yoğunluğunu, W_3 , W_2 ve W_1 sırasıyla gram cinsinden kuru, yaş ve askıdaki ağırlıkları ifade etmektedir. Hesaplanan bulk yoğunlukları ve açık porozite değerleri Çizelge 2’de verilmiştir.

Çizelge 2. Spark plazma sinterleme ile üretilmiş karbon fiber kumaş takviyeli ZrB₂-SiC kompozitlerin bulk yoğunlukları ve açık porozite değerleri

Malzeme	Ölçülen Yoğunluk (g/cm ³)	A.P (%)
ZSC-2000-30 dk	1,9316	8,79
ZSC-2000-Çift-30 dk	1,9603	6,93
ZSC-2000-Çift-30 dk-PVB	2,3972	8,55

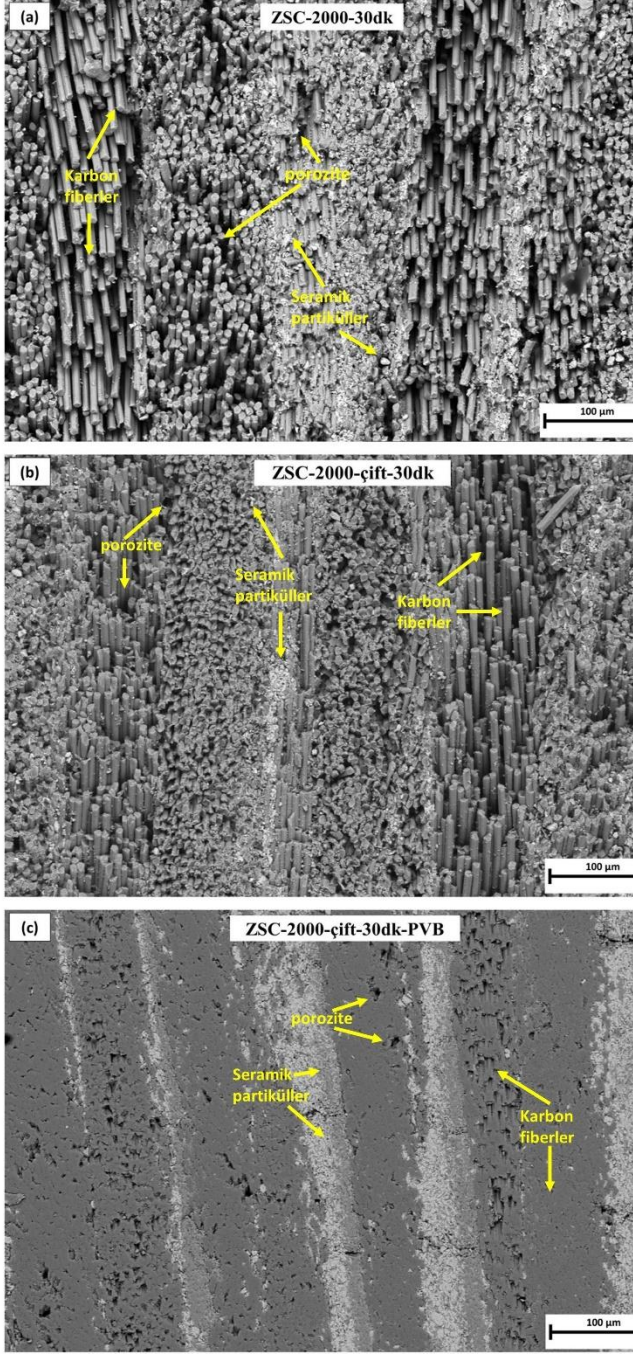
Kompozitlerin yoğunluk analizlerinin sonuçları incelendiğinde; tek aşamada sinterlenen malzemenin en düşük yoğunluğa sahip olduğu açıkça görülmektedir. Ayrıca malzeme hazırlanma aşamasında bağlayıcı olarak PVB kullanılan ve çift aşamada sinterlenen kompozitin ise en yüksek

yoğunluğa sahip olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar kompozit yoğunluğu açısından analiz edildiğinde optimum üretim parametrelerinin PVB kullanılarak ve çift aşamalı sinterleme uygulanarak elde edildiği sonucuna ulaşılmıştır.

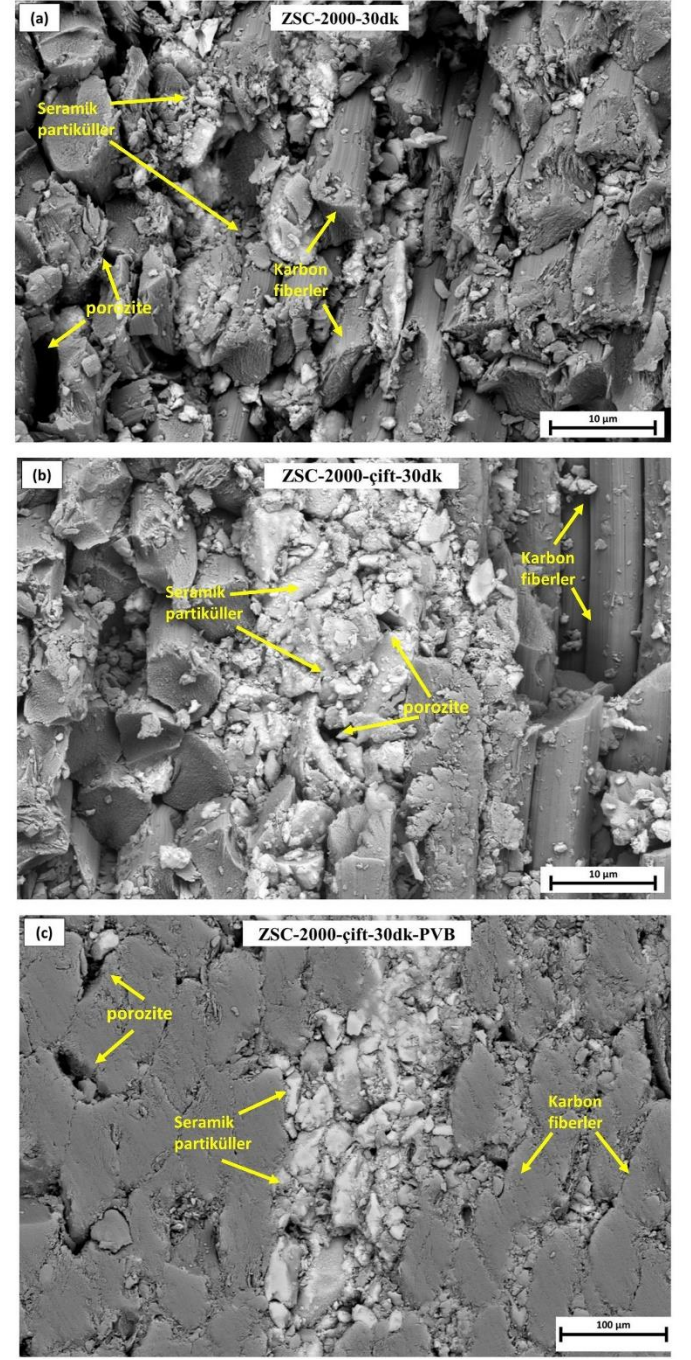
3.3. Mikroyapı analizleri

Üretilen kompozitlerin 500x ve 5000x büyütmelemede alınmış taramalı elektron mikroskobu görüntüleri sırasıyla Şekil 3 ve 4’te yer almaktadır. Kompozitlerin mikroyapıları incelendiğinde beklendiği gibi bağlayıcı ihtiva eden çamur kullanılarak üretilmiş kompozit malzemenin (ZSC-2000-Çift-30dk-PVB) en yoğun yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bu durum, Arşimet yöntemi ile belirlenen bulk yoğunluk sonuçları ile de doğrulanmıştır. Ayrıca PVB bulunan kompozitte hem karbon fiberlerde hem de seramik parçacıklarda yoğunlaşma olduğu açıkça görülmektedir.

Bununla birlikte tüm kompozitlerin mikroyapıları göz önüne alındığında tüm yapı boyunca homojen bir yoğunluk elde edilemediği ve fiberler arasında toz parçacıklarının tam anlamıyla nüfuz edemediği gözlemlenmiştir. Mikroyapıdan görüleceği üzere yer yer yoğun bölgeler olmakla birlikte hala fiberler arasında bölgesel boşluklar olduğu da görülmektedir. Yoğunlaşmanın artırılması için kompozitte kullanılan toz miktarının artırılması gerektiği ve uygulama yönteminin geliştirilmesi gerektiği düşünülmektedir.



Şekil 3. (a) ZSC-2000-30dk (b) ZSC-2000-çift-30dk ve (c) ZSC-2000-çift-30dk-PVB numunelerinin 500x büyütmede alınmış SEM görüntüleri



Şekil 4. (a) ZSC-2000-30dk (b) ZSC-2000-çift-30dk ve (c) ZSC-2000-çift-30dk-PVB numunelerinin 5000x büyütmede alınmış SEM görüntüleri

3.4. Üç nokta eğme testi

Üretilen kompozitlerin mekanik özelliklerini analiz etmek için üç nokta eğme testi yapılmıştır. Bu çalışma kapsamında üretilen kompozitlerin üç nokta eğme testi sonucunda elde edilen sayısal veriler Çizelge 3'te verilmektedir.

Mekanik özellikler açısından kompozitleri kıyasladığımızda en iyi mekanik özellik sergileyen

malzemenin ZSC-2000-çift-30dk-PVB olduğu tespit edilmiştir. Hem yoğunluk hem de mikro yapı açısından en iyi özelliklere sahip olan bu

malzemede bağlayıcı ilavesinin mekanik özellikleri de iyileştirdiği sonucuna varılmıştır.

Çizelge 3. Üç nokta eğme testi sonucunda elde edilen sayısal veriler

Numune Adı	Maksimum eğme yükü (kN)	Maksimum eğme yükü altında eğme gerilimi (MPa)	Elastik modül (GPa)	Kırılma anındaki kopma gerinimi (mm/mm)	Maksimum yük altındaki eğme uzaması (mm)	Kırılma anındaki eğme gerilimi (MPa)
ZSC-2000-30dk	0,034	26,985	3,10	0,14320	1,01483	5,34447
ZSC-2000-çift-30dk	0,045	28,799	4,07	0,11159	0,22175	5,74171
ZSC-2000-çift-30dk-PVB	0,060	39,951	5,59	0,10998	0,31097	4,56299

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada β -SiC ve ZrB₂ başlangıç tozları ve 3k filamentli çapraz dokuma karbon fiber kumaş kullanılarak Spark Plazma Sinterleme yöntemi ile kompozit malzeme üretimi gerçekleştirilmiş ve yoğunluk, mikro yapı, faz analizleri ve mekanik özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar özetlenecek olursa;

- Yoğunluğu en yüksek olan malzemenin ZSC-2000-çift-30dk-PVB olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen bu sonuca göre tek ve çift aşamalı sinterleme sonucunda üretilen numuneler birbirleri ile kıyaslandığında; çift aşamalı sinterleme işleminin yoğunlaşma mekanizması üzerine olumlu etki sağladığı görülmüştür. Bununla birlikte bağlayıcı kullanılarak üretilen kompozitlerin daha yoğun bir yapı sergilediği sonucuna ulaşılmıştır.
- Mikroyapı analizleri incelendiğinde yoğunluk analizlerinden elde edilen sonuçlarla uyumlu olarak yine çift aşamada sinterlenmiş olan ve bağlayıcı ihtiva eden numunelerin daha yoğun bir mikro yapıya sahip oldukları gözlemlenmiştir.
- Mekanik özellikler analiz edildiğinde ise en iyi özelliklere sahip malzemenin yine ZSC-2000-Çift-30dk-PVB olduğu tespit edilmiştir. En iyi mekanik özelliğe sahip olan bu malzemede bağlayıcı olarak PVB kullanılmıştır. Bu nedenle mekanik

özelliklerde artış olduğu düşünülmektedir. Bağlayıcı ilave edilmeyen malzemelerin mekanik dayanımlarının da düşük olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Sonuç olarak ultra yüksek sıcaklık seramiklerden biri olan ZrB₂-SiC kompozitine karbon fiber kumaş ilave edilerek hazırlanan kompozitlerin sinterleme aşamasının çift aşamada gerçekleştirilmesi ve çamur hazırlama sürecinde ise bağlayıcı kullanılmasının bu çalışma kapsamında yapılan tüm analizler açısından daha verimli olacağı belirlenmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma Eskişehir Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından desteklenmiştir. Proje No: 20DRP021.

5. Kaynaklar

- Akin, I., Hotta, M., Sahin, F.C., Yucel, O., Goller, G., Goto, T., 2009. Microstructure and densification of ZrB₂-SiC composites prepared by spark plasma sintering, *Journal of the European Ceramic Society*, **29**, 11, 2379–2385.
- Arai, Y., Inoue, R., Goto K., Kogo, Y., 2019. Carbon fiber reinforced ultra-high temperature ceramic matrix composites: A review. *Ceramics International*, **45**, 12, 14481–14489.

- Asl, M.S., Golmohammadi, F., Kakroudi, M. G., Shokouhimehr, M., 2016. Synergetic effects of SiC and Csf in ZrB₂-based ceramic composites. Part I: densification behavior, *Ceramics International*, **42**, 3, 4498–4506.
- Asl, M. S., 2017. Microstructure, hardness and fracture toughness of spark plasma sintered ZrB₂-SiC-Cf composites. *Ceramics International*, **43**, 17, 15047–15052.
- ASTM C 373-88: Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products, 2006.
- Centeno, A., Rocha, V.G., Borrell, A., Blanco, C., Fernández, A., 2012. Fabrication of C/SiC composites by combining liquid infiltration process and spark plasma sintering technique. *Ceramics International*, **38**, 2171–2175.
- Ding, Y., Dong, S., Huang, Z., Jiang, D., 2007. Fabrication of short C fiber-reinforced SiC composites by spark plasma sintering. *Ceramics International*, **33**, 1, 101–105.
- Durand, J.M., Vardavoulias, M., Jeandin, M., 1995. Role of reinforcing ceramic particles in the wear behaviour of polymer-based model composites. *Wear*, **181-183**, 2, 833-839.
- Ghasali, E., Alizadeh, M., Pakseresht, A.H., Ebadzadeh, T., 2017. Preparation of silicon carbide/carbon fiber composites through high-temperature spark plasma sintering. *Journal of Asian Ceramic Societies*, **5**, 4, 472–478.
- Guo, S., 2013. Thermal and electrical properties of hot-pressed short pitch-based carbon fiber-reinforced ZrB₂-SiC matrix composites. *Ceramics International*, **39**, 5, 5733–5740.
- Hu, H., Wang, Q., Chen, Z., Zhang, C., Zhang, Y., Wang, J., 2010. Preparation and characterization of C/SiC-ZrB₂ composites by precursor infiltration and pyrolysis process. *Ceramics International*, **36**, 3, 1011–1016.
- Nasiri, Z., Mashhadi, M., Abdollahi, A., 2015. Effect of short carbon fiber addition on pressureless densification and mechanical properties of ZrB₂-SiC-Csf nanocomposite. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **51**, 216–223.
- Sciti, D., Murri, N., Medri, V., Zoli, L., 2015. Continuous C fibre composites with a porous ZrB₂ Matrix. *Materials&Design*, **85**, 127–134.
- Shen, Q., Li, R., Wang, C.B., Zhang, L.M., 2003. Densification of Short Carbon Fiber Reinforced Silicon Carbide by Spark Plasma Sintering. *Key Engineering Materials*, **249**, 133- 136.
- Tamari, N., Tanaka, T., Tanaka, K., Kondoh, I., Kawahara, M., and Tokita, M., 1995. Effect of Spark Plasma Sintering on Densification and Mechanical Properties of Silicon Carbide. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **103**, 1199, 740–742.
- Tang, S., Deng, J., Wang, S. and Liu, W., 2007. Fabrication and characterization of an ultra high-temperature carbon fiber-reinforced ZrB₂-SiC matrix composite. *Journal of the American Ceramic Society*, **90**, 10, 3320–3322.
- Yang, F., Zhang, X., Han, J., Du, S., 2008-a. Processing and mechanical properties of short carbon fibers toughened zirconium diboride-based ceramics. *Materials&Design*, **29**, 9, 817–1820.
- Yang, F., Zhang, X., Han, J., Du, S., 2008-b. Mechanical properties of short carbon fiber reinforced ZrB₂-SiC ceramic matrix composites. *Materials Letters*, **62**, 17–18, 2925–2927.
- Yang, F., Zhang, X., Han, J., Du, S., 2009. Characterization of hot-pressed short carbon fiber reinforced ZrB₂-SiC ultra-high temperature ceramic composites. *Journal of Alloys and Compounds*, **472**, (1–2), 395–399.
- Zhang, D., Hu, P., Feng, J., Xie, M., Zhao, H., Xinghong Zhang, X., 2019. Characterization and mechanical properties of C_f/ZrB₂-SiC composites fabricated by a hybrid technique based on slurry impregnation, polymer infiltration and pyrolysis and low temperature hot pressing. *Ceramics International*, **45**, 5, 5467–5474.
- Zimmermann, J. W., Hilmas, G.E., Fahrenholtz, W.G., 2008. Thermophysical Properties of ZrB₂ and ZrB₂-

SiC Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, **91**, 5, 1405–1411.

Zoli, L., Sciti, D., 2017. Efficacy of a ZrB₂ –SiC matrix in protecting C fibres from oxidation in novel UHTCMC materials. *Materials & Design*, **113**, 207-213.