

Development of Mechanical Properties of Carbon Materials with Increased Density by Particle Reinforcement of SiC Electrophoretic Infiltration Technique

Merve YILMAZ*, Rıfat Başar ÇELİK, Enbiya TÜREDİ

Kocaeli Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Kocaeli, Türkiye

Keywords:

Carbon Materials,
Electrophoretic
Infiltration,
SiC,
Carbonization,
Particle
Reinforcement

Abstract

In carbon materials, infiltration and carbonization steps need to be repeated in order to obtain the expected density. Repeated carbonization is an important part of production costs. In this study, it is aimed not only the increase of the density in less cycles by the electrophoretic infiltration of the SiC particles into the pores of the carbon material structure but also the increase of hardness and wear resistance of the material. In this study, a polyaromatic hydrocarbon, Carbores P (Rütgers Basic Aromatics GmbH) and graphite powders were mixed in determined ratios, cold axial pressed and carbonized. In the SiC electrophoretic infiltration process, the parameters such as the type of solvent, pH of the solution, mixing method, particle concentration and the surfactants used, the voltage, duration and distance between the electrodes in the infiltration are important. After SiC electrophoretic infiltration, the furfuryl alcohol solution was infiltrated to the carbon material, the polymerization of furfuryl alcohol was carried out and the carbon materials were carbonized. After that the second infiltration of furfuryl alcohol was carried out and furfuryl alcohol polymerized, at this stage, samples were metallographically prepared, microstructural characterization was done by optical microscope. The hardness values of the samples were measured by Vickers indentation under 1 kg-f load. The mechanical properties expected SiC infiltrated and untreated samples after SiC infiltration and were evaluated after the tests.

Elektroforetik İnfiltrasyon Tekniği Kullanılarak SiC Partikül Takviyesiyle Yoğunluğu Artırılan Karbon Malzemelerin Mekanik Özelliklerinin Geliştirilmesi

Anahtar Kelimeler:

Karbon Malzemeler,
Elektroforetik
İnfiltrasyon,
SiC, Karbonizasyon,
Partikül takviyesi

Özet

Karbon malzemelerde üretim sonucu beklenen yoğunluğun elde edilebilmesi için infiltrasyon ve karbonizasyon aşamalarının tekrarlanması gerekmektedir. Karbonizasyon aşamasının tekrarlı olarak yapılması üretim maliyetlerinde önemli bir yer tutmaktadır. Bu çalışmada, SiC partiküllerinin ürün yapısında bulunan gözeneklerin içerisine elektroforetik infiltrasyonu ile yoğunlukta istenen artışın daha az çevrimde elde edilebilmesi ile birlikte partikül takviyesi ile malzemenin sertlik ve aşınma direccinin artırılması hedeflenmektedir. Bu çalışmada poliaromatik bir hidrokarbon olan Carbores P (Rütgers Basic Aromatics GmbH) ve grafit tozları belirlenen oranlarda karıştırılarak soğuk eksenel preslenmiş ve karbonize edilmiştir. SiC elektroforetik infiltrasyon işleminde çözücünün tipi, çözeltinin pH'ı, karıştırma yöntemi, partikül konsantrasyonu ve kullanılan yüzey aktif maddeler, infiltrasyonda voltaj, süre ve elektrotlar arası mesafe gibi parametreler önemlidir. SiC elektroforetik infiltrasyon sonrasında, furfuryl alkol çözeltisi karbon malzemeye infiltre edilmiş, furfuryl alkolün polimerizasyonu gerçekleştirilmiş ve karbon malzemeler karbonize edilmiştir. Sonrasında ikinci furfuryl alkol infiltrasyonu yapılmış, furfuryl alkol polimerize edilmiş ve bu aşamada numuneler metalografik olarak hazırlanmış, optik mikroskop ile mikroyapısal karakterizasyonu yapılmıştır. Numunelerin Vickers indentasyonu ile 1 kg-f yük altında sertlik değerleri ölçülmüştür. SiC infiltrasyonu yapılmış ve yapılmamış olan numunelerde beklenen mekanik özellikler testler sonrasında değerlendirilmiştir.

1 GİRİŞ

Karbon kompozitler karbon malzemelerin en gelişmiş özelliklere sahip grubudur. Karbonun düşük yoğunluklu olması nedeniyle özgül mukavemet (mukavemet/yoğunluk) ve özgül termal iletkenlik (termal iletkenlik/yoğunluk) değerleri diğer kompozit malzemelere göre daha yüksektir. Karbon malzemelerin termal genleşme katsayısının sıfıra çok yakın olması, bu malzemelerin kullanım alanını artırmaktadır. Karbon kompozitler; roket motoru çıkış konisi, uydu kanadı, uzay mekiği burun bölgesi, uçak fren diski, türbin motor kanadı gibi çeşitli uygulamalarda kullanılabilmektedir [1].

Karbon malzemelerin üretimi sıvı faz infiltrasyonu (LPI-Liquid Phase Impregnation), sıcak izostatik basınçlı infiltrasyon karbonizasyonu (HIPIC- Hot Isostatic Pressure Impregnation Carbonization) ve sıcak presleme (HP-Hot Pressing) yöntemleri ile gerçekleştirilebilmektedir [2]. Bu yöntemlerden sıvı faz infiltrasyonu bu çalışmada ele alınan üretim yöntemidir. Sıvı faz olarak organik prekürsörler kullanılarak infiltrasyon işlemi yapıldıktan sonra, bu organik prekürsörlerin karbonizasyon aşamasında karbona dönüşünü gerçekleştirilir. Bu işlem oldukça yavaş şekilde inert atmosferde gerçekleştirilir. Organik prekürsörlerden çok sayıda uçucu bileşen karbonizasyon aşamasında yapıyı terkeder. Geri kalan yapı ise amorf karbon yapısındadır. Karbonizasyon işlemi prekürsöre bağlı olarak 1300°C'lere kadar gerçekleşebilir. Daha yüksek sıcaklıklarda ise grafitleşebilen bir organik prekürsör kullanıldığı takdirde yapıda grafitizasyon işlemi gerçekleştirilebilir [3].

Karbon malzeme üretim sürecinde istenen yoğunlukta malzemenin üretilmesi, yapıdaki uçucu bileşenlerin karbonizasyon işleminde yapıyı terk etmesi nedeniyle tekrarlı infiltrasyon ve karbonizasyon işlemlerinin gerçekleştirilmesiyle elde edilebilmektedir. Bu çalışmada infiltrasyon ve karbonizasyon çevrim sayısının azaltılabilmesi ve daha az sayıda ısıl çevrim ile malzemeden beklenen yoğunluğu ulaşılabilmesi için elektroforetik infiltrasyon (EPI) [4] yöntemi kullanılmıştır.

2 MATERYAL VE METOD

Bu çalışmada karbon malzemelerin üretimi için yapılan çalışmalardan [5] elde edilen sonuçlara istinaden poliaromatik bir hidrokarbon olan Carbores P (Rütgers Basic Aromatics GmbH) ve 1-10 µm partikül boyut dağılım aralığına sahip grafit tozları kullanılmıştır. Carbores P'ye takviye olarak %25, %50 ve %75 oranlarında grafit tozları ilave edilerek toz karışımları hazırlanmıştır. Carbores P'nin bağlayıcı özelliği kimyasal özelliklerine bağlı olarak artan sıcaklıklarda yumuşamasıyla birlikte söz konusu olduğu için ilave bağlayıcı olarak %1, %3 ve %5 oranlarında gliserol ilavesi yapılmıştır. Karıştırmanın efektif yapılabilmesi için saf su ile süspansiyon haline getirilen toz karışımları mikser tipi karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Saf suyun uzaklaştırılması için süspansiyonlar etüvde 100°C'de kurutulmuştur. Elde edilen toz karışımları ekselel soğuk pres ile yüzey alanı başına düşen basınç hesaplandığında 170 MPa basınç altında şekillendirilmiştir. Grafit pota içerisinde oluşturulan aktif karbon yatağı içerisine gömülerek karbonizasyon işlemine tabi tutulan numuneler sonrasında aseton ile ultrasonik olarak temizlenmiştir. Karbon malzemelerin ilk karbonizasyon sonrası yoğunlukları Arşimed prensibi ile ölçülmüştür (Tablo 1).

Yoğunlukları Tablo 1'de verilen karbon malzemelerde %75 grafit içeriğinde yoğunluk değerlerinin daha yüksek olması nedeniyle bu malzeme grubu seçilmiştir. Bu grupta bulunan numunelere A grubu ismi verilmiştir. A grubu numuneden %1 gliserol içeriğinde A1, %3 gliserol içeriğinde A3 ve %5 gliserol içeriğinde A5 olarak anılacak olan numunelerin her birinden 3'er numune alınmıştır. A1, A3 ve A5 numuneleri birinci karbonizasyon aşamasında kontrol numunesi olarak bırakılmış, A1 F, A3 F ve A5 F numunelerine karbonizasyon sonrası furfural alkol ile infiltrasyon işlemi [6] ve ikinci karbonizasyon işlemi yapılmıştır. A1 EPI F, A3 EPI F ve A5 EPI F numunelerine ise elektroforetik infiltrasyon yöntemi ile SiC partikül takviyesi yapılmış, ardından furfural alkol infiltrasyon işlemi uygulanıp ikinci karbonizasyon işlemi yapılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar sonucu [7] elektroforetik infiltrasyon için uygun şartlar 0,5 g sodyum poliakrilat yüzey aktif madde ve %1 SiC partikül takviye oranı ve saf su ile hazırlanan infiltrasyon süspansiyonunun mekanik karıştırıcıda 1 saat süre ile karıştırılarak elde edildiği belirlenmiştir [8]. Anotta karbon numune ve katotta paslanmaz çelik plaka kullanılarak 60 V, 10 dakika parametreleri ile elektroforetik infiltrasyon işlemi yapılmıştır. Tablo 2'de özellikleri belirtilen numunelerin yoğunluk ölçümü sonrasında 1 kgf yük altında Vickers indentasyonu ile sertlik ölçümleri yapılmıştır. Mikroyapısal karakterizasyon ise ışık mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir.

Tablo 1. Birinci Karbonizasyon İşlemi Sonrası Yoğunluk Değerleri (g/cm³)

İçerik	% 1 Gliserol	% 3 Gliserol	% 5 Gliserol
%75 Carbores %25 Grafit	1,092	1,06	1,028
%50 Carbores %50 Grafit	1,281	1,232	1,155
%25 Carbores %75 Grafit	1,406 (A1)	1,395 (A3)	1,343 (A5)

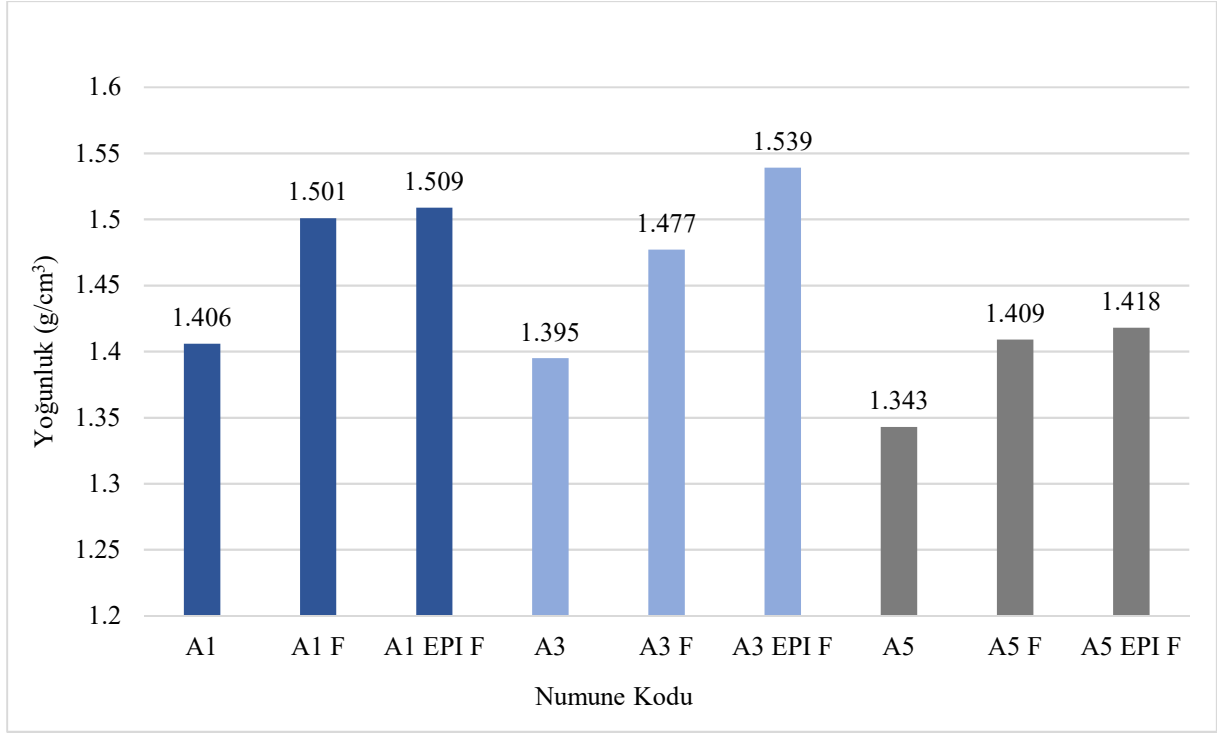
Tablo 2. Karbon Numunelerin Özellikleri ve Numunelere Uygulanan İşlemler

Numune İçeriği	Numune Kodu	Uygulanan İşlem Basamakları			
		Birinci Karbonizasyon	SiC EPI	Furfuril Alkol İnfiltrasyonu	İkinci Karbonizasyon
%25 Carbores, %75 Grafit, %1 Gliserol	A1	+	-	-	-
%25 Carbores, %75 Grafit, %1 Gliserol	A1 F	+	-	+	+
%25 Carbores, %75 Grafit, %1 Gliserol	A1 EPI F	+	+	+	+
%25 Carbores, %75 Grafit, %3 Gliserol	A3	+	-	-	-
%25 Carbores, %75 Grafit, %3 Gliserol	A3 F	+	-	+	+
%25 Carbores, %75 Grafit, %3 Gliserol	A3 EPI F	+	+	+	+
%25 Carbores, %75 Grafit, %5 Gliserol	A5	+	-	-	-
%25 Carbores, %75 Grafit, %5 Gliserol	A5 F	+	-	+	+
%25 Carbores, %75 Grafit, %5 Gliserol	A5 EPI F	+	+	+	+

3 BULGULAR

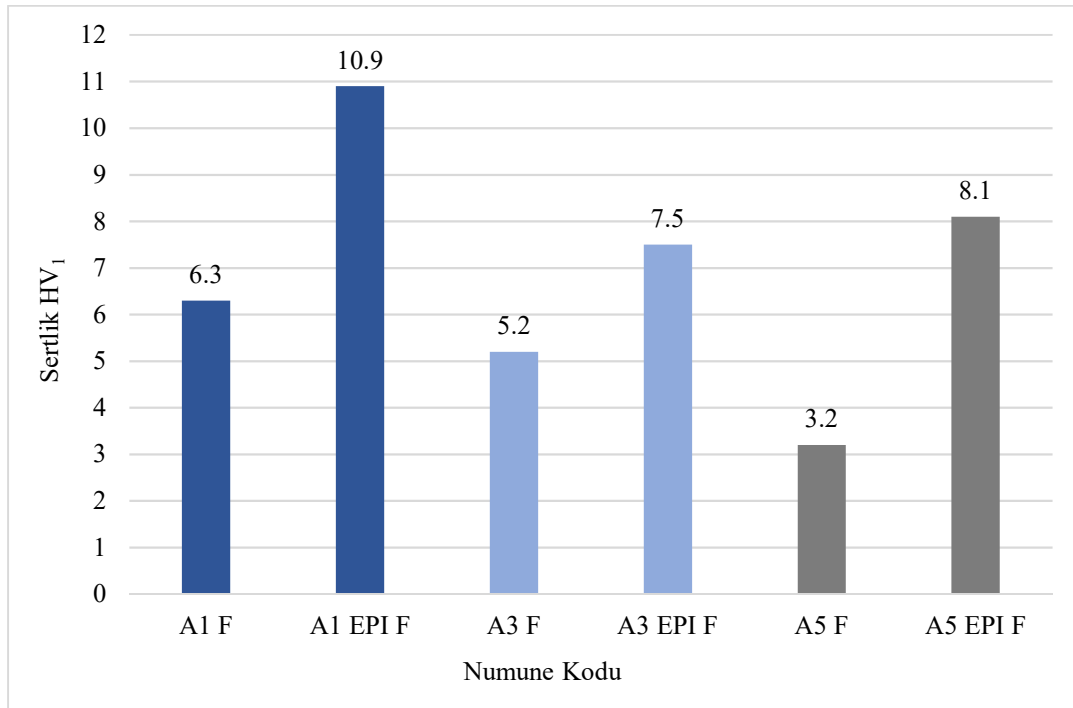
Bu çalışmada birinci karbonizasyon işlemi uygulanmış olan A1, A3 ve A5 numunelerinin yoğunluk değerleri karşılaştırılmıştır. Tablo 1 ve Şekil 1'e göre bu grup numunelerde % gliserol oranı arttıkça yoğunluk değerleri azalmaktadır. Karbonizasyon işleminde sıcaklık arttıkça malzemede belirli bir hacim kaplayan gliserol buharlaşarak yapıdan uzaklaştığı için numune hacminde gözeneklerin oluşmasına neden olabilmektedir. Bağlayıcı olarak kullanılan gliserolün %1 oranında kullanılmasının uygun olabileceği düşünölmektedir.

Furfuril alkol infiltrasyonu yapılmış ve ikinci karbonizasyon uygulanmış olan A1 F, A3 F ve A5 F numunelerinde yoğunluk ilk konuma göre her 3 grupta da beklendiği gibi artış göstermiştir. SiC partiküllerinin elektroforetik infiltrasyonu ile numunelerde yoğunluğuun artması beklenmektedir. Her 3 grup numunede de yoğunluk elektroforetik infiltrasyon işlemi ve ikinci karbonizasyon işlemi sonrası artış göstermiştir. En yüksek artış A3 grubunda A3 EPI F numunesinde gerçekleşmiştir.



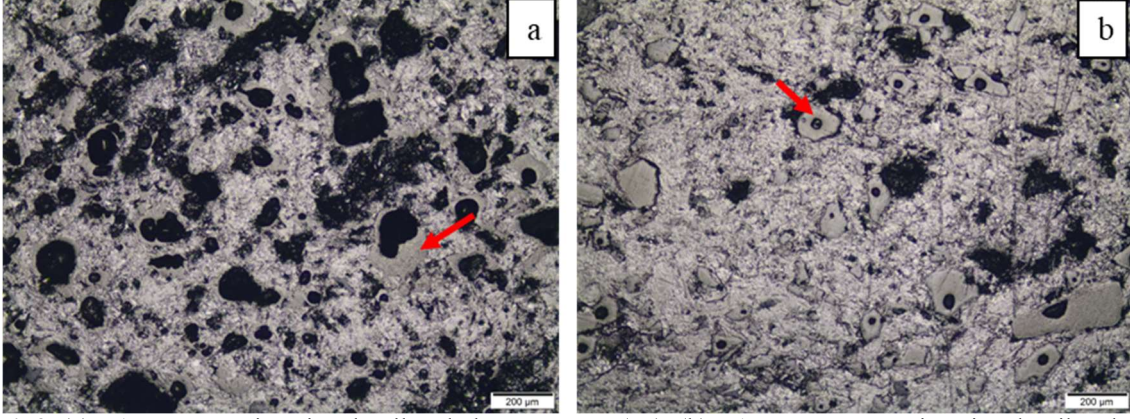
Şekil 1. Numunelere Ait Yoğunluk Değerleri (g/cm³)

Numunelerin birinci karbonizasyon sonrası furfuril alkol infiltrasyonu gerçekleştirilmiş ve elektroforetik infiltrasyon sonrası furfuril alkol infiltrasyonu gerçekleştirilmiş gruplarda, ikinci karbonizasyon işleminde 1 kgf yük altında ölçülen Vickers sertlik değerlerine ait grafik Şekil 2’de verilmiştir. Elektroforetik infiltrasyon işleminde tüm numunelerde sertlik artışı gözlenmiştir. Artan gliserol oranında sertlik değerlerinde düşüş meydana gelmiştir. Bu durumun yoğunlukla benzer ilişkiden dolayı malzemede artan gözeneklilik nedeniyle meydana geldiği düşünölmektedir. Üzerinde durulması gereken noktalardan biri de numunelerin sertlik değerleridir. Elde edilen en yüksek sertlik A1 EPD F numunesine ait 10,9 HV₁ ortalama sertlik değeridir. Genel malzeme gruplarıyla karşılaştırıldığında oldukça düşük olan bu sertlik değerlerinin, numunelerin yapısında %75 oranında grafit bulunmasından kaynaklandığı düşünölmektedir.

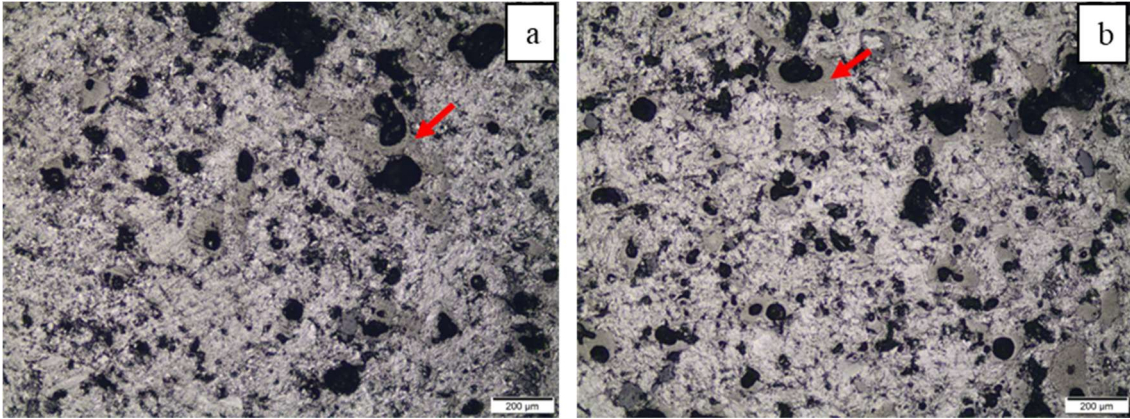


Şekil 2. Numunelere ait ortalama sertlik değerleri (HV₁)

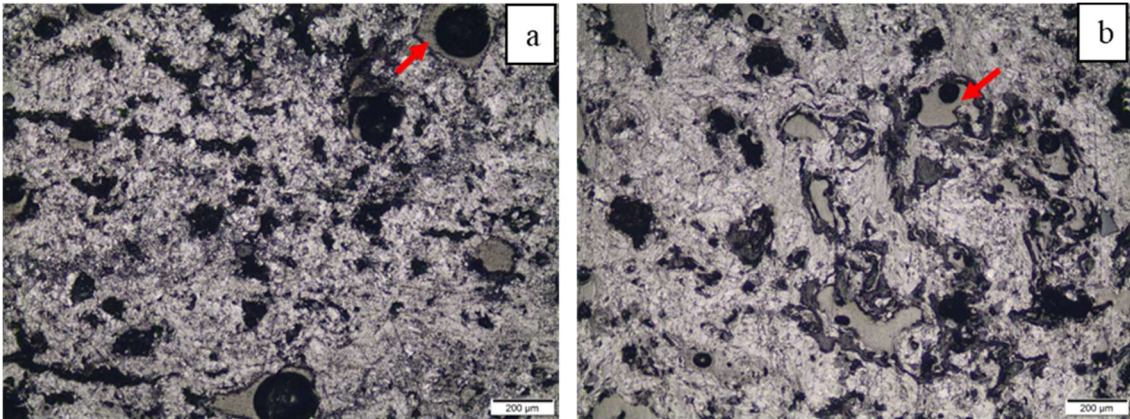
Numunelere ait 5x büyültme oranında alınmış olan ışık mikroskobu görüntülerinde, siyah renkli bölgeler gözenekleri göstermektedir. Şekil 3.b'de kırmızı ok ile gösterilen bölge ise gözenek içerisine nüfuz etmiş olan karbonize olmuş furfuril alkol bölgelerini göstermektedir. Gri renkli görünen diğer bölgeler ise amorf karbon yapısındadır. Şekil 3, 4 ve 5'te verilen A1 F, A3 F ve A5 F mikroyapılarında gözenek oranının A1 EPI F, A3 EPI F ve A5 EPI F mikroyapılarından daha yüksek olduğu görülmektedir. Elektroforetik infiltrasyonun numune mikroyapısında ışık mikroskobu ile belirlenebilecek bir değişim göstermemesi nedeniyle SiC bulunan bölgelerin tespiti için elektron mikroskobu ile çalışmalar yapılması planlanmaktadır.



Şekil 3. (a) A1 F numunesine ait ışık mikroskobu görüntüsü (5x), (b) A1 EPI F numunesine ait ışık mikroskobu görüntüsü (5x)



Şekil 4. (a) A3 F numunesine ait ışık mikroskobu görüntüsü (5x), (b) A3 EPI F numunesine ait ışık mikroskobu görüntüsü (5x)



Şekil 5. (a) A5 F numunesine ait ışık mikroskobu görüntüsü (5x), (b) A5 EPI F numunesine ait ışık mikroskobu görüntüsü (5x)

4 SONUÇLAR

Karbon malzemelerin üretiminde birden fazla yöntem uygulanmaktadır. Bunlardan biri sıvı prekürsör infiltrasyon işlemidir. Her infiltrasyon işleminden sonra prekürsörün karbona dönüşmesi için karbonizasyon işlemi çok düşük ısıtma hızlarında ve inert atmosferde uygulanmaktadır. Karbon malzemeden beklenen yoğunluk elde edilene kadar infiltrasyon ve karbonizasyon işlemlerinin tekrarlanması gereklidir. Bu işlemlerin tekrarlanması ise üretim yöntemini zaman ve maliyet açısından dezavantajlı hale getirmektedir.

Bu çalışmada karbon malzemelerin üretiminde zaman ve maliyet açısından üretim süreci optimizasyonu yapılmak istenmiştir. Elde edilen veriler üretim yönteminde elektroforetik infiltrasyon işleminin, üretimin bir basamağında sağladığı avantajlı özellikleri ortaya koymaktadır. Elektroforetik infiltrasyon işlemi, daha az çevrim sayısında istenen seviyede yoğunluk elde edilebildiği takdirde karbon malzeme üretiminde kullanılabilir.

Teşekkür

Bu çalışma Kocaeli Üniversitesi, BAP Koordinasyon Birimi Koordinatörlüğü, 2016 / 43 numaralı proje ile desteklenmiştir.

Not

Bu makale 01-03 Kasım 2019 tarihleri arasında Kocaeli’de gerçekleştirilen Uluslararası Marmara Fen Bilimleri Kongresinde (IMASCON 2019) sözlü bildiri olarak sunulmuş ve yeniden yapılandırılmıştır.

Kaynakça

- [1] J. D. Buckley ve D. D. Edie, *Carbon-Carbon Materials and Composites*, New Jersey: Noyes Publications, 1993.
- [2] T. Windhorst ve G. Blount, “Carbon-Carbon Composites: A Summary of Recent Developments and Applications”, *Materials & Design*, vol.18(1), pp. 11-15, 1997.
- [3] H. O. Pierson, *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes - Properties, Processing and Applications*, New Jersey: Noyes Publications, 1993.
- [4] A. R. Boccaccini ve I. Zhitomirsky, “Application of Electrophoretic and Electrolytic Deposition Techniques in Ceramics Processing”, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol.6(3), pp. 251-260, 2002.
- [5] E. Türedi, ve M. Yılmaz, “Eksenel Preslenmiş Karbon Malzemelerin Üretim Parametrelerinin İncelenmesi”, *Uluslararası Marmara Fen ve Sosyal Bilimler Kongresi 2018 Bildiriler Kitabı*, 2018, pp. 1566-1572.
- [6] I. S. Goldstein ve W. A. Dreher, “Stable Furfuryl Alcohol Impregnating Solutions”, *Industrial and Engineering Chemistry*, vol.52(1), pp. 57-58, 1960.
- [7] L. Besra ve M. Liu, “A Review on Fundamentals and Applications of Electrophoretic Deposition (EPD)”, *Progress in Materials Science*, vol.52, pp. 1-61, 2007.
- [8] E. Türedi, M. Yılmaz, R. B. Çelik, “Karbon Matrisli Kompozitlerin SiC ile Elektroforetik Kaplama ve İnfiltrasyon Parametrelerinin Optimizasyonu”, *Uluslararası Marmara Fen ve Sosyal Bilimler Kongresi 2018 Bildiriler Kitabı*, 2018, pp. 1558-1565.