



**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ**

**hBN VE MWCNT KATKILI PA66/CAM NANOKOMPOZİTLERİN
MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

Naser REZAEI ANSAROU DI

Danışman
Dr. Öğr. Üyesi İbrahim İNANÇ

SAMSUN

2020

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ

hBN VE MWCNT KATKILI PA66/CAM NANOKOMPOZİTLERİN
MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Yüksek Lisans Tezi

NASER REZAEI ANSAROU DI

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi İbrahim İNANÇ

SAMSUN
2020

TEZ ONAYI

Naser REZAEI ANSAROU DI tarafından hazırlanan ‘hBN ve MWCNT Katkılı PA66/Cam Nanokompozitlerin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi’ adlı çalışma 16/07/2020 tarihinde yapılan savunma ile aşağıdaki jürimiz tarafından Ondokuz Mayıs Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında **YÜKSEK LİSANS Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Dr. Öğr. Üyesi İbrahim İNANÇ

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Başkan : Dr. Öğr. Üyesi İbrahim İNANÇ

.....

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Özgür DEMİRCAN

.....

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri : Dr. Öğr. Üyesi Aydemir Güralp URAL

.....

Samsun Üniversitesi

Uçak-Uzay Mühendisliği Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım.../.../2020

Prof. Dr. Ali BOLAT

.....

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynaklara atıf belirttiğimi beyan ederim.

11/08/2020

.....

Naser REZAEI ANSAROU DI

ÖZET

hBN ve MWCNT Katkılı PA66/Cam Nanokompozitlerin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi

Naser REZAEI ANSAROU DI

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

DANIŞMAN: Dr. Öğr. Üyesi. İbrahim İNANÇ

Bu çalışmada, hegzagonal bor nitrür (hBN) ve modifiye edilmiş (karboksilik) çok duvarlı karbon nanotüplerin (COOH-MWCNT), ağırlıkça %30 kısa cam elyaf takviyeli Polyamid 66 (PA 66 / 30SGF) kompozitlerinin gerilme ve eğilme davranışı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. İlk olarak, sırasıyla COOH-MWCNT, hBN ve COOH-MWCNT/hBN nano malzemeler, PA 66/30SGF granülleri ile etanol içinde, manyetik bir karıştırıcı vasıtasıyla, bir saat boyunca karıştırılmıştır. Etanol buharlaştıktan sonra elde edilen granüller, katkısız PA 66 ve PA 66/30SGF granülleri ile birlikte bir fırında kurutulmuş ve numune üretim işlemi için plastik enjeksiyon kalıplama makinesine sevk edilmiştir. Böylece, beş tip numune (katkısız PA 66, PA 66/30SGF, PA 66/30SGF/COOH-MWCNT, PA 66/30SGF/hBN ve PA 66/30SGF/COOH-MWCNT/hBN) üretilmiştir. Son olarak, Ondokuz Mayıs Üniversitesi (OMU) Merkez Laboratuvarı'nda (KITAM) bulunan Instron 5982 100 KN çekme ve eğme testi cihazı kullanılarak, numunelerin mekanik özellikleri analiz edilmiştir.

Test sonuçları, en yüksek çekme mukavemetinin (87,05 MPa) PA 66/30SGF tarafından; en yüksek elastisite modülünün (5,17 GPa), en yüksek eğme mukavemetinin (170,48 MPa) ve en yüksek eğme modülünün (3,89 GPa) ise PA 66/30SGF/COOH-MWCNT/hBN kompozitleri tarafından sergilendiğini göstermiştir. PA 66/30SGF matrisinin çekme modülünün ve eğilme değerlerinin, COOH-MWCNT ilavesinin yanı sıra hBN ve COOH-MWCNT/hBN ilavesiyle de iyileştirildiği gözlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Kompozit malzeme, Poliamid 66, Cam elyaf, Karbon nanotüp, Bor Nitrür, Plastik enjeksiyon kalıplama.

ABSTRACT

Investigation of mechanical properties of hBN and MWCNT integrated PA 66/Glass Nanocomposites

Naser REZAEI ANSAROU DI

Ondokuz Mayıs University

Institute of Graduate Studies

Materials Science and Engineering Department

Supervisor: Dr. İbrahim İNANÇ

In this study, the effect of hexagonal boron nitride (hBN) and modified (carboxylic) multi-walled carbon nanotubes (COOH-MWCNTs) on tensile and flexural behaviour of 30 wt %. Short glass fiber reinforced Polyamide 66 (PA 66/30SGF) was investigated. Initially, COOH-MWCNTs, hBN and COOH-MWCNTs/hBN were mechanically mixed with PA 66/30SGF masterbatches in ethanol and stirred by a magnetic stirrer for one hour. After ethanol was allowed to vaporize, the obtained masterbatches were conditioned in an oven together with neat PA 66 and PA 66/30SGF masterbatches and transferred to the plastic injection moulding machine for the fabrication process of specimens. Thus, five types of materials (neat PA 66, PA 66/30SGF, PA 66/30SGF/COOH-MWCNTs, PA 66/30SGF/hBN and PA 66/SGF/COOH-MWCNTs/hBN) were obtained. Finally, mechanical behaviour of these specimens were characterized by Instron 5982 tensile test machine and Instron three-point bending machine in Central Laboratory (KITAM), Ondokuz Mayıs University (OMU).

The test results showed that the highest tensile strength (87,05 MPa) was exhibited by PA 66/30SGF; however, the highest elastic modulus (5,17 GPa), flexural strength (170,48 MPa) and flexural modulus (3,89 GPa) were exhibited by PA 66/30SGF/COOH-MWCNT/hBN composites. It was also observed that the tensile modulus and flexural properties of PA 66/30SGF matrix were improved by the addition of COOH-MWCNTs as well as the addition of hBN and COOH-MWCNT/hBN hybrid reinforcement.

Keywords: Composite material, Polyamide 66, Glass fiber, Carbon nanotube, Boron Nitride, Plastic injection molding.

ÖNSÖZ

Tez çalışmam sırasında kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösteren ve yüksek lisans eğitimim boyunca benden desteğini ve yardımını esirgemeyen değerli danışman hocam sayın Dr. Öğr. Üyesi İbrahim İNANÇ’a, ayrıca ilgilerini göstermekten ve önerilerini sunmaktan kaçınmayan, başta sayın Doç. Dr. Özgür DEMİRCAN olmak üzere tüm Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı hocalarımıza sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarım boyunca maddi ve manevi destekleri ile beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan aileme de sonsuz teşekkür ederim.

Naser REZAEI ANSAROU DI

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	v
ŞEKİLLER.....	vi
ÇİZELGELER	viii
1. GİRİŞ	1
2. KOMPOZİT MALZEMELER	2
2.1. Tanım.....	2
2.2. Sınıflandırma	3
2.2.1. Takviye Malzemelerine Göre Sınıflandırma.....	3
2.2.2. Matris Malzemesine Göre Sınıflandırma.....	3
3. Termosetler ve Termoplastik Polimerler.....	6
3.1. Polimer Matrisli Kompozitler	7
3.1.1. PA 66 (Naylon 66).....	8
4. TAKVİYE ELEMANLARI.....	13
4.1. Cam Fiberler	13
4.2. Karışım Fiberleri.....	15
5. NANOTEKNOLOJİ VE NANOBİLİM	17
5.1. Karbon Nanotüp.....	19
5.2. Modifiye Edilmiş Karbon Nanotüp (COOH-MWCNT).....	21
5.2.1. Gaz Fazı Oksidasyonu.....	22
5.2.2. Sıvı Faz Oksidasyonu.....	23
5.3. Hegzagonal Bor Nitrür (hBN).....	24
5.3.1. Bor Nitrür Tozlarının Endüstriyel Üretimi.....	26
6. MATERYAL VE METOT	28
6.1. Amaç.....	28
6.2. Kullanılan Malzemeler.....	29
6.2.1. Poliamid (PA66)	29
6.2.2. Modifiye Karbon Nano tüp (COOH-MWCNT).....	32
6.2.3. Hegzagonal Bor Nitrür (hBN).....	33
6.3. Numune Üretimi	33
7. MALZEME KARAKTERİZASYONU	39
7.1. Amaç.....	39
7.2. Bulgular.....	39
7.2.1. Çekme Dayanımı Testi.....	39
7.2.2. Eğme Dayanımı Testi.....	41
7.2.3. Test Numunelerin Test Sonrası Görüntüsü	44
7.2.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Cihazı	47
8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	48
8.1. Çekme Testi Sonuçları	48
8.2. Üç nokta eğme testi sonuçları	50
8.3. SEM Analizleri.....	52
9. SONUÇ.....	61
KAYNAKLAR.....	63
ÖZGEÇMİŞ	66

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

PA66	Polyamid 66 (Naylon 66)
hBN	Hegzagonal Bor Nitrür
COOH-MWCNT	Modifiye edilmiş (karboksilik) çok duvarlı karbon nanotüp
SGF	Kısa cam elyafı
MWCNT (ÇDKN)	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
SWVNT (TDKN)	Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
CTP	Cam takviyeli plastik
g	Gram
TPA	Tereftalik Asit
σ	Çekme gerilimi
GPa	Gigapaskal
°C	Derece Santigrat
MPa	Mega paskal
ml	Mililitre
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
GF	Glass Fiber (Cam Elyaf)

ŞEKİLLER

Şekil 2.1. Takviye elemanının geometrisi. (a) boyut, (b) yoğunluk, (c) dağılım, (d) yönlenme, (e) geometrik şekil (Jr W.D, 2015).	4
Şekil 2.2. Kompozit malzemelerin takviye elemanlarına göre sınıflandırılmış şeması (Jr W.D, 2015) .	5
Şekil 2.3. Kompozit malzemelerin matris tipine göre sınıflandırılmış şeması (Jr W.D, 2015)	5
Şekil 3.1. (a) Termoplastik zincir yapı (b) Termoset zincir yapı (Baydarı, 2012)	8
Şekil 3.2. PA 66 monomerlerinin ve amit bağlarının polimerizasyon sentez şeması (Gürsoy, 2016)....	9
Şekil 4.1. Cam lifleri (T, 2009; Yumak, 2014).....	13
Şekil 4.2. Cam liflerinin üretim süreci (T, 2009; Yumak, 2014).....	14
Şekil 4.3. Karışım fiber üretim şeması ve yapısı (Wiegand, 2017).....	15
Şekil 4.4. Karıştırılmış liflerin yapısı (Ye, 1995)	16
Şekil 5.1. Nano boyut karşılaştırması (E, 2005).....	18
Şekil 5.2. Nano malzemelerin (boyutlarına göre) görüntüsü (Beşergil, 2016).....	19
Şekil 5.3. (a) SWCNT oluşturmak için toplanan tek duvarlı grafen katmanı, (b) MWCNT oluşturmak için toplanan çok duvarlı grafen katmanı (Vidu, Rahman et al, 2014)	20
Şekil 6.1. %30 cam elyafı takviyeli PA66 granülleri	29
Şekil 6.2. Modifiye çok duvarlı karbon nanotüp (COOH-MWCNT).....	32
Şekil 6.3. Hegzagonal Bor Nitrür (hBN) tozu.....	33
Şekil 6.4. Tartım cihazı	34
Şekil 6.5. Manyetik karıştırıcı cihazı	34
Şekil 6.6. Ultrasonik banyo karışımı.....	35
Şekil 6.7. Karışımın oda sıcaklığında bekletilmesi	36
Şekil 6.8. Vakumlu fırın.....	36
Şekil 6.9. Plastik enjeksiyon kalıplama makinesi	38
Şekil 7.1. Çekme test numunelerin özellikleri	40
Şekil 7.2. Eğme deneyi sonucunda malzemenin mekanik özelliklerinin belirlenmesi için gerekli ölçüler (Çapık, 2015)	42
Şekil 7.3. Kullanılan Eğme test numuneleri.....	43
Şekil 7.4. Saf PA66 çekme ve eğme numunelerin test sonrası deförme görüntüleri.	44
Şekil 7.5. PA66 %30 cam elyafı çekme ve eğme numunelerin test sonrası deförme görüntüleri.	45
Şekil 7.6. PA66 %30 cam elyafı ağırlıkça %0,4 MWCNT- COOH içeren çekme ve eğme numunelerin test sonrası deförme görüntüleri.	45
Şekil 7.7. PA66 %30 cam elyafı ağırlıkça %0,4 hBN içeren çekme ve eğme numunelerin test sonrası deförme görüntüleri.....	46
Şekil 7.8. PA66 %30 cam elyafı ağırlıkça %0,2 hBN ve %0,2 MWCNT- COOH içeren çekme ve eğme numunelerin test sonrası deförme görüntüleri.	46
Şekil 7.9. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	47
Şekil 8.1. Çekme testlerinin sonuçları.....	49
Şekil 8.2. Çekme test numunelerin eğrileri.....	49

Şekil 8.3. Üç nokta eğme testlerinin sonuçları	51
Şekil 8.4. Eğme test numunelerin eğrileri.....	51
Şekil 8.5. Ağırlıkça %0,4 hBN 1µm görüntüsü (SEM X10.000 büyütme oranı)	52
Şekil 8.6. Ağırlıkça %0,4 hBN 100nm görüntüsü (SEM X30.000 büyütme oranı)	53
Şekil 8.7. Ağırlıkça %0,4 hBN 100nm görüntüsü (SEM X50.000 büyütme oranı)	53
Şekil 8.8. Ağırlıkça %0,4 hBN 100nm görüntüsü (SEM X100.000 büyütme oranı)	54
Şekil 8.9. Ağırlıkça %0,4 MWCNT- COOH 100nm görüntüsü (SEM X50.000 büyütme oranı).....	54
Şekil 8.10 Ağırlıkça %0,4 MWCNT- COOH 100nm görüntüsü (SEM X100.000 büyütme oranı)	55
Şekil 8.11. PA 66 %30 cam elyafı 10µm görüntüsü (SEM X500 büyütme oranı)	55
Şekil 8.12. PA 66 %30 cam elyafı 100µm görüntüsü (SEM X100 büyütme oranı).....	56
Şekil 8.13. PA 66 %30 cam elyafı 100µm görüntüsü (SEM X250 büyütme oranı).....	56
Şekil 8.14. PA 66 %30 cam elyafı + Ağırlıkça %0,2 hBN + %0,2 MWCNT- COOH içeren 10µm görüntüsü (SEM X1.000 büyütme oranı).....	57
Şekil 8.15. PA 66 %30 cam elyafı + Ağırlıkça %0,2 hBN + %0,2 MWCNT- COOH içeren 100nm görüntüsü (SEM X30.000 büyütme oranı).....	57
Şekil 8.16. PA 66 %30 cam elyafı + Ağırlıkça %0,2 hBN + %0,2 MWCNT- COOH içeren 10µm görüntüsü (SEM X250 büyütme oranı)	58
Şekil 8.17. PA 66 %30 cam elyafı + Ağırlıkça %0,2 hBN + %0,2 MWCNT- COOH içeren 1µm görüntüsü (SEM X15.000 büyütme oranı).....	58
Şekil 8.18. PA 66 %30 cam elyafı + Ağırlıkça %0,2 hBN + %0,2 MWCNT- COOH içeren 100nm görüntüsü (SEM X30.000 büyütme oranı).....	59
Şekil 8.19. PA 66 %30 cam elyafı + Ağırlıkça %0,4 hBN içeren 10µm görüntüsü (SEM X300 büyütme oranı).....	59
Şekil 8.20. PA 66 %30 cam elyafı + Ağırlıkça %0,4 hBN içeren 10µm görüntüsü (SEM X1.000 büyütme oranı)	60
Şekil 8.21. PA 66 %30 cam elyafı + Ağırlıkça %0,4 hBN içeren 1µm görüntüsü (SEM X5.000 büyütme oranı).....	60

ÇİZELGELER

Çizelge 3.1. Termosetler ile termoplastiklerin karşılaştırılması (R.P.L.Nijssen, 2015).....	7
Çizelge 3.2. PA 66'nın mekanik özellikleri (İnfo@ncbplastik.com, 2015)	11
Çizelge 3.3. PA 66'nın elektriksel ve termal özellikleri (İnfo@ncbplastik.com, 2015)	11
Çizelge 3.4. TECOMİD PA 66'nın mekanik özellikleri (Şirketi, 1966).....	12
Çizelge 3.5. TECOMİD PA 66'nın termal ve elektriksel özellikleri (Şirketi, 1966)	12
Çizelge 5.1. COOH- MWCNT'lerin özellikleri.....	23
Çizelge 6.1. %30 cam elyafı takviyeli PA 66 granüllerinin özellikleri (Şirketi, 1966)	30
Çizelge 6.2. Plastik enjeksiyon makinesi parametre ayarları	37



1. GİRİŞ

Termoplastik malzemeler ve termoplastik kompozit malzemeler, hem insan ve endüstri kaynaklı ihtiyaçların maliyet etkinliği açısından avantajlı olmaları hem de yeniden kullanılabilir olmaları sebebiyle havacılık, otomotiv, gıda paketlenme, tıp gibi alanlarında bir hayli rağbet görmektedir (Varatharajan ve Malhotra et al, 2006). Genel olarak, termoset ve termoplastik kompozitlerin mekanik özellikleri uçak ve havacılık sektöründe büyük önem arz etmektedir (Kadioğlu, 2017).

Termoplastik kompozit malzemelerin; yüksek esnekliğe, aşınma, ısı ve darbe dayanımına sahip olmaları sebebiyle, termoset malzemelerden hem özellik ve hem üretim olarak daha avantajlı olduğu bilinmektedir. Termoplastik kompozit malzemeler, kullanımları açısından geri dönüşüm özelliği olan malzemelerdir ve bu özellikleri sayesinde sanayide kullanılan metal malzemelerin yerini almışlardır. Ancak bu kompozit yapılarda, amaçlanan tasarım özelliklerine ulaşılması bakımından, takviye elemanının ya da elemanlarının matris içerisinde homojen dağılması büyük önem arz etmektedir (Shishoo, 1999; Jr W.D, 2015). Ayrıca elyaf içerikli kompozit kumaşlarda, elyaf yönünün mekanik özelliklere etki ettiği de tespit edilmiştir (Demircan ve Yılmaz et al, 2015).

Son yüzyıldaki ilk kompozit malzeme uygulamaları, cam takviyeli plastik kompozitlerin (CTP) üretimiyle başlamıştır ve bu sayede hafif, atmosfer koşullarına dayanıklı ve mekanik özellikleri sebebiyle çok kullanılan malzemeler üretilmiştir. CTP kullanımı gemi yapılarında 1942 yıllarında başlamış, 1950 yıllarında uçakların pervanelerini kompozitle üretilmesiyle devam etmiştir. Boeing uçaklarında cam ve karbon elyafı kullanılarak kanat, kapı dişlisi, sabit ve arka kenar dengeleyicisi üretilmiştir. Ardından, yapılan mekanik testler sonucunda, cam elyafın dokuma yapısının çok dayanıklı ve uzun ömürlü olduğu kanıtlanmıştır. Bu konuda yapılan başka araştırmalar ve testler de dış kanatlarda karbon/epoksi ve bor/epoksi karışımı içeren kompozit yapıların, metal yapılara nazaran, uçaklara en az iki kat daha uzun uçuş süresi ve uzun kullanım ömrü sağladığını göstermiştir. 1986'da, uçakların kanat, ön gövde, aşağı sarkan kanat ve kapakları gibi birçok malzemeleri, karbon/epoksi kompoziti ile yapılmış ve bir dizi deneme sonrasında, yüksek dayanımı ve düşük ağırlığı nedeniyle, silika da kullanılmaya başlanmıştır (Şahin, 2000).

2. KOMPOZİT MALZEMELER

2.1. Tanım

Bir kompozit malzeme, özet olarak, makro ölçülerde en az iki farklı bileşen fazının kombinasyonu ile elde edilen malzeme olarak tanımlanmaktadır. Kompozitler, kendilerini oluşturan bileşenlerin her birinin kimyasal, fiziksel ve mekanik özelliklerinin korunması suretiyle, bileşenlerinden daha üstün özelliklere sahiptirler (Şahin, 2000; Kaya, 2016). Kompozit malzemeler, sahip oldukları mükemmel mekanik ve fiziksel özelliklere göre çeşitli alanlarda kullanılmaktadır; ancak onları öne çıkaran başlıca özellikler, yüksek sıcaklık korozyonu, oksidasyon ve aşınma dirençleridir. Bu özellikler mekanik tasarımların pek çok yeni uygulama alanlarında görülmektedir (Beşergil, 2016).

Kompozit malzemeler, genel olarak, matris fazı ve takviye fazı olmak üzere, ayırt edilebilir iki ana fazdan oluşmaktadır. Matris fazı; sürekli bir karaktere sahip, genellikle sünek ve daha az sert olan birinci faz olarak tanımlanabilir. Bu faz takviye fazını tutar, korur ve dış yükleri ona taşır. Takviye fazı matris fazının içine gömülüdür ve genellikle ikinci faz olarak matris fazından daha güçlüdür, bu yüzden takviye fazı olarak adlandırılmıştır. Dolayısıyla, kompozit malzemenin özelliklerinin, bileşen fazların özelliklerine, nispi miktarlarına ve takviye fazı geometrisine bağlı olduğu söylenebilmektedir. Takviye fazı geometrisinden kasıt; Şekil 2.1’de şematik olarak gösterildiği üzere (Jr W.D, 2015), takviyenin boyutu, konsantrasyonu, dağılımı ve oryantasyonudur.

1930 yılında Amerika’da cam elyafın bulunması, modern kompozitlerin üretimine sebep olmuş ve cam elyafı takviyeli kompozit malzemeleri hızlı bir şekilde dünya pazarlarına sürüklemiştir. Malzeme bilimi açısından değerlendirilecek olursa, kompozit malzemelerin oldukça yeni ve üstün performanslı malzemeler olduğu söylenebilmektedir. Homojen mikro yüzey yapısına sahip olmaları bu gelişmiş malzemelerin en önemli özellikleri arasındadır.

2.2. Sınıflandırma

Kompozitler, matris malzemesine ve takviye elemanına göre, iki ana sınıfa ayrılmaktadır.

2.2.1. Takviye Malzemelerine Göre Sınıflandırma

İlk sınıflandırma, takviye malzemesinin şekline veya geometrisine dayanmaktadır. Bu sınıf, parçacık takviyeli, elyaf takviyeli ve tabakalı kompozitler olmak üzere üç ana kategoriye ayrılır. Bu kategorilerin her birinde, takviyenin biçimini tanımlayan en az iki alt kategori bulunur. En yaygın olanlarından biri cam elyafıdır. Şekil 2.2’de her tip için bir çizim taslağı ve takviye formuna göre sınıflandırma gösterilmektedir (Jr W.D, 2015).

2.2.2. Matris Malzemesine Göre Sınıflandırma

İkinci popüler sınıflandırma genellikle matris tipine göre yapılır. Kompozit malzemeler, Şekil 2.3'te gösterildiği gibi, kullanılan matris cinsi esas alınarak, polimer matrisli kompozitler, metal matrisli kompozitler ve de seramik matrisli kompozitler olarak üç ana gruba ayrılır. Matrisin bir kompozit malzemedeki ana görevleri şu şekilde sıralanabilir:

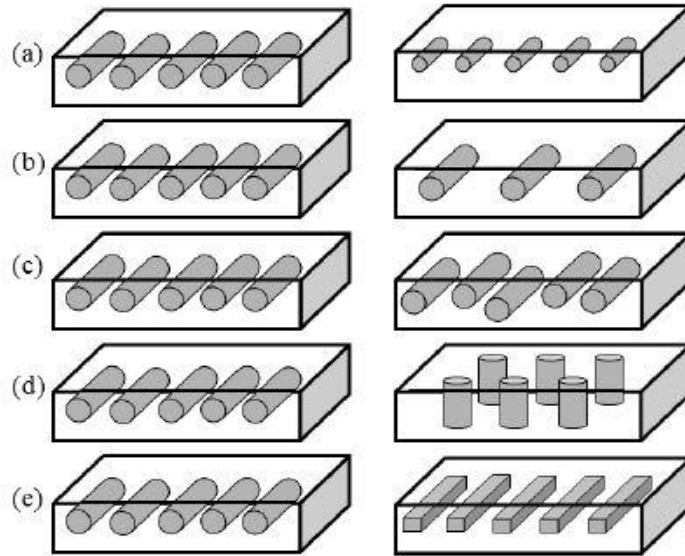
(1) Lifleri (veya diğer takviye malzemesi geometrilerini (örn. parçacıklar, trombositler, kısa lifler veya bıyıklar, vb.) yerinde tutmak; (2) takviye arasındaki gerilimleri aktarmak; (3) takviye malzemesini ya da malzemelerini ortamdaki nemden ve zararlı kimyasallardan korumak; (4) takviye malzemesini ya da malzemelerini, kullanım ya da üretim esnasında oluşabilecek olumsuz mekanik etkilerden korumak.

Elyafı ayrı tutmak çatlamayı azaltır, yükü tüm elyaf arasında eşit olarak yeniden dağıtır ve kompozit bir yapının çekme yükü taşıma kapasitesinin artmasını sağlar. Böylece matris kompozitlerin özelliklerine büyük katkıda bulunur. Kompozitlerin ısı dayanımı veya ısı ve elektrik iletme kabiliyeti, öncelikle sürekli faz olduğu için matris özelliklerine ve tipine bağlıdır. Bu nedenle, matris seçimi, inşa edilen kompozitin istenen özelliklerine bağlıdır.

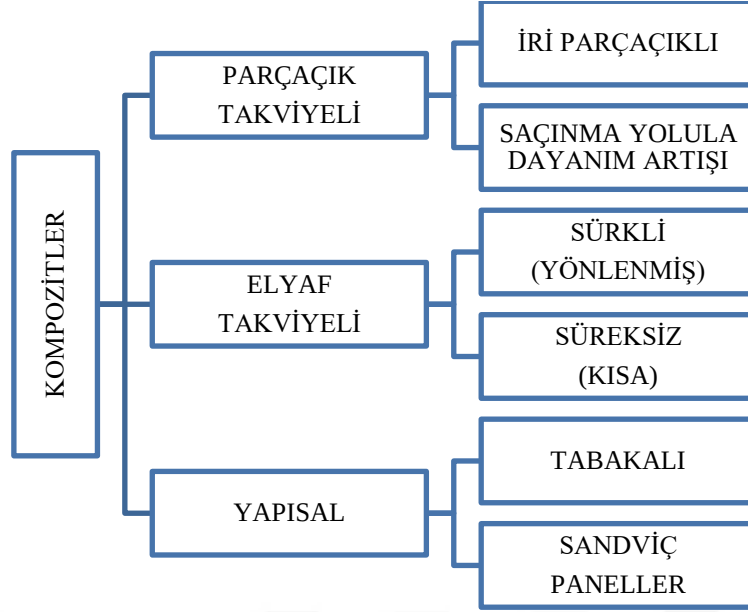
Metal Matris Kompozitler (MMC) metallerin matris olarak kullanıldığı malzemelerdir; bu kompozitlerde takviye malzemeleri metal veya diğer malzeme türleri (örn. Seramik) olabilir. Çalışma sıcaklığı aralığı 200- 800 ° C arasındadır. Metal matrisler elektriksel iletkenlik, süneklik, yüksek mukavemet ve yüksek sertlik gibi özelliklere sahiptir. Bununla birlikte, nispeten daha yüksek yoğunluk ve işlem karmaşıklıkları nedeniyle, polimer matrislere kıyasla daha az kullanılırlar.

Seramik matrisli kompozitler (CMC), farklı tipte takviye elemanlarının kullanıldığı bir seramik matristen oluşur. Yüksek sıcaklık uygulamaları için kullanılır. CMC'ler düşük yoğunluk, yüksek sertlik ve üstün termal ve kimyasal direnç sunar. Fakat kırılgenlik, imalat karmaşıklığı ve dolayısıyla yüksek işlem maliyeti gibi dezavantajlara sahiptir.

Polimer matrisli kompozitler (PMC) polimerik matrisli kompozitlerdir. Polimerler, moleküllerin nispeten uzun ve tekrarlanan zincirlerle birbirlerine bağlandığı kimyasal bileşiklerdir. Polimerlerin türünü, kapsadıkları moleküllerin türü ve bu moleküllerin meydana geliş şekli belirler. Polimer matrisli kompozitler, 250 ° C veya daha düşük çalışma sıcaklıkları gerektiren uygulamalarında kullanılır. Bu malzemeler, pek çok avantajlarının yanı sıra, hafiflik, imalat kolaylığı ve diğer kompozit tiplere kıyasla daha düşük maliyetlerinden dolayı, en çok kullanılan kompozit malzeme sınıfını oluşturmaktadır (K, 2007).

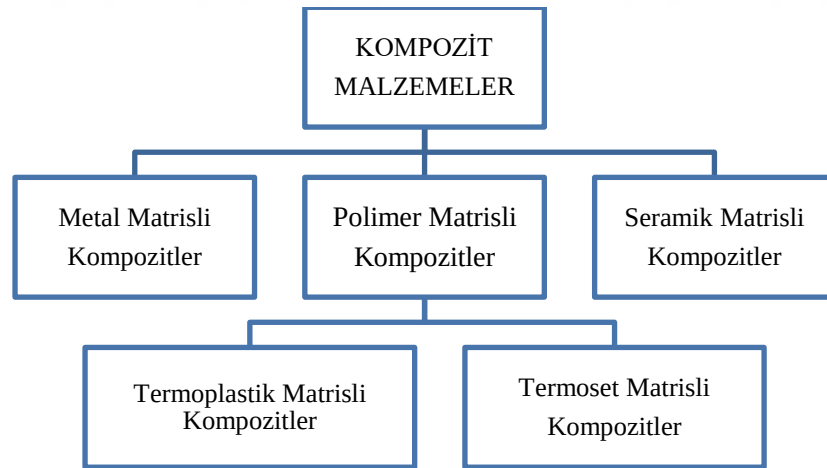


Şekil 2.1. Takviye elemanının geometrisi. (a) boyut, (b) yoğunluk, (c) dağılım, (d) yönlenme, (e) geometrik şekil (Jr W.D, 2015).



Şekil 2.2. Kompozit malzemelerin takviye elemanlarına göre sınıflandırılmış şeması (Jr W.D, 2015)

Callister'in kompozit malzemelere yönelik bir başka sınıflandırması da aşağıda yer almaktadır.



Şekil 2.3. Kompozit malzemelerin matris tipine göre sınıflandırılmış şeması (Jr W.D, 2015)

3. Termosetler ve Termoplastik Polimerler

İki temel polimer matrisi türü vardır: termoset polimerler ve termoplastik polimerler. Matris tipinin polimer kompozitlerin özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiş ve Çizelge 3.1’de iki tip arasındaki farklar gösterilmiştir.

Termosetler basitçe kimyasal reaksiyona giren (kürlenen) ve sıvı durumdan katı duruma dönüşen malzemeler olarak tanımlanabilir. Kürleşmemiş formunda, malzeme çok küçük, bağlanmamış moleküllere (monomerler olarak bilinir) sahiptir. İkinci bir malzeme (katalizör), ısı veya başka bir aktive edici faktör ilave edilmesi, bu monomerlerde kimyasal reaksiyon başlatmaktadır. Bu reaksiyon esnasında moleüller çapraz bağlanır ve oldukça uzun moleküler zincirleri oluşur; bu da termoset sıvının katı hale geçmesine neden olur. Bu dönüşüm kalıcı ve geri döndürülemez olarak karakterize edilir. Bu nedenle, termoset malzeme yüksek ısıya maruz kalırsa erimez, bozunur. Çünkü bu malzemeler belli bir sıcaklıkta bozunma özelliğine sahiptir. Termosetlerin en önemli örnekleri Epoksi ve Polyester'dir.

Termoplastikler, temel bir tanım yapılacak olursa, eriyik halinde işlenebilen plastiklerdir (işlenmesinde ısı kullanan malzemeler). Plastik belirli ısıya maruz kaldığında ve sıcaklığı erime noktasının üzerine çıktığında, sıvılaşmaya başlar (işlenecek kadar yumuşar). Isı kaynağının devre dışı bırakılması, plastiğin sıcaklığının erime noktasının altına düşmesine neden olur; bu durumda plastik tekrar katılaşmaya (veya donmaya) başlar. Bu işlem, sıcaklığın, sırasıyla, erime sıcaklığının üstüne çıkıp erime sıcaklığının altına düşmesiyle birkaç kez tekrarlanabilir. Fakat tekrar sayısı sınırsız değildir, zira termoplastik malzeme eriyik hale her geçişinde bozunma yaşamaktadır. Birçok termoplastik polimer, uzun molekül zincirlerine (çok yüksek moleküler ağırlıklar) sahiptir. Termoplastiklerin en önemli örnekleri polipropilen ve polietilen tereftalattır (R.P.L.Nijssen, 2015).

Çizelge 3.1. Termosetler ile termoplastiklerin karşılaştırılması (R.P.L.Nijssen, 2015)

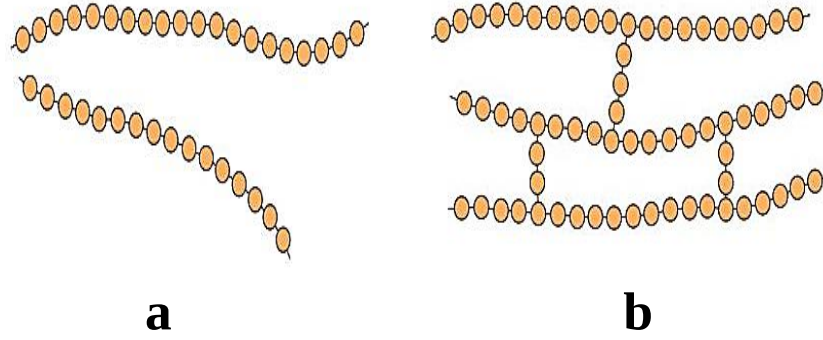
Termoset	Termoplastik
Zincirler birbirine çapraz bağlanmıştır	Zincirler düşük miktarda çapraz bağlamaya sahiptir
Sert ve kırılğan	Eğilebilir
Isıyla yumuşama etkisine sahip değildir	Isıya maruz kaldığında yumuşamaktadır
Daha iyi kimyasal direnç	Düşük kimyasal direnç
Geri dönüştürülemez	Geri dönüştürülebilir
Düşük üretim sıcaklığı	Yüksek üretim sıcaklığı
Uzun kürlenme döngüsü	Kısa kürlenme döngüsü
Örnek: Epoksi	Örnek: PA66(naylon66)

3.1. Polimer Matrisli Kompozitler

Genel olarak kompozit polimer yapılarında reçine ana faz (matris) olarak kullanılır. Polimerler ergime sıcaklığına gösterdikleri tepkiye göre, termoset ve termoplastik olarak iki sınıfa ayrılır. Her iki sınıfa ait polimer zincir bağlantı yapısı şekil 3.1 gösterilmiştir. Bilhassa sahip oldukları bu yapısal farklılık nedeniyle, termoset ve termoplastik malzemelerin birbirine karşı avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır (Beşergil, 2016).

Termoplastik veya termoplastik kompozit malzemeler ısıtılır, ergitilirler, ardından farklı yöntemlerle şekillendirilip nihai ürüne dönüştürülürler. Baydar'ın belirttiği üzere, bu ürünler veya termoplastik malzemeler tekrar ısıtılıp eritilebilir; böylece geri dönüşüm sağlanır ve yeni bir ürün yapılabilir. Fakat bu işlemin tekrar sayısı oldukça sınırlıdır. Çünkü bir termoplastiği defalarca eritip katılaştırmak, yapısında bozunmalara ve mekanik özelliklerinin değişmesine yol açacaktır. Termoplastik malzemelere örnek olarak, PE (polietilen), PS (polistren), PP (polipropilen) verilebilir.

Termosetler ısıya maruz kaldıktan sonra sadece bir kez şekil alabilen plastiklerdir. Bu malzemelerin geri dönüşümü ve tekrar şekillendirilmesi mümkün değildir. Çünkü birden fazla kez ısıl işleme maruz kalmaları durumunda yapıları kalıcı olarak bozulmaktadır. Termosetler işlem görmeden önce, oda sıcaklığında, sıvı halde bulunur; bu sıvı çeşitli kimyasalların ilavesiyle katı hale getirilip ısıl işlem aracılığıyla sertleştirilir. Termosetlerin en önemli örnekleri Polyester, Epoksi, PVC ve Asteoldür. (Baydarı, 2012).



Şekil 3.1. (a) Termoplastik zincir yapısı (b) Termoset zincir yapısı (Baydarı, 2012)

3.1.1. PA 66 (Naylon 66)

Poliamidler, asit ve âmin grupları içeren tekrarlı monomerlerin birbirleriyle amid bağı kurarak oluşturdukları polimerlerdir. Poliamidlerin yapısında amid bağlarının yanı sıra peptit bağları da bulunmaktadır. Poliamidler; doğal yollarla oluşabildikleri gibi yapay yollarla da oluşabilmektedir. Yün, ipek ve proteinler doğal poliamidlere; naylon, kevlar ve sodyum(poli)aspartat ise yapay poliamidlere örnek verilebilir.

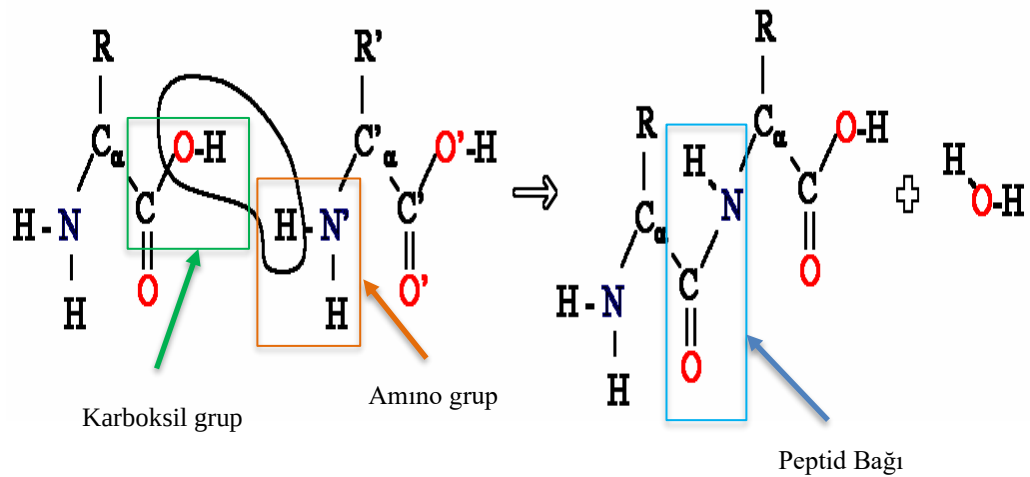
Poliamid ailesinin önemli bir üyesi olan Poliamid 66, adipik asit ile hegzametilen daiminin reaksiyona girmesiyle elde edilen, uzun (N-H-C=O) zincirlerinden oluşan bir polimerdir. Şekil 3.2’de PA 66 sentezi şematik olarak gösterilmiştir (Gürsoy, 2016).

Beşergil’e göre, polimerler reaksiyon mekanizmalarına göre, basamaklı reaksiyon polimerleri ve zincir reaksiyonu polimerleri olmak üzere iki farklı gruba ayrılmaktadır. Bazı polimerler (Naylonların tamamı, asetaller ve polyesterler gibi) basamaklı reaksiyon polimerizasyonu ile üretilmektedir. Bu polimerizasyon esnasında, aynı veya farklı tipteki monomerler birleşerek polimer zincirleri oluştururken, küçük bir molekül (su, NH₃, CH₃OH, HCl, CO molekülü gibi) açığa çıkar. Basamaklı reaksiyon polimerizasyonu, çoğunlukla kondenzasyon reaksiyonu üzerinden yürür. Ortaya çıkan moleküllerin uzunluğu, aktif zincir uçlarının sayısı ile doğru orantılıdır. Bu uçlar, ortamdaki başka moleküllerin (monomer, dimer, oligomer gibi) aktif uçlarıyla birleşerek, zincirin büyümesini ya da uzamasını sağlar.

Monomer, dimer, oligomer, v.s., gibi diğer moleküllerdeki aktif uçlarla reaksiyona girerek zincirin büyümesini sağlar. Şekil 3.3'de Naylon 66 polimerizasyonun reaksiyon mekanizması gösterilmiştir (Beşergil, 2016).

PA 66, dayanıklılığının yanı sıra yüksek erime sıcaklığıyla (265 °C) da plastik türleri arasında dikkat çekmektedir. Yarı kristal bir yapıya sahip olan PA 66'nın normal kullanım sıcaklığı 120 -140 °C'dir. PA 66'nın, PA 6'da olduğu gibi çeşitli cam fiberlerle ya da benzeri elyaflar viskozite değerlerini geliştirilmesi ile kuvvetlendirilmiş, kauçuklu, yüksek ısı dayanımı(termal direnci), yanıcı ve alev geciktirici mineraller dolgulu, UV dayanımlı olmak üzere çok geniş bir ürün çeşitliliği bulunmaktadır: Bunlardan bazıları; dolgusuz, cam fiber ve benzeri fiberler katkılı, mineral (Talk-Kalsit) katkılı, yanılmaz madde (yangın geciktirici "V0-V1-V2") katkılı, UV-Antioksidan-antistatik katkılı PA 66'lardır.

Poliamid 66 (PA66)'nın, 1935'te Dupont firması tarafından geliştirilmesinin ardından 1952'de Poliamid 6 (PA 6) dünya piyasasına sürülmüştür. Her iki poliamid türü de üstün mekanik davranışları, kolay ve ucuz üretim işlemleri sebebiyle, mühendislik polimerleri arasında en çok tercih edilen polimerler arasındadır. Poliamidlerin en sık kullanıldığı alanlar; otomotiv endüstrisi, endüstriyel altyapı, parça ve endüstriyel makineler, elektrik-elektronik endüstrisi, beyaz eşya endüstrisi, inşaat endüstrisi, ofis mobilya aksesuarları, havacılık ve uzay endüstrisidir.



Şekil 3.2. PA 66 monomerlerinin ve amit bağlarının polimerizasyon sentez şeması (Gürsoy, 2016)

PA 66 (Naylon 66), yüksek dayanımı ve sertliğinin yanı sıra termal deformasyonlara, sürekli ve ani gerilmelere, aniden oluşan yüksek darbelere karşı dirençli oluşu ile de mühendislik polimerleri arasında bir hayli öne çıkmaktadır. Yüksek eğme ve çekme dayanımına ve düşük dürtünme katsayısına sahip olması onu yük altında çalışmayı gerektiren tasarımlar için ideal bir malzeme yapmaktadır. Daha iyi mekanik özelliklere sahip olması için yapısına cam elyafı takviye edilerek de kullanılabilir. PA 66'nın dielektrik özelliği de oldukça etkilidir, dolayısıyla yalıtkanlık gerektiren tasarımlara uygundur. Kimyasallara karşı epey dirençli olduğu için, yağlayıcı, yakıt, hidrolik sıvı, boya, temizleyici kimyasal ve deterjan, alifatik ve aromatik çözücü, sulu tuz gibi maddelerin ya da karışımların bulunduğu ortamlar içinde de kullanıma elverişlidir. Ayrıca üstün termal özelliklere sahip olması onu, sıcak su ve hatta buhar bulunan koşullarda dahi kullanışlı kılmaktadır. Tüm bu üstün özellikleri sebebiyle, Naylon 66 çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. Fakat işlem aşamasında dikkat edilmesi gereken iki önemli parametre vardır: (1) Kalıplama işlemine girmeden önce, içindeki nemin uzaklaştırılması amacıyla, 80-100 °C de en az iki saat kurutma işlemine tabi tutulmalıdır. (2) Kalıplama işleminin sıcaklığı 250°C ile 300°C arasında olmalıdır.

PA66'in bahsedilen özellikleri, Çizelge 3.2, Çizelge 3.3 ve TECAMID firmasına ait Çizelge 3.4'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. PA 66'nın mekanik özellikleri (İnfo@ncbplastik.com, 2015)

Mekanik Özellikler	Poliamid 66
Sembol	PA 66
Yoğunluk (gr/cm ³)	1,13-1,15
Kopma Mukavemeti (Mpa)	66-86
Kopma Uzaması (%)	30-300
Eğilme Mukavemeti (Mpa)	80-105
Basma Mukavemeti (Mpa)	70-100
Darbe Dukavemeti çentikli (j/cm)	0,43-1,14
Elastik Modül (çekmede)	1000-2800
Elastik Modül (eğilmede)	2000-3000
Elastik Modül (basmada)	-
Sertlik	
Rockwell R	108-120
Rockwell M	83-89
Sürtünme katsayısı	0,15-0,42
Havadan Aldığı Nem (%)	2,4-3,0
Sudaki Doygunluk (%)	8,0-8,5

Çizelge 3.3. PA 66'nın elektriksel ve termal özellikleri (İnfo@ncbplastik.com, 2015)

Elektiriksel Özellikler	Poliamid 66
Sembol	PA 66
Spesifik Direnç (ohm.cm)	10 ¹² -10 ¹³
Yüzey Direnci (ohm)	10 ¹² -10 ¹³
Dielektrik Sabiti (10 ⁶ Hz)	3,4-5
Dielektrik Kayıp Faktörü (10 ⁶ Hz)	0,03-0,2
Dielektrik Direnci (KV/mm)	20-150
Termal Özellikler	
Kristal Erime Noktası (°C)	255-265
Yük Altında Deforme Sıcaklığı (°C)	75-105
Maksimum Çalışma Sıcaklığı (°C)	90-180
Spesifik Isı (cal/gr °C)	0,40-0,41
Isıl Genleşme Katsayısı (×10 ⁶ cm/cm °C)	70-100
Isıl İletkenlik Katsayısı (×10 ⁴ cal/sn.cm. °C)	4,8-5,8
Yanıcılık	V2
Yanma Hızı	Kendi Kendine Söner

Çizelge 3.4. TECOMİD PA 66'nın mekanik özellikleri (Şirketi, 1966)

Mekanik Özellikler	Parametre	Değer	Birim
Elastik Modül (çekme testi)	1 mm/min	3500	MPa
Çekme Mukavemeti	50 mm/dk	85	MPa
Akma Mukavemeti	50 mm/dk	84	MPa
Akma Uzaması	50 mm/dk	7	%
Kopmadaki Uzama	50 mm/dk	70	%
Eğilme Mukavemeti	2 mm/dk, 10N	110	MPa
Eğilme Modülü	2 mm/dk,10N	3100	MPa
Sıkıştırma Mukavemeti	%1, %2, %5, 5 mm/dk,10N	20, 35, 81	Mpa
Sıkıştırma Modülü	5 mm/dk,10N	2700	Mpa
Darbe Dayanımı (Charpy)	Maks.7,5 j	n. b	Kj/m ²
Çentikli Darbe Dayanımı	Maks.7,5 j	5	Kj/m ²
Bilya Baskı Sertliği		175	Mpa

Çizelge 3.5. TECOMİD PA 66'nın termal ve elektriksel özellikleri (Şirketi, 1966)

Termal Özellikler	Parametre	Değer	Birim
Camsı Geçiş Sıcaklığı	-	47	°C
Erime Sıcaklığı	-	258	°C
Çalışma Sıcaklığı	Kısa Dönem	170	°C
Çalışma Sıcaklığı	Uzun Dönem	100	°C
Termal Genleşme (CLTE)	23-60°C, boylamsal	11	10 ⁻⁵ K ⁻¹
Termal Genleşme (CLTE)	23-100°C, boylamsal	12	10 ⁻⁵ K ⁻¹
Özgül Isı		1.5	J/(g*K)
Termal İletkenlik		0,36	W/(K*m)
Elektiriksel Özellikler	-	-	-
Yüzey Direnci		10 ¹⁴	(Ohm)
Spesifik Direnç		10 ¹⁴	(Ohm.cm)
Diğer Özellikler	-	-	-
Nem Emilimi	24sa, 96sa (23°C)	0,2, 0,4	%

4. TAKVİYE ELEMANLARI

Bu çalışmada takviye malzemesi olarak cam elyafı, hBN ve COOH-MWCNT kullanılmıştır.

4.1. Cam Fiberler

Cam elyaf, son derece ince cam filamentlerinden oluşan, ipliklerle birleştirilerek kumaşlara dokunan, termal ve akustik yalıtkanlık gerektiren tasarımlarda kullanılan veya teknelerin kompozit parçalarını üretmek amacıyla çeşitli reçinelere gömülen bir malzeme olarak tanımlanabilir. Cam lifleri, içinde bulundukları kompoziti çeşitli aşındırıcı ortamlarda kullanışlı kılan mukavemet, hafiflik ve aşınmaya direnci gibi özellikleriyle bilinirler. Şekil 4.1’de cam lifleri gösterilmiştir (T, 2009;Yumak, 2014).

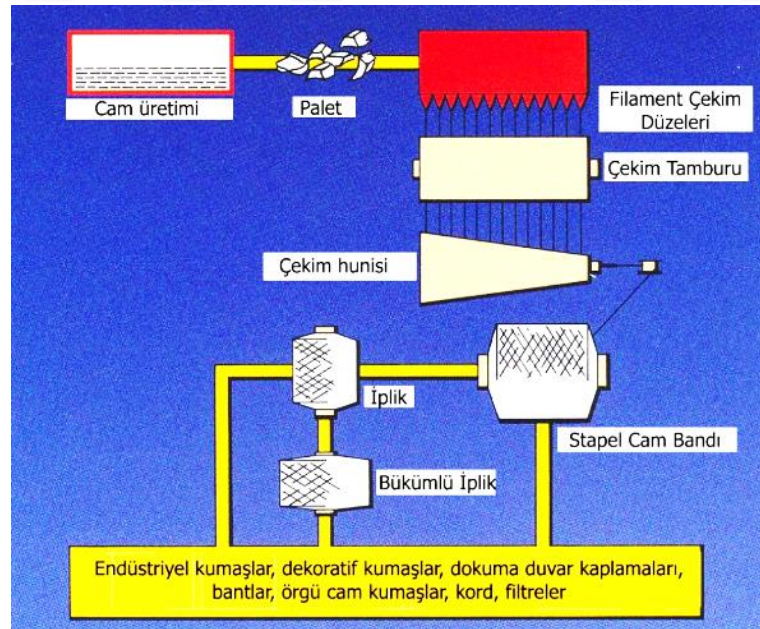


Şekil 4.1. Cam lifleri (T, 2009;Yumak, 2014)

Cam elyafının üretim süreci, temel olarak madensel olan hammaddelerle başlar. Bu madensel hammaddeler, gerekli cam formülasyonunun tarifine göre birlikte karıştırılır. Cam elyafı yapmak için kullanılan üç ana bileşen ve bir katkı bileşeni vardır; bunlar sırasıyla, silikon dioksit (SiO_2), kireç (kalsiyum oksit veya CaO), alüminyum oksit (Al_2O_3) ve bordur. Bu bileşenlerin her birinin miktarı, üretilen cam liflerinin tipini belirler, yani bu bileşenlerin ve diğer minerallerin karışım miktarının değiştirilmesi, farklı özelliklere sahip cam liflerinin oluşmasına sebep olacaktır.

Üretim sürecindeki ilk olarak, 1350 ° C sıcaklığa sahip bir fırın aracılığıyla mineral karışımının erimiş camla karışması sağlanır. Cam bileşimi tamamen eriyerek homojen bir sıvı haline gelince, geçit izolatörlerini beslemek için alın adı verilen ısıtılmış refrakter kanallara akar. Geçit izolatörleri esas olarak sıvı camın aktığı küçük delikler içeren bir platin ve rodyum alaşımından yapılır. Daha sonra cam hızla soğuyarak katı filament formuna dönüşür. Şekil 4.2’de cam elyaflarının üretim sürecini göstermektedir. Cam iplikleri, iyi bir işlem kabiliyeti kazanmaları ve reçinelere rahatça yapışmaları amacıyla, belirli kimyasal bileşenlerle karıştırılırlar. Daha sonra bu filamentler için doğrudan ek kaplama işlemleri gerçekleştirilir.

Wallenberg, ticari ve deneysel cam elyafları üzerine yaptığı çalışmada, üretim sırasındaki hammadde yüzdelerine bağlı olarak, dokuz farklı tipteki, A, E, C, E, ECR, AR, R ve S-cam elyafının özelliklerini incelemiştir. Kullanılan hammadde sayısına göre üretilen cam elyafın ana tipleri ve en sık kullanılanları; E-cam (mukavemet, elektrik özdirenci ve düşük maliyet), S-cam (yüksek sıcaklık uygulaması), C-cam (aşındırıcı ortamlar) ve E-camın (düşük dielektrik) dir. (73 GPa) yüksek gerilme modülü, onu piyasadaki en çok kullanılan cam haline getirir(T, 2009; Yumak, 2014).

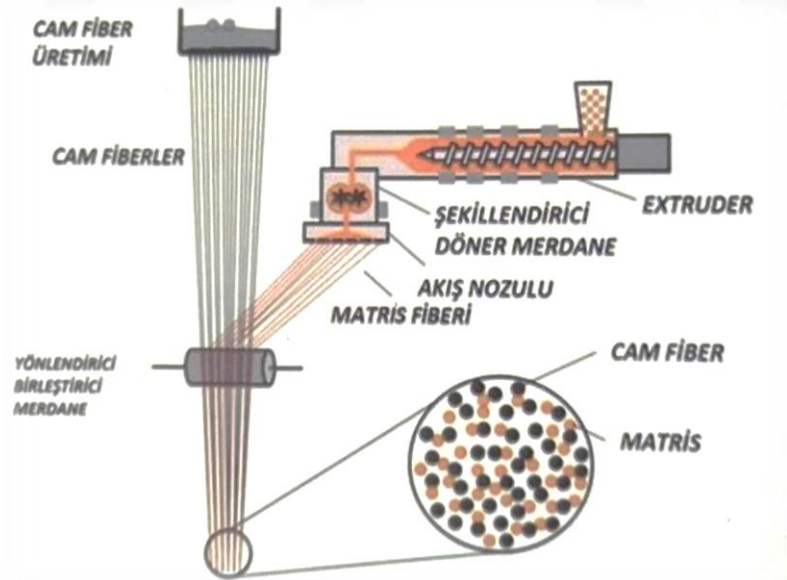


Şekil 4.2. Cam liflerinin üretim süreci (T, 2009;Yumak, 2014)

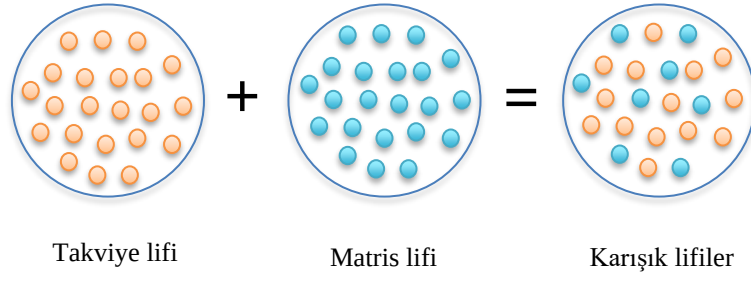
4.2. Karışım Fiberleri

Kompozit malzemelerde, matrislerin ve takviye elemanlarının ara yüzey etkileşimi çok önemlidir. Etkileşim miktarını yüksek tutmak için farklı uygulamalar gerçekleştirilmiştir. Genel olarak, polimer kompozitlerin matrisinde bu etkileşimi artırmak ve kompozit üretim işlemi sırasında ulaşılabilecek problemleri minimuma indirmek için bazı teknikler geliştirilerek termoplastik kompozitlerin üretimine geçilmiştir. Karışım fiberler buna örnektir ve karışım fiberlerin üretim aşamaları şekil 4.3’de sunulmuştur (Beşergil, 2016).

Polimer matris/fiber ve takviye fiberi karışıklı kompozitlerde, kompozit karışımı daha yüksek miktarda karıştırmak, yapının daha homojen hale gelmesini sağlar. Bu sayede, hem yapıda meydana gelen bölgesel zayıflıklar önlenmiş hem de matrise uygulanan yük, lifler arasında tamamen eşit bir şekilde dağıtılmış olur; bir başka deyişle, yapının her tarafı aynı mekanik özellikleri sergilerler. Karışım fiber zaman zaman (commingled) hibrid fiber olarak da adlandırılır. Şekil 4.4’da karışım fiberlerin yapısı gösterilmiştir (Ye, 1995).



Şekil 4.3. Karışım fiber üretim şeması ve yapısı (Wiegand, 2017)



Şekil 4.4. Karıştırılmış liflerin yapısı (Ye, 1995)



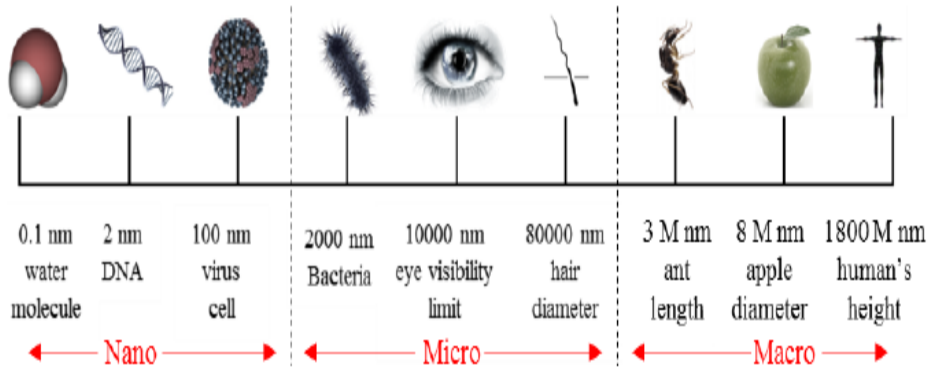
5. NANOTEKNOLOJİ VE NANOBİLİM

Nanoteknoloji ve nanobilim terimlerinin son yıllarda, kimya ve tekstil endüstrileri, malzeme endüstrisi ve tıp başta olmak üzere çeşitli alanlarda büyük önem kazandığı görülmektedir. Nanoteknoloji, insanlığın hem temel ihtiyaçlarını karşılama hem de rahat yaşam arzusuna dayalı sorunlarını çözme potansiyeline sahiptir.

'Nanometre' kavram olarak ilk defa 1925 yılında Nobel Kimya Ödülü sahibi Richard Zsigmondy tarafından ortaya konmuştur. Richard Zsigmondy, nanometre teriminin parçacık boyutunu karakterize etmek amacıyla, mikroskop kullanılarak altın kolloidler gibi parçacıkların boyutunu ölçmeye çalışmıştır. Modern nanoteknoloji ise 1965 yılında Nobel Fizik Ödülü'ne layık görülen Richard Feynman tarafından tanıtılmıştır. Bu nedenden ötürü Feynman günümüzde modern nanoteknolojinin babası sayılmaktadır. Nanobilim ve nano-mühendislik alanındaki çalışmalara, nanoteknolojinin potansiyel sosyal alanından ve ekonomik faydalarından yararlanmak için ulusal yatırımlar ve muazzam destek başlatılmıştır(J, 2009).

“Nano” kelimesi aslında Yunanca bir kelime olan ve “cüce” anlamına gelen “Nanos” kelimesinden türemiştir. Nanoteknoloji, genellikle nano boyutlarda malzeme, yapı, cihaz imal etme ve araştırma mühendisliği olarak tanımlanabilir. Nanoteknoloji ölçüsü 1 nm ile 100 nm arasındaki yapılar üzerinde çalışır. Nanometre mikrometrenin binde birini, milimetrenin milyonda birini ve bir metrenin milyarda birini (yani 10^{-9}) temsil eder. Bu çok küçük ölçü birimini daha iyi algılamak açısından şu örnekler verilebilir: Suda bulunan moleküllerin büyüklüğü yaklaşık 0.1 nm, bir insan tarafından görülebilecek minimum boyut 10.000 nm, tek bir saçın ortalama çapı yaklaşık 80.000 nm'dir; ortalama insan boyu 1.8 milyar nm'ye eşit olan yaklaşık 180 cm'dir, Şekil 5.1 nano, mikro ve makro ölçekli rejimleri, bazı tipik özelliklerin boyutunu ve genel boyut karşılaştırmasını göstermektedir (E, 2005).

Bir malzemenin fiziksel, kimyasal, elektriksel davranışları, nano ölçekte ve makro ölçekte farklılıklar sergiler. Çünkü nano ölçekte klasik fizik yasalarından ziyade kuantum fiziği yasaları etkilidir. 100 nm altındaki bir malzemenin, boyutlarının en az birini azaltmak, çeşitli düzeylerde de mekanik, termik, optik, manyetik ve diğer özelliklerinin değişmesine neden olur. Böylece aynı malzeme içinde bir dizi özellik elde edilebilir.



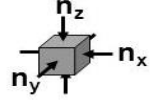
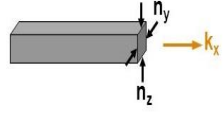
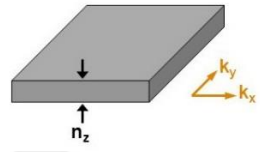
Şekil 5.1. Nano boyut karşılaştırması (E, 2005)

Nano malzemeler, Şekil 5.2’de gösterildiği üzere, nano ölçekteki boyut sayılarına göre üç ana guruba ayrılmaktadır:

1- Sıfır boyutlu (0-D) nano malzemeler: Bu kategorideki nano malzemeler, nano ölçekli toz ya da dispersiyon formundadır. Bunlar, nano parçacıklar ve kuantum noktaları gibi küp ve çokgen geometrisine sahip olabilirler.

2- Bir boyutlu (1-B) nano malzemeler: Bu kategorideki nano malzemeler, nano teller, nanorodlar ve nano tüplerdir. Bu malzemelerin uzunluğu mikrometrelerle, çapları nanometrelerle ifade edilir.

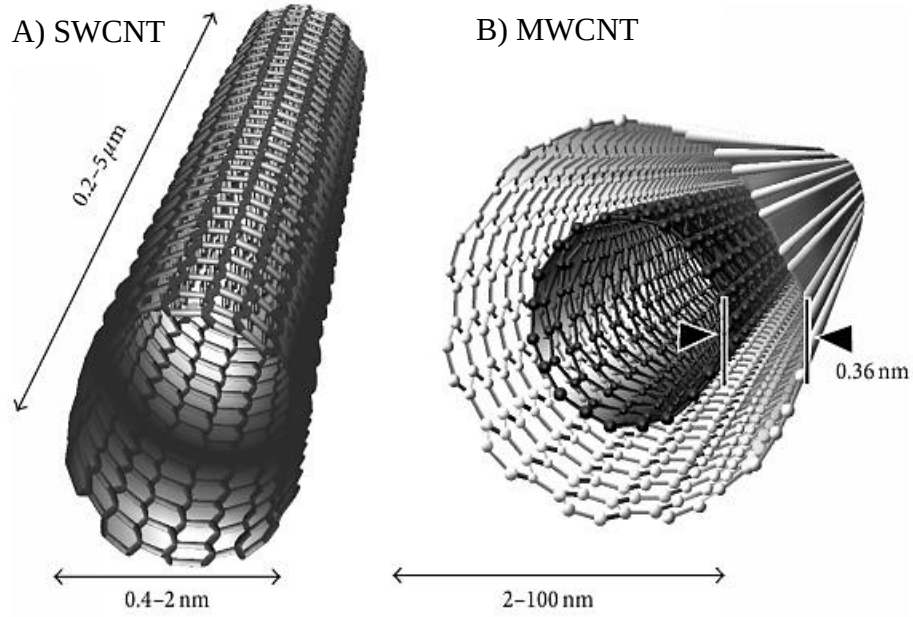
3- İki boyutlu (2-D) nano malzemeler: Bu kategoride yer alan nano malzemelerin yüzey alanları mikro, kalınlıkları ise nano ölçeklidir. Nano filmler, nano-tabakalar ve nano duvarlar bu kategoride yer almaktadır.

Nanomalzeme Boyutu	Nanomalzeme Tipi	Örnek
Üç boyutu da < 100 nm 1D	Nanopartiküller, Kuantumdotlar, Nanokabuklar, Nanohalkalar, mikrokapsüller	
İki boyutu da < 100 nm 2D	Nano tüpler, Fiberler, Nano teller	
Bir boyutu da < 100 nm 3D	İnce filmler, Tabakalar ve Kaplamalar	

Şekil 5.2. Nano malzemelerin (boyutlarına göre) görüntüsü (Beşergil, 2016)

5.1. Karbon Nanotüp

1991 yıllarında ortaya çıkan ve mükemmel mekanik özellikleriyle dikkatleri üzerine çeken karbon nanotüp; silindirik forma getirilmiş bir grafen tabaka olarak tanımlanmaktadır. Boyut olarak karbon nanotüp, bir saç telinin 50,000’de 1’i kadardır. Çelikten 117, kevlerden 30 kat dayanaklı oldukları bilinmektedir. Ayrıca, yapılan deneyler sonucunda kopma uzamasının iki katın üzerine çıktığı gözlenmiştir. Karbon nanotüplerin, Şekil 5.3’te gösterildiği gibi, iki çeşidi bulunmaktadır A) Tek Duvarlı ve B) Çok Duvarlı olmak üzere beyan edilmiştir.



Şekil 5.3. (a) SWCNT oluşturmak için toplanan tek duvarlı grafen katmanı, (b) MWCNT oluşturmak için toplanan çok duvarlı grafen katmanı (Vidu ve Rahman et al, 2014)

Yapılan deneysel çalışmalar ve hesaplamalar, çok duvarlı karbon nanotüplerin (ÇDKN) Elastisite modülünün yaklaşık olarak 1 Tpa, çekme mukavemetlerinin ise 0.8 GPa ile 150 Gpa arasında olduğunu göstermiştir. Ayrıca, tek duvarlı olan karbon nanotüplerin (TDKN) çekme dayanımlarının çok duvarlı olan karbon nanotüplerinkinden (ÇDKN) daha yüksek olduğu bildirilmiştir. Bunun başlıca sebebi, çok duvarlı karbon nanotüp katmanlarının çekme yükü uygulandığında birbirlerinin üzerinde kayma yapmalarıdır. Yu ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, tek duvarlı karbon nanotüplerin 13-52 Gpa arası kırılma dayanıma sahip oldukları belirtilmiştir.

Bir başka çalışmada ise çok duvarlı karbon nanotüplerin 11 GPa ile 63 Gpa arasında çekme mukavemetine ve 0,27 TPa ile 0,95 Tpa arasında elastisite modülüne sahip olduğu tespit edilmiştir. Yoğunluğu düşünülecek olursa, çelikten katbekat daha yüksek mekanik dayanıma sahip olan karbon nanotüpler, icat edildikleri dönem içerisinde dünyanın en dayanıklı malzemesi olarak kabul edilmiştir (Min-Feng Yu, 2000).

5.2. Modifiye Edilmiş Karbon Nanotüp (COOH-MWCNT)

Karbon nanotüpler çeşitli yöntemlerle sentezlenebilmektedir. Fakat kullanılan sentez yönteminin türü her ne olursa olsun, nihai yapılarında her zaman belirli bir miktarda safsızlık kalmaktadır; bu nedenle saflaştırma işlemine tabii tutulmaları gerekmektedir. Karbon nanotüpler hem fiziksel hem de kimyasal yöntemlerle saflaştırılabilirler. Filtreleme, santrifüjleme ve yüksek sıcaklıkta pişirme, karbon nanotüplerin fiziksel olarak saflaştırılma yöntemleri arasındadır. Filtreleme ve santrifüjleme yöntemleri metal ve karbon partiküllerini giderebilir, ancak bu yöntemle sadece metal partikülleri giderilebildiğinden, karbon safsızlıkları olmayan nanotüpler için yüksek sıcaklıkta pişirme yöntemi kullanılabilir. Fiziksel arıtma yöntemleri tek başına yüksek verimli saf nanotüpler elde edilmesini sağlamaz, bu yüzden bunları kimyasal yöntemlerle birleştirmek en iyisidir. Kimyasal yöntemlerde, safsızlıkların giderilmesine ek olarak, nanotüplerin yüzeyinde fonksiyonel gruplar da oluşturulur. Karbon nanotüpler su itici bir yüzeye sahip olduklarından, bunları çözeltilere veya polimerlere daha iyi dağıtmak için yüzeyleri oksijenli çalışma grupları veya polimerlerle kovalent ve kovalent olmayan modifikasyon yöntemleri ile modifiye edilmelidir. Yüzey aktif maddelerin nanotüplerin yüzeyine adsorpsiyonu, nanotüplerin yüzeyindeki polimer torsiyonu ve karbon nanotüplerinin iç faktörizasyonu, karbon nanotüplerinin kovalent olmayan faktörizasyonunun çeşitli yöntemleridir. Kovalent olmayan ajanlarla ilgili problem, nanotüplerin yüzeyi ile modifiye edici moleküller arasındaki kuvvetin zayıf olmasıdır. Fonksiyonel gruplar oluşturmaya ek olarak, nanotüplerin yüzeyinde birçok kusur oluşur ve nanotüpler kısalır. Kovalent etki yöntemlerinden biri olan kimyasal oksidasyon iki kategoriye ayrılır: sıvı faz oksidasyonu ve gaz fazı oksidasyonu. Oksijen fazı oksidasyonu, oksitleyici ajanlar oluşturmak için gaz fazı oksidasyonundan daha etkilidir, ancak sıvı fazın oksidasyon fazında, nanotüpler üzerinde de kusurlar oluşur, bu nedenle yıkıcı etkileri farklı yöntemler kullanılarak azaltılmalıdır. Karbon nanotüplerin oksidasyonu, oksidanların sıcaklığı, zamanı, tipi ve konsantrasyonu ve oksidasyon yöntemi gibi faktörlere bağlıdır.

Karbon nanotüpler hidrofobik yüzeyleri nedeniyle çözeltilerde ve polimerlerde birikme eğilimindedirler; bu sorunu aşmak ve homojen bir karışım elde etmek amacıyla yüzeyleri farklı fonksiyonel gruplarla modifiye edilir. Fakat bundan önce nanotüpün saflaştırılması gerekmektedir.

Daha önce de bahsedildiği üzere, karbon nanotüpler hem fiziksel hem de kimyasal yöntemlerle saflaştırılabilirler. Ancak bu konuda fiziksel yöntemler yetersiz kaldığı için, genellikle fiziksel yöntemler kimyasal yöntemlerle beraber gerçekleştirilir.

Nanotüplerin modifikasyon yöntemleri, kovalent ve kovalent olmayan yöntemler olarak iki kategoriye ayrılabilir. Kimyasal oksidasyon, oksijen üreten gruplar oluşturma en yaygın yoludur. Oksidanların sıcaklığı, süresi, tipi ve konsantrasyonu ve oksidasyon yöntemleri gibi faktörler fonksiyonel grupları etkiler. Bu nedenle bu çalışmada, karbon nanotüplerin saflaştırılma ve aktivasyon yöntemleriyle beraber oksidasyonlarını etkileyen faktörler araştırılmış ve en kullanışlı modifikasyon yönteminin kimyasal oksidasyon yöntemi olduğu sonucuna varılmıştır. Bu prosedür sırasında, karboksiller, anhidrit grupları gibi çeşitli fonksiyonel gruplar, karbon nanotüplerin yüzeyinde karboksil, hidroksil, karbonil, laktonlar ve laktoller oluşur (Boehm, 2002; Saleh, 2011; Chen et al, 2012).

Karbon nanotüplerin kimyasal oksidasyonu iki kategoriye ayrılır: 1) Gaz fazı oksidasyonu, 2) Sıvı faz oksidasyonu.

5.2.1. Gaz Fazı Oksidasyonu

Bu yöntemde, karbon katışkıları 225 ila 760 ° C sıcaklık aralığında, hava gibi oksitleyiciler vasıtasıyla oksitlenir. HCl ve H₂O, Cl₂ ve H₂O ve O₂, Ar karışımı, O₂ buhar suyu, 3 saflaştırma verimi karışımını arttırmak için, metal parçacıkları gaz fazının oksidasyonundan önce atılmalıdır, çünkü bu yöntem sadece karbon safsızlıklarını iter. Gaz fazının oksidasyon fazı sırasında, nanotüpler üzerinde hidroksil ve karbonil fonksiyonel grupları oluşur (Chiang ve Lin et al, 2011).

5.2.2. Sıvı Faz Oksidasyonu

Gaz fazı oksidasyonu metal partikülleri itemez ve karboksilik gruplar oluşturmaz, bu durumda başka bir yöntem uygulanmalıdır (Chiang ve Lin et al, 2011). Karbon nanotüplerin oksidasyonu için genellikle asidik işlemler gereklidir. Ayrıca, karboksil grupları, hidroksil, karbonil, laktonlar ve laktollerin oluşturulması için çeşitli oksidanlar $KMnO_4, HNO_3, H_2SO_4, H_2SO_4/HNO_3, H_2SO_4/H_2O_2, HClO_4, H_2O_2$ kullanılmalıdır (Hou ve Liu et al. 2008; Chiang ve Lin et al, 2011). Seyreltici, karbon nanotüplerde hâlihazırda mevcut olan kusurlar üzerinde karboksil grupları oluşturur (Saleh, 2011). Liu ve meslektaşları ilk defa Reflux yöntemi ile H_2SO_4/HNO_3 karışımını, nanotüplerin uzun ipliklerini açık ucu olan daha kısa parçalara dönüştürmek için kullanmışlardır (Jian Chen, 2001).

Bu çalışmada bizim takviye elemanı olarak kullandığımız, modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüpler (COOH-MWCNT), Ege Nanotek (www.egenanotek.com), (info@egenanotek.com) adlı kullanılmıştır. Çizelge 5.1'te COOH- MWCNT'lerin özellikleri sunulmuştur.

Çizelge 5.1. COOH- MWCNT'lerin özellikleri

Safılık %	>%95 (Karbon nanotüp), >%95 (Karbon içeriği)
-COOH içeriği	Kütlece %2.00
Dış Çap	10-20 nm
İç Çap	5-10 nm
Uzunluk	10-30 μm
Yüzey Alanı	>200 m^2/g
Renk	Siyah
Ash	Kütlece < %0,5
Elektrik İletkenliği	> 100 S/cm
Özkütle (Tap)	0.22 g/cm^3

5.3. Hegzagonal Bor Nitrür (hBN)

Hegzagonal bor nitrür (hBN), ısı iletkenlik, elektriksel yalıtkanlık, kimyasal kararlılık ve yağlayıcılık gibi özellikleriyle bilinen, beyaz renke, toksit olmayan, kaygan bir malzemedir. Bor nitrür seramik tozları sanayide üç temel yöntemle üretilmektedir. Bu üretim yöntemlerinin en önemlileri incelenerek maliyet ve ürün özellikleri açısından karşılaştırma yapılmıştır. Bilinen yöntemler haricinde, hBN tozları, azot plazması altında, borik asitten (H_3BO_3) de elde edilebilmektedir.

Plazma yöntemi kullanılarak çok küçük boyutlu taneciklerden oluşan hegzagonal bor nitrür tozları üretilmektedir. Bir başka üretim yöntemi ise bor oksidin karbotermik redüksiyonla elde edilmesidir.

Bor nitrür, düşük reaktifliğe sahip, inorganik bir malzemedir. Ayrıca insan yapımı en sert malzemelerden biri olarak kabul edilmektedir. Sahip olduğu avantajlı ısı, elektriksel, mekanik ve fiziksel özellikler onu pek çok alanda tercih edilir kılmaktadır. Malzeme mühendisleri, pek çok elektrik-elektronik uygulama için önemli olan ısı şok özelliği, elektriksel yalıtkanlık ve yüksek ısı iletkenlik gibi gereksimleri bor nitrür ile karşılayabileceklerini keşfetmişlerdir (Weimer, 1997).

Bor nitrür, ilk sentezinin ardından uzunca bir süre piyasalardan uzak kalmıştır. Teknoloji ve bilim alanlarında gelişmiş olan ülkelerde 1970’li yıllarda ileri seramikler konusunda başlatılan çalışmalar sırasında ise basınçsız olarak sinterlenmemesi sebebiyle diğer kovalent bağlı bileşikler gibi bir kenara itilmiştir. Fakat sonraları geliştirilen çok yüksek sıcaklıklara ve basınçlara çıkabilen presler sayesinde suni elmas üretilmesi, bor nitrürü tekrar ilgi odağı haline getirmiştir. Bor nitrür, kompozit malzemelerde katkı malzemesi olarak da kullanılmaktadır. Ancak yapısındaki kovalent bağlar nedeniyle sinterlenmesi gerekmektedir, bunun için de bazı katkı maddelerine ihtiyaç vardır. hBN’yi oluşturan kafes ve bağların oluşumu, kristalitlerin gelişimi gibi konuların netlik kazanması, sinterleme mekanizmasının daha iyi anlaşılması için önem arz etmektedir (Ertuğ, 1992).

Bor nitrür ilk olarak 1840’larda İngiliz Kimyacı W.H. Balmain tarafından ergimiş borik asit ve potasyum siyanür kullanılarak hazırlanmıştır. Fakat keşfedilen bu yeni bileşiğin kararlı yapıda olmaması nedeniyle, günümüzde kullanılan bor nitrür eldesine kadar epey çalışma yürütülmesi gerekmiştir. Ayrıca üretiminin zor ve maliyetli oluşu da bor nitrürün piyasaya çıkışını uzun yıllar geciktirmiştir.

Bu zorluklar ancak 1950'lerde Carborundum ve Union Carbide adlı firmaların endüstri tipi bor nitrür üretimini başarmalarıyla sonra ermiştir. Bu firmalar, şekil verilmiş bor nitrür parçalarını, gelişmiş sıcak presleme teknikleri kullanarak, endüstriyel uygulamalarla uyumlu olacak şekilde işlemeyi de başarmıştır (Ertuğ, 1992, Weimer, 1997).

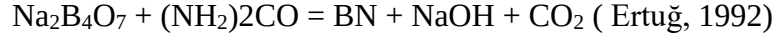
Malzeme bilimciler, benzersiz performans özellikleri ve geniş uygulama potansiyeli sebebiyle bor nitrüre giderek daha çok ilgi duymaktadır. Bor nitrür, bu üstün performans özelliklerini, yapısındaki B-N atomları arasında kurulan bağ çeşidine, malzemelerin farklı kristal yapılarına ve bu iki yapı arasındaki faz dönüşümlerine borçludur (Ertuğ, 1992).

Bor nitrür üzerine yapılan araştırmalar esasen 1842'li yıllara kadar uzanmaktadır. Ancak bu çalışmaları hızlandıran en öncelikli unsur, 60 yıl önce Alfred Stock ve meslektaşlarının bor hidrürlerin araştırılması için geliştirdikleri basit deneysel tekniklerdir. Bu basit teknikler, bor azot türevlerinin bilim camiasında detaylı incelemesine olanak sağlamıştır. 1926'da Stock ve Pohland, diboranın amonyak ile girdiği ve borazin ($-BH-NH_3$) inorganik benzen eldesiyle sonuçlanan reaksiyonunu araştırmıştır. Bu olumlu gelişmelere rağmen, 1950'lere kadar bu konuda kayda değer bir çalışma gerçekleştirilmemiştir. Hatta 1960'lara kadar yürütülen çalışmaların endüstriyel ya da ticari katkı sağlamaktan ziyade bilimsel merakı gidermeye yönelik laboratuvar çalışmalarından ibaret olduğunu söylemek mümkündür (Niedenzu, 1965).

Gelişmiş seramik malzemelerin mühendislik sahasında kullanılması amacıyla yapılan ilk çalışmalarda, hem kovalent bileşik yapıların katkı malzemesi olarak kullanımıyla ilgili bilgi eksikliği hem de bunların üretimi için gereken presleme gibi yöntemlerin aşırı derecede pahalı oluşu, bor nitrürün ticari amaçla kullanımı konusunda en önemli caydırıcı etkenler olmuştur. Ancak sıcak pres uygulamalarının gelişmesiyle beraber, yüksek sıcaklık ve basınçlarda üretim yapabilmek mümkün hale gelince kübik bor nitrür elde edilmiş ve bor nitrür üzerine yapılan araştırmaların sayısı giderek artmaya başlamıştır (Ertuğ, 1992).

5.3.1. Bor Nitrür Tozlarının Endüstriyel Üretimi

Borik asit (H_3BO_3) ya da boraks ($Na_2B_4O_7$) gibi boratlar, üre ($(NH_2)_2CO$) ya da amonyak gibi azot içeren bileşiklerle beraber ısıtıldığında B-N bağı elde edilir. Hegzagonal bor nitrür tozunun, boraks ve üre'den elde edilmesine ait reaksiyon aşağıda gösterilmiştir:



Hegzagonal bor nitrür tozları endüstride, adımları birbirlerine oldukça benzeyen iki temel yöntemle üretilebilmektedir. Bu yöntemlerin basamakları; sırasıyla, karıştırma, nitrüleme, öğütme, yıkama, kurutma, kristalizasyon ve tekrar öğütmedir.

Bahsedilen ilk üretim yönteminde hammadde olarak borik asit (H_3BO_3), amonyak (NH_3) ve kalsiyum fosfat ($Ca_3(PO_4)_2$) kullanılır. Borik asit ergitildiğinde, reaksiyonu hızlandırıcı inert dolgu malzemesi olarak $Ca_3(PO_4)_2$ ilave edilir. Bu yöntemle çalışılırken yüksek saflıkta toz elde etmek biraz zor ve karmaşıktır. Zira dolgu malzemesinden gelen Ca ve P kontaminantları saflık derecesini düşürmektedir; bu istenmeyen durum yıkama işlemini gerekli kılmaktadır.

İkinci üretim yönteminde ise hammadde olarak boraks (anhidrit) ($Na_2B_4O_7$), amonyak ve üre kullanılmaktadır. Bu yöntem, proses ve kalite bakımından ilk yöntemden pek de farklı değildir. Zira burada da Na kontaminantları saflık derecesini düşürmekte ve yıkama işlemini gerekli kılmaktadır (Lipp, 1989).

Yukarıda anlatılan geleneksel yöntemler dışında, hegzagonal bor nitrür eldesinin üçüncü bir yöntemi daha vardır. Bu yöntemde hammadde olarak borik asit (H_3BO_3), bor oksit, azot gazı ve üre gibi azotlu organik bileşikler kullanılmaktadır. Yöntemin başlıca basamaklarını; karıştırma, nitrüleme, kristalizasyon ve öğütme işlemleri oluşturmaktadır (Lipp, 1989).

Hegzagonal bor nitrür üretimine en sık kullanılan yöntem, akış şeması Şekil 1'de gösterilen borik asidin amonyak gazı ile inert bir dolgu malzemesi ile birlikte $900^\circ C$ 'de nitrülenmesidir. Reaksiyonun ardından saflaştırma ve ısıtım işlemi uygulanmaktadır (Ertuğ,1992).

Bu işlemler neticesinde, 1-10µm boyut ve 0,1-0,5µm kalınlığında tabakalardan oluşan hegzagonal yapıda bor nitrür elde edilmektedir. Saflaştırma işleminde ise malzemeye 1500°C'nin üzerinde ısı işlem uygulanmakta ve kalan bor oksit buharlaştırılarak uzaklaştırılmaktadır. Tablo 1'de gösterildiği gibi, bor nitrür tozlarının konsantrasyonları, refrakterlik uygulamaları için %92'den seramik uygulamaları için > %98,5'e kadar değişkenlik göstermektedir. %99,5 oranından daha fazla bor nitrür içeren tozlar yüksek saflıkta sayılmaktadır. Tozların yapısında kalan B₂O₃, karbon, oksijen (amorfl bor oksinitrür yapıcı) ve metalik unsurlar ise safsızlık yüzdesini oluşturan yapılarıdır (Ertuğ, 1992; Weimer, 1997).

Nanoteknolojideki son gelişmeler, geleneksel elyaf takviyeli yapılarla oluşturulan polimer kompozitlerin sorunlarını giderme potansiyeline sahip nano boyutlu birçok materyali kullanıma sunmuştur. Bu materyallerin en dikkat çekici olanı karbon nanotüpleridir (CNT'ler).

CNT'lere yapısal olarak benzeyen bir başka malzeme de bor nitrür nanotüpleridir (BNNT'ler). Bor nitrür nanotüpler, yüksek termal iletkenlik ve kararlılık, yüksek elektrik yalıtımı, polarizasyon, yüksek nötron emilimi ve görünür ışığa şeffaflık gibi pek çok sıra dışı özellik sergilemektedir. BNNT ve CNT'ler, hafiflik ve kullanım kolaylığı hedeflenen fonksiyonel kompozitler üretmek için büyük bir potansiyele sahiptir. Bu yüzden ki, hem BNNT'lerin kalitesinin ve ticari üretiminin artırılması hem de uzay teknolojilerinde BNNT'lere dayalı kompozit tasarımların geliştirilmesi amacıyla Kanada Ulusal Araştırma Konseyi'nde (NRC) büyük kararlar alınmıştır.

6. MATERYAL VE METOT

6.1. Amaç

Bu çalışmada, ana takviye elemanı olarak kullanılan hBN'nin, cam elyafı takviyeli PA66 (PA66/GF) kompozit malzemenin mekanik özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu amaç doğrultusunda, PA66/GF granüllerine sırasıyla hBN, COOH-MWCNT ve hBN+COOH-MWCNT entegrasyonu yapılarak üç tip kompozit numune üretilmiştir. Daha sonra bu numunelere bir dizi mekanik test uygulanmış ve elde edilen verilerin mukayesesi yapılarak hBN'nin mekanik özellikler üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Yapılan çalışma beş temel aşamadan oluşmaktadır:

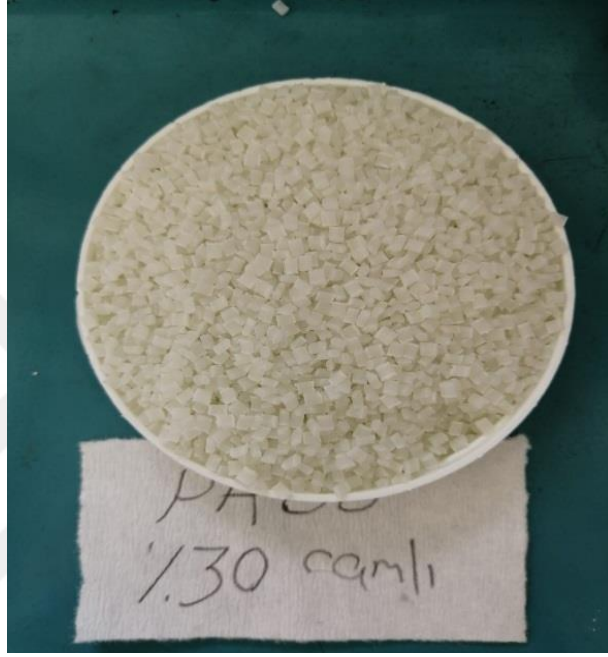
1. Takviye elemanlarının (hBN, COOH-MWCNT ve hBN+COOH-MWCNT) sıvı içerisinde hazırlanması,
2. Ana materyal (matris) olan PA 66/GF granüllerinin bu sıvı içine daldırılması ve yüzeylerinin takviye malzemesiyle kaplanması,
3. Takviye malzemesi entegre edilmiş granüllerin kurutulması ve bir fırında kondisyonlanması,
4. Plastik enjeksiyon makinesi ile numune üretimi,
5. Elde edilen numunelere mekanik testlerin uygulanması ve açığa çıkan veriler ışığında, numunelerin mekanik özelliklerinin mukayese edilmesi.

Kompozit malzemelerin, çeşitli kullanım alanlarına göre, birçok üretim yöntemi (vakum infüzyon, RTM, sıcak presleme ve enjeksiyon kalıplama) bulunmaktadır. Üretim sonrasında, malzemenin istenen tasarım özelliklerine sahip olup olmadığını anlamak için çeşitli mekanik test yöntemleri uygulanabilmektedir.

6.2. Kullanılan Malzemeler

6.2.1. Poliamid (PA66)

Bu deneyde hammadde olarak %30 (hacim yüzdesi) cam elyafı takviyeli PA 66 granülleri kullanılmıştır. Şekil 6.1’de cam elyafı takviyeli PA66 granülleri, Çizelge 6.1’de ise bu granüllerin özellikleri gösterilmiştir.



Şekil 6.1. %30 cam elyafı takviyeli PA66 granülleri

Çizelge 6.1. %30 cam elyafı takviyeli PA 66 granüllerinin özellikleri (Şirketi, 1966)

Mekanik Özellikler	Değer	Birim	Test Standard
Gerilim modülü	10000	MPa	ISO 527
Kopma uzaması	185	MPa	ISO 527
Kopma gerilmesi	3	%	ISO 527
Izod Darbe dayanımı, + 23 °C	80	KJ/m ²	ISO 180/1U
Izod çentikli darbe dayanımı, + 23 ° C	13	KJ/m ²	ISO 180/1A
Izod çentikli darbe dayanımı	11	KJ/m ²	ISO 180/1A
Sıcaklık	-30	°C	-
Termal Özellikler			
Erime sıcaklığı, 10 ° C / dak	262	°C	ISO 11357-1/-3
Sıcaklık. Yük altında sapma, 1,80 MPa	255	°C	ISO 75-1/-2
Sıcaklık. Yük altında sapma, 0,45 MPa	260	°C	ISO 75-1/-2
Vicat yumuşama sıcaklığı, B	255	°C	ISO 306
Yanma davranışı. 1,5 mm nom. Thickn	HB	Sınıf	IEC 60695-11-10
Test edilen kalınlık	1,6	mm	-
Yanma davranış kalınlığı h	HB	Sınıf	IEC 60695-11-10
Test edilen kalınlık	0,8	mm	-

Elektirksel Özellikler	Değer	Birim	Test Standard
Yüzey Direnci	10 ¹³	(Ohm)	IEC 62631-3-1
Spesifik Direnç	10 ¹³	(Ohm.cm)	IEC 62631-3-2
Karşılaştırmalı izleme endeksi	500	-	IEC 60112
Diğer Özellikler			
Nem Emme	1,9	%	Sim. To ISO 62
Yoğunluk	1360	Kg/m ³	ISO 1183
Nem İçeriği	0,2	%	-
İşleme Tavsiyesi Enjeksiyon Kalıplama			
Ön kurutma- Sıcaklık	80	°C	-
Ön kurutma- Süre	2- 4	Saat	-
Erime sıcaklığı	270-300	°C	-
Kalıp sıcaklığı	70-110	°C	-
Besleme sıcaklığı	60-80	°C	-
Tutma basıncı	50-100	MPa	-

6.2.2. Modifiye Karbon Nano tüp (COOH-MWCNT)

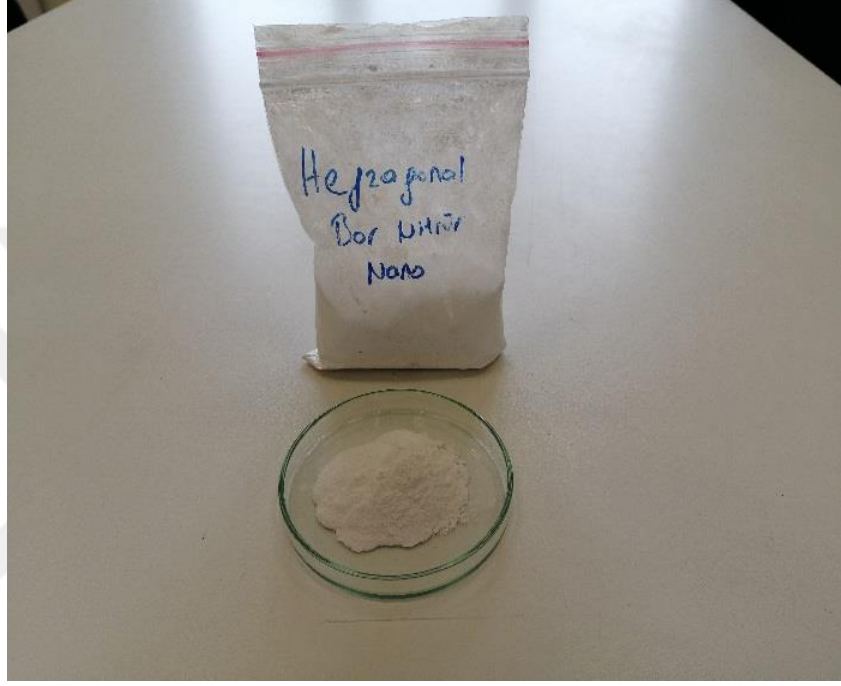
Kullandığımız hazır PA 66/30GF granüllerine takviye edilen modifiye çok duvarlı karbon nanotüpler, Ege Nanotek firmasından temin edilmiştir. COOH-MWCNT'ler etanol ile homojenlik elde edilene kadar karıştırılmıştır. Daha sonra PA 66/30GF granülleri bu sıvı karışımın içine daldırılmıştır. Kullanmış olduğumuz modifiye çok duvarlı karbon nanotüplerin i  çapı 5-10 nm, dış çapı 10-20 nm, uzunluğu 10-30 nm, özkütlesi ise 0,22 gram/cm³'dir. Deneylerimizde kullandığımız modifiye çok duvarlı karbon nanotüpler şekil 6.2'de gösterilmiştir.



şekil 6.2. Modifiye çok duvarlı karbon nanotüp (COOH-MWCNT)

6.2.3. Hegzagonal Bor Nitrür (hBN)

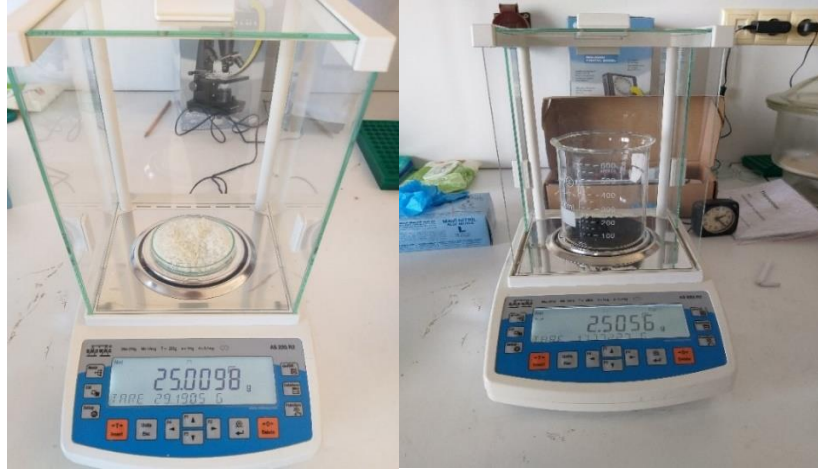
Kullandığımız diğer takviye elemanı olan nano ölçekli hBN tozu, Ulusal Bor Araştırma Enstitü tarafından temin edilmiştir. hBN nanotoz da COOH-MWCNT gibi, manyetik karıştırıcı vasıtasıyla, etanol ile homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Kullanmış olduğumuz hBN (5nm) nanotoz Şekil 6.3’de gösterilmektedir.



Şekil 6.3. Hegzagonal Bor Nitrür (hBN) tozu

6.3. Numune Üretimi

Numune üretimi için ilk aşamada 500 g PA 66/30GF granülleri, ağırlıkça %0,4 oranda olacak kadar hBN, ağırlıkça %0,4 oranda olacak kadar COOH-MWCNT ve ağırlıkça %0,2 hBN+ağırlıkça %0,2 COOH-MWCNT karışımı, Şekil 6.4’de gösterilen hassas tartı vasıtasıyla sırayla tartılmıştır.



Şekil 6.4. Tartım cihazı

İkinci aşamada, az önce bahsetmiş olduğumuz 3 tip nano malzeme, içinde 500 ml etanol bulunan bir beher içinde, bir manyetik karıştırıcı vasıtasıyla, oda sıcaklığında 1 saat boyunca 750-1200 devirde karıştırılmıştır. Hazırlanan karışımlar ve kullanılan manyetik karıştırıcı Şekil 6.5’de görülmektedir.



Şekil 6.5. Manyetik karıştırıcı cihazı

Üçüncü adımda, hazırlanmış sıvı karışım, homojenliğinin artırılması ve hBN tozunun beherin dibine çökmemesi amacıyla, 15-20 dakika boyunca Şekil 6.6’da gösterilen ultrasonik karıştırıcıda bekletilmiştir.



Şekil 6.6. Ultrasonik banyo karışımı

Dördüncü aşamada, toplam ağırlığı 500 g olan PA66/30GF granülleri, küçük miktarlara ayrılmış ve bu miktarlara uygun küçük beherlere aktarılmıştır. Ardından, her bir behere, belli bir oranı gözeterek, önceki aşamalarda hazırlanmış olan nano malzeme/etanol karışımı ilave edilmiştir. Oluşan bu yeni karışım manyetik karıştırıcı aracılığıyla 5 dakika boyunca tekrar karıştırılmıştır.

Karıştırma işlemi bittikten sonra, PA66/30GF+nano malzeme+etanol içeren beherler, Şekil 6.7’de gösterildiği gibi, etanol tamamen buharlaşana kadar oda sıcaklığında bekletilmiştir.



Şekil 6.7. Karışımın oda sıcaklığında bekletilmesi

Beşinci adımda, etanol buharlaştıktan sonra üzerlerinin nano malzeme ile ideal bir şekilde kaplanmış olduğu gözlenen PA66/30GF granülleri, içerdikleri nemin uzaklaştırılması amacıyla, Şekil 6.8’de gösterilen vakumlu fırında 100 °C’de 2 saat boyunca kurutma işlemine tabii tutulmuştur.



Şekil 6.8. Vakumlu fırın

Son aşama ise plastik enjeksiyon kalıplama aşamasıdır. Bu aşamada öncelikle makinenin PA 66/30GF matris ile en iyi şekilde çalışabilmesi için ideal parametre ayarları yapılmıştır. Bu parametreler sıcaklık, kalıp kapama ve açma basınçları, erimiş granüllerin kalıp enjeksiyon basıncı, enjeksiyon sonrası bekleme (ütüleme zamanı) ve soğuma zamanıdır. Çizelge 6.2’de makinede ayarlanan enjeksiyon parametreleri gösterilmiştir.

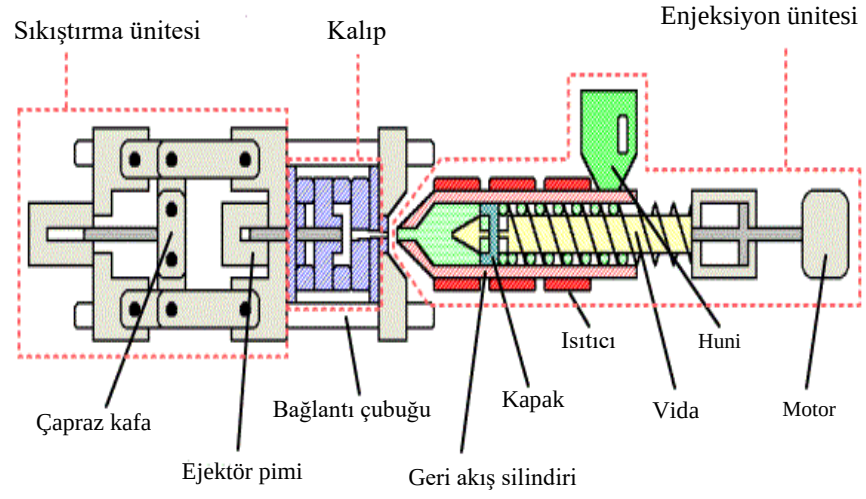
Makine parametreleri ayarlandıktan sonra, vakumlu fırından çıkartılan granüller Şekil 6.9’de gösterilen plastik enjeksiyon makinesinin mal besleme hunisine dökülmüştür. Makine çalıştırıldıktan sonra, granüller dönen vida mekanizması aracılığıyla üç hazneli ısıtıcıların içine girmiş, burada eriyik hale gelerek nano malzemelerle karışmış ve yüksek basınçla ısıtıcıların üçüncü ve son haznesinin ucundan geçerek kalıplara püskürtülmüştür. Püskürme işlemi sırasında kapanan kalıp, plastik malzemeyle dolduktan sonra açılmış ve kısa sürede soğuyarak nihai ürünün meydana gelmesini sağlamıştır.

Bu çalışma yöntemiyle, tarafımızca 4 tip numune üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu numuneler sırasıyla; PA 66/30GF, ağırlıkça %0,4 COOH-MWCNT’li PA66/30GF, ağırlıkça %0,4 hBN’li PA66/30GF, ağırlıkça %0,2 COOH-MWCNT + ağırlıkça %0,2 hBN’li PA66/30GF kompozitleridir.

Son olarak, üretilen numunelere tahribatsız muayene yapılmış ve kusuru olmayan numunelerin her türünden, mekanik testlerde (çekme, eğilme) kullanılmak üzere, üçer adet seçilmiştir.

Çizelge 6.2. Plastik enjeksiyon makinesi parametre ayarları

parametre	Değer
Isıtıcı sıcaklığı	260-300 °C
Kalıp kapanma basıncı	120 psi
Kalıp açılma basıncı	100 psi
Enjekte basıncı	80 psi
Ütüleme zamanı	35s
Son soğuma zamanı	1 dak



Şekil 6.9. Plastik enjeksiyon kalıplama makinesi

7. MALZEME KARAKTERİZASYONU

7.1. Amaç

Bu bölümde, takviye malzemesi olarak kullanılan nano malzemelerin, cam takviyeli PA 66’Nin mekanik özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Söz konusu mekanik özellikler standart çekme ve eğme cihazlarıyla ölçülmüştür ve elde edilen sonuçlar kıyaslamalı olarak değerlendirilmiştir. Yapılan çalışmada plastik enjeksiyon kalıplama makinesi ile ISO 527-2 tip-1A ve ISO 178 standartlarında beş farklı kompozit numune üretilmiştir. Üretilen bu numunelere, Ondokuz Mayıs Üniversitesi KİTAM’de bulunan Instron 5982 100 KN (ABD) test makinesi kullanılarak çekme ve eğme testleri uygulanmıştır. Ayrıca, yine KİTAM’de bulunan JSM-7001 F taramalı elektron mikroskobu (SEM) (Japonya) kullanılarak numunelerin morfolojik yapısı incelenmiştir.

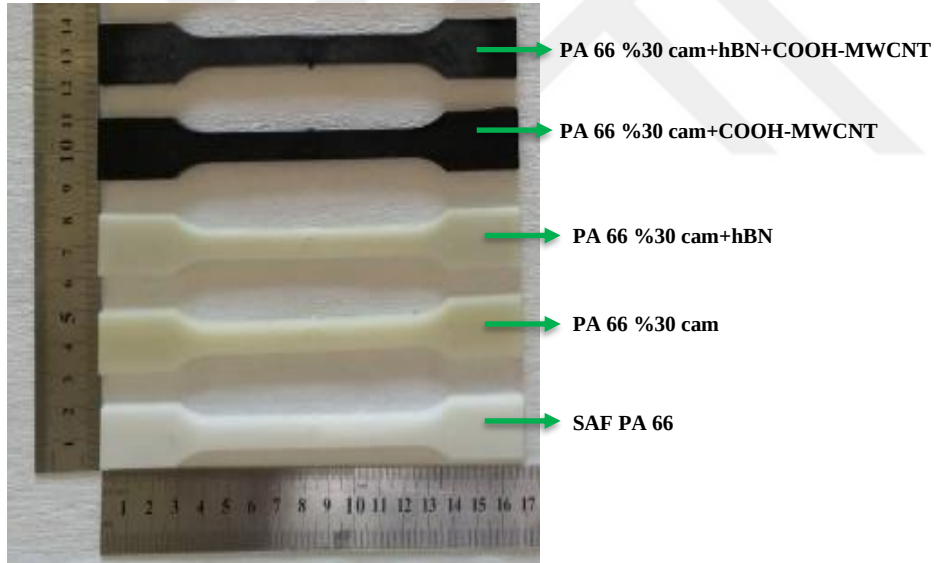
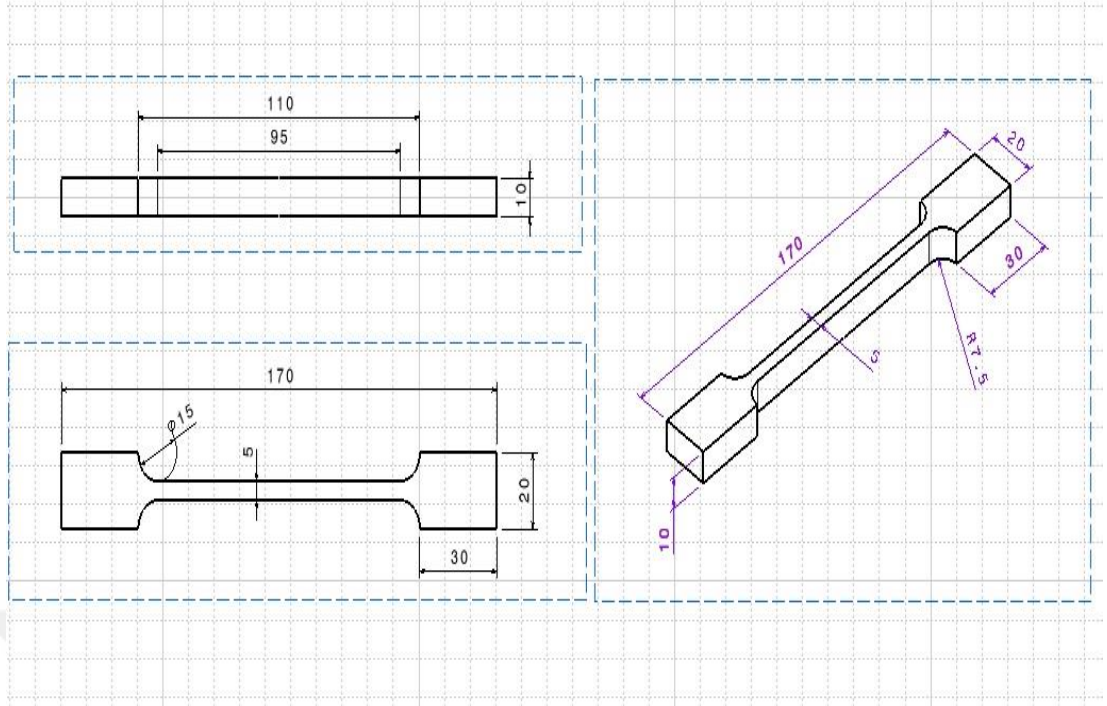
7.2. Bulgular

Üretilen termoplastik kompozit numunelere çekme ve üç nokta eğme testi uygulanmıştır ve SEM analizi yapılmıştır.

7.2.1. Çekme Dayanımı Testi

Test numuneleri, Demircan ve arkadaşlarının hazırladığı numuneler dikkate alınarak, uluslararası ISO 527-2 tip-1A standartlarında üretilmiştir. Üretilen test numuneleri OMÜ KİTAM’de bulunan INSTRON 5982 100KN universal test cihazı aracılığıyla gerçekleştirilmiştir. Çekme test numunelerinin özellikleri şekil 7.1’de gösterilmiştir.

Numuneler 170 mm boy, 20 mm genişlik ve 4 mm en ölçülerinde üretilmiştir. Makinenin çekme hızı 5 mm/dk olarak ayarlanmıştır. Üretilen numunelerin her birinden 3’er adet alınıp ve çekme testleri yapılmıştır (Demircan, Ashibe et al, 2014).



Şekil 7.1. Çekme test numunlerin özellikleri

Çekme testi sonuçlarını elde etmek (gerilim ve gerinim değerlerini hesaplamak) için aşağıdaki formüller kullanılmıştır.

Gerilim formülü:

$$\sigma = \frac{P}{A} \quad (7.1)$$

σ : Çekme gerilim dayanımı

P : Kırılmaya neden olan yük

A: Deney numunenin kesit alanıdır

Gerinim formülü:

$$\varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0} \quad (7.2)$$

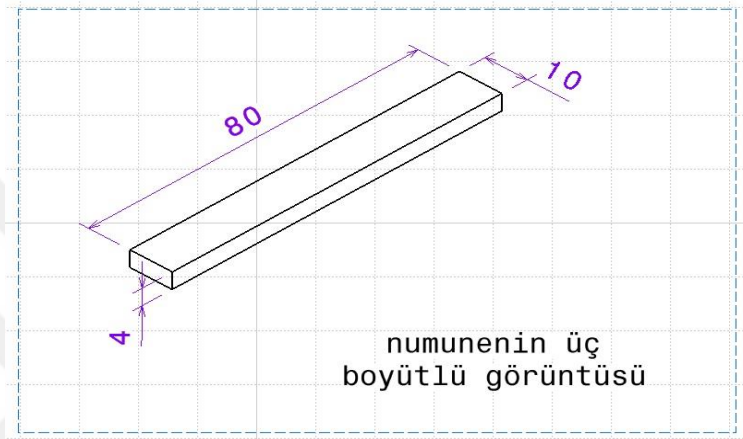
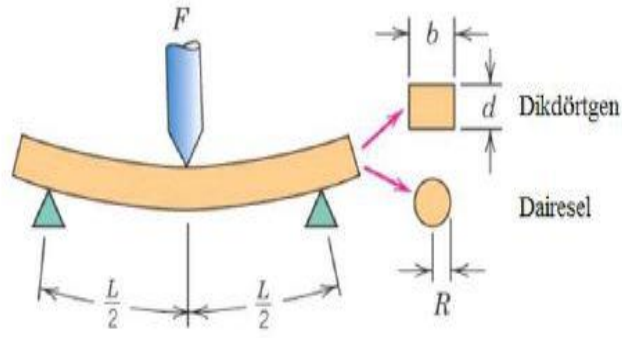
ε : Gerinim

l : Numunenin uzama sonrası boyu

l_0 : Numunenin ilk boyu

7.2.2. Eğme Dayanımı Testi

Üç nokta eğme testleri, ISO-178 standartlarında ürettiğimiz 3'er adet numune üzerinde, çekme testlerinde kullandığımız INSTRON 5982 100KN cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Numuneler 80 mm boy, 10 mm en ve 4 mm kalınlık ölçülerine sahiptir. Testte kullanılan span uzunluğu ölçüsü her bir numunenin kalınlığına göre standart olarak hesaplanmıştır. Eğme test numunelerin özellikleri şekil 7.2'de gösterilmiştir (Demircan, Yılmaz et al, 2015).



Şekil 7.2. Eğme deneyi sonucunda malzemenin mekanik özelliklerinin belirlenmesi için gerekli ölçüler (Çapık, 2015)

Üç nokta eğme testlerinden önce, eğme gerilimi ve eğme müdülünü hesaplamak için, numunelerin boyutları hassas bir kumpas aracılığıyla ölçülmüştür. Test sonuçları ise aşağıdaki formül kullanılarak, makineden alınan yük verilerine göre hesaplanmıştır.

$$\sigma_f = \frac{3pl}{2bd^2} \quad (7.3)$$

σ_f : Eğilme gerilimi dayanımı

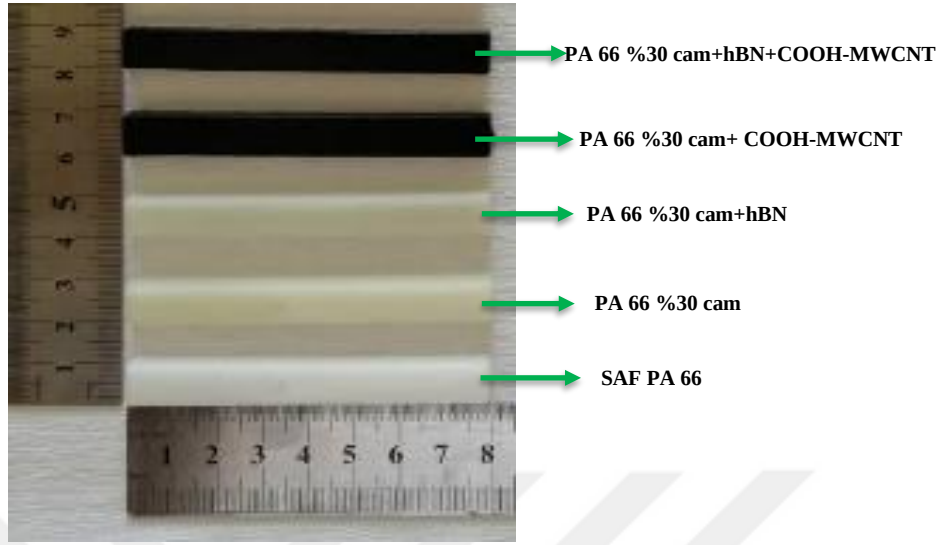
p : Eğilmeye neden olan yük

l : Span uzunluğu

b : Test numunesinin genişliği

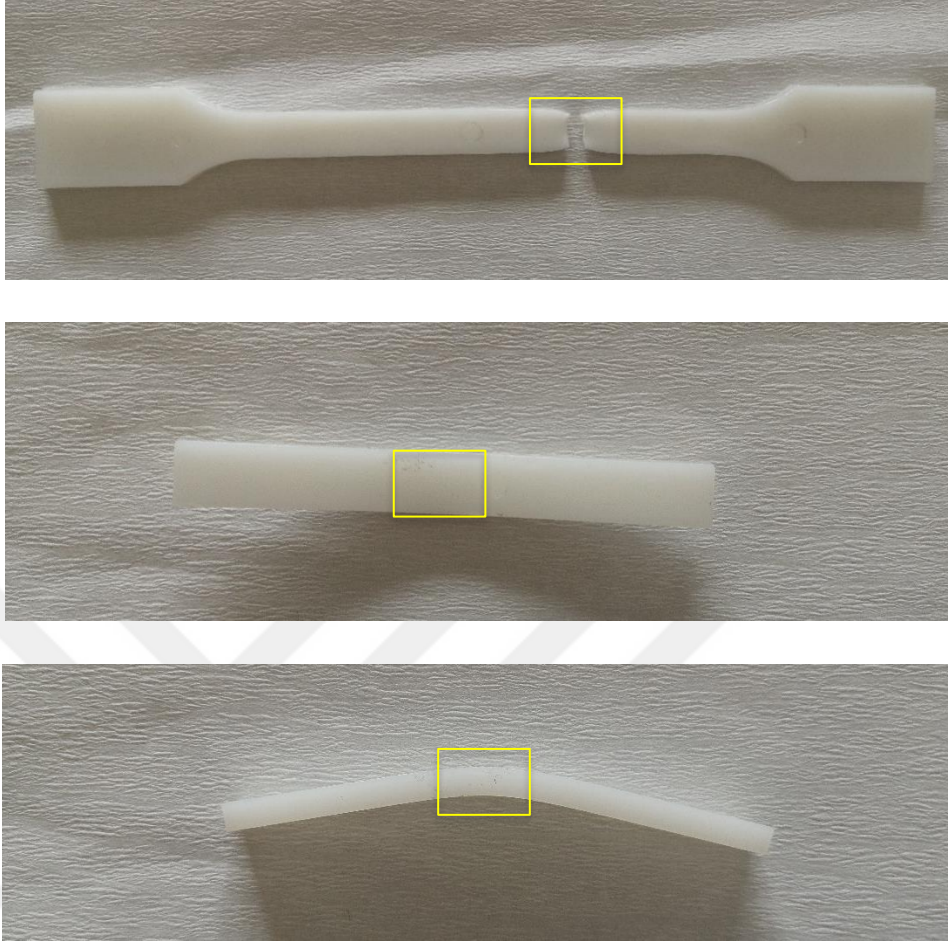
d : Test numunesinin kalınlığı

Aşağıdaki şekil 7.3’de kullandığımız eğme test numuneleri gösterilmiştir.

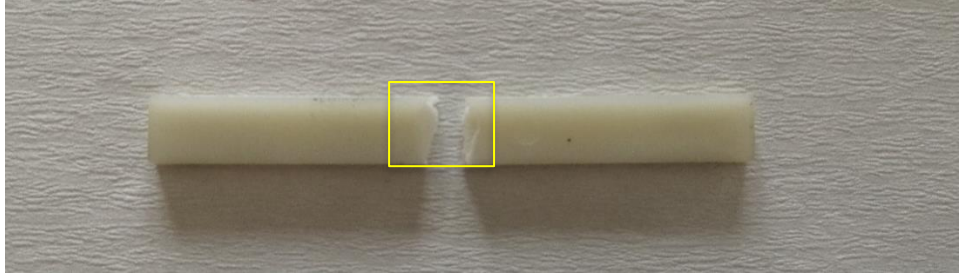
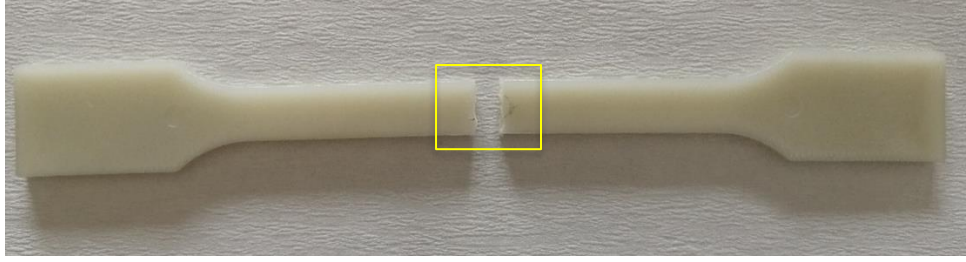


Şekil 7.3. Kullanılan Eğme test numuneleri

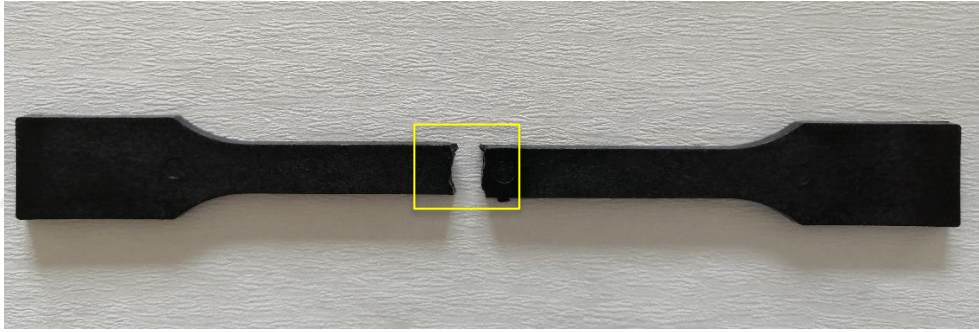
7.2.3. Test Numunelerin Test Sonrası Görüntüsü



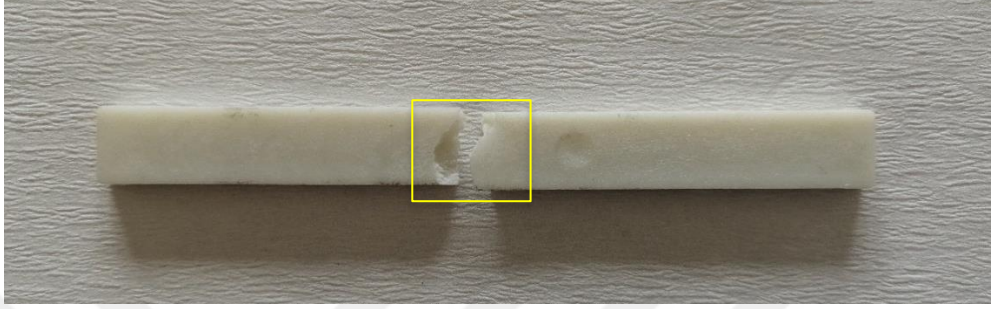
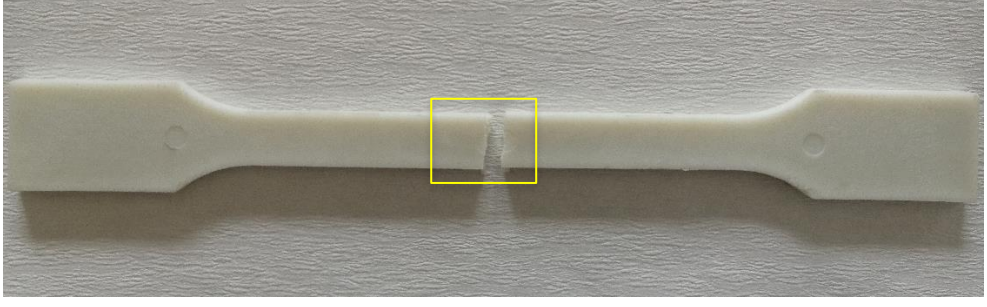
Şekil 7.4. Saf PA66 çekme ve eğme numunelerin test sonrası deförme görüntüleri.



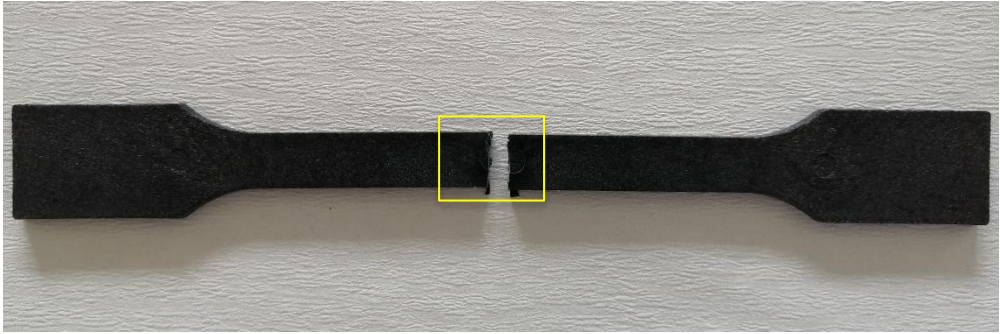
Şekil 7.5. PA66 %30 cam elyafli çekme ve eğme numunelerin test sonrası deförme görüntüleri.



Şekil 7.6. PA66 %30 cam elyafli ağırlıkça %0,4 MWCNT- COOH içeren çekme ve eğme numunelerin test sonrası deförme görüntüleri.



Şekil 7.7. PA66 %30 cam elyafı ağırlıkça %0,4 hBN içeren çekme ve eğme numunelerin test sonrası deförme görüntüleri.



Şekil 7.8. PA66 %30 cam elyafı ağırlıkça %0,2 hBN ve %0,2 MWCNT- COOH içeren çekme ve eğme numunelerin test sonrası deförme görüntüleri.

7.2.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Cihazı

Ürettiğimiz numunelerin tamamının SEM görüntüleri OMÜ KİTAM’de bulunan (JEOL-JSM7001F) SEM cihazı vasıtasıyla elde edilmiştir. Görüntüleme aşamasında HV modu, SE dedektörü ve 10kV hızlanmış voltajı kullanılmıştır. Kullandığımız SEM cihazı Şekil 7.9’de gösterilmiştir.



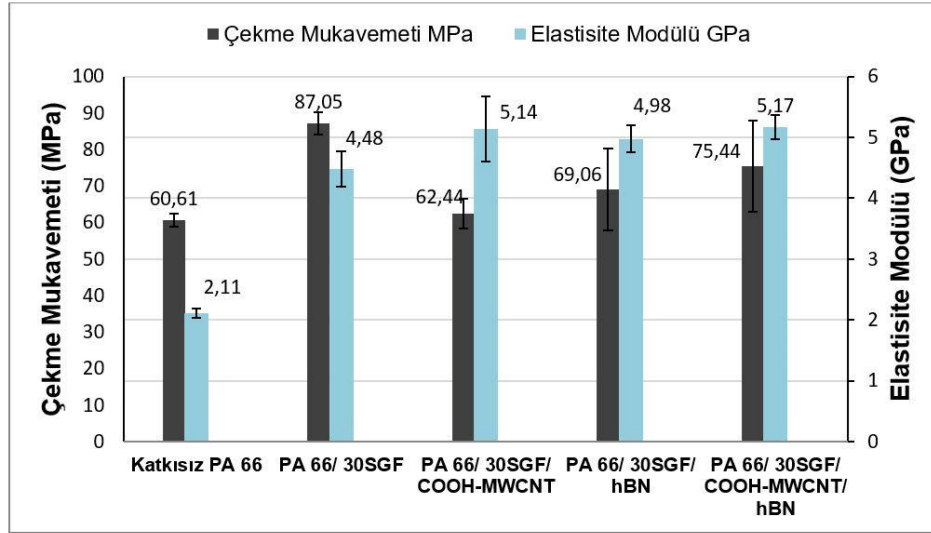
Şekil 7.9. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

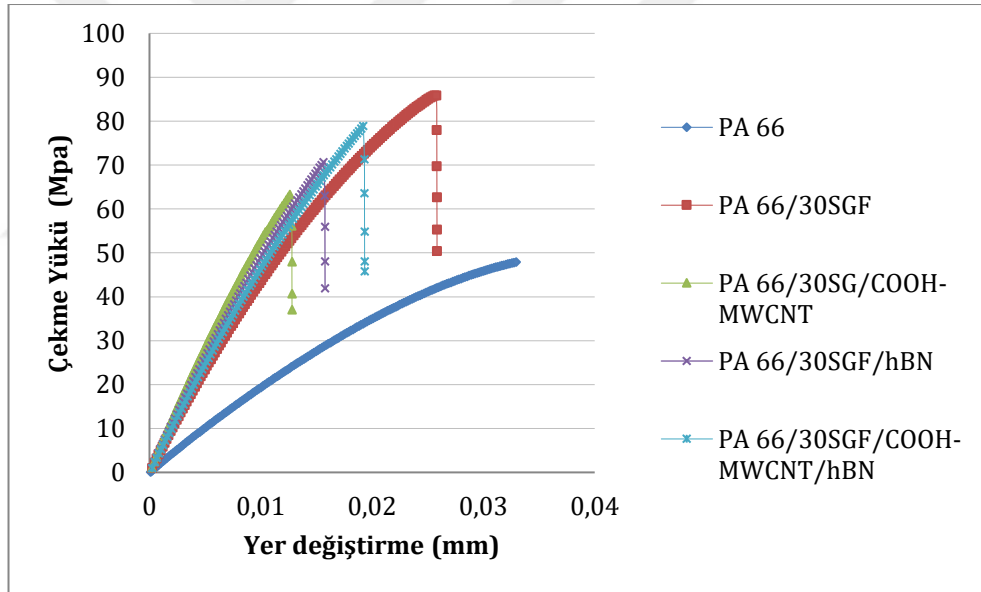
8.1. Çekme Testi Sonuçları

Figür 8.1’da belirtildiği üzere, en yüksek çekme mukavemeti (87,05 MPa) %30 cam elyafı takviyeli kompozitlerde, en yüksek elastisite modülü (5,17 GPa) ise PA 66/30SGF/COOH-MWCNT/hBN’li kompozitlerde görülmüştür. Katkısız PA 66 ile %30 cam elyafı takviyeli PA 66 kıyaslandığında, cam elyafının, PA 66’nın çekme mukavemetini ve elastisite modülünü sırasıyla %4,6 ve %112,3 oranlarında artırdığı görülmüştür. Çekme değerlerindeki bu artışın sebebi cam elyafının mekanik özellikleri ve polimer matris içindeki homojen dağılımıdır. Ancak PA 66/30SGF kompozitine ağırlıkça %0,4 COOH-MWCNT ilave edilmesi elastisite modülünü %14,7 artırırken, çekme mukavemetini %28 oranında düşürmüştür. Çekme mukavemetindeki düşüşe, COOH-MWCNT’lerin matris içinde düzensiz dağılırarak topaklanmış olmalarının neden olduğu düşünülmektedir. Bilindiği üzere elastisite modülü kopma anındaki maksimum gerilimin uzama miktarına oranını temsil etmektedir. COOH-MWCNT ilavesi sonrasında, elastisite modülünde artış görülmesi malzemenin daha sert bir yapıya büründüğünü göstermektedir.

Benzer şekilde, PA 66/30SGF kompozitine ağırlıkça %0,4 oranında hBN ilave edildikten sonra, elastisite modülünün %20,6 oranında arttığı, çekme mukavemetinin ise %11,2 oranında azaldığı görülmüştür. PA 66/30SGF kompozitine ağırlıkça %0,2 COOH-MWCNT ve ağırlıkça %0,2 hBN nano malzemeleri eklendiğinde de elastisite modülü %15,4 oranında artmış, çekme mukavemeti ise %13,13 oranında azalmıştır. Çekme mukavemetlerindeki bu azalmaların sebebi hem COOH-MWCNTlerin hem de hBNlerin matris içinde belli yerlerde, Van der Waals kuvvetleri nedeniyle, topaklanmış olmalarıdır. Bu topaklanmalar birer kusur gibi davranarak matrise uygulanan yükün eşit seviyede dağılımına engel olmakta ve dolayısıyla mekanik özellikleri kötü yönde etkilemektedir.



Şekil 8.1. Çekme testlerinin sonuçları

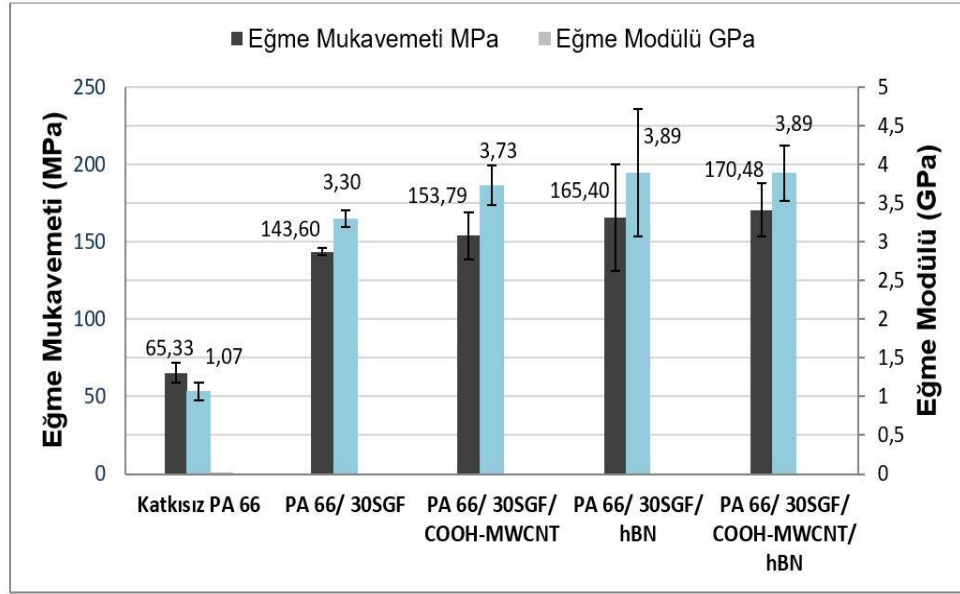


Şekil 8.2. Çekme test numunelerin eğrileri

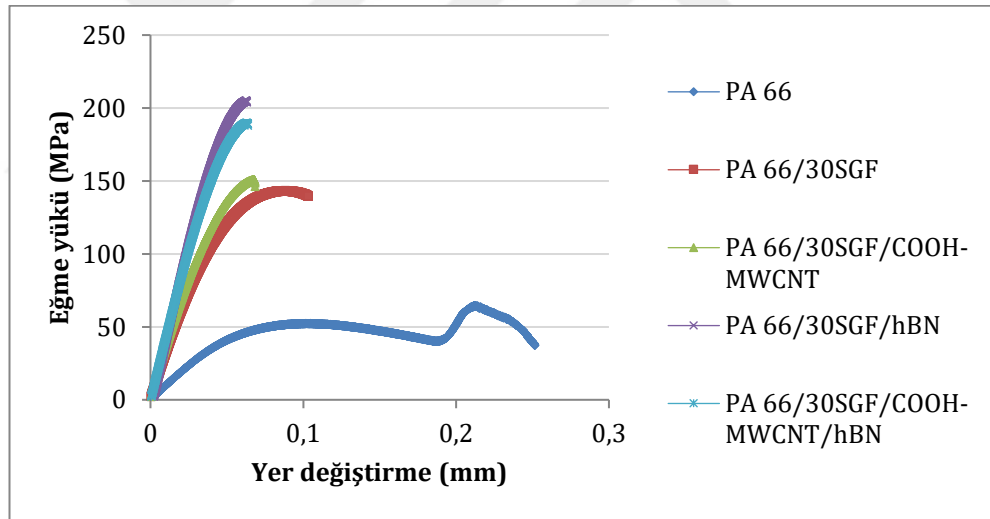
8.2. Üç nokta eğme testi sonuçları

Numunelerin üç nokta eğme testi sonuçları Şekil 8.2’da yer almaktadır. En yüksek eğme mukavemeti (170,48 MPa) ve en yüksek eğme modülü (3,89 GPa), PA 66/30SGF/COOH-MWCNT/hBN’li kompozitlerde görülmüştür. %30 kısa cam elyafı takviyeli PA 66’nın katkısız PA 66’dan daha iyi çekme değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bunun sebebi cam elyafının üstün mekanik özellikleri ve matris içindeki ideal dağılımıdır.

PA 66/30SGF kompozitine ağırlıkça %0,4 oranında COOH-MWCNT ilave edilmesi, eğme mukavemetini %6,5 eğme modülünü ise %13 oranlarında artırmıştır. Diğer yandan, ağırlıkça %0,4 oranında hBN ilavesi, eğme mukavemetini %15,5 eğme modülünü ise %17,8 oranlarında artırmıştır. Eğme değerlerindeki bu artışlar, her ne kadar yer yer topaklanmış olsalar da karbon nanotüplerin ve hBNlerin matrisle istenen düzeyde karıştığını ve matris ile aralarında iyi bir ara yüzey ilişkisi kurulduğunu göstermektedir. Bilindiği üzere, belli bir yük uygulanırken polimerik matrislerin içinde çatlaklar meydana gelir. Karbon nanotüpler, kırılma esnasında bir köprü gibi davranarak çatlakların ilerlemesini ve yayılmasını engellemektedir. Bu sayede matrise uygulanan gerilim nanotüpe aktarılır ve malzemenin daha fazla yüke dayanması sağlanmış olur. CNTlerin malzemelerin mekanik değerlerini artırması bu prensibe dayanmaktadır. Ayrıca lif katkılı kompozitlerde, CNTlerin lif yüzeyine yapıştığı ve lif-matris arayüzey ilişkisini iyileştirdiği gözlenmiştir. Çalışmamızda eğme mukavemeti ve eğme modülü değerlerinin artış göstermesinin bir sebebi de COOH-MWCNTlerin cam lifi-PA 66 ilişkisine katkı sağlamış olmasıdır.



Şekil 8.3. Üç nokta eşme testlerinin sonuçları

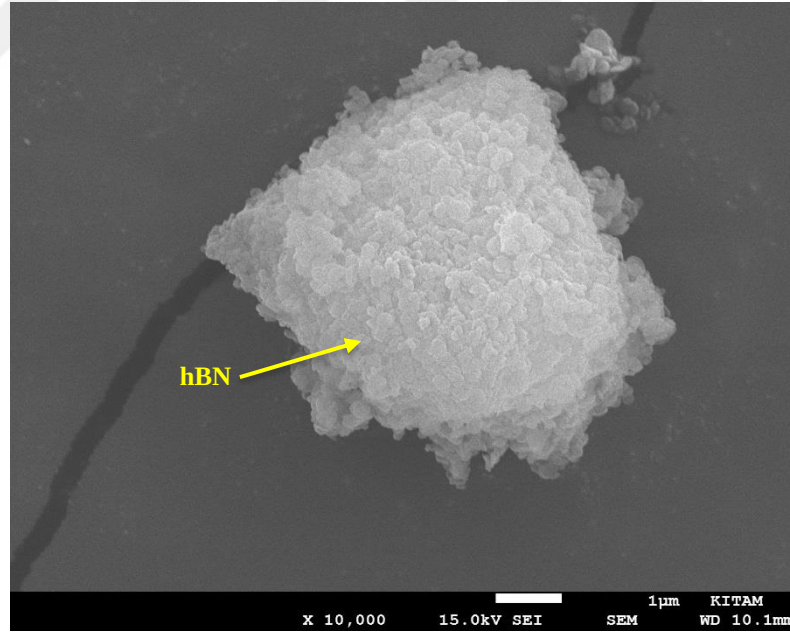


Şekil 8.4. Eşme test numunelerin eğrileri

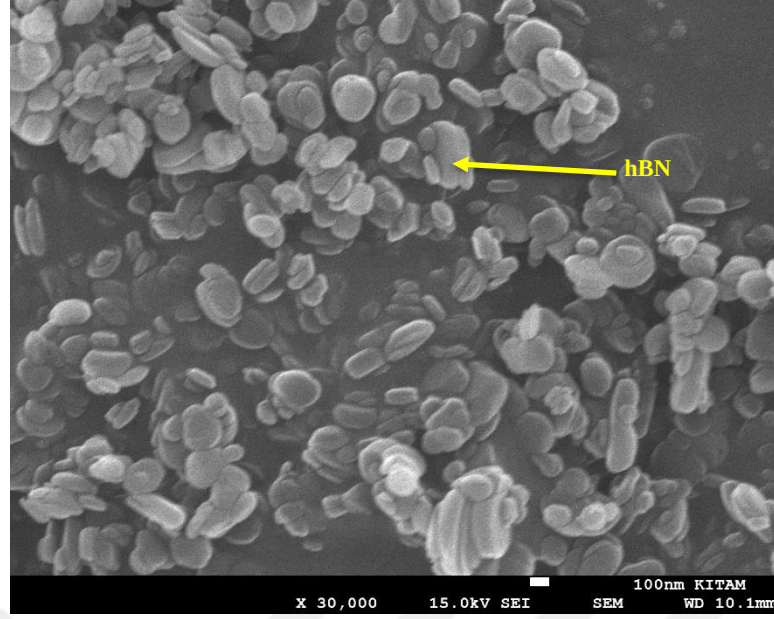
8.3. SEM Analizleri

PA 66/30SGF/COOH-MWCNT, PA 66/30SGF/hBN ve PA 66/30SGF/COOH-MWCNT/hBN hybrid kompozitlerine ait SEM görüntüleri Figür 8.5-8.21 kadar gösterilmiştir.

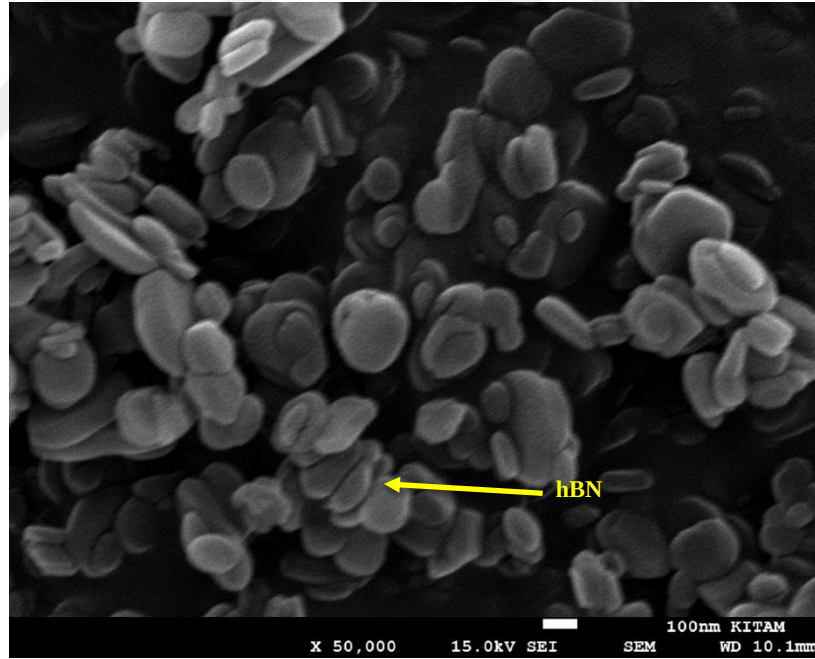
SEM görüntülerinde iyi bir homojen dağılım görünmektedir ve bunlar işaretlenmiştir. Şekil 8.6' da Ağırlıkça %0,4 ,100nm oldu hBN X30.000 büyütme oranıyla görünüyor ve ayrıca bu dağılımın hemojen olması sonuçların iyi olmasını sağlar ve aynen diğer figürlerde şekil 8.9' da Ağırlıkça %0,4 MWCNT- COOH 100nm görüntüsü X50.000 büyütme oranı modifiye karbon nanotüplerin hemojen dağılmış ve birbirine bağlanmış görünmektedir. Şekil 8.11,8.12 ve 8.13' de cam liflerin, PA 66 içerisinde birbirine kitlenmiş görünüyor ve bu mukavemetin artışına neden oluyor. Diğer şekilde farklı ağırlıklarda takviye maddesi olarak PA66 içerisinde görünüyor ve bu dağılımların aralarında bazen hava boşlukları da görünmektedir ve bunlar sonuç kısmında açıklanmıştır.



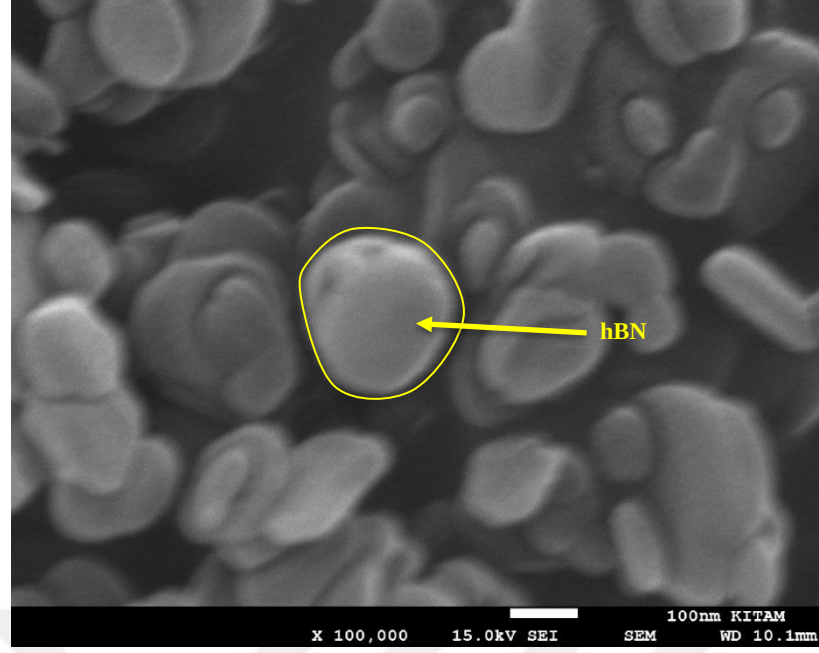
Şekil 8.5. Ağırlıkça %0,4 hBN 1µm görüntüsü (SEM X10.000 büyütme oranı)



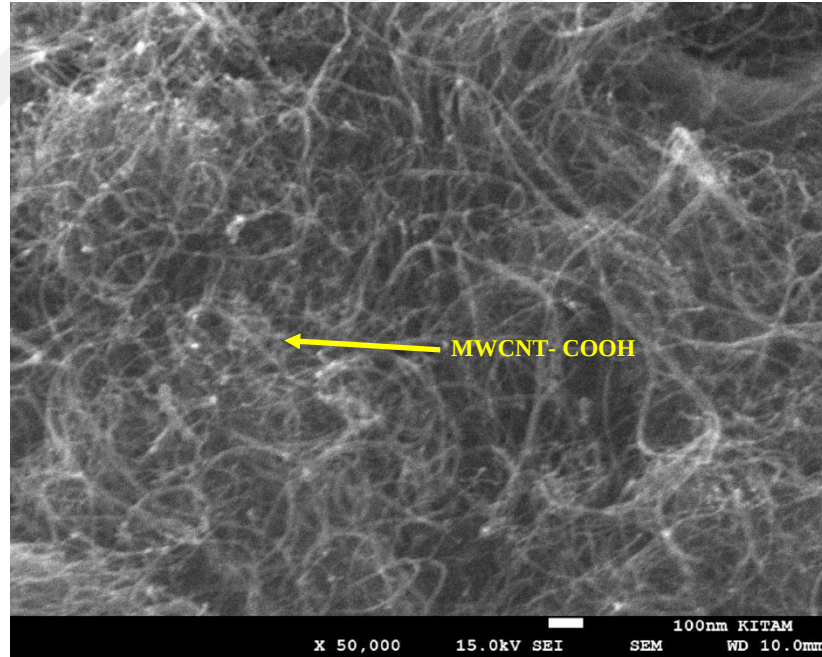
Şekil 8.6. Ağırlıkça %0,4 hBN 100nm görüntüsü (SEM X30.000 büyütme oranı)



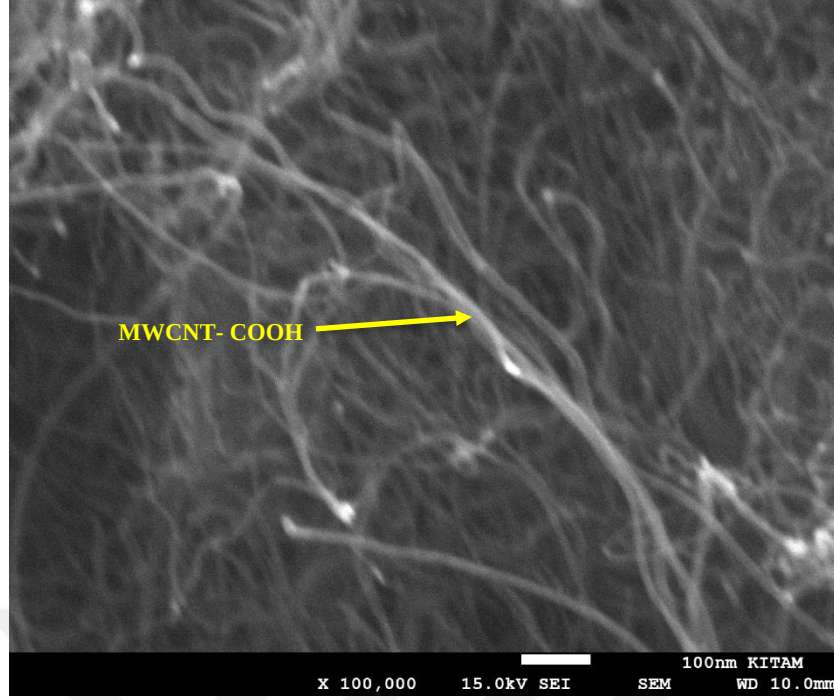
Şekil 8.7. Ağırlıkça %0,4 hBN 100nm görüntüsü (SEM X50.000 büyütme oranı)



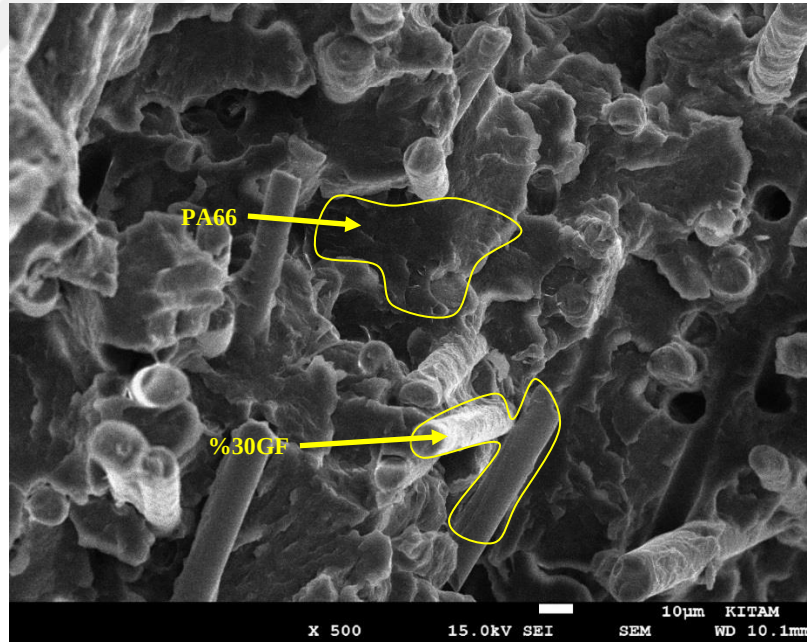
Şekil 8.8. Ağırlıkça %0,4 hBN 100nm görüntüsü (SEM X100.000 büyütme oranı)



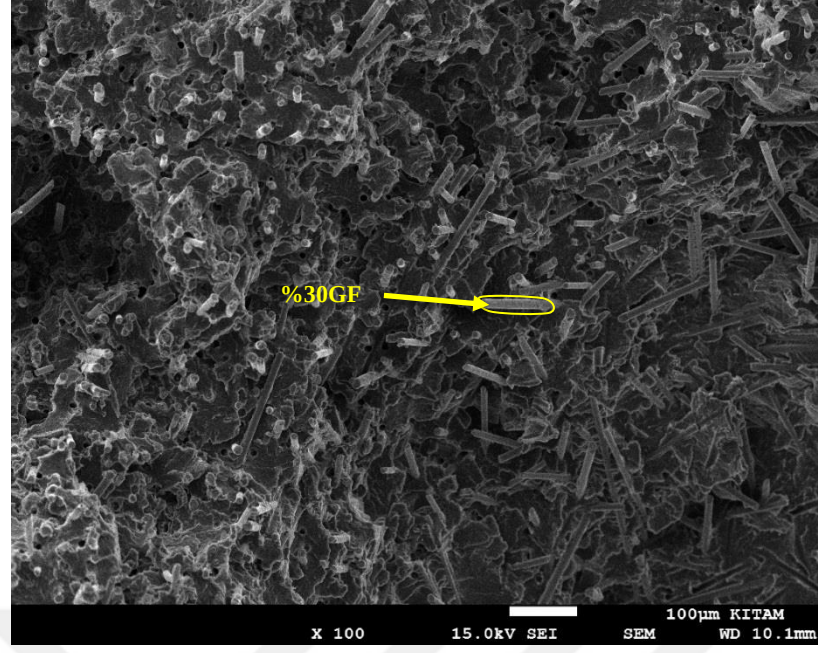
Şekil 8.9. Ağırlıkça %0,4 MWCNT- COOH 100nm görüntüsü (SEM X50.000 büyütme oranı)



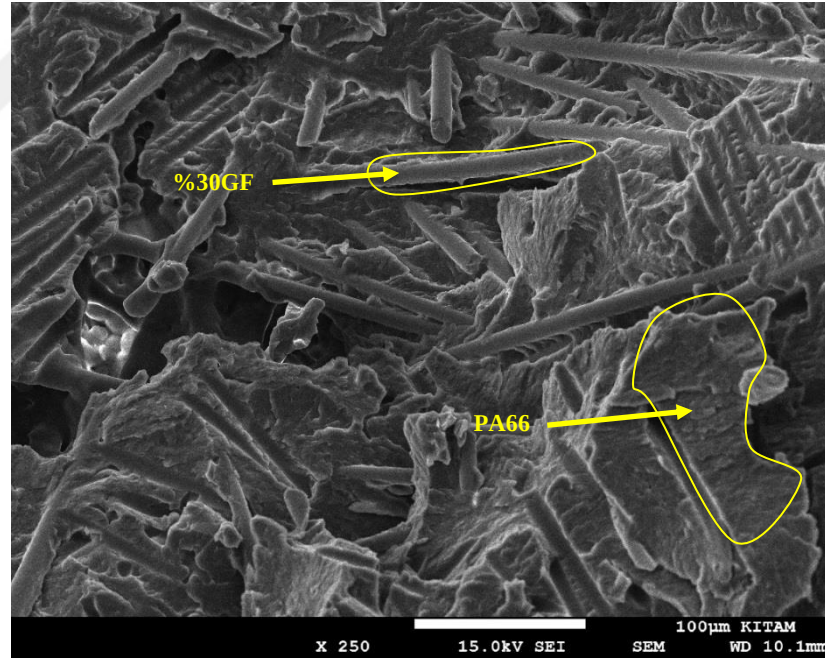
Şekil 8.10 Ağırlıkça %0,4 MWCNT- COOH 100nm görüntüsü (SEM X100.000 büyütme oranı)



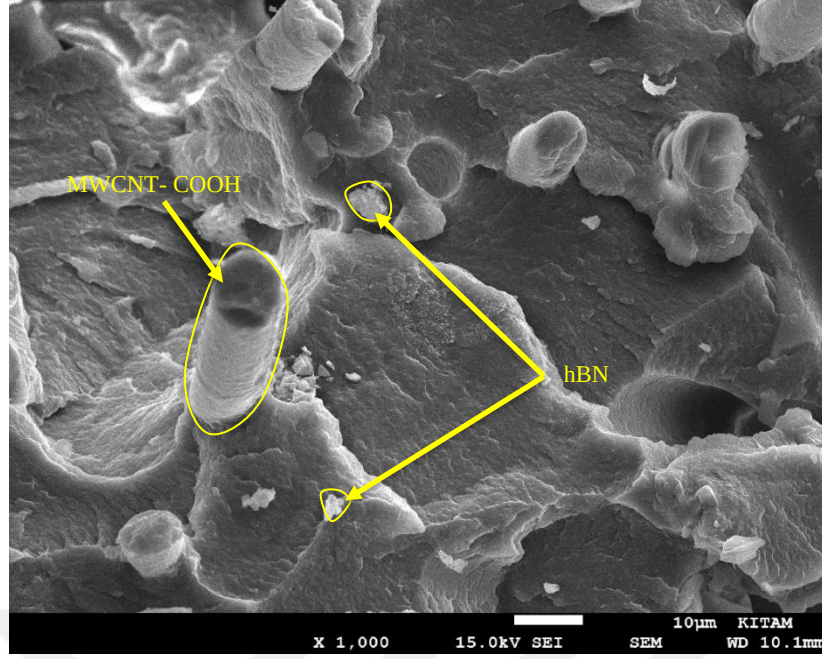
Şekil 8.11. PA 66 %30 cam elyaflı 10µm görüntüsü (SEM X500 büyütme oranı)



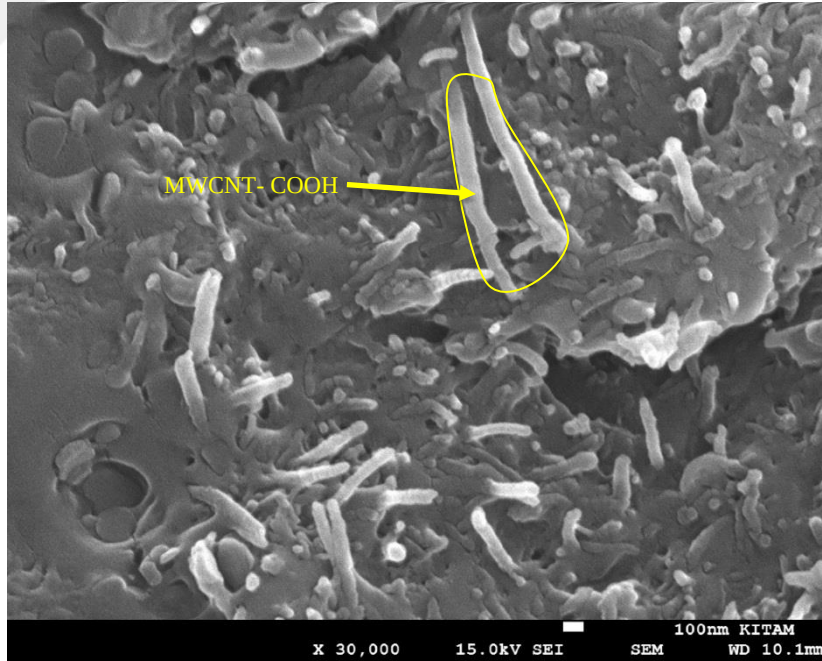
Şekil 8.12. PA 66 %30 cam elyafli 100µm görüntüsü (SEM X100 büyütme oranı)



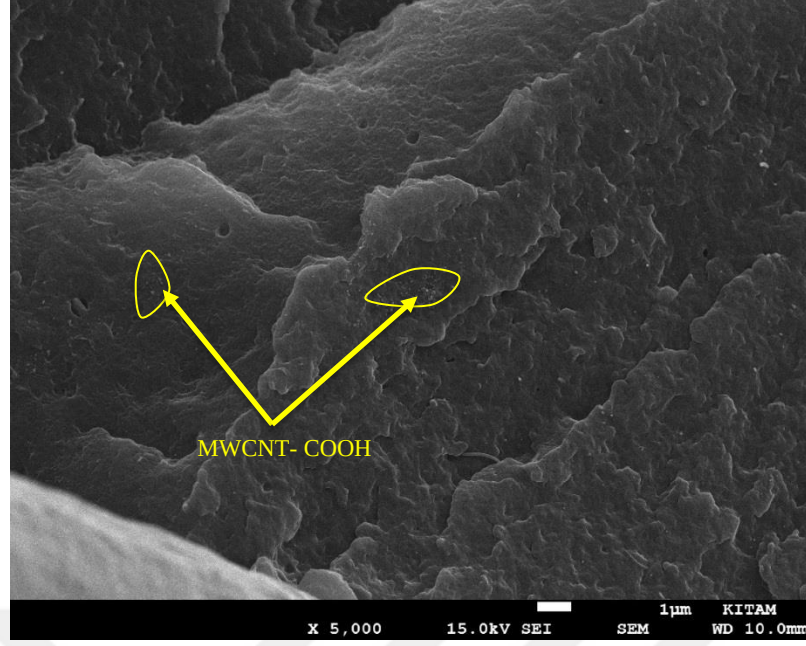
Şekil 8.13. PA 66 %30 cam elyafli 100µm görüntüsü (SEM X250 büyütme oranı)



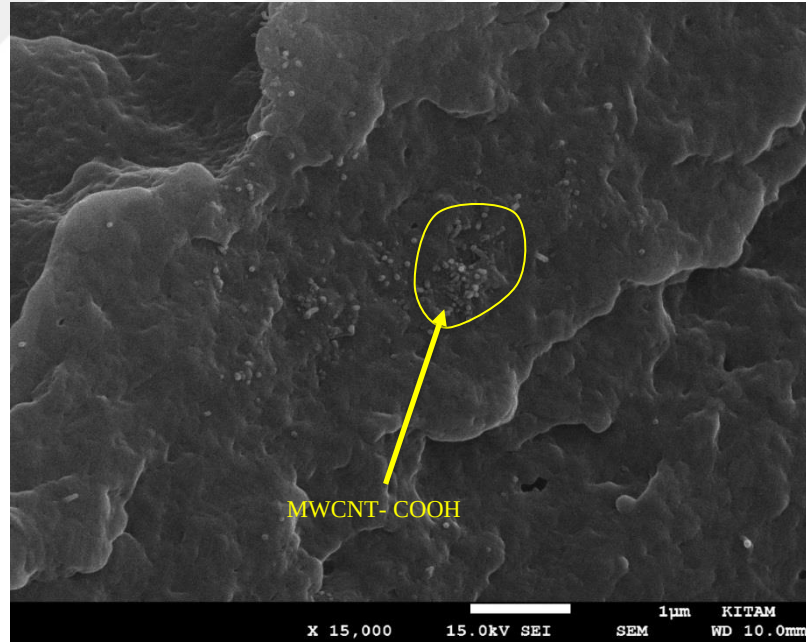
Şekil 8.14. PA 66 %30 cam elyafli + Ağrlıkça %0,2 hBN + %0,2 MWCNT- COOH içeren 10µm görüntüsü (SEM X1.000 büyütme oranı)



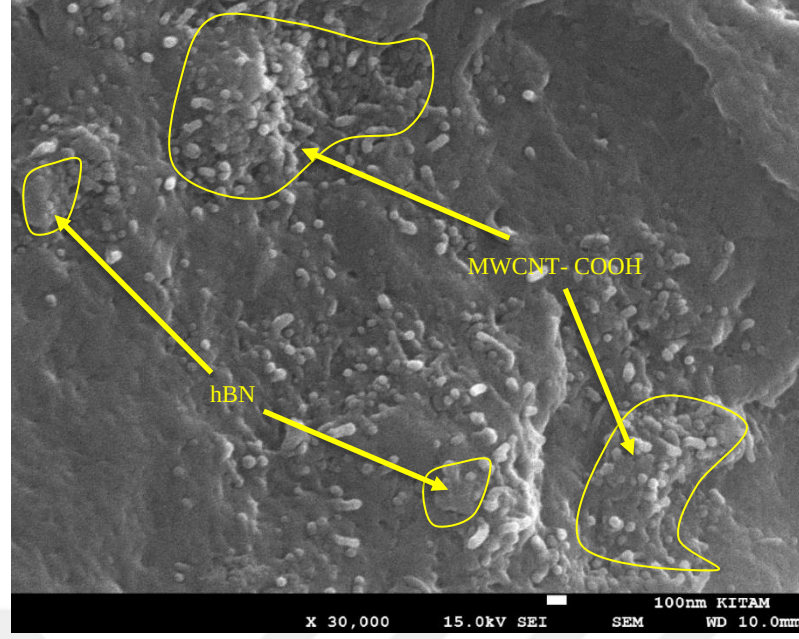
Şekil 8.15. PA 66 %30 cam elyafli + Ağrlıkça %0,2 hBN + %0,2 MWCNT- COOH içeren 100nm görüntüsü (SEM X30.000 büyütme oranı)



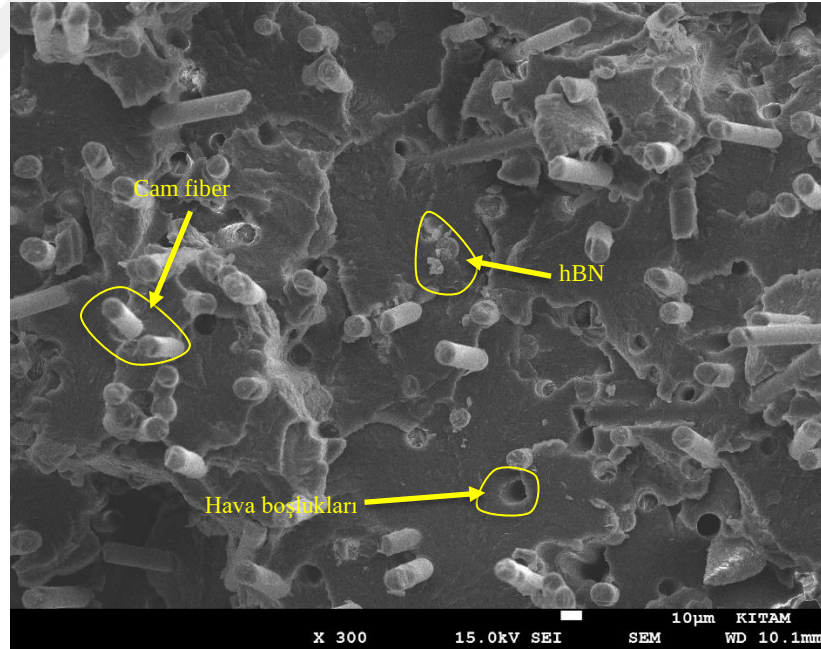
Şekil 8.16. PA 66 %30 cam elyaflı + Ağırılıkça %0,2 hBN + %0,2 MWCNT- COOH içeren 10µm görüntüsü (SEM X250 büyütme oranı)



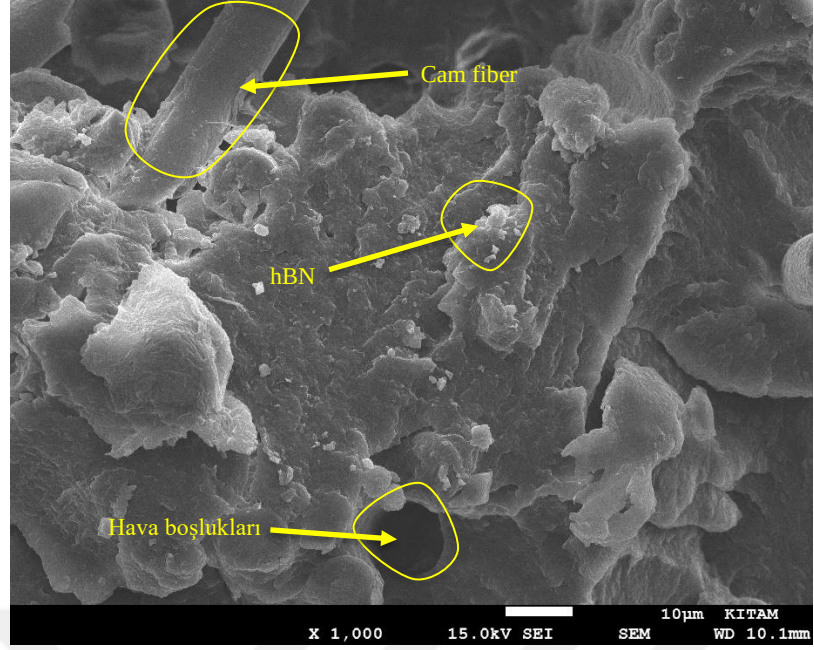
Şekil 8.17. PA 66 %30 cam elyaflı + Ağırılıkça %0,2 hBN + %0,2 MWCNT- COOH içeren 1µm görüntüsü (SEM X15.000 büyütme oranı)



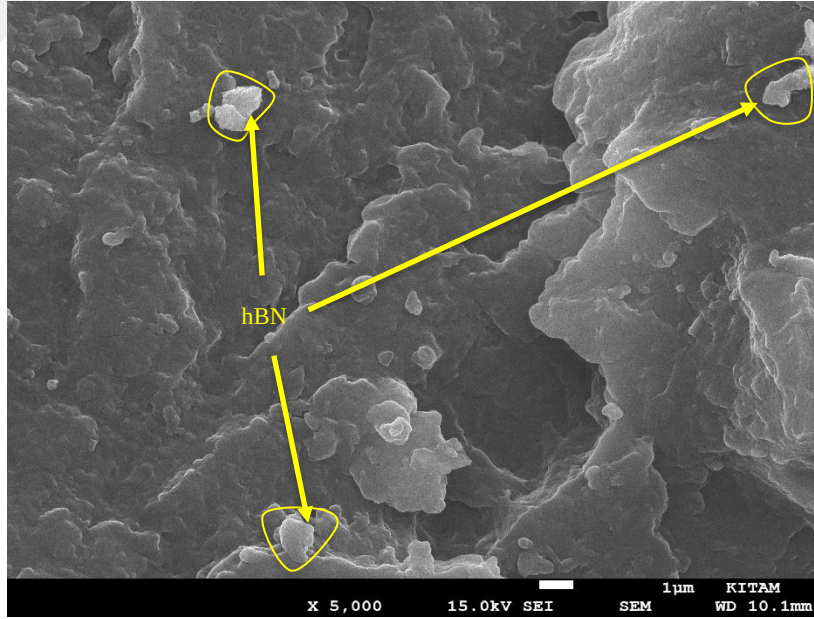
Şekil 8.18. PA 66 %30 cam elyafli + Ağırlıkça %0,2 hBN + %0,2 MWCNT- COOH içeren 100nm görüntüsü (SEM X30.000 büyütme oranı)



Şekil 8.19. PA 66 %30 cam elyafli + Ağırlıkça %0,4 hBN içeren 10µm görüntüsü (SEM X300 büyütme oranı)



Şekil 8.20. PA 66 %30 cam elyaflı + Ağırılıkça %0,4 hBN içeren 10µm görüntüsü (SEM X1.000 büyütme oranı)



Şekil 8.21. PA 66 %30 cam elyaflı + Ağırılıkça %0,4 hBN içeren 1µm görüntüsü (SEM X5.000 büyütme oranı)

9. SONUÇ

Yaptığımız bu çalışma ile %30 cam elyaf takviyeli PA 66'nın mekanik özellikleri iyileştirilmek istenmiş ve COOH-MWCNT, hBN ve MWCNT+hBN takviyesi ile bu hedefe büyük ölçüde ulaşılmıştır. Elde edilen bulgular, hazır olarak temin ettiğimiz cam elyafı takviyeli PA 66'nın katkısız PA 66'dan hem çekme hem de eğme performansı bakımından üstün olduğunu göstermiştir. Bu durum, daha önce yapılmış çalışmaları destekler nitelikte olup, cam elyafı katkısının PA 66'nın mekanik özelliklerini iyileştirdiğini ortaya koymaktadır. Diğer yandan, PA 66/30SGF kompozitine tarafımızca yapılan COOH-MWCNT ve hBN entegrasyonunun, çekme mukavemetini %28 ve %20,6 oranlarında düşürdüğü gözlenmiştir. Bu istenmeyen duruma karbon nanotüplerin matris içinde topaklanmış olmasının sebep olduğu düşünülmektedir. Karbon nanotüp/polimer matris kompozitleri üzerine yapılan çalışmaların pek çoğu karbon nanotüplerin, yüzeylerinde oluşan Van der Waals kuvvetlerinin oluşturduğu çekim sebebiyle birbirlerine yaklaşma ve topaklanma eğiliminde olduğunu ve bu durumun kompozit malzemenin mekanik performansını kötü yönde etkilediğini belirtmiştir. Bilindiği üzere, kompozitlerde iyi ve etkili bir mekanik güçlendirme, kompozite uygulanan dış kuvvetin matris tarafından katkı malzemelerine eşit bir şekilde dağıtılmasıyla ilişkilidir. Diğer bir deyişle, etkili bir güçlendirme için katkı malzemelerinin matris içinde homojen bir dağılım sergilemesi ve malzemeye uygulanan yükü matrisle paylaşması gerekmektedir. Bu da ancak matris ile katkı malzemesi arasında düzgün bir yapışma oluşmasıyla sağlanabilir. Fakat yapılan çalışmalarda karbon nanotüplerin topaklanma eğiliminin, düzgün bir güçlendirme yapılması konusunda ciddi bir sorun teşkil ettiği görülmüştür. Bu sorunu çözmek adına karbon nanotüplerin polimer matrisin yüzeyine daha iyi tutunmasını sağlayacak yöntemler geliştirilmiş ve modifiye karbon nanotüpler kullanılmaya başlanmıştır. Yapılan çalışmalar modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüplerin (COOH-MWCNT), modifiye edilmemiş çok duvarlı karbon nanotüplerden (MWCNT) daha az topaklandığını ve polimer matrise daha iyi yapıştığını ortaya koymuştur. Ancak karbon nanotüplerin topaklanma sorunu günümüzde hala tam anlamıyla çözülebilmemiş değildir.

Çalışmamızda topaklanma sorununu minimum düzeye indirmek adına COOH-MWCNT kullanılmıştır. Buna rağmen, başka çalışmalarda da görüldüğü üzere, çekme mukavemetinde düşüş gözlenmiştir.

Bu düşüşün sebebi karbon nanotüplerin belli bölgelerde topaklanmış olmaları ve kompozit sistem içerisinde bir kusur gibi davranarak uygulanan yükün matris içinde eşit dağılımını kısıtlamalarıdır. Diğer yandan elastisite modülünde, eğme mukavemetinde ve eğme modülünde sırasıyla %14,7, %6,5 ve %13 oranlarında artış olmuştur. Bu artışlar karbon nanotüplerin, topaklanma sorununa rağmen, matrisle istenen düzeyde karışarak iyi bir ara yüzey ilişkisi kurduğunu göstermektedir. Yapılan çalışmalar, karbon nanotüplerin kırılma esnasında polimer matrisler içerisinde oluşan çatlakların ilerlemesini ve yayılmasını engellediğini göstermiştir. Bir çatlak açılırken, karbon nanotüpler esneyerek çatlağın iki kıyısında köprü kurmakta ve polimerden gelen gerilimi absorbe etmektedir. Bu da malzemenin performansının artmasına büyük katkı sağlamaktadır.

Yapılan hBN entegrasyonu da COOH-MWCNT entegrasyonu ile benzer sonuçlar ortaya koymuştur. hBN ilavesiyle malzemenin çekme mukavemeti %20,6 oranında düşerken, elastisite modülü %11,2 eğme mukavemeti yaklaşık %15,2 eğme modülü ise yaklaşık %18 oranlarında artmıştır. Yapılan SEM analizleri hBN'nin COOH-MWCNT gibi topaklandığını göstermiştir. Çekme mukavemetindeki azalmanın bu nedenle gerçekleştiği düşünülmektedir. Diğer mekanik değer artışları ise hBN'nin matris içinde iyi sayılabilecek ölçüde karıştığını ve ideal bir arayüzey etkileşimi içerisinde olduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca, hBN takviyesinin, PA 66'nın mekanik değerlerini COOH-MWCNT takviyesinden daha çok artırdığı gözlenmiştir. En yüksek mekanik değerlere ise COOH-MWCNT ve hBN'nin beraber kullanıldığı numunelerde rastlanmıştır. Bu sonuç, hBN'nin COOH-MWCNT'den daha az topaklanıyor oluşuyla ve izolasyon özelliğinin bir getirisi olarak karbon nanotüplerin topaklanmasını engellemesiyle açıklanabilmektedir.

Sonuç olarak, hBN'nin polimer matrisli malzemelere takviye malzemesi olarak karbon nanotüplerle beraber kullanımının olumlu sonuçlar verdiği görülmüştür. Ayrıca, %30 cam elyafı takviyeli PA 66'nın mekanik özelliklerini geliştirmek bakımından hBN'nin gelecek vaat eden bir malzeme olduğu saptanmıştır.

KAYNAKLAR

Baydarı, G. (2012). PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF CONTINUOUS E-GLASS FIBER REINFORCED POLYPROPYLENE COMPOSITES.

Beşergil, B. (2016). Doğadan Teknolojiye Temel İlkeler test metodları .GAZİ Kitabevi.Ankara

Boehm, H. P. (2002). Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. Carbon, 2002. 40(2): p. 145-149.

Ertuğ Burcu, O. A. (1992). Hegzagonal Bor Nitrür Seramik Tozlarının Temel Endüstriyel Üretim Yöntemleri.

Çapık, Y. D. D. M. (2015). Eğilme (bükülme) dayanımı_263ff.

Chen, J., Q. Chen and Q. Ma (2012). Influence of surface functionalization via chemical oxidation on the properties of carbon nanotubes. *J Colloid Interface Sci* 370(1): 32-38.

Chiang, Y.-C., W.-H. Lin and Y.-C. Chang (2011). The influence of treatment duration on multi-walled carbon nanotubes functionalized by H₂SO₄/HNO₃ oxidation. *Applied Surface Science* 257(6): 2401-2410.

Demircan, O., S. Ashibe, T. Kosui and A. Nakai (2014). Tensile and bending properties of biaxial weft-knitted and cross-ply thermoplastic composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 28(8): 1233-1249.

Demircan, O., C. Yilmaz, E. S. Kocaman, S. Tang, H. Hamada and M. Yildiz (2015). Effect of fiber densities on impact properties of biaxial warp-knitted textile composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 34(16): 1287-1297.

E, B. R. a. B. (2005). nanotechnology for dummies.

Gürsoy, B. D. G. (2016). Polyamid ve Nylon 6,6 Sentezi.

Hou, P.-X., C. Liu and H.-M. Cheng (2008). "Purification of carbon nanotubes." *Carbon* 46(15): 2003-2025.

- Info@ncbplastik.com. (2015). "Plastik sektöründe dünya markalarının ürünlerini NCB Plastik.
- J, R. (2009). Essentials of nanotechnology. Jeremy Ramsden & Ventus publishing ApS, 1: 10-19.
- Jian Chen, M. J. D., and Min-Feng Yu (2001). Cyclodextrin-Mediated Soft Cutting of Single-Walled.
- Jr W.D., R. D. G. (2015). Callister Jr W.D., Rethwisch D.G. Materials science and engineering (8ed., Wiley, 2010)(ISBN 0470419970)(O)(1000s)_Ch_.
- Kaya Alihsan (2016). Kompozit Malzemeler ve Özellikleri.
- K, M. P. (2007). Mallick P K 2007. Fiber reinforced composites (third edition). CRC Press, 2: 49-135, USA.
- Kadioğlu (2017). Termoplastik tabanlı kompozit malzemelerin mekanik özelliklerinin havacılık uygulamaları için araştırması.
- Lipp, A., Schwetz, K.A (1989). Hexagonal Boron Nitride Fabrication, Properties and Application.
- Min-Feng Yu, B. S. F., 2 (2000). Tensile Loading of Ropes of Single Wall Carbon Nanotubes and their Mechanical Properties.
- Niedenzu, K. a. D., J.W (1965). Boron-Nitrogen Compounds-Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1965).
- Yumak Nihal, K. A. (2014). Zırh Tasarımında Kullanılan Kompozit Malzemelerin Deformasyon Karakteristiğinin Araştırılması.
- Nijssen.R.P.L. (2015). branded-book-toray-advanced-composites.
- Şahin, Y. (2000). Composite Malzemelere Giriş, Gazı Kitabevi, 44-48, Ankara.
- Saleh, T. A. (2011). The influence of treatment temperature on the acidity of MWCNT oxidized by HNO₃ or a mixture of HNO₃/H₂SO₄. *Applied Surface Science* 257(17): 7746-7751.
- Shishoo, Y. M. R. (1999). The Influences of Processing Parameters on the Fiber Distribution and Matrix Flow of Unidirectional Glass Fiber/Polyethylene.

- Şirketi, T. (1966). TECOMİD Şirketinin PA 66 Mekaniksel, Termal ve Elektriksel özellikleri tanımı.
- T, W. F. (2009). Commercial and experimental glass fibers. Fiberglass and glass technology.
- Varatharajan, R., S. K. Malhotra, L. Vijayaraghavan and R. Krishnamurthy (2006). Mechanical and machining characteristics of GF/PP and GF/Polyester composites. Materials Science and Engineering: B 132(1): 134-137.
- Vidu, R., M. Rahman, M. Mahmoudi, M. Enachescu, T. D. Poteca and I. Opris (2014). Nanostructures: a platform for brain repair and augmentation. Front Syst Neurosci 8: 91.
- Weimer, A. W. (1997). Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing, Chapman and Hall, London,.
- Wiegand, N. (2017). Commingled Yarn Spinning for Thermoplastic/Glass Fiber Composites. Fibers 5(3).
- Ye, L., Friedrich, K., Kästel, J., & Mai, Y. W. (1995). Consolidation of unidirectional cfpeek composites from commingled yarn prepreg. Composites Science and Technology.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı: Naser REZAEI ANSAROUDI

Doğum Yeri: Tebriz

Doğum Tarihi: 20.01.1985

Yabancı Dili: Türkçe, İngilizce

Eğitim Durumu

Lise: Vahdah Fen Lisesi Metalurji Mühendisliği (2008-2010)

Ön Lisans: Mühendislik Fakültesi Metalurji Mühendisliği Sanayeh ve Maaden Üniversitesi (2011-2013)

Lisans: Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Sanayeh ve Maaden Üniversitesi (2011-2013)

Yüksek Lisans: Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı (2017-2020)

Çalıştı Kurum ve Yıl

Boren Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü Tarafından Desteklenen Proje Programı (2019-2020).

Proje Kodu: **2019-30-06-30-003**

YAYINLAR

N. R. Ansaroudi, İ. İNANÇ and Ö. Demircan (2019). INVESTIGATION OF FLEXURAL PROPERTIES OF PA66/GLASS FIBER/MODIFIED-MWCNTs COMPOSITES, 2.Uluslararası 19 Mayıs Yenilikçi Bilimsel Yaklaşımlar Kongresi. 27-29 Aralık 2019, Bildiri Tam Metin Kitabı Sayfa 571-576.Samsun. Türkiye.

N. R. Ansaroudi, İ. İNANÇ ve Ö. Demircan (2019). PA 66/CAM ELYAF/COOH-MWCNT'Lİ KOMPOZİTLERİN ÇEKME ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI, 2.Uluslararası 19 Mayıs Yenilikçi Bilimsel Yaklaşımlar Kongresi. 27-29 Aralık 2019, Bildiri Tam Metin Kitabı Sayfa 565-570.Samsun. Türkiye.