

**T. C.
CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KARBON TABANLI NANOPARÇACIKLAR İLE KATKILANAN
ORGANİK FAZ DEĞİŞKEN MALZEMELERİN TERMAL
ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL OLARAK BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Şengül KURTULUŞ
(201492181008)**

Enerji Bilimleri ve Teknoloji Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç.Dr. Kerim YAPICI

**SİVAS
MART 2016**

ŞENGÜL KURTULUŞ 'un hazırladığı ve “**Karbon Tabanlı Nanoparçacıklar İle Katkılanan Organik Faz Değişken Malzemelerin Termal Özelliklerinin Deneysel Olarak Belirlenmesi**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **ENERJİ BİLİMLERİ VE TEKNOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI** 'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Kerim YAPICI**
Cumhuriyet Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Yeşim Sağ AÇIKEL**
Cumhuriyet Üniversitesi

Doç. Dr. Kerim YAPICI
Cumhuriyet Üniversitesi

Yrd. Doç.Dr.Ümit Nazlı TEMEL
Cumhuriyet Üniversitesi

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof.Dr.Mustafa DEĞİRMENCİ

FEN BİLİMLERİ ENTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 20.08.2014 tarihli ve 7 sayılı kararı ile kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırlanmıştır.





Bütün hakları saklıdır.

Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

© Şengül KURTULUŞ, 2016



Çalışma sırasında bana destek olan aileme ve tüm arkadaşlarıma...

ETİK

Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- ✓ Bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- ✓ Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- ✓ Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere, bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu ve atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- ✓ Bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ✓ Tezin herhangi bir bölümünü Cumhuriyet Üniversitesi veya bir başka üniversitede, bir başka tez çalışması olarak sunmadığımı beyan ederim.

15/04/2016

Şengül kurtuluş

ÖZET

KARBON TABANLI NANOPARÇACIKLAR İLE KATKILANAN ORGANİK FAZ DEĞİŞKEN MALZEMELERİN TERMAL ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL OLARAK BELİRLENMESİ

Şengül KURTULUŞ

Yüksek Lisans Tezi

Enerji Bilimleri ve Teknoloji Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Kerim YAPICI

2016, 71+xviii sayfa

Isıl enerji depolama malzemeleri olarak bilinen faz değişken malzemeler (FDM), sabit sıcaklıkta katı fazdan sıvı faza veya sıvı fazdan katı faza geçiş yapabilen, yüksek füzyon ısısına sahip olan malzemelerdir. FDM’ler yüksek ısı depolama özelliklerinden dolayı ileri teknoloji kullanan uzay, havacılık, askeri, otomotiv, tekstil, inşaat gibi birçok mühendislik alanında aktif olarak kullanılmaktadır. FDM’ler kullanım amaçlarına göre; enerji depolama, aktif ve pasif soğutma, zamana bağlı çalışan ve yüksek ısı akısı yayan elektronik birimlerin ısı olarak korunması şeklinde sınıflandırılabilir. Katı-sıvı FDM’ler organik, inorganik ve ötektik FDM olmak üzere 3 grup altında sınıflandırılmaktadırlar. Birçok malzemeye karşı korozyon olmaması ve “subcooling” özellik göstermemesinden dolayı katı/sıvı FDM’ler arasından en çok organik FDM’ler tercih edilmektedir. Organik FDM’lerin belirtilen avantajlarına karşın bilinen en büyük dezavantajları ısı iletkenlik katsayılarının çok düşük olmasıdır. FDM’lerin belirtilen düşük ısı iletkenlik probleminin çözümlenmesine yönelik literatürde birçok yöntem önerilmiştir. Bu yöntemler; FDM’lerin içerisine yüksek iletkenliğe sahip farklı geometri ve konfigürasyonlarda fin içeren modül yapıları, alüminyum köpük veya metal bal peteği eklemek olarak sıralanmaktadır. Belirtilen yöntemler, her ne kadar FDM’lerin düşük ısı iletkenlik probleminde çözüm getirir de kullanılan metal finlerden ve/veya köpük yapılardan dolayı sistemin ağırlığı artmakta ve ayrıca sistemin boş hacmi azaldığından kullanılan FDM miktarı azalmaktadır. Son yıllarda özellikle nanoteknoloji alanındaki gelişmelere paralel olarak 100 nm ve daha küçük boyutlarda, farklı tip, boyut ve şekillerde nanoparçacıkların sentezlenebilmesi ile organik FDM’lerin düşük ısı

iletkenlik değerlerinin arttırılmasına yönelik çalışmalar hız kazanmıştır. Bu çalışmada, çok duvarlı karbon nanotüp (KNT) nanoparçacık boyutunun ve katkılanma oranının üretilen FDM/KNT komozit malzemelerin ısııl performans özelliklerine olan etkisi sistematik olarak incelenmiştir.

KNT/FDM kompozit üretiminde üç farklı boyuta sahip KNT ve kütlece 1-7 % bölüntü oranı kullanılmıştır. Üretilen KNT/FDM kompozitlerin ısııl iletkenlik, erime/katılaşma sıcaklıkları ve gizli ısıları, parçacık boyutu ve kütle oranı göz önüne alınarak değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar sadece katkılanan kütlece bölüntü oranının değil aynı zamanda parçacık boyutunda kompozitlerin termal özellikleri üzerinde etkili olduğunu göstermiştir. Kısa KNT için ısııl iletkenlik artış oranı uzun KNT ile üretilen KNT/FDM kompozite kıyas ile daha düşük bulunmuştur. Buna karşın kısa KNT için ölçülen gizli ısı değeri uzun KNT'ye göre daha yüksek çıkmıştır.

Anahtar kelimeler: Faz değişken malzeme, çok duvarlı karbon nanotüp, Grafen, Isıl iletkenlik, Gizli ısı

ABSTRACT

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF THERMAL PROPERTIES OF CARBON BASED NANOPARTICLE EMBEDDED PHASE CHANGE MATERIALS (PCMS)

Şengül KURTULUŞ

Master of Science Thesis, Department of Energy Science and Technology

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Kerim YAPICI

2016, 71+xviii pages

The phase change materials (PCMs) are known to be energy storage material that capable of phase change transition from solid to liquid or liquid to solid at constant temperature and possess high fusion energy. Due to their high energy storage properties, they applied and used in variety of engineering fields actively including space, aviation, military, automotive, textile and building etc. Phase change materials can be classified according to their intended purposes as energy storage, active and passive cooling, and thermal protection of electronic equipment that releases high heat flux in transient operation. The solid-liquid PCMs comprise organic PCMs, inorganic PCMs and eutectic PCMs. Among the solid/liquid PCMs, organic PCMs are the most preferable due to their unique properties like non-corrosive and no supercooling effect in cooling cycles. In spite of their desirable properties of organic PCMs, low thermal conductivities are their major drawbacks. To overcome this peroblem various techniques have been proposed and used in the literature to enhance the thermal response of organic PCMs. These are included the use of high conductive fins, aluminum foam and honeycomb metal matrix. Although such types of methods may work well but they considerable increase the weight and decrease clearance volume of the systems that leads to decrease amount of used PCMs. In recent years, the advances in nanotechnology enable to synthesis of nanoparticles smaller than 100 nm at various shapes and types lead to overcome low thermal conductive of organic PCMs. In the present study the effect of loading MWCNTs

and their sizes, on the thermal properties such as thermal conductivity, melting/solidification temperatures and latent heats were investigated systematically. Three sizes of multi walled carbon nanotubes (MWCNTs) that have various diameter and two different lengths as long MWCNTs and short MWCNTs were used at various mass fractions including 1%, 3%, 5% and 7% to fabricate MWCNTs/PCM composites. The thermal conductivity, melting/solidification temperatures and latent heats of MWCNTs based composites were evaluated incorporating both particle size and mass concentrations. The experimental results demonstrated that both size and the loading content of the MWCNTs have effect on the thermal properties of the samples. The thermal conductivity enhancement of the short MWCNTs was found to lower than that of the long MWCNTs. On the other hand, latent heat was measured slightly higher for short MWCNTs than the long MWCNTs.

Key words: Phase change material, Multiwalled carbon nanotubes, Graphene, Thermal conductivity, Latent heat

TEŞEKKÜR

Bilgi ve deneyimlerinden sürekli yararlandığım, tezin her aşamasında yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Doç. Dr.Kerim YAPICI'ya çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışması süresince bilgi ve deneyimleri ile yol gösteren Cumhuriyet Üniversitesi Enerji Bilimleri ve Teknolojileri Mühendisliği Bölümü'nden Yrd.Doç. Dr. Ümit Nazlı TEMEL'e teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalışmam başlangıcında yardımını esirgemeyen Fatih ERAVCU'ya teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim için benden maddi ve manevi desteklerini hiç esirgemeyen çok sevdiğim değerli babam Garip KURTULUŞ'a , kıymetli annem Kazime KURTULUŞ,sevgili ablalarım Pınar ÇAKMAK, Aslı KIRMIZIOĞLU, Sedef BAYKAN 'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	vi
ABSTRACT.....	viii
TEŞEKKÜR	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
SİMGELER DİZİNİ	xvii
KISALTMALAR DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	18
2.1 Faz değişken malzemelerin karbon nanotüp nanomalzemeler ile katlanması	18
2.2 Katkılanmış faz değişken malzemelerin diferansiyel taramalı kalorimetre ile karakterizasyonu.....	21
2.3 Katkılanmış faz değişken malzemelerin ısı iletkenliklerinin belirlenmesi.....	25
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	28
3.1 Karbon tabanlı nanomalzemeler ile katkılanmış faz değişken malzemelerin diferansiyel taramalı kalorimetre ile karakterizasyonu	28
3.1 Karbon tabanlı nanomalzemeler ile katkılanmış faz değişken malzemelerin malzemelerin ısı iletkenlik değeri	59
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	67
KAYNAKLAR	69
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1	Faz değişken malzemenin karbon nanotüp ile katılma aşamalarının şematik gösterimi. Not: Şekil 1 (c) üzerinde belirtilen rakamlar sırası ile: 1: Isı plakası; 2: Cam beher; 3: KFDM; 4: Prob tipi ultrasonik karıştırıcı.....	19
Şekil 2	A95 FDM içerisine kütlece %1-%7 bölüntü oranlarında katılan 10-20 nm KNT ve Grafen kompozitlerin katıldıktan sonraki durumları.....	21
Şekil 3	Katılanmış ve katılanmamış FDM'lerin erime, katılma ve gizli ısılarının belirlenmesinde kullanılacak Shimadzu marka DSC-60 diferansiyel taramalı kalorimetre	22
Şekil 4	DTK'da ısı analiz testi yapılacak malzeme numunesinin hazırlanmasında gerçekleştirilen ön hazırlık basamakları.....	24
Şekil 5	Test numunesinin DTK'ya yerleştirilmesi.....	24
Şekil 6	Katılanmış ve katılanmamış FDM'lerin ısı iletkenliklerinin belirlenmesinde kullanılacak KD 2 Pro ısı iletkenlik ölçüm cihazı.....	27
Şekil 7	Saf Indium metali için DTK'dan elde edilen termogram.....	30
Şekil 8	Saf A95 FDM için uygulanan 6 °C/dk ısıtma/soğutma hızlarında DTK'dan elde edilen termogram.....	32
Şekil 9	Kütlece %1-%7 bölüntülerde Grafen ile katılan A95/Grafen kompozit FDM'lere uygulanan 6 °C/dk ısıtma/soğutma hızlarında DTK'dan elde edilen termogram	33
Şekil 10	Grafen ile katılan A95/Grafen kompozit FDM'lerin 2 °C/dk ısıtma hızı uygulanarak DTK'dan elde edilen erime başlangıç, erime sonlanma sıcaklıkları ve erime gizli ısı değerlerinin katılan kütlece % Grafen bölüntüsü ile değişimi.....	41
Şekil 11	Grafen ile katılan A95/Grafen kompozit FDM'lerin 2 °C/dk soğutma hızı uygulanarak DTK'dan elde edilen katılma başlangıç, sonlanma ve katılma gizli ısı değerlerinin katılan kütlece % Grafen bölüntüsüyle değişimi.....	41
Şekil 12	Kütlece %1-%7 bölüntülerde 10-20nm KNT ile katılan A95/KNT kompozit FDM'lere uygulanan 6 °C/dk ısıtma/soğutma hızlarında DTK'dan elde edilen termogram	42

Şekil 13	10-20nm KNT ile katkılanan A95/KNT kompozit FDM'lerin 2 0C/dk ısıtma hızı uygulanarak geçişinde DTK'dan elde edilen erime başlangıç, erime sonlanma ve erime gizli ısı değerlerinin katkılanan kütlece % KNT bölüntüsü ile değişimi	46
Şekil 14	10-20nm KNT ile katkılanan A95/KNT kompozit FDM'lerin 2 0C/dk soğutma hızı uygulanarak geçişinde DTK'dan elde edilen katılma başlangıç, katılma sonlanma ve katılma gizli ısı değerlerinin katkılanan kütlece % KNT bölüntüsü ile değişimi ..	46
Şekil 15	5-15nm KNT ile katkılanan A95/KNT kompozit FDM'lerin 2 0C/dk ısıtma hızı uygulanarak geçişinde DTK'dan elde edilen erime başlangıç, erime sonlanma ve erime gizli ısı değerlerinin katkılanan kütlece % KNT bölüntüsü ile değişimi.....	49
Şekil 16	5-15nm KNT ile katkılanan A95/KNT kompozit FDM'lerin 2 0C/dk soğutma hızı uygulanarak geçişinde DTK'dan elde edilen katılma başlangıç, katılma sonlanma ve katılma gizli ısı değerlerinin katkılanan kütlece % KNT bölüntüsü ile değişimi.....	50
Şekil 17	30-50nm kısa KNT ile katkılanan A95/KNT kompozit FDM'lerin 2 0C/dk ısıtma hızı uygulanarak DTK'dan elde edilen erime başlangıç, erime sonlanma ve erime gizli ısı değerlerinin katkılanan kütlece % KNT bölüntüsü ile değişimi.....	52
Şekil 18	30-50nm kısa KNT ile katkılanan A95/KNT kompozit FDM'lerin 2 0C/dk soğutma hızı uygulanarak DTK'dan elde edilen katılma başlangıç, katılma sonlanma ve katılma gizli ısı değerlerinin katkılanan kütlece % KNT bölüntüsü ile değişimi.....	53
Şekil 19	Kütlece %1 bölüntüde A95 içerisine katkılanan karbon tabanlı nanomalzemeler ile üretilen kompozitlerin erime başlangıç, erime sonlanma sıcaklıkları ve erime gizli ısı değerlerinin karşılaştırılması.....	54
Şekil 20	Kütlece %5 bölüntüde A95 içerisine katkılanan karbon tabanlı nanomalzemeler ile üretilen kompozitlerin erime başlangıç, erime sonlanma sıcaklıkları ve erime gizli ısı değerlerinin karşılaştırılması.....	55
Şekil 21	Kütlece %1 ve %5 bölüntülerde A95 içerisine katkılanan karbon tabanlı nanomalzemeler ile üretilen kompozitlerin erime başlangıç ve erime gizli ısı değerlerinin A95 FDM'ye göre % değişimi.....	56
Şekil 22	Kütlece %1 bölüntüsünde A95 içerisine katkılanan karbon tabanlı nanomalzemeler ile üretilen kompozitlerin katılma başlangıç, katılma sonlanma ve katılma gizli ısı değerlerinin karşılaştırılması.....	57

Şekil 23	Kütlece %5 bölüntüsünde A95 içerisine katılanan karbon tabanlı nanomalzemeler ile üretilen kompozitlerin katılma başlangıç, katılma sonlanma ve katılma gizli ısı değerlerinin karşılaştırılması.....	57
Şekil 24	Kütlece farklı % bölüntülerde Grafen ile katılanan A 95 FDM/Grafen kompozit malzemelerin a) ısı iletkenlik değeri, b) A95 FDM/Grafen kompozit malzemelerin ısı iletkenlik değeri saf A95'e göre % artış miktarı.....	60
Şekil 25	Kütlece farklı % bölüntülerde 10-20nm KNT ile katılanan A95 FDM/KNT kompozit malzemelerin a) ısı iletkenlik değeri, b) A95 FDM/KNT kompozit malzemelerin ısı iletkenlik değeri saf A95'e göre % artış miktarı.....	62
Şekil 26	Kütlece %1-5 bölüntülerde 5-15nm KNT ile 30-50nm kısa KNT ile katılanan A95/KNT kompozit malzemelerin ısı iletkenlik değeri ve A95'e göre artış miktarı.....	64
Şekil 27	Kütlece a) %1 ve b) %5 bölüntülerde A95 içerisine katılanan karbon tabanlı nanomalzemeler ile üretilen kompozitlerin ısı iletkenlik değeri.....	65

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 1	Literatürde günümüze kadar FDM'ler içerisine farklı tip, boyut ve şekillerde nanomalzemeler katkılanarak üretilen FDM/nanomalzeme kompozitler üzerine gerçekleştirilen çalışmalar.....	4
Çizelge 2	Tek ve çoklu duvar karbon nanotüp (KNT) nanomalzemeler katkılanarak üretilen FDM/KNT kompozit çalışmalarının ısı performans testlerinden elde edilen sonuçlar.....	10
Çizelge 3	Grafit nanoyaprak ve nano-grafit nanomalzemeler katkılanarak üretilen FDM/GnP kompozit çalışmalarının ısı performans testlerinden elde edilen sonuçlar.....	12
Çizelge 4	Grafen ve Grafen nanoyaprak nanomalzemeler katkılanarak üretilen FDM/ GnP kompozit çalışmalarının ısı performans testlerinden elde edilen sonuçlar.....	14
Çizelge 5	Karbon ve grafit nanofiber nanomalzemeler katkılanarak üretilen FDM/CNF kompozit çalışmalarının ısı performans testlerinden elde edilen sonuçlar.....	15
Çizelge 6	Metal ve metal oksit nanomalzemeler katkılanarak üretilen FDM/MO kompozit çalışmalarının ısı performans testlerinden elde edilen sonuçlar.....	16
Çizelge 7	A95 Organik FDM'nin katkılanmasında kullanılan çok duvarlı karbon nanotüp nanoparçacıkların boyutları.....	17
Çizelge 8	Saf Indium metali için 2 0C/dk ve 06 C/dk ısıtma hızı uygulanarak DTK'dan elde edilen erime sıcaklığı ve gizli ısı değerleri.....	29
Çizelge 9	A95 FDM için 2 0C/dk ve 06 C/dk a) ısıtma b) soğutma hızları uygulanarak DTK'dan elde edilen erime, katılaşma sıcaklıkları ve gizli ısı değerleri.....	33
Çizelge 10	A95 FDM içerisine kütlece %1-%7 bölüntülerde katkılanan Grafen nanomalzeme ile üretilen FDM/Grafen kompozitlere 2 0C/dk ve 6 0C/dk a) ısıtma b) soğutma hızları uygulanarak DTK'dan elde edilen erime, katılaşma sıcaklıkları ve gizli ısı değerleri.....	39
Çizelge 11	FDM içerisine kütlece %1-%7 bölüntülerde katkılanan 10-20nm KNT nanomalzeme ile üretilen FDM/KNT kompozitlere 2 0C/dk ve 06 C/dk a) ısıtma b) soğutma hızları uygulanarak DTK'dan elde edilen erime, katılaşma sıcaklıkları ve gizli ısı değerleriDTK'dan elde edilen erime sıcaklığı ve gizli ısı değerleri.....	44

Çizelge 12	A95 FDM içerisinde kütlece %1-%5 bölüntülerde katılan 5-15nm KNT nanomalzeme ile üretilen FDM/KNT kompozitlere 2 °C/dk ve 6 °C/dk a) ısıtma b) soğutma hızları uygulanarak DTK'dan elde edilen erime, katılaşma sıcaklıkları ve gizli ısı değerleri.....	48
Çizelge 13	A95 FDM içerisinde kütlece %1-%5 bölüntülerde katılan 30-50nm kısa KNT nanomalzeme ile üretilen FDM/KNT kompozitlere 2 °C/dk ve 6 °C/dk a) ısıtma b) soğutma hızları uygulanarak DTK'dan elde edilen erime, katılaşma sıcaklıkları ve gizli ısı değerleri DTK'dan elde edilen erime, katılaşma sıcaklıkları ve gizli ısı değerleri.....	51



SİMGELER DİZİNİ

L	Uzunluk, μm
D	Çap, nm
K	Isıl iletkenlik, $\text{W/m}^2\text{K}$
T	Sıcaklık, $^{\circ}\text{C}$
H	Gizli ısı, J/g



KISALTMALAR DİZİNİ

FDM	: Faz değişken malzeme
CNF	: Carbon nanofiber (karbon nanofiber)
GNF	: Graphite nanofibers (grafit nanofiber)
NG	: Nano-graphite (nano-grafit)
MWCNT	: Multi-walled carbon nanotubes (çoklu duvar karbon nanotüp)
SWCNT	: Single-walled carbon naotubes (tekli duvar karbon nanotüp)
GNP	: Graphene nanoplatelet (Grafen nanoyaprak)
GnP	: Graphite nanoplatelet (Grafit nanoyaprak)
Al₂O₃	: Alümina oksit
TiO₂	: Titanyum oksit
CuO	: Bakır oksit
Ag	: Gümüş
Cu	: Bakır
ENA	: FDM erime sıcaklık aralığı
KNA	: FDM katılma sıcaklık aralığı
ENS	: Erime noktası sıcaklığı
KNS	: Katılma noktası sıcaklığı
EGI	: Erime gizli ısı
KGI	: Katılma gizli ısı
Teb	: Erime başlangıç sıcaklığı
Tep	: Erime pik sıcaklığı
KNT	: Çok duvarlı karbon nanotüp
DTK	: Diferansiyel taramalı kalorimetre

1. GİRİŞ

Isıl enerji depolama malzemeleri olarak bilinen faz değişken malzemeler (FDM), yüksek füzyon ısısına sahip olan ve sabit sıcaklıkta katı fazdan sıvı faza veya sıvı fazdan katı faza geçiş yapabilen malzemelerdir. FDM'ler, sahip oldukları yüksek gizli (latent) ısılarından dolayı katı fazdan sıvı faza geçiş süresince kendi sıcaklıklarını değiştirmeksizin kütle miktarına bağlı olarak ortamdan ısı soğurabilmektedirler. FDM'ler, yukarıda belirtilen özelliklerinden dolayı ileri teknoloji kullanmayı gerektiren uzay, havacılık, askeri, otomotiv ve mühendislik alanlarının birçok uygulamalarında aktif olarak kullanılmaktadır. FDM'lerin kullanım amaçlarına göre; enerji depolama, aktif ve pasif soğutma, yüksek ısı akısı yayan ve zamana bağlı çalışan elektronik birimlerin termal olarak korunması amacıyla kullanıldığı bilinmektedir. Birçok malzemeye karşı korozif olmamaları ve donma noktasının altındaki bir sıcaklığa ani düşüş olarak bilinen “subcooling” özellik göstermemelerinden dolayı organik FDM'ler, diğer inorganik ve ötektik FDM'lere göre daha çok tercih edilmekte ve uygulanmaktadır. Organik FDM'ler, belirtilen üstün özelliklere ve birçok uygulama alanına sahip olmalarına karşın, ısıl iletkenlik katsayıları çok düşüktür. Bu durum, özellikle “Aç/Kapa” çalışan elektronik ekipmanların soğutulmasında büyük bir problem olarak ortaya çıkmaktadır. Örneğin “Aç” durumunda elektronik birim tarafından yayılan yüksek ısı akısı FDM tarafından soğurulurken, “Kapa” durumunda ise ısı FDM'den ortama geri verilmektedir. Bununla birlikte FDM'lerin düşük iletkenlikleri yüzünden ısının yayıldığı bölgede faz değişimi gerçekleşirken, ısı kaynağından uzak bölgelerde bu değişim çok daha geç gerçekleşmektedir. Diğer bir ifadeyle, FDM'lerin düşük iletkenliklerinden dolayı faz değişiminin FDM'nin tamamında kısa bir süre içerisinde gerçekleşememesi yüzünden elektronik birim üzerinde zamanla sıcaklık artışı meydana gelmektedir. Literatürde FDM'lerin belirtilen düşük ısıl iletkenlik probleminin çözümlenmesine yönelik birçok yöntem önerilmiştir. Bu yöntemler; FDM'lerin içerisine yüksek iletkenliğe sahip farklı geometri ve konfigürasyonlarda metal finler, alüminyum köpük veya metal bal peteği eklemek olarak sıralanmaktadır. Belirtilen yöntemler, her ne kadar FDM'lerin düşük ısıl iletkenlik problemine çözüm getirse de kullanılan

metal finlerden dolayı sistemin ağırlığı artmakta ve aynı zamanda kullanılan FDM hacmi azalmaktadır. Bunlara ek olarak, metal finlerin olduğu bölgelerde FDM'nin kristal yapısı bozulduğundan faz değişim tekrarlılığı azalmaktadır. Sonuç olarak; FDM'lerin düşük iletkenlik probleminin çözümlenmesine yönelik olarak kullanılacak en etkin yöntemin, yüksek ısı iletkenliğe sahip nanoparçacıkların kütlece belli bölüntülerde, FDM içerisine katkılanması olduğu düşünülmektedir. Aşağıda, literatürde FDM'lerin ısı performanslarının nanomalzemeler katkılanarak iyileştirilmesine yönelik günümüze kadar yapılan çalışmalar derlenerek elde edilen sonuçlar ayrıntılı olarak tartışılmıştır.

Çizelge 1, günümüze kadar literatürde farklı tip, boyut ve şekillerde nanomalzeme katkılanarak üretilen FDM/nanomalzeme kompozitlerin ısı özelliklerini inceleyen çalışmaları özetlemektedir. Çizelge 1'deki ilk kolon FDM'ye nanomalzeme katkılanmasıyla ilgili yapılan çalışmaları ve yılı, ikinci kolon çalışmalarda kullanılan FDM'ler ile FDM'lerin erime katılma sıcaklık aralığını, üçüncü kolon FDM içerisine katkılanan nanomalzemeyi, dördüncü kolon kullanılan nanomalzemenin ortalama boyutunu, son kolon ise katkılanan nanomalzemenin kütlece bölüntüsünü göstermektedir. Çizelge 1'de verilen çalışmalar, kendi aralarında ayrıntılı olarak tartışılmadan önce yüzeysel olarak irdelendiğinde şu sonuçlara varılmıştır; i) Literatürde, FDM içerisine nanomalzeme katkılanarak ısı performans özelliklerinin iyileştirilmesine yönelik ilk çalışma 2005 yılında yapılmış olup, şüana kadar bu konu ile ilgili toplam 25 adet çalışma gerçekleştirilmiştir; ii) Gerçekleştirilen çalışmalardan 6'sı hariç diğer 19 çalışmada karbon tabanlı; karbon nanofiber, grafit, grafit nanofiber, grafit nanoyaprak, grafen, grafen nanoyaprak ve karbon nanotüp gibi nanomalzemeler kullanarak FDM'lerin ısı performans özellikleri incelenmiştir. Diğer 6 çalışmada, Çizelge 1'de görüleceği üzere metal ve/veya metal oksit nanoparçacıklar katkılanarak hazırlanan FDM/nanoparçacık kullanılmıştır; iii) Karbon tabanlı nanomalzeme kullanılan 19 çalışmanın 11'inde karbon nanotüp nanomalzeme kullanılmıştır; iv) Ayrıca bir çalışma hariç diğer tüm çalışmalarda organik FDM kullanılmıştır. Sonuç olarak, FDM'lerin ısı performanslarının nanomalzemeler katkılanarak iyileştirilmesine yönelik çalışmaların çoğunluğunda karbon tabanlı nanomalzemeler ve organik FDM'lerin kullanıldığı rahatlıkla söylenebilir. Literatürde FDM'ler içerisine nanomalzeme katkılanarak ısı

performans özelliklerinin iyileştirilmesine yönelik ilk kapsamlı çalışma 2005 yılında Elgafy ve Lafdi tarafından yapılmıştır. Elgafy ve Lafdi (2005), gerçekleştirdikleri deneysel ve sayısal çalışmada, erime sıcaklığı 67 °C ve ısı iletkenliği 0.24 W/mK olan parafin wax organik FDM içerisine kütlece %1-%4 bölüntü aralığında karbon nanofiber (KNF) katkıladıkları FDM/KNF kompozit malzemenin ısı özelliklerini incelemişlerdir. Elgafy ve Lafdi (2005), FDM malzeme içerisine kütlece eklenen karbon nanofiber oranının arttıkça, FDM/KNF kompozit malzemenin ısı özelliklerinin, katkılanmamış FDM'ye göre önemli derecede iyileşme gösterdiğini ve bunun sonucunda katılma sürecinde soğuma hızının arttığını vurgulamışlardır. Elgafy ve Lafdi (2005), kütlece %4 katkılanmış parafin wax FDM'nin ısı iletkenliğinin, katkılanmamış FDM'ye göre yaklaşık olarak %41 artış gösterdiğini belirlemişlerdir. Buna karşın Elgafy ve Lafdi (2005), FDM/KNF kompozit malzemenin erime ve katılma sıcaklıkları ile gizli (latent) ısılarının, katkılanan karbon nanofiber malzeme ile nasıl bir değişim gösterdiğini incelememişlerdir. Farklı tip, boyut ve şekillerde nanomalzemeler katkılanarak üretilen FDM/nanomalzeme kompozitlerin ısı performans deneylerinden elde edilen sonuçların kendi aralarında karşılaştırılması ve irdelenmesi amacıyla Çizelge 1'de verilen çalışmalar, katkılanan nanomalzemelere göre sınıflandırılmıştır. Bu amaç doğrultusunda, ilk olarak Çizelge 2'de gösterilen ve literatürde en çok kullanılan nanomalzeme olan karbon nanotüp ile gerçekleştirilen çalışmalardan elde edilen sonuçlar sınıflandırılmış ve kendi aralarında ayrıntılı olarak tartışılmıştır. Ardından Çizelgeler 3, 4, 5 ve 6'da sırasıyla grafit nanoyaprak, grafen nanoyaprak, karbon nanofiber ve metal oksit nanomalzemeler katkılanarak üretilen FDM kompozitlerin ısı performans testlerinden, katkılanmamış FDM'ye göre elde edilen ısı iletkenlik katsayılarındaki artış yüzdesi, erime ve katılma sıcaklıkları ile gizli ısı değişimleri özetlenmiştir.

Çizelge 1. Literatürde günümüze kadar FDM’ler içerisine farklı tip, boyut ve şekillerde nanomalzemeler katkılanarak üretilen FDM/nanomalzeme kompozitler üzerine gerçekleştirilen çalışmalar.

Referans	FDM	Nanomalzeme	Ortalama Boyut	Kütlece bölüntü	%
Elgafy ve Lafdi (2005)	Parafin wax ENA:67 °C KNA:-	CNF	D: 10 nm L: 20 µm	%1-%4	
Zeng vd., 2008	Tetradekanol ENA:33-34 °C KNA:-	MWCNT	D:10-30 nm L:5-15 µm	%1-%5	
Zeng vd., 2009	Palmitik asit ENA:59.4 °C KNA:58.7 °C	MWCNT	D:10-30 nm, L:5-15 µm	%1-%5	
Wang vd., 2010	Palmitik asit ENA:62.5 °C KNA:-	MWCNT	D:30 nm, L:50 µm	%1	
Wang vd., 2010b	Palmitik asit ENA:62.5-64 °C KNA:-	MWCNT	D:30 nm, L:50 µm	%0.2-%1	
Wang vd., 2009	Parafin wax ENA:52-54 °C KNA:-	MWCNT	D:30 nm, L:50 µm	%0.2-%2	
Teng ve Yu, 2012	Parafin ENA:54-60 °C KNA:60.7-60.3 °C	MWCNT	D:20-30 nm, L:-	%1-%3	
Kumaresan vd., 2012	Parafin ENA:18-23 °C KNA:22-19 °C	MWCNT	D:30-50 nm, L:10-20 µm	%0.35-%1.4	
Shaikh vd., 2008	Parafin wax ENA:- KNA:-	MWCNT SWCNT CNF	D:10 nm, L:- D:1 nm, L:- D: 100 nm, L:-	%0.1-%1	
Cui vd., 2011	Parafin ENA:52-54 °C KNA:-	MWCNT CNF	D:30 nm, L:50 µm D: 200 nm, L:-	%1-%10	

Fan vd., 2013	Parafin wax ENA:59 °C KNA:-	MWCNT CNF GNP	D:8-15 nm, %1-%5 L:0.5-2 µm D:150-200nm, L:1030 µm D: 5-10 µm, H:4-20 nm
Yu vd., 2013	Parafin ENA:58-60 °C KNA: -	MWCNT CNF GNP	D:8-15 nm, %1-%5 L:0.5-2 µm D:15-200nm, L:10-30 µm D: 5-10 µm, H:4-20 nm
Li, 2013	Parafin ENA:28.8-30.4 °C KNA:-	NG	D:35 nm, L:- %1-%10
Kim ve Drzal, 2009	Parafin ENA:51.1 °C KNA:55.2 °C	GnP	D:15 µm, H:10 nm %1-%7
Xiang ve Drzal, 2011	Parafin ENA:53-57 °C KNA:-	GnP	D:15 µm, H:10 nm %1-%10
Chen vd., 2013	Parafin ENA:53.5 °C KNA: 60.9 °C	GnP	D:-, H:10-30 nm %1-%5
Shi vd., 2013	Parafin ENA:61.6 °C KNA: -	GnP Grafen	D:-, H:- %1-%10
Pincelin, 2008	NaNO ₃ ENA:310 °C KNO ₃ ENA:330 °C Na/K/NO ₃ ENA:220 °C	Grafit	D:50 µm %20
Yavari vd., 2011	Octadecanol ENA:66 °C KNA:-	Grafen	D:-, H:- %1-%4
Ho ve GaO, 2009	Octadecane ENA:26.5 °C KNA: 25.1 °C	Al ₂ O ₃	D:159.6 nm %5, %10

Wang vd., 2010	Parafin wax ENA: 52-54 °C KNA:-	Al ₂ O ₃	D:-	%1-%5
Zeng vd., 2007	Tetradecanol ENA: 38 °C	Ag	D: 500 nm	%1.5-%94
Liu vd., 2009	BaCl ₂ ENA: -8 °C	TiO ₂	D: 20 nm	hacimce %0.167- %1.13
Wu vd., 2010	Parafin ENA: 58-60 °C	Cu Al	D:25 nm	%1-%4
Fan ve Khodadadi, 2012	Sikloheksan ENA: 6.5 °C	CuO	D:5-15 nm	%1-%4

FDM: Faz değişken malzeme

CNF: Carbon nanofiber (karbon nanofiber)

GNF: Graphite nanofibers (grafit nanofiber)

NG:Nano-graphite (nano-grafit)

MWCNT: Multi-walled carbon nanotubes (çoklu duvar karbon nanotüp)

SWCNT: Single-walled carbon naotubes (tekli duvar karbon nanotüp)

GNP: Graphene nanoplatelet (Grafen nanoyaprak)

GnP: Graphite nanoplatelet (Grafit nanoyaprak)

Al₂O₃: Alümina oksit

TiO₂: Titanyum oksit

CuO: Bakır oksit

Ag: Gümüş

Cu: Bakır

D: Ortalama çap, L: Uzunluk, H: Kalınlık

ENA: FDM erime sıcaklık aralığı

KNA: FDM katılma sıcaklık aralığı

-: Belirtilmemiş

Çizelge 1’de verilmiş olan çalışmaların tamamında, kütlece ve/veya hacimce farklı bölüntülerde nanomalzemeler ile katkılanan FDM kompozitlerin ısı iletkenliklerinin, erime ve katılma sıcaklıklarının ve gizli ısılarının, katılanmamış FDM’ye göre değişimi incelenmiştir. Buna karşın Çizelge 1’de verilmiş olan çalışmaların hiç birinde, nanomalzemeler ile katkılanan FDM kompozitlerinin ısı tutma

birimlerindeki soğuma performansları incelenmemiştir. Günümüze kadar organik FDM'ler içerisine kütlece farklı bölüntülerde ve boyutlarda katılanan çoklu ve tekli duvar karbon nanotüp (KNT) kompozitlerin ısı performans deneylerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 2'de verilmiştir. KNT'ler ile katılanmış FDM kompozitlerin, enerji depolama özellikleri (gizli ısı, erime ve katılaşma sıcaklıkları) diferansiyel taramalı kalorimetre (DTK) ile ısı iletkenlikleri ise kısa süreli sıcak tel yöntemine dayalı ısı iletkenlik ölçüm cihazı ile ölçülmüştür. Çizelge 2'de verilen sonuçlar irdelendiğinde i) Teng ve Yu, (2012) ve Shaikh vd., (2008) tarafından gerçekleştirilen çalışmalar, FDM/KNT kompozitlerin ısı iletkenliklerini ve benzer şekilde Wang vd., (2009) ve Yu vd. (2013) ise kompozitlerin enerji depolama özelliklerini incelememişlerdir; ii) FDM/KNT kompozitleri kullanılarak gerçekleştirilen 11 farklı çalışmada, katılanmamış FDM'ye göre ısı iletkenlik değerindeki artış oranının %24 ile %51.6 arasında olduğu belirlenmiştir. Isı iletkenlik artış oranlarında gözlemlenen bu farklılıkların, kullanılan karbon nanotüp oranından, farklı boyutlardaki karbon nanotüplerden, karbon nanotüp'lere uygulanan kimyasal ve fiziksel işlemlerden ve ayrıca ısı iletkenlik ölçüm sıcaklığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Wang vd., (2010b) yaptıkları çalışmada, erime sıcaklığı 62.5-64 °C aralığında değişen bir organik FDM olan palmitik asidin kütlece %0.2-1 bölüntü aralığında çoklu duvar karbon nanotüp ile katılanması sonucu üretilen kompozit FDM'nin ısı iletkenliği ile enerji depolama özelliklerini deneysel olarak incelemişlerdir. Wang vd., (2010b), FDM içerisine karbon nanotüpleri doğrudan katılamadan önce, FDM içerisindeki KNT parçacıkların kararlılığını ve yüzey alanını arttırmak için kimyasal (asit ve alkali ile muamele etmek) ve mekanik (bilyeli öğütme) olmak üzere iki farklı ön işleme tabi tutmuşlar ve elde edilen sonuçları kendi aralarında ve ayrıca hiç işleme tabi tutulmamış KNT ile hazırlanmış FDM/KNT kompozitiyle karşılaştırmışlardır. $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ için hiç işleme tabi tutulmamış FDM/KNT kompozitler ile asit, alkali ve bilyeli öğütme ile işleme tutulmuş FDM/KNT kompozitlerin kütlece %1'lik bölüntüleri için ısı iletkenlik artış oranlarının katılanmamış FDM'ye göre sırası ile %29.6, %37.1, %51.6 ve %31.1 olarak değiştiğini ölçmüşlerdir. Sonuç olarak, fiziksel ve kimyasal ön işleme tabi tutulmuş olan KNT nanomalzemeler ile üretilen FDM/KNT kompozitlerinden elde edilen ısı iletkenlik miktarındaki artış oranının hiç muamele edilmemiş kompozite

göre daha yüksek çıktığı ve ayrıca en yüksek artış oranının alkali (KHO) ile ön işleme tabi tutulmuş kompozit için elde edildiğini vurgulamışlardır. Wang vd., (2010b), asit ve alkali ile ön işleme tabi tutulmuş KNT nanomalzemeler ile üretilen FDM/KNT kompozitlerin, ön işleme tabi tutulmamış FDM/KNT kompozitlerine göre daha yüksek ısı iletkenlik değeri vermelerini şu şekilde açıklamışlardır; karbon nanotüp katkılanmış FDM kompozitin ısı iletkenliği, KNT yüzeyindeki ısı dirence bağlıdır. KNT yüzeyinde oluşan ısı direnç ise kimyasal bağ ile ilişkilidir. Asit ve alkali ile muamele edilmiş KNT yüzeyinde oluşan kimyasal bağlar, işlem görmemiş KNT'ye göre daha güçlü olduğundan ısı direnci azaltırlar. Bu sebep ile kimyasal işlem görmüş FDM/KNT kompozitinden elde edilen ısı iletkenlik değeri, işlem görmemiş FDM/KNT kompozitinden daha yüksektir. Buna karşın Wang vd., (2010b), işlem görmüş FDM/KNT kompozitlerin enerji depolama özelliklerini incelememiştir. Çizelge 2'nin beş ve altıncı kolonlarında FDM/KNT kompozitleri için verilmiş olan enerji depolama özellikleri incelendiğinde, KNT ile katkılanmış kompozitlerin gizli ısı değerlerinin, katkılanmamış FDM'ye göre azaldığı bir çalışma hariç (Shaikh vd., 2008) diğer tüm çalışmalar tarafından gözlemlenmiştir. Shaikh vd., (2008) yaptıkları deneysel çalışmada, Çizelge 1'de boyutları verilmiş olan tek ve çok duvarlı karbon nanotüp, karbon nanofiber nanomalzemelerin hacimce %0.1-1 bölüntü aralığında parafin wax FDM içerisindeki gizli ısılarını DTK cihazı ile belirlemişlerdir. Shaikh vd., (2008) hacimce %1 katkılanmış FDM/KNT kompozitin, katkılanmamış FDM'ye göre gizli ısısında %13'lük bir artış olduğunu ve bununda kompozit içerisindeki moleküller arası çekim kuvvetlerinden (parçacık-parçacık, parçacık-FDM) kaynaklanabileceğini belirtmişlerdir. Shaikh vd. (2008) kompozitin gizli ısısındaki artışı, kullandıkları üç farklı karbon tabanlı nanomalzeme içinde gözlemlemişlerdir. Buna karşın Çizelge 2'de verilmiş olan hiçbir çalışmada, FDM/KNT kompozitin gizli ısısında bir artış olduğu gözlemlenmemiş aksine eklenen karbon nanotüp miktarı arttıkça gizli ısı değerinde azalma olduğu gözlemlenmiştir. Gizli ısı FDM'nin miktarına bağlı olarakta değişmekte, FDM'nin kütlece miktarı arttıkça soğurduğu ısı miktarı da artmaktadır. Buna karşın faz değişme özelliği olmayan diğer bir ifade ile gizli ısı değeri, FDM'lere göre çok düşük olan nanomalzemeler katkılanarak üretilen kompozitlerin gizli ısı değeri katkılanan nanomalzeme miktarına bağlı olarak azalmaktadır. Teng ve Yu (2012) yaptıkları

deneysel çalışmada, gizli ısı da gözlemlenen azalma miktarının kütlece azalan FDM miktarından daha az olduğunu belirlemişlerdir. Teng ve Yu (2012), kütlece %3 KNT ekledikleri FDM'nin gizli ısısındaki azalma miktarını %1.59 olarak ölçmüşlerdir. Elde edilen bu sonuç, gizli ısıdaki azalma miktarının, FDM içerisine katkılanan nanomalzeme miktarından daha az olduğunu göstermiştir. Sonuç olarak, kullanılan nanomalzenin tipi, boyutu ve miktarı kompozitin gizli ısı değerini etkilemektedir. Shaikh vd. (2008)'nin nanomalzeme katkılanmış FDM'lerin gizli ısı değerlerinde gözlemlenen artış miktarına yönelik önermiş oldukları fiziksel mekanizmanın tüm FDM/nanomalzeme kompozitleri için geçerli olduğu düşünülmektedir. Nanomalzeme katkılanmış FDM'nin, enerji depolama özelliklerinde gözlenecek diğer önemli değişim parametreleri erime ve katılaşma sıcaklıklarıdır. Çizelge 2'den görüleceği üzere, FDM/KNT kompozitin DTK ile ölçülen erime sıcaklığı, katkılanmamış FDM'ye göre ya değişim göstermemiş ya da çok az azalma göstermiştir. Örneğin, Teng ve Yu (2012) kütlece %3 KNT ekledikleri FDM'nin erime sıcaklığının, katkılanmamış FDM'ye göre %0.46 daha az olduğunu belirlemişlerdir. Buna karşın Teng ve Yu (2012), FDM/KNT kompozitin katılaşma sıcaklığının, katkılanmamış FDM'ye göre kütlece KNT bölüntüsü %3 alındığında %1.50 artış gösterdiğini ölçmüşlerdir. FDM'lerin, özellikle inorganik olanların önemli bir dezavantajı bilindiği üzere subcooling (donma noktasının altında bir sıcaklığa ani düşüş) olarak adlandırılan katılaşma sıcaklık değerinin, erime sıcaklık değerinden çok düşük olduğu sıcaklık değerlerinde katılaşmalarını tamamlamalarıdır. Diğer bir ifade ile FDM'ler istenilen sabit sıcaklıkta faz değişimini gerçekleştiremezler. Buna karşın nanomalzemeler ile katkılanan FDM'ler çekirdeklenme (nucleation) etkisinden dolayı katılaşma sıcaklığını, katkılanmamış FDM'ye göre yükseltirler. Sonuç olarak, literatürde günümüze kadar gerçekleştirilen 11 farklı çalışma, KNT nanomalzemelerin FDM içerisine katkılanması ile FDM'lerin düşük ısı iletkenlik değerlerinin ve yüksek aşırı soğuma olarak bilinen en önemli iki olumsuz özelliğinin iyileştirildiğini göstermektedir.

Çizelge 2. Çok duvarlı karbon nanotüp katkılanarak üretilen FDM/ MWCNT kompozit çalışmalarının ısı performans testlerinden elde edilen sonuçlar

Referans	Nanomalzeme	Kütlece bölüntü	%	Isıl iletkenlik katsayısında ölçülen maksimum artış miktarı	Erime ve katılaşma sıcaklık değişimi	Erime ve katılaşma gizli ısı azalış/artış değişimi
Zeng 2008	vd., MWCNT	%1-%5		%30	ENS: Azalma KNS: -	EGI: Azalma KGI: -
Zeng 2009	vd., MWCNT	%1-%5		%26	ENS: Yok KNS: Yok	EGI: Azalma KGI: -
Wang 2010	vd., MWCNT	%1		%46	ENS: Azalma KNS: -	EGI: Azalma KGI: -
Wang 2010b	vd., MWCNT	%0.2-%1		%51.6	ENS: - KNS: -	EGI: - KGI: -
Wang 2009	vd., MWCNT	%0.2-%2		%40	ENS: Azalma KNS: -	EGI: Azalma KGI: -
Teng ve Yu, 2012	MWCNT	%1-%3		-	ENS: Azalma KNS: Artma	EGI: Azalma KGI: Azalma
Kumaresan vd., 2012	MWCNT	%0.35-%1.4		%45	ENS: Yok KNS: Yok	EGI: Azalma KGI: Artma
Shaikh 2008	vd., MWCNT SWCNT	%0.1-%1		-	ENS: - KNS: -	EGI: Artma KGI: -
Cui vd., 2011	MWCNT	%1-%10		%24	ENS: Yok KNS: Yok	EGI: Yok KGI: Yok
Fan vd., 2013	MWCNT	%1-%5		%30	ENS: Azalma KNS: Azalma	EGI: Azalma KGI: Azalma
Yu vd., 2013	MWCNT	%1-%5		%24	ENS: - KNS: -	EGI: - KGI: -

MWCNT: Multi-walled carbon nanotubes (çoklu duvar karbon nanotüp)

SWCNT: Single-walled carbon naotubes (tekli duvar karbon nanotüp)

ENS: Erime noktası sıcaklığı

KNS: Katılaşma noktası sıcaklığı

EGI: Erime gizli ısı

KGI: Katılaşma gizli ısı

-: Belirtilmemiş

Çizelge 3 ve 4 sırası ile günümüze kadar literatürde, Grafit ve Grafen nanoyaprak nanomalzemeler kullanılarak katkılanan FDM'lerin ısı performans özelliklerinin, katkılanmamış FDM'ye göre değişimini gösteren çalışmaları içermektedir. Gerçekleştirilen 8 farklı çalışma sonuçlarından görüleceği üzere, FDM içerisine katkılanan Grafit ve Grafen nanoyaprak kütle oranına bağlı olarak ölçülen ısı iletkenlik miktarındaki artış oranı, KNT nanomalzemesine göre yüzdelik birimde mertebeye daha yüksek çıkmıştır. Bununla birlikte Karbon nanotüp ve Grafit/Grafen nanoyaparak kompozitlerin ısı iletkenlikleri arasında gözlemlenen bu farkın altında yatan gerçek fiziksel mekanizma tam olarak açıklanamamıştır. Buna karşın bazı çalışmalar, bu farkın Grafit/Grafen nanoyaprak nanomalzemenin iki boyutlu düz yapıya ve daha yüksek yüzey alanına sahip olmasından dolayı nanomalzeme/FDM ara yüzeyindeki ısı direnci azaltmasından kaynaklanabileceğini belirtmişlerdir (Fan vd., 2013). Chen vd., (2013) yaptıkları çalışmada erime sıcaklığı 53.5 °C olan organik FDM parafin içerisine boyutları Çizelge 1'de verilmiş olan ve kütlece bölüntü aralığı %1-%5 aralığında değişen Grafit nanoyaprak (GnP) katkılararak ürettikleri kompozitlerin ısı performans özelliklerini deneysel olarak incelemişlerdir. Chen vd. (2013), kütlece %10 grafit nanoyaparak içeren FDM'nin 10 °C'de ölçülen ısı iletkenlik değerinin, katkılanmamış FDM'ye göre 4 kat artış gösterdiğini buna karşın aynı kütlece bölüntü için kompozitin gizli ısı değerinin %16 azaldığını belirlemişlerdir. Chen vd. (2013), FDM/GnP kompozitin ısı iletkenlik değerinde gözlemlenen bu olağan üstü artışı şu şekilde açıklamışlardır; iletim ile ısı geçişi fonon transferi ile gerçekleşmekte olup, nanomalzemenin kafes (lattice) büyüklüğü ve titreşimin frekansı ile ilişkilidir. Fonon, Grafitler arasında bir Grafitten diğerine yüzey yönünde transfer olur. FDM'lerin ısı iletkenliği çok düşük olduğundan hem titreşim frekansları düşüktür hem de fonon transferini engellerler. Bu sebep ile FDM içerisine katkılanan Grafit miktarı çok önemlidir. Örneğin düşük Grafit miktarlarında, FDM ile Grafit farklı titreşim frekanslarına sahip olduklarından Grafit/FDM yüzeyinde iletim ile aktarıma karşı direnç oluşmakta, bu da ölçülen ısı iletkenlik değerini düşürmektedir. Buna karşın Grafen miktarı artırıldığında kompozit malzeme içerisinde daha fazla yüksek titreşim frekansına sahip grafit olacağından fonon saçılımı artacak ve ısı iletkenlik değeri artacaktır. Yukarıda anlatılan fiziksel mekanizma genel olarak nanomalzemelerde iletim ile ısı

aktarımının nasıl gerçekleştiğini açıklamaktadır. Yaklaşık olarak yığın ısı iletkenlik değerleri aynı olan Karbon Nanotüp ile Grafit, FDM içerisine katkılındıklarında kompozitin ısı iletkenliğini yukarıda tartışıldığı üzere farklı oranlarda artırmaktadırlar. Bu farkın tam anlamıyla hangi fiziksel mekanizma sonucu kaynaklandığı tam olarak açık değildir. Tüm çalışmalarca kabul edilen mekanizma, Grafen ve Grafit nanoyaprak'ın iki boyutlu düz yapıya sahip olması sebebi ile ara yüzey ısı direnci düşürmeleridir. Çizelge 3'de nanomalzeme olarak Grafit nanoyaprak kullanılan tüm çalışmalarda GnP, doğal Grafitin 3:1 oranında H₂SO₄/HNO₃ ile belli bir süre muamele edilmesi ile sentezlenmiştir. Belirtilen asit karışımı ile muamele edilen Grafit'in tabakaları arasındaki bağlar zayıflamakta ve birbirinden ayrılmaktadır. Daha sonra, asit ile muamele edilmiş olan Grafit yüksek sıcaklık fırınında (>1000 °C) belli bir süre tutularak genişletilmekte ve pul pul ayrılması sağlanmaktadır.

Çizelge 3. Grafit nanoyaprak ve nano-grafit nanomalzemeler katkılanarak üretilen FDM/GnP kompozit çalışmalarının ısı performans testlerinden elde edilen sonuçlar.

Referans	Nanomalzeme	Kütlece bölüntü	%	Isıl iletkenlik katsayısında ölçülen maksimum artış miktarı	Erime ve katılma sıcaklık değişimi	ve Erime ve katılma gizli ısı azalış/artış değişimi
Kim ve Drzal, 2009	GnP	%1-%7		3 kat	ENS: Azalma KNS: Azalma	EGI: Yok KGI: Yok
Xiang ve Drzal, 2011	GnP	%1-%10		10 kat	ENS: Yok KNS: Yok	EGI: Artma KGI: Artma
Chen vd., 2013	GnP	%1-%10		4 kat	ENS: Yok KNS: Yok	EGI: Azalma KGI:-
Shi vd., 2013	GnP	%1-%10		10 kat	ENS: - KNS: -	EGI: - KGI: -
Li, 2013	NG	%1-%10		7 kat	ENS: Azalma KNS: -	EGI:Azalma KGI: -

GnP: Graphite nanoplatelet (Grafit nanoyaprak)
NG:Nano-graphite (nano-grafit)
ENS: Erime noktası sıcaklığı

KNS: Katılma noktası sıcaklığı

EGI: Erime gizli ısı

KGI: Katılma gizli ısı

-: Belirtilmemiş

Yu vd. (2013) yaptıkları deneysel çalışmada, erime sıcaklık aralığı 58-60 °C arasında değişen organik FDM içerisine kütlece %1-%4 bölüntü aralığında katkıladıkları farklı tip ve boyutlardaki nanomalzemelerin (kısa ve uzun karbon nanotüp, karbon nanofiber ve grafen nanoyaprak) ısı performans özelliklerini karşılaştırmışlardır. Yu vd. (2013), karbon nanotüp ve karbon nanofiber FDM kompozitin ısı iletkenliğinin aynı oranda arttığını bununla birlikte uzun karbon nanotüp'ten elde edilen artış oranının daha az olduğunu vurgulamışlardır. Buna karşın, Yu vd. (2013), aynı kütlece bölüntüde Grafen nanoyaprak kullanılmasıyla elde edilen ısı iletkenlik artış miktarının diğer karbon tabanlı nanomalzemeler ile kıyaslanamayacak kadar fazla olduğunu belirtmişlerdir. Çizelge 4 ve 5'den (Yu vd., 2013) görüleceği üzere kütlece %4 Grafen içeren FDM'nin ısı iletkenliği 2 kat artarken, aynı miktardaki karbon nanofiber içeren FDM'nin ısı iletkenliği %20 artmıştır. Yu vd., (2013) ısı iletkenlik artış oranlarında gözlemlenen bu farkı, yukarıda bahsedildiği üzere Grafen nanoyaprak nanomalzemesinin iki boyutlu düz yapıya sahip olması ile açıklamışlardır. Gerek Grafit gerekse Grafen nanoyaprak kullanarak üretilen FDM kompozitlerin gizli ısı değerleri Çizelge 3 ve 4'den görüleceği üzere katılan nanomalzeme miktarı ile ya azalmış ya da değişmemiştir. Buna karşın Xiang ve Drzal (2011) kütlece bölüntü aralığı %1-%10 aralığında değişen FDM/GnP kompozitin gizli ısı değerinin katılanmamış FDM'ye göre %3 oranında arttığını belirtmişlerdir. Benzer sonuç yukarıda tartışıldığı üzere Shaikh vd., (2008) tarafından da bulunmuştur. Nanomalzeme katılan FDM'lerin gizli ısı değerlerindeki değişim, önerilen bu çalışma ile ayrıntılı olarak incelenecektir. Özellikle literatürde FDM'lerin enerji depolama özelliklerini diferansiyel taramalı kolorimetrede (DTK) incelenen çalışmalarda, DTK ısıtma hızı'nın (°C/dk) gizli ısı ya da erime ve kristalleşme sıcaklıklarına olan etkisi incelenmemiştir. Teng ve Yu (2012) yaptıkları çalışmada, DTK'da FDM'ye uygulanan ısıtma hızının hem erime ve katılma sıcaklığını hem de gizli ısı değerlerini etkilediğini vurgulamışlardır. Sonuç olarak,

FDM/nanomalzeme kompozitlerin enerji depolama özellikleri bulunurken, sonuçların DTK’da uygulanan ısıtma hızı oranından etkilenmediği gösterilmelidir.

Çizelge 4. Grafen ve Grafen nanoyaprak nanomalzemeler katkılanarak üretilen FDM/ GnP kompozit çalışmalarının ısı performans testlerinden elde edilen sonuçlar.

Referans	Nanomalzeme	Kütlece bölüntü	%	Isıl iletkenlik katsayısında ölçülen maksimum artış miktarı	Erime katılma ve sıcaklık değişimi	Erime ve katılma gizli ısı azalış/ artış değişimi
Fang vd., 2013	GNP	%1-%10		4 kat	ENS: Yok KNS: -	EGI: Azalma KGI: -
Yu vd., 2013	GNP	%1-%4		2 kat	ENS: - KNS: -	EGI: - KGI: -
Yavari vd., 2011	Grafen	%1-%4		2.5 kat	ENS: Yok KNS: Azalma	EGI: Azalma KGI: -
GNP: Graphene nanoplatelet (Grafen nanoyaprak)						
ENS: Erime noktası sıcaklığı						
KNS: Katılma noktası sıcaklığı						
EGI: Erime gizli ısı						
KGI: Katılma gizli ısı						
-: Belirtilmemiş						

Çizelge 5. Karbon ve grafit nanofiber nanomalzemeler katkılanarak üretilen FDM/CNF kompozit çalışmalarının ısı performans testlerinden elde edilen sonuçlar.

Referans	Nanomalzeme	Kütlece bölüntü	%	Isıl iletkenlik katsayısında ölçülen maksimum artış miktarı	Erime ve katılaşma sıcaklık değişimi	Erime ve katılaşma gizli ısı azalış/artış değişimi
Fan vd., 2013	CNF	%1-%10		%15	ENS: Azalma KNS: Artma	EGI: Azalma KGI: Azalma
Yu vd., 2013	CNF	%1-%4		%20	ENS: - KNS: -	EGI: - KGI: -
Cui vd., 2011	CNF	%1-%10		%44	ENS: Yok KNS: Yok	EGI: Yok KGI: Yok

CNF: Carbon nanofiber (Karbon nanofiber)

GNF: Grafit nanofiber

ENS: Erime noktası sıcaklığı

KNS: Katılaşma noktası sıcaklığı

EGI: Erime gizli ısı

KGI: Katılaşma gizli ısı

-. Belirtilmemiş

Literatürde karbon tabanlı nanomalzemeler dışında FDM içerisine katkılanan ve ısı performans özellikleri incelenen diğer grup nanomalzemeler Çizelge 6’da gösterildiği üzere metal ve/veya metal oksit nanomalzemelerdir. Çizelge 6’da verilen değerlerden görüleceği üzere metal veya metal oksit katkılanarak üretilen FDM kompozitlerin ısı iletkenlikleri karbon tabanlı nanomalzemeler ile kıyaslanamayacak kadar az artış göstermektedir. Metal ve metal oksit nanomalzemeler ile katkılanan FDM’lerin, katkılanmamış FDM’ye göre ısı iletkenliklerinden elde edilen artış oranı karşılaştırıldığında, en fazla artış miktarının ortalama çapı 25 nm olan Cu metal nanoparçacık ile katkılanan FDM kompoziti (Wu vd., 2010) olduğu görülmektedir. Diğer karbon tabanlı kompozitlerde gözlemlendiği üzere metal/metal oksit nanoparçacıklar ile katkılanan FDM’lerin gizli ısı değerleri katkılanmamış FDM’ye göre azalış göstermektedir. FDM’lerin ısı özelliklerinin iyileştirilmesine yönelik gerçekleştirilen çalışmaların çok az bir kısmında, FDM içerisine katkılanan nanomalzemelerin erime/katılaşma çevrimindeki kararlılıkları incelenmiştir.

Bilindiği üzere FDM'ler erime/katılaşma çevrimleri çok iyi olan malzemelerdir. Şu ana kadar özetlenen çalışmalardan, FDM içerisine katılanan karbon tabanlı nanomalzemelerin, FDM'lerin ısı özelliklerini iyileştirdiği anlaşılmaktadır. Fakat katılanan nanomalzemelerin erime/katılaşma çevrimleri sonunda FDM/nanomalzeme kompozitin ısı özelliklerini nasıl etkilediği de incelenmelidir. Wu vd. (2010) kütlece %1 Cu içeren FDM/Cu kompozitin farklı erime/katılaşma çevrimleri sonucunda kompozitin erime sıcaklığına, gizli ısısına olan etkisini deneysel olarak incelemişlerdir. Wu vd. (2010) gerçekleştirdikleri 20, 50 ve 100 ısı çevrim sonucunda kompozit erime sıcaklığının ve gizli ısısının başlangıç koşuluna göre sırası ile %1.6 ve %3 azaldığını belirlemişlerdir. Gerçekleştirilen bu deney sonucunda Wu vd., (2010) Cu nanoparçacık katılanmış FDM'nin uzun çevrimler sonucunda bile kararlılığını koruduğunu göstermiştir.

Çizelge 6. Metal ve metal oksit nanomalzemeler katılanarak üretilen FDM/MO kompozit çalışmalarının ısı performans testlerinden elde edilen sonuçlar.

Referans	Metal oksit	Kütlece bölüntü	%	Isıl iletkenlik katsayısında ölçülen maksimum artış miktarı	Erime katılaşma sıcaklık değişimi	Erime katılaşma gizli ısı azalış/artış değişimi
Wang vd., 2010	Al ₂ O ₃	%1-%5		%26	ENS: Yok KNS: Yok	EGI: Azalma KGI: Azalma
Ho ve Gao, 2009	Al ₂ O ₃	%5, %10		%17	ENS: Yok KNS: Yok	EGI: Azalma KGI: -
Wu vd., 2010	Cu	%1		%11	ENS: Yok KNS: Yok	EGI: Azalma KGI: Artma
Liu vd., 2009	TiO ₂	hacimce %1.13		%15.65	ENS: - KNS: -	EGI: - KGI: -

MO: Metal Oksit

Al₂O₃: Alümina oksit

Cu: Bakır

TiO₂: Titanyum oksit

ENS: Erime noktası sıcaklığı

KNS: Katılaşma noktası sıcaklığı

EGI: Erime gizli ısısı

KGI: Katılaşma gizli ısısı

-: Belirtilmemiş

Yukarıda, günümüze kadar literatürde farklı tip, boyut ve şekillerde nanomalzeme katkılanarak üretilen FDM/nanomalzeme kompozitlerin ısı özelliklerini inceleyen toplam 25 adet çalışma derlenmiştir. Gerçekleştirilen çalışmaların tamamı, FDM/nanomalzeme kompozitlerin ısı iletkenlik değerlerini ya da enerji depolama özelliklerini incelemişlerdir. Sonuç olarak karbon tabanlı nanomalzemeler ile katkılanan FDM'lerin ısı iletkenliklerinin, eklenen kütlece nanomalzeme bölüntüsüne göre arttığı, erime sıcaklığının değişmediği, katılaşma sıcaklığının arttığı, gizli ısı değerlerinin azaldığı ve/veya arttığı yapılan çalışmalar ile gösterilmiştir. Buna karşın yukarıda verilen literatür özetinden görüleceği üzere farklı boyutlardaki karbon nanotüp nanoparçacıklarının (KNT) FDM içerisine katkılanması ile üretilen kompozitlerin termal özellikleri incelenmemiştir. Bu kapsamda önerilen yüksek lisans tez çalışması: i) organik FDM'lerin Çizelge 7'de belirtilen farklı boyutlardaki karbon tabanlı nanomalzemeler ile kütlece %1-%10 bölüntü aralığında katkılanarak ısı performans özelliklerinin; ısı iletkenlik ölçüm cihazı ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DTK) ile belirlenmesini; ii) Çizelge 7'de boyutları verilen farklı çap ve uzunluklara sahip olan karbon nanotüp nanoparçacıkların üretilcek karbon nanotüp/FDM kompozitlerin ısı özelliklerine olan etkisinin incelenmesi amaçlanmaktadır.

Çizelge 7. A95 Organik FDM'nin katkılanmasında kullanılan çok duvarlı karbon nanotüp nanoparçacıkların boyutları

Dış çap (nm)	İç çap (nm)	Boy (µm)
10-20	5-10	10-30
5-15	3-5	50
30-50	5-12	0.5-2

2. GENEL BİLGİLER

Bu bölümde sırası ile A95 FDM içerisine kütlece farklı bölüntülerde karbon tabanlı nanomalzemelerin katkılanmasında izlenen yöntem ve katkılanan KNT/FDM kompozitlerin ısııl özelliklerinin DTK ve ısııl iletkenliklerinin KD2 Pro ile ölçülmesinde izlenen yöntem detaylandırılmıştır.

2.1 Faz değişken malzemelerin karbon nanotüp nanomalzemeler ile katkılanması

Ticari olarak temin edilen A95 (organik) faz değişken malzeme içerisine kütlece %1-%7 bölüntü aralığında karbon tabanlı nanomalzemelerin katkılanmasında, aşağıda maddeler halinde detayları verilmiş olan yöntem izlenmiştir;

- A95 FDM içerisine katkılanan kütlece yüzde karbon nanomalzeme miktarı aşağıda verilen eşitlik (1) ile belirlenmiştir.

$$\frac{x}{100} = \frac{m_{KNT}}{m_{KNT} + (m_{FDM})} \quad (1)$$

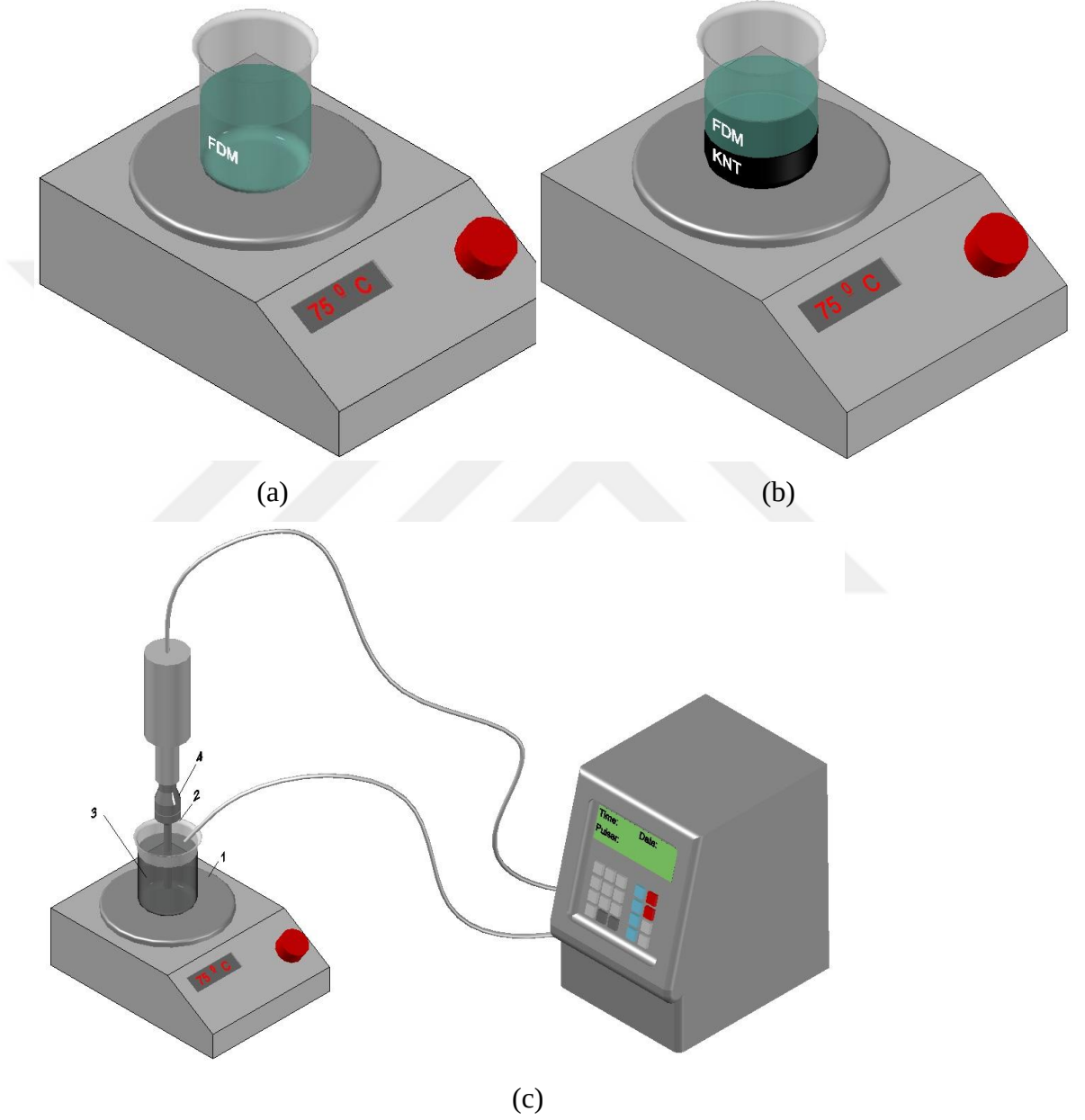
x: istenilen kütlece % bölüntü,

m_{KNT} : karbon nanotüp kütlesi (g),

m_{FDM} : faz değişken malzeme kütlesi (g),

- İlk olarak, Şekil 1 (a)'da gösterilen A95 FDM, ısıtma plakası üzerinde katı fazdan sıvı faza geçiş sıcaklığı olan erime sıcaklığına getirilerek tamamen erimesi sağlanmıştır.
- Eşitlik 1'den hesaplanan karbon tabanlı nanomalzeme miktarı, eriyik halde bulunan A95 FDM üzerine eklenmiştir (Bakınız Şekil 1 (b)).
- Katkılanan karbon tabanlı nanomalzemenin FDM içerisinde tam olarak dağılması için, Şekil 1 (c)'de gösterilen prob tipi ultrasonik karıştırıcı kullanılarak yaklaşık 30 dakika karıştırılmıştır.

- FDM içerisinde tam dağılımı sağlanan KNT nanoparçacıkları eriyik halde numune kalıbına dökülerek oda sıcaklığında katılaşması sağlanmıştır.



Şekil 1. Faz değişken malzemenin karbon nanotüp ile katkılanma aşamalarının şematik gösterimi. Not: Şekil 1 (c) üzerinde belirtilen rakamlar sırası ile: 1: Isı plakası; 2: Cam beher; 3: KFDM; 4: Prob tipi ultrasonik karıştırıcı.

Şekil 2, kütlece %1-%7 bölüntü oranlarında Grafen ve 10-20nm KNT ile katkılanmış A95 FDM'nin, katkılandıktan sonraki durumlarını göstermektedir. Katkılanan Grafen ve 10-20nm KNT nanomalzemelerin, A95 FDM içerisindeki dağılımlarını diğer bir ifade ile karışma durumlarını gösterebilmek amacı ile yatay düzlemde kesilmiş örnekler Şekil 2'de ayrıca gösterilmiştir. Şekil 2'den, çalışılan tüm kütlece bölüntü oranları için, hem Grafenin hem de 10-20nm KNT nanomalzemesinin, A95 FDM içerisine çok iyi dağılmış olduğu görülmektedir.





Şekil 2. A95 FDM içerisine kütlece %1-%7 bölüntü oranlarında katkılanan 10-20 nm KNT ve Grafen kompozitlerin katkılandıktan sonraki durumları.

2.2 Katkılanmış faz değişken malzemelerin diferansiyel taramalı kalorimetre ile karakterizasyonu

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DTK), bir termal analiz metodu olup, sıvı ve/veya katı formdaki numunelerin ısı kapasite değerlerinin sıcaklık ile değişiminin belirlenmesi için kullanılmaktadır. DTK ile test numunesinin; erime/katılaşma sıcaklıkları, erime/katılaşma gizli ısı miktarları ile numunenin amorf ve kristal davranışı hakkında bilgi edinilebilmektedir. Bu çalışmada, karbon tabanlı nanomalzemeler ile katkılanan A95 FDM'lerin erime/katılaşma sıcaklıkları ve erime/katılaşma gizli ısıları Şekil 3'de gösterilen Shimadzu marka diferansiyel taramalı kalorimetre DSC-60 (DTK) ile belirlenmiştir. İzleyen bölümde katkılanmış

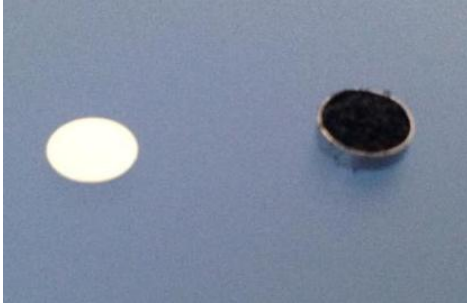
ve katkılanmamış FDM'lerin DTK ile ısıl özelliklerinin belirlenmesinde izlenen yöntem detaylandırılmıştır.

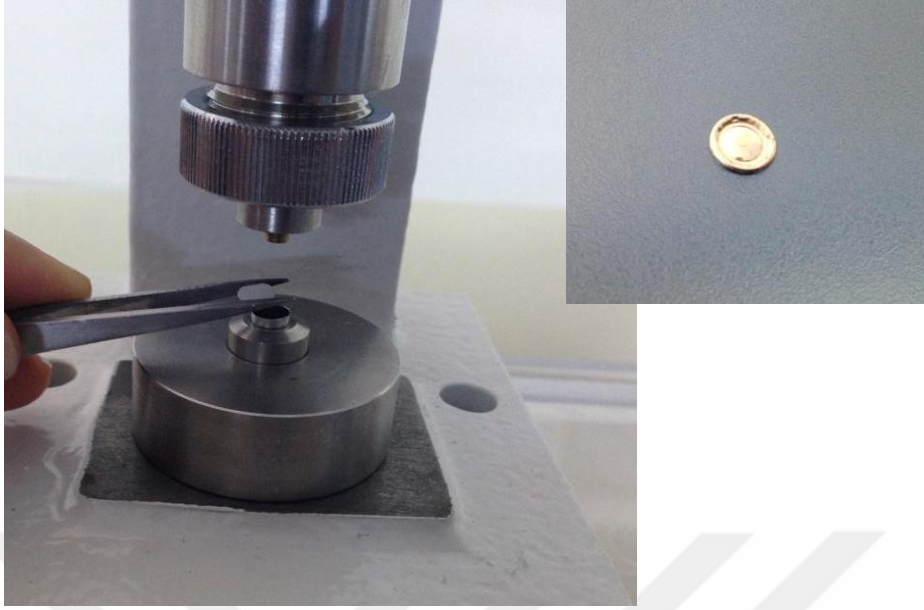


Şekil 3. Katkılanmış ve katkılanmamış FDM'lerin erime, katılaşma ve gizli ısılarının

belirlenmesinde kullanılacak Shimadzu marka DSC-60 diferansiyel taramalı kalorimetre.

Test malzemesinin DTK'da ısı analizinin gerçekleştirilebilmesi için öncelikle testi gerçekleştirilecek malzeme numunesinin DTK'ya uygun şekilde hazırlanması gerekmektedir. Şekil 4, test numunesinin ısı özelliklerinin DTK'da incelenebilmesi için gerçekleştirilen ön hazırlık basamaklarını göstermektedir. İlk olarak, hassas terazide miktarı belirlenen numune, “pan” olarak adlandırılan alüminyumdan imal edilmiş bir hazne içerisine eklenmektedir (Şekil 4 üst sol). Daha sonra hazne bir pres (baskı) makinesine (Şekil 4 üst sağ ve sol alt) konularak kapağı kapatılmakta ve Şekil 4 sağ alt'ta gösterilen test numunesi elde edilmektedir. Hazırlanan numune, Şekil 5'de gösterilen DTK'daki bölüme yerleştirilerek uygun sıcaklık programı girilerek analiz gerçekleştirilmektedir.





Şekil 4. DTK’da ısı analiz testi yapılacak malzeme numunesinin hazırlanmasında gerçekleştirilen ön hazırlık basamakları



Şekil 5. Test numunesinin DTK’ya yerleştirilmesi

2.3 Katkılanmış faz değişken malzemelerin ısı iletkenliklerinin belirlenmesi

Kütlece %1-7 bölüntü aralığında karbon tabanlı nanomalzemeler ile katkılanan FDM'ler ve katkılanmamış FDM'lerin katı formdaki ısı iletkenlikleri Şekil 6'da gösterilen KD2 Pro ısı iletkenlik ölçüm cihazı kullanılarak ölçülmüştür. KD2 Pro ısı iletkenlik ölçüm cihazı, akışkanların ısı iletkenliklerinin ölçülmesinde kullanılan bir cihaz olmasına karşın cihaza entegre edilen KS1 sensör yardımı ile katı formdaki malzemelerin ısı iletkenliklerinin ölçülmesinde de kullanılmaktadır.

KD2 Pro ısı iletkenlik ölçüm cihazı akışkan ve/veya katı formdaki malzemelerin ısı iletkenliklerinin belirlenmesinde, kısa süreli sıcak tel yöntemini kullanmaktadır. Kısa süreli sıcak tel yöntemi özetle, uç etkilerini minimize etmek üzere uzunluk/çap oranı (L/D) çok yüksek seçilen bir tel'e uygulanan doğrusal ısı kaynağı sonucu tel'de meydana gelen sıcaklık değişiminin zamana göre ölçülmesi esasına dayanmaktadır. Fourier yasasına göre testi gerçekleştirilecek akışkanın ve/veya katı malzemenin ısı iletkenliği yüksek ise, ısı verilen tel'de meydana gelecek sıcaklık değişimi düşük olacaktır. Buna karşın test akışkanının ve/veya katı malzemenin ısı iletkenliği düşük ise telde ölçülen sıcaklık değişimi yüksek olacaktır. Bu durumda akışkan'ın ısı iletkenliği ile telin sıcaklık değişimi arasındaki matematiksel ilişki, L/D oranı çok yüksek olan tel için silindirik koordinat düzleminde yazılacak enerji eşitliği ile aşağıda gibi verilir;

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (2)$$

Eşitlik (2) aşağıda, eşitlik (3) ve (4)'de tanımlanan sınır koşulları kullanılarak çözümlenir ise eşitlik (5)'de verilen sıcaklığın zamana göre değişim ifadesi elde edilir. Eşitlik (5) içerisindeki yüksek dereceden terimler ihmal edilir ve ısı iletkenlik ifadesi (k) yalnız bırakılır ise eşitlik (6)'da ısı iletkenliğinin analitik ifadesi elde edilir. (Merckx vd., 2012).

$$T(t=0) = T_0 \quad (3)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=\infty} = 0 \text{ ve } \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} = \frac{q}{2\pi k} \quad (4)$$

$$T(r,t)=T_0+\frac{q}{4\pi k_{nf}}\left\{-\gamma+\ln\left(\frac{4\alpha_{nf}t}{r^2}\right)+\left[\frac{\left(\frac{r^2}{4\alpha_{nf}t}\right)}{1.1}-\frac{\left(\frac{r^2}{4\alpha_{nf}t}\right)^2}{2.2}+\dots\right]\right\} \quad (5)$$

$\gamma = 0.5772$ Euler's sabiti

$$k = \frac{q}{4\pi} \frac{\ln(t_1/t_2)}{T_1 - T_2} \quad (6)$$

Eşitlik (6) içerisinde tanımlanan her bir terim sırası ile;

k: testi yapılacak akışkanın ve/veya katı malzemenin ısı iletkenlik katsayısını,

q: tel'e verilen ısı yükünü,

t₁ ve T₁: t₁ anında ölçülen sıcaklık değerini,

t₂ ve T₂: t₂ anında ölçülen sıcaklık değerini göstermektedir.

Karbon tabanlı nanomalzemeler ile katkılanmış ve katkılanmamış FDM'lerin ısı iletkenliklerinin KD2 Pro cihazında ısı iletkenliklerinin belirlenebilmesi için ilk olarak Şekil 2'de gösterilen silindir şeklindeki test numuneleri hazırlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda bir önceki bölümde detaylı olarak anlatılan ve Şekil 1'de şematik gösterimi verilen katkılanmış FDM, eriyik halde silindir şeklindeki kalıp içerisine dökülerek oda sıcaklığında katılaşması beklenerek numuneler hazırlanmıştır. Hazırlanan numunelerin KD2 Pro cihazında ısı iletkenliklerinin ölçülmesinden önce tedarikçi firma tarafından verilmiş olan ve ısı iletkenlik değeri bilinen test numunesinin ısı iletkenliği ölçülerek KD2 Pro doğrulanmıştır. Çalışma kapsamında hazırlanan tüm FDM'lerin ısı iletkenlik değerleri en az altı tekrar yapılarak ölçülmüştür.



Şekil 6. Katkılanmış ve katkılanmamış FDM'lerin ısı iletkenliklerinin belirlenmesinde kullanılacak KD 2 Pro ısı iletkenlik ölçüm cihazı.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde; Grafen nanoyaprak, ve dış çapı 10-20nm iç çapı 5-10nm olan ve 10-30 µm uzunluğa sahip çok duvarlı karbon nanotüp (KNT), dış çapı 5-15nm iç çapı 3-5nm ve 50 µm uzunluğa sahip KNT, dış çapı 30-50nm iç çapı 5-12nm olan ve 0.5-2µm uzunluğa sahip KNT ile kütlece %1-%7 bölüntülerde katkılanan A95/kompozit malzemelerin bir önceki bölümde detaylı olarak anlatılan diferansiyel taramalı kalorimetre (DTK) cihazı ile kapsamlı ısı özellikleri belirlenerek elde edilen sonuçlar detaylı olarak tartışılmıştır. Bunlara ek olarak, belirtilen karbon tabanlı nanomalzemeler ile üretilen kompozit malzemelerin KD2 Pro cihazı ile ölçülen ısı iletkenlik değerleri ayrıntılı olarak sunulmuş ve tartışılmıştır.

3.1 Karbon tabanlı nanomalzemeler ile katkılanmış faz değişken malzemelerin diferansiyel taramalı kalorimetre ile karakterizasyonu

Bu bölümde sırası ile Grafen nanoyaprak, dış çapı 10-20nm iç çapı 5-10nm ve uzunluğu 10-30 µm olan KNT, dış çapı 5-15nm iç çapı 3-5nm ve uzunluğu 50 µm olan KNT, dış çapı 30-50nm iç çapı 5-12nm ve uzunluğu 0.5-2µm olan KNT ile katkılanan A95/kompozit malzemelerin diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı kullanılarak elde edilen ısı özellikleri ayrıntılı olarak sunulmuştur. Bunlara ek olarak, elde edilen sonuçların karşılaştırılabilmesi amacıyla, katkılanmamış A95 FDM'nin DTK'dan elde edilen sonuçları da elde edilmiştir. Bu noktadan itibaren 30-50nm dış çap'a sahip KNT, diğer KNT'lere göre daha kısa uzunluğa sahip olduğundan bu bölümden sonra "30-50nm kısa KNT" olarak adlandırılmıştır.

Taramalı kalorimetre cihazının kalibrasyonunda, erime sıcaklığı ve gizli ısı değeri bilinen saf indium metali kullanılmaktadır. Saf indium metalinin erime ve gizli ısı değeri literatürde sırası ile 156.8 °C ve -28.47 J/g olarak verilmektedir. Belirtilen erime sıcaklığı ve gizli ısı değerlerinin ± 1 değerlerinde elde edilen sonuçların doğru olduğu ve diferansiyel taramalı kalorimetre cihazının kalibrasyonunun yapıldığı kabul edilmektedir. Şekil 7 ve Çizelge 8 sırası ile saf Indium metali için 2 °C/dk ve 6 °C/dk ısıtma hızı uygulanarak DTK'dan elde edilen termogramı ve Indium

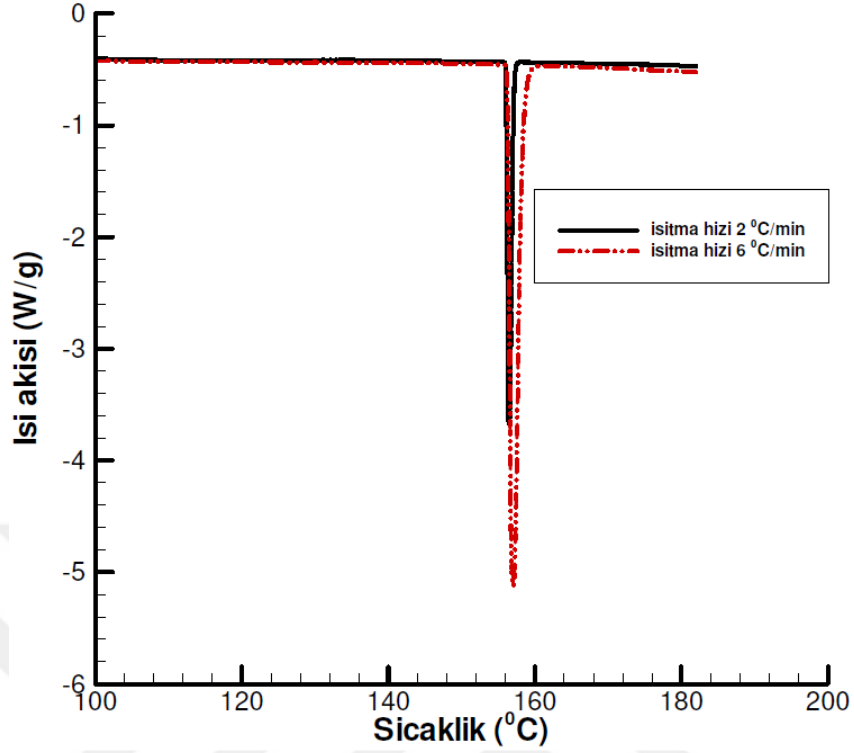
metalinin ısı 1l 6zellik değerlerini (erime başlangıç ve pik sıcaklığı, gizli ısı) g6stermektedir. Literat6rde, herhangi bir malzemenin DTK'dan elde edilen erime başlangıç sıcaklığı, o malzemenin erime sıcaklığı olarak kabul edilmektedir. Bu sebep ile bu b6l6mden sonra DTK'da analizi yapılan malzemelerin erime başlangıç sıcaklığı “erime sıcaklığı” olarak alınmıştır. Çizelge 8'den g6r6leceği 6zere, 2 ⁰C/dk ısıtma hızında Indium metali için DTK'dan elde edilen erime sıcaklığı 156.05 ⁰C ve gizli ısı değeri 28.09 J/g olarak 6l6lm6řt6r. Elde edilen sonuçlar literat6rde verilen erime sıcaklığından %0.4, gizli ısı değerinden ise %1.3 farklıdır. Diğer bir ifade ile elde edilen sonuçlar kabul edilebilir kalibrasyon limit değerlerinin altındadır. Sonuç olarak, bu çalışmada kullanılan diferansiyel taramalı kalorimetre cihazının kalibrasyonu gerçekleştirilmiş olup, çalışma kapsamında ısı 1l analizi yapılan diğer malzemelerin DTK'dan elde edilecek ısı 1l 6zellik sonuçlarının doğru olduğu rahatlıkla s6ylenebilir. Ayrıca, yaklaşık olarak her 20 6l6mden sonra DTK kalibrasyonu saf Indium metali kullanılarak tekrar gerçekleştirilmiştir. Bunlara ek olarak Indium metali için 6l6len erime sıcaklığı ve gizli ısı değerleri, literat6rde verilen değerler ile karşılaştırıldığında, gizli ısı değerlerindeki farkın erime sıcaklık sonucuna g6re daha y6ksek olduğu g6zlemlenmiştir. Buna neden olarak, 6l6len Indium miktarının tartım hassasiyeti g6sterilebilir. Bilindiği 6zere gizli ısı değeri 6l6m miktarına bağlı iken erime sıcaklığı 6l6m miktarından bağımsızdır. Diğer bir ifade ile malzemenin erime sıcaklığı k6tle miktarı ile değişmemektedir.

Çizelge 8. Saf Indium metali için 2 ⁰C/dk ve 6 ⁰C/dk ısıtma hızı uygulanarak DTK'dan elde edilen erime sıcaklığı ve gizli ısı değerleri.

Isıtma hızı ⁰ C/dk	Teb (⁰ C)	Tep (⁰ C)	Gizli ısı (H) J/g
2	156.05	156.49	-28.09
6	156.07	156.49	-28.16

Teb: Erime başlangıç sıcaklığı

Tep: Erime pik sıcaklığı



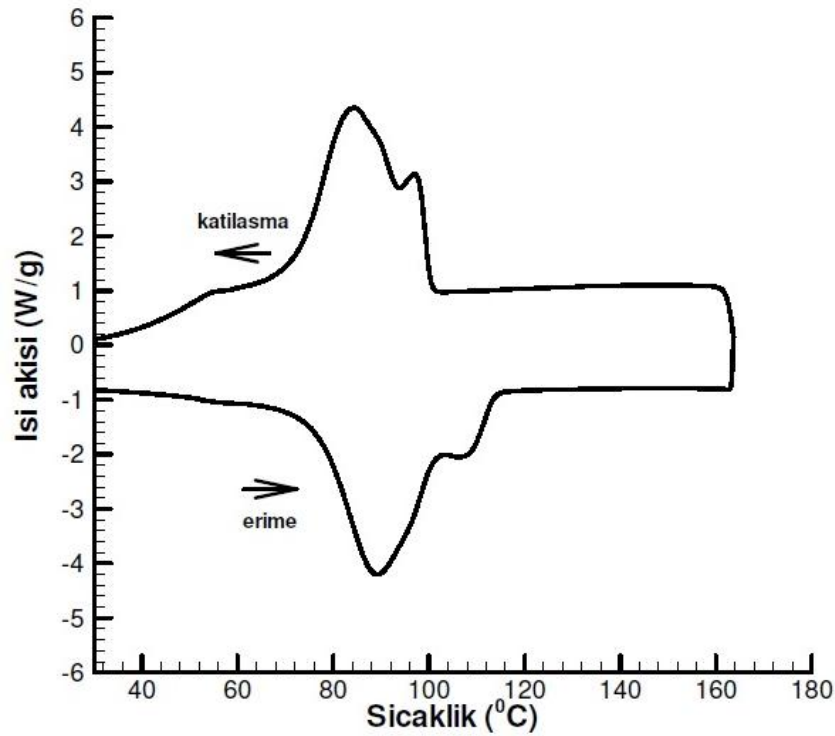
Şekil 7. Saf Indium metali için DTK'dan elde edilen termogram.

Aşağıda, bu çalışma kapsamında kullanılan ve ticari olarak temin edilen organik A95 faz değişken malzemesi ve bu faz değişken malzemesi içerisine kütlece %1-7 bölüntülerde Grafen nanoyaprak, farklı boyutlarda çok duvarlı karbon nanotüp katkılanarak üretilen kompozit malzemelerin DTK'dan elde edilen ısı özellik sonuçları sunulmuş, elde edilen sonuçlar detaylı olarak tartışılmıştır. Bir organik FDM olan A95'in erime sıcaklığının 95 °C, gizli ısı değerinin 205 J/g ve ısı iletkenlik değerinin 0.22 W/mK olduğu tedarikçi firma tarafından belirtilmiştir. Organik FDM'ler parafin ve parafin olmayan bileşikler olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Parafin bileşiklerin erime sıcaklıkları sahip oldukları C (karbon) sayısına bağlı olarak değişmekte olup, karbon sayısı arttıkça erime sıcaklıkları artmaktadır. Tedarikçi firma, A95 FDM hakkında organik malzeme olması dışında herhangi bir yazılı bilgi yayınlamamıştır. Bu sebep ile A95'in saf olup olmadığı bilinmemektedir.

Şekil 8, saf A95 FDM için 6 °C/dk ısıtma/soğutma hızında, DTK'dan elde edilen ısı akışının sıcaklık ile değişimini göstermektedir. A95 FDM'nin DTK'daki analizinde Indium metali için uygulanan yöntemin aynısı gerçekleştirilmiştir. Şekil 8'den açıkça görüleceği üzere, A95 FDM erime ve katılaşma faz değişimlerinde iki pik vermektedir. Bilindiği üzere FDM'lerin enerji depolamaları üç farklı faz ortamında gerçekleşebilmektedir. Bunlar; katı-katı, katı-sıvı ve sıvı-gaz fazlarıdır. Katı-katı faz ortamında ısı depolanması malzemenin kristal yapısındaki değişim ile gerçekleşmektedir. Buna karşın katı-sıvı faz değişiminde ölçülen ısı depolanması malzemenin kimyasal potansiyel enerjisinden kaynaklanmaktadır. Gerek bilimsel literatürde gerekse endüstride en çok kullanılan faz değişken malzemeler katı-sıvı FDM'lerdir. Bazı FDM'ler ise hem katı-katı hem de katı-sıvı fazda enerji depolayabilmektedirler. Örneğin, Chen vd. (2013) yaptıkları çalışmada 53.52 °C erime sıcaklığına sahip parafin FDM'nin ve kütlece %1-5 bölüntülerde grafit nanoyaprak ile katkılanmış kompozit malzemelerin DTK ile ısı analizlerini gerçekleştirmişlerdir. Chen vd. (2013) parafin FDM'sinin ısı akışına karşı sıcaklık grafiğinde FDM'nin birbirini izleyen iki pik verdiğini gözlemişler ve birinci pik'in katı-katı faz değişiminden, ikinci pik'in ise katı-sıvı faz değişiminden kaynaklandığını belirtmişlerdir. Buna karşın bu çalışmada A95 FDM için elde edilen termogram incelendiğinde, oluşan ikinci pik'in birinci pik'e ait olduğu, diğer bir ifade ile birinci pik'in devamı niteliğinde olduğu söylenebilir. Sonuç olarak A95 FDM'de ısı akışının sıcaklık ile değişim grafiğinde oluşan piklerin iki farklı faz değişiminden kaynaklanmadığı düşünülmektedir.

Çizelge 9 (a) ve (b) sırası ile saf A95 FDM için 2 °C/dk ve 6 °C/dk ısıtma ve soğutma hızları uygulanarak DTK'dan elde edilen erime sıcaklığı, katılaşma sıcaklığı ve gizli ısı özellik değerlerini listelemektedir. Öncelikle şunu belirtmek gerekir ki, A95 FDM ve A95 FDM içerisine karbon tabanlı nanomalzemeler katkılanarak üretilen kompozit malzemelerin DTK'daki analizleri en az üç kere tekrarlanmış olup, elde edilen sonuçların ortalaması alınarak Çizelgelerde verilen değerler oluşturulmuştur. A95 FDM'nin DTK analizi sonucunda erime sıcaklığı 76.18, gizli ısı değeri ise 150.08 J/g (Çizelge 9 (a)) olarak ölçülmüştür.

Çizelge 8 (a), A95 FDM'nin katı fazdan sıvı faza 2 °C/dk ve 6 °C/dk ısıtma hızları uygulanarak geçişinde, DTK'dan elde edilen sonuçları göstermektedir. Sonuçlar ayrıntılı olarak incelendiğinde şu yargılara ulaşılmaktadır; i) A95 FDM, uygulanan 2 °C/dk ve 6 °C/dk ısıtma hızlarında yaklaşık 76 °C'de erimeye başlamaktadır, ii) birinci ve ikinci pik sıcaklıkları sırası ile 87.12 ve 101.99 °C'da gözlemlenmiştir, iii) A 95 FDM, 113 °C'da erimesini tamamlamaktadır. Diğer bir ifade ile, A95 FDM 76-113 °C sıcaklık aralığında katı fazdan sıvı faza geçişini tamamlamaktadır, iv) A95 FDM'nin erime gizli ısı değeri 150.08 J/g olarak ölçülmektedir. Bu değer, literatürde çalışılan birçok organik FDM'nin erime gizli ısı değerinden daha düşüktür. Genelde parafin tipi organik malzemelerin gizli ısı değerleri 180-250 J/g aralığındadır.



Şekil 8. Saf A95 FDM için uygulanan 6 °C/dk ısıtma/soğutma hızlarında DTK'dan elde edilen termogram.

Çizelge 8 (b), A95 FDM'nin sıvı fazdan katı faza 2 °C/dk ve 6 °C/dk soğutma hızları uygulanarak geçişinde, DTK analizinden elde edilen ısı özellik değerlerini göstermektedir. Şekil 8'den de görüleceği üzere, A95 FDM'nin katılama eğrisi, erime eğrisine benzer bir davranış göstermektedir. Diğer bir ifade ile, A95

FDM'sinin sıvı fazdan katı faza geçişi sırasında da iki pik meydana gelmektedir. Daha önce açıklandığı üzere, sıvı fazdan katı faza geçişte oluşan ikinci pik'in A95 FDM'nin kristal yapısındaki değişim ile ilişkili olmadığı düşünülmektedir. Bu noktada şunu da belirtmek gerekir ki, tedarikçi firma A95 FDM'nin katılaşma ısı özellik değerleri ile ilgili hiçbir veri vermemektedir. Bu nedenle A95 FDM için bu çalışmada elde edilen katılaşma ısı özellik değerleri tedarikçi firmanın verileri ile karşılaştırılamamıştır. Çizelge 9 (b)'de verilen değerler ayrıntılı olarak incelendiğinde şu sonuçlara ulaşılmaktadır; i) A95 FDM, 2 °C/dk soğutma hızında 102.2 °C'de katılaşmaya başlamaktadır. Bu değer erime sonlanma sıcaklığından (113.69 °C) yaklaşık 11 °C daha düşüktür. Sonuç olarak A95 FDM, katılaşmanın erime sıcaklığından daha düşük bir değerde başlaması olarak bilinen ve literatürde “subcooling” olarak adlandırılan aşırı soğumayı az da olsa göstermektedir, ii) A95 FDM'nin katılaşma pik sıcaklığı ve katılaşma sonlanma sıcaklığı sırası ile 85.22 °C ve 71.33 °C olarak ölçülmektedir. Verilen değerlerden de görüleceği üzere erime başlangıç sıcaklığı ile katılaşma sonlanma sıcaklığı arasında yaklaşık 5 °C fark gözlemlenmektedir, iii) A95 FDM'nin katılaşma gizli ısı değeri 150.11 J/g olarak ölçülmektedir. Diğer bir ifade ile A95 FDM'nin sıvı fazdan katı faza geçerken ortama vermiş olduğu ısı miktarı gram başına 150.11 J/g'dır. Bu değer katı fazdan sıvı faza geçişte gram başına gerekli olan ısı miktarı ile yaklaşık olarak eşit çıkmaktadır.

Sonuç olarak, A95 FDM'nin erime sıcaklığı 76.18 °C, erime sonlanma sıcaklığı ise 113.69 °C olarak ölçülmüştür. Gram başına erime ısı depolama kapasitesi ise 150.08 J/g olarak bulunmuştur.

Çizelge 9. A95 FDM için 2 °C/dk ve 6 °C/dk a) ısıtma b) soğutma hızları uygulanarak DTK'dan elde edilen erime, katılaşma sıcaklıkları ve gizli ısı değerleri.

a)					
Isıtma hızı °C/min	Teb (°C)	Tep1 (°C)	Tep2 (°C)	Tes (°C)	Gizli ısı (H _e) J/g
2	76.18	87.12	101.99	113.69	150.08

6	76.41	89.23	103.34	113.69	151.93
Teb: Erime başlangıç sıcaklığı					
Tep1: Erime 1. pik sıcaklığı					
Tep2: Erime 2. pik sıcaklığı					
Tes: Erime sonlanma sıcaklığı					

b)

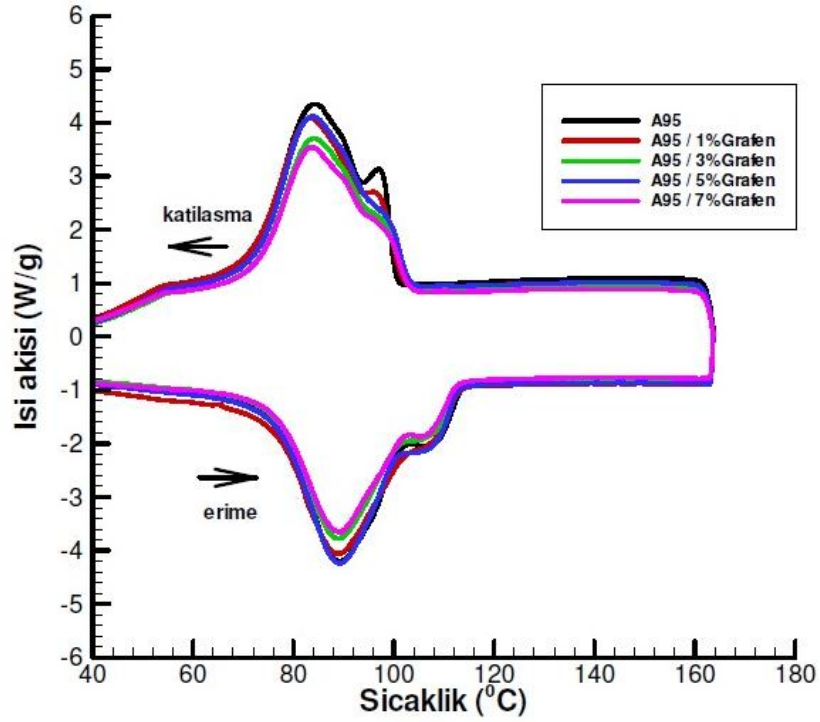
Soğutma hızı °C/min	Tkb (°C)	Tkp (°C)	Tks (°C)	Gizli ısı (H _k) J/g
2	102.22	85.22	71.33	150.11
6	100.38	84.29	72.37	149.73

Tkb: Katılma başlangıç sıcaklığı

Tkp: Katılma pik sıcaklığı

Tks: Katılma sonlanma sıcaklığı

Şekil 9, A95 FDM içerisine kütlece %1-7 bölüntülerde Grafen nanoyaprak katkılanarak üretilen A95/Grafen kompozit malzemelerin 6 °C/dk ısıtma/soğutma hızlarında DTK'dan elde edilen ısı akışının sıcaklık ile değişimini göstermektedir. Grafen katkılı kompozit malzemelerin ısı akışının sıcaklık ile değişiminin, katkılanmamış A95 FDM'ye göre farkının belirlenebilmesi için Şekil 9 içerisine saf A95 FDM'den elde edilen termogram da eklenmiştir. Şekil 9'dan görüleceği üzere, Grafen ile katkılanmış ve katkılanmamış A95 FDM'lerin erime eğrileri benzer davranış göstermektedir. Katkılanan tüm kütlece Grafen bölüntülerinde erime eğrisinde ikinci pik oluşmaktadır. Buna karşın, katılma eğrisinde oluşan ikinci pik ve kapladığı alan A95 içerisine katkılanan kütlece Grafen bölüntüsü arttıkça zayıflamakta ve kütlece Grafen bölüntüsü %7 olduğunda oluşan ikinci pik hemen hemen kaybolmaktadır.



Şekil 9. Kütlece %1-%7 bölüntülerde Grafen ile katkılanan A95/Grafen kompozit FDM'lere uygulanan 6 °C/dk ısıtma/soğutma hızlarında DTK'dan elde edilen termogram.

A95 FDM içerisine kütlece %1-7 bölüntülerde Grafen nanoyaparak katkılanmış A95/Grafen kompozit malzemelerin DTK analiz sonuçları Çizelge 10'da verilmiştir. Çizelge 10 (a) A95 FDM içerisine kütlece %1-7 bölüntülerde Grafen katkılanarak üretilen kompozitlerin katı fazdan sıvı faza 2 °C/dk ve 6 °C/dk ısıtma hızları uygulanarak geçişinde DTK'dan elde edilen sonuçları göstermektedir. Şekil 10, Grafen ile katkılanan A95/Grafen kompozit FDM'lerin 2 °C/dk ısıtma hızı uygulanarak DTK'dan elde edilen erime başlangıç, erime sonlanma sıcaklıkları ve erime gizli ısı değerlerinin katkılanan kütlece % Grafen bölüntüsüne göre değişimini göstermektedir. Çizelge 10 (a) ve Şekil 10'da verilen sonuçlar ayrıntılı olarak incelendiğinde şu yargılara ulaşılmaktadır; i) A95 FDM erime başlangıç ve erime sonlanma sıcaklıkları, katkılanan Grafen nanoyaparak kütlece bölüntü oranı ile çok az değişmektedir (Şekil 10, üst sol ve sağ şekiller). Diğer bir ifade ile katkılanan Grafen, A95 FDM'sinin erime sıcaklığını etkilememiştir. Örneğin, katkılanmamış

A95 FDM'nin erime sıcaklığı 76.18 °C iken, %7 Grafen nanoyaprak ile katkılanan A95/Grafen kompozit malzemenin erime sıcaklığı 75.79 °C olarak ölçülmüştür, ii) katkılanmış ve katkılanmamış A95 FDM'lerin erime gizli ısı değerleri incelendiğinde, katkılanan tüm kütlece Grafen nanoyaprak bölüntülerinde A95/Grafen kompozitlerin erime gizli ısı değerleri, saf A95 FDM'ye göre daha yüksek çıkmaktadır(Şekil 10, sol alt şekil). Bu noktada şunu belirtmek gerekir ki, katkılanan kütlece Grafen bölüntüsü arttıkça, erime gizli ısı değerleri doğrusal değişim içinde çıkmamıştır. Diğer bir ifade ile, A95 FDM içerisine katkılanan Grafen oranı arttıkça gizli ısı değeri doğrusal olarak artmamakta, katkılanan tüm Grafen bölüntülerinde yaklaşık olarak aynı çıkmaktadır.

Bilindiği üzere ısı depolama kapasitesi, FDM'nin miktarına bağlı olarak değişmektedir. Bununla birlikte FDM'nin kütlece miktarı arttıkça soğurduğu ısı miktarı da artmaktadır. Buna karşın, faz değişme özelliği olmayan nanomalzemelerin ısı depolama kapasiteleri oldukça düşüktür. Bu durumda gizli ısı değeri FDM'lere göre çok düşük olan nanomalzemelerle katkılanarak üretilen kompozitlerin gizli ısı değerlerinin, katkılanan nanomalzeme miktarına bağlı olarak azalması gerekmektedir. Giriş bölümünde Çizelgeler 2, 3, 4 ve 5'de karbon tabanlı nanomalzemeler ile katkılanan organik FDM'lerin erime ve katılma gizli ısı değerleri incelendiğinde, belirtilen Çizelgelerdeki verilen çalışmalardan sadece Xiang ve Drzal (2011) ve Shaikh vd. (2008) katkılanan karbon tabanlı FDM'lerin gizli ısı değerlerinde, katkılanmamış FDM'lere göre artış gözlemlendiğini vurgulamışlardır. Xiang ve Drzal (2011) erime sıcaklığı 54.54 °C olan parafin wax FDM içerisine kütlece %1-10 bölüntülerde Grafit nanoyaprak katkılayarak ürettikleri FDM/Grafit kompozit malzemelerin hem ısı iletkenliklerini hem de DTK ile erime, katılma sıcaklıkları ve gizli ısı değerlerini incelemişlerdir. Xiang ve Drzal (2011), parafin wax FDM'nin erime sıcaklığının katkılanan Grafit nanoyaprak miktarından etkilenmediğini buna karşın kompozit FDM'nin gizli ısı değerinin belli bir Grafit bölüntüsüne kadar artış gösterdiğini, kütlece %8 bölüntüsünde ise gizli ısı değerinin azaldığını belirlemişlerdir. Bununla birlikte Xiang ve Drzal (2011), yapmış oldukları çalışmada FDM/Grafit kompozitlerin erime ve katılma gizli ısı değerlerinin, katkılanmamış FDM'ye göre neden artış sağladığını açıklamamışlardır. Shaikh vd. (2008), parafin wax FDM içerisine kütlece %1 bölüntüye kadar tek ve çok duvarlı

karbon nanotüp katkılayarak ürettikleri kompozit FDM'lerin DTK ile ısı özelliklerini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada, tek ve çok duvarlı karbon nanotüp ile katkılanan FDM'nin gizli ısı değerinin, katkılanmamış FDM'ye göre doğrusal olarak arttığı ve en yüksek artışın %13 ile tek duvarlı karbon nanotüp katkılı FDM'de gözlemlendiği sonucunu belirlemişlerdir. Shaikh vd. (2008), kompozit FDM'lerin gizli ısı değerlerinin, katkılanmamış FDM'ye göre artışının moleküller arası kuvvetlerden kaynaklanabileceğini belirterek, bu durumu şu fiziksel mekanizma ile açıklamışlardır. Malzemelerin ısı enerji depolama özelliği doğrudan kimyasal potansiyel enerji ile ilişkilidir. Kimyasal potansiyel enerji ise zayıf van der Waals çekme kuvvetleri ile moleküller arası güçlü iyonik ve kovalent bağlar sonucu ortaya çıkmaktadır. Sonuç olarak, moleküller arası çekme kuvvetleri ne kadar güçlü ise kimyasal potansiyel enerji de o kadar yüksek olmakta ve FDM'nin birim kütle başına ısı enerji depolama kapasitesi artmaktadır. Özetle, FDM'lerin birim kütle başına ısı depolama kapasitesi, moleküller arası çekme kuvvetleri ile değişmektedir. Bu noktada sorulması gereken soru, FDM içerisine katkılanan tüm nanomalzemeler, FDM'nin birim kütle başına ısı depolama kapasitesini arttırabilir mi sorusudur. Eğer yanıt evet ise hangi mekanizma ve/veya mekanizmalar sonucu FDM'nin ısı depolama kapasitesi artabilir. Şu ana kadar literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde (Çizelgeler 2, 3, 4, 5 ve 6) sorulan sorunun ilk kısmına evet cevabını vermenin güç olduğu görülmektedir. Daha önce belirtildiği üzere günümüze kadar bu alanda gerçekleştirilen metal, metal oksit ve karbon tabanlı nanomalzemeler ile katkılanan FDM çalışmalarından sadece ikisinde karbon tabanlı kompozit malzemelerin ısı depolama kapasitelerinde katkılanan nanomalzeme ile artış olduğu gözlemlenmiştir. Literatürde yapılan çalışmalar için FDM'lerin gizli ısı değerlerinde gözlemlenen bu farklılığın aşağıda belirtilen sebeplerden kaynaklanabileceği tahmin edilmektedir; i) nanomalzemelerin FDM içerisine çok iyi katkılanamamış olması, ii) gizli ısı değeri FDM'nin miktarına bağlı olduğundan DTK'da analizi yapılacak FDM'nin hassas tartımının gerçekleştirilmemiş olması, iii) DTK cihazının kalibrasyonunun yapılmamış olması, iv) gizli ısı değerinin hesaplanmasında gerekli özenin gösterilmemesi ve hesaplamaların tekrarlanmaması.

Bu çalışma kapsamında Grafen nanoyaprak nanomalzeme ile katkılanan A95 FDM'nin ısı depolama kapasitesinde gözlemlenen artışın, Shaikh vd. (2008)

tarafından önerilen mekanizma sonucu gerçekleştiği düşnlmektedir. Çalışmada kullanılan Grafen nanoyaprak ortalama 6-8 nm kalınlığa, yüksek yüzey alanına, yüksek en/boy oranına sahip iki boyutlu levha şeklinde bir nanomalzemedir. Grafen'in yüksek en/boy oranına sahip olmasının A95 FDM molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerini arttırdığı ve sonuç olarak kompozit FDM'nin kimyasal bağ enerjisini arttırarak ısı depolama kapasitesini, katkılanmamış FDM'ye göre arttırdığı düşnlmektedir.

Çizelge 10 (b), A95 FDM içerisine ktlice %1-7 bölüntülerde Grafen nanoyaprak katkılanarak üretilen kompozitlerin sıvı fazdan katı faza 2 ⁰C/dk ve 6 ⁰C/dk soğutma hızları uygulanarak geçişinde DTK'dan elde edilen sonuçları göstermektedir. şekil 11, Grafen ile katkılanan A95/Grafen kompozit FDM'lerin 2 ⁰C/dk soğutma hızı uygulanarak DTK'dan elde edilen katılաma başlangıç, katılաma sonlanma ve katılաma gizli ısı değerlerinin, katkılanan ktlice %Grafen bölüntüsü ile değişimini göstermektedir. Çizelge 10 (b) ve şekil 11'de verilen sonuçlar ayrıntılı olarak incelendiğinde şu yargılara ulaşılmaktadır; i) katkılanmamış A95 FDM'nin katılաma başlangıç ve sonlanma sıcaklıkları sırası ile 102.22 ⁰C ve 71.33 ⁰C ıkmaktadır. Buna karşın katkılanan ktlice Grafen miktarı arttıa katılաma başlangıç ve sonlanma sıcaklıkları artmaktadır. Örneğin ktlice %7 Grafen katkılı FDM kompozitin katılաma başlangıç ve sonlanma sıcaklıkları sırası ile 104.39 ⁰C ve 73.31 ⁰C olarak ölçülmektedir. ii) katkılanmamış A95 FDM'nin erime başlangıç sıcaklığı ile katılաma sonlanma sıcaklığı arasında yaklaşık 5 ⁰C'lık bir fark varken, Grafen katkılanmış kompozit FDM'de bu fark azalmaktadır. Örneğin ktlice %5 ve %7 Grafen katkılanmış kompozit FDM'lerde bu fark yaklaşık olarak 2 ⁰C civarına düşmektedir. Bunlara ek olarak daha önce katkılanmamış A95 FDM'nin erime sonlanma sıcaklığı ile katılաma başlangıç sıcaklığı arasında yaklaşık 11⁰C fark çıktığı belirtilerek A95 FDM'nin az da olsa "subcooling" gösterdiği vurgulanmıştır. Buna karşın Grafen katkılanmış kompozit FDM'lerde bu farkın azaldığı gözlemlenmektedir. Örneğin ktlice %7 Grafen katkılanmış kompozit FDM'de erime sonlanma sıcaklığı ile katılաma başlangıç sıcaklığı arasında ise bu fark yaklaşık olarak 7 ⁰C olarak ölçülmektedir. Sonuç olarak, Grafen katkılı kompozitlerin genellikle inorganik FDM'lerde gözlemlenen, çok düşük de olsa organik FDM'lerde de gözlemlenen aşırı soğuma olarak adlandırılan "subcooling"

özelliğini azaltma yönünde etkisi olduğu bulunmuştur, iii) Grafen katkılı kompozit FDM'lerin katılma gizli ısı değerleri ile erime gizli ısı değerleri yaklaşık aynı çıkmaktadır. Diğer bir ifade ile kompozit malzemeler birim kütle başına depoladıkları ısı enerji kadar enerji yaymaktadırlar. Buna karşın katılma gizli ısı değeri katılan kütlece Grafen miktarı ile doğrusal olmayan değişim göstermektedir.

Çizelge 10. A95 FDM içerisine kütlece %1-%7 bölüntülerde katılan Grafen nanomalzeme ile üretilen FDM/Grafen kompozitlere 2 °C/dk ve 6 °C/dk a) ısıtma b) soğutma hızları uygulanarak DTK'dan elde edilen erime, katılma sıcaklıkları ve gizli ısı değerleri.

a)

Katkılanan kütlece % oran	Isıtma hızı °C/min	Teb (°C)	Tep1 (°C)	Tep2 (°C)	Tes (°C)	Gizli ısı (H _e) J/g
0	2	76.18	87.12	101.99	113.69	150.08
	6	76.41	89.23	103.34	113.69	151.93
1	2	74.99	86.51	101.29	112.12	152.69
	6	75.99	89.00	105.50	113.03	152.00
3	2	75.90	87.41	102.12	112.44	151.90
	6	75.46	88.97	105.02	112.91	153.75
5	2	75.58	87.64	101.58	112.49	151.97
	6	76.48	88.88	104.29	112.81	157.95
7	2	75.79	87.46	101.42	111.64	152.43
	6	76.35	89.12	103.27	112.50	150.84

Teb: Erime başlangıç sıcaklığı

Tep1: Erime 1. pik sıcaklığı

Tep2: Erime 2. pik sıcaklığı

Tes: Erime sonlanma sıcaklığı

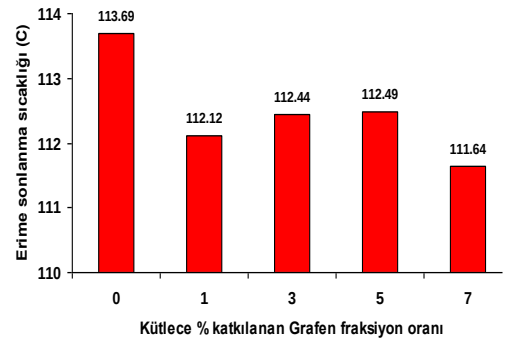
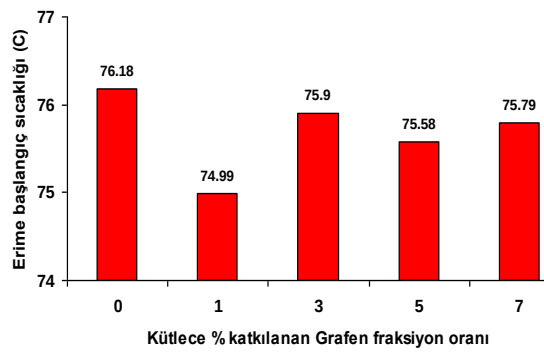
b)

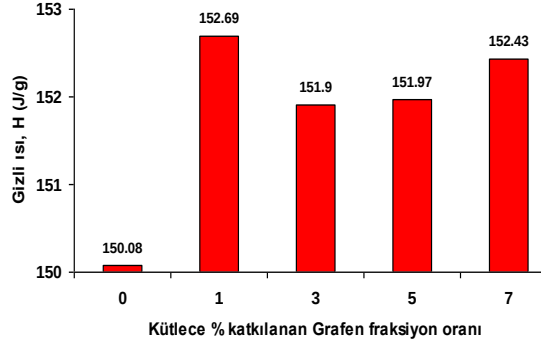
Katkılanan kütlece % oran	Soğutma hızı °C/min	Tkb (°C)	Tkp (°C)	Tks (°C)	Gizli ısı (H _k) J/g
0	2	102.22	85.22	71.33	150.11
	6	100.38	84.29	72.37	149.73
1	2	106.51	84.86	71.40	151.66
	6	101.81	84.29	70.66	151.63
3	2	104.52	84.93	72.32	144.14
	6	102.97	84.14	72.13	148.10
5	2	104.73	85.24	73.03	154.12
	6	102.91	83.35	72.50	148.77
7	2	104.39	85.06	73.31	140.07
	6	102.83	83.80	71.79	143.03

Tkb: Katılma başlangıç sıcaklığı

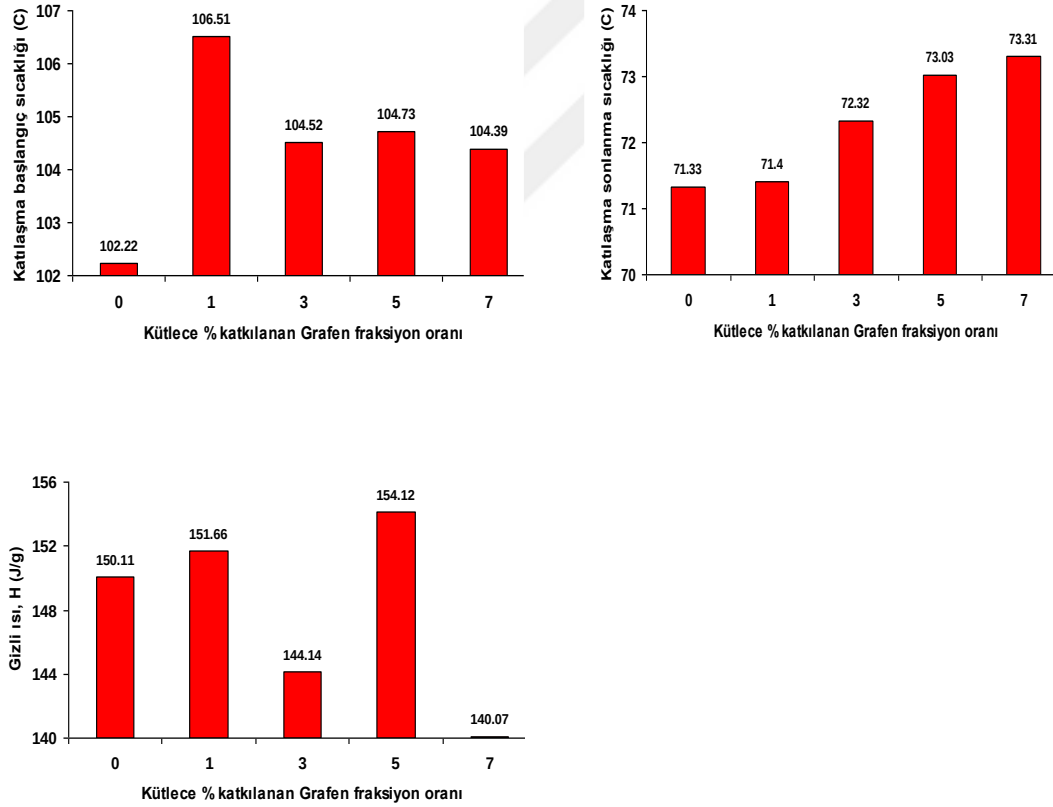
Tkp: Katılma pik sıcaklığı

Tks: katılma sonlanma sıcaklığı



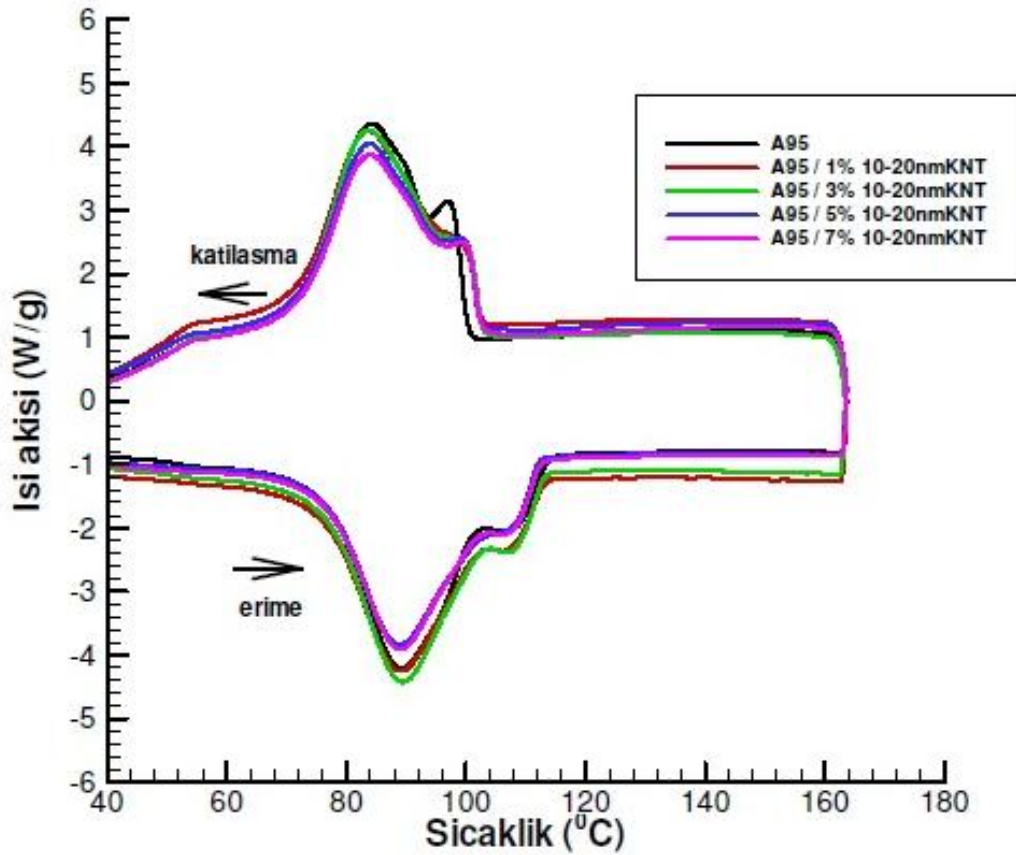


Şekil 10. Grafen ile katkılanan A95/Grafen kompozit FDM'lerin 2 °C/dk ısıtma hızı uygulanarak DTK'dan elde edilen erime başlangıç, erime sonlanma sıcaklıkları ve erime gizli ısı değerlerinin katkılanan kütlece % Grafen bölüntüsü ile değişimi.



Şekil 11. Grafen ile katkılanan A95/Grafen kompozit FDM'lerin 2 °C/dk soğutma hızı uygulanarak DTK'dan elde edilen katılma başlangıç, sonlanma ve katılma gizli ısı değerlerinin katkılanan kütlece % Grafen bölüntüsüyle değişimi

Bu çalışmada, A95 FDM içerisine kütlegece farklı bölüntülerde katılan bir diğer karbon tabanlı nanomalzeme; 10-20nm dış çapa, 5-10nm iç çapa ve 10-30 μm uzunluğa sahip çok duvarlı karbon nanotüptür. Şekil 12, kütlegece %1-7 bölüntülerde 10-20nm KNT ile katılanmış kompozit FDM'lerin 6 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma/soğutma hızındaki ısı akışının sıcaklık ile değişimini göstermektedir. Şekilden de görüleceği üzere, 10-20nm KNT ile katılanmış kompozit FDM'nin ısı akış grafiği, katılanmamış A95 FDM ile benzerlik göstermektedir. Hem katı fazdan sıvı faza hem de sıvı fazdan katı faza geçişte A95 FDM'nin termogram grafiğinde gözlemlenen iki pik, 10-20nm KNT ile katılanmış kompozit FDM'ler için de gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, Grafen katkılı kompozit malzemelerin katılma eğrisinde oluşan ikinci pik'in katılanmamış A95 FDM'ye göre şiddeti katılan Grafen bölüntüsü arttıkça azalırken, 10-20nm KNT katkılı kompozit malzemelerde bu durum için bir değişim gözlemlenmemiştir.



Şekil 12. Kütlegece %1-%7 bölüntülerde 10-20nm KNT ile katılan A95/KNT kompozit FDM'lere uygulanan 6 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma/soğutma hızlarında DTK'dan elde

edilen termogram.

Çizelge 11(a), A95 FDM içerisine kütlece %1-7 bölüntülerde 10-20nm KNT katkılanarak üretilen kompozitlerin katı fazdan sıvı faza 2 °C/dk ve 6 °C/dk ısıtma hızları uygulanarak geçişinde DTK'dan elde edilen sonuçları göstermektedir. Şekil 13, 10-20nm KNT ile katkılanan A95/KNT kompozit FDM'lerin, 2 °C/dk ısıtma hızı uygulanarak DTK'dan elde edilen erime başlangıç, erime sonlanma ve erime gizli ısı değerlerinin, katkılanan kütlece % KNT ile değişimini göstermektedir. Çizelge 11 (a) ve Şekil 13'de verilen sonuçlar ayrıntılı olarak incelendiğinde şu yargılara ulaşılmaktadır; i) A95 FDM'nin erime başlangıç ve erime sonlanma sıcaklıkları katkılanan 10-20 nm KNT'den çok az etkilenmektedir (Şekil 13, üst sol ve sağ şekiller). Örneğin, erime başlangıç sıcaklığında gözlemlenen en yüksek sıcaklık farkı 1.49 °C ile kütlece bölüntü %5 A95/KNT kompozit malzemesinde gözlemlenmektedir, ii) 10-20nm KNT ile katkılanmış kompozit malzemenin ısı depolama kapasitesi, katkılanmamış A95 FDM'ye göre artış göstermektedir (Şekil 13 sol alt). KNT ile katkılanan A95 FDM'nin gizli ısı değerinde gözlemlenen bu artışın, yukarıda Grafen kompozitler için açıklanan mekanizmadan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bunlara ek olarak, izleyen bölümlerde çalışma kapsamında üretilen karbon tabanlı A95 FDM'lerin kapsamlı karşılaştırılması yapılacağından, 10-20nm KNT ve Grafen katkılanarak üretilen kompozitlerin sonuçları karşılaştırılmamıştır.

Çizelge 11(b), A95 FDM içerisine kütlece %1-7 bölüntülerde 10-20nm KNT katkılanarak üretilen kompozitlerin sıvı fazdan katı faza 2 °C/dk ve 6 °C/dk soğutma hızları uygulanarak geçişinde DTK'dan elde edilen sonuçları göstermektedir. Şekil 14, 10-20nm KNT ile katkılanan A95/KNT kompozit FDM'lerin 2 °C/dk soğutma hızı uygulanarak geçişinde DTK'dan elde edilen katılaşma başlangıç, katılaşma sonlanma ve katılaşma gizli ısı değerlerinin, katkılanan kütlece % 10-20nm KNT bölüntüsü ile değişimini göstermektedir. Çizelge 11(b) ve Şekil 14'te verilen sonuçlar ayrıntılı olarak incelendiğinde şu yargılara ulaşılmaktadır; i) katkılanmamış A95 FDM'nin katılaşma başlangıç ve sonlanma sıcaklıkları sırası ile 102.22 °C ve 71.33 °C olarak ölçülmektedir. Buna karşın, kütlece %7 bölüntüde 10-20nm KNT katkılı olduğunda bu sıcaklık değerleri sırası ile 103.64 °C ve 71.23 °C olarak ölçülmektedir. Elde edilen değerlerden görüleceği üzere, katkılanmamış A95 FDM'ye göre katılaşma başlangıç sıcaklığı çok az artarken, sonlanma sıcaklığı

değişmemektedir, ii) daha öncede belirtildiği üzere, katkılanmamış A95 FDM'nin erime sonlanma sıcaklığı ile katılma başlangıç sıcaklığı arasında yaklaşık 11°C'lik bir fark ölçülmüş iken 10-20nm KNT katkılanan kompozit FDM'lerde bu fark 9 °C'ye kadar azalmaktadır. Diğer bir ifade ile, Grafen katkılı kompozitlerde olduğu gibi, katkılanmamış A95 FDM'de gözlemlenen aşırı soğuma etkisi, 10-20nm KNT katkılı kompozitlerde de azalmaktadır, iii) katkılanmamış A95 FDM'ye göre katılma gizli ısı değerleri, katkılanan kütlece 10-20nm KNT bölüntüsü ile doğrusal olmayan bir ilişki ile çok az değişmektedir.

Çizelge 11. A95 FDM içerisine kütlece %1-%7 bölüntülerde katkılanan 10-20nm KNT nanomalzeme ile üretilen FDM/KNT kompozitlere 2 °C/dk ve 6 °C/dk a) ısıtma b) soğutma hızları uygulanarak DTK'dan elde edilen erime, katılma sıcaklıkları ve gizli ısı değerleri.

a)						
Katkılanan kütlece % oran	Isıtma hızı °C/dk	Teb (°C)	Tep1 (°C)	Tep2 (°C)	Tes (°C)	Gizli ısı (H _e) J/g
0	2	76.18	87.12	101.99	113.69	150.08
	6	76.41	89.23	103.34	113.69	151.93
1	2	75.04	86.95	102.11	112.46	153.13
	6	75.41	89.20	104.03	113.09	151.87
3	2	75.15	87.16	102.19	112.40	159.85
	6	75.97	89.49	104.09	112.99	161.62
5	2	74.57	87.62	105.04	112.36	154.43
	6	75.38	88.84	106.32	112.11	153.75
7	2	74.69	86.96	102.31	112.01	155.68
	6	75.61	89.10	103.98	112.41	155.90

Teb: Erime başlangıç sıcaklığı

Tep1: Erime 1. pik sıcaklığı

Tep2: Erime 2. pik sıcaklığı

Tes: Erime sonlanma sıcaklığı

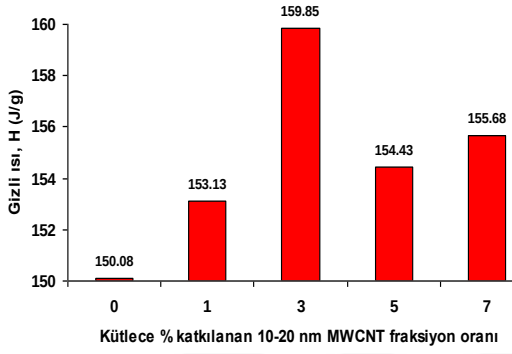
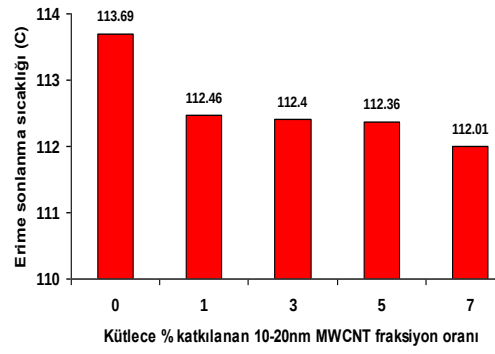
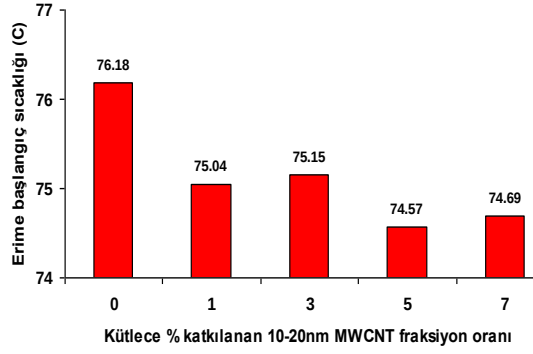
b)

Katkılanan kütlece % oran	Soğutma hızı °C/dk	Tkb (°C)	Tkp (°C)	Tks (°C)	Gizli ısı (H _k) J/g
0	2	102.22	85.22	71.33	150.11
	6	100.38	84.29	72.37	149.73
1	2	103.97	85.09	71.70	148.96
	6	102.6	83.87	71.45	149.00
3	2	103.63	85.50	72.46	151.76
	6	102.82	83.75	71.63	157.87
5	2	103.43	85.48	72.71	145.86
	6	102.27	83.96	70.72	147.51
7	2	103.64	86.00	71.23	148.03
	6	102.52	84.03	72.13	148.79

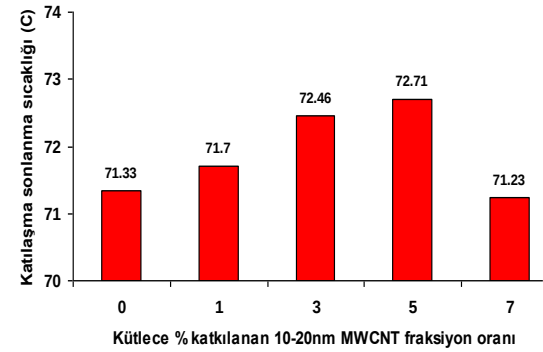
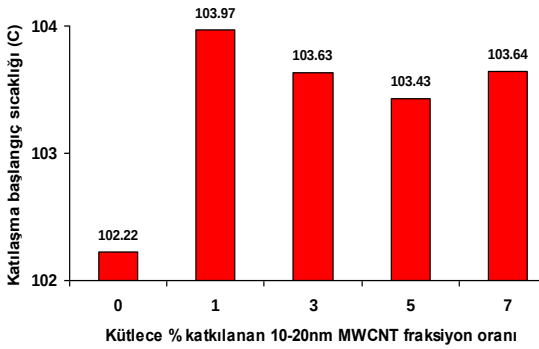
Tkb: Katılma başlangıç sıcaklığı

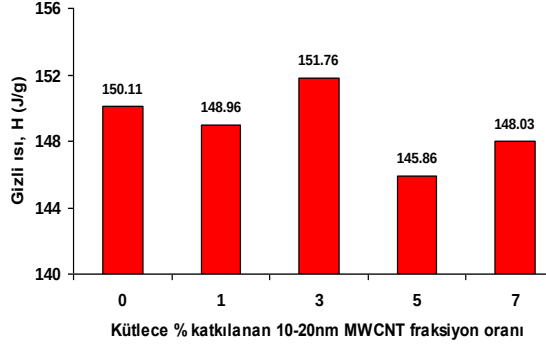
Tkp: Katılma pik sıcaklığı

Tks: katılma sonlanma sıcaklığı



Şekil 13. 10-20nm KNT ile katkılanan A95/KNT kompozit FDM'lerin 2 °C/dk ısıtma hızı uygulanarak geçişinde DTK'dan elde edilen erime başlangıç, erime sonlanma ve erime gizli ısı değerlerinin katkılanan kütlece % KNT bölüntüsü ile değişimi





Şekil 14. 10-20nm KNT ile katılanan A95/KNT kompozit FDM’lerin 2 °C/dk soğutma hızı uygulanarak geçişinde DTK’dan elde edilen katılaşma başlangıç, katılaşma sonlanma ve katılaşma gizli ısı değerlerinin katılanan kütlece % KNT bölüntüsü ile değişimi

Çalışma kapsamında A95 FDM içerisine katılanan ve ısıl özellikleri incelenen diğer karbon tabanlı nanomalzemeler sırası ile 5-15nm ve 30-50nm boyutlarına sahip KNT’lerdir. Bunlara ek olarak, A95 FDM içerisine katılanan karbon tabanlı nanomalzemelerin ısıl performanslarının karşılaştırılabilmesi amacı ile sadece kütlece %5 bölüntüde, ortalama 400 nm boyuta sahip Grafit ile üretilen kompozit malzeme de incelenmiştir.

Çizelge 12(a), A95 FDM içerisine kütlece %1-5 bölüntülerde 5-15nm KNT katılanarak üretilen kompozitlerin katı fazdan sıvı faza 2 °C/dk ve 6 °C/dk ısıtma hızları uygulanarak geçişinde DTK’dan elde edilen sonuçları göstermektedir. Şekil 15, 5-15nm KNT ile katılanan A95/KNT kompozit FDM’lerin 2 °C/dk ısıtma hızı uygulanarak geçişinde DTK’dan elde edilen erime başlangıç, erime sonlanma ve erime gizli ısı değerlerinin, katılanan kütlece % KNT ile değişimini göstermektedir.

i) Elde edilen sonuçlardan görüleceği üzere, A95 FDM’nin erime başlangıç ve erime sonlanma sıcaklıkları incelenen diğer nanomalzemelerde olduğu gibi katılanan 5-15nm KNT kütlece bölüntüsünden çok fazla etkilenmemektedir. Erime başlangıç sıcaklıklarında ölçülen en yüksek sıcaklık farkı 2 °C ile kütlece %1 bölüntüde gözlemlenmektedir, ii) 5-15nm KNT ile katılanan A95 FDM’sinin ısı depolama kapasitesi, incelenen tüm kütlece bölüntülerde ortalama %6 oranında artış göstermektedir. Sonuç olarak, şu ana kadar ısıl özellikleri DTK ile incelenen tüm karbon tabanlı A95 FDM’lerin ısı depolama kapasitelerinde artış gözlemlenmektedir.

Çizelge 12(b), A95 FDM içerisine kütlece %1-5 bölüntülerde 5-15nm KNT katkılanarak üretilen kompozitlerin sıvı fazdan katı faza 2 °C/dk ve 6 °C/dk soğutma hızları uygulanarak geçişinde DTK'dan elde edilen sonuçları göstermektedir. Şekil 16, 5-15nm KNT ile katkılanan A95/KNT kompozit FDM'lerin 2 °C/dk soğutma hızı uygulanarak geçişinde DTK'dan elde edilen katılma başlangıç, katılma sonlanma ve katılma gizli ısı değerlerinin, katkılanan kütlece % 5-15nm KNT bölüntüsüyle değişimini göstermektedir. Çizelgede verilen değerler ve Şekil 16'dan görüleceği üzere, A95 FDM'nin katılma başlangıç, katılma sonlanma ve katılma gizli ısı değerleri, katkılanan KNT kütlece bölüntüsü ile değişim göstermemektedir.

Çizelge 12. A95 FDM içerisine kütlece %1-%5 bölüntülerde katkılanan 5-15nm KNT nanomalzeme ile üretilen FDM/KNT kompozitlere 2 °C/dk ve 6 °C/dk a) ısıtma b) soğutma hızları uygulanarak DTK'dan elde edilen erime, katılma sıcaklıkları ve gizli ısı değerleri.

a)

Katkılanan kütlece oran	Isıtma hızı °C/min	Teb (°C)	Tep1 (°C)	Tep2 (°C)	Tes (°C)	Gizli ısı (H _e) J/g
0	2	76.18	87.12	101.99	113.69	150.08
	6	76.41	89.23	103.34	113.69	151.93
1	2	74.12	86.44	101.74	112.20	160.01
	6	74.36	88.41	102.26	112.59	161.12
3	2	74.76	87.29	102.34	112.66	162.82
	6	75.42	89.20	104.05	112.73	162.03
5	2	74.84	87.28	102.61	112.17	161.43
	6	75.05	89.11	103.5	112.60	156.09

Teb: Erime başlangıç sıcaklığı

Tep1: Erime 1. pik sıcaklığı

Tep2: Erime 2. pik sıcaklığı

Tes: Erime sonlanma sıcaklığı

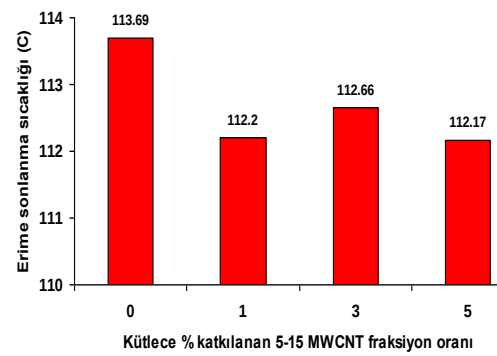
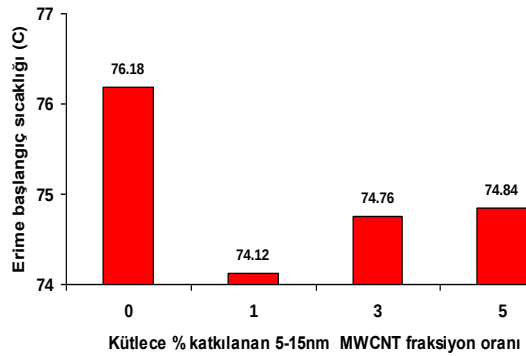
b)

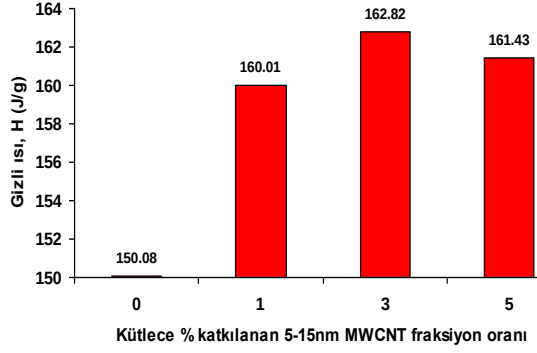
Katkılanan kütlece % oran	Soğutma hızı °C/min	Tkb (°C)	Tkp (°C)	Tks (°C)	Gizli ısı (H _k) J/g
0	2	102.22	85.22	71.33	150.11
	6	100.38	84.29	72.37	149.73
1	2	103.58	85.14	71.49	157.06
	6	102.36	82.6	71.72	153.56
3	2	104.13	85.81	72.75	150.45
	6	102.77	83.57	72.60	151.05
5	2	103.62	85.37	72.08	148.05
	6	102.59	83.98	72.60	146.47

Tkb: Katılma başlangıç sıcaklığı

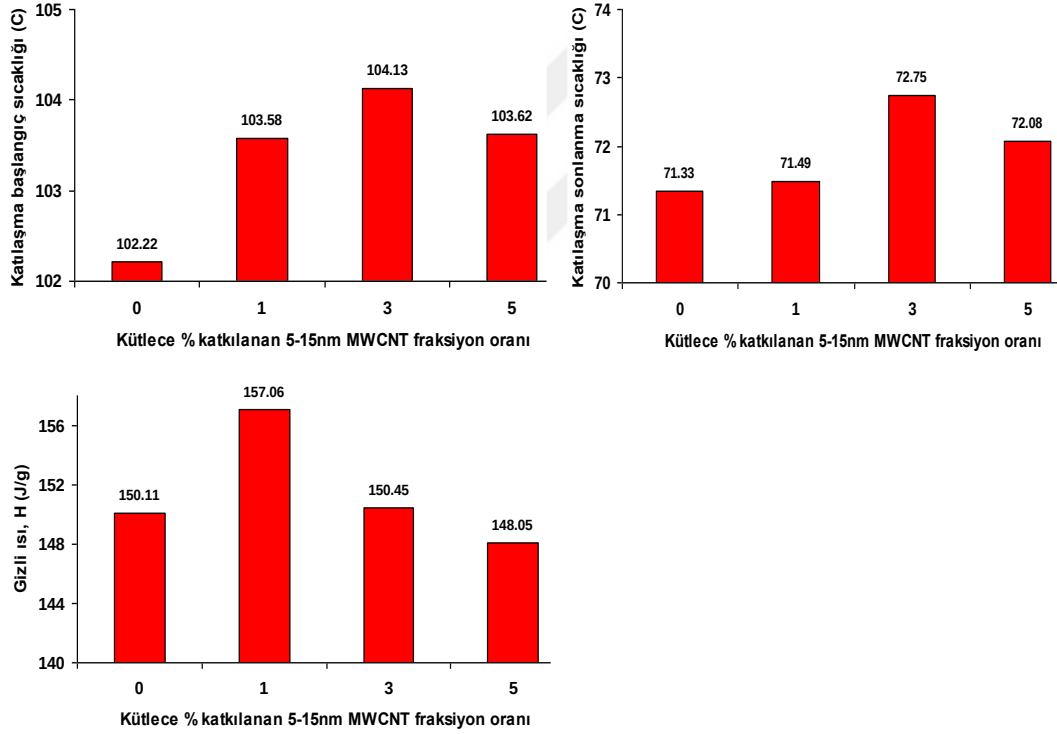
Tkp: Katılma pik sıcaklığı

Tks: katılma sonlanma sıcaklığı





Şekil 15. 5-15nm KNT ile katkılanan A95/KNT kompozit FDM'lerin 2 °C/dk ısıtma hızı uygulanarak geçişinde DTK'dan elde edilen erime başlangıç, erime sonlanma ve erime gizli ısı değerlerinin katkılanan kütlece % KNT bölüntüsü ile değişimi



Şekil 16. 5-15nm KNT ile katkılanan A95/KNT kompozit FDM'lerin 2 °C/dk soğutma hızı uygulanarak geçişinde DTK'dan elde edilen katılma başlangıç, katılma sonlanma ve katılma gizli ısı değerlerinin katkılanan kütlece % KNT bölüntüsü ile değişimi

Çalışma kapsamında son olarak KNT boyutunun, A95 FDM ısı özelliklerine olan etkisinin incelenebilmesi için 30-50nm dış çapa, 5-12nm iç çapa ve 0.5-2µm uzunluğa sahip kısa KNT ile kütlece %1-5 bölüntülerde katkılanan A95 FDM

kompozitlerin DTK ile ısı analizleri gerçekleştirilmiştir. Çizelge 13 (a) ve (b) sırası ile 2 °C/dk ve 6 °C/dk ısıtma/soğutma hızları uygulanarak geçişte DTK'dan elde edilen erime/katılaşma başlangıç ve sonlanma sıcaklıkları ile erime/katılaşma gizli ısı değerlerini göstermektedir. Şekil 17 ve Şekil 18 ise 2 °C/dk ısıtma/soğutma hızlarında Çizelge 13 (a) ve (b)'de verilen erime/katılaşma başlangıç, erime/katılaşma sonlanma sıcaklıkları ve erime/katılaşma gizli ısı değerlerinin katkılanan kütlece % KNT bölüntüsü ile değişimini göstermektedir. Çizelge 13 (a) ve (b) ile birlikte Şekil 17 ve Şekil 18'de verilen sonuçlar incelendiğinde şu yargılara ulaşılmaktadır; i) erime başlangıç ve erime sonlanma sıcaklıkları, katkılanan 30-50nm kısa KNT ile çok fazla değişmemektedir. Erime sıcaklığında ölçülen en yüksek sıcaklık farkı, 1.48 °C ile %5 bölüntüde gözlemlenmektedir, ii) erime gizli ısı değeri katkılanmamış A95 FDM'ye göre yaklaşık %5 artış göstermektedir. Buna karşın, katılaşma gizli ısı değeri katkılanan KNT ile değişim göstermemektedir, iii) 30-50nm kısa KNT ile katkılanan FDM'lerin erime sonlanma ve katılaşma başlangıç sıcaklık farkı yaklaşık olarak 8°C iken, bu fark katkılanmamış A95 FDM'de 11°C olarak ölçülmektedir. Sonuç olarak, diğer karbon tabanlı nanomalzeler ile katkılanan kompozit malzemelerde gözlemlendiği gibi, 30-50nm kısa KNT ile katkılanan FDM'de, katkılanmamış A95 FDM'nin aşırı soğuma etkisi azalmaktadır.

Çizelge 13. A95 FDM içerisine kütlece %1-%5 bölüntülerde katkılanan 30-50nm kısa KNT nanomalzeme ile üretilen FDM/KNT kompozitlere 2 °C/dk ve 6 °C/dk a) ısıtma b) soğutma hızları uygulanarak DTK'dan elde edilen erime, katılaşma sıcaklıkları ve gizli ısı değerleri.

a)

Katkılanan kütlece oran	Isıtma hızı °C/min	Teb (°C)	Tep1 (°C)	Tep2 (°C)	Tes (°C)	Gizli ısı (H _e) J/g
0	2	76.18	87.12	101.99	113.69	150.08
	6	76.41	89.23	103.34	113.69	151.93
1	2	75.51	86.94	102.46	112.61	156.03
	6	76.37	88.93	105.79	113.56	157.81
3	2	75.54	87.62	102.64	112.36	158.39
	6	75.82	89.04	104.29	112.87	159.43

5	2	74.70	87.23	102.25	112.20	158.32
	6	75.65	88.52	103.63	112.67	166.40

Teb: Erime başlangıç sıcaklığı

Tep1: Erime 1. pik sıcaklığı

Tep2: Erime 2. pik sıcaklığı

Tes: Erime sonlanma sıcaklığı

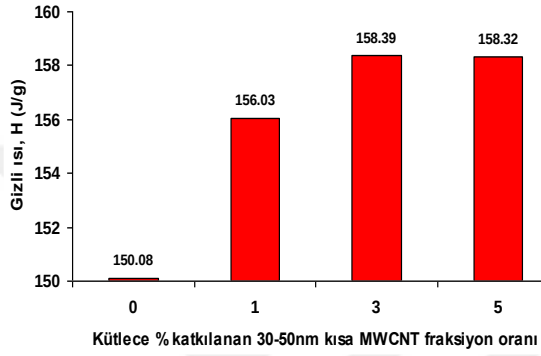
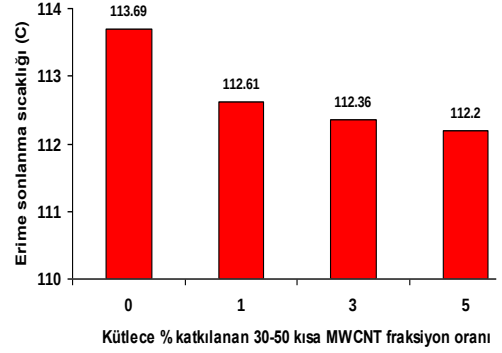
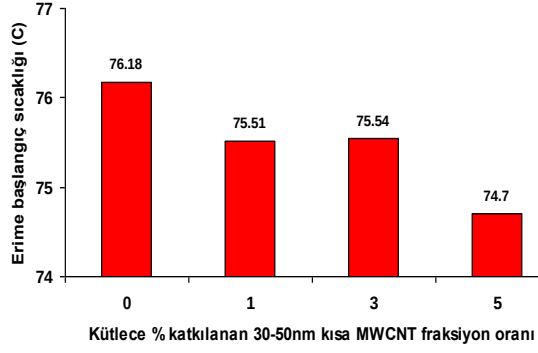
b)

Katkılanan kütlece % oran	Soğutma hızı °C/min	Tkb (°C)	Tkp (°C)	Tks (°C)	Gizli ısı (H _k) J/g
0	2	102.22	85.22	71.33	150.11
	6	100.38	84.29	72.37	149.73
1	2	104.05	84.82	73.18	151.30
	6	102.78	84.12	72.45	153.27
3	2	104.04	85.26	72.81	150.95
	6	102.73	84.03	72.71	147.57
5	2	104.68	85.67	72.39	154.18
	6	102.59	84.00	72.02	157.09

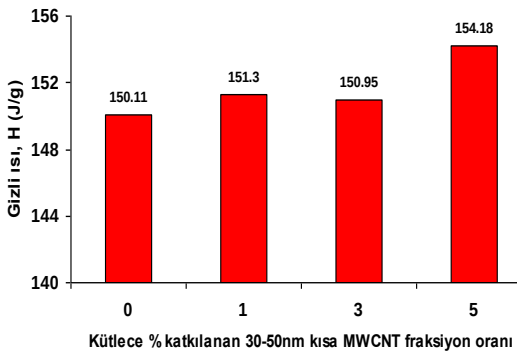
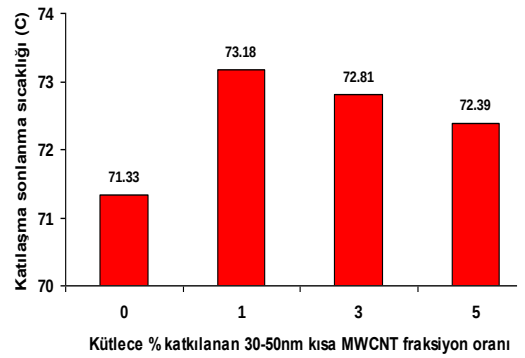
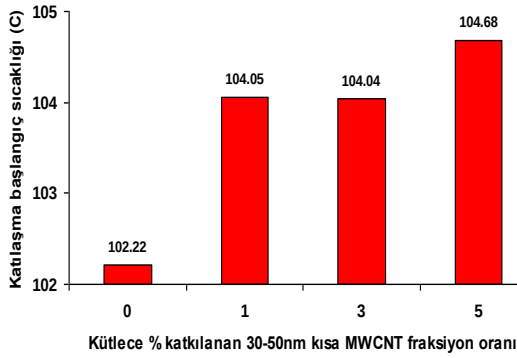
Tkb: Katılma başlangıç sıcaklığı

Tkp: Katılma pik sıcaklığı

Tks: katılma sonlanma sıcaklığı



Şekil 17. 30-50nm kısa KNT ile katkılanan A95/KNT kompozit FDM'lerin 2 °C/dk ısıtma hızı uygulanarak DTK'dan elde edilen erime başlangıç, erime sonlanma ve erime gizli ısı değerlerinin katkılanan kütlece % KNT bölüntüsü ile değişimi

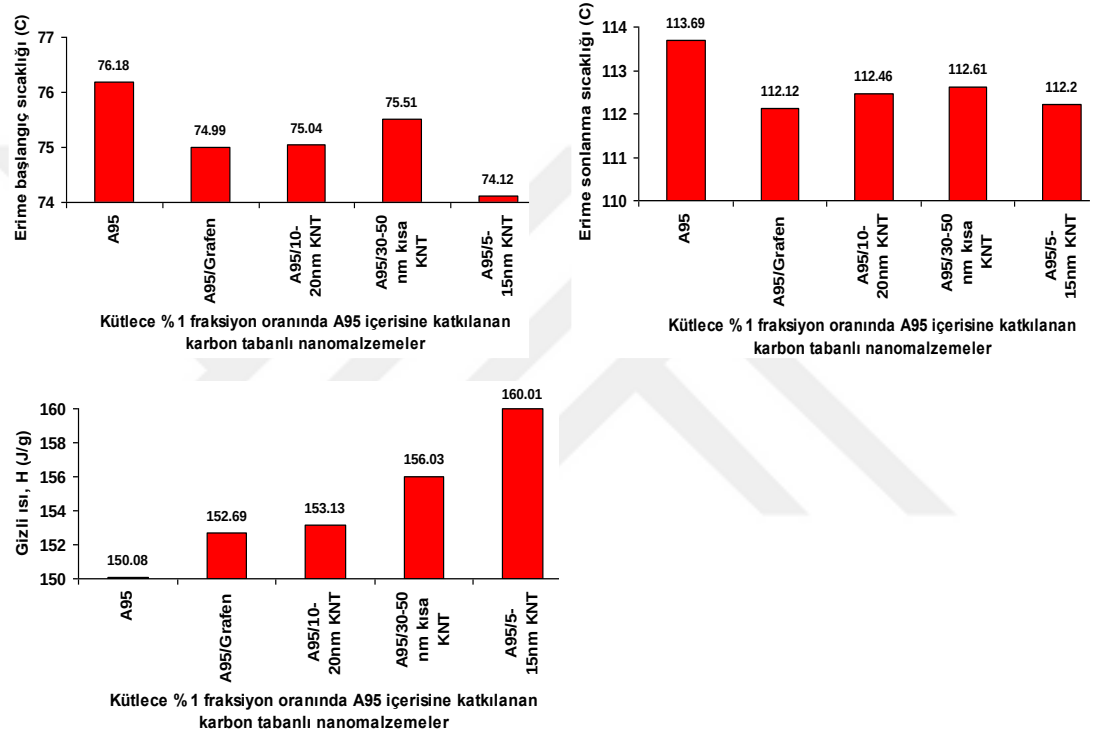


Şekil 18. 30-50nm kısa KNT ile katkılanan A95/KNT kompozit FDM'lerin 2 °C/dk soğutma hızı uygulanarak DTK'dan elde edilen katılaşma başlangıç, katılaşma sonlanma ve katılaşma gizli ısı değerlerinin katkılanan kütlece % KNT bölüntüsü ile değişimi

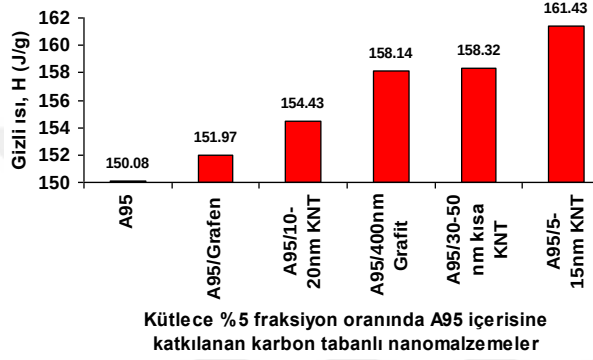
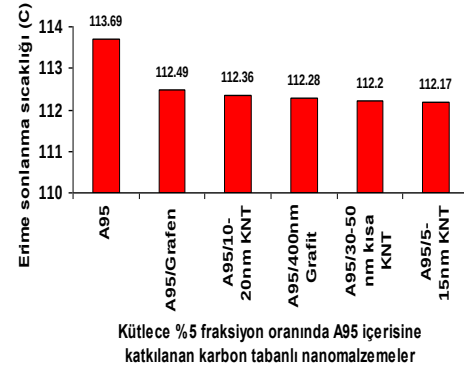
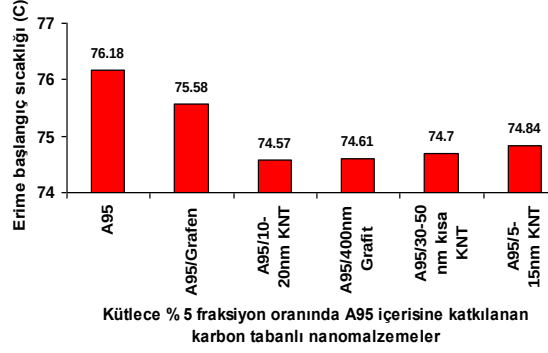
Şu ana kadar Grafen nanoyaparak ve üç farklı boyutlarda KNT ile katkılanan A95 kompozitlerin DTK'dan elde edilen ısıl özellikleri sunulmuş ve elde edilen sonuçlar detaylı olarak tartışılmıştır. Belirtilen kompozitlerin gerek kendi aralarında gerek ise katkılanmamış A95 FDM'ye göre erime, katılaşma sıcaklıkları ile ısı depolama kapasitelerinin karşılaştırmaları izleyen bölümde detaylandırılmıştır.

Şekil 19 ve Şekil 20'de, sırası ile kütlece %1 ve %5 bölüntülerde farklı karbon tabanlı nanomalzemeler ile katkılanan kompozitlerin erime başlangıç, erime sonlanma sıcaklıkları ve erime gizli ısı değerleri karşılaştırılmıştır. Şekil 21 ise belirtilen kütlece bölüntülerdeki karbon nanomalzeme katkılı kompozitlerin, A95 FDM'ye göre erime sıcaklıkları ile erime gizli ısı değerlerinin % olarak mutlak değişimini göstermektedir. Şekillerde verilen sonuçlar ayrıntılı olarak incelendiğinde şu yargılara ulaşılmaktadır; i) kütlece %1 bölüntüde karbon nanomalzeme katkılı kompozitler göz önüne alındığında, Grafen A95, FDM'nin ısı depolama kapasitesini %1.7 artırırken, 5-15nm boyutundaki KNT %6.6 artırmaktadır. (Şekil 21 sağ üst). Kütlece bölüntü %5'e çıkarıldığında, Grafen katkılı kompozit malzemenin ısı depolama kapasitesi yaklaşık olarak aynı kalırken, 5-15nm boyutundaki KNT katkılı kompozitin ısı depolama kapasitesi yaklaşık olarak %7.5 artmaktadır. Benzer şekilde diğer boyutlardaki KNT katkılı kompozitlerin ısı depolama kapasiteleri kütlece bölüntü oranı arttıkça artmaktadır. Şekillerde verilen değerlerden çıkarılabilecek diğer önemli bir sonuç, kompozitlerin ısı depolama kapasitelerinin katkılanan KNT boyutu ile değişimidir. Uzunlukları aynı çapları farklı olan 10-20 nm ve 5-15 nm KNT'lerden çap azaldıkça ısı depolama kapasitesinin arttığı gözlemlenmiştir. Kısa olarak adlandırılan 30-50nm KNT, büyük çapa sahip olmasına karşın ısı depolama kapasitesi 10-20nm ve 5-15nm KNT arasında çıkmaktadır. Sonuç olarak, çap/boy oranının ısı tutma kapasitesini etkilediği gözlemlenmektedir, ii) erime sıcaklıklarının katkılanmamış A95'e göre değişimi göz önüne alındığında kütlece %1 bölüntüde karbon tabanlı nanomalzemeler ile katkılanmış kompozitlerden 5-15nm KNT %2.7

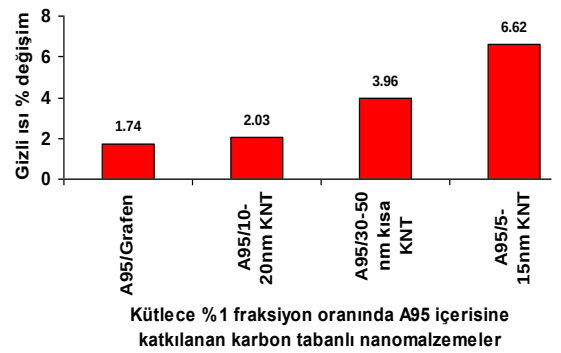
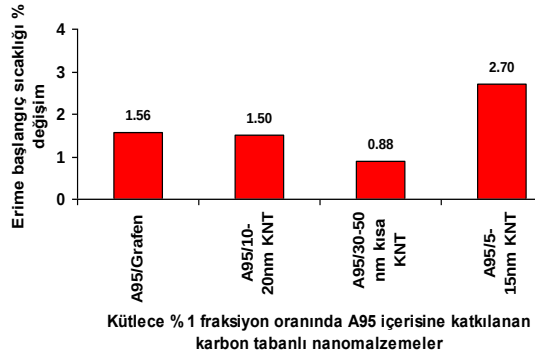
ile en yüksek sıcaklık değişimini vermektedir. Katkılanan kütlece bölüntü arttırıldığında kompozitlerin erime sıcaklığındaki A95 FDM'ye göre değişim yaklaşık olarak %2'nin altında kalmaktadır. Elde edilen bu sonuçlar ışığında, farklı karbon nanomalzemeler ile katkılanmış kompozitlerin, katkılanmamış A95 FDM'ye göre erime sıcaklığını değiştirmedikleri gözlemlenmiştir.

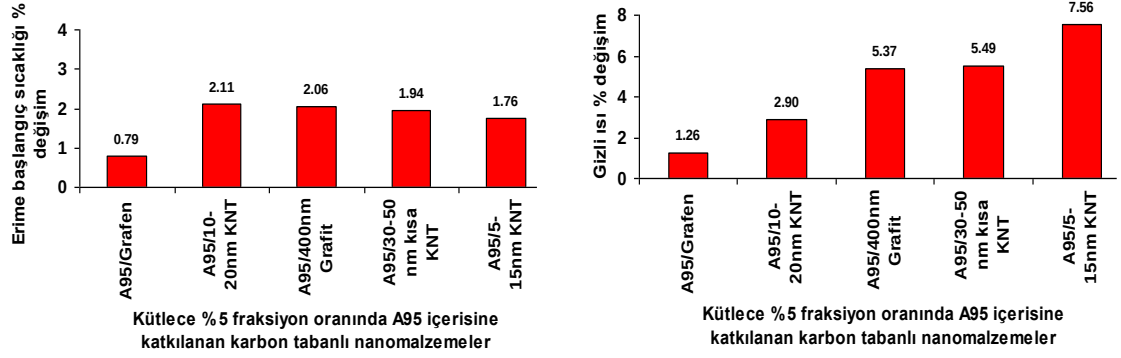


Şekil 19. Kütlece %1 bölüntüde A95 içerisine katkılanan karbon tabanlı nanomalzemeler ile üretilen kompozitlerin erime başlangıç, erime sonlanma sıcaklıkları ve erime gizli ısı değerlerinin karşılaştırılması



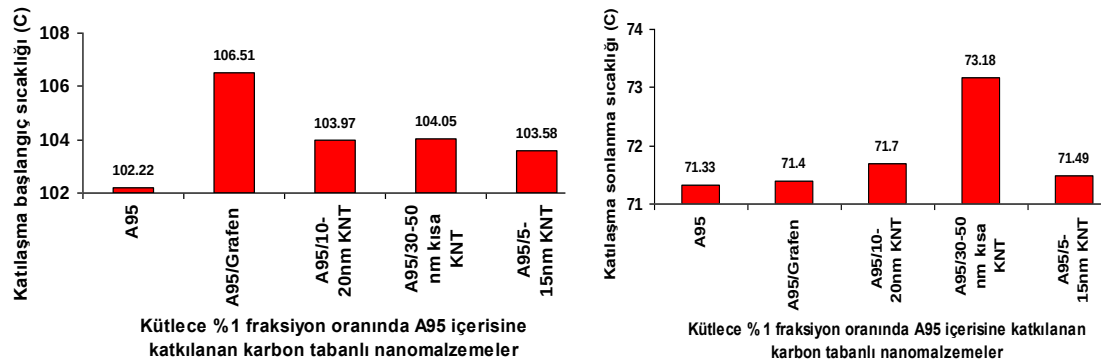
Şekil 20. Kütlece %5 bölüntüde A95 içerisine katkılanan karbon tabanlı nanomalzemeler ile üretilen kompozitlerin erime başlangıç, erime sonlanma sıcaklıkları ve erime gizli ısı değerlerinin karşılaştırılması

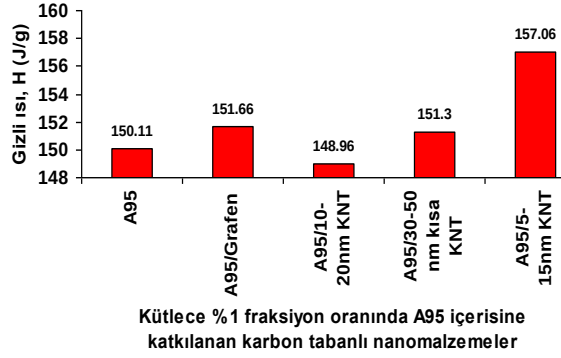




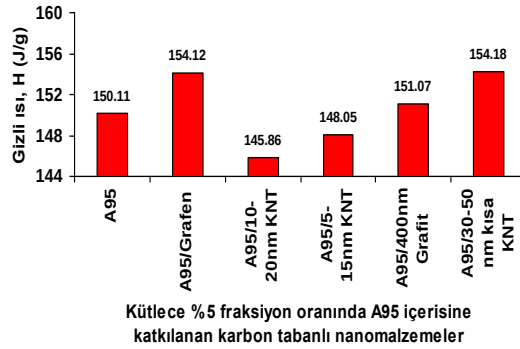
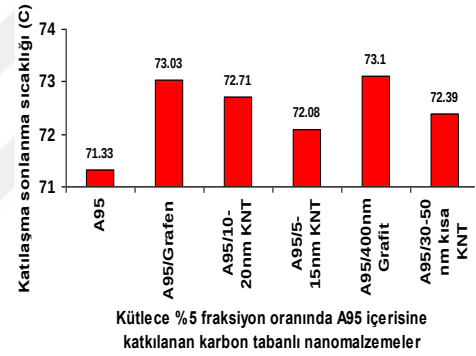
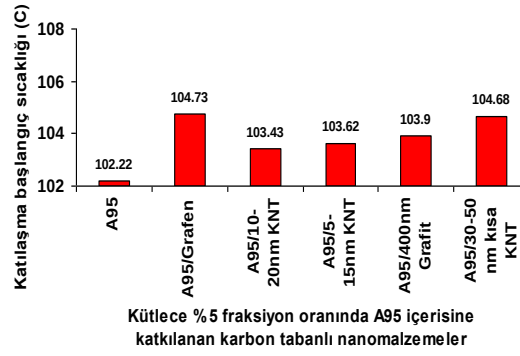
Şekil 21. Kütlece %1 ve %5 bölüntülerde A95 içerisine katkılanan karbon tabanlı nanomalzemeler ile üretilen kompozitlerin erime başlangıç ve erime gizli ısı değerlerinin A95 FDM'ye göre % değişimi

Şekil 22 ve Şekil 23 sırası ile kütlece %1 ve %5 bölüntülerde A95 içerisine katkılanan karbon tabanlı kompozitlerin katılma başlangıç, katılma sonlanma ve katılma gizli ısı değerlerinin karşılaştırmaktadır. A95 FDM'nin katılma sonlanma sıcaklığı katkılanan karbon nanomalzeme bölüntüsüne göre çok az değişim gösterirken, katılma başlangıç sıcaklığı farklılık göstermektedir. Diğer bir ifade ile katkılanan karbon tabanlı nanomalzemeler çekirdeklenmeyi hızlandırarak A95 FDM'nin katılma sıcaklığını artırmakta ve A95 FDM'sinde görülen ve istenmeyen aşırı soğuma etkisini azaltmaktadır. Ayrıca katılma gizli ısı değeri, katkılanan karbon tabanlı nanomalzemelerden çok az etkilenmekte olup, A95 FDM'ye göre en yüksek değişim, 5-15nm KNT katkılı kompozitte gözlemlenmektedir.





Şekil 22. Kütlece %1 bölüntüsünde A95 içerisine katkılanan karbon tabanlı nanomalzemeler ile üretilen kompozitlerin katılma başlangıç, katılma sonlanma ve katılma gizli ısı değerlerinin karşılaştırılması



Şekil 23. Kütlece %5 bölüntüsünde A95 içerisine katkılanan karbon tabanlı nanomalzemeler ile üretilen kompozitlerin katılma başlangıç, katılma sonlanma ve katılma gizli ısı değerlerinin karşılaştırılması

3.2 Karbon tabanlı nanomalzemeler ile katkılanmış faz değişken kompozit malzemelerin ısı iletkenlik değerleri

Bu bölümde sırası ile saf A95, Grafen nanoyaprak, dış çapı 10-20nm iç çapı 5-10nm olan ve 10-30 µm uzunluğa sahip KNT, dış çapı 5-15nm iç çapı 3-5nm olan ve 50 µm uzunluğa sahip KNT ve dış çapı 30-50nm iç çapı 5-12nm olan ve 0.5-2µm uzunluğa sahip KNT ile katkılanan A95/kompozit malzemelerin KD2 Pro ısı iletkenlik ölçer cihazından elde edilen ısı iletkenlik değerleri ayrıntılı olarak sunulmaktadır.

Giriş bölümünde tartışıldığı üzere organik FDM'ler; ileri teknoloji kullanan uzay, havacılık, askeri, otomotiv ve mühendislik alanlarının diğer birçok uygulamalarında etkin olarak kullanılmalarına karşın ısı iletkenlik değerleri oldukça düşüktür. Literatürde sıklıkla kullanılan gerek parafin tabanlı gerekse parafin olmayan organik FDM'lerin ısı iletkenlik değerleri 0.15-0.3 W/mK aralığında değişmektedir. Buna karşın organik FDM'lerin güvenilir olarak kullanılabilmesi için ısı iletkenlik değerlerinin >1 W/mK olması istenmektedir. Bu amaç doğrultusunda, organik FDM'lerin ısı iletkenliklerinin artırılmasına yönelik günümüze kadar literatürde gerçekleştirilen çalışmalar ayrıntılı olarak verilmiş ve tartışılmıştır. Giriş bölümünde verilen literatür özetinden anlaşılabileceği üzere organik FDM'lerin ısı iletkenliklerinin iyileştirilmesinde kullanılması gereken en etkin yöntemin karbon tabanlı nanomalzemeler ile katkılanması olduğu sonucu çıkarılmıştır.

Şekil 24 (a) ve (b), sırası ile kütlece %1-%7 bölüntülerde Grafen nanoyaprak ile katkılanan A95 FDM'lerin, ölçülen ısı iletkenlik değerlerini ve katkılanmamış A95 FDM'ye göre % artış miktarını göstermektedir. Bu noktada şunu belirtmek gerekir ki, çalışma kapsamında incelenen tüm karbon katkılı kompozitler ile katkılanmamış A95 FDM'nin ısı iletkenlik değerleri altı kere ölçülmüş ve ölçüm değerlerinin ortalaması alınarak sonuçlar elde edilmiştir. Bunlara ek olarak, ölçümlerden önce KD2 Pro ısı iletkenlik cihazının kalibrasyonu, üretici firma tarafından verilmiş olan ve ısı iletkenliği bilinen test malzemesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 24 (a)'dan görüleceği üzere, katkılanmamış A95 FDM'nin ısı iletkenlik değeri 0.38 W/mK olarak ölçülmektedir. Buna karşın, tedarikçi firma A95 FDM'nin ısı iletkenlik değerini 0.22 W/mK olarak vermektedir. Bu çalışmada ölçülen ısı

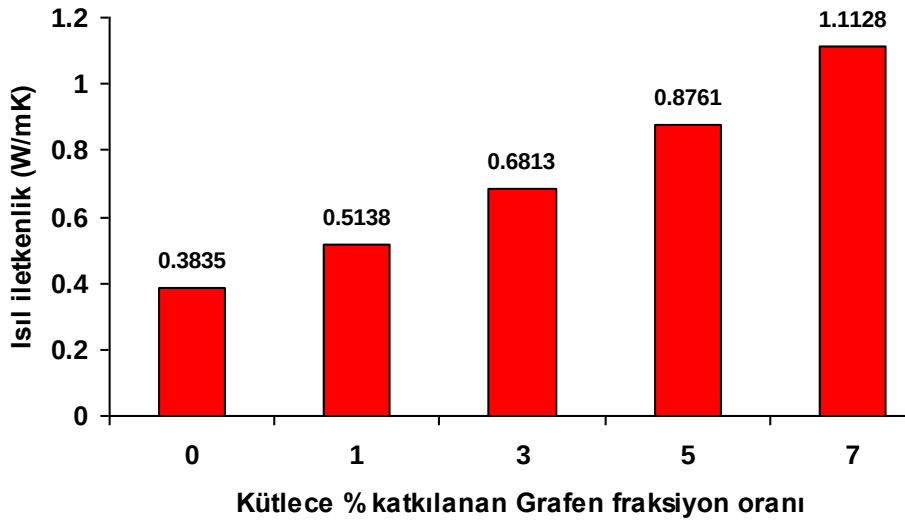
iletkenlik değeri ile tedarikçi firmanın yayınlandığı değer arasındaki farkın neden kaynaklandığı bilinmemektedir. Fakat bu çalışmada verilmiş olan tüm ısı iletkenlik değerlerinin güvenilir olduğu söylenebilir. Şekil 24’de verilen sonuçlar ayrıntılı olarak incelendiğinde şu yargılara ulaşılmaktadır; i) ısı iletkenlik, katkılanan kütlece Grafen bölüntüsüyle aşağıda verilmiş olan eşitlikte görüleceği üzere doğrusal olmayan bir ilişkiyle değişmektedir, ii) kütlece %7 Grafen nanoyaparak içeren kompozit malzemenin ısı iletkenlik değeri 1.11 W/mK olarak ölçülmüş olup bu durumda katkılanmamış A95 FDM’ye göre yaklaşık 3 kat artış sağlanmıştır.

$$k_{kmp} = 0.0043\phi^2 + 0.065\phi + 0.4452$$

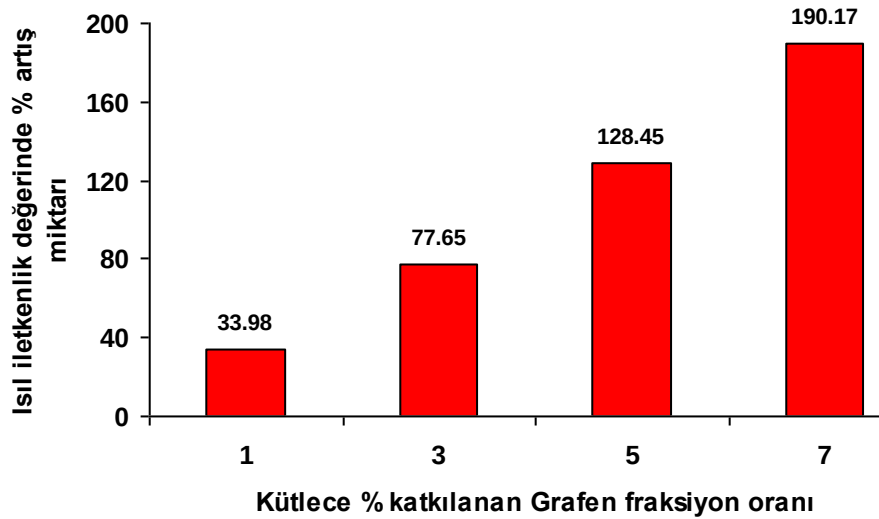
k_{kmp} : kompozit malzeme ısı iletkenlik

ϕ : kütlece % bölüntü

Bu çalışmada ideal olarak istenilen durum, FDM’lerin erime/katılaşma sıcaklıklarını ve erime/katılaşma gizli ısı değerlerini değiştirmeksizin ısı iletkenlik değerini iyileştirmektir. Bu kapsamda A95/Grafen kompozit malzemesinin DTK’dan elde edilen ısı özellik değerleri ile ısı iletkenlik sonuçlarının aynı anda ele alınması ve tartışılması gereklidir. Bir önceki bölümde detaylı olarak tartışıldığı üzere Grafen katkılı A95 FDM’nin çalışılan tüm kütlece bölüntülerde erime/katılaşma sıcaklığı, katkılanmamış A95 FDM’ye göre değişmemiş buna karşın ısı depolama kapasitesi ise yaklaşık %1.3 artış göstermiştir. Elde edilen bu veriler ışığında, Grafen katkılanmış FDM istenilen özellikleri sağlamakta olup birçok uygulamada kullanılmaya uygundur.



(a)

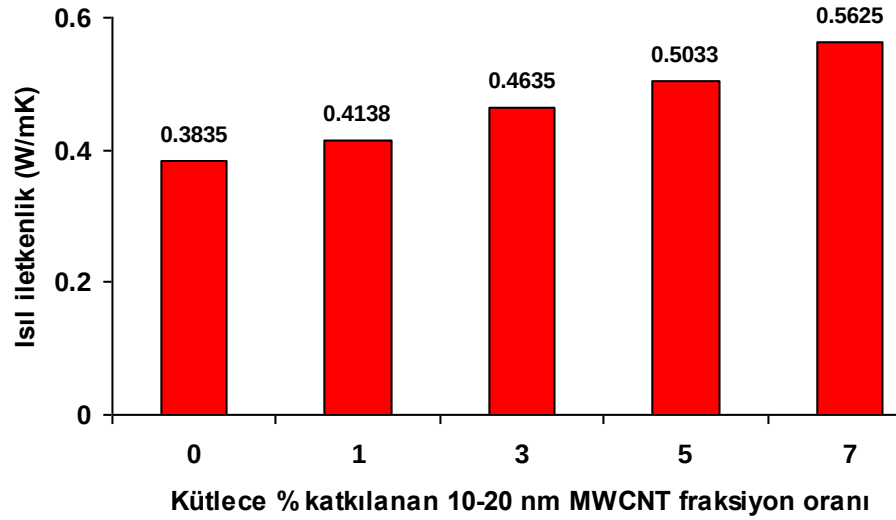


(b)

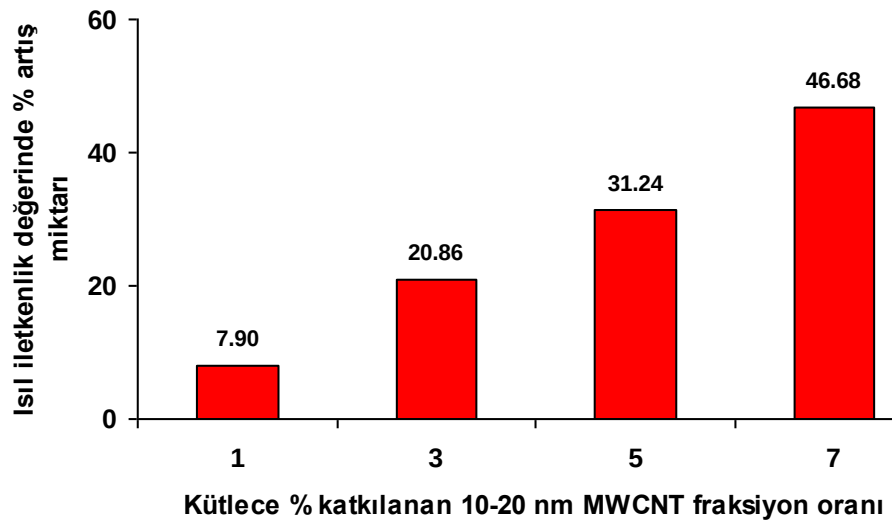
Şekil 24. Kütlece farklı % bölüntülerde Grafen ile katkılanan A 95 FDM/Grafen kompozit malzemelerin a) ısı iletkenlik değerleri, b) A95 FDM/Grafen kompozit malzemelerin ısı iletkenlik değerlerinin saf A95'e göre % artış miktarı.

Şekil 25 (a) ve (b), sırası ile kütlece %1-%7 bölüntülerde 10-20nm KNT ile katkılanan A95 FDM'lerin ölçülen ısı iletkenlik değerlerini ve katkılanmamış A95 FDM'ye göre % artış miktarını göstermektedir. Elde edilen sonuçlardan da görüleceği üzere, katkılanan KNT bölüntüsüyle ısı iletkenlik doğrusal olarak değişmekte ve kütlece %7 bölüntüde katkılanmamış A95 FDM'ye göre yaklaşık %46'lık bir artış elde edilmektedir. KNT katkılı FDM'de ölçülen bu artış miktarı,

Grafen katkılı FDM ile karşılaştırıldığında, artışın çok düşük olduğu görülmektedir. Örneğin, kütlece %1 Grafen katkılı FDM'den elde edilen ısı iletkenlik miktarındaki artış, yaklaşık olarak kütlece %7 10-20nm KNT katkılı FDM ile ısı iletkenlik miktarındaki artış ile aynı çıkmaktadır. İlerleyen bölümlerde verilecek olan sonuçlardan da görüleceği üzere, diğer KNT katkılı FDM'lerin ısı iletkenlik artışları yaklaşık olarak 10-20nm KNT ile aynı ya da daha düşük çıkmaktadır. Bu noktada sorulması gereken ve üzerinde tartışılması gereken soru; neden ve/veya hangi mekanizma sonucu yaklaşık aynı ısı iletkenlik değerlerine sahip olan Grafen ve KNT, katkılı oldukları FDM'de farklı ısı iletkenlik artış miktarına neden olmaktadır. Bilindiği üzere ısı iletkenlik fonon saçılım mekanizmasına dayanmakta olup, yüksek fonon frekans saçılımına sahip malzemelerin ısı iletkenlik değerleri yüksek çıkmaktadır. Diğer bir ifade ile, ısı iletkenlikleri düşük olan malzemelerin fonon saçılımları düşüktür. Isı iletkenlik değerleri düşük olan FDM içerisine katkılanan nanomalzemeler ile üretilen kompozitlerin ısı iletkenliklerinin yüksek çıkması, düşük olan fonon saçılım frekansının artmasıyla açıklanabilir. Bu kapsamda düşük ısı iletkenliğe sahip olan FDM içerisine katkılanacak olan nanomalzemelerin, FDM içerisine çok iyi karışması ve yüksek yüzey alanına sahip olması gerekmektedir. Çalışma kapsamında incelenen farklı boyutlardaki KNT nanomalzemeler, Grafen nanoyaprak ile kıyaslandığında daha düşük yüzey alanına sahiptirler. Bunlara ek olarak Grafen'in iki boyutlu ve levha şeklinde olması fonon saçılım frekansını artırmakta ve aynı zamanda FDM içerisine daha iyi karışmasını sağlamaktadır.



(a)

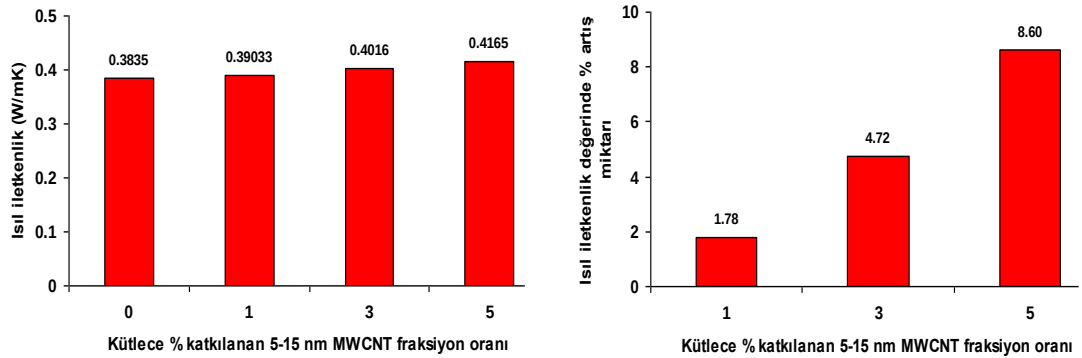


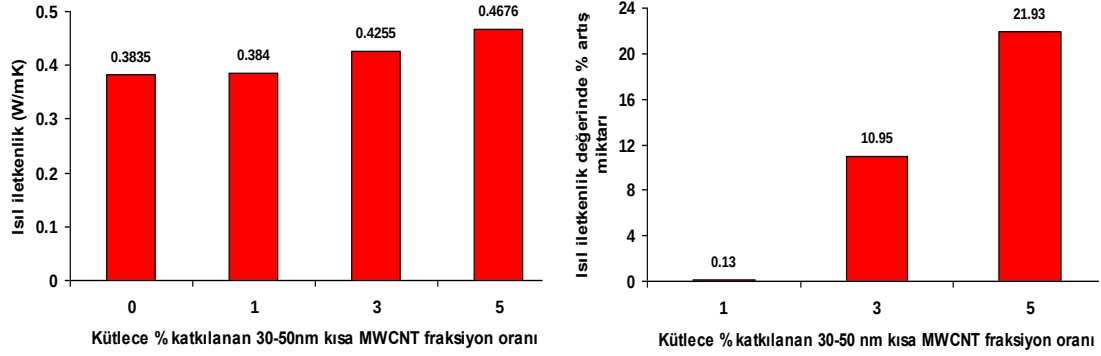
(b)

Şekil 25. Kütlece farklı % bölüntülerde 10-20nm KNT ile katkılanan A95 FDM/KNT kompozit malzemelerin a) ısı iletkenlik değerleri, b) A95 FDM/KNT kompozit malzemelerin ısı iletkenlik değerlerinin saf A95'e göre % artış miktarı.

Şekil 26, kütlece %1-%5 bölüntülerde 5-15nm KNT ve 30-50nm kısa KNT ile katkılanan A95 FDM'lerin ölçülen ısı iletkenlik değerlerini ve katkılanmamış A95 FDM'ye göre % artış miktarını göstermektedir. Şekillerden açıkça görüleceği üzere, belirtilen nanomalzemeler ile katkılanan FDM'den elde edilen ısı iletkenlik artış miktarı hem 10-20nm KNT'den, hem de Grafen katkılı kompozitlerden oldukça düşük çıkmaktadır. Elde edilen bu sonuç, DTK analizinde olduğu gibi, KNT ile

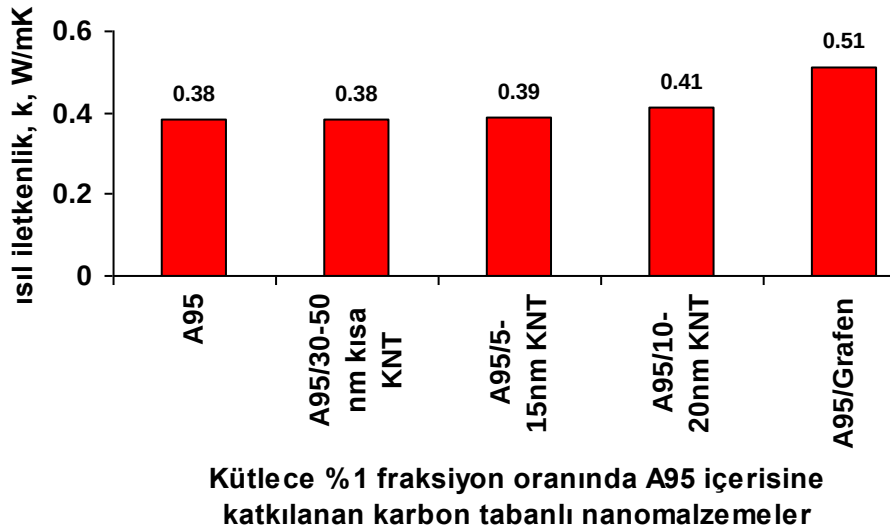
katkılanan kompozitlerin ısı iletkenlik değ erlerinin KNT boyutuna bağlı olduğunu göstermektedir. Uzunlukları yaklaşık eğit fakat çapları farklı olan 10-20nm KNT ile 5-15nm KNT kompozitlerinin ısı iletkenlik sonuçları karėılaėtırıldıėında, KNT boyutu azaldıkça ısı iletkenlik değ erinin azaldığı gözlemlenmektedir. Örneğin, kütlece %5 bölüntüde 10-20nm KNT katkılı kompozitin ısı iletkenlik değ erinde elde edilen artış miktarı yaklaşık %31.2 iken, bu değ er 5-15nm için %8.6 olarak ölçülmektedir. Buna karėın, bir önceki bölümde ayrıntılı olarak verilen ve tartığılan DTK sonuçlarından hatırlanacağı üzere, KNT boyutu azaldıkça kompozitin ısı depolama kapasitesinin arttığı gözlemlenmektedir. Örneğin kütlece %5 bölüntüde 10-20nm KNT kompozitin ısı depolama kapasitesindeki artış miktarı %2.9 iken, bu değ er 5-15nm için %7.5 olarak ölçülmektedir. Elde edilen bu sonuçlar ığığında; i) KNT katkılı kompozitlerin ısı iletkenliği ve ısı depolama kapasitesinin KNT boyutu ile değiğtiği, ii) karbon katkılı kompozit malzemelerin ısı depolama kapasitesindeki artış oranı ile ısı iletkenliklerinin artış oranı arasında ters iliğki olduğu g zlemlenmiğtir. Diğer bir ifade ile katkılanmamığ FDM'ye göre ısı depolama kapasitesi artan kompozit malzemelerin ısı iletkenlik artış oranı azalmaktadır.



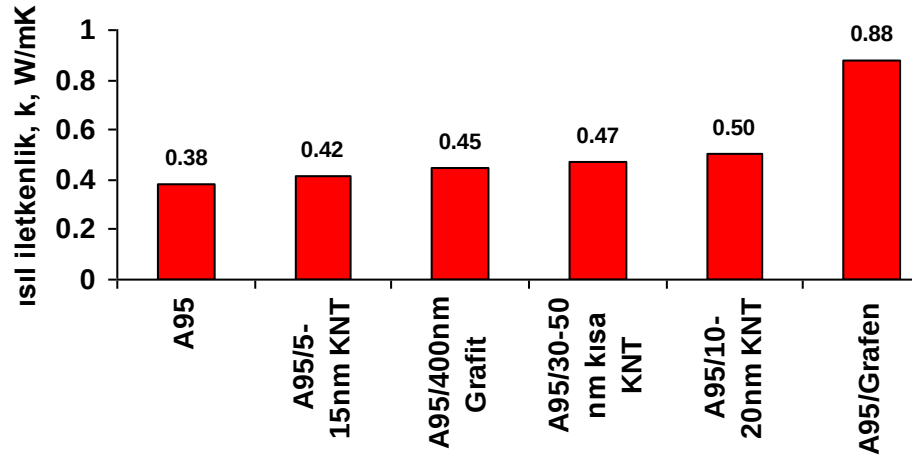


Şekil 26. Kütlece %1-5 bölüntülerde 5-15nm KNT ile 30-50nm kısa KNT ile katkılanan A95/KNT kompozit malzemelerin ısı iletkenlik değerleri ve A95'e göre artış miktarı

Şekil 27 (a) ve (b), sırası ile çalışma kapsamında kütlece %1 ve %5 bölüntülerde katkılanan 30-50nm kısa KNT, 5-15nm KNT, 10-20nm KNT, 400nm Grafit ve Grafen nanomalzemelerin ölçülen ısı iletkenliklerinin karşılaştırılmasını vermektedir. Şekil 27 ayrıntılı olarak incelendiğinde şu sonuçlara ulaşılmaktadır; i) katkılanan beş farklı karbon tabanlı kompozitten, A95 FDM'ye göre en düşük ve en yüksek ısı iletkenlik artışı sırası ile 5-15nm KNT ve Grafen katkı kompozitlerde gözlemlenmektedir, ii) KNT çap'ı arttıkça kompozit malzemenin ısı iletkenliği artmaktadır.



(a)



Kütlece %5 fraksiyon oranında A95 içerisine katkılanan karbon tabanlı nanomalzemeler

(b)

Şekil 27. Kütlece a) %1 ve b) %5 bölüntülerde A95 içerisine katkılanan karbon tabanlı nanomalzemeler ile üretilen kompozitlerin ısı iletkenlik değeri

4. GENEL SONUÇLAR

Yüksek lisans tezi kapsamımda, A95 FDM içerisine kütlece %1-%7 bölüntülerde Grafen nanoyaprak, dış çapı 10-20nm iç çapı 5-10nm ve uzunluğu 10-30 μm olan çok duvarlı karbon nanotüp (KNT), dış çapı 5-15nm iç çapı 3-5nm ve uzunluğu 50 μm olan KNT ve dış çapı 30-50nm iç çapı 5-12nm ve uzunluğu 0.5-2 μm olan KNT katkılanarak üretilen kompozit malzemelerin DTK ve KD2 Pro cihazı ile ısı özellikleri belirlenmiştir. Gerçekleştirilen kapsamlı deneyler ışığında aşağıda maddeler halinde verilen sonuçlara ulaşılmıştır.

- DTK analiz sonucunda katkılanmamış A95 FDM'nin erime sıcaklığı 76.18 $^{\circ}\text{C}$, erime sonlanma sıcaklığı ise 113.69 $^{\circ}\text{C}$ olarak ölçülmüştür. Gram başına erime ısı depolama kapasitesi ise 150.08 J olarak bulunmuştur. Katılma başlangıç ve sonlanma sıcaklıkları sırası ile 102.22 $^{\circ}\text{C}$ ve 71.33 $^{\circ}\text{C}$ olarak ölçülmüştür.
- A95 FDM içerisine Grafen nanoyaprak katkılanarak üretilen kompozit malzemenin erime başlangıç ve erime sonlanma sıcaklıkları, katkılanan Grafen nanoyaprak kütlece bölüntüsü ile çok az değişmiştir. Diğer bir ifade ile katkılanan Grafen, A95 FDM'nin erime sıcaklığını etkilememektedir. Örneğin katkılanmamış A95 FDM'nin erime sıcaklığı 76.18 $^{\circ}\text{C}$ iken %7 Grafen nanoyaprak ile katkılanan A95/Grafen kompozit malzemenin erime sıcaklığı 75.79 $^{\circ}\text{C}$ olarak ölçülmüştür. Katkılanmış ve katkılanmamış A95 FDM'lerin erime gizli ısı değerleri incelendiğinde, katkılanan tüm kütlece Grafen nanoyaprak bölüntülerinde, A95/Grafen kompozitlerin erime gizli ısı değerleri saf A95 FDM'ye göre yaklaşık olarak %1 daha yüksek çıkmıştır.
- Çalışma kapsamında incelenen tüm karbon tabanlı nanomalzemeler arasında, katkılanmamış A95 FDM'ye göre en yüksek erime sıcaklık değişimi, %2.7 ile 5-15nm KNT katkılı kompozit malzemede gözlemlenmektedir. Katkılanan kütlece bölüntü artırıldığında kompozitlerin erime sıcaklığındaki değişim, A95 FDM'ye göre yaklaşık olarak %2'nin altında kalmaktadır. Elde edilen bu sonuçlar ışığında, farklı karbon nanomalzemeler ile katkılanmış

kompozitlerin erime sıcaklıklarının, katkılanmamış A95 FDM'ye göre değişmediği sonucu çıkarılmıştır.

- Çalışma kapsamında incelenen tüm karbon tabanlı nanomalzemeler arasında, katkılanmamış A95 FDM'ye göre en yüksek ısı depolama kapasitesi değişimini, %7.5'lik artış ile 5-15nm boyutunda KNT ile katkılanan kompozit malzeme vermiştir.
- A95 FDM'nin ısı iletkenlik değeri 0.38 W/mK olarak ölçülmektedir. Buna karşın tedarikçi firma A95 FDM'nin ısı iletkenlik değerini 0.22 W/mK olarak yayınlamıştır. Grafen katkılı kompozit FDM'lerin ısı iletkenliği, katkılanan kütlece Grafen bölüntüsü ile doğrusal olmayan bir ilişkiyle değişmiş olup kütlece %7 Grafen nanoyaprak içeren kompozit malzemenin ısı iletkenlik değeri 1.11 W/mK olarak ölçülmektedir. Bu durumda, katkılanmamış A95 FDM'ye göre yaklaşık 3 kat artış sağlanmıştır.
- 10-20nm KNT ile katkılanan A95 FDM'lerin ölçülen ısı iletkenlik değerleri katkılanan KNT bölüntüsü ile doğrusal olarak değişmiş olup kütlece %7 bölüntüde, katkılanmamış A95 FDM'ye göre yaklaşık %46'lık bir artış sağlanmıştır. KNT katkılı FDM'de ölçülen bu artış miktarı, Grafen katkılı FDM ile karşılaştırıldığında, artışın çok düşük olduğu gözlemlenmiştir. Örneğin kütlece %1 Grafen katkılı FDM'den elde edilen ısı iletkenlik miktarındaki artışla, kütlece yaklaşık olarak %7 10-20nm KNT katkılı FDM'den elde edilen artış aynı çıkmıştır. Çalışma kapsamında incelenen diğer boyutlardaki KNT katkılı FDM'lerin ısı iletkenlik artışları yaklaşık 10-20nm KNT ile aynı ya da daha düşük çıkmıştır.
- KNT ile katkılanan kompozitlerin erime/katılama gizli ısı değerlerinin ve ısı iletkenlik değerlerinin KNT boyutu ile değiştiği gözlemlenmiştir.
- Karbon katkılı kompozit malzemelerin ısı depolama kapasitesindeki artış oranı ile ısı iletkenliklerinin artış oranı arasında ters ilişki olduğu gözlemlenmiştir. Diğer bir ifade ile katkılanmamış FDM'ye göre ısı depolama kapasitesi artan kompozit malzemelerin ısı iletkenlik artış oranı azalmıştır.

KAYNAKLAR

- Chen Y-J., Nguyen D-D., Shen M-Y., Yip M-C., Tai N-H.** (2013). Thermal characterization of the graphite nanosheets reinforced parafin phase-change composites, *Composites: Part A*, 44, 40-46.
- Chintakrinda k., Weinstein R.D., Fleischer A.S.** (2011). A direct comparison of three different material enhancement methods on the transient thermal response of parafin change material exposed to high heat fluxes, *International Journal of Thermal Sciences* 50, 1639-1647.
- Cui y., Liu C., Hu S., Yu X.** (2011). the experimental exploration of carbon nanofiber and carbon nanotube additives on thermal behavior of phase change materials, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95, 1208-1212.
- Elgafy A., Lafdi K.** (2005).Effect of carbon nanofiber additives on thermal behavior of phase change materials, *Carbon*, 43, 3067-3074.
- Fan L., Khodadadi JM.** (2012). An experimental investigation of enhanced thermal conductivity and expedited unidirectional freezing of cyclohexane-based nanoparticle suspensions utilized as nanoenhanced phase change materials (NePCM), *International Journal of Thermal Science*, 62, 120-126.
- Fan L-W., Fang X., Wang X., Zeng Y., Xiao Y-Q., Yu Z-T., Xu X., Hu Y-C., Cen K-F.** (2013). Effects of various carbon nanofillers on the thermal conductivity and energy storage properties of parafin based nanocomposite phase change materials, *Applied Energy*, 100, 163-172.
- Fleischer A.S., Chintakindra K., Weinstein R.D., Bessel C.A.** (2008). Transient thermal management using phase change materials with embedded graphite nanofibers for systems with high power requirements, *Proceedings of IThERM*, 4544317, 561-566.
- Ho C.J., Gao J.Y.** (2009).Preparation and thermophysical properties of nanoparticle-in-paraffin emulsion as phase change material, *International Communication in Heat and Mass Transfer*, 36, 467-470.
- Kim S, Drzal T.L.** (2009). High latent heat storage and high thermal conductivity phase change materials using exfoliated graphite nanoplatelets, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93, 136-142.
- Kumaresan V., Velraj R., Das S.K.** (2012). The effect of carbon nanotubes in enhancing the thermal transport properties of PCM during solidification, *Heat Mass Transfer*, 48, 1345-1355.
- Li M.** (2013). A nano-graphite/parafin phase change material with high thermal conductivity, *Applied Energy*, 106, 25-30.
- Pincemin S., Olives R., py X., Christ M.** (2008). Highly conductive composites made of phase change materials and graphite for thermal storage, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 92, 603-613.

- Sanusi O., Warzoha R., Fleischer AS.** (2011). Energy storage and solidification of parafin phase change material embedded with graphite nanobibers, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 54, 4429-4436.
- Shaikh S., Lafdi K., Hallinan K.** (2008). Carbon nanoadditives latent energy storage of phase change materials, *Journal of Applied Physics*, 103, 094302.
- Shi J-N., Ger M-D., Liu Y-M., Fan Y-C., Wen N-T., Lin C-K., Pu N-W.** (2013). Improving the thermal conductivity and shape-stabilization of phase change materials using nanographite additives, *Carbon*, 51, 365-372.
- Teng T-P., Yu C-C.** (2012). The effect on heating rate for phase change materials containing MWCNTs, *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 3, 340-342.
- Wang J., Xie H., Li Y., Xin Z.** (2010). PW based phase change nanocomposites containing Al₂O₃, *Journal of Thermal Analysis Calorimetry*, 102, 709-713.
- Wang J., Xie H., Xin Z., Li Y.** , (2010). Chen L., Enhancing thermal conductivity of palmitic acid based phase change materials with carbon nanotubes as fillers, *Solar Energy*, 84, 339-344.
- Wang J., Xie H., Xin Z., Li Y.** (2010b). Increasing the thermal conductivity of palmitic acid by the addition of carbon nanotubes, *Carbon*, 48, 3979-3986.
- Wang J., Xie H., Xin Z.** (2009). Thermal properties of parafin based composites containing multi-walled carbon nanotubes, *Thermochimica Acta* 488, 39-42.
- Wu S., Zhu D., Zhang X., Huang J.** (2010). Preparation and melting/freezing characteristic of Cu/Parafin nanofluid as phase change material (PCM), *Energy Fuels*, 24, 1894-1898.
- Xiang J., Drzal LT.** (2011). Investigation of exfoliated graphite nanoplatelets (xGnP) in improving thermal conductivity of parafin wax based phase change material, *Solar Energy Material & Soalar Cells*, 95, 1811-1818.
- Yavari F., Fard H.R., Pashayi K., Rafiee MA., Zamiri A., Yu Z., Ozisik R., Borca-Tasciuc T., Koratkar N.** (2011). Enhanced thermal conductivity in nanostructured phase change composite due to low concentration graphene additives, *The Journal of Physical Chemistry*, 115, 8753-8758.
- Yu Z-T., Fang X., Fan L-W., Wang X., Xiao Y-Q., Zeng Y., Xu X., Hu Y-C., Cen K-F.** (2013). Increased thermal conductivity of liquid parafin-based suspensions in the presence of carbon nano-additives of various size and shapes, *Carbon*, 53, 277-285.
- Zeng J.L., Cao Z.X., Yang D.W., Xu F., Sun L.X., Zhang X.F., Zhang L.** (2009). Effects of MWCNTs on phase change enthalpy and thermal conductivity of a solid-liquid organic PCM, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 95, 507-512.

Zeng J.L., Liu Y.Y., Cao Z.X., Zhang J., Zhang Z.H., Sun L.X., Xu F. , (2008).
Thermal conductitivity enhancement of MWCNTs on the Pani/Tetradecanol
form-stable PCM, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 91, 443-
446.

Zeng J.L., Sun L.X., Xu F., Tan ZC., Zhang ZH., Zhang J., Zhang T. (2007).
Study of PCM based energy storage sysyem containing Ag nanoparticles,
Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 87, 369-373





ÖZGEÇMİŞ

Kişisel bilgiler

Adı Soyadı	Şengül KURTULUŞ
Doğum Yeri ve Tarihi	İZMİR, 09.03.1991
Medeni Hali	Bekar
Yabancı Dil	İngilizce
İletişim Adresi	Cumhuriyet Üniversitesi Enerji Bilimler ve Teknolojileri Mühendisliği Bölümü 58140 Sivas
E-posta Adresi	snglkrts@gmail.com

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise	Sıdika Rodop Anadolu Lisesi, 2009
Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi, 2014
Yüksek Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi, 2016

Kongre ve Bildiriler

- 1- Şengül Kurtuluş, Ümit N. Temel, Kerim Yapıcı, Grafen nanoparçacık katkılı organik faz değişken kompozit malzemelerin termal özelliklerinin deneysel olarak belirlenmesi, 1. Ulusal Karbon Konferansı, İstanbul, 2015.
- 2- Ümit Nazlı Temel, Şengül Kurtuluş, Murat Parlak, Kerim Yapıcı, Thermal properties of organic phase change material embedded with carbon based nanoparticle Nanotr11, Ankara, 2015
- 3- Ümit Nazlı Temel, Şengül Kurtuluş, Murat Parlak, Kerim Yapıcı Thermal propety investigation of multi walled carbon nanotubes (MWCNTs) embedded phase change materials Itherm conference, 2016(hazırlık aşamasında)