



T.C

ALANYA ALAADDİN KEKKUBAT ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

HAVACILIK VE UZAY ENDÜSTRİSİNE YÖNELİK SİLAN
MODİFİKASYONLU NANOKALSİT (CaCO_3) PARTİKÜLLER İLE
GÜÇLENDİRİLMİŞ YÜKSEK PERFORMANSLI KARBON
FİBER/EPOKSİ NANOKOMPOZİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE
KARAKTERİZASYONU

Yüksek Lisans Tezi

Şeyma Nur DURUKAN

Danışman

Doç. Dr. Bertan BEYLERGİL

ALANYA

2022

Şeyma Nur DURUKAN

Havacılık ve Uzay Endüstrisine Yönelik Silan Modifikasyonlu Nanokalsit (CaCO_3)
Partiküller ile Güçlendirilmiş Yüksek Performanslı Karbon Fiber/Epoksi
Nanokompozitlerin Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu

ALKÜ 2022

T.C.
ALANYA ALAADDİN KEYKUBAT ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**HAVACILIK VE UZAY ENDÜSTRİSİNE YÖNELİK SİLAN
MODİFİKASYONLU NANOKALSİT (CaCO₃) PARTİKÜLLER
İLE GÜÇLENDİRİLMİŞ YÜKSEK PERFORMANSLI KARBON
FİBER/EPOKSİ NANOKOMPOZİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ
VE KARAKTERİZASYONU**

Yüksek Lisans Tezi

Şeyma Nur DURUKAN

Anabilim Dalı: Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Program Adı: Nanobilim ve Nanomühendislik

Danışman

Doç. Dr. Bertan BEYLERGİL

ALANYA

2022

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programıyla tarandığını ve “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.

Şeyma Nur DURUKAN

TEŞEKKÜR

Öncelikle bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde; Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) -3501 - Kariyer Geliştirme Programı (proje no: 119M797) kapsamında verdiği destek için teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgilerini benimle paylaşan, kullandığı her kelimenin hayatıma kattığı önemini asla unutmayacağım saygıdeğer danışman hocam; Doç. Dr. Bertan BEYLERGİL'e, verdiği tüm destekler için teşekkür ederim.

Tez yazım aşamasında değerli yorumlarını paylaşan Prof. Dr. Yusuf CUNEDİOĞLU ve Doç. Dr. Derman VATANSEVER BAYRAMOL hocalarıma, sorduğum soruları yanıtlamaktan ve destek olmaktan hiç çekinmeyen değerli Arş. Gör. Ercan ŞENER hocama katkıları için teşekkür ederim.

Çalışmam boyunca hiçbir desteğini esirgemeyen, ekip arkadaşı olmaktan mutluluk duyduğum, değerli arkadaşım Volkan DUMAN'a, bu süreçte bana yol arkadaşlığı yaptığı için ayrıca teşekkür ederim.

Son olarak, çalışmalarımı gerçekleştirdiğim süre boyunca sağladıkları motivasyon ve manevi destekleri için DURUKAN ailesine sonsuz teşekkürler...

Şeyma Nur DURUKAN

ÖZET

HAVACILIK VE UZAY ENDÜSTRİSİNE YÖNELİK SİLAN MODİFİKASYONLU NANOKALSİT (CaCO₃) PARTİKÜLLER İLE GÜÇLENDİRİLMİŞ YÜKSEK PERFORMANSLI KARBON FİBER/EPOKSİ NANOKOMPOZİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Şeyma Nur DURUKAN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü,

Ekim, 2022 (72 Sayfa)

Bu çalışmada, nano-CaCO₃ partiküller, 3-glisidiloksipropil trimetoksisilan (3-GPTMS) ile modifiye edilmiştir. Ağırlıkça farklı oranlarda (%1.0, 3.0 ve 5.0) silan modifikasyonlu nano-CaCO₃ içeren karbon fiber/epoksi kompozit plakaların (KF-EP-MC) üretimleri VARTM yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Silan modifikasyonlu nano-CaCO₃ partiküllerin mekanik performansa etkilerini ortaya koymak amacıyla, numunelere çekme, üç-nokta eğme, çift-ankastre kiriş (DCB) ve son-çentik eğme testleri (ENF), kısa kiriş kayma, basma testleri ve Charpy-darbe deneyleri yapılmıştır.

Silan yüzey modifikasyonlu nano-CaCO₃ partikül ilavesinin (ağırlıkça %5) kontrol grubu kompozitlerin Mod-I, Mod-II kırılma tokluğu değerlerini %18.5 ve %26.8 oranında arttırdığı gösterilmiştir. Ağırlıkça %3 silan yüzey modifikasyonlu nano-CaCO₃ ilavesi, kompozitin darbe mukavemetini %22 oranında arttırmıştır. Eğme özellikleri açısından optimum silanlanmış partikül oranı %5 olarak belirlenmiştir. %5 silan modifikasyonlu nano-CaCO₃ ilavesi kontrol grubu KF/EP kompozitlerin eğme modül ve mukavemet değerlerinde sırasıyla %16.8 ve %13.6'lük artış sağlamıştır. Buna ek olarak, basma modül ve mukavemet değerlerini sırasıyla %62.3 ve %33.5 oranında önemli artış sağlamıştır. Bu kompozitlerin ILSS değeri, referans kompozitlere göre yaklaşık %20 daha yüksektir. Silan modifikasyonlu kalsit ilavesi kompozit sistemin dinamik modül ve tandelta değerlerini sırasıyla %15.3 ve %36.6 oranında arttırmıştır. Kalsit ilavesinin kompozitin camsı geçiş sıcaklığında önemli bir etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir. Kullanılan nano-CaCO₃ partiküller, kompozitteki matris hasar miktarını düşürmektedir.

Anahtar Sözcükler: silan ajanı, nano kalsit , karbon fiber epoksi kompozitler, mekanik özellikler.

ABSTRACT

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF HIGH PERFORMANCE CARBON FIBER/EPOXY NANOCOMPOSITES REINFORCED WITH SILANE MODIFIED NANOCALCITE (CaCO₃) PARTICLES FOR THE AVIATION AND SPACE INDUSTRY

Şeyma Nur DURUKAN

Department of Metallurgy and Materials Engineering
Graduate School of Alanya Alaaddin Keykubat University,
October, 2022

In this thesis, nano-CaCO₃ particles were modified with (3-Glycidyoxypropyl) trimethoxysilane (3-GPTMS) to improve mechanical, thermal performance and dimensional stability of carbon fiber/epoxy composites. Silane-modified nano-CaCO₃ (wrt. epoxy. 1, 3, 5 wt.) reinforced carbon fiber/epoxy nanocomposite systems (KF-EP-MC) were manufactured by VARTM process. Tensile, three-point bending, compression, short-beam shear, Mode-I (DCB) and Mode-II fracture toughness (ENF) and Charpy impact tests were carried out on the prepared composite specimens. It was shown that the silane-modified nano-CaCO₃ particles with a loading ratio of 5 wt. % could improve the Mode-I and Mode-II fracture toughness of the control group CF/EP composites by about 18.5% ve 26.8 %, respectively. It was also shown that the silane-modified nano-CaCO₃ particles with a loading ratio of 3 wt. % could improve the Charpy impact strength by about 22%. The optimum amount of silane-modified nano-CaCO₃ particles inside the epoxy resin was determined as 5 wt. % for the highest improvement in the flexural properties. The flexural modulus and strength values increased by about 16.8% ve 13.6%, respectively. The incorporation of 5 wt. %s silane modified nanocalcite particles into carbon fiber/epoxy composites led to significant increase in compressive modulus and compressive strength values by about %62.3 ve %33.5, respectively. The ILSS was found to be 20% higher than that of the reference composites. The storage modulus and the tandelta values of the composites were increased by about 15.3 % ve 36.6%, respectively, with the integration of 5% wt. silane modified nano-CaCO₃ particles. The nano-CaCO₃ had no significant effect on the glass transition temperature of the composites.

Keywords: silane agent, nano calcite, carbon fiber epoxy composites, mechanical properties.

İÇİNDEKİLER

| | |
|--|------|
| İÇ KAPAK SAYFASI | |
| ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ | i |
| TEŞEKKÜR..... | ii |
| ÖZET | iii |
| ABSTRACT..... | iv |
| İÇİNDEKİLER | v |
| TABLolar LİSTESİ..... | vii |
| ŞEKİLLER LİSTESİ | viii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ | xi |
| 1.GİRİŞ | 1 |
| 2. LİTERATÜR ÖZETİ..... | 5 |
| 3.YÖNTEM | 11 |
| 3.1. Kullanılan Malzemeler ve Morfolojik/Kimyasal Karakterizasyonlar..... | 11 |
| 3.2. Silanizasyon İşlemi-Optimum Medium ve Silan Miktarının Bulunması..... | 15 |
| 3.3. Silanizasyon İşlemi-Büyük Ölçekli Partikül Silan Modifikasyonu | 22 |
| 3.4. CaCO ₃ /Epoksi Nanokompozitlerin Üretimi ve Mekanik/Termomekanik Testler | 23 |
| 3.5. Nano-CaCO ₃ /epoksi Nanokompozitlerin Termal İletkenliklerinin Belirlenmesi | 27 |
| 3.6. Referans Grubu Karbon Fiber/Epoksi Kompozitlerin Üretimi | 27 |
| 3.7. Nano-CaCO ₃ Katkılı Karbon Fiber/Epoksi Kompozitlerin Üretimi | 30 |
| 3.8. Gerçekleştirilen Mekanik ve Termomekanik Testler..... | 31 |
| 3.9. Yapısal Sağlık İzleme Analizleri-Akustik Emisyon Ölçümleri ve Termografi ... | 35 |
| 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA | 36 |
| 4.1. Kalsit/Epoksi Nanokompozitlerin Mekanik ve Termomekanik Performansı..... | 36 |
| 4.2 Nanokalsit/Epoksi Kompozitlerin Termal İletkenlik Test Sonuçları..... | 47 |
| 4.3. Nanokalsit Partiküllerin Karbon Fiber/Epoksi Kompozitlerin Mekanik ve Termomekanik Performansına Etkisi..... | 48 |
| 4.3.1. Nanokalsit partiküllerin KF/EP kompozitlerin basma özelliklerine etkileri | 48 |
| 4.3.2. Nanokalsit partiküllerin KF/EP kompozitlerin Mod-I ve Mod-II kırılma tokluğuna etkileri | 50 |
| 4.3.3. Nanokalsit partiküllerin KF/EP kompozitlerin ara yüzey kayma mukavemetine ve Charpy darbe mukavemetine etkileri..... | 56 |
| 4.3.4. Nanokalsit partiküllerin KF/EP kompozitlerin eğme özelliklerine etkileri | 59 |

| | |
|---|----|
| 4.3.5. Nanokalsit partiküllerin KF/EP kompozitlerin çekme özelliklerine etkileri | 60 |
| 4.3.6. Yapısal sağlık analiz sonuçları..... | 61 |
| 4.3.7. Nanokalsit partiküllerin KF/EP kompozitlerin termomekanik davranışına etkileri | 63 |
| 5. GENEL SONUÇLAR..... | 65 |
| 6. ÖNERİLER..... | 67 |
| 7. KAYNAKLAR | 69 |
| ÖZGEÇMİŞ | 73 |



TABLolar LİSTESİ

| | |
|--|----|
| Tablo 3.1 Çalışmada kullanılan nano-kalsit partiküllerinin bazı özellikleri | 11 |
| Tablo 3.2 CR131-CH132-5 reçine özellikleri | 11 |
| Tablo 3.3 APTES'a ait karakteristik FTIR bantları | 14 |
| Tablo 3.4 Silanizasyon işleminde kullanılan malzeme miktarları | 16 |
| Tablo 3.5 Ağırlıkça farklı oranlarda yapılan silanlama işlemi sonucunda elde edilen silan graflama oranları | 21 |
| Tablo 3.6 Referans epoksi ve CaCO ₃ /epoksi nanokompozit deney numunelerinin adlandırılması | 24 |
| Tablo 3.7 Deney numuneleri ve kullanılan standartlar | 24 |
| Tablo 3.8 Referans ve nano CaCO ₃ takviyeli karbon fiber/epoksi deney numunelerinin adlandırılması | 29 |
| Tablo 3.9 Numune ölçüleri ile ilgili test standartları | 33 |
| Tablo 4.1 Dma test sonuçları | 44 |
| Tablo 4.2 Mekanik test sonuçları | 45 |
| Tablo 4.3 Termal iletkenlik test sonuçları | 46 |
| Tablo 4.4 Mod-I deneylerinden elde edilen maksimum ortalama yük ve deplasman değerleri | 50 |
| Tablo 4.5 Mod-II deneylerinden elde edilen maksimum ortalama yük ve deplasman değerleri | 53 |
| Tablo 4.6 Charpy darbe testi sonuçları | 57 |
| Tablo 4.7 Üç nokta eğme testi sonuçları | 59 |
| Tablo 4.8 Çekme deneyi test sonuçları | 60 |
| Tablo 4.9 DMA analiz sonuçları | 63 |

ŞEKİLLER LİSTESİ

| | |
|--|----|
| Şekil 1.1 Havacılık sektöründe teknolojik dönüşüm | 1 |
| Şekil 1.2 (a) Askeri ve (b) ticari uçaklarda kullanılan kompozit malzemelerin ağırlıkça oranları (%) | 2 |
| Şekil 1.3 Mühendislik malzemelerinin kırılma tokluğu ve elastik modül değerleri | 3 |
| Şekil 1.4 Tabakalı kompozit plakanın darbe sonrası CT görüntüsü..... | 4 |
| Şekil 2.1 (a) PP/3% CaCO ₃ (b) PP/7% CaCO ₃ nanokompozitler | 8 |
| Şekil 2.2 Halosit nanotüplerin silanizasyonu (şematik gösterim) | 9 |
| Şekil 3.1 Parçacık analizinde kullanılan Horiba LA960V2 cihazı | 12 |
| Şekil 3.2 Kalsit partikül boyut analizi sonuçları..... | 12 |
| Şekil 3.3 Kalsit partikül farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri | 13 |
| Şekil 3.4 Kalsit partiküllerin FTIR analiz sonuçları..... | 13 |
| Şekil 3.5 APTES silan ajanının FTIR analiz sonuçları | 14 |
| Şekil 3.6 3-GPTMS silan ajanının FTIR analiz sonuçları | 14 |
| Şekil 3.7 3-APTES ve 3-GPTMS silan ajanlarının moleküler yapısı ve kalsit nanopartiküllerin silan modifikasyonu şeması | 15 |
| Şekil 3.8 Silanlama işlemi için kurulan düzenek ve pH ayarlanması..... | 16 |
| Şekil 3.9 APTES, Calcite-1 ve Calcite-2 numunelerinin FTIR spektrumu..... | 17 |
| Şekil 3.10 APTES, kalsit partiküller (Calcite) ve f-Calcite-2 numunelerinin FTIR spektrumları | 17 |
| Şekil 3.11 Nano kalsit partikül numunelerinin TGA eğrisi..... | 18 |
| Şekil 3.12 Kalsit partiküller, f-Calcite-1 ve f-Calcite-2 numunelerinin TGA eğrileri ... | 18 |
| Şekil 3.13 Ağırlıkça farklı oranlarda APTES kullanılarak modifiye edilmiş kalsit partiküllerin TGA eğrileri..... | 19 |
| Şekil 3.14 Ağırlıkça farklı oranlarda APTES kullanılarak modifiye edilmiş kalsit partiküllerin TGA eğrileri (200-600 ⁰ C aralığında)..... | 20 |
| Şekil 3.15 Ağırlıkça farklı oranlarda GPTMS kullanılarak modifiye edilmiş kalsit partiküllerin TGA eğrileri..... | 20 |
| Şekil 3.16 Ağırlıkça farklı oranlarda GPTMS kullanılarak modifiye edilmiş kalsit partiküllerin TGA eğrileri (200-600 o C aralığında) | 21 |
| Şekil 3.17 Ağırlıkça farklı oranlarda GPTMS modifiye edilmiş kalsit partiküllerin FTIR spektrumları | 22 |
| Şekil 3.18 Nano-CaCO ₃ silanizasyon aşamaları..... | 22 |
| Şekil 3.19 Çalışmada kullanılan metal kalıp ve kürlenmiş reçinenin görüntüsü..... | 23 |

| | |
|---|----|
| Şekil 3.20 REF-EP deney numuneleri kesim aşaması ve deney numuneler | 24 |
| Şekil 3.21 Ağırlıkça sırasıyla %1, %3, %5 ve %7 nanokalsit içeren kalsit takviyeli epoksi kompozitler | 25 |
| Şekil 3.22 Mod-I kırılma deney numunesinin geometrisi | 25 |
| Şekil 3.23 (a) Çekme, (b) 3 nokta eğme, (c) Charpy darbe ve (d) Mode-I kırılma tokluğu testi..... | 26 |
| Şekil 3.24 KF/EP plakaların üretiminde vakum infüzyon sistemi (şematik gösterim) .. | 27 |
| Şekil 3.25 Reçine sistemine uygulanan gaz alma işlemi | 28 |
| Şekil 3.26 Reçine infüzyonu öncesi vakum altına alınmış sistem..... | 28 |
| Şekil 3.27 Nanopartikülerin reçine ile entegrasyonu..... | 29 |
| Şekil 3.28 3-nokta eğme aparatı ve eğme yükü altındaki kompozit numune..... | 30 |
| Şekil 3.29 Kısa kiriş testi (SBS) | 31 |
| Şekil 3.30 Mod-I kırılma tokluğu testi | 31 |
| Şekil 3.31 Mod-II kırılma tokluğu testi..... | 32 |
| Şekil 3.32 Çekme deneyi sonrası test numuneleri | 32 |
| Şekil 3.33 Burkulma önleyici aparat ve basma yükü altındaki test numunesi | 33 |
| Şekil 4.1 (a)REF-EP, (b) EP-C-1, (c) EP-C-3, (d) EP-C-5 ve (e)EP-C-7 deney numunelerinin çekme yükü altında gerilme-birim uzama grafikleri | 36 |
| Şekil 4.2 Çekme deney numunelerinin mukavemet, modül ve %kopma değerleri..... | 37 |
| Şekil 4.3 Çekme yükü altında hasara uğrayan bazı deney numunelerinin görüntüleri .. | 37 |
| Şekil 4.4 Deney numunelerinin Mod-I kırılma tokluğu değerleri | 38 |
| Şekil 4.5 Deney numunelerinin Mode-I kırılma tokluğu testi sonrası görüntüleri(EP-C-3) | 38 |
| Şekil 4.6 Charpy darbe deney sonuçları | 39 |
| Şekil 4.7 Deney numunelerinin Charpy darbe testi sonrası görüntüleri..... | 39 |
| Şekil 4.8 (a)REF-EP, (b) EP-C-1, (c) EP-C-3, (d) EP-C-5 ve (e)EP-C-7 deney numunelerinin eğilme yükü altında gerilme-birim uzama grafikleri..... | 40 |
| Şekil 4.9 Eğme yükü altında hasara uğramış deney numunelerinin görüntüleri | 41 |
| Şekil 4.10 Nanokalsit oranı (%) ile çekme elastik modül değerlerinin deneysel ve teorik olarak değişimi..... | 42 |
| Şekil 4.11 Nanokalsit miktarı ile eğme elastik modül değerlerinin deneysel ve teorik olarak değişimi..... | 43 |
| Şekil 4.12 (a) Depolama modülü-Sıcaklık eğrileri (b) Kayıp modülü-Sıcaklık eğrileri, (c) tandelta-sıcaklık eğrileri | 45 |
| Şekil 4.13 EP-C-7 kompozitin ANSYS programı ile oluşturulmuş RVE modeli | 47 |

| | |
|--|----|
| Şekil 4.14 Basma deney sonuçları | 48 |
| Şekil 4.15 Basma deney numunelerinin test sonrası görüntüleri..... | 48 |
| Şekil 4.16 Mod-I yükü altında yük-deplasman eğrileri | 49 |
| Şekil 4.17 Mod-I numunelerinin kırık yüzeylerinin SEM görüntüleri (a-c) REF-KF-EP, (d-h) KF-EP-MC-5 | 51 |
| Şekil 4.18 Mod-II kırılma tokluğu değerleri | 52 |
| Şekil 4.19 Mod-II numunelerinin kırık yüzeylerinin SEM görüntüleri (a-c) REF-KF-EP, (d-h) KF-EP-C-5 | 54 |
| Şekil 4.20 ILSS test sonuçları..... | 55 |
| Şekil 4.21 ILSS numunelerinin kırık yüzeylerinin SEM görüntüleri (a,b,c) REF-KF-EP, (d,e,f) KF-EP-C- | 56 |
| Şekil 4.22 Charpy darbe numunelerinin kırık yüzeylerinin SEM görüntüleri (a-d) REF-KF-EP, (e-h) KF-EP-MC-3..... | 59 |
| Şekil 4.23 Kompozit numunelerin termografik görüntüleri | 61 |

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Simgeler

| | |
|-------------------|---|
| J | Joule |
| CaCO ₃ | Kalsit |
| T _g | Camsı geçiş sıcaklığı |
| γ- | Gama |
| pH | Potansiyel hidrojen |
| m ² /g | Yüzey alanı |
| g/cm ³ | Yoğunluk |
| W | Watt |
| Hz | Hertz |
| g | gram |
| rpm | Dakikadaki devir sayısı |
| N | Kuvvet |
| kN | Kilonewton |
| °C | Santigrat |
| k | Termal iletkenlik katsayısı |
| E' | Depolama modülü |
| G'' | Kayıp modülü |
| K _{ic} | Kırılma tokluğu |
| G _{ic} | Kırılma tokluğu |
| dB | Desibel |
| kW | Kilowatt 1000 watt saat |
| N/mm ² | MPa |
| kJ | Kilojoule = 10 ³ j |
| E _c | Kompozitin elastik modülü |
| E _m | Matris malzemenin elastik modülü |
| E _{nt} | nano-CaCO ₃ elastik modülü |
| l _{nt} | nano-CaCO ₃ uzunluğu |
| d _{nt} | nano-CaCO ₃ çapı |
| V _{nt} | Kompozit sistemdeki toplam nano-CaCO ₃ hacim oranı |
| W/mK | Isıl iletkenlik katsayısı |

Kısaltmalar

| | |
|-------------------|---|
| ALKÜ | Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi |
| ASTM | American Section of the International Association for Testing |
| ISO | International Standardization Organization |
| CFRP | Karbon fiber takviyeli polimerler |
| DIC | Dijital görüntü korelasyonu |
| CT | Bilgisayarlı tomografi |
| CaCO ₃ | Kalsit |
| CTBN | Karboksil sonlandırılmış sıvı butadien-akrilonitril |
| CSR | Sıvı yada çekirdek kabuk yapılı kauçuk |
| SEM | Taramalı elektron mikroskopu |
| CNTs | Karbon nanotüpler |
| SWCNTs | Tek duvarlı karbon nanotüp |
| PP | Polipropilen |
| PE | Polietilen |
| HNTs | Halosit nanotüpler |
| 3-APTES | ((3- aminopropil)-trioksi silan |
| 3-GPTMS | 3-glisidoksipropiltrimetoksisilan |
| Gsm | gram / metrekare |
| FTIR | Fouirer Transform Infrared Spektrofotometre |
| TGA | Termogravimetrik Analiz |
| IRT | Infrared Termografi |
| REF | Referans |
| EP | Epoksi |
| CF | Karbon fiber |
| C | Kaplanmış (Coated) |
| DMA | Dinamik mekanik analiz cihazı |
| ILSS | Ara yüzey kayma mukavemeti testi |
| ENF | Son-çentik eğme testi |
| Mesh | İnfüzyon filesi |
| SBS | Kısa kiriş testi |
| Pmax | Maksimum yük değeri |
| DCB | Çift ankastre kiriş testi |

| | |
|---------|---|
| AE | Akustik Emisyon |
| VARTM | Vakum Destekli Reçine Transfer Kalıplama |
| KF/EP | Karbon fiber takviyeli epoksi kompozitler |
| KF/EPC | Kalsit takviye edilmiş karbon fiber takviyeli epoksi kompozitler |
| KF/EPmC | Silan modifikasyonlu kalsit takviye edilmiş karbon fiber takviyeli epoksi kompozitler |



1.GİRİŞ

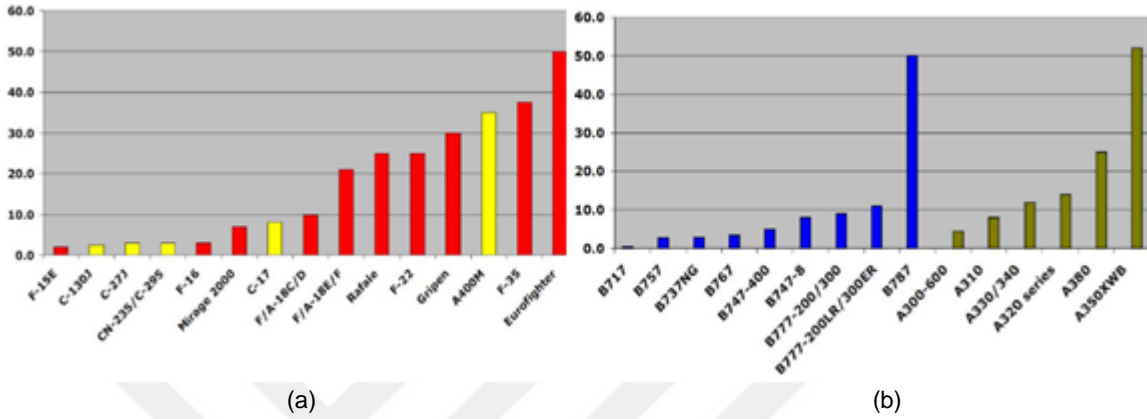
Karbon 1900'lü yılların başında Amerikalı Orville ve Wilbur Wright kardeşlerin 335 kg ağırlığındaki ilk motorlu uçağı (Şekil 1.1) -ilk uçuş denemesi 36,6 metre mesafede ve sadece 12 saniye sürmüştü- üretmelerinden günümüze kadar geçen bir asırdan biraz daha uzun bir sürede, havacılık sektöründe teknolojik açıdan inanılmaz boyutlarda yenilikler ve gelişmeler yaşanmıştır. Günümüzde, daha hafif malzemelerin ve daha güçlü yeni nesil motorların kullanılması ile bugün kalkış ağırlığı yaklaşık 300 ton ve aralıksız (non-stop) uçuş süresi 20 saat olan-uçuş mesafesi 15,000 km'den fazla-Airbus A350 XWB gibi yolcu uçaklarının üretimi mümkün hale gelmiştir. Ekonomik, lojistik ve toplumsal beklentilerin ön ayak olduğu bu hızlı dönüşüm, özellikle yeni malzemelerin, üretim yöntemlerinin ve tasarım süreçlerinin geliştirilmesiyle mümkün olmuştur (Clubb, 2012).



Şekil 1.1 Havacılık sektöründeki teknolojik dönüşüm (1903-2018)

Alüminyum, 1920'li yıllardan itibaren, diğer metallere kıyasla sağladığı hafiflik, alaşımlama kapasitesi, düşük maliyet ve yüksek yorulma direnci nedeniyle uçakların yapı bileşenlerinde yaygın olarak kullanılmıştır. Fiber takviyeli kompozitler, ilk olarak askeri uçaklarda-olası bir kaza durumunda can kaybının görece daha düşük olması nedeniyle- ve 1970'li yıllardan itibaren sivil havacılıkta kullanılmaya başlanmıştır. Kompozit malzemeler, alüminyum ve çelik gibi geleneksel mühendislik malzemelerine kıyasla sağladığı önemli ağırlık azaltımı, fiber oryantasyonlarına göre tasarım serbestisi, daha iyi yorulma ve korozyon özellikleri nedeniyle sektörde adeta devrim yaratan malzemeler olmuşlardır. 1970'lerde başlayan havacılık sektöründe kompozit malzeme kullanımı, her geçen yıl artmaya devam etmiştir. Şekil 1.2'de günümüzde askeri ve ticari uçaklarda kullanılan termoset ve termoplastik matrisli kompozitlerin ağırlıkça toplam yüzdesi gösterilmiştir. Bugün, Airbus firmasının ürettiği A350 XWB ağırlıkça %53 oranında - Boeing 787 Dreamliner'da bu oran %50'dir- kompozit malzemedan üretilmektedir. Bu artışın arkasındaki temel etkenler olarak, yakıt maliyetlerinin artması, zehirli gaz

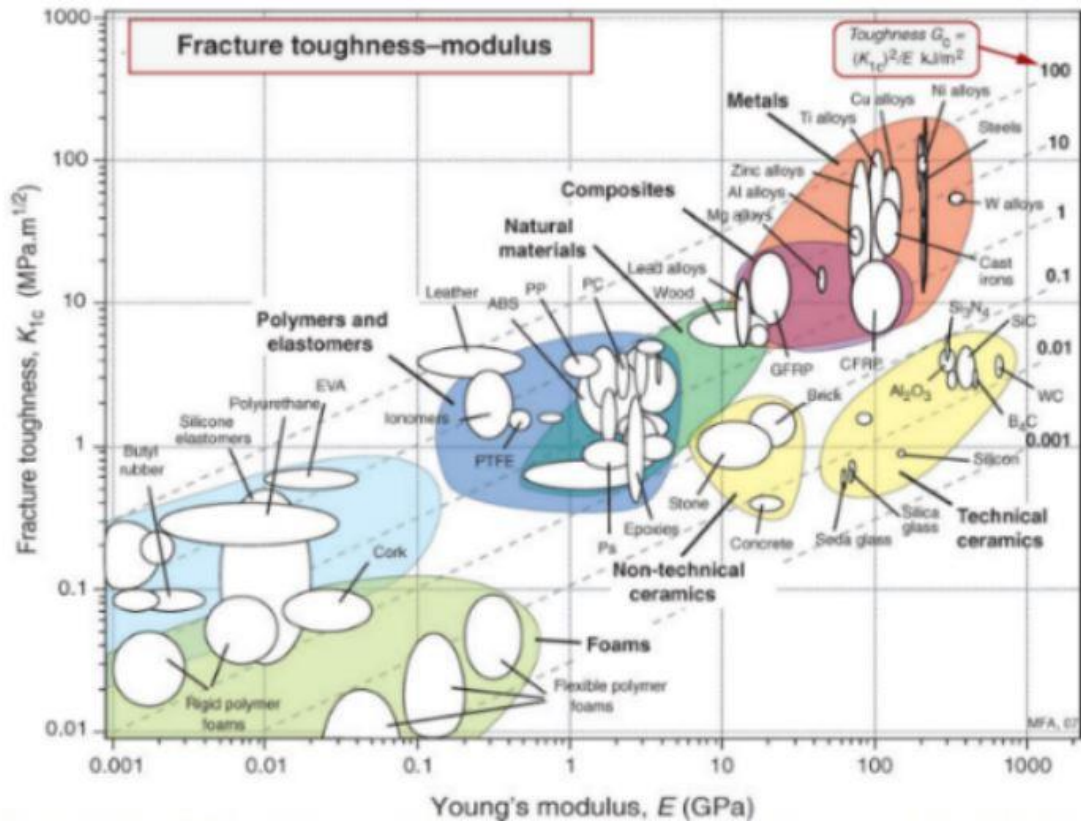
emisyonlarının azaltılması (dünya genelinde artan çevresel duyarlılık, her geçen yıl sıkılaştıran çevre regülasyonları) ve her geçen yıl artan yolcu sayısı sayılabilir. Önümüzdeki 20 yıl içinde 5,8 trilyon dolar (USD) değerinde 37,400 adet yeni ticari uçağın (yolcu ve kargo uçakları) gerekliliği öngörülmektedir. Bu durum, üretilecek yeni nesil uçaklarda vazgeçilmez olan kompozit malzemelerin pazarının da önümüzdeki yıllarda sürekli olarak artacağını göstermektedir (Holmes, 2017; Airbus, 2018).



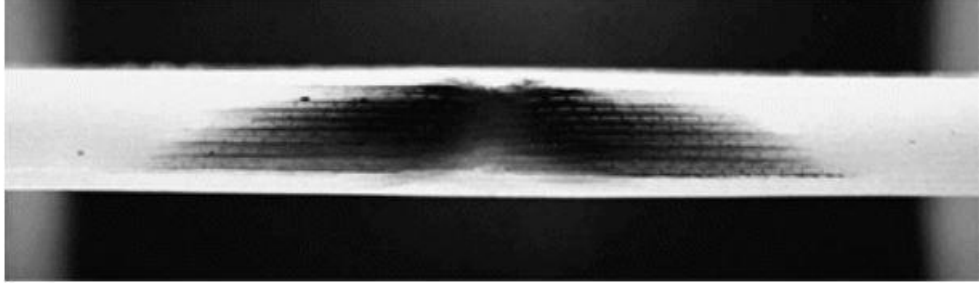
Şekil 1.2 (a) Askeri ve (b) ticari uçaklarda kullanılan kompozit malzemelerin ağırlıkça oranları (%) (Smith, 2013)

Sektörde her geçen gün artan ağırlık azaltımı ihtiyacının karşılanabilmesi ve zehirli gaz emisyonları bakımından gitgide sıkılaştıran çevre regülasyonlarındaki sınırlara inilebilmesi için mekanik performansı iyileştirilmiş karbon fiber kompozit sistemlerin geliştirilmesi gerekmektedir. Geliştirilecek yüksek performanslı karbon kompozit sistemler, mevcut sistemler ile değiştirilerek daha yüksek ağırlık azaltımı elde edilecek ve bu bağlamda da daha çok yakıt tasarrufunu sağlanacaktır. Havacılık ve uzay sektöründe artan kompozit malzeme talebine ve bu malzemelerin kritik yüklemelere maruz birincil yapı elemanlarında gün geçtikçe daha çok kullanılması ihtiyacına paralel olarak, mekanik performansı daha yüksek olan nanokompozit sistemlerin gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Geleneksel karbon fiber takviyeli/epoksi kompozit malzemelerin yerini alacak yeni nesil nanokompozitler kullanılarak, daha yüksek oranda ağırlık azaltımı (kesiti daha ince, daha hafif) ve yüksek mekanik/termomekanik performans sağlama potansiyeli mevcuttur. Bu nedenle, bilim insanları bu konuda çalışmalarını sürdürmektedir (Camargo vd. 2009). Kompozit malzemelerin de Aşıl topuğu olarak- birincil yapı elemanlarında kullanımlarını kısıtlayan faktörler-, düşük kırılma tokluğu ve buna bağlı olarak düşük darbe dayanımları gösterilebilir. Şekil 1.3'te farklı mühendislik malzemelerinin kırılma tokluğu ve elastik modül değerleri gösterilmiştir. Görüldüğü gibi, metallere kıyasla karbon fiber kompozitlerin (CFRP) kırılma tokluğu oldukça (1/100 mertebesinde) düşüktür. Kompozit malzeme, düzlem-dışı (fibere dik yönde) yüklemeye

maruz kaldığında yükün büyük kısmı matris malzemesi tarafından karşılanmaktadır. Epoksi matrisin gevrek yapısı nedeniyle, kompozit basma yükü ve/veya darbe yüküne maruz kaldığında-örneğin kuş çarpması ya da piste iniş-kalkış sırasında pist üzerindeki herhangi bir malzemenin uçağa yüksek hızda teması gibi- yapıda delaminasyon hasarı-tabakalar arası ayrılma- oluşmaktadır. Delaminasyonun diğer sebepleri arasında, arayüzeyde oluşan çekme ve kayma gerilmeleri, tabakalar arasında rijitlik değişimi, yapısal süreksizlikler, serbest uç etkileri, üretim hataları sayılabilir. Şekil 1.4'te görüldüğü gibi tabakalar arasında oluşan ve çoğu zaman çıplak gözle tespit edilmesi oldukça güç olan delaminasyon, kompozit malzemede önemli rijitlik ve mukavemet kayıplarına, prematüre hasar gelişimi ve ilerlemesine neden olur. Buna ek olarak, kompozit malzeme nem etkilerine ve çevresel kontaminasyonlara açık hale gelmektedir (Beylergil, 2017). Bu nedenlerle, karbon fiber/epoksi kompozitlerin özellikle havacılık sektöründeki uygulamalarını genişletebilmek için bu malzemelerin en önemli dezavantajı olan delaminasyon direncini arttırmak gerekmektedir.



Şekil 1.3 Mühendislik malzemelerinin kırılma tokluğu ve elastik modül değerleri (Greer, 2009)



Şekil 1.4 Tabakalı kompozit plakanın darbe sonrası CT görüntüsü (Üst ve alt kompozit yüzeyinde hasar görülmezken, tabakalar arasında önemli boyutta delaminasyon oluşmuştur) (Wisnom, 2012)



2. LİTERATÜR ÖZETİ

Polimer matrisli nanokompozit sistemler, en az bir boyutu nanometre boyutunda parçacık takviyesi içeren polimer matrisli sistemlerdir. Bu çalışmada planlanan nanokompozit sistemler, nanometre boyutunda CaCO_3 (kalsit) partikül takviyesi içeren (ana takviye elemanı sürekli karbon fiberler) epoksi matrisli kompozitlerdir. Mikro partiküllerden nano partiküllere geçişte kompozit sistemlerin mekanik özelliklerinde önemli değişimler görülmektedir. Bunun nedeni, nanoboyutta oluşan kuantum etkileri, elektronik yapısının değişken olması, yüzey atomlarının eşsiz karakteristikleri ve yüksek yüzey/hacim oranıdır (matris malzeme ile etkileşim artmaktadır). Bunun yanısıra, sistemin kimyasal ve fiziksel özellikleri de yüzey/yüzey özellikleri tarafından belirlenmektedir. Nanokompozit sistemlerin getirdiği avantajlar arasında mekanik performansta (düzlem-içi mekanik özelliklerde, delaminasyon direnci vb.), termal kararlılıkta ve elektriksel iletkenlikte artış sayılabilir. Mikroboyutta katkılara göre miktar olarak daha az kullanılmaları nedeniyle, nanokompozit sistemler yüksek ağırlık azaltımı sağlamaktadır. Literatür incelendiğinde özellikle dört farklı nanokompozit sistemler üzerinde yoğunlaşıldığı görülmektedir (Liu ve Macosko 2019). Aşağıda bu nanokompozit sistemler ile ilgili literatürde mevcut olan bazı önemli çalışmalara ve bu çalışmaların sonuçlarına değinilmiştir.

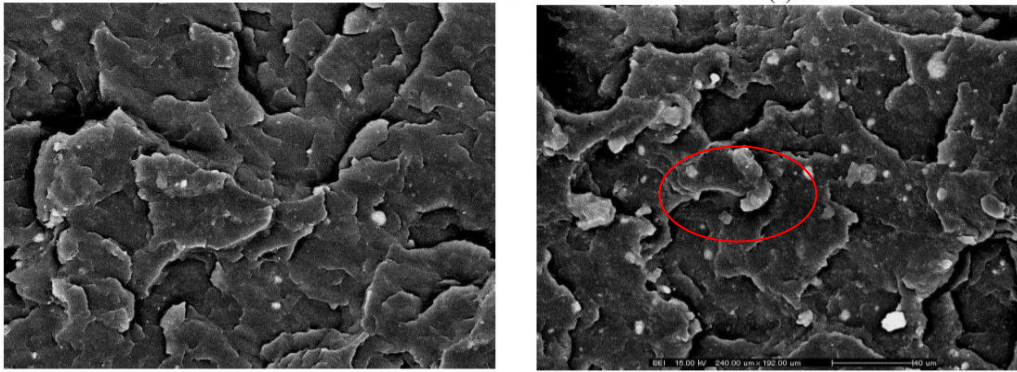
Nano-kauçuk takviyeli polimer nanokompozitler: Epoksi matrisin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesinde kullanılan yöntemlerden biri, nanoboyutta kauçuk malzemeler ile epoksinin karıştırılmasıdır. Bu malzemelerden en yaygın olarak kullanılanları, karboksil sonlandırılmış sıvı butadien-akrilonitril (CTBN) ve çekirdek-kabuk yapılı kauçuk (CSR)'tur. Park vd. (2007) yaptıkları çalışmada, CTBN'nin otoklav yöntemiyle üretilmiş karbon fiber takviyeli epoksi kompozitler (KF/EP) üzerine etkilerini incelemişlerdir. Ağırlıkça %20 oranında CTBN ilavesi ile kompozit sistemin darbe mukavemetinin %53 oranında artırılabilirdiğini göstermişlerdir. Ancak, bu oranda bir CTBN ilavesinin kompozitin camsı geçiş sıcaklığını (T_g) önemli ölçüde düşürdüğünü (133°C 'den 118°C 'ye) belirlemişlerdir. Literatürde yapılan diğer çalışmalara bakıldığında (Hsieh vd. 2010; Zeng vd. 2012; Dadfar ve Ghadami, 2013) sıvı ya da çekirdek kabuk yapılı kauçuk (CSR) takviyesinin kompozitin Mod-I kırılma tokluğunda %20-%100 aralığında iyileştirmeler sağladığı gösterilmiştir. Quan ve Ivankovic (2015) yaptıkları çalışmada, CSR kauçuğun kompozitin kırılma tokluğu değerlerini (343 J/m^2 'den 2671 J/m^2 'ye-yaklaşık 7 kat) ve camsı geçiş sıcaklığını

arttırdığını, ancak çekme mukavemetini ve elastik modül değerlerini önemli oranda düşürdüğünü göstermişlerdir. Yapılan Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizleri ile de kauçuk takviyeli nanokompozitlerde ortaya çıkan toklaşma mekanizmalarını belirlemişlerdir. Kauçuk nanopartiküllerin kompozitin camsı geçiş sıcaklığını düşürmesi nedeniyle kullanım alanları kısıtlanmaktadır. Nano-silika takviyeli polimer nanokompozitler: Silika partiküller, termosetlerin toklaştırılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Kauçuk partiküllerden farklı olarak, bu inorganik partiküller, elastik modül değerlerinde ve daha da önemlisi kompozitin camsı geçiş sıcaklığında negatif etkiler yaratmamaktadır. Kompozit sisteme nanosilika ilavesi ile elastik modül, çekme mukavemeti ve kopma uzama değerleri arttırılabilmektedir (Ma vd. 2008). Buna ek olarak, literatürde yapılan çalışmalarda, silikanın bulk haldeki reçinenin kırılma tokluğunu %200 mertebesinde iyileştirdiği ancak bu değer kompozit sistemde yaklaşık %150 olduğu gösterilmiştir. Literatürdeki bazı çalışmalarda ise (Hsieh vd. 2010; Kinloch vd.2006), silika ilavesinin kompozitin kırılma tokluğu değerini düşürebildiği gösterilmiştir. Ayrıca, ana takviye elemanının türüne göre (örneğin cam fiber ya da karbon fiber) kırılma tokluğunda farklı sonuçların elde edildiği rapor edilmiştir. Karbon nanopartikül takviyeli polimer nanokompozitler: Karbon nanotüpler (CNTs), grafen ve grafen-oksit malzemesinin ikincil nano takviye olarak kullanıldığı bu sınıf, bilim insanları tarafından yoğun olarak çalışılmıştır. Literatürde en yaygın çalışılan nanokompozit sınıfıdır. Bunun nedeni, bu nano katkıların kompozit sisteme sağladığı yüksek mekanik özellikler, özellikle elektriksel iletkenlikte artış olarak gösterilebilir. Park vd. (2015) yaptıkları çalışmada, modifiye edilmiş grafen oksit nanopartiküllerin bulk haldeki epoksi reçinenin kırılma tokluğunu %140 mertebesinde arttırdığını göstermişlerdir. Kompozit sistemlerdeki kırılma tokluğundaki artışın ise %20-50 mertebelerinde olduğu rapor edilmiştir (Wichmann vd. 2006). Loos vd. (2008) yaptıkları çalışmada, tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNTs)-epoksi kompozitlerin mekanik davranışını incelemişlerdir. Epoksi matris içerisine eklenen çok düşük orandaki (%0,25) SWCNTs ile malzemelerin çekme mukavemetinde önemli artışlar (%115 civarında) olduğu gözlemlenmiştir. Sağladığı eşsiz avantajlara rağmen, karbon nanopartikül takviyeli nanokompozitlerin, yüksek maliyetleri ve çevre/insan sağlığına zararlı olmaları nedeniyle kullanımları kısıtlıdır.

Nano-kil takviyeli polimer nanokompozitler: Genellikle nanokil olarak bilinen montmorillonit'nin az miktarlarda bile olsa polimer esaslı kompozitlere ilavesinin mekanik özellikleri önemli ölçüde iyileştirdiği literatürde gösterilmiştir. Chan vd.

(2011) yaptıkları çalışmada, kırılma tokluğundaki artışın sebebi olarak köprüleme etkisinin nanokil kümelenmeleri arasında iyi bir bağ kuvveti oluşturarak çatlak ilerlemesine karşı bir direnç oluşturduğunu göstermişlerdir. Mittal vd. (2007) yaptıkları çalışmada nanokil katkısının artışının elastiklik modül değerini arttırdığını tespit etmişlerdir. Çekme mukavemeti açısından bakıldığında, bazı çalışmalarda nanokil ilavesinin çekme mukavemetini arttırdığı (Fornes vd. 2001; Shelley vd. 2001; Kojima vd. 1993), bazı çalışmalarda ise düşürdüğü rapor edilmiştir (Alexandre ve Dubois, 2001; Finnigan vd. 2004). Yukarıda sayılan farklı nitelik ve morfolojilerdeki nanopartiküllere ek olarak, inorganik kalsit (CaCO_3) partiküller, düşük maliyetleri hem mikro hem de nano boyutta endüstriyel ölçekte üretilebilmeleri, doğada yaygın olarak bulunmaları ve çevre/insan sağlığı açısından zararsız olmaları nedeniyle polimer matrisli kompozitler için alternatif bir takviye elemanı olarak karşımıza çıkmaktadır. Ülkemizin, dünya genelindeki kalsit rezervlerinin %40'ına sahip olması (Uyanık, 2010)- Niğde, Çanakkale, Bayramiç, Biga, Ezine, Balıkesir, Trakya, Bursa, İzmir, Muğla kalsit rezervlerinin bulunduğu başlıca lokasyonlardır-, bu malzemelerin yeni bir kullanım alanı olarak ülkemizde gelişmekte olan kompozit malzeme sektörüne entegrasyonunu daha önemli hale getirmektedir. Literatürde nano boyutta kalsit partiküller (nano- CaCO_3) ile ilgili çalışmalara bakıldığında, bu partiküllerin daha çok termoplastik matrisin (polipropilen (PP), polietilen (PE) vb.) mekanik ve diğer özellikleri üzerine etkilerinin incelendiği görülmektedir. Chan vd. (2002) yaptıkları çalışmada, hacimce %7,2 oranında nanokalsit ilavesi ile PP matrisin kırılma tokluğunun %141 oranında arttırabildiği göstermişlerdir. Zuiderduin vd. (2003) çalışmalarında farklı boyutlarda ve hacimce farklı oranlarda PP sisteme katılan nanokalsitin mekanik özellikler üzerine etkilerini incelemişlerdir. Nanokalsit boyutu düştükçe, mekanik özelliklerde daha yüksek iyileşmelerin olduğunu göstermişlerdir. Kalsit nanopartiküllerin polar, hidrofilik ve yüksek yüzey enerjili olmaları nedeniyle, polar olmayan, hidrofobik ve daha düşük enerjili polimer matris içinde topaklanma eğiliminin yüksek olduğu bilinmektedir. Bu topaklanmalar, nanokompozit sistemlerde gerilme yığılmalarına sebep olduğundan beklenenin aksine mekanik özelliklerde düşüslere sebep olmaktadır. Bu topaklanmaların engellenmesi ve partiküllerin matris içinde daha iyi bir dağılım göstermesi için, kalsit yüzeyleri farklı kaplamalar ile modifiye edilmektedir. Örneğin kalsit yüzeylerinin stearik asit ile kaplanması, kalsitin polimer için dağılımını, yüzey kalitesini ve işlenebilirliğini arttırmaktadır. Literatürde, PP matrisin stearik asit kaplı kalsit nanopartiküller kullanılarak mekanik özelliklerinin iyileştirilebileceği

gösterilmiştir (Supaphol vd. 2004; Yang vd. 2006; Wang vd. 2002). Buasri vd. (2012) sodyum stearat (stearik asidin sodyum tuzu) kaplı kalsit partiküllerin PP matrisin darbe enerjisini %65 oranında, sertlik değerlerinin ise %5 oranında arttırabildiğini göstermiştir. Ayrıca yaptıkları SEM analizlerinde kalsit partiküllerin kaplama sonrası PP matris içinde uniform şekilde dağıldığını göstermişlerdir. Şekil 2.1’de ağırlıkça %3 ve %7 kaplamalı kalsit partikül içeren PP/CaCO₃ nanokompozitlerin SEM görüntüleri verilmiştir. %3 oranında kalsit içeren sistemde dağılım uniform iken %7 oranında kalsit partikül topaklanmaları görülmektedir. Literatürde, PE matrisin kalsit nanopartiküller kullanılarak mekanik özelliklerinin iyileştirilebileceği gösterilmiştir. Misra vd. (2004) yaptıkları çalışmada farklı oranda PE matris içine kattıkları nanokalsitin akma mukavemetine ve modül değerlerine etkilerini incelemişlerdir. Kalsit ilavesinin akma mukavemetini düşürdüğü modül değerlerini arttırdığını göstermişlerdir. Benzer şekilde, Deshmane vd. (2007) yaptıkları çalışmada -20/+40°C aralığında kalsit ilavesinin PE matrisin çekme performansına ve darbe mukavemetine etkilerini incelemişlerdir. Modül değerlerinde artışa rağmen, akma mukavemeti değerlerinde önemli bir artış görülmediği rapor edilmiştir. İncelenen sıcaklık aralıklarda, kalsit ilavesinin matrisin darbe mukavemetini önemli ölçüde iyileştirdiği gösterilmiştir.



(a)

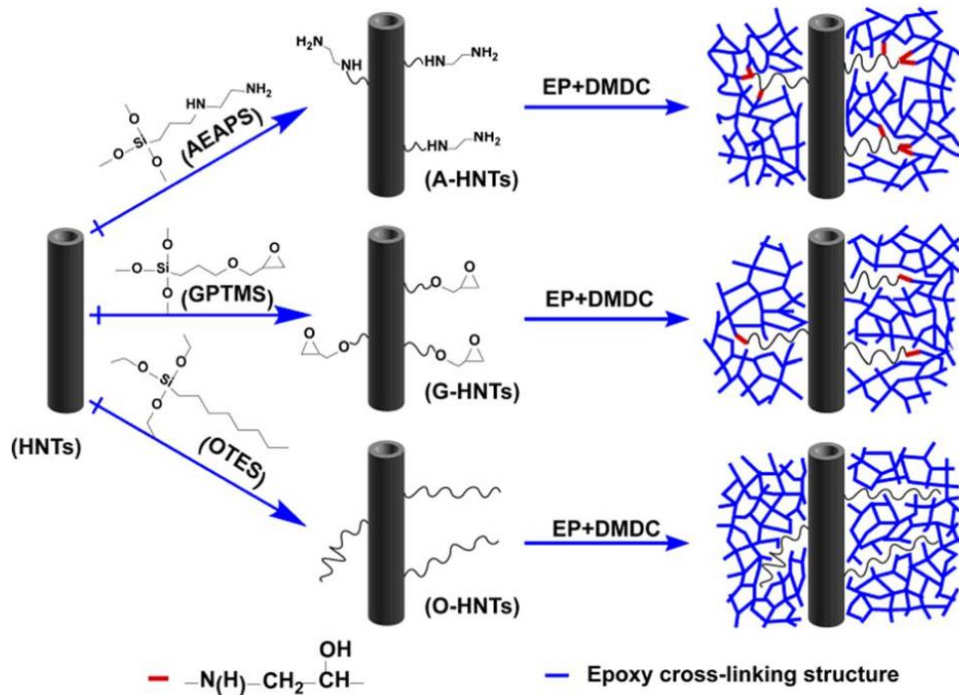
(b)

Şekil 2.1 (a) PP/3% CaCO₃ (b) PP/7% CaCO₃ nanokompozitler (Buasri vd. (2012))

Yukarıda belirtildiği üzere, literatürde nanokalsit partiküllerin termoplastik matrisin mekanik özellikleri üzerine etkilerini inceleyen çok sayıda çalışma bulunmasına rağmen, bu partiküllerin epoksi matrisin ve çok boyutlu (multiscale) nanokompozitler üzerine (örneğin nano-CaCO₃/epoksi/karbon fiber gibi) mekanik özelliklerine etkilerini inceleyen az sayıda çalışma bulunmaktadır. Eskizeybek vd. (2018) yaptıkları çalışmada kalsit takviyeli karbon fiber/epoksi kompozitlerin statik ve dinamik davranışlarını incelemişlerdir. Kalsit partiküllerin, kompozitin çekme, eğme ve

darbe mukavemetini arttırdığını göstermişlerdir. Nanopartiküllerin yüzey modifikasyonu, polimer matris ile nanopartikül arasındaki arayüzey bağlanmasını arttırmak için kullanılan yaklaşımlardan biridir. Yüzey işlevleştirme yöntemlerinden biri silanizasyondur. Bu işlemde, nanopartiküllerin yüzeyleri, γ - metakriloksi propiltrimetoksi silan bağlayıcı ajan ile kaplanır. Bu çift fonksiyonlu bağlayıcı ajan, bir başka deyişle, silan partikül ve matris arasında güvenilir bir bağlanma sağlar. Bu işleme silanizasyon denir. Literatürde, silanizasyon işlemi görmüş nano-CaCO₃ partiküllerin epoksi matrisin ve çok boyutlu (multiscale) nanokompozitler üzerine (örneğin nano-CaCO₃/epoksi/karbon fiber gibi) mekanik özelliklerine etkilerini inceleyen az sayıda çalışma bulunmaktadır.

Silan, nanopartiküllerin hidroksil gruplarının suyunu kompanse eder, diğer taraftan matrisin bağları ile bağlantı yapar. Sonuç olarak, partikül veya matrisin her birinin ayrı ayrı sahip olduğu özelliklerden daha iyi özelliklere sahip bir malzeme ortaya çıkar. Örnek olarak, Şekil 2.2’de halosit nanotüplerin (HNTs) farklı silan bağlayıcı ajanları ile yüzey modifikasyonu şematik olarak gösterilmiştir. Bağlayıcı ajan, aynı zamanda partikül/matris ara yüzeyinde gerilim absorbe edici etki gösterir.



Şekil 2.2 Halosit nanotüplerin silanizasyonu (şematik gösterim) (Sun vd. 2016)

He vd. (2013) yaptıkları çalışmada, silan bağlayıcı ajanı olarak KH550 kullanarak, nanokalsit partiküllerin matris içinde daha homojen dağılımını sağlamayı hedeflemişlerdir. Kalsitin hem epoksi matrisin basma mukavemetine hem de karbon fiber /epoksi kompozitin basma mukavemetine etkilerini incelemişlerdir. Silan modifikasyonlu kalsitin hem bulk haldeki epoksinin hem de karbon fiber /epoksi kompozitin basma mukavemetini ve basma modül değerlerini arttırdığını göstermişlerdir. Ağırlıkça %4 oranında kalsit katkısının epoksinin basma mukavemetini %13.5, karbon fiber/epoksi kompozitin ise basma mukavemetini %14.1 oranında arttırdığını göstermişlerdir. He vd. (2017) aynı silan bağlayıcı ajan KH550'i kullanarak kalsit yüzeylerini modifiye etmişler ve kompozitlerin arayüzey kayma mukavemetine etkilerini incelemişlerdir. Ağırlıkça %4 kalsit ilavesinin arayüzey kayma mukavemet değerlerini yaklaşık %37 oranında arttırdığını göstermişlerdir. Sayılan bu iki çalışma dışında, literatürde silanizasyon işlemi görmüş nanokalsit partiküllerin KF/EP kompozit sistemlerin mekanik performansı üzerine etkisi inceleyen detaylı bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu partiküllerin, kompozitler için en kritik olan delaminasyon direnci özelliklerine ve detaylı darbe davranışlarına etkilerini inceleyen çalışma bulunmamaktadır.

3.YÖNTEM

3.1. Kullanılan Malzemeler ve Morfolojik/Kimyasal Karakterizasyonlar

Bu çalışmada, nanokalsit partiküllerin yüzey modifikasyonları için iki farklı silan ajanı ((3- aminopropil)-trietoksi silan (3-APTES; Katalog no. 440140, Ampirik Formül: $H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$) ve 3-glisidoksi propil trimetoksisilan (3-GPTMS; Katalog no. 440167, Ampirik Formül: $C_9H_{20}O_5Si$) Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan çöktürülmüş (precipitated) nanokalsit partiküller, Adaçal Endüstriyel Mineraller firmasından temin edilmiştir. Üretici firma tarafından verilen özellikler Tablo 3.1’de gösterilmiştir.

Tablo 3.1 Nano-kalsit partiküllerin bazı özellikleri

| Görünüm | Beyaz toz | Ry C/2 | 97.42 |
|--|-----------|---------------------------|-------|
| Yüzey alanı (BET) (m ² /g) | 23-28 | L* | 98.99 |
| Yoğunluk (g/cm ³) | 2.8 | a* | 0.05 |
| Ortalama partikül boyutu (d ₅₀) (nm) | 50 | b* | 0.39 |
| Serbest Akan Yoğunluk (g/cm ³) | 0.45 | Kurutma kaybı (105°C) (%) | 0.49 |
| Yağ Emilimi (%) | 40-45 | | |
| pH | 9-9.5 | | |

Bu çalışmada, reçine sistemi olarak, yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip düşük viskoziteli vakum infüzyon ve sıcak presleme yöntemlerine uygun Biresin CR131/CH132-5 (Tablo 3.2) kullanılmıştır. Reçine sistemi, Tekno Endüstriyel Kimyasallar San.Ve Tic.Ltd.Şti firmasından temin edilmiştir. Ana takviye elemanı olarak, 200 gsm (gram/metrekare) ağırlığında düz dokuma (plain-weave) karbon fiber kumaş kullanılmıştır. Nanopartiküllerin ön-dispersiyon yöntemiyle epoksi matrise karıştırılmasında kullanılan absolut etanol (99.9 saflıkta) Interlab firmasından temin edilmiştir.

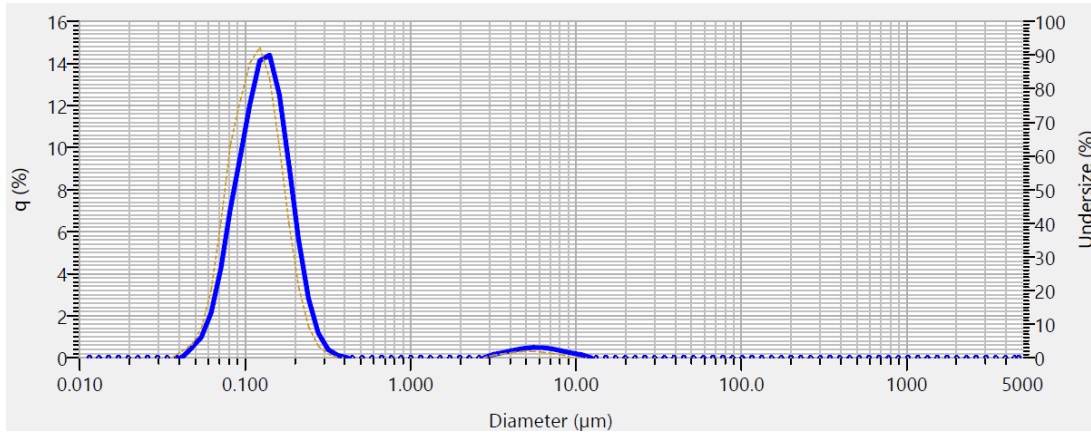
Tablo 3.2 CR131-CH132-5 reçine özellikleri (Üretici firmadan alınmıştır)

| Mekanik özellikler | Standart | Değer |
|---|-----------|-------|
| Çekme modülü (MPa) | ISO 527 | 86 |
| Çekme mukavemeti (MPa) | ISO 527 | 2700 |
| Eğilme modülü (MPa) | ISO 178 | 2750 |
| Eğilme mukavemeti (MPa) | ISO 178 | 124 |
| Charpy darbe direnci (kJ/m ²) | ISO 179 | 46 |
| Camsı geçiş sıcaklığı (T _g , °C) | ISO 11357 | 136 |

Partikül boyut analizleri için 100 ml etanol içinde 1 g kalsit partikül 0.5 Hz'de 400 Watt güçte prob sonikatör kullanılarak disperse edilmiştir. Sıcaklığın artışına engel olmak için solüsyon buz banyosunda sonike edilmiştir. Solüsyon daha sonra Horiba LA960V2 cihazına aktarılarak parçacık boyut analizleri yapılmıştır (Şekil 2.3). Şekil 2.4'de boyut analizi sonuçları verilmiştir. Median (D50) ve D90 partikül boyutu sırasıyla 116 nm ve 185 nm olarak belirlenmiştir. Kalsit nanopartiküllerin SEM görüntüleri, Leo Supra 35VP taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilmiştir. Şekil 3.3'de kalsit nanopartiküllerin farklı büyütme oranlarında taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri verilmiştir.

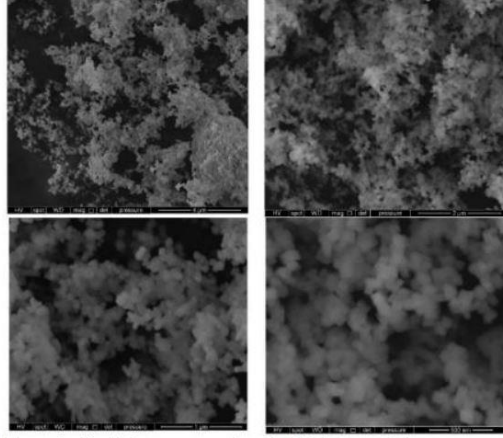


Şekil 3.1 Parçacık analizinde kullanılan Horiba LA960V2 cihazı



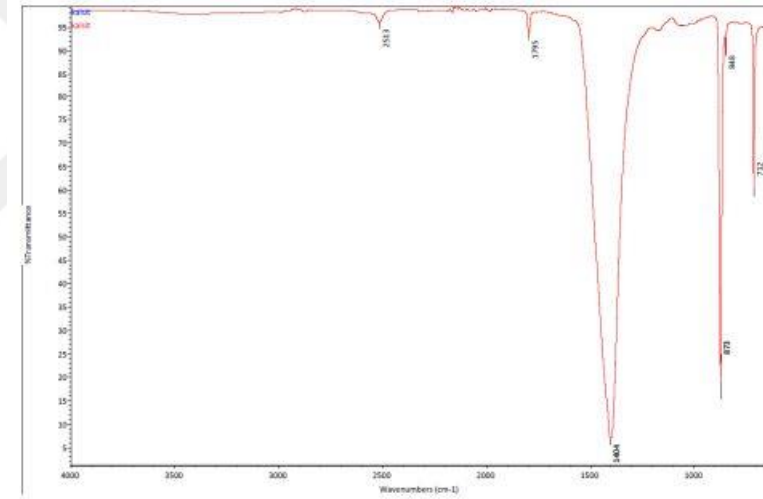
| | | | |
|----------------------|---|-----------|----------------|
| Result file name | : calcite2 | Mean size | : 0.21137 (µm) |
| Transmittance (R) | : 94.0 (%) | Mode size | : 0.1222 (µm) |
| Transmittance (B) | : 77.0 (%) | D(v,0.1) | : 0.07322 (µm) |
| Circulation speed | : 6 | D(v,0.5) | : 0.11632 (µm) |
| Agitation speed | : 4 | D(v,0.9) | : 0.18583 (µm) |
| Ultrasound | : 02:00 (7) | | |
| Distribution base | : Volume | | |
| Refractive index (R) | : calsite_ethanol | | |
| | [calcium carbonate (1.580 - 0.000i),ethanol(1.360)] | | |

Şekil 3.2. Kalsit partikül boyut analizi sonuçları



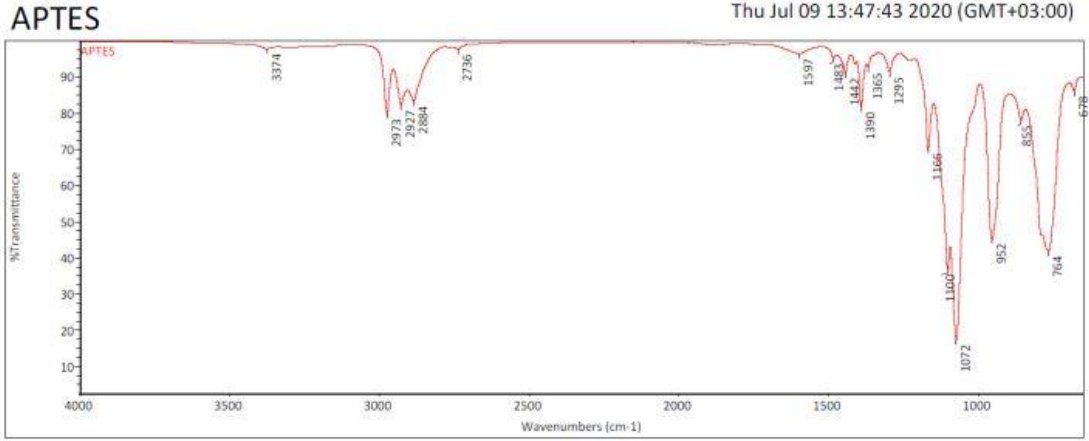
Şekil 3.3 Kalsit partikül farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri

Tüm numunelerin FTIR spektrumları, Thermo Nicolet IS 10 ATRFTIR cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Her bir spektrum dalga boyu aralığı $4000-400\text{ cm}^{-1}$ olacak şekilde ve 4 cm^{-1} ayırıcılığında 64 sayım yapılarak elde edilmiştir. Şekil 3.4'te kalsit nanopartiküllerin FTIR spektrumları gösterilmiştir.



Şekil 3. 4 Kalsit partiküllerin FTIR analiz sonuçları

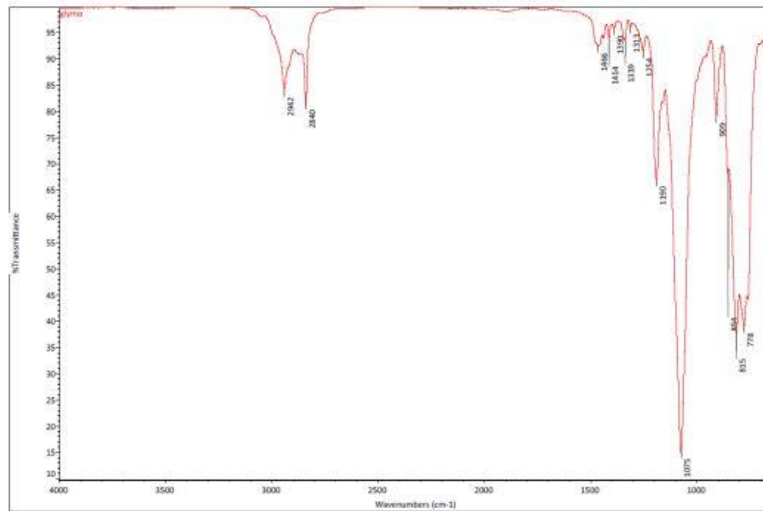
Kalsiyum karbonatın yapısında bulunan serbest karbonat anyonlarına ait bozunma ve bükülme pikleri $712\text{ (}\nu_4\text{)}$ ve $873\text{ (}\nu_2\text{)}$ cm^{-1} absorpsiyonlarında görülmektedir. Temel bozunma gerilmeleri ($1350-1650\text{ (}\nu_3\text{)}$ cm^{-1} geniş titreşim bandında) 1404 cm^{-1} de tüm örneklerde rastlanmıştır. Tüm numunelerde görülen 2513 cm^{-1} piki ($\nu_1\text{ (}1083\text{ cm}^{-1}\text{) +}\nu_3\text{)}$ kombinasyon bandlarından, 1795 cm^{-1} piki ise ($\nu_1+\nu_2$) kombinasyon banlarından kaynaklanmaktadır (Zhiyuan vd. 2013). Şekil 3.5'te APTES ait FTIR spektrumu ve Tablo 3.3'te APTES'a ait karakteristik FTIR bantları gösterilmiştir.



Şekil 3. 5 APTES silan ajanının FTIR analiz sonuçları

Tablo 3.3 APTES'a ait karakteristik FTIR bantları

| Absorbsiyon Bantları (cm ⁻¹) | Band Yorumları |
|--|--|
| 1483 | -CH ₂ grubunun düzlem içi eğilmesi |
| 1597 | -NH ₂ deformasyonu |
| 2927 | -CH ₂ grubunun düzlem içi gerilmesi |
| 2973, 2884 | C-H alifatik bant titreşimleri |
| 3374 | Simetrik ve asimetrik -NH ₂ gerilme |

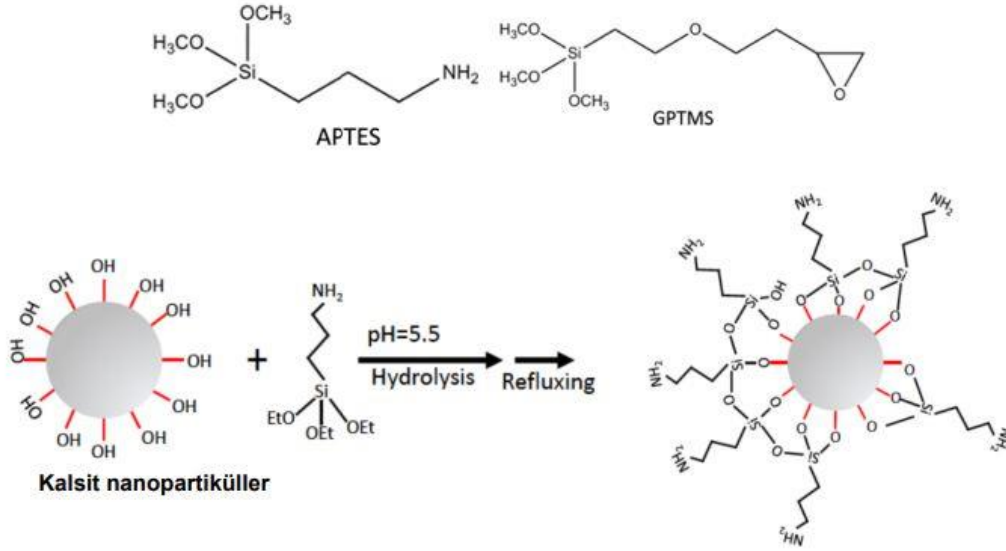


Şekil 3.6 3-GPTMS silan ajanının FTIR analiz sonuçları

Şekil 3.6'da 3-GPTMS'ye ait FTIR spektrumu gösterilmiştir. 1075 cm⁻¹ piki metoksi grubunun (Si-O-CH₃) gerilmesinde kaynaklanmaktadır. 1190 cm⁻¹ ve 1446 cm⁻¹ pikleri sırasıyla -CH₃ grubunun sallanma titreşimi ve -CH₂ grubunun düzlem için eğilmesinden kaynaklanmaktadır. 2942 cm⁻¹ ve 2840 cm⁻¹ pikleri -CH₂ ve -CH₃ grubunun simetrik gerilmesi ile ilişkilendirilebilir. 909-1256 cm⁻¹ aralığındaki pikler ise simetrik ve asimetrik C-O-C epoksit (oksiran) zincirlerinin simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerinden ortaya çıkmaktadır (Li, 2010).

3.2. Silanizasyon İşlemi-Optimum Medium ve Silan Miktarının Bulunması

Yüzey modifikasyon işlemi için iki farklı medium, su ve etanol, seçilmiştir. Kalsit yüzeylerinin silan modifikasyonu işlemi, 3-APTES ve 3-GPTMS silan ajanlarının moleküler yapısı ve kalsit nanopartiküllerin silan modifikasyonu şeması Şekil 3.7’de gösterilmiştir. Silanizasyon işlemi Şekil 3.8’deki düzenek kullanılarak gerçekleştirilmiştir ve aşamaları şu şekildedir; Öncelikle 1 g nano kalsit partiküller, 100 ml distile su ve etanol içinde manyetik karıştırıcı yardımıyla 15 dakika boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra eklenen kalsit miktarına göre ağırlıkça 1:1 oranında APTES (1 ml), solüsyona şırınga yardımıyla eklenmiştir. Manyetik karıştırma işlemi sırasında asetik asit yardımıyla pH seviyesi 4.0 olarak ayarlanmıştır (Şekil 3.8).



Şekil 3.7 3-APTES ve 3-GPTMS silan ajanlarının moleküler yapısı ve kalsit nanopartiküllerin silan modifikasyonu şeması

APTES/Su ve APTES/etanol solüsyonu sırasıyla 80 ve 60°C’de manyetik karıştırıcı ile 24 saat boyunca geri soğutma işlemine tabi tutulmuştur. Geri soğutma işleminden sonra, APTES/su ve APTES/etanol karışımı 30 dakika kadar ortam koşullarında soğutulmuş, solüsyon düzenekten alınarak 10000 rpm’de 30 dakika boyunca seperasyon (ayırma) işlemi santrifüj cihazı ile yapılmıştır. Bu işlemden sonra, tüp üstündeki etanol alınmış, aynı miktarda etanol tekrar eklenerek yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen silan modifikasyonlu nano malzeme, etüv içerisinde 12 saat 80°C’de kurumaya bırakılmıştır.



Şekil 3.8 Silanlama işlemi için kurulan düzenek ve pH ayarlanması

Optimum silan modifikasyonunun belirlenebilmesi için, 3-APTES ve 3-GPTMS silan ajanları ağırlıkça 1%, 3% ve 5% olacak şekilde kullanılmıştır. Tablo 3.4'te silanlama işleminde kullanılan miktarlar belirtilmiştir.

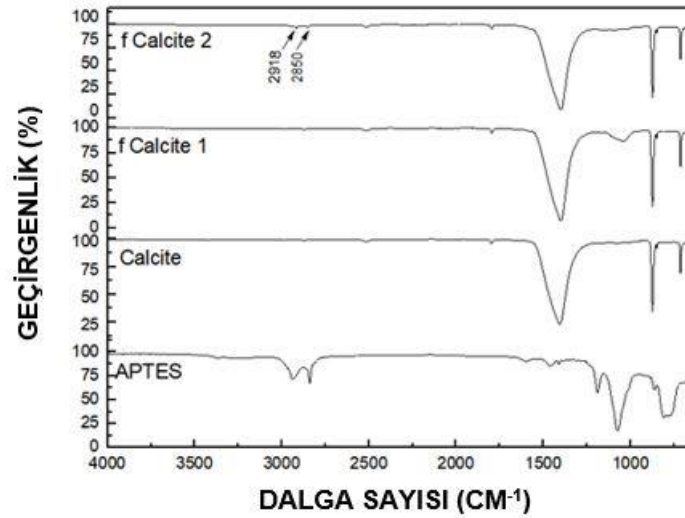
Tablo 3.4 Silanizasyon işleminde kullanılan malzeme miktarları

| Silan ajanı ve (silan oranı) | Silan miktarı | Etanol | Kalsit nanopartikül |
|------------------------------|---------------|--------|---------------------|
| APTES (1:1) | 2 ml | 100 ml | 2 g |
| APTES (1:3) | 6 ml | 100 ml | 2 g |
| APTES (1:5) | 10 ml | 100 ml | 2 g |
| 3-GPTMS (1:1) | 2 ml | 100 ml | 2 g |
| 3-GPTMS (1:3) | 6 ml | 100 ml | 2 g |
| 3-GPTMS (1:5) | 10 ml | 100 ml | 2 g |

Optimum silan ortamı ve silan ajan miktarının belirlenmesi için FTIR ve TGA analizlerinden faydalanılmıştır. TGA analizleri Mettler Toledo TGA DSC+3 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. TGA analizleri oda koşullarından 1000°C sıcaklığa kadar 100°C/dakika hızda azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Su ve etanol ortamını karşılaştırma işleminin daha sağlıklı olması için-pik baskılama gibi etkiler düşünüldüğünde-TGA analizleri daha doğru sonuçlar vereceği düşüncesinden hareketle numunelere TGA analizleri yapılmıştır. Silanlama oranı (ω), TGA analizlerinden elde edilen 200-600°C sıcaklık aralığındaki kütle kayıp değerlerinden Denklem (3.1) kullanılarak belirlenmiştir.

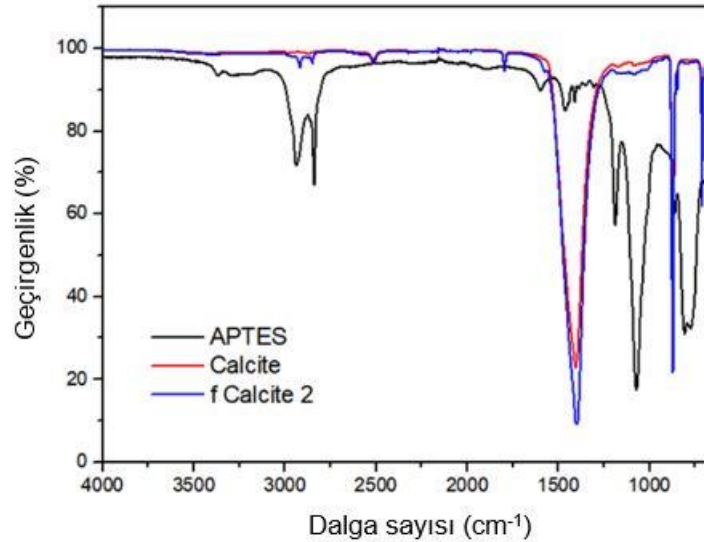
Burada, m silan molekül kütle kaybı, M ise kalsit miktarıdır. Su ortamında APTES ile silanizasyon işlemine tabi tutulmuş numune f-Calcite-1, etanol ortamında APTES ile silanizasyon işlemine tabi tutulmuş numune f-Calcite-2 olarak adlandırılmıştır. Silanlama olmayan referans nanopartikül Calcite olarak

adlandırılmıştır. Şekil 3.9’da numunelerin FTIR spektrumları gösterilmiştir.



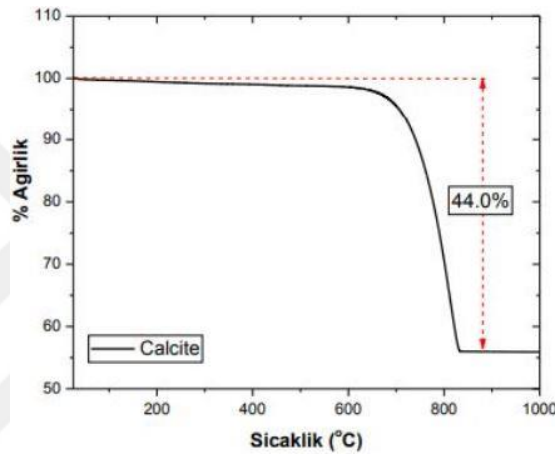
Şekil 3.9 APTES, Calcite-1 ve Calcite-2 numunelerinin FTIR spektrumu

Görüldüğü gibi etanol ortamında yapılan silanlama işlemi sonucunda karakteristik pikler olan 2918 ve 2850 cm⁻¹ tespit edilmiştir (Berktaş vd. 2020(a) ve Berktaş vd. 2020(b)). Bu da silanlama işlemi için etanol ortamının daha uygun olduğunu göstermektedir. Etanol ile karşılaştırıldığında, distile su ile kaplamanın daha az verimli olduğu görülmüştür. Şekil 3.10’da APTES, kalsit ve f-Calcite-2 numunelerinin FTIR spektrumları verilmiştir. Görüldüğü üzere etanol ortamında kalsitlerin silanlama işlemi başarılı şekilde yapılabilmektedir.



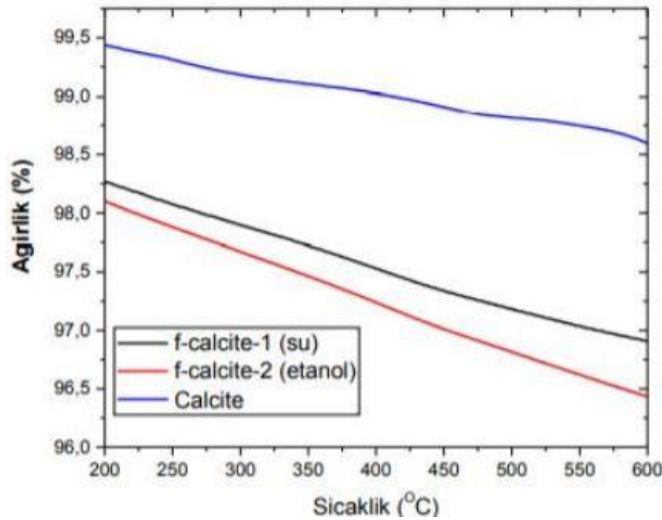
Şekil 3.10 APTES, kalsit partiküller (Calcite) ve f-Calcite-2 numunelerinin FTIR spektrumları

Şekil 3. 11’de kalsit partiküllerin TGA analizleri gerçekleştirilmiştir. Görüldüğü gibi, 25°C-200°C aralığında kalsit partiküller üzerinde absorbe edilmiş su içeriğinin yok olması nedeniyle düşük bir kütle kaybı olmaktadır. 200°C-650°C aralığındaki kütle kaybı ise nanopartikül üzerindeki hidroksil gruplarının yok olmasından kaynaklanmaktadır. 650°C üzerindeki sıcaklıklardaki hızlı kütle kaybı ise CaCO_3 bozunmasından kaynaklı CO_2 ’nin açığa çıkması nedeniyle görülmektedir. Grafikten belirlenen ve ortaya çıkan kütle kaybı olan %44 değeri kullanılarak, partikül saflığı kontrol edilmiştir. Görüldüğü gibi analitik hesaplama ile TGA verilerinden elde edilen hesaplama birbiriyle örtüşmektedir. Böylece, kullanılan kalsit partiküllerin oldukça yüksek saflıkta olduğu görülmüştür.



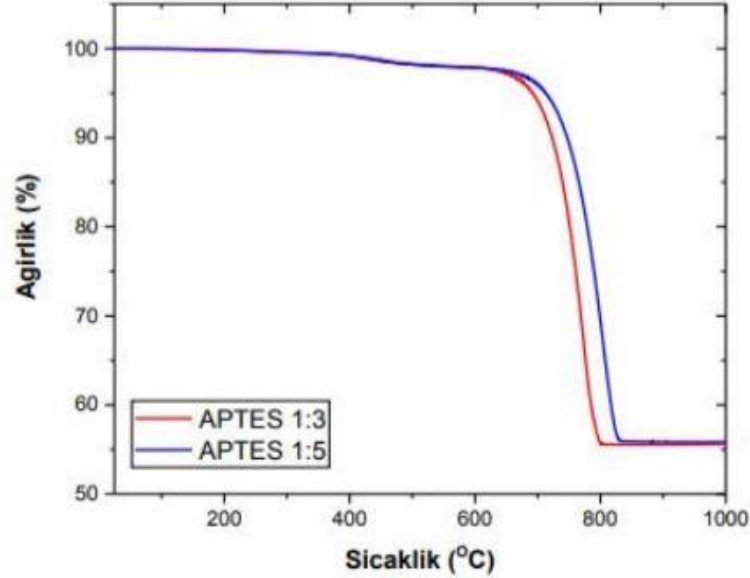
Şekil 3.11 Nano kalsit partikül numunelerinin TGA eğrisi

Şekil 3.12’de silanlama işleminin doğrulanması ve karşılaştırma amacıyla 200-600°C aralığında kalsit partikül, f-Calcite-1 ve f-Calcite-2 numunelerinin TGA eğrileri verilmiştir.



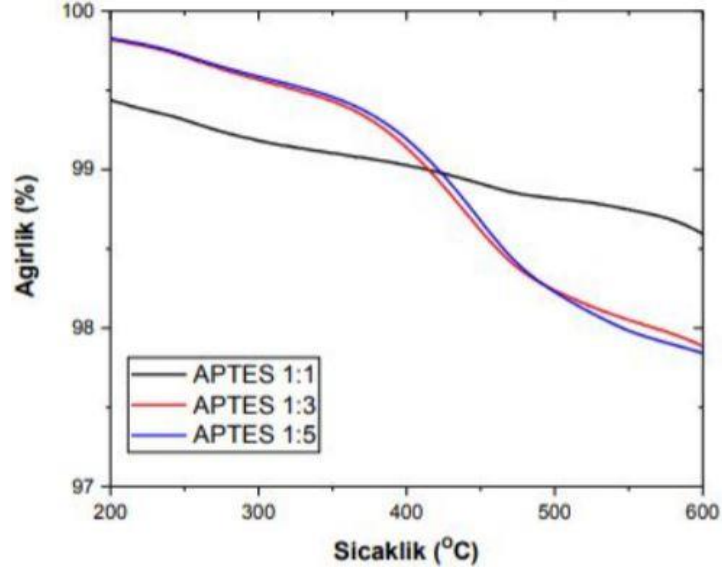
Şekil 3.12 Kalsit partiküller, f-Calcite-1 ve f-Calcite-2 numunelerinin TGA eğrileri

Görüldüğü gibi, 200-600°C aralığındaki kalsit partiküllere oranla daha yüksek olan kütle kaybı, kalsit yüzeylere kaplanmış silan moleküllerinin bozunmasından kaynaklanmaktadır. Etanol ile yapılan silanizasyon işleminde, su ile yapılan silanizasyon işlemine göre daha yüksek kütle kaybı gerçekleşmiştir. Şekil 3.13’de ağırlıkça 1:3 ve 1:5 farklı oranlarda APTES kullanılarak modifiye edilmiş kalsit partiküllerin TGA eğrileri gösterilmiştir. Görüldüğü gibi, kullanılan APTES miktarı arttıkça kaybedilen kütle oranı artmaktadır. Bu da kalsit yüzeylerine daha çok silanlama yapıldığını göstermektedir. % kütle kayıp değerleri hesaplandığında 1:1 APTES modifiyeli kalsitte kütle kaybı, %1.67 iken 1:3 APTES modifiyeli kalsitte kütle kaybı oranı % 1.93, 1:5 APTES modifiyeli kalsitte kütle kaybı oranı % 1.99 olarak hesaplanmıştır (Tablo 3.5).



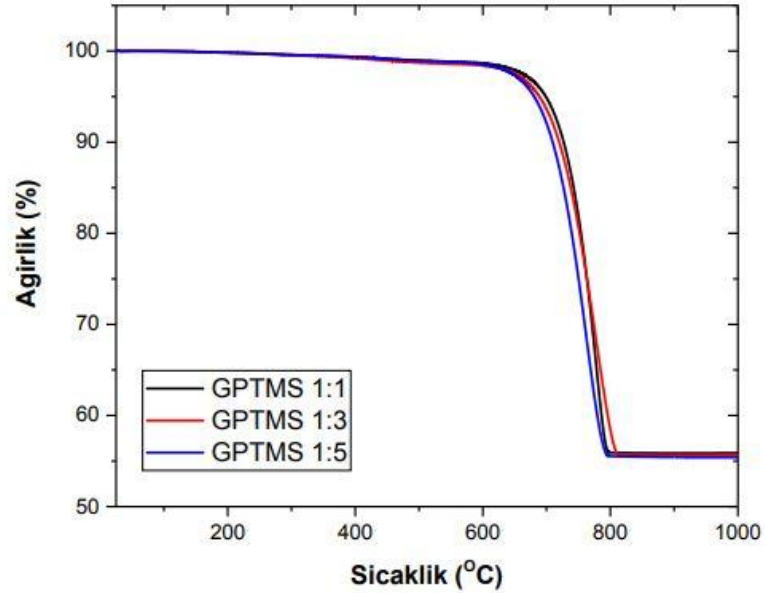
Şekil 3.13 Ağırlıkça farklı oranlarda APTES kullanılarak modifiye edilmiş kalsit partiküllerin TGA eğrileri

Şekil 3.14’de ağırlıkça farklı oranlarda APTES kullanılarak modifiye edilmiş kalsit partiküllerin TGA eğrileri 200-600°C aralığında gösterilmiştir. Görüldüğü gibi, APTES 1:5 ile modifiye edilmiş kalsit partiküllerde silanlama oranı daha yüksek olmuştur. Ancak, kullanılan silan ajanı oranı dikkat alındığında APTES silan ajanı için optimum oranın 1:3 olduğu görülmektedir.

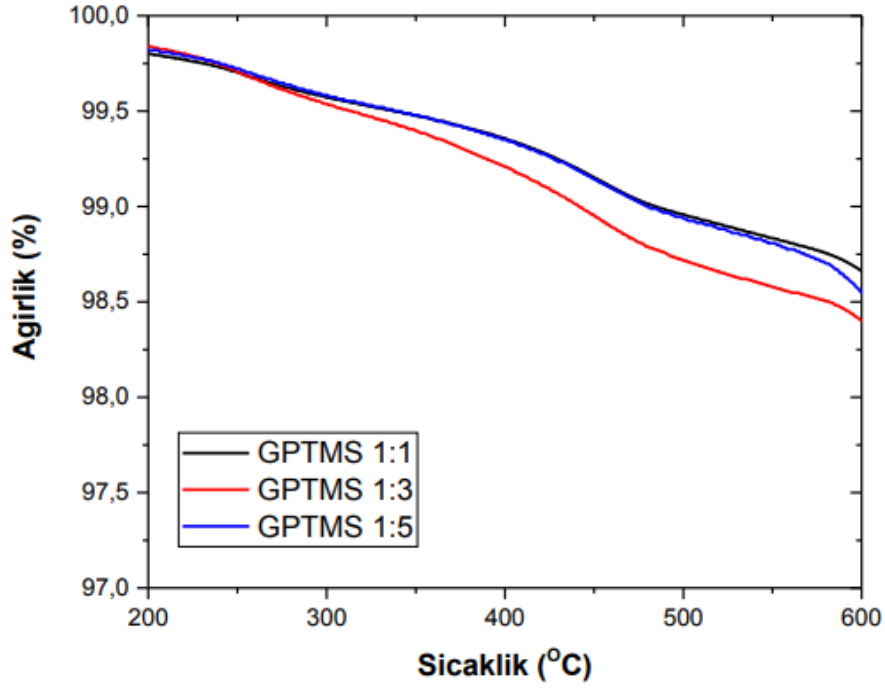


Şekil 3.14 Ağırlıkça farklı oranlarda APTES kullanılarak modifiye edilmiş kalsit partiküllerin TGA eğrileri (200-600°C aralığında)

Şekil 3.15 ve Şekil 3.16'da ağırlıkça farklı oranlarda GPTMS kullanılarak modifiye edilmiş kalsit partiküllerin TGA eğrileri verilmiştir. Görüldüğü gibi, kullanılan GPTMS miktarı 1:3 olduğunda kaybedilen kütle oranı maksimum değerini almaktadır. Bu da kalsit yüzeylerine GPTMS silan ajanı 1:3 oranında uygulandığında daha çok silanlama yapıldığını göstermektedir.



Şekil 3.15 Ağırlıkça farklı oranlarda GPTMS kullanılarak modifiye edilmiş kalsit partiküllerin TGA eğrileri



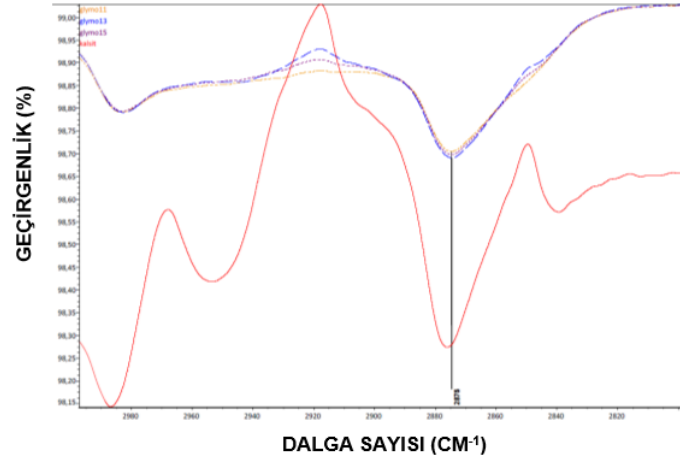
Şekil 3.16 Ağırlıkça farklı oranlarda GPTMS kullanılarak modifiye edilmiş kalsit partiküllerin TGA eğrileri (200-600°C aralığında)

Tablo 3.5’de ağırlıkça farklı oranlarda GPTMS ile yapılan silanlama işlemi sonucunda elde edilen silan graflama oranları verilmiştir. Silan graflama oranı, ağırlıkça %3 GPTMS ile yapılan silanlama işlemi için %59 olarak bulunmuştur. Optimum GPTMS silan ajanı oranı 1:3 olarak belirlenmiştir.

Tablo 3.5 Ağırlıkça farklı oranlarda yapılan silanlama işlemi sonucunda elde edilen silan graflama oranları

| Silan ajanı ve (silan oranı) | Silan miktarı | Etanol | Kalsit nanopartikül |
|------------------------------|---------------|--------|---------------------|
| APTES (1:1) | 2 ml | 100 ml | 2 g |
| APTES (1:3) | 6 ml | 100 ml | 2 g |
| APTES (1:5) | 10 ml | 100 ml | 2 g |
| 3-GPTMS (1:1) | 2 ml | 100 ml | 2 g |
| 3-GPTMS (1:3) | 6 ml | 100 ml | 2 g |
| 3-GPTMS (1:5) | 10 ml | 100 ml | 2 g |

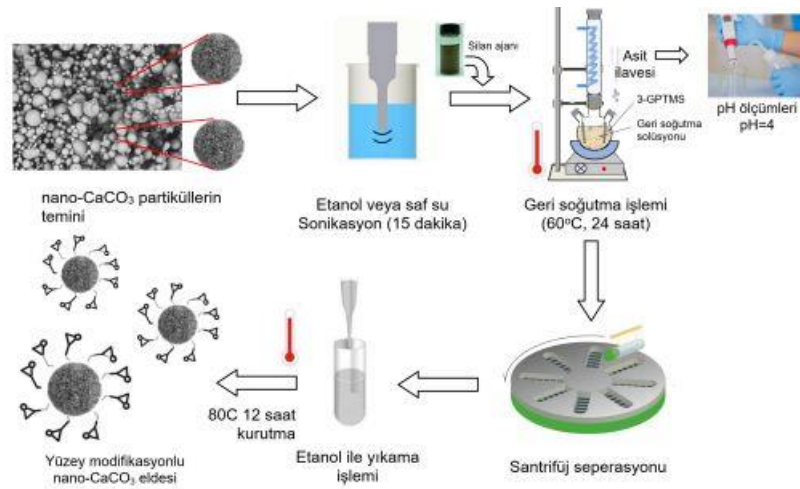
TGA analizleri ile optimum GPTMS oranı 1:3 olarak belirlenmiştir. Şekil 3.17’de 3 farklı GPTMS oranı için (1:1, 1:3 ve 1:5) 2980-2875 cm^{-1} aralığında absorpsiyon bantlarındaki piklerin değişimi görülmektedir. Görüldüğü gibi, kalsit yüzeylerine GPTMS 1:3 oranında silanlama yapıldığında en verimli silanlama işlemi gerçekleşmektedir.



Şekil 3.17 Ağırlıkça farklı oranlarda GPTMS modifiye edilmiş kalsit partiküllerin FTIR spektrumları

3.3. Silanizasyon İşlemi-Büyük Ölçekli Partikül Silan Modifikasyonu

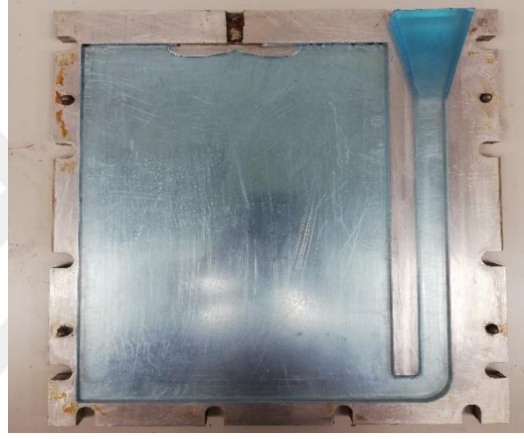
Optimum silan ortamı ve silan ajan miktarı belirlendikten sonra, yüzey modifikasyonlu nano-CaCO₃ partikül takviyeli KF/EP kompozit üretimlerinde kullanılmak üzere, nano-CaCO₃ partiküller, 3-GPTMS silan ajanı ile modifiye edilmiştir. Şekil 3.18’de uygulanan silanizasyon adımları şematik olarak gösterilmiştir. 5 g nano-CaCO₃ partikül 500 ml etanol içinde sonikatör kullanılarak 15 dakika boyunca 325 Watt güçte disperse edilmiştir. Daha sonra, silan ajanı 1:3 oranında (partiküle göre) eklenerek 60°C’de 24 saat boyunca geri soğutma işlemi yapılmıştır. Karışımın pH değeri yaklaşık 4 olacak şekilde asetik asit ilavesi ile sabit tutulmuştur. Geri soğutma işleminden sonra, modifiye edilmiş nano-CaCO₃ santrifüj cihazı kullanılarak solüsyondan ayrılacak (santrifüj seperasyonu) ve nano-CaCO₃ yüzeylerinde kalan ajan etanol ile iki kez yıkılarak uzaklaştırılmıştır. Son ürün, 80°C’de 12 saat boyunca kurutulmaya bırakılmıştır.



Şekil 3.18 nano-CaCO₃ silanizasyon aşamaları

3.4. CaCO₃/Epoksi Nanokompozitlerin Üretimi ve Mekanik/Termomekanik Testler

Nano kalsit içermeyen reçine, referans reçine olarak REF-EP adlandırılmıştır. REF-EP, ağırlıkça 100:28 oranında (üreticinin verdiği bilgi doğrultusunda) CR131 ve CH132-5'in Thinky-Mixer kullanılarak karıştırılması (1000 rpm, 1 dakika) ile hazırlanmıştır. Hazırlanmış karışıma, içerisindeki boşlukları yok etmek için gaz-alma işlemi 25 dakika boyunca vakum ortamında yapılmıştır. Daha sonra hazırlanan karışım, metal kalıba dökülmüş ve 100°C'de 5 saat kürlenme işlemine tabi tutulmuştur. Şekil 3.19'da kullanılan kalıp ve üretilen REF-EP plaka gösterilmiştir. Tablo 3.6'da nanokalsit içeren/içermeyen epoksi numuneler isimlendirilmiştir.



Şekil 3.19 Çalışmada kullanılan metal kalıp ve kürlenmiş reçinenin görüntüsü

Aşağıda ağırlıkça %3 yüzey modifikasyonsuz kalsit içeren epoksi plakaların (EP-C-3) üretim aşamaları sıralanmıştır;

1. Gerekli olan kalsit miktarının belirlenmesi: Şekil 3.19'da gösterilen kalıbı doldurmak için gerekli epoksi miktarı (sertleştirici hariç) 350 gramdır. Buna göre, 12 saat 60°C'de kurutma işleminden sonra 10.5 gram kalsit hassas terazide tartılıp, 250 ml etanol eklenerek UP400S marka sonikatör kullanılarak 75 dakika boyunca disperse edilmiştir. Aynı zamanda epoksi reçine, manyetik karıştırıcıda yağ banyosunda 60°C sıcaklığa kadar ısıtılmıştır.
2. Etanol/kalsit solüsyonu epoksi içine dökülmüş ve 4 saat boyunca 0.5 Hz frekansta 400 W güçte sonikasyon işlemi yapılmıştır.
3. Sonikasyon işleminden sonra, etanolün sistemden uzaklaştırılması için solüsyona yaklaşık 48 saat boyunca 400 rpm hızda manyetik karıştırma işlemi yapılmıştır.

4. İki gün sonunda, epoksi/kalsit karışımına 1 saat boyunca gaz-alma (degas) işlemi yapılmıştır.

5. Bu işlemden sonra kalsit/epoksi karışımına epoksiye 100:28 ağırlıkça oran hesabına göre 98 gram sertleştirici eklenmiş (CR132-5) ve Thinky Mixer’de 1000 rpm’de 1 dakika boyunca karıştırma yapılmıştır.

6. Hazırlanan karışım, vakum ortamında 25 dakika süresince gerçekleştirilmiştir.

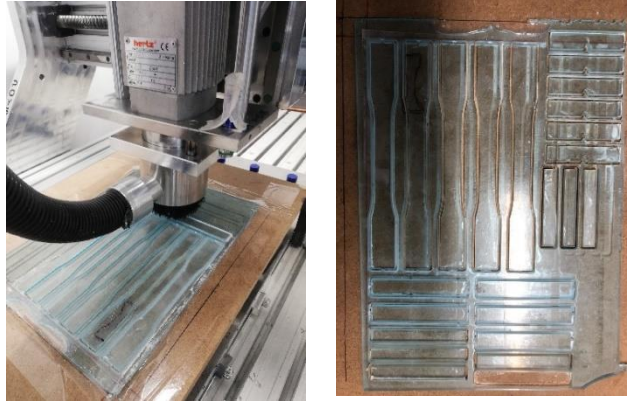
7. Kalıba dökülen ürün, 100°C’de 5 saat kürlenme işlemine tabi tutulmuştur. Fırında ısıtma kapatıldıktan sonra, fırın içinde yavaş soğuma ile oda koşullarına dönülmüştür. Plaka üretiminde sonra, POYSAN 3 eksenli CNC cihazı kullanılarak ASTM ve ISO (sadece darbe deneyi için) standartlarına uygun Tablo 3.6’da verilen deney numuneleri üretilmiştir. REF-EP deney numuneleri kesim aşaması ve deney numuneleri Şekil 3.20’de gösterilmiştir. Şekil 3.21’de üretilen plakalar gösterilmiştir.

Tablo 3.6 Referans epoksi ve CaCO₃/epoksi nanokompozit deney numunelerinin adlandırılması

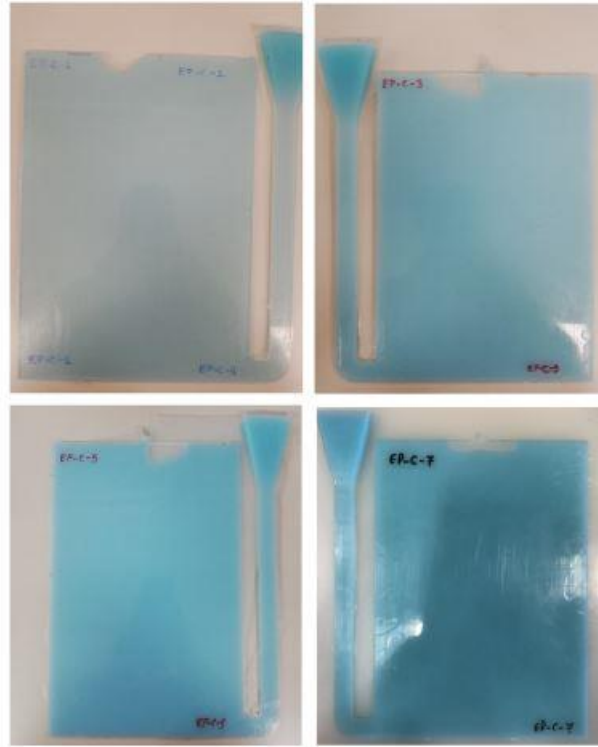
| Malzeme | Katkı malzemesi | Nano Kalsit oranı (Ağırlıkça % epoksiye oranla) | Kalsit partikül yüzey modifikasyonu | Numune adı |
|----------------------|-----------------|---|-------------------------------------|------------|
| Reçine CR131/CH132-5 | - | - | - | REF-EP |
| Reçine CR131/CH132-5 | Nano kalsit | 1 | YOK | EP-C-1 |
| Reçine CR131/CH132-5 | Nano kalsit | 3 | YOK | EP-C-3 |
| Reçine CR131/CH132-5 | Nano kalsit | 5 | YOK | EP-C-5 |
| Reçine CR131/CH132-5 | Nano kalsit | 7 | YOK | EP-C-7 |

Tablo 3.7 Deney numuneleri ve kullanılan standartlar

| Deney adı | Adet | Standart | Numune boyutları | Elde edilecek değerler |
|------------------------------|------|------------|-------------------------|--|
| Çekme deneyi | 5 | ASTM D638 | 250x20 (dog-bone shape) | Çekme mukavemeti ve çekme modülü |
| 3 nokta eğme deneyi | 5 | ASTM D790 | 80x12.7 | Eğme mukavemeti ve eğme modülü |
| Charpy darbe deneyi | 5 | ISO 579 | 80x10 | Darbe mukavemeti |
| Mod-I kırılma tokluğu deneyi | 5 | ASTM D5045 | 60x12 | Mod-I kırılma tokluğu (K _{Ic}) |



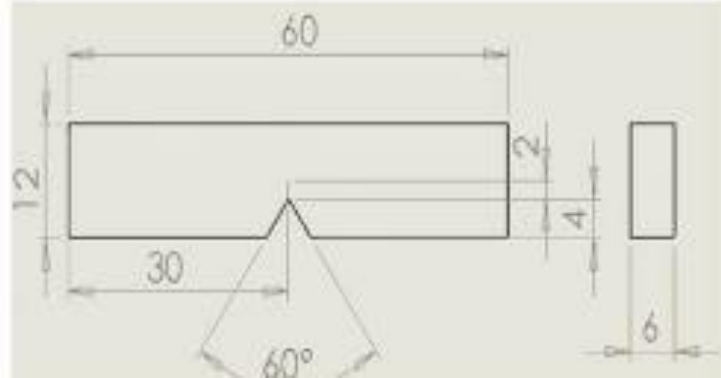
Şekil 3.20 REF-EP deney numuneleri kesim aşaması ve deney numuneler



Şekil 3.21 Ağırılıkça sırasıyla %1, %3, %5 ve %7 nanokalsit içeren kalsit takviyeli epoksi kompozitler

REF-EP, EP-C-1, EP-C-3, EP-C-5 ve EP-C-7 numunelerinin çekme, üç-nokta eğme ve Mod-I kırılma tokluğu testleri 100 kN kapasiteli Instron Universal test cihazında sırasıyla 5 mm/dakika, 1.7 mm/dakika ve 10 mm/dakika hızında gerçekleştirilmiştir. Her grup için en az beş adet test laboratuvar ortamında gerçekleştirilmiştir. Çekme, üç-nokta eğme ve Mod-I kırılma tokluğu testleri sırasıyla ASTM D638, ASTM D790 ve ASTM D5045 standartlarına uygun olarak yapılmıştır. Çekme testleri sırasında mekanik ekstansometre numuneye bağlanmıştır. Numunelerin, elastik modül, kopma uzaması (%), çekme mukavemeti, eğme modül ve mukavemeti belirlenmiştir. Şekil 3.22’de Mod-I

kırılma tokluğu geometrisi gösterilmiştir. Numune kesiminden sonra, oluşturulan çentik dibinden ince testere ile 2 mm uzunluğunda çatlak oluşturulmuştur.

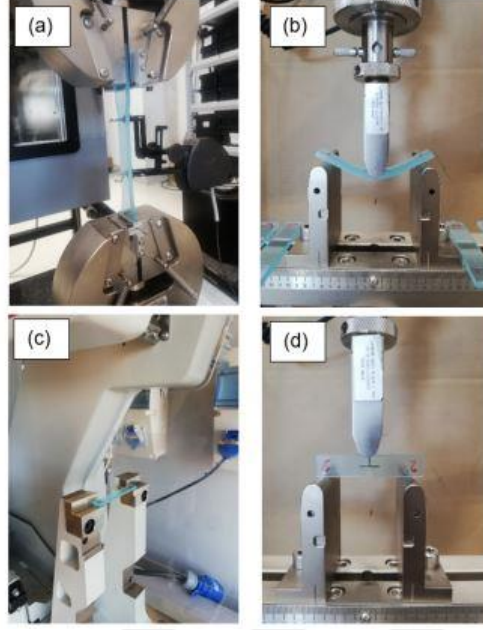


Şekil 3.22 Mod-I kırılma deney numunesinin geometrisi

Numunelerin Mod-I kırılma tokluğu değerleri ise aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$K_Q = \frac{P_Q}{BW^{1/2}} f(x) \quad (MPa.m^{1/2}) \quad (3.2)$$

Burada, P_Q , B ve W sırasıyla maksimum yük, kalınlık ve genişlik ölçüleridir. $f(x)$ değeri, $a/W=6/12=0.50$ olduğundan standartta belirtildiği üzere 10.65 olarak alınmıştır. Şekil 3.22’de Mod-I kırılma tokluğu geometrisi gösterilmiştir. Numune kesiminden sonra, oluşturulan çentik dibinden ince testere ile 2 mm uzunluğunda çatlak oluşturulmuştur. Charpy darbe deneyleri, çentiksiz numunelere Ceast 9050 cihazı ile 4 J çekiç kullanılarak yapılmıştır. Şekil 3.23’de numunelerinin mekanik test görüntüleri verilmiştir.



Şekil 3.23 (a) Çekme, (b) 3 nokta eğme, (c) Charpy darbe ve (d) Mode-I kırılma tokluğu testi

Nano-CaCO₃ ilavesinin epoksi reçinenin termomekanik performansına etkisini incelemek için, Dinamik Mekanik Analiz cihazında (Mettler Toledo DMA cihazı), 65 x 10 x 4 mm boyutlarında numunelere, tek mesnetten eğme modunda (single cantilever), 3 °C/dak ısıtma hızında, 1 Hz frekansta ve 25 ile 250°C sıcaklık aralığında uygulanmıştır. DMA analizleri ile, referans epoksi ve kalsit içeren kompozitlerin Depolama modülü (E'), Kayıp modülü (G''), tandelta ve camsı geçiş sıcaklıkları (Tg) belirlenmiştir. Depolama modülü (E') (elastik gerilimin gerinime oranı) bir malzemenin enerjiiyi elastik olarak saklayabilme kabiliyeti ortaya koyar. Kayıp modülü (G'') (viskoz gerilimin gerinime oranı) ise bir malzemenin enerjiiyi dağıtabilmesini ifade eder.

3.5. Nano-CaCO₃/epoksi Nanokompozitlerin Termal İletkenliklerinin Belirlenmesi

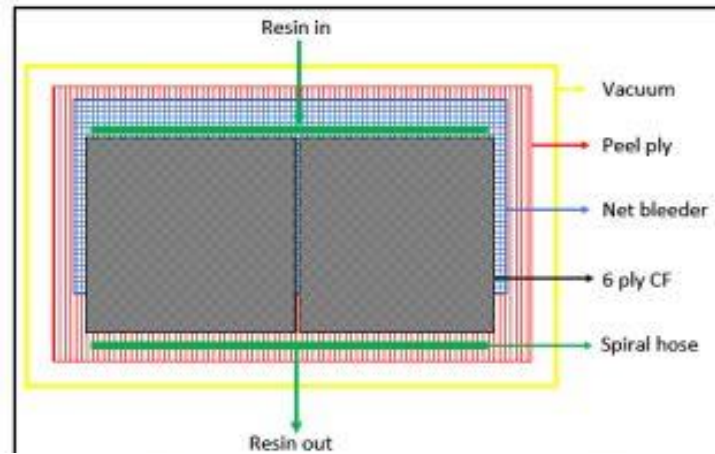
Referans epoksi ve CaCO₃/epoksi nanokompozitlerin termal iletkenlik katsayıları (k), sıcak disk yöntemi ile TPS 2500 S cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

3.6. Referans Grubu Karbon Fiber/Epoksi Kompozitlerin Üretimi

Bu çalışmada plaka üretimlerinde uygulanacak testlerin ASTM standardına uygun olması için 6 kat ve 18 kat düz dokuma karbon fiber kumaş kullanılmıştır. Çekme, basma, üç nokta eğme testleri, Charpy darbe testleri ve dinamik mekanik analiz (DMA) testleri için 30 cm x 20 cm boyutunda KG-KF/EP plakalar, 6 kat karbon fiber kumaş kullanılarak üretilmiştir. Mod-I ve Mod-II kırılma tokluğu, ara yüzey kayma mukavemeti testi (ILSS) numuneleri için 18 kat düz dokuma karbon fiber kumaş kullanılmıştır. Kırılma tokluğu

testleri için 32 cm x 20 cm boyutunda plakalar vakum infüzyon yöntemiyle üretilmiştir. Mod-I ve Mod-II testleri için üretilen plakalarda, 9. ve 10. Karbon fiber kumaşlar arasında uygun boyutta teflon film yerleştirilmiştir. Şekil 3.24’de yöntemin şematik gösterimi verilmiştir.

- 6/18 kat karbon kumaş
- Soyma kumaşı
- İnfüzyon filesi (mesh)
- Vakum naylonu
- Sızdırmazlık bandı
- Spiral ve düz PE hortumlar (10x12 mm)
- Teflon film (Mod-I ve Mod-II kırılma tokluğu numunelerinin üretiminde 9. ve 10. Karbon fiber kumaşlar arasında yerleştirilmiştir.85 cm x 10 cm boyutlarındaki film reçine tarafına konulmuştur.)



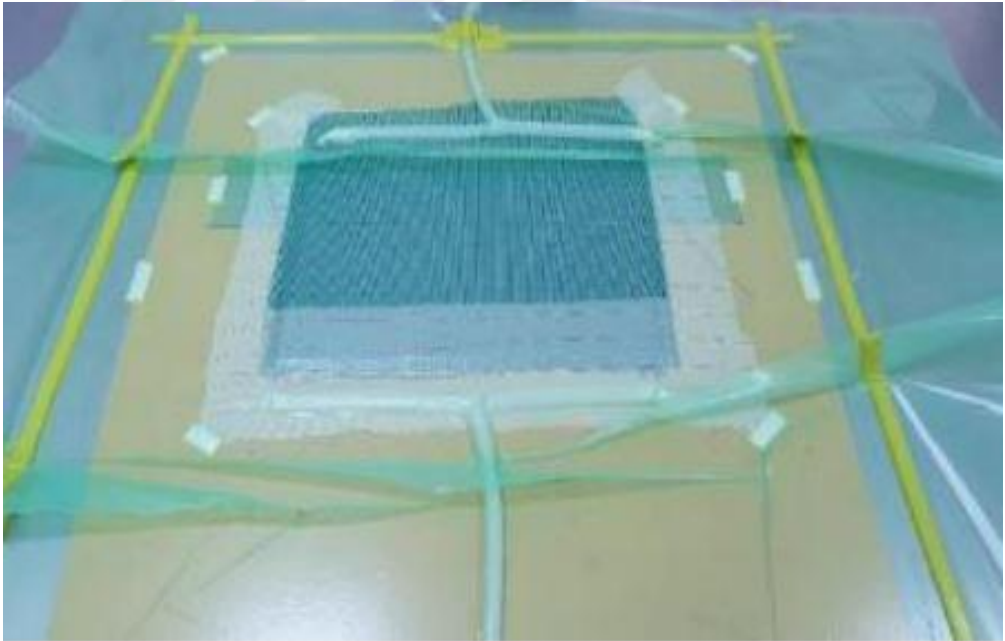
Şekil 3.24 . KF/EP plakaların üretiminde vakum infüzyon sistemi (şematik gösterim)

İnfüzyon yapılacak alan sızdırmazlık bandı ile çevrildikten sonra metal yüzey üzerine 15'er dakika arayla 3 kat kalıp ayırıcı (Loctite 770 NC) uygulanmıştır. 6 kat karbon kumaş kalıp üzerine serilmiş ve sırasıyla soyma kumaşı, infüzyon filesi kumaşlar üzerine yerleştirilmiştir. Sistem vakum altına alındıktan sonra CR131/CH132-5 epoksi sistemi beher içinde ağırlıkça 100:28 oranında karıştırılmıştır. Oluşan hava kabarcıklarını gidermek amacıyla karışım, 15 dakika boyunca vakum odasında gaz alma işlemine tabii tutulmuştur. Reçine infüzyonundan sonra üretici firmanın belirttiği üzere 100°C’de 8.5 saat boyunca vakum altında kürleme işlemi yapılmıştır. Kürleme sonrasında, kalıp yüzeyinden alınan plakalar incelenmiş, herhangi bir ıslanmamış bölge olmadığı

gözlemlenmiştir. Şekil 3.25 ve Şekil 3.26’de gaz alma işlemi ve üretim sırasında çekilen fotoğraflar verilmiştir.



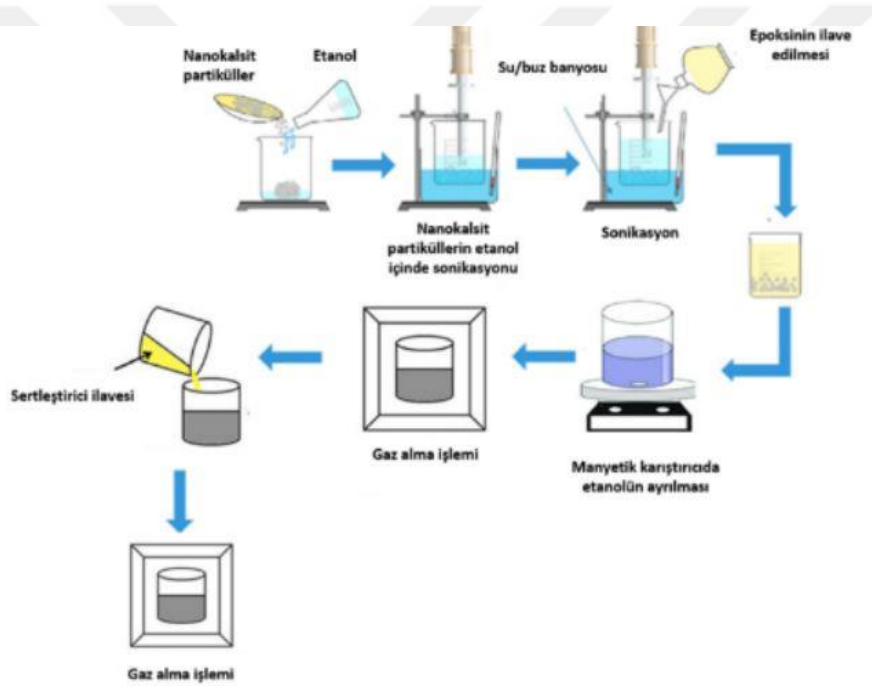
Şekil 3.25 Reçine sistemine uygulanan gaz alma işlemi



Şekil 3.26 Reçine infüzyonu öncesi vakum altına alınmış sistem

3.7. Nano-CaCO₃ Katkılı Karbon Fiber/Epoksi Kompozitlerin Üretimi

Nanopartikül takviyeli kompozit plakalar üretilirken-referans numunelerin üretiminde olduğu gibi- çekme, eğme, basma, ara-yüzey kayma mukavemeti testi (ILSS), ve Charpy darbe deney numuneleri için 6 kat kumaş kullanılmıştır. Mod-I ve Mod-II numuneleri için ise 18 kat kumaş tercih edilmiştir. Bunun nedeni, Mod-I ve Mod-II sırasında oluşabilecek numune kırılmasını önlemektir. Mod-I ve Mod-II kırılma test plakaları üretilirken 9. ve 10. kat kumaşlar arasına ince yapışmaz film yerleştirilmiştir. Şekil 3.27’de nanopartikül takviyeli reçine hazırlama aşamaları gösterilmiştir. Reçine hazırlandıktan sonra, Şekil 3.26’da gösterilen vakum infüzyon sistemi ile plakaların üretilmesi gerçekleştirilmiştir. Tablo 3.8’de referans ve nanopartikül takviyeli kompozitlerin isimlendirilmesi gösterilmiştir.



Şekil 3.27 Nanopartikülerin reçine ile entegrasyonu

Tablo 3.8 Referans ve nano CaCO₃ takviyeli karbon fiber/epoksi kompozit deney numunelerinin adlandırılması

| Ana takviye elemanı | Nano-kalsit oranı (Ağırlıkça % epoksiye oranla) | Yüzey modifikasyonu | Numune adı |
|--|---|---------------------|------------|
| Düz dokuma karbon fiber (200 gsm) / CR131/CH132-5 reçine sistemi | - | - | REF-KF-EP |
| | 1 | Yok | KF-EP-C-1 |
| | 3 | Yok | KF-EP-C-3 |
| | 5 | Yok | KF-EP-C-5 |
| | 1 | Var | KF-EP-MC-1 |
| | 3 | Var | KF-EP-MC-3 |
| | 5 | Var | KF-EP-MC-5 |

3.8. Gerçekleştirilen Mekanik ve Termomekanik Testler

Hazırlanan numunelere ASTM D790 standardına göre 3 nokta eğme testi yapılmıştır. Test hızı, standartta belirtilen şekilde aşağıdaki Denklem (3.3) kullanılarak belirlenmiştir.

$$R = \frac{0,01L^2}{6d} \quad (3.3)$$

Burada, L, span uzunluğu, d ise kompozitin kalınlığıdır. Buna göre, test hızı 2.28 mm/dakika ve span uzunluğu (destekler arası mesafe: kalınlıkx32) 44 mm olarak belirlenmiştir. Testler, 3-nokta eğme aparatı kullanılarak yapılmıştır. Şekil 3.28'de eğme yükü altında kompozit test numunesi görülmektedir. Testler, 10 kN kapasiteli universal mekanik test cihazı (Besmak Laboratuvar ve İnşaat Test Makinaları) ile yapılmıştır. Testler, standartta belirtildiği gibi 5 kez tekrarlanmış ve ortalama değerler (standart sapma değerleri ile) rapor edilmiştir.



Şekil 3.28 3-nokta eğme aparatı ve eğme yükü altındaki kompozit numune

Kompozitlerin eğme modülü ve eğme mukavemeti Denklem (3.4) ve Denklem (3.5) kullanılarak hesaplanmıştır.

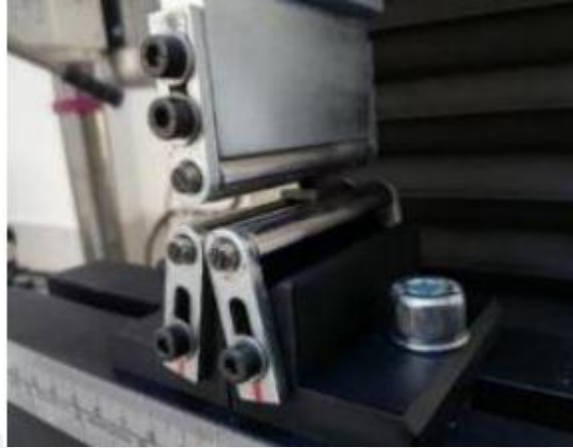
$$E = \frac{L^3}{4bd^3} \quad (3.4)$$

$$\sigma_f = \frac{L^3}{4bd^3} \quad (3.5)$$

Kompozit numunelerin arayüzey kayma mukavemeti (ILSS) değerleri, ASTM D2044 standardına göre kısa kiriş testi (SBS) ile bulunmuştur (Şekil 3.29). Testler, 3 nokta eğme aparatı kullanılarak 6dx2d boyutlarında kesilen numunelere yapılmıştır. Burada, b ve d kompozitin genişliği ve kalınlığıdır. Pmaks ise maksimum yük değeridir. Testler 1 mm/dakika hızda ve numunelerin yük-deplasman eğrisindeki düşüşe kadar

yapılmıştır. 6 test numunesi kullanılarak ILSS değeri aşağıdaki Denklem (3.6) kullanılarak belirlenmiştir.

$$ILSS = \frac{3P_{max}}{4bd} \quad (3.6)$$

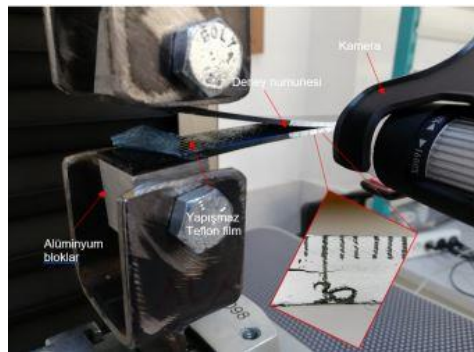


Şekil 3.29 Kısa kiriş testi (SBS)

Mod-I kırılma tokluğu test numuneleri (Çift Ankastre Kiriş, DCB testi), 150 x 25 mm boyutunda kesilen numuneler üzerine alüminyum bloklar yapıştırılarak üretilmiştir. Testler, ASTM 5528 standardına göre çekme modunda 2 mm/dakika hızında gerçekleştirilmiştir. Çatlak ilerlemesini gözlemlemek için numunelerin yan kenarları beyaz boya ile boyanmış ve cetvel yardımıyla markalanmıştır. Numunedeki çatlak ilerlemesi test boyunca-çatlak 50 mm kadar ilerletilip- mikroskop yardımıyla izlenmiş ve her çatlak ilerlemesinde yük ve deplasman değeri kaydedilmiştir (Şekil 3.30). GI değerini hesaplamak için Denklem (3.7)'de verilen Kiriş Teorisi (BT, Beam Theory) metodu kullanılmıştır.

$$G_I = \frac{3P\delta}{2ba} \quad (3.7)$$

Burada P: uygulanan yük (N), δ : deplasman (mm), b: numune genişliği (mm), a: çatlak ilerleme miktarı (mm)'dir.

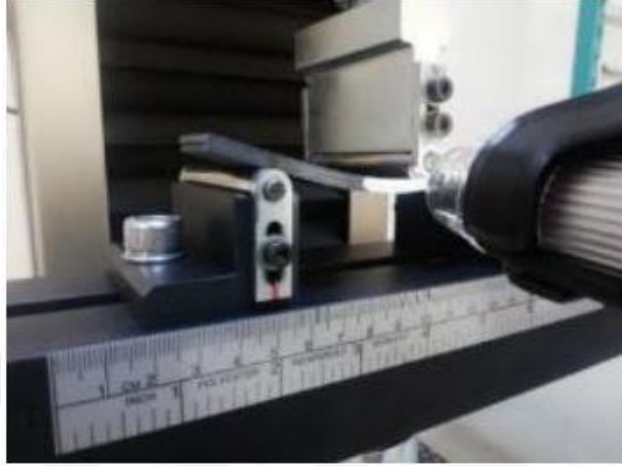


Şekil 3.30 Mod-I kırılma tokluğu testi

Kompozit numunelerin Mod-II kırılma tokluğu değerleri ise aşağıda verilen Denklem (3.8) kullanılarak belirlenmiştir.

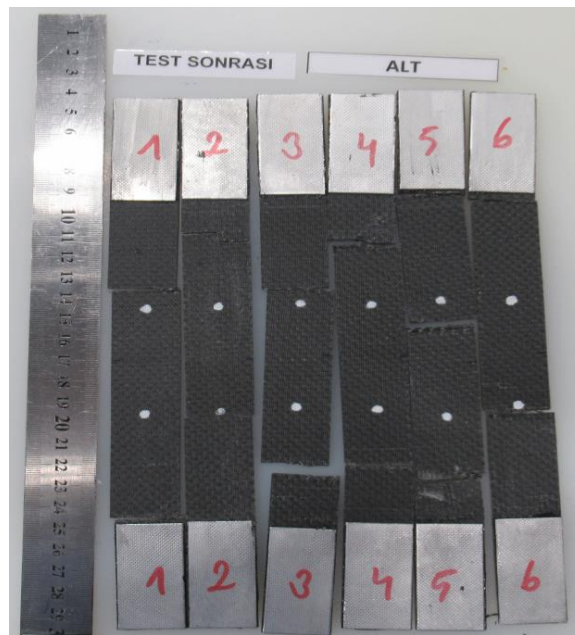
$$G_{IIc} = \frac{9P_c \delta a_0^2}{2B(2L^3 + 3a^3)} \quad (3.8)$$

Burada, P_c maksimum yük, a_0 başlangıç çatlak uzunluğu, L destekler arası mesafe ve B numune genişliğidir. Şekil 3.31’de test sırasında alınan bir görüntü verilmiştir.



Şekil 3.31 Mod-II kırılma tokluğu testi

Kompozit numunelerin elastik modül ve çekme mukavemet değerleri ASTM 3039 standardına göre 100kN kapasiteli Instron marka universal çekme cihazı yardımıyla belirlenmiştir. Numunelere uniform yük transferi için metal malzemeden 50 mm x 25 mm boyutlarında alüminyum tablama işlemi yapılmıştır (Şekil 3.32). Birim uzama değerleri videoekstensometre kullanılarak elde edilmiştir. Test hızı 2mm/dakikadır.



Şekil 3.32 Çekme deneyi sonrası test numuneleri

Kompozit numunelerin basma modül ve basma mukavemet değerleri ASTM 6641 standardına göre 100kN kapasiteli Instron marka universal çekme cihazı yardımıyla belirlenmiştir. Numunelere uniform yük transferi için metal malzemeden tablama işlemi yapılmıştır. Birim uzama değerleri numune yüzey alanına gerinim pulu yapıştırılarak belirlenmiştir. Testlerde burkulma önleyici aparat kullanılmıştır (Şekil 3.33).



Şekil 3.33 Burkulma önleyici aparat ve basma yükü altındaki test numunesinin görüntüsü

Tablo 3.9’da üretilen plakalardan mekanik ve termomekanik testleri için kesilen numuneler, boyutları ve ilgili test standartları verilmiştir.

Tablo 3.9 Numune ölçüleri ve ilgili test standartları

| Mekanik/Termomekanik Test | Boyutlar | Test Standardı |
|--|--|----------------|
| Çekme Testi | L: 250mm w: 25mm | ASTM D3039 |
| Basma Testi | L: 140mm w: 12.7mm | ASTM D638 |
| Üç nokta eğme testi | L: (32xh)+20 mm w: 12.7mm | ASTM D790 |
| Arayüzey kayma mukavemeti testi (ILSS) | L: 6xh, w :2xh | ASTM D2344 |
| Charpy darbe mukavemeti testi | L: 80mm w: 10mm | ISO 179 |
| Mod-I kırılma tokluğu testi (DCB) | L: 150 mm w: 25mm Teflon film: 62.5mm | ASTM D5528 |
| Mod-II kırılma tokluğu testi (ENF) | L: 178 mm, w:25 mm Teflon film: 50.5 mm | ASTM D7905 |

Üretilen kompozitlerin termomekanik performanslarını belirlemek için Dinamik Mekanik Analiz cihazında (Mettler Toledo DMA cihazı), 65 x 10 x 4 mm boyutlarında numunelere, iki mesnetten eğme modunda (double cantilever), 3°C/dk ısıtma hızında, 1 Hz frekansta ve 25 ile 150°C sıcaklık aralığında uygulanmıştır. DMA analizleri ile, referans epoksi ve kalsit içeren kompozitlerin Depolama modülü (E’), Kayıp modülü (G’’), tandelta ve camsı geçiş sıcaklıkları (Tg) belirlenmiştir.

3.9. Yapısal Sağlık İzleme Analizleri-Akustik Emisyon Ölçümleri ve Termografi

Çekme testi boyunca referans ve nano-CaCO₃ katkılı kompozit numunelere bağlanan iki adet sensör ile AE verileri toplanmıştır. AE sistemi olarak Mistras PCI- 2 kullanılmıştır (Şekil 3.34). Mistras PCI- 2 AE sistemi AE win yazılımı ile çalışmaktadır. Bu yazılım üzerinden sinyal eşikdeğeri, ön yükseltme değerleri, örnekleme hızı, sinyal üzerindeki toplam nokta sayısı gibi sinyal toplama özellikleri seçilebilir. AE sensörlerin sağlıklı çalıştığını doğrulamak için test önce kalem kırma testi kompozit yüzeyinde uygulanmış ve 100 dB sinyallerin alınıp alınmadığı kontrol edilmiştir. AE sisteminden elde edilen veriler Noesis yazılımıyla işlenerek ve toplanan sinyallerin konumu (sinyalin oluşmasına neden olan elastik gerilme dalgasının numune üzerinde ilk nerede oluştuğu), frekans ve zaman domaindeki, pik frekansı, frekans merkezi, toplam sinyal zamanı, sinyal yükselme zamanı vb. büyüklükleri hesaplanmıştır. Çekme numuneleri üzerinde kilitleme termografisi işlemi (lock-in thermography), 25 mm lens ve İndiyum antimonit foton dedektörü ile donatılmış FLIR X6580 SC termal görüntüleme kamerası kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numunelerin termal olarak taranması için IR kameraya bağlanan sistemde Edvis VISIT V 302/700 S kontrol ünitesi kullanılırken, termal stimülasyonu gerçekleştirmek için Hedler® ışık sistemi (3x H25s lamba, maks 2.5 kW) kullanılmıştır. Işık sistemi ile sinüzoidal sinyal ile 0.2 Hz frekanslı bir ısıtma çevrimi gerçekleştirilmiştir. Yakalanan termal veriler (30 Hz'lik örnekleme hızı) DisplayImg 6 yazılımı ile işlenmiştir.



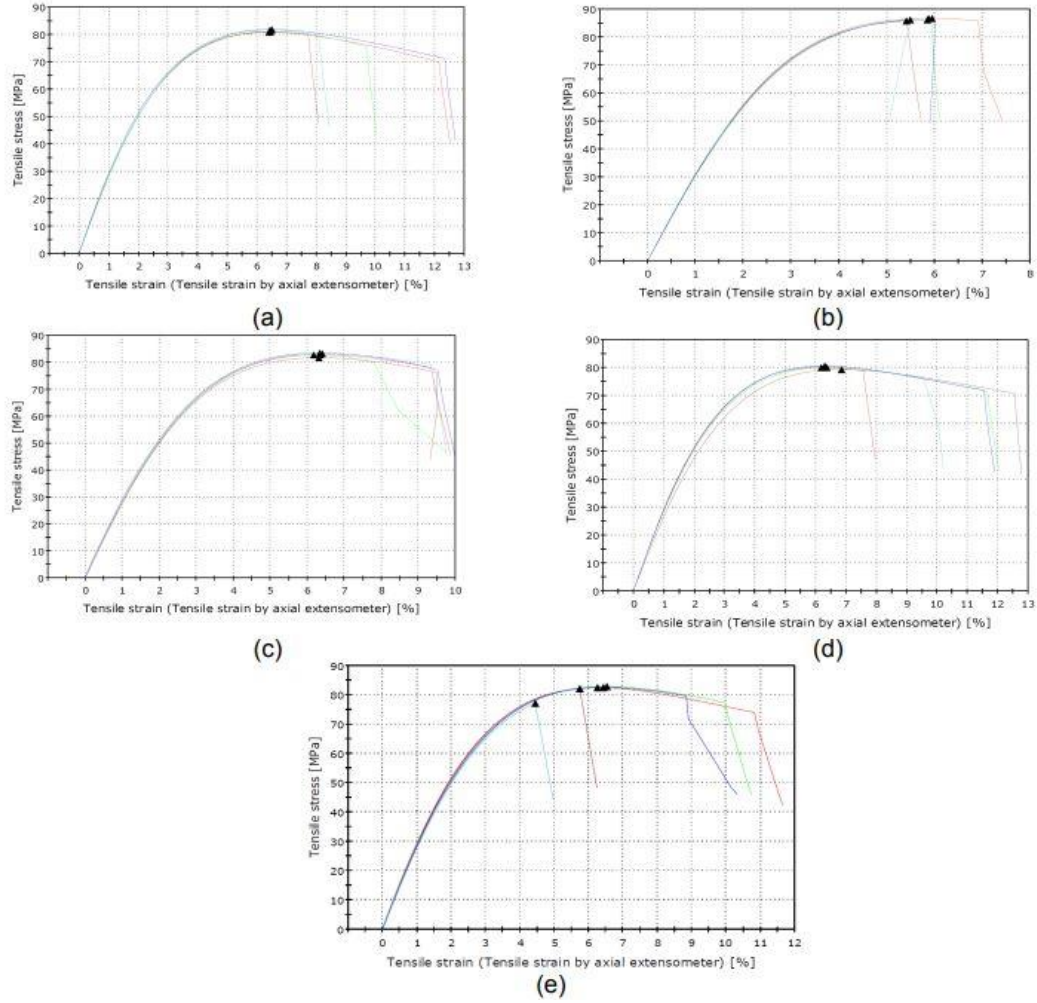
Şekil 3.34 Akustik emisyon ve termografi analizler

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Kalsit/Epoksi Nanokompozitlerin Mekanik ve Termomekanik Performansı

Bu bölümde, referans reçine ve farklı oranlarda (%1-%7 aralığında) kalsit içeren (silanlanmamış) reçine sistemlerinin mekanik özellikleri belirlenmiştir. Üretilen bu reçine sistemleri, farklı yükleme koşullarına (çekme, eğme, Charpy impact ve Mod-I kırılma tokluğu) maruz bırakılmışlardır. Mekanik performans açısından optimum % kalsit içeren sistem ortaya konmuştur. Bu aşamadan sonra, belirlenen optimum oran ele alınarak, bu yüzde değerinde silanlama işlemlerine geçilmiştir. Bu bölümde mekanik test sonuçları sunulacak ve sırasıyla çekme, eğme, Charpy darbe ve Mod-I kırılma tokluğu test sonuçları irdelenecektir. Şekil 4.1'de referans ve farklı oranlarda kalsit içeren deney numunelerinin çekme yükü altında gerilme -gerinim grafikleri verilmiştir. Referans numunelerin (REF-EP) elastik modül ve mukavemet değerleri sırasıyla 2985.3 ± 87 MPa ve 81.4 ± 2.4 MPa olarak belirlenmiştir. REFEP numunelerin kopma uzaması ise $\%9.38 \pm 2.18$ olarak bulunmuştur. Bu değerler, firma tarafından verilen değerlere oldukça yakındır. %1 kalsit içeren numunelerde elastik modül ve mukavemet değerleri sırasıyla 3133.9 ± 49 MPa ve 86.2 ± 0.4 MPa olarak belirlenmiştir. EP-C-1 numunelerin kopma uzaması ise $\%5.95 \pm 0.59$ olarak bulunmuştur. Buna göre, %1 kalsit içeren numunelerin çekme modül ve mukavemet değerleri referansa göre sırasıyla yaklaşık %5 ve %6 artış göstermiştir. Bunun yanında, EP-C-1 numuneler, daha kırılğan bir yapıya sahip olduğundan kopma uzama değerleri de düşüş göstermiştir. %3 kalsit içeren EP-C-3 numunelerde elastik modül ve mukavemet değerleri sırasıyla 2971.4 ± 49 MPa ve 82.81 ± 0.68 MPa olarak belirlenmiştir. Buna göre, %3 kalsit oranında çekme modülü ve çekme mukavemetinde önemli bir değişim görülmemiştir. %5 kalsit içeren EP-C-5 numunelerde, çekme modül ve mukavemet değerleri sırasıyla 2973.9 ± 132 MPa ve 80.034 ± 0.68 MPa olarak belirlenmiştir. Görüldüğü gibi çekme modül ve mukavemet değerlerinde önemli bir değişim gözlemlenmemiştir. Ancak % kopma uzama değerlerine bakıldığında %11.4 uzama görülmüştür. Bu da %5 kalsit içeren numunelerin çekme modül ve mukavemet değerlerinde değişiklik olmasa da kopma uzama değerlerini %21 seviyesinde arttırdığını göstermektedir. %5 kalsit içeren numunelerin daha uzun süre yüklemeye dayandığı görülmektedir. Malzeme daha sünek bir davranış göstermiştir. %7 kalsit içeren EP-C-7 numunelerde elastik modül ve mukavemet değerleri sırasıyla 3001.5 ± 137 MPa ve 80.35 ± 0.11 MPa olarak belirlenmiştir. Buna göre, %7 kalsit oranında

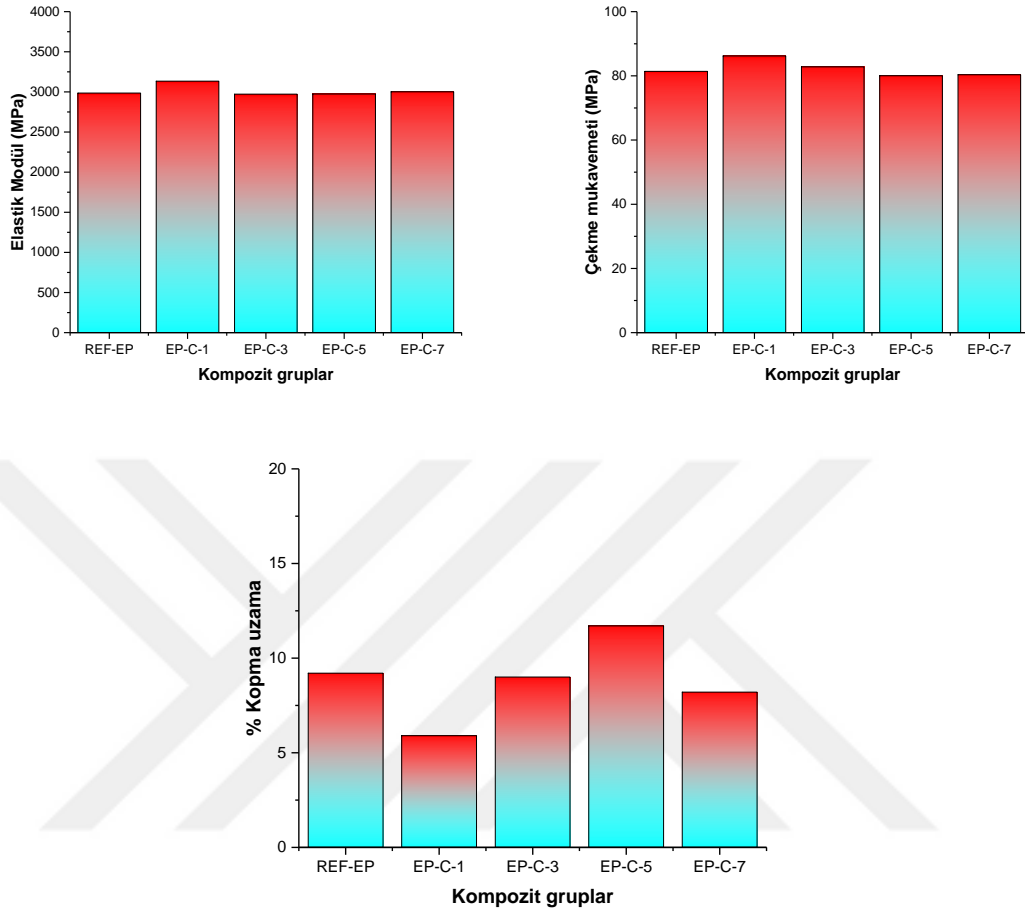
çekme modülü değerinde %4 düşüş görülmüştür. Çekme mukavemet değerinde ise %1.3 gibi az miktarda bir düşüş kaydedilmiştir



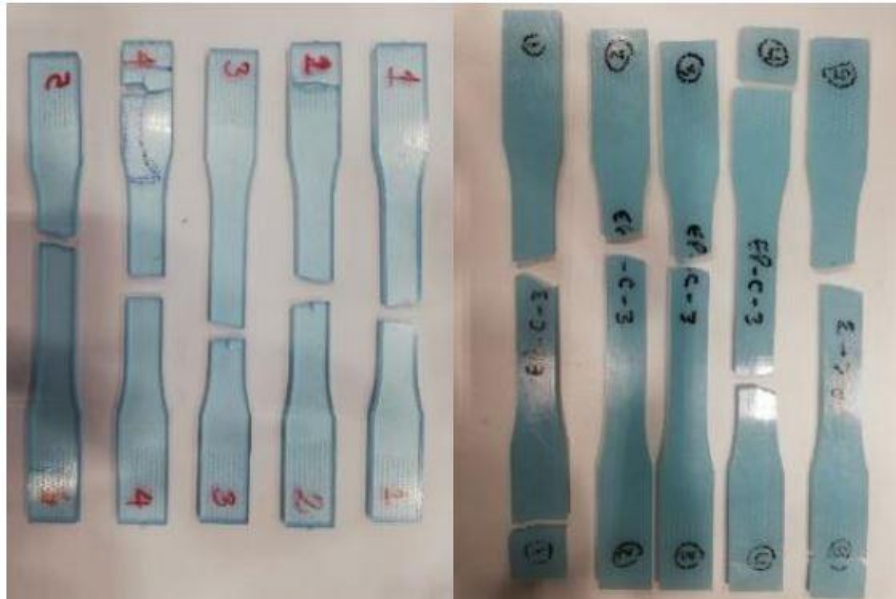
Şekil 4.1 (a)REF-EP, (b) EP-C-1, (c) EP-C-3, (d) EP-C-5 ve (e)EP-C-7 deney numunelerinin çekme yükü altında gerilme-birim uzama grafikleri

Şekil 4.2’de yüzdece farklı oranlarda kalsit içeren epoksi numunelerin çekme modül, mukavemet ve kopma uzama değerleri grafik halinde gösterilmiştir. Şekil 4.3’te çekme yükü altında hasara uğrayan bazı deney numunelerinin görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.4’de nanokompozitlerin Mod-I kırılma tokluğu değerleri gösterilmiştir. Referans numunelerin Mod-I kırılma tokluğu değeri 4.4780 ± 0.47 MPa.m^{1/2} olarak belirlenmiştir. %1 kalsit ilavesi ile kırılma tokluğu değerinde az da olsa bir artış tespit edilmiştir. 3% kalsit içeren numunelerde kırılma tokluğu değerleri referans numunelerine göre biraz daha düşüktür. Ancak, %5 kalsit içeren numuneleri kırılma tokluk değeri 5.2627 ± 0.67 MPa.m^{1/2} olarak belirlenmiştir. Buna göre, %5 kalsit içeren numunelerin referans numuneye göre kırılma tokluk değerleri yaklaşık %18 oranında artmıştır. %7 kalsit içeren epoksi sistemi ise referans değerlere yakın kırılma tokluğu göstermiştir. Buna göre,

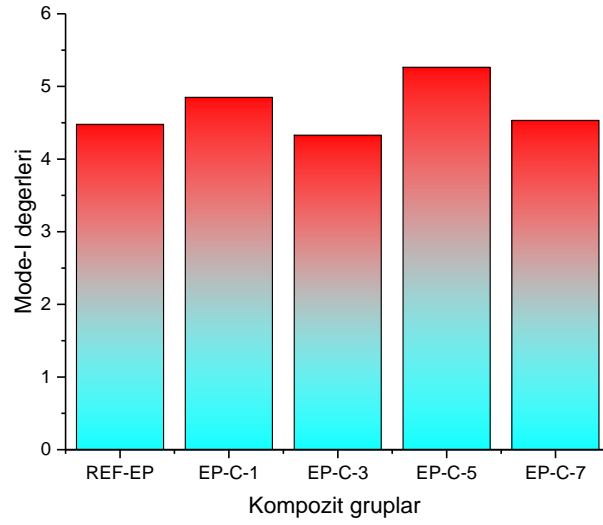
kırılma tokluğunda optimum oran %5 olarak belirlenmiştir. Şekil 4.5’de test numunelerinin kırılma sonrası görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.2 Çekme deney numunelerinin mukavemet, modül ve % kopma değerleri



Şekil 4.3 Çekme yükü altında hasara uğrayan bazı deney numunelerinin görüntüleri



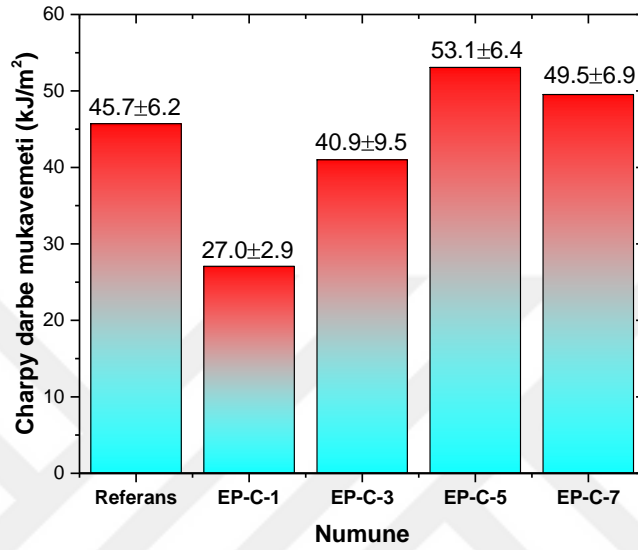
Şekil 4.4 Deney numunelerinin Mod-I kırılma tokluğu değerleri



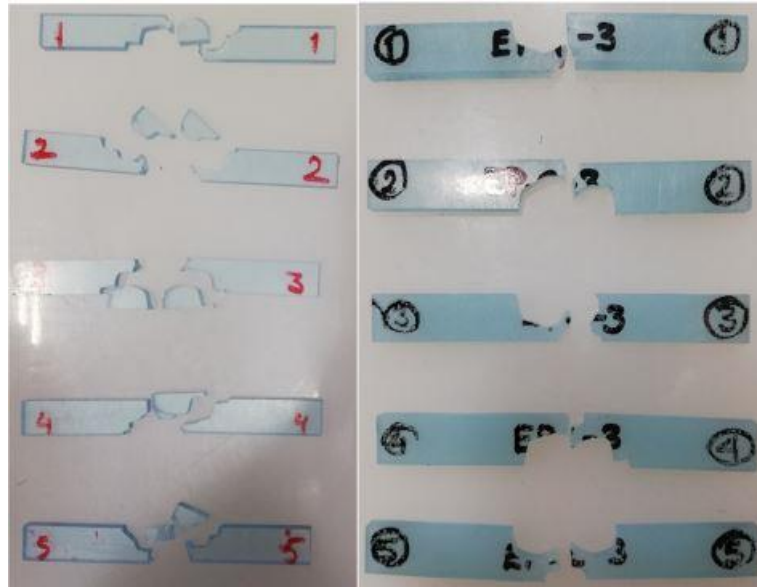
Şekil 4.5 Deney numunelerinin Mode-I kırılma tokluğu testi sonrası görüntüleri (EP-C-3)

Şekil 4.6'da nanokompozitlerin Charpy darbe mukavemet değerleri gösterilmiştir. Referans numunelerin Charpy darbe mukavemeti 45.72 ± 6.24 kJ/m² olarak belirlenmiştir. Bu değer, firma tarafından belirtilen değere oldukça yakındır. Sisteme %5 kalsit ilavesi ile Charpy darbe mukavemeti, %16'lık artış ile 53.08 ± 6.44 kJ/m² değerine ulaşmıştır. Literatürden farklı olarak %1 ve %3 katkısının Charpy darbe mukavemetinde düşüşe sebep olduğu görülmüştür. %7 kalsit ilavesinde Charpy darbe mukavemetinin %8.3 oranında arttırdığı gözlemlenmiştir. Şekil 4.7'de Charpy deney numuneleri gösterilmiştir. Şekil 4.8'de üretilen numunelerin eğilme yükü altındaki gerilme-gerinim davranışları

gösterilmiştir. Referans sistemin eğilme modül ve mukavemet değerleri sırasıyla 2934 ± 93.8 MPa ve 127 ± 2.1 MPa olarak belirlenmiştir. Sisteme %1 kalsit ilavesi ile üretilen EP-C-1 numunelerin eğilme modül ve mukavemet değerleri sırasıyla 3227 ± 9.5 MPa ve 152 ± 0.70 MPa olarak belirlenmiştir. Sisteme %1 kalsit 47 eklenmesi ile modül değerlerinde %9.9, mukavemet değerlerinde ise %19.7 oranında artış sağlanmıştır.

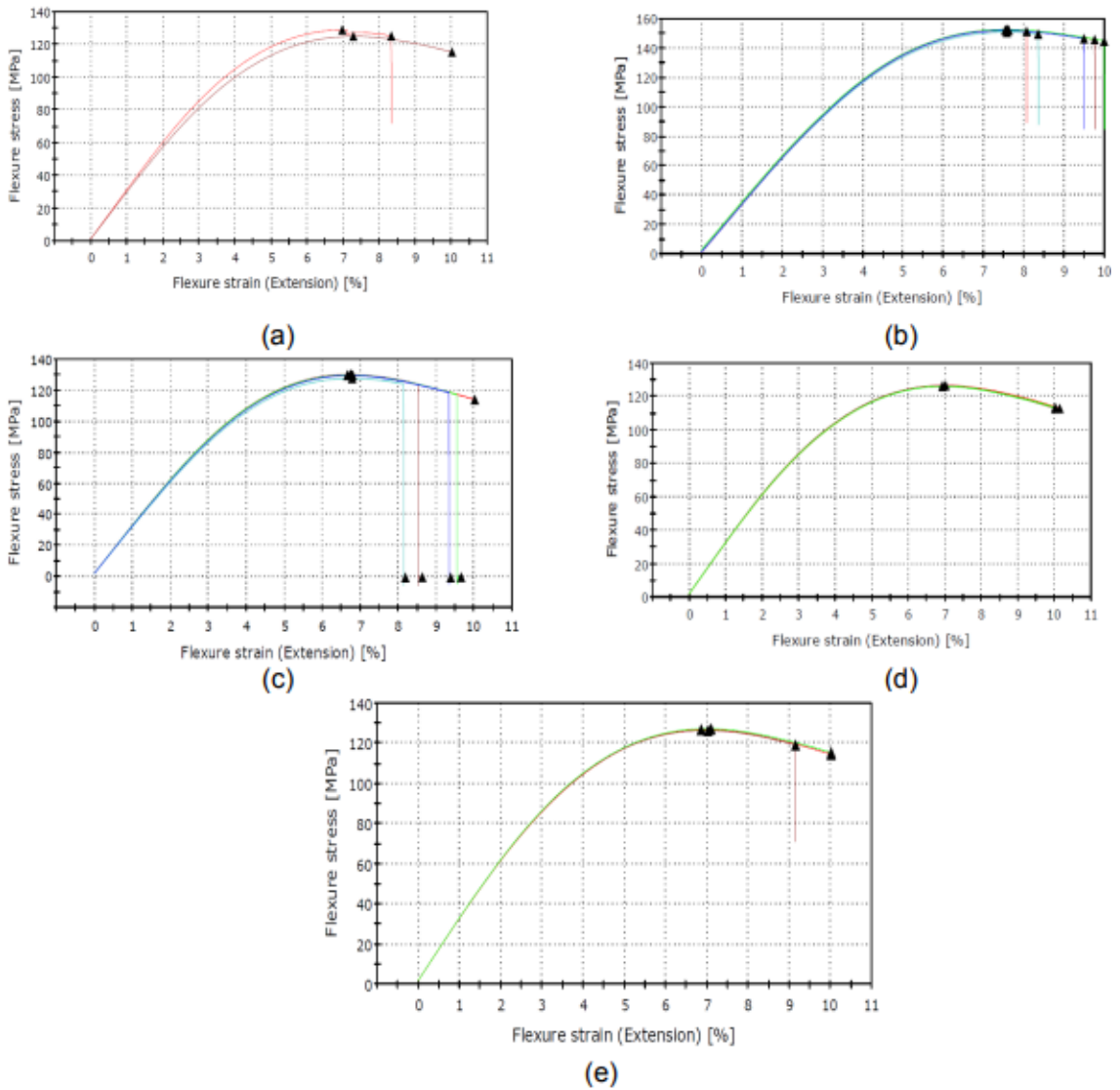


Şekil 4.6 Charpy darbe deney sonuçları



Şekil 4.7 Deney numunelerinin Charpy darbe testi sonrası görüntüleri

Sisteme %3 kalsit ilavesi ile üretilen EP-C-3 numunelerin eğilme modül ve mukavemet değerleri sırasıyla 3044 ± 48.7 MPa ve 129 ± 0.97 MPa olarak belirlenmiştir. Sisteme %3 kalsit ilavesi ile referans sisteme göre modül ve mukavemet değerlerinde önemli bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Benzer durum %5 ve %7 kalsit içeren EP-C-5 ve EP-C-7 gruplarında da görülmüştür. Sisteme %5 kalsit ilavesi ile üretilen EP-C-5 numunelerin eğilme modül ve mukavemet değerleri sırasıyla 3051 ± 17 MPa ve 126 ± 0.29 MPa olarak belirlenmiştir. Sisteme %7 kalsit ilavesi ile üretilen EP-C-7 numunelerin eğilme modül ve mukavemet değerleri sırasıyla 3079 ± 13 MPa ve 127 ± 0.37 MPa olarak belirlenmiştir. Şekil 4.9'da eğme yükü altında hasara uğramış deney numunelerinin görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.8 (a)REF-EP, (b) EP-C-1, (c) EP-C-3, (d) EP-C-5 ve (e)EP-C-7 deney numunelerinin eğilme yükü altında gerilme-birim uzama grafikleri



Şekil 4.9 Eğme yükü altında hasara uğramış deney numunelerinin görüntüleri

Nano-CaCO₃ partiküllere yük transferinin verimliliğini değerlendirebilmek için karışımlar kuralı dışında 3 farklı yarı-ampirik model kullanılmıştır. Bunlardan ilki olan Halpin-Tsai modeli, Denklem (4.1), (4.2) ve (4.3)'de verilmiştir.

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{3}{8} \frac{1+2(1_{nt}/d_{nt})\eta_L V_{nt}}{1-\eta_L V_{nt}} + \frac{5}{8} \frac{1+2\eta_T V_{nt}}{1-\eta_T V_{nt}} \quad (4.1)$$

$$\eta_L = \frac{E_{nt}/E_m - 1}{E_{nt}/E_m + 2(1_{nt}/d_{nt})} \quad (4.2)$$

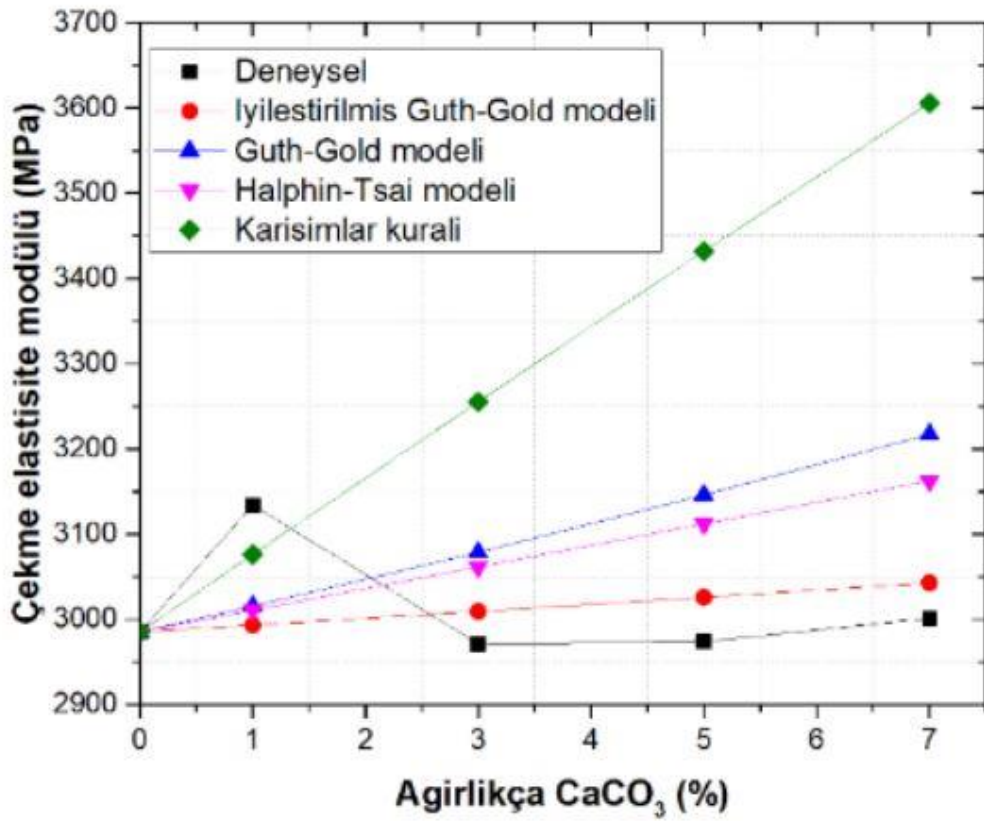
$$\eta_T = \frac{E_{nt}/E_m - 1}{E_{nt}/E_m + 2} \quad (4.3)$$

Burada, E_c , E_m ve E_{nt} sırasıyla, kompozitin, matris malzemenin ve nano-CaCO₃ elastik modülüdür. l_{nt} ve d_{nt} sırasıyla nano-CaCO₃ uzunluğu ve çapıdır. V_{nt} ise kompozit sistemdeki toplam nano-CaCO₃ hacim oranıdır. Hesaplamalarda l_{nt}/d_{nt} oranı 1.0 olarak alınmıştır. $E_{nt}=26$ GPa ve kalsit partikül yoğunluğu 2.93 g/cm³ olarak alınmıştır. Partikül hacim oranı %1, %3, %5 ve %7 kalsit için sırasıyla 0.0039, 0.0117, 0.0194 ve 0.0269 olarak belirlenmiştir. GuthGold ve İyileştirilmiş (Modified) Guth-Gold teorik modelleri sırasıyla Denklem (4.4) ve Denklem (4.5)'de verilmiştir.

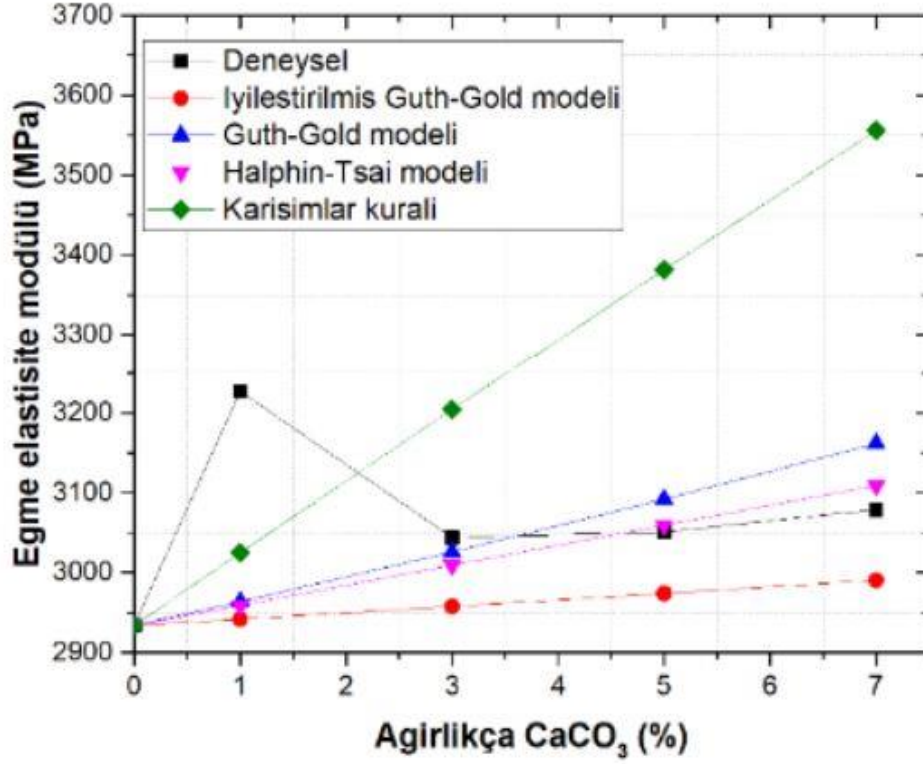
$$\frac{E_c}{E_m} = 1 + 2.5V_{nt} + 14.1V_{nt}^2 \quad (4.4)$$

$$\frac{E_c}{E_m} = 1 + 0.67V_{nt} + 1.62V_{nt}^2 \quad (4.5)$$

Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’de nanokalsit miktarı ile çekme ve eğme elastik modül değerlerinin deneysel ve teorik olarak değişimi gösterilmiştir. Görüldüğü gibi ele alınan modeller %1 kalsit ilavesi ile elde edilen elastik modül değerini daha düşük olarak tahmin etmiştir. %1 kalsit ilavesi için en doğru tahmini karışımlar kuralı vermiştir. Epoksi içerisindeki kalsit miktarı arttıkça model tahminleri beklendiği gibi deneysel verilerin üstüne çıkmıştır. Bu durum, kalsit miktarının artmasıyla ortaya çıkan topaklanma nedeniyle kalsit partiküllerin epoksi ile temas alanı azalmakta bu da mekanik özelliklerde pozitif bir değişim elde edilmesini engellemektedir. Bu da yüzey modifikasyon gerekliliğini ortaya koymaktadır. İyileştirilmiş (modified) Guth-Gold modeli yüksek oranda katkı olduğunda (%1’in üstünde) daha doğru sonuçlar vermektedir. Eğme durumunda ise diğer yarı-ampirik formüllere kıyasla HalphinTsai ve Guth-Gold yarı ampirik modelleri %3, %5 ve %7 katkı oranı için yakın sonuçlar vermektedir.



Şekil 4.10 Nanokalsit oranı (%) ile çekme elastik modül değerlerinin deneysel ve teorik olarak değişimi



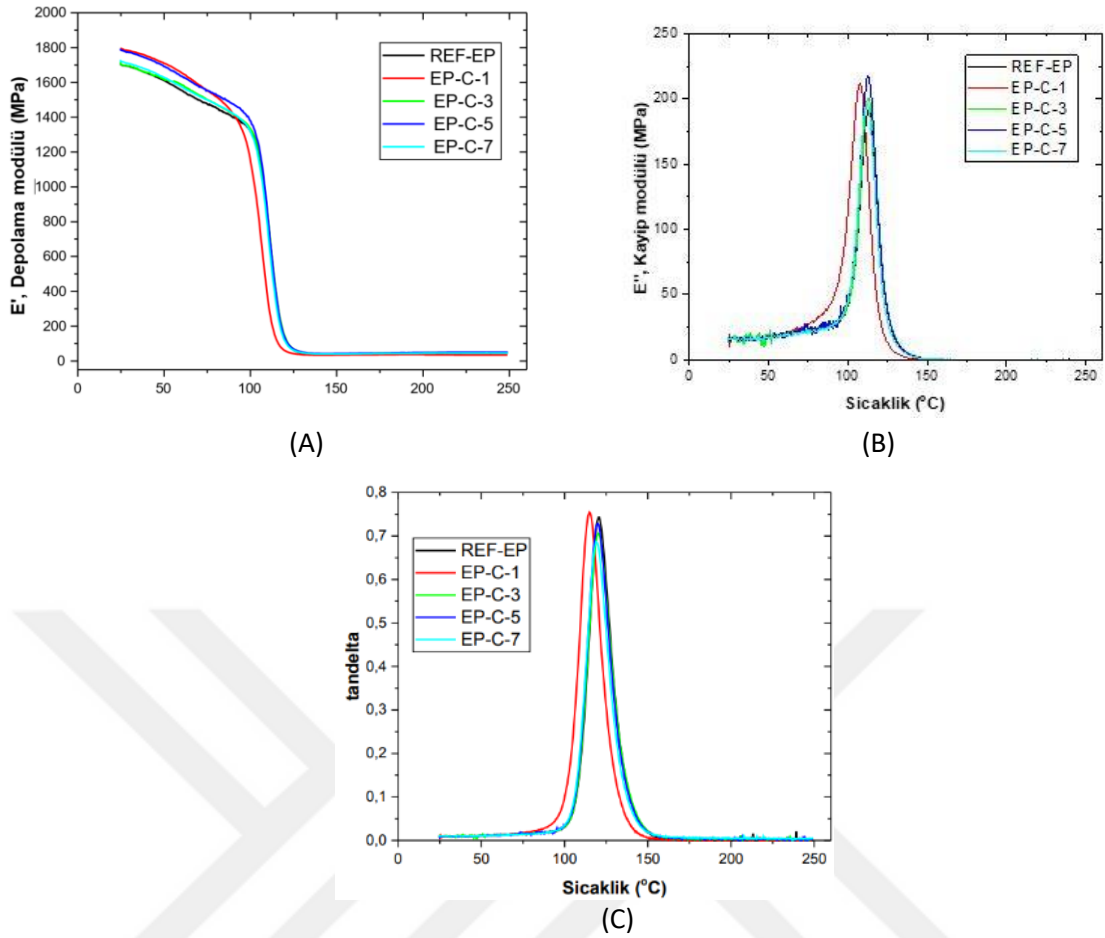
Şekil 4.11 Nanokalsit miktarı ile eğme elastik modül değerlerinin deneysel ve teorik olarak değişimi

Şekil 4.12’de farklı oranlarda nano kalsit içeren kompozitlerin DMA eğrileri verilmiştir. Şekil 4.12(a) incelendiğinde sıcaklık artışı ile tüm numunelerde depolama modülünün (E') düştüğü görülmektedir. Beklendiği gibi, malzemenin deformasyona karşı gösterdiği direnç sıcaklık ile düşmektedir. Kayıp modülü (E'') ise (Şekil 4.12(b)), sıcaklık artışı ile malzeme daha az rijitlik gösterse de ısı olarak yayılan enerji arttığı için bu değer sıcaklık ile artış göstermektedir. Sıcaklık artmaya devam ettikçe, camsı geçiş sıcaklığından sonra, salınan enerji miktarı azaldığından kayıp modülü de düşmektedir. Tablo 4.1’de oda sıcaklığında depolama modülü (E'), kayıp modülü (E''), tandelta ve camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerleri verilmiştir. Nanokalsit içermeyen referans epoksi grubunun depolama modülü (E') ve kayıp modülü (E'') sırasıyla 1704.3 ve 101.7 MPa olarak belirlenmiştir. Tablo 4.1’de görüldüğü gibi, kalsit partikül ilavesi ile depolama modülünde düşük seviyede bir artış kaydedilmiştir. Tüm deney numunelerinin depolama modül değerleri 1700-1790 MPa aralığında değişmektedir. Nanokalsit ilavesi ile depolama modül değerlerinde artış görülmektedir. Bu da nanopartikülün mekanik performansı güçlendirme etkisini ortaya koymaktadır. Örneğin, %1 kalsit içeren numunelerde görülen depolama modül değerindeki artış ile eğme modül değerlerindeki artış birbiri ile ilişkilendirilebilir.

Tablo 4.1 DMA test sonuçları

| | REF-EP | EP-C-1 | EP-C-3 | EP-C-5 | EP-C-7 |
|---|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Depolama modülü (E') | 1704.3 | 1796.7 | 1715.29 | 1790.61 | 1725.56 |
| Kayıp modülü (E'') | 191.7 | 211.92 | 201.09 | 218.15 | 196.69 |
| Tandelta (Oda sıcaklığı E''/E') | 0.112 | 0.117 | 0.117 | 0.121 | 0.114 |
| tandelta _{max} | 0.743 | 0.75 | 0.71 | 0.73 | 0.69 |
| Camsı geçiş sıcaklığı (T _g) | 120.39 | 114.0 | 120.22 | 119.53 | 118.90 |

Tablo 4.1'e göre, kalsit ilavesi neticesinde kompozitlerin kayıp modülü değerlerinde artış gözlemlenmiştir. Bu artış, %1 ve %5 kalsit içeren EP-C-1 ve EP-C-5 grubu numunelerde %11 mertebelerindedir. Buna göre, %1 ve %5 kalsit içeren kompozitin enerji dağıtabilme kabiliyeti önemli ölçüde arttığı söylenebilir. Nanokalsit ilavesinin tandelta değerlerine sönümlenme kabiliyeti- etkisine bakıldığında, oda koşullarında referans epoksinin tandelta değeri 0.112 iken, %5 kalsit ilavesi ile bu değer 0.121 değerlerine ulaşmaktadır. Bu da Charpy darbe mukavemetindeki artış ile ilişkilendirilebilir. DMA analizlerinden elde edilen bir diğer önemli özellik ise camsı geçiş sıcaklığıdır (T_g). Referans epoksi camsı geçiş sıcaklığı 120.39°C olarak belirlenmiştir. Nanokalsit ilavesi-%1 kalsit içeren numuneler hariç-epoksinin camsı geçiş sıcaklığında önemli bir değişime sebep olmamıştır. Maksimum kalsit yüklemesi olan %7 (EP-C-7) için camsı geçiş sıcaklığı 120.39'dan 118.9°C'ye düşmüştür. Bu durumda, %1 kalsit içeren EP-C-1 numunelerde görülen %5 oranında düşüş anormal -eğer kalsit içeriği camsı geçiş sıcaklığında önemli bir düşüşe sebep olsa idi, %7 oranında kalsit içeren numunelerde daha belirgin bir düşüş beklenirdi- olarak değerlendirilmiştir. Bu düşüşün sebebi, numune hazırlanması sırasında etanol uçurma işlemindeki problem- kürlenme öncesi etanolün epoksi içinde hapsolması- olduğu düşünülmektedir. Tandelta değerinin maksimum olduğu değer, malzemedeki partikül/matris ara yüzey özellikleri hakkında bilgi vermektedir. Referans epoksi grubunun tandelta maksimum değeri, kalsit içeren numunelere göre fazladır. Bir başka deyişle kalsit ilavesi malzemenin maksimum tandelta değerini bir miktar düşürmektedir. Düşük tandelta maksimum değeri, sisteme kalsit ilavesi ile yüzey özelliklerinin arttığını, moleküler hareketin sınırlandırıldığı ve partikül/matris etkileşiminin iyileştirdiğini göstermektedir.



Şekil 4.12 (a) Depolama modülü-Sıcaklık eğrileri (b) Kayıp modülü-Sıcaklık eğrileri, (c) tandelta-sıcaklık eğrileri

Tablo 4.2’de, mekanik test sonuçları verilmiştir. Buna göre, %1 kalsit ilavesi epoksinin çekme ve eğme durumda (düzlem-içi) modül ve mukavemet değerlerinde artış sağlamaktadır. Epoksinin darbe mukavemeti ve kırılma tokluğu değerinde ise en yüksek artış %5 oranında kalsit ilavesi ile mümkün olmaktadır. Sonuç olarak, nano kalsitin %1 oranında epoksi sisteme ilavesi epoksinin çekme ve eğme özelliklerinde, nanokalsitin %5 oranında sisteme eklemesi ile de epoksinin darbe ve kırılma tokluğu değerlerinde artış elde edilmektedir.

Tablo 4.2 Mekanik test sonuçları

| Mekanik özellikler | REF-EP | EP-C-1 | % artış | Mekanik özellikler | REF-EP | EP-C-5 | % artış |
|------------------------|-----------|-----------|---------|---|------------|------------|---------|
| Elastik modül (MPa) | 2985.3±87 | 3133.9±49 | 4.97 | Mod-I kırılma tokluğu (MPa.m ^{1/2}) | 4.478±0.47 | 5.263±0.67 | 17.67 |
| Çekme mukavemeti (MPa) | 81.4±2.4 | 86.2±0.4 | 5.89 | Charpy darbe mukavemeti (kJ/m ²) | 45.72±6.24 | 53.08±6.44 | 16.10 |
| Eğme modülü (MPa) | 2934±93.8 | 3227±9.5 | 9.98 | | | | |
| Eğme mukavemeti (MPa) | 127±2.1 | 152±0.7 | 19.7 | | | | |

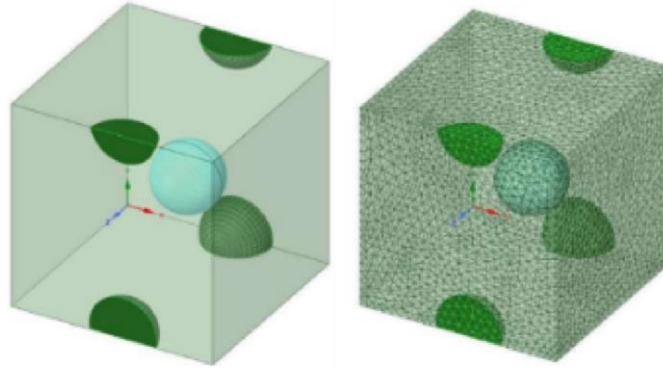
4.2 Nanokalsit/Epoksi Kompozitlerin Termal İletkenlik Test Sonuçları

Tablo 4.3’de referans epoksi ve nanokalsit takviyeli epoksi kompozitlerin düzlem içi ve düzlem dışı termal iletkenlik katsayı değerleri verilmiştir. Görüldüğü gibi REF-EP grubunun düzlem içi ve düzlem dışı ısıl iletim katsayısı sırasıyla 0.2222 W/mK ve 0.2309 W/mK olarak belirlenmiştir. Sonuçlara göre, %7 nanokalsit ilavesi ile düzlem içi termal iletkenlikte %9 civarında bir artış gözlemlenmiştir. Buna ek olarak, düzlem içi ve kalınlık boyunca termal iletkenlik değerlerinin birbirine çok yakın olması partiküllerin epoksi için uniform şekilde dağıldığını göstermektedir. Nanokalsit takviyeli epoksi kompozitlerin farklı oranlarda partikül içeren temsili hacim elemanları (RVE), ANSYS Workbench Material Designer modülü kullanılarak oluşturulmuş ve nümerik analizler gerçekleştirilmiştir. Ağ yapılarında 134272 eleman ve 190117 düğüm noktası kullanılmıştır. Analizlerde, veri girdisi olarak nanokalsit partikülün termal iletkenlik katsayısı 3.80 W/m-K olarak alınmıştır. Kalsit partiküllerin yoğunluğu 2.85 g/cm₃ olarak alınmış, reçine içindeki partikül hacim oranı %5 ve %7 nanokalsit için 0.0153 ve 0.0215 olarak hesaplanmıştır.

Tablo 4.3 Termal iletkenlik deney sonuçları

| Numune grubu | Nanokalsit miktarı ağırlıkça % | Düzlem içi termal iletkenlik sayısı (W/mK) | % artış | Düzlem dışı termal iletkenlik katsayısı (W/mK) | % artış |
|--------------|--------------------------------|--|---------|--|---------|
| REF-EP | - | 0.224 | - | 0.235 | - |
| EP-C-1 | 1 | 0.232 | 3.6 | 0.230 | -2.1 |
| EP-C-3 | 3 | 0.235 | 4.9 | 0.233 | -0.5 |
| EP-C-5 | 5 | 0.238 | 6.2 | 0.236 | 0.4 |
| EP-C-7 | 7 | 0.244 | 8.9 | 0.240 | 2.1 |

Nümerik analiz sonuçlarına göre EP-C-5 ve EP-C-7 kompozitlerin termal iletkenlik katsayıları sırasıyla 0.235 ve 0.246 W/m-K olarak bulunmuştur. Deneysel veriler ile kıyaslandığında, 55 EP-C-5 ve EP-C-7 kompozitler için hata oranı sırasıyla %1.26 ve % 0.82’dir. Hata oranı %1 seviyelerinde olduğundan analiz sonuçlarının tutarlı olarak değerlendirilmiştir.

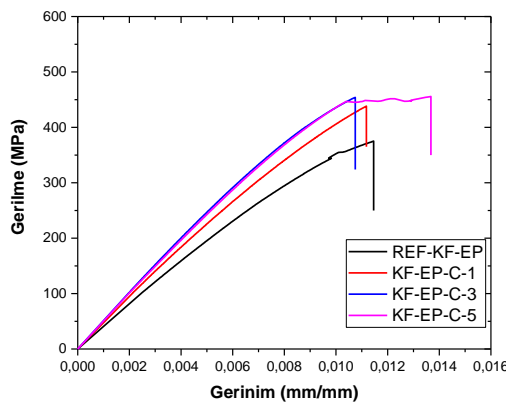


Şekil 4.13 EP-C-7 kompozitin ANSYS programı ile oluşturulmuş RVE modeli

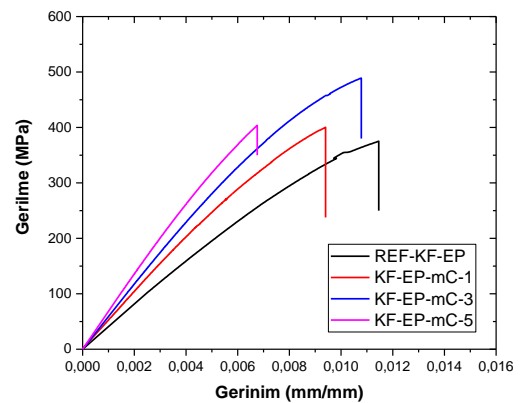
4.3. Nanokalsit Partiküllerin Karbon Fiber/Epoksi Kompozitlerin Mekanik ve Termomekanik Performansına Etkisi

4.3.1. Nanokalsit partiküllerin KF/EP kompozitlerin basma özelliklerine etkileri

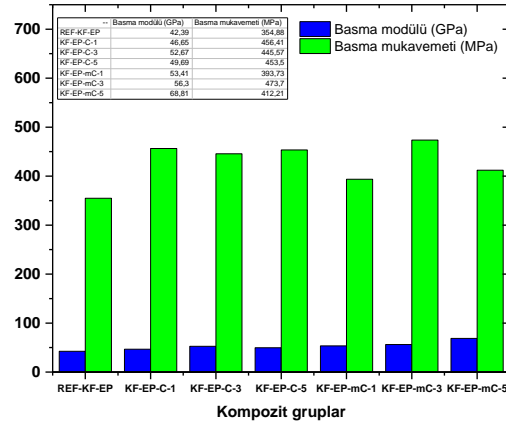
Şekil 4.14’de referans ve nanokalsit takviyeli karbon fiber/epoksi kompozitlerin basma deney sonuçları verilmiştir. Referans karbon fiber/epoksi kompozit grubu REF-KF-EP, silan modifikasyon olmayan kalsit ile takviyelendirilmiş karbon fiber/epoksi kompozit grubu KF-EPC ve silan modifikasyonlu kalsit ile takviyelendirilmiş karbon fiber/epoksi kompozit grubu KFEP-mC olarak adlandırılmıştır. Görüldüğü gibi, yüzey modifikasyonlu kalsit partiküllerin sisteme ağırlıkça %3 oranına kadar ilavesi ile modül değerlerinde 42.39 GPa’dan 56.30 GPa’a bir artış görülmektedir. Referans kompozit gruba göre, KP-EP-mC-3 kompozit grubunun basma modül değerleri %32.8 oranında artış göstermiştir. Kalsit miktarı ağırlıkça %5 olduğunda modül değerlerindeki artış (42.39 GPa’dan 68.81 GPa’a) %62.3 seviyelerine ulaşmaktadır. Basma mukavemet değerlerinde, %3 yüzey modifikasyonlu kalsit ilavesi ile %34 (355 MPa’dan 473 MPa değerine) oranında artış görülmüştür.



(a)



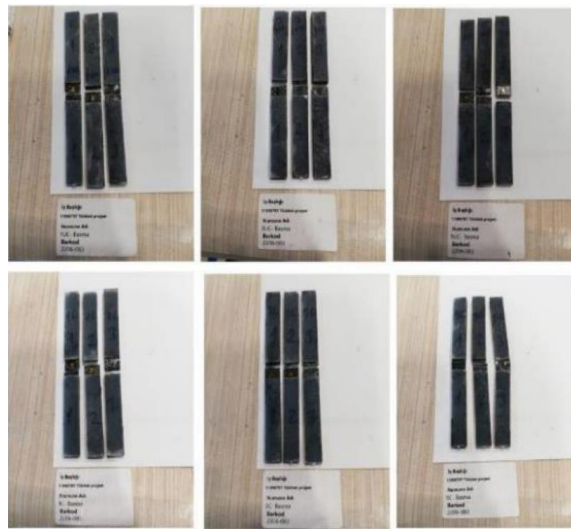
(b)



(c)

Şekil 4.14 Basma deney sonuçları (a) Referans ve KF-EP-C kompozitlerin gerilme-gerinim eğrileri (b) Referans KF-EP-mC kompozitlerin gerilme-gerinim eğrileri ve (c) Kompozitlerin basma modül ve mukavemet değerleri

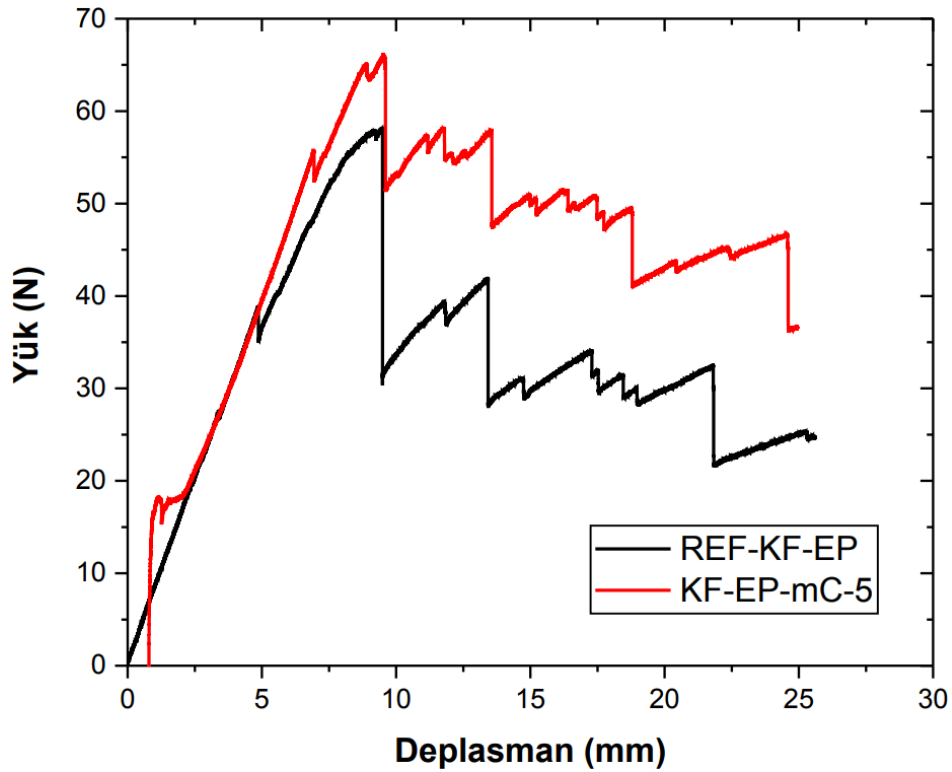
Basma özelliklerindeki artış, literatürdeki çalışmalar ile uyumluluk göstermektedir. Shabbakhsh vd. (2020) yaptığı çalışmada yüzey modifikasyonlu nanokalsit ilavesinin karbon fiber/epoksi kompozitlerin basma modül ve mukavemet değerlerini sırasıyla %65 ve %30 oranında artırabildiğini göstermişlerdir. Deney sonrasında numune yüzeylerinde yapılan incelemede, referans numunelerde görülen fiber hasarının nanopartikül takviyeli kompozitlerde daha az olduğu gözlemlenmiştir. Lin vd. (2012)'nin yaptığı çalışmada da gösterdiği gibi, kullanılan partiküllerin karbon fiber ara yüzeyindeki oluşan gerilme yığılmalarını ve birbiri üzerinde kayan yüzeylerden meydana gelen kayma gerilmelerini azalttığını göstermektedir. Deney sonrasında test merkezinde çekilen fotoğraflar, Şekil 4.15'te gösterilmiştir.



Şekil 4.15 Basma deney numunelerinin test sonrası görüntüleri

4.3.2. Nanokalsit partiküllerin KF/EP kompozitlerin Mod-I ve Mod-II kırılma tokluğuna etkileri

Şekil 4.16'da üretilen REF-KF-EP ve KF-EP-mC-5 kompozit grupların Mod-I yüklemesi altında elde edilen yük-deplasman eğrileri gösterilmiştir. Görüldüğü gibi, deneyin başlangıcında yük ile deplasman doğrusal olarak artmıştır. Maksimum yük değerine ulaşıldıktan sonra çatlak ilerleyişi başlamıştır. Çatlak ilerledikçe önemli yük düşüşleri gözlemlenmiştir. Çatlak, art arda kararsız çatlak büyümesi ve durma fazları olarak ilerler (stick-slip growth-yapışma-kayma ilerlemesi olarak da bilinir). Durdurma aşamaları sırasında, başka bir hızlı çatlak sıçraması meydana gelene kadar yük doğrusal olarak artar. Her çatlak atlayışında yük düşüşleri, çatlak ucunda biriken enerjinin çatlakın açılmasıyla birlikte salınmasından kaynaklanmaktadır. Kuvvet-deplasman eğrilerine bakıldığında çatlakın stabil olmayan şekilde ilerlediğini gösteren zikzaklı bir davranış ortaya çıkmaktadır. Bu hızlı ve kararsız çatlak ilerleyişinin en önemli karakteristik özelliğidir. KF-EP-MC-5 grubu numunelerde maksimum yük değerinin ve buna karşılık gelen deplasman değerlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Buna ek olarak, ASTM standardına göre 50 mm çatlak ilerleyişinde durdurulan test için gerekli olan deplasman değeri daha yüksektir. Bu da, sistemdeki nanopartiküllerin kompozit malzemenin kırılma tokluğunu arttırdığını göstermektedir.



Şekil 4.16 Mod-I yükü altında yük-deplasman eğrileri

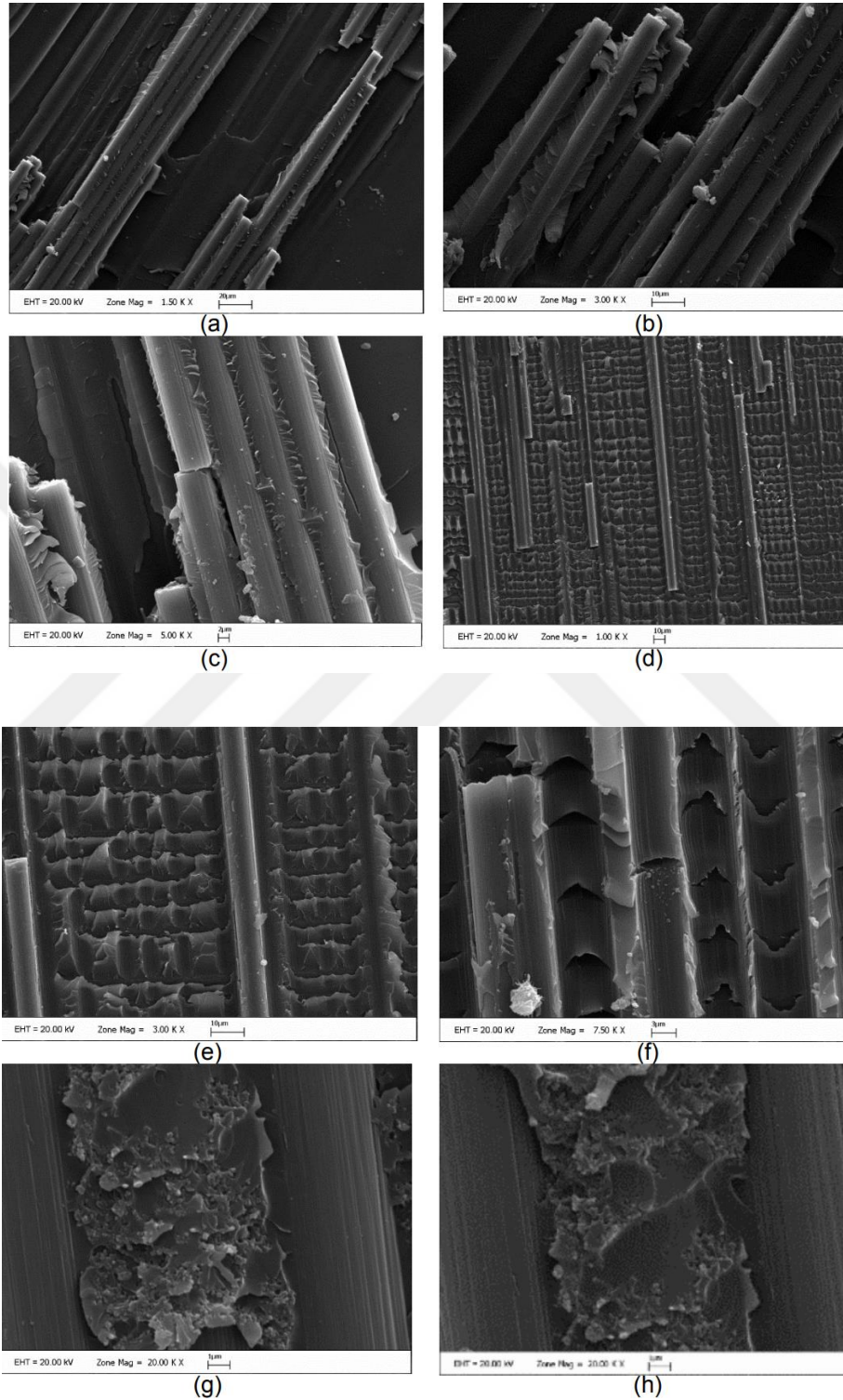
Tablo 4.4’de Mod-I deneylerinden elde edilen ortalama maksimum yük ve buna karşılık gelen deplasman değerleri ve Denklem (3.7) kullanılarak elde edilen Mod-I kırılma tokluğu değerleri verilmiştir. REF-KF-EP grubunda, maksimum yük ve deplasman değeri sırasıyla 58.43 ± 1.1 N ve 8.8 ± 0.4 mm olarak belirlenmiştir. KF-EP-MC-5 grubunda maksimum yük ve deplasman değeri sırasıyla 65.34 ± 5.5 ve 10.8 ± 2.4 mm olarak belirlenmiştir. Referans gruba göre, yük ve deplasman değerlerinde sırasıyla %11.8 ve %22.7 artış gözlemlenmiştir. REF-KF-EP grubu kompozitlerin ortalama G_{Ic} değeri ve maksimum G_{Ic} değerleri sırasıyla 382.1 ± 47 kJ/m² ve 534.2 ± 52.1 kJ/m²’dir. Yüzey modifikasyonsuz ağırlıkça %1 ve %5 kalsit ilavesinin ortalama Mod-I kırılma tokluğu değerlerinde %13-%15 aralığında artış sağladığı görülmüştür. %5 yüzey modifikasyonlu kalsit ise ilavesinin ortalama Mod-I kırılma tokluğu ve maksimum Mod-I kırılma tokluğu değerlerinde sırasıyla %53.1 ve %26.4 artış sağlamıştır.

Tablo 4.4 Mod-I deneylerinden elde edilen maksimum ortalama yük ve deplasman değerleri

| Numune grubu | Maksimum yük (N) | Maksimum deplasman (mm) | Ortalama G_{Ic} değeri (kJ/m ²) | Maksimum G_{Ic} değeri (kJ/m ²) |
|--------------|------------------|-------------------------|---|---|
| REF-KF-EP | 58.43 ± 1.1 | 8.8 ± 0.4 | 382.1 ± 47 | 534.2 ± 52.1 |
| KF-EP-C-1 | 49.75 ± 3.9 | 8.7 ± 1.0 | 438.4 ± 26 | 516.8 ± 12.8 |
| KF-EP-C-3 | 54.12 ± 5.5 | 7.6 ± 0.7 | 363.2 ± 34 | 439.6 ± 80.1 |
| KF-EP-C-5 | 48.68 ± 2.2 | 8.9 ± 1.5 | 441.9 ± 31 | 498.2 ± 53.9 |
| KF-EP-MC-1 | 52.51 ± 3.9 | 8.9 ± 0.9 | 409.0 ± 48 | 489.4 ± 40.1 |
| KF-EP-MC-3 | 48.64 ± 5.8 | 8.2 ± 0.6 | 429.0 ± 75 | 539.6 ± 94.3 |
| KF-EP-MC-5 | 65.34 ± 5.5 | 10.8 ± 2.4 | 585.0 ± 87 | 675.2 ± 113.2 |

Şekil 4.17’de Mod-I numunelerinin kırık yüzeylerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.17(a-c)’de görüldüğü gibi, referans grubu kompozitler, gevrek kırılmayı temsil eden pürüzsüz ve özelliksiz bir yüzey sergilemektedir (Şekil 4.17a). Bazı hasarlı karbon fiberler Şekil 4.17b’de görülebilir. Karbon fiber/matris reçine ara yüzünün ayrılması ve çekilmiş (pulled-out) karbon fiberler Şekil 4.17b ve Şekil 4.17c’de görülmektedir. Görüldüğü gibi, bir miktar epoksi matrisi yükleme sonrasında hala fiberlere bağlı olarak durmaktadır. Tüm bu gözlemler, matris ve lifler arasında iyi bir ara yüzey yapışmasını göstermektedir. Karbon fiber/epoksi kompozitlerde, temel toklaşma mekanizmalarının fiber soyulması ve lif kırılması olduğu görülmektedir (Quan vd. 2018). Şekil 4.17(d-h)’de, KF-EP-MC-5 grubu numunelerin kırılma yüzeylerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Referans numunelerden farklı olarak, Şekil 4.17(d-e-f)’de görüldüğü gibi daha pürüzlü (rough) yüzeyler gözlemlenmiştir. Bu da, kalsit partiküller sayesinde, çatlak izlediği yolun daha kompleks bir hal aldığını göstermektedir. Bunu sağlayan toklaşma mekanizmaları ise çatlak sapması (crack deflection) ya da çatlak

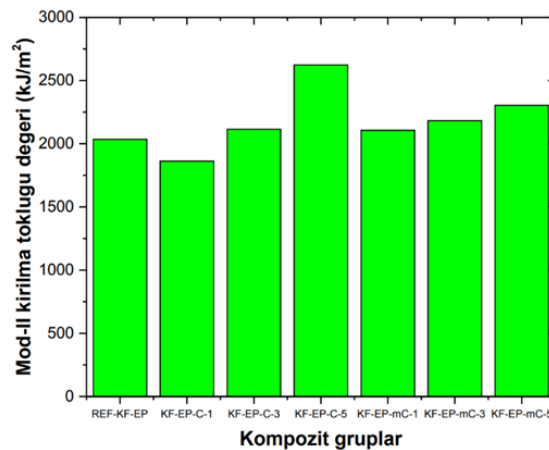
sabitlenme (crack pinning)'dir. Burada, nanopartiküller, kırılma sırasında çatlak ilerlemesine bir engel olarak düşünülebilir, bu tür çatlak ilerlemesi, epoksi kırıldığında daha yüksek kırılma tokluğu sağlamaktadır.



Şekil 4. 17 Mod-I numunelerinin kırık yüzeylerinin SEM görüntüleri (a-c) REF-KF-EP, (d-h) KF-EP-MC-5

Şekil 4.17 (g-h)'de ise epoksinin aglomere olan partiküllere nüfuzu nedeniyle ortaya çıkan partikül-matris ayrılması (particle debonding) ve bunun sonucunda oluşan

kavitasyonlar görülmektedir. Partikül-matris ayrılması, daha efektif enerji soğurma mekanizmaları olan kavitasyonlar, plastik boşluk akması ve matris kayma deformasyonlarının aktive olmasını sağlamakta, bu da sonuç olarak partikül takviyeli kompozitlerde yüksek kırılma tokluğu sağlamaktadır (Quaresimin vd. 2016). Tablo 4.5’de üretilen kompozit grupların Mod-II yüklemesi altında elde edilen maksimum ortalama yük ve bu yüke karşılık gelen deplasman değerleri verilmiştir. REF-KF-EP numunelerin maksimum yük ve maksimum deplasman değerleri sırasıyla 864 ± 51 N ve 4.59 ± 0.19 mm olarak belirlenmiştir. Sisteme ağırlıkça %5 kalsit partikül eklendiğinde, yük değerlerinde referans numunelere kıyasla %6.6 seviyesinde bir artış gözlemlenmiştir. Bu yüklere karşılık gelen deplasman değerleri ise referans numuneler için 4.59 ± 0.19 mm iken, KF-EP-C-5 grubu numunelerde 5.59 ± 0.26 mm olmaktadır. Bu da, %21.8 seviyesinde bir artışı göstermektedir. Yüzey modifikasyonsuz kalsit içeren numunelerde, %5 partikül miktarına kadar yük değerlerinde standart sapmalar göz önüne alındığında önemli bir değişim görülmemektedir. Ancak, deplasman değerleri, partikül oranı arttıkça artmaktadır. %5 kalsit partikül eklendiğinde hem yük hem de deplasman değerlerinde artış görülmektedir. Bu da, Şekil 4.19’da SEM görüntüleri ile açıklanacak 61 referans numunelere göre daha yüksek hackle formasyonu ve partikülce zengin bölgede gözlemlenen plastik deformasyon mekanizmalarına işaret etmektedir. Yüzey modifikasyonlu kalsit içeren kompozit grubunda referans numunelere ve kaplamasız kalsit içeren numunelere göre (%5 kaplamasız numune grubu hariç) deplasman değerleri daha yüksektir. Şekil 4.18’de üretilen kompozit sistemlerin ortalama Mod-II kırılma tokluğu değerleri verilmiştir.



Şekil 4.18 Mod-II kırılma tokluğu değerleri

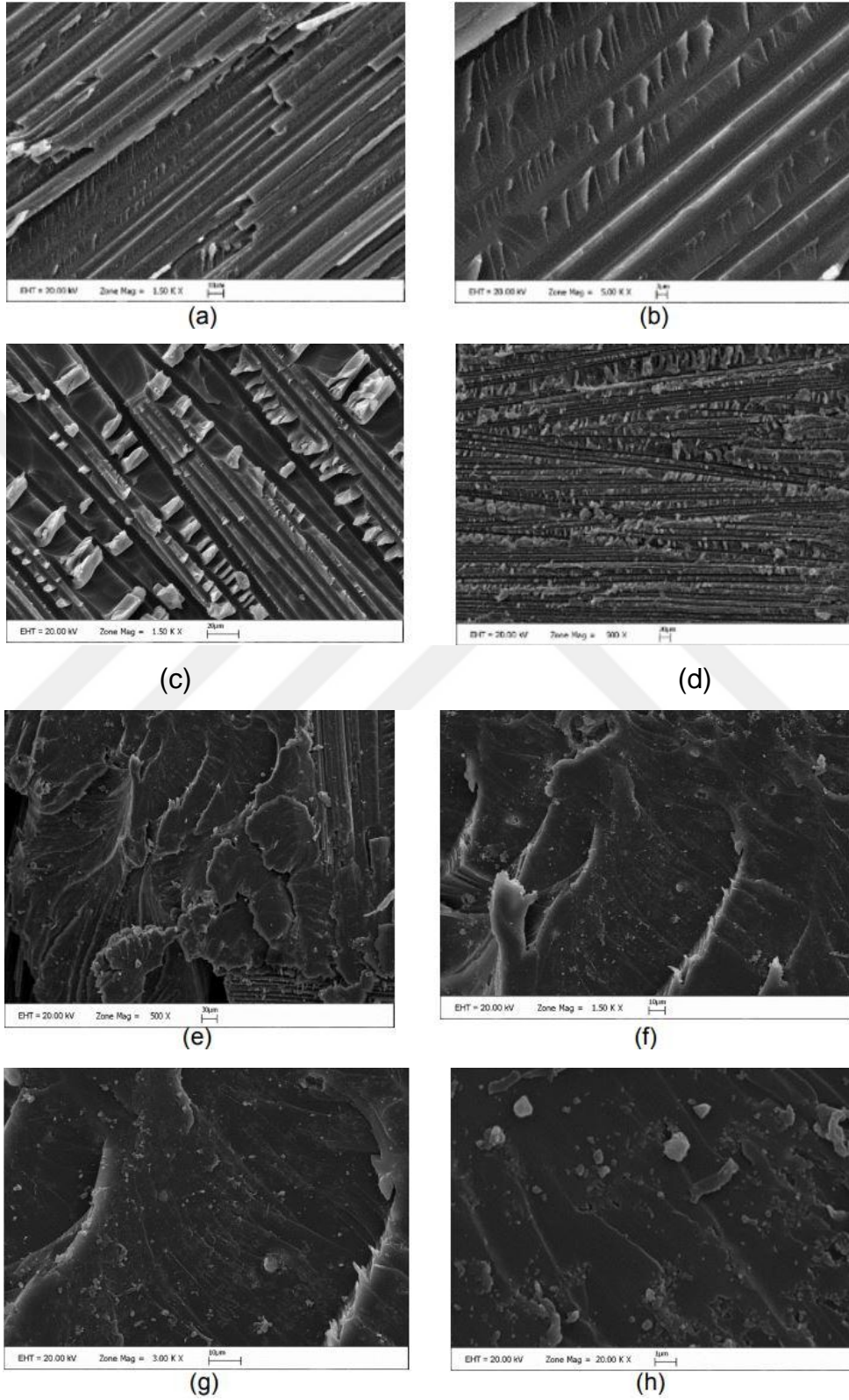
REF-KF-EP kompozit grubunun Mod-II kırılma tokluğu değerleri 2034.6 J/m² iken, %5 kaplamasız kalsit içeren deney grubunda Mod-II kırılma tokluğu değerleri 2623.2 J/m² değerine ulaşmaktadır. Bu da Mod-II kırılma tokluğu değerlerinde referans numunelere kıyasla %28.9 artış anlamına gelmektedir. Yüzey modifikasyonlu kalsit partikül içeren kompozitlerde, partikül miktarı arttıkça kırılma tokluğu değerlerinin arttığı görülmektedir. Bu kompozitlerde, yüzey modifikasyonsuz kalsit partiküllere göre (ağırlıkça %5 hariç) daha yüksek Mod-II kırılma tokluğu değerleri vermektedir. KF-EP-MC-5 deney grubunda KF-EP-C5 grubuna göre daha düşük tokluk elde edilmesi ortaya çıkmış olabilecek partikül aglomerasyonu ile açıklanabilir.

Tablo 4.5 Mod-II deneylerinden elde edilen maksimum ortalama yük ve deplasman değerleri

| Numune grubu | Maksimum yük (N) | Maksimum deplasman (mm) |
|--------------|------------------|-------------------------|
| REF-KF-EP | 864±51 | 4.59±0.19 |
| KF-EP-C-1 | 739±12 | 4.92±0.05 |
| KF-EP-C-3 | 847±40 | 4.97±0.24 |
| KF-EP-C-5 | 921±41 | 5.59±0.26 |
| KF-EP-MC-1 | 859±25 | 4.80±0.15 |
| KF-EP-MC-3 | 781±38 | 5.24±0.28 |
| KF-EP-MC-5 | 865±58 | 5.17±0.28 |

Şekil 4.19'da Mod-II numunelerinin kırık yüzeylerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Mod-II yüklemesinde, yükleme koşulu nedeniyle Mod-I numunelerinden farklı olarak fiber köprüleme mekanizması görülmemektedir. Şekil 4.19(a)'da hasara uğramış fiberler ve epoksi matris görülmektedir. Mod-II yüklemesinde, sürtünme (friction) ve hackle formasyonları olmak üzere iki tür toklaşma mekanizması görülmektedir (Domun vd. 2020; Seyhan vd. 2008). Şekil 4.19 (b) ve (c)'de kırık yüzeylerin büyütülmüş görüntülerinde hackle formasyonları görülmektedir. Mod-I numunelerinde fiber/matris arayüzeyinde gerçekleşen sürekli çatlak ilerlemesinden farklı olarak, Mod-II numunelerinin kırılma yüzeylerinde süreksiz çatlak ilerlemesi ile mikroçatlakların biraraya gelmesi sonucu hackle formasyonları ortaya çıkmaktadır. Şekil 4.19(dh)'de KF-EP-C-5 Mod-II numunelerinin kırılma yüzeyleri gösterilmiştir. Şekil 4.19 (d)'de görüldüğü gibi, referans numunelere kıyasla kalsit partiküller daha çok sayıda hackle formasyonu oluşmasını sağlamaktadır. Bunun nedeni, matris ara yüzeyinde kalsit partiküllerin çatlağı durdurması ve mikro çatlakların büyümesini engellemesi ya da geciktirmesi olarak gösterilebilir. Bu, kalsit ile modifiye edilmiş kompozit laminatlarda sürtünme ile nispeten yüksek bir enerji absorpsiyonuna yol açmaktadır. Başka bir deyişle, kalsit partiküller aynı zamanda ara katman ve bitişik kompozit katmanlar arasındaki yapışmayı iyileştirmektedir. Şekil 4.19(e-f)'de, referans numunelere kıyasla, kalsit

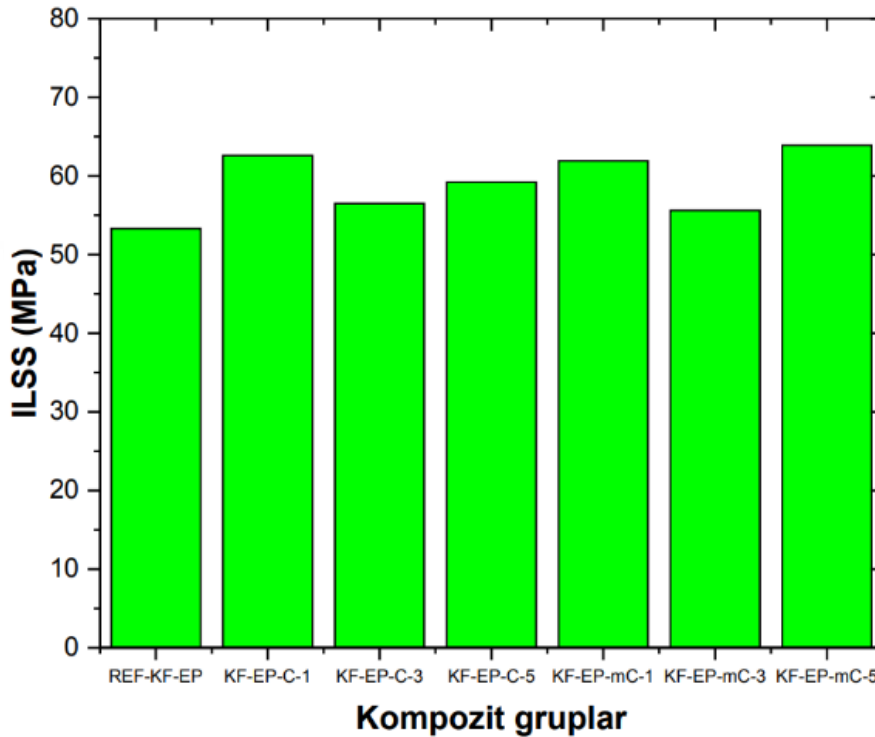
takviyeli kompozitlerde matrisin daha yüksek plastik deformasyon gösterdiği görülmektedir. Şekil 4.19 (g-h)'de ise kalsit partikülce zengin bölgesinin detay görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.19 Mod-II numunelerinin kırık yüzeylerinin SEM görüntüleri (a-c) REF-KF-EP, (d-h) KF-EP-C-5

4.3.3. Nanokalsit partiküllerin KF/EP kompozitlerin ara yüzey kayma mukavemetine ve Charpy darbe mukavemetine etkileri

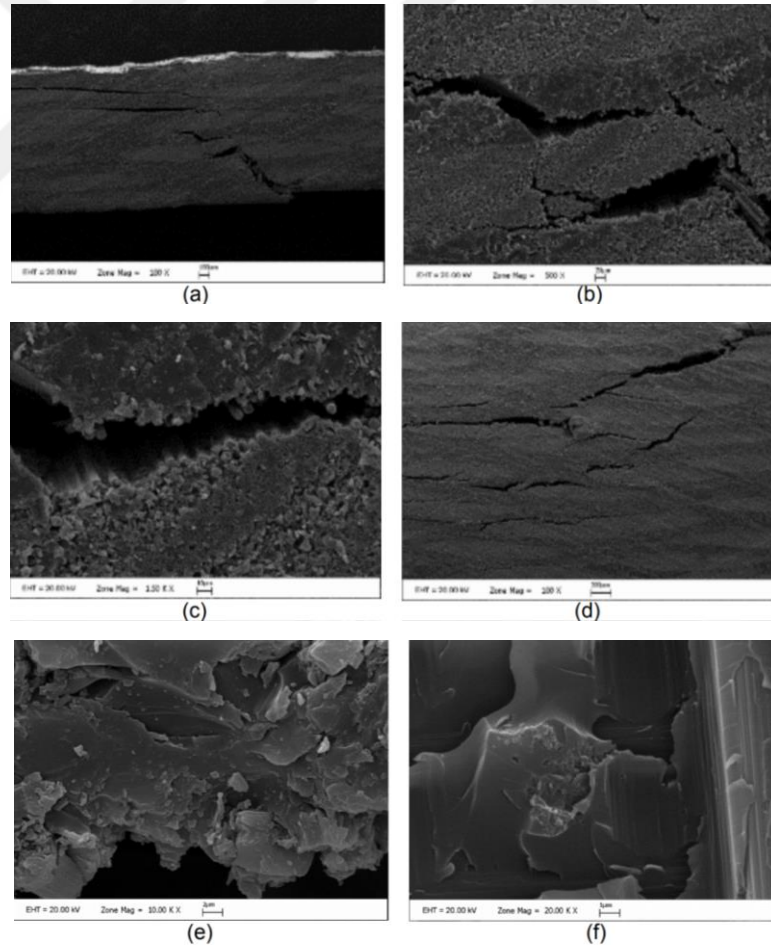
Şekil 4.20’de kompozit numunelerin kısa kiriş kayma testi sonuçlarından elde edilen ILSS değerleri verilmiştir. REF-KF-EP grubu kompozit numunelerin Denklem (3.6) kullanılarak ILSS değeri 53.3 MPa olarak bulunmuştur. %5 GPTMS modifikasyonlu kalsit ile takviyeli kompozitlerin ILSS değeri 63.9 MPa olarak bulunmuştur. Bu da, ILSS değerinde referans numunelere kıyasla %19.8’lik bir artış anlamına gelmektedir. %5 yüzey modifikasyonsuz kalsit partikül içeren kompozitlerde ILSS değeri 59.2 MPa değerine ulaşabilmektedir. Bu da yüzey modifikasyonlu kompozitlerin ara yüzey mukavemetini iyileştirmede daha başarılı olduğunu göstermektedir. Bu artışın nedenlerini ve ilgili tokluk mekanizmalarını araştırmak için kırılma yüzeylerinin SEM analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.20 ILSS test sonuçları

ILSS numunelerinin kırık yüzeylerinin SEM görüntüleri Şekil 4.21’de verilmiştir. Şekil 4.21(a-b)’de görüldüğü gibi, referans numunelerde üst yüzeylerde ara yüzey kayma hasarı, numunenin alt kısımlarında ise sırasıyla eğme yüklemesi nedeniyle oluşan çekme gerilmelerinden kaynaklı hasarlar görülmektedir. Şekil 4.21(c)’de intralaminar matris hasarı, kırılmış karbon fiberler ve matristen sıyrılmış karbon fiberler görülmektedir. Gözlemlenen hasar modları ASTM2344 standardında belirtilen hasar modlarıdır. Şekil

4.21(d,e,f)'de ise KF-EP-C-5 kompozit grubunun ILSS kırılma yüzeylerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.21(d)'de, referans numunelere benzer şekilde, numunenin orta kısımlarında ara yüzey kayma hasarı görülmektedir. Referans numuneler ile kıyaslandığında, KF-EP-C-5 numunelerde ara yüzey kayma hasarının daha küçük boyutta olduğu gözlemlenmektedir. Şekil 4.20(d)'de görüldüğü gibi KF-EP-C-5 numunelerde epoksi kısmında daha parçalı bir kırılma görülmektedir. Bu durum, epoksi matrisin yüzey modifikasyonlu kalsit ile takviyelendirilmesinin, fiber-matris arayüzey bağlanmasını (fiber-matris arayüzey etkileşimlerini) iyileştirilmesi olarak açıklanabilir (He ve Li, 2012). Şöyle ki, silan ajanındaki amin ve hidroksil grupları, kürlenme boyunca nanokompozitlerin ara yüzeyinde, karbon fiberler üzerindeki hidroksil ve karboksil gruplar ve epoksi reçinedeki hidroksil ve epoksit gruplar ile kovalent ve hidrojen bağları olmak üzere güçlü kimyasal bağlar oluşturmaktadır. Ayrıca, fiber üzerinde bulunan bu partiküller, bir nanopartikül/epoksi ara yüzeyi oluşturarak epoksi matrisin de özelliklerinin iyileşmesini sağlamaktadırlar (He ve Gao, 2017).



Şekil 4.21 ILSS numunelerinin kırık yüzeylerinin SEM görüntüleri (a,b,c) REF-KF-EP, (d,e,f) KF-EP-C-5

Buna ek olarak, Şekil 4.21(f)'de büyütülmüş SEM görüntülerine bakıldığında, yüzey modifikasyonlu kompozitlerde düşük partikül aglomerasyonu gözlemlenmiştir. Silan modifikasyonlu kalsit takviyeli kompozitlerde elde edilen homojen partikül dağılımı, çatlak sapması (crack deflection) ya da çatlak sabitleme (crack pinning) tokluk mekanizmalarıyla daha verimli enerji absorblama yeteneği sağlamaktadır (He ve Gao, 2017). Bu da ara yüzey kayma mukavemetinin artışı sağlamaktadır. Tablo 4.6'da Charpy deney sonuçları verilmiştir. REF-KF-EP grubu kompozitlerin Charpy darbe mukavemeti 48.96 ± 4.40 kJ/m² olarak belirlenmiştir. Silan modifikasyonsuz kalsit içeren kompozitlerin darbe mukavemeti %1 ve %3 katkı oranı için referans numunelere göre artış göstermiştir. Bu artış oranı sırasıyla 66 %1 ve %3 nanopartikül miktarı için %5.8 ve %10 olarak bulunmuştur. Partikül miktarı %5 seviyesine geldiğinde referans numunelere kıyasla önemli bir değişim olmasa da, Charpy darbe mukavemetinde düşüş gözlemlenmiştir. Buna göre, silan modifikasyonsuz kalsit içeren kompozit grubu için Charpy darbe dayanımı açısından optimum oran %3 olarak belirlenmiştir. Partikül miktarı bu seviyenin üstüne çıktığında topaklanmalar nedeniyle kompozitin darbe mukavemetinde artış gözlenmemiştir. Silan modifikasyonlu kalsit içeren kompozit numunelerde de benzer durum görülmüştür. Partikül miktarı, %1 ve %3 oranında iken önemli artışlar elde edilmiştir. Silan modifikasyonlu ağırlıkça %3 kalsit içeren kompozit grubunun Charpy darbe mukavemet değeri 59.40 ± 5.93 kJ/m² değerine ulaşmaktadır. Bu da yaklaşık %22 seviyesinde bir artış anlamına gelmektedir.

Tablo 4.6 Charpy darbe testi sonuçları

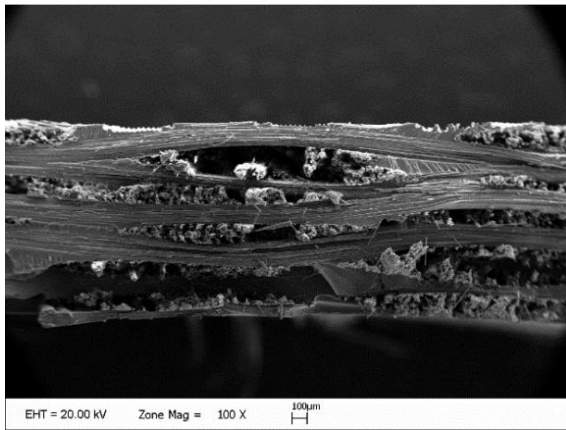
| Numune grubu | Charpy darbe mukavemeti (kJ/m ²) | % artış |
|--------------|--|---------|
| REF-KF-EP | 48.96±4.40 | - |
| KF-EP-C-1 | 51.69±5.49 | 5.80 |
| KF-EP-C-3 | 53.76±6.44 | 10.0 |
| KF-EP-C-5 | 49.38±4.78 | 1.06 |
| KF-EP-MC-1 | 48.06±4.34 | -1.63 |
| KF-EP-MC-3 | 59.40±5.93 | 21.6 |
| KF-EP-MC-5 | 51.79±6.97 | 6.00 |

Şekil 4.22'de Charpy darbe numunelerinin kırık yüzeylerinin SEM görüntüleri verilmiştir. REF-KF-EP grubu numunelerde, Şekil 4.22 (a-d)'de görüldüğü gibi, oldukça yıkıcı ve gevrek kırılma modu gözlemlenmiştir. Epoksinin plastik deformasyona uğramadan kırıldığı görülmektedir. Ayrıca hasara uğramış fiberler kırılma yüzeylerinde görülebilmektedir. Şekil 4.22 (e-h)'de ise KF-EP-MC-3 grubu kompozitlerin kırılma yüzeyleri gösterilmiştir. Referans numunelere göre daha karmaşık bir kırılma yüzeyi elde

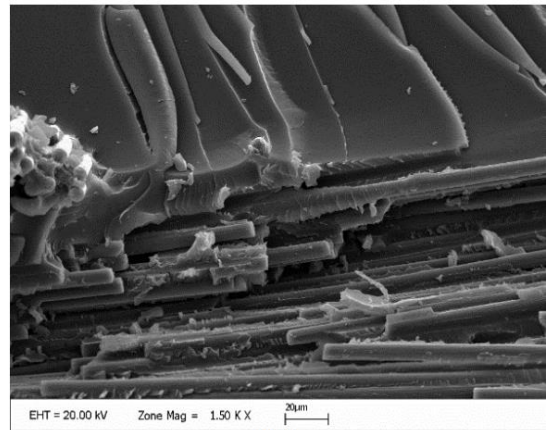
edilmiştir. Bu da, yüzey modifikasyonlu kalsit partiküllerin daha önce belirtilen farklı toklaşma mekanizmaları ile enerji absorblama sürecine katıldığını göstermektedir.

4.3.4. Nanokalsit partiküllerin KF/EP kompozitlerin eğme özelliklerine etkileri

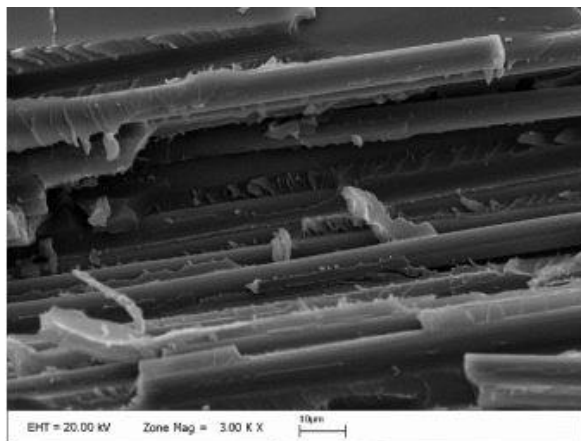
Tablo 4.7’de kompozit numunelerin üç nokta eğme testi sonuçları verilmiştir. REF-KF-EP grubu kompozitlerin eğme modül değeri 43.29 ± 1.36 GPa ve eğme mukavemet değeri 866.3 ± 25 MPa olarak belirlenmiştir. Silan modifikasyonsuz kalsit içeren eğme modül değerlerinde kalsit miktarına bağlı olarak düşüş gözlemlenmiştir. Bu düşüş oranı %2.8 ile %4.7 aralığında değişmektedir. Silan modifikasyonlu kalsit içeren kompozitlerde ise %5.67 oranında kompozit için modül değerinde referans numunelere kıyasla %16.8 seviyesinde bir artış gözlemlenmiştir. Bu kompozit grubu için eğme mukavemet değerinde referans numunelere kıyasla %13.6’lık bir artış gözlemlenmiştir.



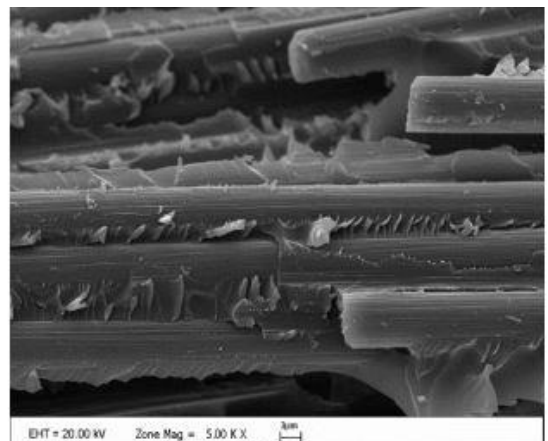
(a)



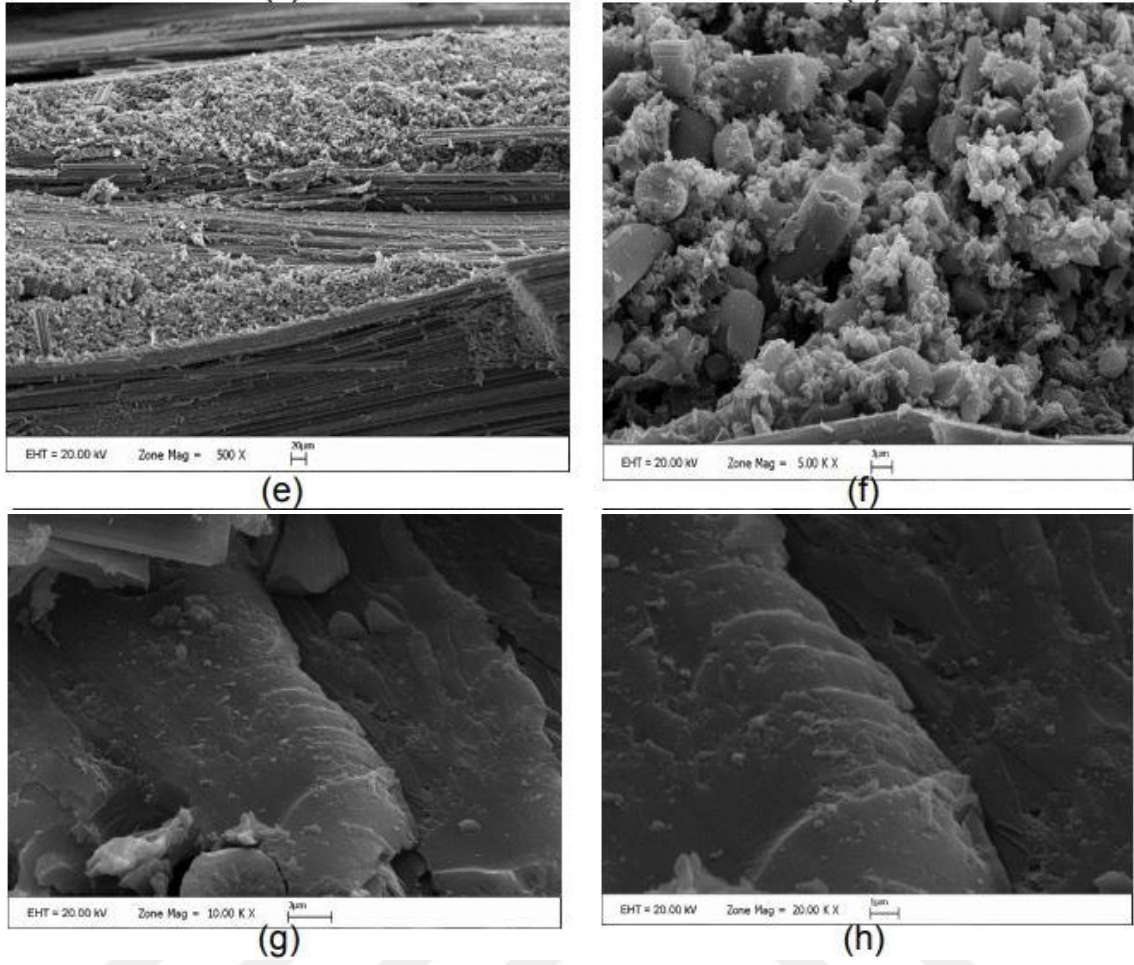
(b)



(c)



(d)



Şekil 4.22 Charpy darbe numunelerinin kırık yüzeylerinin SEM görüntüleri (a-d) REF-KF-EP, (e-h) KF-EP-MC-3

Tablo 4.7 Üç nokta eğme testi sonuçları

| Numune grubu | Eğme modülü (GPa) | Eğme mukavemeti (MPa) |
|--------------|-------------------|-----------------------|
| REF-KF-EP | 43.29±1.36 | 866.3±25 |
| KF-EP-C-1 | 42.06±1.38 | 842.4±89 |
| KF-EP-C-3 | 41.24±0.94 | 817.9±75 |
| KF-EP-C-5 | 40.82±5.43 | 914.3±53 |
| KF-EP-MC-1 | 43.33±1.49 | 883.0±38 |
| KF-EP-MC-3 | 42.91±2.26 | 893.3±71 |
| KF-EP-MC-5 | 50.56±4.90 | 983.7±68 |

4.3.5. Nanokalsit partiküllerin KF/EP kompozitlerin çekme özelliklerine etkileri

Tablo 4.8’de kompozit numunelerin çekme testi sonuçları verilmiştir. Referans grubu kompozitlerin çekme modül ve çekme mukavemet değerleri sırasıyla 59.87±1.34 GPa ve 778.8±65 MPa olarak belirlenmiştir. Çekme testi sonuçlarına bakıldığında kompozit sisteme eklenen %5 silan modifikasyonsuz kalsit partiküllerin kompozitin elastik modül değerlerini %9.3 civarında düşürdüğü gözlemlenmiştir. Çekme mukavemet değerleri önemli bir değişim gözlemlenmemiştir. Ancak, %3 kaplamasız nanokalsit içeren kompozitlerde mukavemet değerinde yaklaşık %5 bir artış görülmektedir. Yüzey

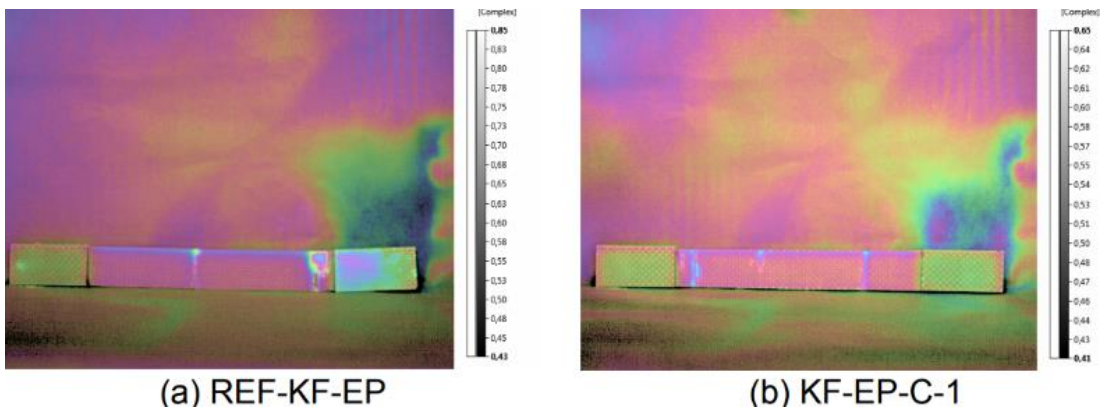
modifikasyonlu kalsit içeren kompozitlerin çekme özelliklerinde önemli bir değişim gözlemlenmemiştir. Bu durum, karbon fiberlerin daha baskın olduğu bu yükleme durumu için kaplamalı kalsit partikül etkisinin maskelendiğini göstermektedir.

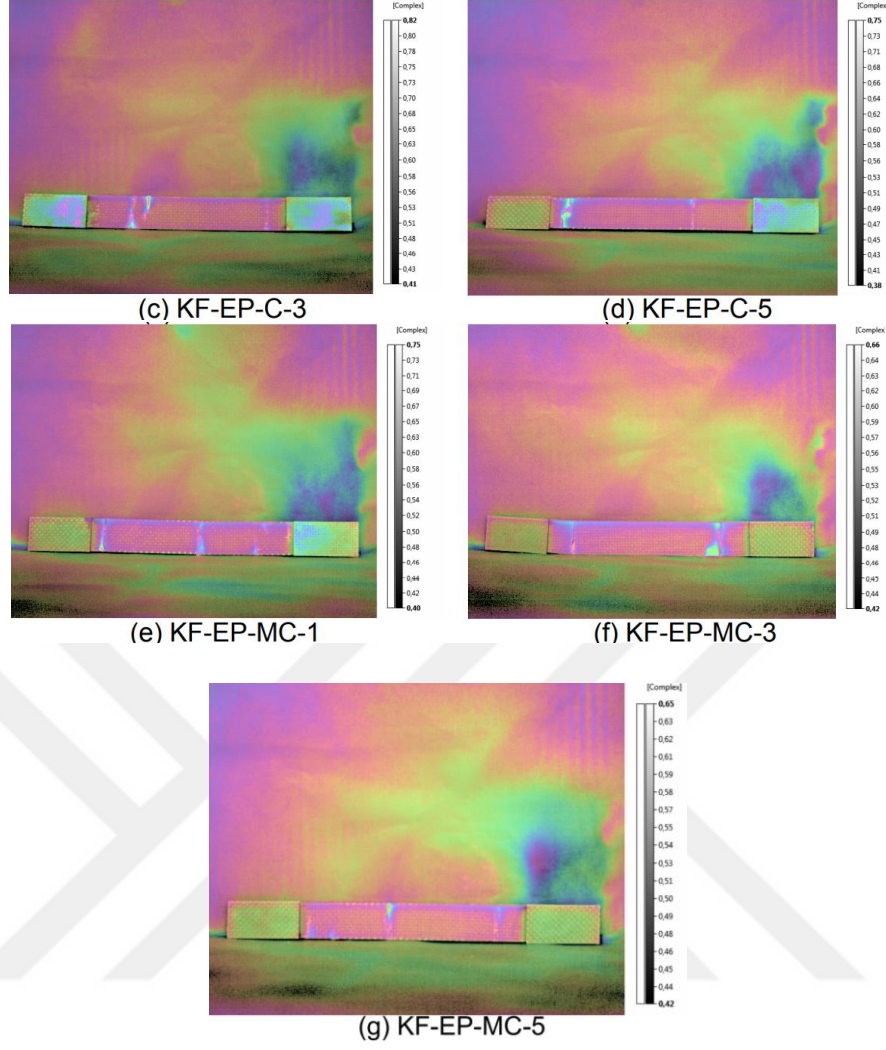
Tablo 4.8 Çekme deneyi test sonuçları

| Numune grubu | Elastik modül (GPa) | Çekme mukavemeti (MPa) |
|--------------|---------------------|------------------------|
| REF-KF-EP | 59.87±1.34 | 777.8±67 |
| KF-EP-C-1 | 55.69±1.60 | 765.3±63 |
| KF-EP-C-3 | 56.34±3.00 | 815.9±37 |
| KF-EP-C-5 | 54.26±1.14 | 773.1±10 |
| KF-EP-MC-1 | 59.08±1.34 | 739.6±24 |
| KF-EP-MC-3 | 57.88±3.56 | 778.5±39 |
| KF-EP-MC-5 | 59.38±1.14 | 786.6±24 |

4.3.6. Yapısal sağlık analiz sonuçları

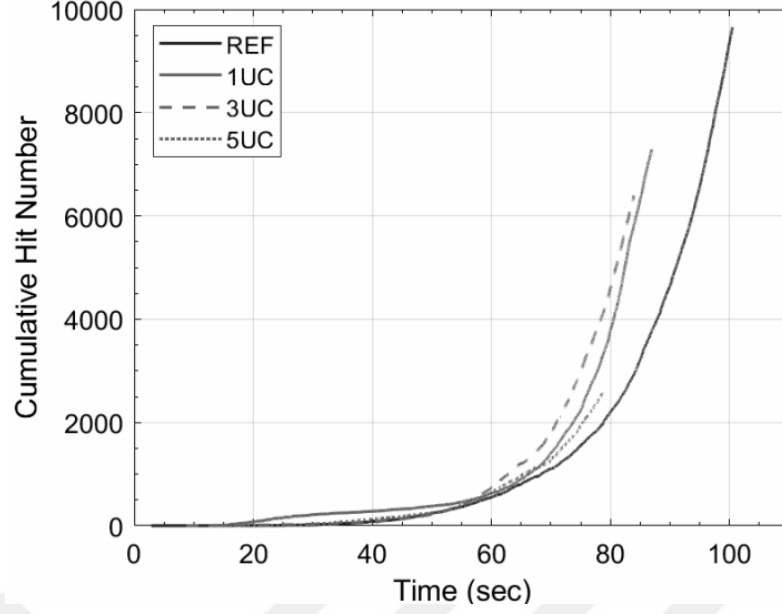
Şekil 4.23 ve Şekil 4.24’de kompozit numunelerin çekme deneyi sırasında ve sonrasında alınan akustik emisyon ve termografi analiz sonuçları verilmiştir. Şekil 4.23 (a)’de görüldüğü gibi REF-KF-EP kompozitlerde numune orta kısımlarında ve tab bölgesine yakın kısımlarda önemli hasar görülmüştür. Şekil 4.23 (g)’de ise KF-EP-MC-5 kompozitin hasarı gösterilmiştir. Referans numune ile kıyaslandığında, %5 kaplamalı kalsit içeren bu kompozitlerde hasarın daha az yıkıcı şekilde gerçekleştiği, delaminasyon bölgelerinin daha küçük bölgelerde yoğunlaştığı, numunenin orta kısmı dışında büyük bir hasar bölgesi görülmediği ifade edilebilir. Kullanılan silan kaplamalı kalsit partiküllerin hasarı kısmen geciktirdiği, daha az delaminasyonlu bir hasar sağladığını göstermektedir. Bu durum, Mod-I kırılma tokluğu testleri ile de uygunluk göstermektedir.



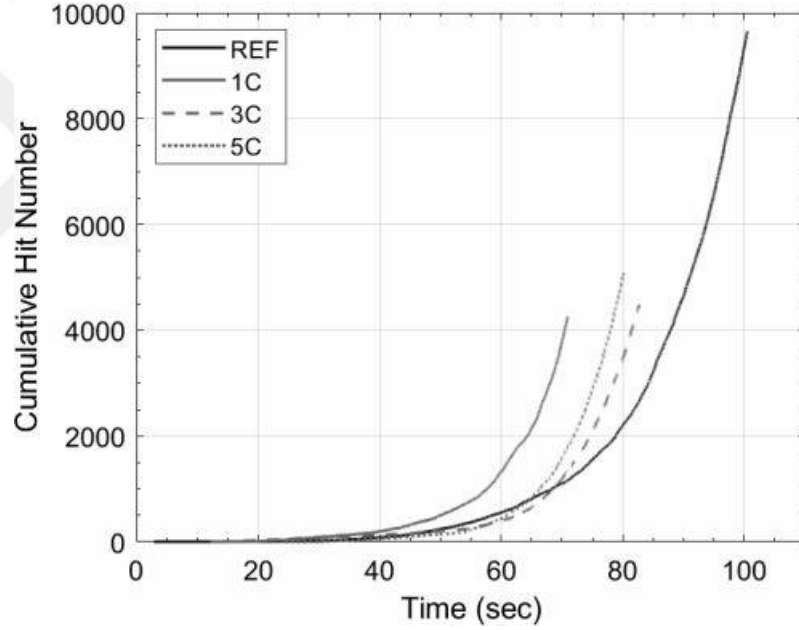


Şekil 4.23 Kompozit numunelerin termografik görüntüleri

Şekil 4.24 (a)'da referans ve KF-EP-C kompozitlerin çekme testi sırasında elde edilen akustik darbe sayıları gösterilmiştir. Akustik darbe sayısında referans numunelere kıyasla önemli bir değişim görülmemiştir. Şekil 4.24b'de referans ve KF-EP-mC kompozitlerin çekme testi sırasında elde edilen akustik darbe sayıları gösterilmiştir. Görüldüğü gibi, ağırlıkça %3 ve %5 kaplamalı kalsit içeren kompozitlerde test sırasında 40-67 sn aralığına kadar daha az darbe sayısı kaydedilmiştir. Bu durum, bu kompozitlerde referans numunelere kıyasla daha az matris hasarı olduğunu göstermektedir.



(a) REF-KF-EP ve KF-EP-C kompozit grubu



(b) REF-KF-EP ve KF-EP-mC kompozit grubu

Şekil 4. 1 Kompozit numunelerin akustik emisyon analiz sonuçları

4.3.7. Nanokalsit partiküllerin KF/EP kompozitlerin termomekanik davranışına etkileri

Tablo 4.9'da kompozit grupların DMA analiz sonuçları verilmiştir. Görüldüğü gibi silan modifikasyonlu kalsit partiküller, ağırlıkça %5 oranında epoksiye eklendiğinde dinamik modül değerinde %15.32'lik bir artış elde edilmiştir. Bu artış, amin yüzey gruplarının epoksi gruplarıyla kovalent bağlanması nedeniyle partikül ve epoksi reçine matrisi arasındaki güçlü etkileşime dayanmaktadır. Dinamik modüldeki artış, partikül ile

epoksi arasında homojen dağılım sağlandığını göstermektedir. Elde edilen dinamik modüldeki artış, üç nokta eğme testlerindeki modül artışı ile de ilişkilendirilebilir. Bu kompozit grubunda görülen dinamik modül değerleri ile eğme modül değerlerindeki artış birbiri ile uyumlu sonuçlar vermiştir. Tandelta değerlerinde KF-EP-C-3 ve KF-EP-MC-3 kompozit gruplarında artış gözlemlenmiştir. Bu durum, Charpy darbe mukavemetinde artış ile ilişkilendirilebilir. Referans grubu KF-EP kompozitlerin camsı geçiş sıcaklığı 118.81oC olarak belirlenmiştir. Tüm kompozit gruplarında camsı geçiş sıcaklığında önemli bir değişim gözlemlenmemiştir. Mekanik performanstaki artışın nedeni olarak, yüzey modifikasyonlu kalsit partiküllerin epoksi içinde daha iyi dağılması ve epoksi hidroksil grupları ile kalsit yüzeylerindeki karbonil veya hidroksil gruplarının intermoleküler etkileşimi gösterilebilir. Buna ek olarak, silan ajanındaki amid grupları ile matrisin epoksit grupları arasındaki reaksiyon, bu artışın nedeni olarak ifade edilebilir. Ayrıca, epoksi yapısındaki polar gruplar ile polar özellikteki katkı malzemesi epoksi ile daha iyi bir arayüzey bağlanması sağlamaktadır. Matrisin epoksit grupları ile GPTMS amid grupları, epoksi ile matris arayüzey etkileşimini arttırmaktadır. Silan ajanının kalsit 72 nanopartikül yüzeyine eklenmesi ile epoksi matrise moleküler bağlar da eklenmiş olmakta, bu bağlar mekanik yükleme sırasında birbiri içinde dolanmakta (entanglement), bu da mekanik özelliklerde artış sağlamaktadır.

Tablo 4.9 DMA analiz sonuçları

| Numune Grubu | Dinamik modül (MPa) | Kayıp modülü (MPa) | Tandelta | Camsı Geçiş Sıcaklığı |
|--------------|---------------------|--------------------|----------|-----------------------|
| REF-KF-EP | 20953 | 71.09 | 0.00339 | 118.81 |
| KF-EP-C-1 | 19551 | 54.47 | 0.00277 | 116.34 |
| KF-EP-C-3 | 21674 | 117.60 | 0.00542 | 117.95 |
| KF-EP-C-5 | 20683 | 48.79 | 0.00235 | 117.41 |
| KF-EP-MC-1 | 23172 | 80.57 | 0.00348 | 118.08 |
| KF-EP-MC-3 | 19248 | 59.12 | 0.00463 | 117.50 |
| KF-EP-MC-5 | 24163 | 38.02 | 0.00157 | 118.74 |

5. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada, nano-CaCO₃ partikül yüzeyleri, silan bağlayıcı ajan olarak 3-glisidiloksipropil trimetoksisilan (3-GPTMS) ile modifiye edilmiştir. Fourier-Dönüşümlü infrared Spektroskopisi (FTIR) ve termogravimetrik analiz (TGA) teknikleri kullanılarak, kalsit yüzeylerine silan bileşenlerinin graflanmasının doğrulaması yapılmıştır. Elde edilen silan-modifikasyonlu nano-CaCO₃, epoksi ile ağırlıkça farklı oranlarda (%1.0, 3.0 ve 5.0) homojen şekilde karıştırılmıştır. Silan modifikasyonlu nano-CaCO₃ içeren karbon fiber/epoksi kompozit plakaların (KF-EP-MC) üretimleri vakum torbalama ile gerçekleştirilmiştir. Karşılaştırma amacıyla, kontrol grubu (REF-KF-EP) ve yüzey modifikasyon işlemi görmemiş (KF-EP-C) kalsit içeren kompozit plakaları üretilmiştir. Silan modifikasyonlu nano-CaCO₃ partiküllerin mekanik performans etkilerini ortaya koymak amacıyla, numunelere çekme, üç-nokta eğme, basma testleri ve Charpy-darbe deneyleri ASTM ve ISO standartlarına göre yapılmıştır. Kompozitlerin arayüzey kayma mukavemetleri (ILSS) kısa kiriş testi ile belirlenmiştir. Çekme deneyleri sırasında, in-situ yapısal sağlık izleme teknikleri olan akustik emisyon (AE) ve infrared termografi (IRT) yöntemi kullanılarak kompozit malzeme içinde oluşan mikrohasarların oluşumu ve gelişimi, nanopartiküllerin mikrohasarlar üzerine etkisi incelenmiştir. Üretilen kompozit sistemlerin Mod-I ve Mod-II kırılma toklukları, çift-ankastre kiriş (DCB) ve son-çentik eğme testleri (ENF) ile tayin edilmiştir. Dinamik mekanik analiz (DMA) yöntemiyle, kompozit sistemlerin termomekanik özellikleri (depolama ve kayıp modülleri, tan(delta) değerleri, camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) belirlenmiştir. Kırılma yüzey analizleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır. Deneysel çalışmalardan aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

TGA analiz sonuçlarına göre, kalsit partiküller için optimum silan ajan ortamı etanol ve optimum silan ajan oranının 1:3 olduğu belirlenmiştir.

Mekanik test sonuçlarına göre, silan yüzey modifikasyonlu nano-CaCO₃ partikül ilavesinin (ağırlıkça %5) kontrol grubu kompozitlerin Mod-I, Mod-II kırılma tokluğu değerlerini %18.5 ve %26.8 oranında arttırdığı gösterilmiştir. Ağırlıkça %3 silan yüzey modifikasyonlu nano-CaCO₃ ilavesi, kompozitin darbe mukavemetini %22 oranında arttırmıştır. Eğme performansı gibi düzlem içi mekanik özellikler açısından optimum silanlanmış kalsit miktarı %5 olarak belirlenmiştir. Referans karbon fiber/epoksi kompozitlere kıyasla, %5 silan modifikasyonlu nano-CaCO₃ ilavesi kontrol grubu (KF/EP) kompozitlerin eğme modül ve mukavemet değerlerinde sırasıyla %16.8 ve

%13.6'lük artış sağlamıştır. Ağırlıkça %5 silan yüzey modifikasyonlu nano-CaCO₃ partiküllerin KF/EP kompozite ilavesi, basma modül ve mukavemet değerlerini sırasıyla %62.3 ve %33.5 oranında önemli artış sağlamıştır. Bu kompozitlerin ILSS değeri, referans kompozitlere göre yaklaşık %20 daha yüksektir.

DMA analiz sonuçlarına göre, silan modifikasyonlu kalsit ilavesi kompozit sistemin dinamik modül ve tandelta değerlerini sırasıyla %15.3 ve %36.6 oranında arttırmıştır. Kalsit ilavesinin kompozitin camsı geçiş sıcaklığında önemli bir etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir.

Yapısal sağlık izleme teknikleri olan AE ve IRT, nano-CaCO₃ partiküllerin kompozitin hasar modları üzerine etkilerini gösterebilmiştir. Kullanılan nano-CaCO₃ partiküller, kompozitteki matris hasar miktarını düşürmektedir. Buna ek olarak, nano-CaCO₃ partikül takviyeli kompozitlerde hasarın daha az yıkıcı ve daha az delaminasyon içerdiği gösterilmiştir.

6. ÖNERİLER

Bu çalışmada, farklı oranlarda kalsit nanopartiküller farklı oranlarda epoksi matris içinde homojen şekilde dağıtılarak karbon fiber/epoksi kompozitler VARTM yöntemi ile üretilmiştir. Kalsit partiküllerin yüzeyleri, epoksi ile bağlanmayı ve homojen dağılımı arttırmak için GPTMS silan ajanı ile modifiye edilmiştir. Üretilen kompozitler, farklı mekanik yükleme koşullarında test edilmiş, kalsit partiküllerin karbon fiber/epoksi kompozitlerin mekanik performansına etkileri ortaya konmuştur. Testler sırasında uygulanan akustik emisyon ve test sonrası uygulanan infrared termografi yöntemi ile partiküllerin kompozitlerin hasar davranışı üzerine etkileri ortaya konmuştur. DMA analizleri ile özellikle kompozitlerin çalışma sıcaklığını belirleyen camsı geçiş sıcaklıkları belirlenmiştir. Farklı yükleme koşullarında, en iyi mekanik performansını gösteren optimum kalsit partikül miktarları belirlenmiştir. Öneri olarak, bu partiküllerle ile güçlendirilmiş kompozitlerin yorulma davranışları üzerinde çalışmalar yapılması mümkündür. Literatürde böyle bir çalışmaya rastlanmamıştır. Ayrıca, sadece epoksi için kalsit partikül kullanmak yerine farklı partiküllerin de kullanıldığı hibrid partikül iyileştirmeleri bir diğer araştırma alanı olma potansiyeline sahiptir. Silanlama işleminin literatürde partikül/matris ara yüzeyini iyileştirdiği bilinmektedir. Ancak, bu yöntem oldukça zahmetli ve endüstriyel ölçekte uygulanmaları zordur. Bu nedenle, daha hızlı ve verimli partikül modifikasyon yöntemlerinin çalışılması endüstriyel açıdan daha uygun olacaktır. Bazı asidik/bazik yüzey modifikasyon işlemleri alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır. Ancak, insan sağlığı açısından sıkıntılar oluşabilmektedir. Bunun yerine, hızlı, ekonomik ve sağlıklı bir yüzey modifikasyon yöntemi olan atmosferik plazma ile partikül yüzey modifikasyonları üzerinde durulmalıdır. Ayrıca, bu yöntemle büyük miktarda partiküller hızlı bir şekilde modifiye edilebilmektedir. Bu konuda literatürde önemli boşluklar bulunmaktadır. Partiküllerin epoksi ile entegrasyonun yanı sıra, takviye elemanı yüzeylerine elektrospreyleme gibi yöntemlerle partiküllerin biriktirilmesi ve oluşabilecek sinerjistik etkinin farklı mekanik yükleme durumlarında incelenmesi bir diğer çalışma konusu olarak düşünülebilir. Yapısal sağlık izleme teknikleri olan akustik emisyon ve termografiye ek olarak üretilen partikül takviyeli kompozitlerin birim şekil değiştirmeleri geleneksel dijital görüntü korelasyonu (DIC) yöntemiyle incelenebilir. Literatürde nanopartikül takviyeli kompozitlerin Mod-I ve Mod-II kırılma tokluklarına dair çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Ancak, bu partiküllerin karışık mod Mod-I/Mod-

II (Mixed Mode fracture) ve Mod-III üzerine etkisinin incelenmesi bir diğer araştırma konusu olarak karşımıza çıkmaktadır.



7. KAYNAKLAR

Airbus, Global Market Forecast, 2018-2037, <https://www.airbus.com/aircraft/market/global-market-forecast.html>, Son Erişim tarihi: 19 Haziran 2019.

AdaCaL. "http://chemicalandsolventtrading.co.za/wp-content/uploads/2014/11/PDS_adaCAL.pdf", Son erişim tarihi: 14 Ekim 2022.

Alexandre, M. and Dubois, P. 2000. "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials", *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 28(1), 1-63.

Beylergil, B., Tanoglu, M. Aktas, E. 2017. "Enhancement of interlaminar fracture toughness of carbon fiber–epoxy composites using polyamide-6,6 electrospun nanofibers", *Journal of Applied Polymer Science*, 134 (35), 45244.

Berktaş, I., Ghafar, A. N., Fontana, P., Caputcu, A., Menciloglu, Y., Okan, B.S. 2020 (a). "Synergistic Effect of Expanded Graphite-Silane Functionalized Silica as a Hybrid Additive in Improving the Thermal Conductivity of Cementitious Grouts with Controllable Water Uptake", *Energies*, 13(14), 3561.

Berktaş, I., Ghafar, A. N., Fontana, P., Caputcu, A., Menciloglu, Y., Okan, B.S. 2020 (b). Facile Synthesis of Graphene from Waste Tire/Silica Hybrid Additives and Optimization Study for the Fabrication of Thermally Enhanced Cement Grouts. *Molecules*, 25(4), 886.

Buasri, A., Chaiyut, N., Borvornchettanuwat, K., Chantanachai, N., Thonglor, K. 2012. "Thermal and mechanical properties of modified CaCO₃/PP nanocomposites", *World Academy of Science, Engineering & Technology*, 6(8) 689-692.

Camargo, P.H.C., Satyanarayana, K.G., Wypych F. 2009. "Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities" *Materials Research*, 12(1), 1-39.

Chan, C.M., Wu, J., Li, J.X., Cheung, Y.K. 2002. "Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites", *Polymer*, 43, 2981-2992.

Chan, M., Lau, K., Wong, T., Ho, M., and Hui, D. 2011. "Mechanism of reinforcement in a nanoclay/polymer composite. *Composites Part B: Engineering*", 42(6), 1708-1712.

Clubb, S. 2012. "The Aviation Empire Takes Flight", *University of Hawaii at Hilo-Hawaii Community College*, 10, 23-25.

Dadfar, M., Ghadami, F. 2013. "Effect of rubber modification on fracture toughness properties of glass reinforced hot cured epoxy composites", *Materials & Design*, 47:16–20.

Deshmane, C., Yuan, Q., Misra, R. D. K. 2007. "On the fracture characteristics of impact tested high density polyethylene-calcium carbonate nanocomposites", *Materials Science and Engineering*, 452-453, 592-601.

- Domun, N., Paton, K.R., Blackman, B.R.K. vd. 2020. "On the extent of fracture toughness transfer from 1D/2D nanomodified epoxy matrices to glass fibre composites". *Journal of Materials Science*, 55, 4717-4733.
- Eskizeybek, V., Ulus, H., Kaybal, H.B., Şahin, Ö. S., Avcı, A. 2018. "Static and dynamic mechanical responses of CaCO₃ nanoparticle modified epoxy/carbon fiber nanocomposites", *Composites Part B: Engineering*, 140, 223-231.
- Finnigan, B., Martin, D., Halley, P., Truss, R., and Campbell, K. 2004. "Morphology and properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites incorporating hydrophilic layered silicates", *Polymer*, 45(7), 2249-2260.
- Fornes, T., D., Yoon, P., J., Keskkula, H., Paul, D., R. 2001. "Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight", *Polymer*, 42(25), 09929-09940.
- He, H., Gao F. 2017. "Resin modification on interlaminar shear property of carbon fiber/epoxy/nano-CaCO₃ hybrid composites", *Polymer Composites*, 38(9), 2035-2042.
- He, H., Zhang Z., Wang J., Li, K. 2013. "Compressive properties of nano-calcium carbonate/epoxy and its fibre composites", *Composites: Part B*, 45, 919–924.
- He, H., Li, K. 2012. "Silane coupling agent modification on interlaminar shear strength of carbon fiber/epoxy/nano CaCO₃ composites", 33(10), 1755-1758.
- Holmes, M. 2017. "Aerospace looks to composites for solutions", *Reinforced Plastics*, 61(4), 237-241.
- Hsieh, T.H., Kinloch, A.J., Masania, K., Lee, J.S., Taylor, A.C., Sprenger, S. 2010. "The toughness of epoxy polymers and fibre composites modified with rubber microparticles and silica nanoparticles", *Journal of Materials Science*, 45, 1193–1210.
- Kinloch, A.J., Mohammed, R.D., Taylor, A.C., Sprenger, S., Egan, D. 2006. "The interlaminar toughness of carbon-fibre reinforced plastic composites using 'hybrid-toughened' matrices", *Journal of Materials Science*, 41:5043–5046.
- Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Kurauchi, T., Kamigaito, O. 1993. "Sorptions of water in nylon 6-clay hybrid", *Journal of Applied Polymer Science*, 49(7), 1259-1264.
- Liu, K., Macosko, C.W. 2019. "Can nanoparticle toughen fiber-reinforced thermosetting polymers?", *Journal of Materials Science*, 54, 4471.
- Li J. 2010. "Hydrophobic Modification and Characterization of Calcium Carbonate Nanopowders", *International Conference on Digital Manufacturing & Automation*, 815-818.
- Loos, M, R., Pezzin, S, H., Amico, S, C., Bergmann, C, P., Coelho, L, A, F. 2008. "The matrix stiffness role on tensile and thermal properties of carbon nanotubes /epoxy composites", *Journal of Materials Science*, 43, 6064–6069.
- Ma, J., Mo, M.-S., Du, X.-S., Rosso, P., Friedrich, K., Kuan, H.-C. 2008. "Effect of inorganic nanoparticles on mechanical property, fracture toughness and toughening mechanism of two epoxy systems", *Polymer*, 49, 3510–3523.

- Misra, R. D. K., Nerikar, P., Bertrand, K., Murphy, D., 2004. "Some aspects of surface deformation and fracture of 5-20% calcium carbonate-reinforced polyethylene composites", *Materials Science and Engineering*, 384, 284- 298.
- Mittal, V. 2007. "Polypropylene-layered silicate nanocomposites: filler matrix interactions and mechanical properties", *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 20(6), 575-599.
- Mohammed L, Ansari M.N., Pua G., Jawaid M., Islam M.S. 2015. "A review on natural fiber reinforced polymer composite and its applications", *International Journal of Polymer Science*, 1–15.
- Park J.-S., Park S.-S., Lee, S. 2007. "Thermal and Mechanical Properties of Carbon Fiber Reinforced Epoxy Composites Modified with CTBN and Hydroxyl Terminated Polyester", *Macromolecular Symposia*, (249–250), 568–572.
- Park, Y.T., Qian, Y.Q., Chan, C., Suh, T., Nejhad, M.G., Macosko, C.W., Stein, A. 2015. "Epoxy toughening with low graphene loading", *Advanced Functional Materials*, 25, 575–585.
- Quan, D., Ivankovic, A. 2015. "Effect of core-shell rubber (CSR) nano-particles on mechanical properties and fracture toughness of an epoxy polymer", *Polymer*, 66,16-28.
- Quan, D., Urdániz, J.S. Ivankovic, A. 2018. "Enhancing mode-I and mode-II fracture toughness of epoxy and carbon fibre reinforced epoxy composites using multi-walled carbon nanotubes", *Materials & Design*, 143, 81-92.
- Quaresimin, M., Schulte, Zappalorto, M, Chandrasekaran, S. 2016. " Toughening mechanisms in polymer nanocomposites: From experiments to modelling", *Composites Science and Technology*, 123, 187-204.
- Seyhan, A.T., Tanoglu, M., Schulte, K. 2008. "Mode I and mode II fracture toughness of E-glass non-crimp fabric/carbon nanotube (CNT) modified polymer based composites", *Engineering Fracture Mechanics*, 75(18), 5151-5162.
- Shahbakhsh, S., Tohidlou, E., Khosravi H. 2020. "Influence of modified carbonate calcium nanoparticles on the mechanical properties of carbon fiber/epoxy composites, *The Journal of Industrial Textiles*, 111(4), 550-554.
- Shelley, J., S., Mather, P., T., DeVries, K., L. 2001. "Reinforcement and environmental degradation of nylon-6/clay nanocomposites" *Polymer*, 42(13), 5849-5858.
- Sika Biresin, Biresin® CR131 Product Data Sheet Composite resin system, "https://industry.sika.com/content/dam/dms/global-industry/h/Biresin-CR131-New.pdf", Son erişim tarihi: 14 Ekim 2022.
- Smith F. 2013. "The use of composites in aerospace: Past, present and future challenges", Avalon Consultancy Services, <https://avaloncsl.files.wordpress.com/2013/01/avalon-the-use-of-composites-in-aerospace-v2.pdf>. Son Erişim tarihi: 13 Ağustos 2018.
- Sun, P., Liu, G., Lv, D., Dong, X., Wu, J., Wang D. 2016. "Simultaneous improvement in strength, toughness, and thermal stability of epoxy/halloysite

nanotubes composites by interfacial modification”, *Journal of Applied Polymer Science*, 133 (13), 43249.

Supaphol, P., Harnsiri, W., Jirawut, J. 2004. “Effects of calcium carbonate and its purity on crystallization and melting behavior, mechanical properties, and processability of syndiotactic polypropylene”, *Journal of Applied Polymer Science*, 92, 201-212.

Uyanık, T. *Mining Industry in Turkey*. Export Promotion Center of Turkey, 2010.

Wang, G., Chen, X. Y., Huang, R., Zhang, L. 2002. “Nano-CaCO₃/polypropylene composites made with ultra-high-speed mixer” *Journal of Materials Science Letters*, 21(13), 985-986.

Wichmann, M.H., Sumfleth, J., Gojny, F.H., Quaresimin, M., Fiedler, B., Schulte, K. 2006. “Glass-fibre-reinforced composites with enhanced mechanical and electrical properties– benefits and limitations of a nanoparticle modified matrix”, *Engineering Fracture Mechanics*, 73, 2346–2359.

Yang, K., Yang, Q., Li, G., Sun, Y., Feng, D. 2006. “Morphology and mechanical properties of polypropylene/calcium carbonate nanocomposites”, *Materials Letters*, 60, 805-809.

Zeng, Y., Liu, H.-Y., Mai, Y.-W., Du, X.-S. 2012. “Improving interlaminar fracture toughness of carbon fibre/epoxy laminates by incorporation of nano-particles”, *Composites Part B: Engineering*, 43, 90–94.

Zhiyuan, Y., Yanjun T., Junhua Z. (2013). “Surface modification of CaCO₃ nanoparticles with silane coupling agent for improvement of the interfacial compatibility with styrene-butadiene rubber (sbr) latex”, *Chalcogenide Letters*, 131-141.

Zuiderduin, W.C.J., Westzaan, C., Huetink, J., Gaymans, R.J. 2003. “Toughening of polypropylene with calcium carbonate particles”, *Polymer*, 44, 261-275.

ÖZGEÇMİŞ

Adı-Soyadı : Şeyma Nur Durukan

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2015, Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Lisans Eğitimi
- 2020, Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Ana Bilim Dalı, Nanobilim ve Nanomühendislik Programı, Yüksek Lisans Eğitimi
- 2020, Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi, TÜBİTAK 3501 Kariyer Geliştirme Projesi kapsamında Proje Asistanlığı

Yayınları ve Bilimsel/Sanatsal Faaliyetleri:

- Şeyma Nur Durukan, Bertan Beylergil, Çiğdem Dülgerbaki 2022 “Effects of silane-modified nano-CaCO₃ particles on the mechanical properties of carbon fiber/epoxy (CF/EP) composites”, Polymer Composites. (Article DOI : 10.1002/pc.27206)
- Şeyma Nur Durukan, Bertan Beylergil 2020 “Mechanical and thermomechanical properties of nano calcium-carbonate (CaCO₃) particlereinforced epoxy composites” , Ege Univercity V. International Composite Symposium
- Volkan Duman, Şeyma Nur D., Bertan Beylergil, 2020, “Mechanical performance of adhesively bonded joints reinforced with pultruded Carbon/Fiber Epoxy Pins” Ege Univercity V. International Composite Symposium