

**KARBON İPLİK DOLGULU TERMOSET
FİLM KOMPOZİTLERDE ARAYÜZEY
ÇALIŞMALARI**

Volkan ACAR

**Yüksek Lisans Tezi
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı
Prof. Dr. Hamit AKBULUT
Yrd. Doç. Dr. Seçkin ERDEN
2013
Her hakkı saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KARBON İPLİK DOLGULU TERMOSET FİLM
KOMPOZİTLERDE ARAYÜZEY ÇALIŞMALARI**

Volkan ACAR

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ERZURUM
2013**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

KARBON İPLİK DOLGULU TERMOSET FİLM KOMPOZİTLERDE ARAYÜZEY
ÇALIŞMALARI

Prof. Dr. Hamit AKBULUT ve Yrd. Doç. Dr. Seçkin ERDEN danışmanlığında, Volkan ACAR tarafından hazırlanan bu çalışma 18/01/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği / oyçokluğu** (..... /.....) ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Hamit AKBULUT

İmza :

Üye : Prof. Dr. Adnan ÖZEL

İmza :

Üye : Prof. Dr. Mehmet GAVGALI

İmza :

Üye : Doç. Dr. Ersin ARSLAN

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Seçkin ERDEN

İmza :

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Bilimsel Araştırma Projesi kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: 2011/395

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KARBON İPLİK DOLGULU TERMOSET FİLM KOMPOZİTLERDE ARAYÜZEY ÇALIŞMALARI

Volkan ACAR

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hamit AKBULUT

Ortak Danışman: Yrd. Doç. Dr. Seçkin ERDEN

Elyaf takviyeli polimerik kompozit malzemelerde arayüzey mekaniğinin iyileştirilmesi, kompozitin mukavemeti açısından büyük önem taşımaktadır. Arayüzey mekaniği doğrudan elyaf ile matriks malzemesi arasındaki mekanik tutunma ve kimyasal bağlanma ile ilgilidir. Bu çalışmada karbon fiber takviyeli epoksi kompozitlerin arayüzey dayanımına etki eden kimyasal bağlanma performansı, nanoteknolojik yöntemler ile arttırılmaya çalışılmıştır. Bu kapsamda polimerik matriks içine kütlece %0,1 oranında takviye edilen “Grafen” bazlı nanopartiküller (GO) ile modifiye epoksi sistemler oluşturulmuş ve prepreg üretim yöntemi ile karbon fiber takviyeli epoksi kompozitler üretilmiştir. Yapılan mekanik testler sonucunda, çekme ve eğilme mukavemetlerinde sırasıyla %41 ve %33'lere varan artışlar sağlanmıştır. Tabakalar arası kayma mukavemeti (ILSS) değerinde en yükseği %58 olmak üzere ciddi artışlar sağlanarak kompozitin arayüzey dayanımı arttırılmıştır.

2013, 60 sayfa

Anahtar Kelimeler: Nanokompozit, Matriks Modifikasyonu, Prepreg, Arayüzey

ABSTRACT

Master Thesis

KARBON İPLİK DOLGULU TERMOSET FİLM KOMPOZİTLERDE ARAYÜZEY ÇALIŞMALARI

Volkan ACAR

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Mechanical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Hamit AKBULUT

Co-Supervisor: Assist. Prof. Dr. Seçkin ERDEN

Enhancement of interface mechanics in fiber reinforced polymer matrix composite materials is crucial for the composite strength. Interface mechanics is related to effects such as mechanical interlocking and chemical bonding between the fiber and matrix material. In this study, mechanical properties of carbon fiber reinforced epoxy composites was aimed to be improved via nanotechnological methods. Within this scope, modified epoxy systems were prepared by adding 0.1 wt% graphene based nano particles and carbon fiber reinforced epoxy composites were produced by prepreg manufacturing technology. Mechanical tests revealed 41% and 33% enhancements on tensile and bending strengths, respectively. Significant improvements on interlaminar shear strength (ILSS) values up to 58% indicated an increase in composite interfacial strength.

2013, 60 pages

Keywords: Nanocomposites, Matrix Modification, Prepreg, Interface

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma boyunca her türlü yardım ve desteğini esirgemeyen, bilgi ve deneyimleriyle bana yol gösteren, danıŐmanlarım Sayın Prof. Dr. Hamit AKBULUT ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Seçkin ERDEN'e, her zaman güler yüzlü ve iten yardımlarına baŐvurduđum Sayın Yrd. Doç. Dr. Mehmet SARIKANAT, Sayın Doç. Dr. YoldaŐ SEKİ ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Mehmet Özgür SEYDİBEYOĞLU'na, çok değerli katkıları için Sayın Doç. Dr. Murat ALANYALIOĐLU, Sayın ArŐ. Gör. Ezgi TOPÇU ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Mehmet Emin ARZUTUĐ'a teŐekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans tezime verdikleri önem ve katkıları için değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Adnan ÖZEL, Sayın Prof. Dr. Mehmet GAVGALI ve Sayın Doç. Dr. Ersin ARSLAN'a teŐekkürlerimi bir borç bilirim.

ÇalıŐmalarım esnasında fikri ve teknik olmak üzere, öneri ve yardımlarda bulunan, hep desteğini gördüğüm Sayın Doç. Dr. Yeliz PEKBEY ve Sayın Mak. Müh. Zafer YENİER'e, samimi katkıları için değerli arkadaşlarım Sayın Volkan SARP, Sayın Yunus KAYA, Sayın Mesut BİLGE ve Sayın Muhammet Onur DORU'ya ve de sevgili aileme teşekkür ederim.

Ayrıca, Atatürk Üniversitesi ve Ege Üniversitesi' ne, sırasıyla BAP 2011/395 no'lu araştırma projesi ve laboratuvar imkânları ile sağladıkları finansal destek ve teizat nedeniyle Őükranlarımı sunarım.

Volkan ACAR

Ocak 2013

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Kompozit Malzemeler	3
2.1.1. Kompozit malzeme bileşenleri	5
2.2. Polimerik Matriksli Kompozit Malzeme Üretim Yöntemleri	17
2.3. Nanoteknoloji ve Nanopartiküller	21
2.3.1. Grafen nanopartikül	22
2.4. Nanopartikül Katkılı Polimerik Kompozitler Üzerine Yapılan Bazı Çalışmalar.....	25
3. MATERYAL ve YÖNTEM	28
3.1. Materyal	28
3.1.1. Kullanılan malzemeler	28
3.1.2. Grafen oksidasyon işlemleri	29
3.2. Yöntem	35
3.2.1. Prepreg kompozitler	35
3.2.2. Prepreg makinesi ile kompozit malzeme üretimi	36
3.2.3. Mekanik testler	44
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	49
4.1. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) İncelemeleri	49
4.2. Mekanik Test Sonuçları	50
4.2.1. Kısa kiriş kayma testi sonuçları	50
4.2.2. Eğilme testi sonuçları	52
4.2.3. Çekme testi sonuçları	54

5. SONUÇLAR	56
KAYNAKLAR	58
ÖZGEÇMİŞ	61

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

τ	Kayma Gerilmesi
σ	Normal Gerilme
ρ	Yoğunluk
m	Kütle
V	Hacim
d	Çap
P	Kuvvet
L	Uzunluk
w	Genişlik
t	Kalınlık
E	Elastisite Modülü

Kısaltmalar

CNT	Karbon Nanotüp
GNP	Grafen Nanopartikül
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
FTIR	Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi
ILSS	Tabakalar Arası Kayma Mukavemeti
ASTM	The American Society for Testing and Materials
GO	Grafen Oksit
GO _k	Kimyasal Metot ile Okside Olmuş Grafen
GO _h	Hummers Metodu ile Okside Olmuş Grafen
TGA	Termogravimetrik analiz
DMA	Dinamik Mekanik Analiz

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Elyaf Takviyeli Kompozit Sınıflandırması (Daniel <i>et al.</i> 1994)	8
Şekil 2.2. PAN İle Karbon Fiber Üretim Aşamaları (Akbulut 2005)	11
Şekil 2.3. Mekanik Dökülme İle Tek Tabaka Grafen Eldesi (Singh <i>et al.</i> 2011)	23
Şekil 2.4. Tek Tabaka Grafen Katmanı (Anonim 2012)	23
Şekil 3.1. Hummers Metodu İle Grafen Oksit (GO) Üretimi (Arseven 2010)	31
Şekil 3.2. Ultrasonik Homojenizatör İçinde Karıştırılan Grafen – Aseton Karışımı	33
Şekil 3.3. Beher Yüzeylerinde Kalan GO _k Partiküller	34
Şekil 3.4. Bir prepreg cihazının şematik gösterimi (Hexcel Corporation 2005)	35
Şekil 3.5. Prepreg Cihazı	36
Şekil 3.6. Tambur Üzerine Yapıştırılan Yağlı Kâğıt ve Teflon Silindirlere Gelerek Kâğıt Üzerine Yapıştırılan Karbon Fiber Demeti	39
Şekil 3.7. Oda Sıcaklığında 210 mm Genişliğinde Elyaf Sarımı	40
Şekil 3.8. Kompozit Üretim Kalıbı ve Kalıp Sıkıştırma İçin Kullanılan Yükler	42
Şekil 3.9. Isıtmalı Pres Cihazında Kompozit Malzeme Kalıbının Preslenmesi	43
Şekil 3.10. Tabakalı Prepreg Kompozit Malzemesi	44
Şekil 3.11. Shimadzu (Japonya) Universal Test Cihazında Çekme Testleri	45
Şekil 3.12. Eğilme Testi Aparatı (Shimadzu, Japonya)	46
Şekil 3.13. Kısa Kiriş Kayma Testi (Shimadzu, Japonya)	48
Şekil 4.1. Grafen Oksitlerin SEM Görüntüleri a) Kimyasal Metod İle Okside Olmuş GO _k , b) Hummers Metod İle Okside Olmuş GO _h	49
Şekil 4.2. Grafen Oksit Epoksi Karışımı SEM Görüntüleri a) Kimyasal Metod İle Okside Olmuş GO _k Epoksi Karışımı, b) Hummers Metod İle Okside Olmuş GO _h Epoksi Karışımı	50
Şekil 4.3. Karbon Fiber Takviyeli Grafen Oksit Katkılı ve Katkısız Epoksi Kompozitlerin ILSS Dayanımları	51
Şekil 4.4. Karbon Fiber Takviyeli Grafen Oksit Katkılı ve Katkısız Epoksi Kompozitlerin a) Eğilme Mukavemeti b) Elastisite Modülü Değerleri	54
Şekil 4.5. Karbon Fiber Takviyeli Grafen Katkılı ve Katkısız Epoksi Kompozitlerin Çekme Dayanımları ve Young Modülü	55

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Bazı Elyaf Türlerinin Mekanik Özellikleri (Şahin 2006)	7
--	---

1. GİRİŞ

Gelişen teknoloji, modern mühendislik sorunlarına farklı bir bakış açısı getirmiştir. Geleneksel malzemeler ve üretimler, yerlerini alışılmamış imalat yöntemlerine ve yeni malzemelere bırakmışlardır. Bu gelişmeler tamamen yeni ihtiyaçlara yönelik oluşturulmuş çözümlerdir. Malzeme seçimleri malzemelerin çalışma ortamına göre yeniden tartışıldığı gibi üretim yöntemleri de bu yeni malzemelerin üretimine elverişli hale getirilmiştir. Bu nedenle kompozit malzemeler üstün özellikleri nedeniyle birçok endüstri alanında geleneksel metal malzemelerin yerlerini almışlardır. Üretim koşulları yeniden tanımlanmış, eksiklikler tespit edilmiş ve geliştirilen malzemelerin özelliklerinin de kendi içinde gelişmesi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar halen devam etmekte olup; geniş malzeme yelpazesi içindeki bu çalışmaların gelecekte de yoğun şekilde çalışılacağı düşünülmektedir.

Kompozit bir malzemenin özelliklerinin kendi içinde geliştirilmesi, yeni bir kompozit malzeme üretiminin getireceği çeşitli zorlukların da önüne geçilmesine neden olur. Yeni bir kompozit malzeme üretimi için öncelikle çeşitli tasarım ve üretim optimizasyonları yapılır. Kompoziti oluşturacak her yeni malzeme dinamikleri için gerekli teorik bilgiler edinilir ve bu malzemelerin birbirleri ile edineceği uyumluluk araştırılır. Bu işlemlerden sonra istenilen özelliklere en uygun şekilde cevap verebilecek üretim şekli seçilir. Bu işlemler bazen daha üstün özellikli ürünlerin ortaya çıkmasına neden olurken, bazen de önceki malzemedan daha alt seviyede bir ürün ortaya koyar. Bu zaman ve malzeme kaybını önlemek için mevcut kompozit malzemelerin özelliklerinin iyileştirilmesi verimli bir seçenek olabilir.

Bu çalışmada, yeni bir tip elyaf ya da matriks malzemesi seçimi yerine mevcut bir kompozit malzeme olan karbon fiber takviyeli epoksi kompozit malzemesinin mekanik özellikleri iyileştirilmeye gidilmiştir. Polimerik kompozit malzemelerin mekanik özelliklerini iyileştirmek için yapılan bazı işlemler şunlardır;

- i. Takviye elemanı oryantasyonunu yeniden optimize etmek,
- ii. Tabaka sayısını yeniden optimize etmek,
- iii. Yeniden matriks ya da takviye elemanı seçimine gitmek,
- iiii. Fiber matriks arayüzeyinde, her iki malzemeye de uyumlu yeni bir dolgu malzemesi kullanmak,
- iv. Fiber matriks arayüzey dayanımını arttırmak için fiber malzemeye yüzey işlemi yaparak mekanik tutunmayı ve ıslanabilirliği arttırmak,
- v. Fiber malzeme üzerine nanopartikül aşılansarak reçine ile arasında kimyasal bağ oluşturmasını sağlamak,
- vi. Matriks içine nanopartikül takviye ederek reçine mukavemetini ve fiber matriks arayüzey bağıny iyileştirmek.

Son işlem literatürde kısaca “matriks modifikasyonu” olarak geçmektedir. Bu çalışmada da matriks modifikasyonu uygulanmıştır. Polimerik matriks malzemesi içine yüzeyinde matriks malzemesi ile uyumlu fonksiyonel gruplar bulunan nanopartiküller takviye edilmiştir. Bu fonksiyonalize işlemleri, klasik bir proses olan “Hammers Metodu” ve yeni bir proses olan “Kimyasal Metot” tan oluşmaktadırlar (Laachachi *et al.* 2007). Bu iki proses yardımıyla fonksiyonalize olmuş nanopartiküller üretilmiş ve polimerik matriks içine belirli bir oranda takviye edilmiştir. Bu nano boyutlardaki takviye işlemleri SEM görüntüleri ile incelenmiştir. Daha sonra karbon fiber takviyeli tabakalı kompozitler üretilmiş ve mekanik özelliklerdeki değişimi belirlemek amacıyla ilgili standartlar ya da teoriler baz alınarak mekanik testler uygulanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Kompozit Malzemeler

Belirli bir amaca yönelik olarak, en az iki adet farklı tip malzemenin, farklı özelliklerde yeni bir malzeme elde etmek amacıyla “makro” seviyede birleştirilmesiyle elde edilen yeni malzemeye “Kompozit Malzeme” denir. Başka bir deyişle, birbirlerinin zayıf yönlerini gidererek, üstün özellikli yeni tip karma malzemelere kompozit malzemeler denir. Gelişen teknoloji ile birlikte mühendislik tasarımlarında, daha hafif, ucuz ve dayanıklı mühendislik malzemelerine ihtiyaç duyulmaktadır. Kompozit malzemeler bu ihtiyaca cevap verebilen ve gelişimi süratle devam eden bir malzeme kategorisidir. Tarihte ilk kompozitler duvar yapımında kullanılan çamur-saman karışımı harçlar olarak kendini göstermiş, daha sonra farklı alanlarda ve değişik şekillerde kullanılmaya devam etmiştir. Günümüzde havacılık sektöründen deniz araçlarına, spor gereçlerinden otomotiv elamanlarına kadar geniş bir yelpazede kendine yer edinmiştir (Şahin 2006).

Mühendislik kompozitleri, genel olarak takviye elemanı ve matris malzemedен oluşmaktadır. Takviye malzemeleri, tanecik, sürekli veya süreksiz elyaf şeklinde olabilir. Elyaf takviyeli kompozitlerde, takviye elemanı kompozitin mukavemetini yükseltirken, matris malzemeleri ise, takviye elemanı liflerin düzgün bir dağılımda durmaları ve yükün liflere homojen olarak dağıtılması görevlerini üstlenmektedir (Sarıkant 2007). Genel olarak kompozitler heterojen birleşimlerdir, fakat “bulk” – yekpare malzeme gibi davranırlar. Mikroskobik açıdan homojen olan çelik gibi demir alaşımları malzemeler bu sınıfa girmez. Kompoziti oluşturan bileşenlerin ara yüzeylerle birbirinden ayrılmış olması gerekmektedir.

Kompozit malzemelerde avantaj parametreleri genel olarak aşağıdaki gibi sıralanabilir (Akbulut 2005);

- i. Yüksek mukavemet/yoğunluk oranı:** Yüksek mukavemet değerlerine sahip kompozitler üretilebilir. Geleneksel malzemelere göre mukavemet/yoğunluk oranları daha yüksek olabilir.
- ii. Yüksek rijitlik/yoğunluk oranı:** Rijitlik/yoğunluk oranı yüksek kompozitler üretilebilir.
- iii. Hafiflik:** Plastik esaslı kompozitler, geleneksel malzemelere göre daha hafif olmalarına rağmen daha yüksek mukavemete sahip olabilirler.
- iv. Yüksek Dielektrik Direnç:** Kompozitlerin yüksek elektrik yalıtım özellikleri, birçok makine elemanının imalatında tercih nedeni olabilmektedir.
- v. Korozyon dayanımı:** Çevre şartlarına karşı kompozitlerin antikorozyif özellikleri, diğer malzemelere göre çok üstündür.
- vi. Çeşitlilik:** Farklı mekanik özelliklere sahip, farklı malzeme kombinasyonlara sahip kompozit malzemeler imal edilebilir.
- vii. Kalıplama kolaylığı:** Çok parçadan oluşan karmaşık makine elemanları, kompozit teknolojisi kullanılarak tek parça olarak imal edilebilir. Bu sayede parça sayısı azaldığından ara birleştirme detay ve parçalarının azalmasıyla üretim süresi kısalmaktadır. Hâlbuki alüminyum ve çelik gibi geleneksel malzemelerde bu durum çok zordur.
- viii. Yüzey uygulamaları:** Kompozit üretiminde kullanılan reçine sistemi, amaca uygun olarak, özel pigment katkıları ile renklendirilerek kendinden renkli olarak üretilebilir.
- ix. Tasarım esnekliği:** Karmaşık makine elemanları bile kompozit malzeme ile kolayca tasarlanabilir.
- x. Şeffaflık özelliği:** Kompozitler, cam kadar ışık geçirgen olabilir. Bu durum, seralarda ve güneş kolektörü yapımında önemli avantajlar sağlarlar.
- xi. Beton yüzeylere uygulanma imkânı:** Özellikle, betonun gözenekli olması nedeniyle, kompoziti oluşturan ana malzemelerden reçinenin betonun gözeneklerine sızmasından dolayı iyi bir yapışma sağlar.
- xii. Ahşap yüzeylere uygulanma imkânı:** Kimi kompozitler ahşap yüzeylere yapışma özelliğine sahiptir. Ancak ahşap kuru olduğundan, reçineye modifikasyonu yapılarak iyi bir yapışma sağlanması gerekir.

xiii. Metal yüzeylere uygulanma imkânı: Metal yüzeyindeki pas ve yağ kalıntıları temizlendikten sonra kompozit filmlerle kaplanabilir. Bu sayede demir ve çelik yüzeyler, kompozit desteği ile korozyondan korunabilir.

xiv. Yanmazlık özelliği: Kompozitlerin alev dayanımı kullanılan reçine özelliğine bağlı olarak değişir.

xv. Alev dayanımı: Kompozitler uygun bir şekilde terkip edilerek yanmaya karşı direnç artırılabilir.

xvi. Isıl dayanım: Bilhassa termoset plastikler grubundan epoksi reçineler ile yapılan kompozitler ısı ile yumuşamazlar ve şekil değiştirmezler.

Kompozit malzemelerde dezavantaj parametreleri ise genel olarak aşağıdaki gibi sıralanabilir (Akbulut 2005);

i. Üretimin güçlüğü: Kompozit malzemelerin seri üretime yatkınlıkları azdır. Üretim esnasında kullanılan sarf malzeme tedariki, üretim hassaslığı gibi bir takım olumsuzluklar mevcuttur.

ii. Nispeten pahalı olması: Kompozit malzemelerin üretimleri ileri teknoloji gerektiğinden maliyetleri yüksek olabilir.

iii. İşlenebilirlik: Kompozit malzemeler, geleneksel malzemelere göre işlenmeleri daha zordur.

iv. Geri dönüşüm: Bilhassa termoset esaslı kompozitlerin geri dönüşümü oldukça zor hatta imkânsızdır.

2.1.1. Kompozit malzeme bileşenleri

Mühendislik kompozitleri genellikle takviye elamanı olan elyaf (fiber) ve dolgu malzemesi olan matriks reçine sisteminden meydana gelmektedir. Takviye elamanı elyaflar kendi aralarında hibrid bir yapıda olabileceği gibi reçine sistemleri de kendi aralarında reçine, sertleştirici, hızlandırıcı ve çeşitli özel amaçlı karışımlar ihtiva etmektedirler.

a. Takviye elemanları

Takviye elemanları; tanecik takviye elemanları, sürekli ve süreksiz elyaf elemanları şeklinde olmaktadır. Takviye elemanı, kompozite etkiyen yükün taşınmasında önemli bir görev alır. Yükün elyaflara iletilebilmesi için fazlar arasında fiziksel ve kimyasal uyumun iyi olması, ara yüzey bağının güçlü olması gerekir. Takviye elemanı ile matrisin ısı genleşme katsayıları arasındaki uyum, kalıcı yapısal gerilmelerin oluşması yönünden önemlidir (Şahin 2006).

Şahin (2006); takviye elemanı seçiminin, üretim tekniğinin, üretim esnasında elyafların matris tarafından ıslatılabilmesinin, yönlendirilmelerinin ve elyaf içeriğinin kompozitin fiziksel ve mekanik özelliklerini belirlediğini belirtmiştir. Bu nedenle elyaflardan beklenen temel özellikler aşağıdaki gibi özetlenmiştir;

- i.** Yüksek elastik modülü,
- ii.** Yüksek dayanım,
- iii.** Düşük yoğunluk,
- iv.** Kimyasal uyumluluk,
- v.** Üretim kolaylığı,
- vi.** Isıl direnç gibi kriterler.

Aşağıdaki çizelgede bazı elyaf türleri için mekanik özellikler kıyaslanmıştır. Takviye elemanı elyaf seçiminde; düşük yoğunluk, yüksek elastisite modülü ve çekme dayanımı önemli etkenleridir. Elyaf çapının boyut tercihi, kompozitin tasarım alanına göre değişebileceği gibi genellikle küçük çap oranları daha makbuldür.

Çizelge 2.1. Bazı Elyaf Türlerinin Mekanik Özellikleri (Şahin 2006)

Malzeme Cinsi	Yoğunluk (kg/m ³)	Elyaf Çapı (µm)	Elastisite Modülü (GPa)	Çekme Dayanımı (GPa)
E Camı	2500	12	70	1,5–2,0
S Camı	2600	10	90	4,6
Karbon (PAN)	1800	7–10	400	2,0–2,8
Karbon (YD)	1700	7–10	200	3,0–3,5
Karbon (Mesa–faz)	1900	7–10	220	3,2
Boron	2600	140–160	400	3,4
Al ₂ O ₃ (FP)	3950	20	380	1,4–2,1
Al ₂ O ₃	3300	3,0	300	2,0
Al ₂ O ₃ /SiC	3100	10	206	1,7
SiC	3200	1–50	480	7,0
SiC (Nicalon)	2250	12	200	2,5

Çizelge 2.1 incelendiğinde Karbon (PAN) elyaf türünün öne çıkan elyaf türlerinden biri olduğu anlaşılmaktadır.

a.1. Takviye elemanlarına göre kompozit malzemeler

Kompozit malzemeler takviye elemanı olan elyafların fiziksel yerleşimine göre sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırma, kompozit üreticileri ve araştırmacılar için, kompozit malzemeler alanında gerekli olan standartlaşma işlemlerini kolaylaştırmıştır. Şahin (2006) bu sınıflandırmayı genel olarak aşağıdaki şekilde yapmıştır.

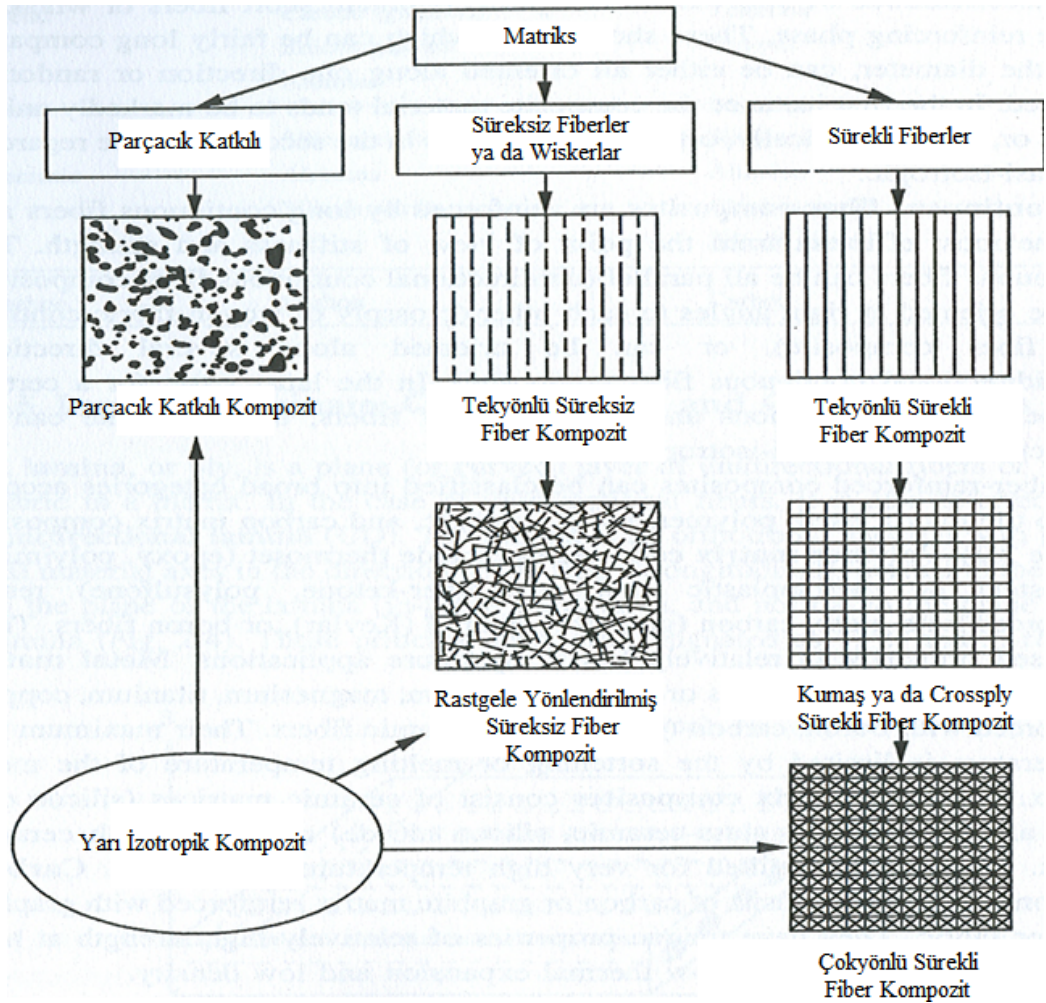
- i.** Elyaf takviyeli kompozit malzemeler,
- ii.** Parçacık takviyeli kompozit malzemeler,
- iii.** Tabakalı kompozit malzemeler.

Elyaf takviyeli kompozitler kendi aralarında (Şahin 2006);

- i. Sürekli elyaf takviyeli kompozitler,
- ii. Kesikli elyaf takviyeli kompozitler,
- iii. Rastgele düzlemsel olarak yönlendirilmiş kompozitler olarak alt sınıflara ayrılırlar.

Parçacık takviyeli kompozitler ise iki grupta incelenebilir (Şahin 2006);

- i. Büyük parçacıklarla dayanımı artırılmış kompozitler,
- ii. Dispersiyonla dayanımı artırılmış kompozitler.



Şekil 2.1. Elyaf Takviyeli Kompozit Sınıflandırması (Daniel *et al.* 1994)

a.2. Karbon elyaf

Chung (1994) tarafından bildirildiğine göre karbon elyaflar, kompozisyonunda en az %92 oranında karbon ihtiva eden fiberlerdir. (Fitzer *et al.* 1990). Şahin (2006), karbon elyafları takviye elemanı olarak kullanılan yüksek çekme dayanımı ve yüksek elastisite modülüne sahip, turbostratik grafitin küçük kristallerinden oluşan karbon allotropik formu olarak açıklamıştır.

Karbon elyafın ortaya çıkışı, 1879'da Edison'un elektrik lambalarına uygun karbon filament imalatı için patent almasıyla başlamış, asıl öneminin anlaşılması ise, 1960'ların başında havacılık sektöründeki hafif ve daha iyi malzeme ihtiyacı ile gerçekleşmiştir (Anonim 2010). Karbon elyafları, çelik, alüminyum, titanyum, berilyum, bor, cam gibi geleneksel malzemelerden farklı kılan, elde edilen polimerik kompozitler sayesinde yaklaşık %40 hafiflik sağlayabilmesi, sahip olduğu özgül dayanım, elastiklik modülü ve yorulma dayanımı gibi üstün özellikleridir (Donnet *et al.* 1990; Daniel *et al.* 1994). Böylece, hava taşıtları daha fazla yakıt alabilir, daha uzun mesafeler kat edebilir ve daha hızlı ve ekonomik uçabilir duruma gelebilmiştir.

Karbon elyaf takviyeli epoksi kompozitlerin hava taşımacılığı sektöründe ve askeri amaçlı kullanımına (füze yapımı), uzay uygulamaları (uzay mekiği, uydu parçaları) ve sportif amaçlı kullanım (raket, golf sopası, olta çubuğu, bisiklet kadrosu, kayak vb) eklenmiş (Mallick 1993), biyomedikal uygulamaları (kemik plağı, alt ekstremite protezleri, eksternal fiksatorler) üzerine yapılan çalışmalar ise devam etmektedir. Bu gelişmeler ışığında, karbon elyaf takviyeli polimerik kompozitlerin, 2025 yılında 25 milyar USD'lik bir pazara ulaşması beklenmektedir (Roberts 2006). Artan yüksek teknoloji ve mühendislik uygulamaları ile seri üretimdeki artış sonucunda, karbon elyaf tüketiminin günümüzde, 30.000 ton/yıla yaklaştığı, fiyatının 1970'teki 300 USD/kg'den 5 USD'ye indiği ve 2015'te 2,3 milyar USD'lik bir pazar tahminlendiği rapor edilmektedir (Anonim 2010).

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği – UIPAC, karbon fiber sınıflandırması yapması için bir komite tayin etmiştir. Komite, karbon fiberleri mekanik özellikler baz alınarak beş ayrı tip olarak değerlendirmiştir (Donnet *et al.* 1990). Bu sınıflandırma;

- i. UHM Tipi:** 500 GPa dan yüksek elastisite modülüne sahip karbon fiberler,
- ii. HM Tipi:** 300 GPa dan yüksek elastisite modülüne sahip ve çekme gerilmesi – elastisite modülü oranı %1’den az olan karbon fiberler,
- iii. IM Tipi:** 300 GPa a kadar elastisite modülüne sahip ve çekme gerilmesi–elastisite modülü oranı 0,01 in üzerinde olan karbon fiberler,
- iv. Düşük Modüllü Tip:** 100 GPa dan düşük elastisite modülüne sahip karbon fiberler,
- vi. HT Tipi:** 300 MPa dan yüksek çekme gerilmesi dayanımına sahip ve gerilme–rijitlik oranı 1,5 ve 0,02 arasında olan karbon fiberler olarak neticelenmiştir.

a.3. Karbon elyaf (PAN) üretimi

Günümüzde karbon elyaf üretimi üç genel hammadde baz alınarak yapılmaktadır. Bu hammaddeler: PAN – PoliAkriloNitril, Zift – Pitch ve Selüloz – Rayon’dur. Bu tip hammaddelerden üretilen karbon fiberler, isimlerinin yanlarına hammadde çeşidinin yazılması ile anılırlar. PAN tipi karbon fiberler, günümüzde kompozit üreticilerinin ve kullanıcıların en çok rağbet ettiği karbon fiber çeşididirler. Bunun sebebi; yüksek mekanik ve termal özellikleridir.

PAN, dört aşamada karbon elyafına dönüşmektedir, bu aşamalar kısaca şu şekilde özetlenebilir (Arıcasoy 2006);

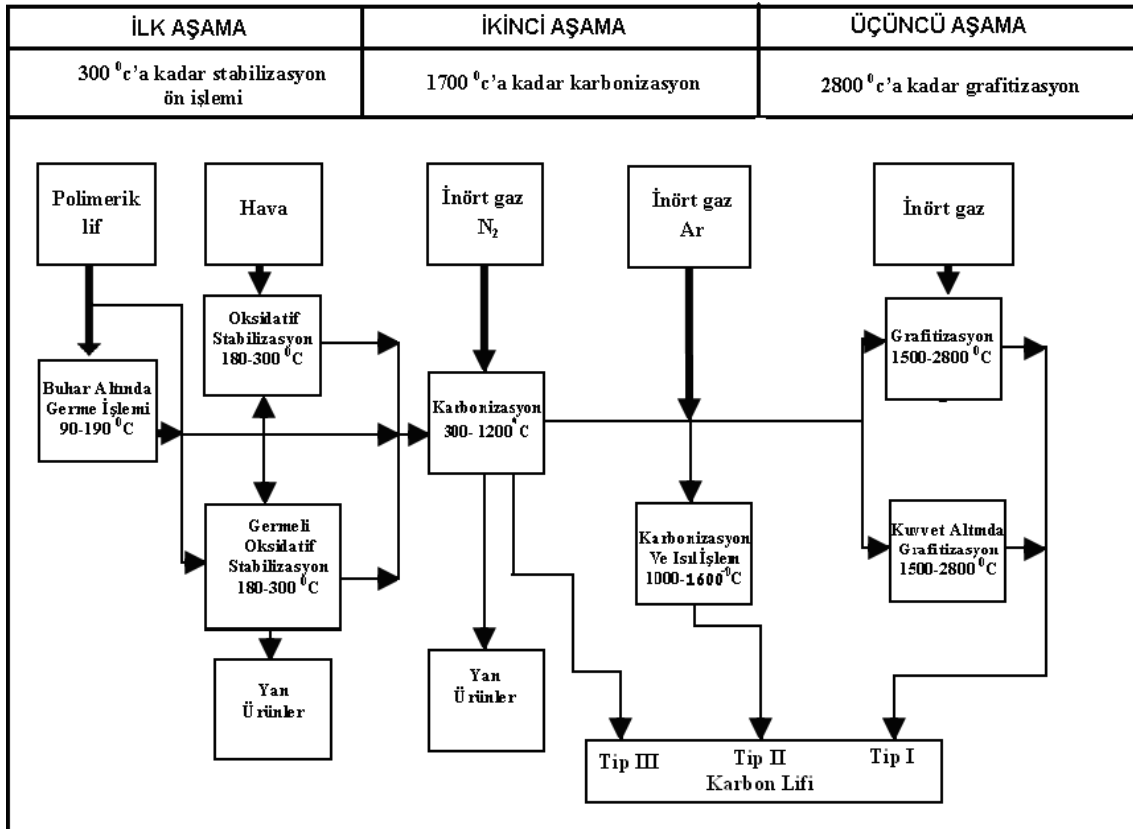
- i. Oksidasyon:** Elyaf hava ortamında 300°C’de ısıtılır. Bu işlem, elyaftan H’nin ayrılmasını daha uçucu olan O’nin eklenmesini sağlar. Daha sonra karbonizasyon aşaması için elyaflar kesilerek grafit teknelerine konulur. Polimer, merdiven yapısından kararlı bir halka yapısına dönüşür. Bu işlem sırasında elyafların rengi beyazdan kahverengiye, daha sonra da siyaha dönüşür.

ii. Karbonizasyon: Elyafın yanıcı olmayan ortamda 3000°C'ye kadar ısıtılarak liflerin %100 karbonlaşma aşamasıdır. Karbonizasyon işleminde uygulanan sıcaklık üretilen elyafın sınıfını belirlemektedir.

iii. Yüzey iyileştirmesi: Karbon yüzeyinin temizlenmesi ardından elyafın, kompozit malzeme üretiminde, reçineye daha iyi yapışabilmesi için elektrolitik banyoya yatırılma aşamasıdır.

iv. Kaplama: Elyafı sonraki işlemlerden (prepreg gibi) korumak için yapılan nötr bir sonlandırma işlemidir. Elyaf, reçine ile kaplanır. Genellikle bu kaplama işlemi için epoksi kullanılır. Bu işlem için her üretici, ticari kompozisyonu kendilerine ait bir "sizing epoksi" karışımı kullanmaktadır. Epoksi, kompozit malzeme üretiminde kullanılacak reçine ile elyaf arasında bir ara-yüz (ticari dolgu) görevi yapar.

Aşağıda PAN karbon fiber Tip I, II ve III için üretim akış şeması bulunmaktadır.



Şekil 2.2. PAN İle Karbon Fiber Üretim Aşamaları (Akbulut 2005)

b. Matriks malzemeleri

Matriks malzemeleri, takviye elemanlarının kompozit yapı içerisinde bir arada tutma ve gelen yükü fiberlere eşit dağıtma görevlerini yerlerine getirirler (Sarıkanat 2007). Diğer yandan matriks elemanı; kompozitin ateş, korozyon ve benzeri kimyasal ve atmosferik etkilerden korumasını sağlarken aynı zamanda kompozit malzemenin tokluğunu arttırmak ve çatlak ilerlemesini durdurmak gibi görevleri mevcuttur (Akbulut 2005).

Şahin (2006) matriks malzemelerinin kompozit malzeme içindeki görevlerini şu şekilde özetlemiştir; elyaflar arasına emdirilmeli, elyafları ıslatabilmeli, kimyasal veya belli şartlarda yapışma için bağ oluşturmalı, mümkün olan düşük basınç ve sıcaklıkta hızlı şekilde katılaşma yapabilmelidir.

Günümüzde kompozit malzemelerde kullanılan matriks elemanları üç ayrı kategoride incelenmektedir. Bunlar;

- i.** Polimerik matriksler,
- ii.** Metal matriksler,
- iii.** Seramik matrikslerdir.

Bu matriks tipleri içinde yüksek sıcaklığa en dayanıklı olanı seramik matriksken, en düşük yoğunluğa sahip matriks tipi ise polimerik matrikslerdir. Havacılık ve uzay teknolojisinde daha çok seramik matriksler kullanılırken; otomotiv, spor gereçleri, deniz araçları, rüzgâr türbin kanatları vb. teknolojilerde polimerik kompozitler kullanılır. Metal matriksli kompozitler genellikle özel çalışma alanlarında kullanıldığı gibi diğer tiplerin kullanıldığı alanlarda da pekâlâ kullanılabilir. Fakat bu tip matriksler, her elyaf tipi ile düzgün bir arayüzey oluşturamazlar. Matriks malzemesi olarak polimerik matriksler, kompozit sektöründe ve akademik araştırmalarda öne çıkan malzemelerdir.

b.1. Polimerik matriksler

Sevencan vd (2007) bildirdiğine göre plastiklerin ana kaynağının, petrol rafinerisinden arta kalan maddeler olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca plastiklerin yüksek molekül ağırlıklı organik moleküllerden ya da polimerlerden oluştuğu belirtilmiştir. Buna göre organik moleküller ve polimerler, birbirine kimyasal olarak bağlı birimlerin yinelenmesiyle ortaya çıkan zincir yapılar olduğunu derlemişlerdir. Daha sonra ise polimerik malzemelerin ana hatları aşağıdaki gibi sıralamışlardır (Güler vd 1997).

- i.** Bütün plastikler polimerizasyon ürünüdür. Plastik yapımının ön işlemi bunların monomerlere çevrilmesidir. Etilen gazı en yaygın olarak kullanılan monomerlerden birisidir. Sıcaklık, basınç ve birçok kimyasalın etkisiyle plastik üretiminin ikinci evresi başlamaktadır. Buna polimerizasyon denmektedir.
- ii.** Monomerler, zincir oluşturacak biçimde birbirine bağlanmakta ve reçineleri oluşturmaktadır. Etilen, polietilene, propilen, polipropilene, stiren polistirene dönüşmektedir. Böylece, polimer veya plastikler meydana gelmektedir.
- iii.** Polimerizasyon süreci belirli aşamalarda durdurularak belirli özelliklere sahip reçinelerin elde edilmesi mümkün olmaktadır. Yüksek yoğunluklular taşınma vb. ye elverişli kapların yapımında, düşük yoğunluklular ise film vb. yapımında kullanılmaktadır.
- iv.** Polimerizasyon ürünleri doğrudan kullanılabilirdiği gibi katkı maddeleri ile esneklik, dayanım, sıcağa dayanım, ultra-viyoleye dayanım gibi özellikleri artırılmakta ve bunlardan değişik ürünlerin imalatında yararlanılmaktadır.
- v.** Katkı maddeleri aracılığıyla plastiklerin renkleri de değiştirilmektedir. Bu katkı maddeleri plastiklerin %1'lik miktarını oluşturmaktadır. Ancak bazı plastik tiplerinde renklendiriciler %10'lara varabilmektedir.
- vi.** Bazı plastiklerin içerisine %40 oranında plastizerler katılmaktadır. Ancak bu katkı maddelerinin çoğu ağır metaller ve toksik kimyasallar içermektedir.

Polimerik matriksler de kendi aralarında üç ayrı gruba ayrılırlar. Bunlar;

- i. Termoset plastikler grubu,
- ii. Termoplastik plastikler grubu,
- iii. Elastomer plastikler grubudur.

Akbulut (2005) plastik çeşitlerini şu şekilde derlemiştir; termoset plastikler, ısı sertleşir plastikler olarak da bilinirler. Sıvı halde bulunan termoset plastikler, monomer moleküllerin kimyasal reaksiyonlar sonucunda yanıl bağlarla birbirine bağlanmasıyla elde edilirler. Üretimleri sırasında gerçekleşen polimerizasyon reaksiyonu geri dönüşümlü olmadığı için ısıtılarak yumuşatılamazlar dolayısıyla şekil verilemezler. Termosetler kovalent bağlarla, üç boyutlu olarak bağlandıkları için oldukça rijit bir yapıya sahiptirler. Ayrıca çapraz bağlantılarla sertleştikleri için ısıtıldıklarında çözünmezler ve erimezler. Termoset plastikler, termoplastikler gibi tekrar tekrar kullanılmazlar fakat yeniden üretim sürecine sokulabilirler.

Hem otomotiv sektöründe hem de uçak sanayisinde yaygın olarak kullanılan termoplastiklere, ısı yumuşar reçineler de denir. Bu malzemeler yumuşatılıp sertleştirilebilirler ve soğuduklarında biçimlenmiş olurlar. Termoplastikler düşük sıcaklıklarda serttirler ve ısıtıldıklarında tekrar yumuşarlar. Metallerin yaklaşık beş katı termal genişleme katsayılarına sahiptirler. Özgül ısıları metallerin iki (2) katı seramiklerin ise dört (4) katıdır. Termal iletkenlikleri ise metallerden üç (3) kat düşüktür.

Elastomerler ise, termosetler gibi çapraz bağlı olan uzun zincir moleküllerinden oluşur. Bu malzemelerde küçük kuvvetler etkisinde çok büyük elastik deformasyonlar meydana gelir. Bazılarında %500 civarında elastik şekil değişikliği meydana gelebilir. En önemlileri kauçuk olup iki kategoride incelenebilir:

- i. **Doğal kauçuk:** Belirli bitkilerden elde edilir.
- ii. **Sentetik kauçuk:** Termoset ve termoplastik polimerlerde kullanılırlar ve benzer polimerizasyon işlemleriyle üretilirler.

Termoset plastikler sertleşmemeleri için dondurularak depolanırlar. Dondurucudan çıkarılıp oda sıcaklığında bir müddet (1–4 hafta arası) bekletildiğinde sertleşmeye başlar ve özelliklerini kaybederler ve biçim verilemezler. Bu tip plastikler dondurucu içinde olmak şartıyla raf ömürleri, 6 ila 18 ay arasında değişmektedir. Termoset reçineler kimyasal etkiler altında çözülmezler. Termoset reçineler, yüksek mekanik ve termal özellikleriyle plastik dolgulu kompozit malzemeler üretimi alanında ilk akla gelen reçinelerdir.

Termoplastikler grubunda ise bu tip plastiğin hammaddesi gereğince raf ömürleri uzundur. Isıl yumuşar olmaları nedeniyle geri dönüşüm kabiliyetleri bulunmaktadır. Mekanik özellikler bakımından incelendiğinde; yüksek süneklik oranına (%1–500) sahiptirler ve üstün kırılma toklukları nedeniyle darbe dayanımları da yüksektir. Termoplastik mamuller, işlem sonrası ısıtılarak yeniden şekillendirilebilirler. Termoset plastiklerden farklı olarak oda sıcaklığında katı halde bulunan termoplastikler, soğutucu olmaksızın depolanabilirler. Sertleşmeleri için organik çözücülere ihtiyaç duyulmaz. Aynı zamanda elektrik yalıtkanlık özellikleri de çok iyidir. Düşük mukavemet dayanımları ve sertliği, oda sıcaklığında işlenme zorluğu ve bu sıcaklıklarda bile görülen sünme problemleri kötü mekanik özelliklere işaret ederken; düşük ergime noktası gibi özellikler kötü termal özelliklere işaret etmektedir. Dolayısıyla bu tip özelliklerin yüksek önem arz ettiği tasarım ve üretimlerde, termoset reçineler daha iyi bir tercih olmaktadır. (Şahin 2006)

b.1.1. Epoksi reçineler

Epoksi reçineler, epoksit grubunun polimerizasyonu ile üretilir ve farklı formüllerle özellikleri değiştirilebilir (Akbulut 2005). Epoksi reçineler geniş bir yelpazedeki kompozit parçaların üretiminde en yaygın kullanıma sahip reçinelerden biridir. Farklı performans düzeylerine sahip bir dizi ürün elde etmek için reçinenin yapısı geliştirilebilir. Epoksi reçineler, spesifik performans özellikleri sağlamak üzere değişik şekillerde formüle edilebilirler veya diğer epoksi reçinelerle karıştırılabilirler (Yurddaş 2004).

Kullanılan sertleştiricinin türüne bağlı olarak kompozit malzemenin özellikleri değişir. Epoksinin Sertleşmesi, yaklaşık 1 saatlik sürede 127–177°C’de ve belirli bir basınç altında gerçekleşir. Genellikle iki bileşeni olan epoksiler, diğer termoset plastikler gibi belli bir süre sonra sıvı hâlden katı hâle geçer ve bir iki hafta içinde son sertliğe ulaşırlar (Akbulut 2005).

Proses gereklerini yerine getirmek için uygun sertleştirici ve/veya sertleştirici sistemi seçilerek sertleşme hızları kontrol altında tutulabilir. Genellikle epoksi reçineler, bir anhidrit veya bir amin sertleştirici eklendiğinde sertleşme reaksiyonuna girer. Her sertleştirici farklı bir sertleşme profili gösterir ve son ürüne farklı özellikler katar. Tipik sertleşme maddeleri birinci ve ikinci derece aminler, poliaminler ve organik anhidritlerdir. Bu maddeler reçineye stokiometrik oranlarda eklenir ve sertleşme için ısı gerekir. Kullanılan diğer sertleşme maddeleri arasında bor triflorid kompleksleri gibi katalitik sertleşme maddeleri de bulunur. Bu maddeler katalitik miktarlarda kullanılıp, az bir ısıya veya ısı sertleşmesine ihtiyaç gösterirler. Sertleşme sırasında hiçbir yan ürün meydana gelmez. Ortaya çıkan sertleşmiş reçine genelde mükemmel kimyasal, mekanik ve elektrik özellikleri olan sert termoset maddelerdir. Epoksi reçineler öncelikle üstün mekanik özellikleri, korozif sıvılara ve ortamlara dayanımı, üstün elektriksel özellikleri, yüksek sıcaklıklara dayanım veya bu değerlerin bir kombinasyonu olarak yüksek performanslı kompozit ürünlerinin üretimi amacı ile kullanılmaktadır. Epoksi reçineler laminat ve döküm uygulamalarında kaplama, yer döşemesi ve yapıştırıcı olarak kullanılır. Birçok uygulamada doğrudan reçine ile sertleştirici maddenin kullanımı hemen kullanılabilir uygun ürün verir. Diğer uygulamalar için esas formülasyonda işleme, mekanik ve sertleşme özelliklerini geliştirmek için bazı modifikasyonlar yapmak gerekebilir. Bu modifikasyonlar seyrelticiler, pigmentler, dolgu ve katkı maddeleri, alev geciktiriciler ve hızlandırıcıların eklenmesiyle elde edilir. (Yurddaş 2004).

Akbulut (2005), epoksi reçinenin özelliklerini aşağıdaki şekilde derlemiştir;

i. Sürtünmeye ve aşınmaya karşı dayanıklı yüzeyler oluşturur.

- ii. Dekoratif uygulamalarda geniş bir renk yelpazesine sahiptir.
- iii. Agregaya ilave edilerek sürtünme direnci artırılır ve kayma direnci yüksek bir zemin elde edilebilir.
- iv. Estetiktir, kolay temizlenir ve hijyeniktir. Solvent içermez.
- v. Yağ ve Kimyasallara karşı dayanıklıdır. Suyu, aside ve alkaliye karşı direnci çok iyidir ve zamanla bu direnci kaybolmaz.
- vi. Mekanik özellikleri iyidir. Islakken 140°C, kuruyken 220°C'ye kadar ısıya dayanıma sahiptir.
- vii. Sertleşme sırasında düşük oranda çekme meydana gelir.
- viii. Birçok elyaf ile iyi bir bağ oluşturur. Cam ve karbon elyafı ile mükemmel mekanik özelliklere sahip kompozit elde edilebilir. Bu kompozitler uzay, havacılık ve denizcilik sektöründe yaygın olarak kullanılır.
- ix. Yapıştırıcı olarak kullanılan bir kimyasal reçinedir. Tamir amacıyla çatlaklara doldurulmuş epoksi, çatlakların neden olduğu süreksizliği giderir ve çatlak kenarlarını birbirine bağlayarak gerilme yığılmalarını önler.

2.2. Polimerik Matriksli Kompozit Malzeme Üretim Yöntemleri

Fiber katkılı polimerik matriksli kompozitler birçok farklı yöntemle üretilirler. Bu yöntemler içinde tatbik açısından basit ve az maliyetli olanlar kadar kompleks ve yüksek maliyetli olanlar da vardır. Kompozitlerin mekanik ve termal özellikleri, kompozitte kullanılan fiber ve matriks malzemesi parametrelerine göre değiştiği gibi kompozitin üretim yöntemi de bu bir başka parametredir.

Polimerik matriksli kompozit üretimleri Arıcasoy (2006) tarafından şu şekilde özetlenmiştir;

- i. **Elle yatırma:** Dokuma veya kırılmış elyaflarla hazırlanmış takviye kumaşları hazırlanmış olan kalıp üzerine elle yatırılarak üzerine sıvı reçine elyaf katmanlarına emdirilir. Elyaf yatırılmadan önce kalıp temizlenerek jelkot sürülür. Jelkot sertleştikten

sonra elyaf katları yatırılır. Reçine ise kompozit malzemenin hazır olması için en son sürülür Bu işlemde elyaf kumaşına reçinenin iyi nüfuz etmesi önemlidir. El yatırma tekniğinde en çok kullanılan polyester ve epoksinin yanı sıra vinil ester ve fenolik reçineler de tercih edilmektedir. Elle yatırma yoğun işçilik gerektirmesine rağmen düşük sayıdaki üretimler için çok uygundur.

ii. Püskürtme: Püskürtme yöntemi elle yatırma yöntemini aletli şekli olarak kabul edilebilir. Kırpılmış elyaflar kalıp yüzeyine, içine sertleştirici katılmış reçine ile birlikte özel bir tabanca ile püskürtülür. Elyafın kırılma işlemi tabanca üzerinde bulunan ve bağımsız çalışan bir kırpıcı sayesinde yapılır. Püskürtülme işlemi sonrası yüzeyin bir rulo ile düzeltilmesiyle ürün hazırlanmış olur.

iii. Elyaf sarma: Bu yöntem özel biçime sahip ürünlerin seri üretimine uygundur. Elyaf sarma yöntemi sürekli elyaf liflerinin reçine ile ıslatıldıktan sonra bir makaradan çekilerek dönen bir kalıp üzerine sarılmasıdır. Sürekli liflerin farklı açılarla kalıba sarılmasıyla farklı mekanik özelliklerde ürünler elde edilebilir. Yeterli sayıda elyaf katının sarılmasından sonra ürün sertleşir. Ardından döner kalıp ayrılır. Bu yöntemle yapılan ürünler genellikle silindirik, borular, araba şaftları, uçak su tankları, yat direkleri ve dairesel basınç tanklarıdır.

iv. Reçine transfer kalıplama RTM / reçine enjeksiyonu: Bu kompozit üretim yönteminde elle yatırma sistemlere daha hızlı ve uzun ömürlü olmakla birlikte iki parçalı kalıp kullanmak gereklidir. Kalıbın kompozit malzemeyle yapılması çelik kalıp maliyetine göre daha düşük kalmasına neden olmaktadır. RTM yöntemi çoğunluk jelkotlu veya jelkotsuz her iki yüzeyinde düzgün olması istenen parçalarda kullanılır. Takviye malzemesi kuru olarak keçe, kumaş veya ikisinin kombinasyonu kullanılır. Takviye malzemesi önceden kalıp boşluğu doldurulacak şekilde kalıba yerleştirilir ve kalıp kapatılır. Elyaf matris içinde geç çözünen reçinelerle kaplanarak kalıp içerisinde sürüklenmesi önlenir. Reçine basınç altında kalıba pompalanır. Bu süreç daha fazla zaman ister. Matris enjeksiyonu soğuk, ılık veya en çok 80°C'ye kadar ısıtılmış kaplarda uygulanabilir. Bu yöntemde içerideki havanın dışarı çıkarılması ve reçinenin

elyaf içine iyi işleme için vakum kullanılabilir. Elyafın kalıba yerleştirilmesini gerektirmesinden dolayı uzun sayılabilecek bir işçilik gerektirir. Kalıp kapalı olduğu için ise zararlı gazlar azalır ve gözeneksiz bir ürün elde edilebilir. Bu yöntemle karmaşık parçalar üretilebilir. Concorde uçaklarında ve F1 arabalarında bazı parçalar bu yöntemle hazırlanmaktadır.

v. Profil çekme / pultruzyon: Pultruzyon işlemi sürekli sabit kesitli kompozit profil ürünlerin üretilebildiği düşük maliyetli seri üretim yöntemidir. Pull ve Extrusion kelimelerinden türetilmiştir. Sisteme beslenen sürekli takviye malzemesi reçine banyosundan geçirildikten sonra 120–150°C'ye ısıtılmış şekillendirme kalıbından geçilerek sertleşmesi sağlanır. Kalıplar genellikle krom kaplanmış parlak çelikten yapılmaktadır. Sürekli elyaf kullanılmasından dolayı takviye yönünde çok yüksek mekanik mukavemet elde edilir. Enine yükleri karşılayabilmek için özel dokumalar kullanmak gerekmektedir.

vi. Hazır kalıplama: Hazır kalıplama bünyesinde cam elyafı, reçine, katkı ve dolgu malzemeleri içeren kalıplamaya hazır, hazır kalıplama bileşimleri olarak adlandırılan kompozit malzemelerin sıcak pres kalıplarla ürüne dönüştürülmesidir. Karmaşık şekillerin üretilebilmesi, metal parçaların bünye içine gömülebilmesi, farklı cidar kalınlıkları gibi avantajları bulunmaktadır. Ayrıca ürünün iki yüzünde kalıp ile şekillenmektedir. Diğer kompozit malzeme üretim tekniklerinin olanak vermediği delik gibi karmaşık şekiller elde edilebilmektedir. Iskarta oranı düşüktür. Bu yöntemin dezavantajları kalıplama bileşimlerinin buzdolaplarında saklanmaları gerekliliği, kalıpların metal olmasından dolayı diğer kalıplardan daha maliyetli olması ve büyük parçaların üretimi için büyük ve pahalı preslere ihtiyaç olmasıdır. Hazır kalıplama yönteminde kullanılan bileşimler içeriklerine göre çeşitlilik göstermekle beraber en çok iki tür hazır kalıplama bileşimi kullanılmaktadır.

vii. Vakum bagging: Kompozit malzeme (genellikle geniş sandviç yapılar) önce bir kalıba yerleştirilir, ardından bir vakum torbası en üst katman olarak yerleştirilir. İçerideki havanın emilmesiyle vakum torbası, yatırılan malzemenin üzerine 1

atmosferlik basınç uygulayarak aşağıya çekilir. Sonraki aşamada tüm bileşim bir fırına yerleştirilerek reçinenin kür işlemi için ısıtılır. Bu yöntem sıklıkla elyaf sarma ve yatırma teknikleri ile bağlantılı olarak uygulanır. Kompozit malzeme tamir işlemlerinde de vakum bagging yöntemi kullanılmaktadır.

viii. Otoklav: Termoset kompozit malzemelerin performanslarını artırmak için elyaf/reçine oranını artırmak ve malzeme içinde oluşabilecek hava boşluklarını tamamen gidermek gerekmektedir. Bunun sağlanması için malzemeyi yüksek ısı ve basınca uygulayarak sağlanabilir. Vakum bagging yöntemindeki gibi sızdırmaz bir torba ile elyaf/reçine yatırmasına basınç uygulanabilir. Fakat 1 atmosferden fazla düzenli ve kontrol edilebilir bir basıncın uygulanabilmesi için dışsal basınca ihtiyaç duyulur. Bu uygulama için, otoklav yönteminde de uygulanan ve kompleks şekillerde en çok kontrol edilebilen metod, dışarıdan sıkıştırılmış gazın kompozit malzemenin içinde bulunduğu kaba verilmesidir. Otoklav kesin basıncın, ısının ve emişin kontrol edilebildiği basınçlı bir kaptır. Vakum bagging yöntemi ile benzerdir. Fırın yerine bir otoklav kullanılır. Böylece özel amaçlar için yüksek kalitede kompozit üretebilmek için kür şartları tam olarak kontrol edilebilir. Bu yöntem diğerlerine oranla daha uzun sürede uygulanır ve daha pahalıdır.

ix. Preslenebilir takviyeli termoplastik: Keçe türünde elyaf takviyesi içeren termoplastik reçine ile yapılmış plaka şeklinde preslenebilir kalıplamaya hazır özel amaçlı bir takviyeli termoplastik çeşidini tanımlamaktadır. Ekstruderden çekilen bir termoplastik levha üzerine yumuşak haldeyken bir elyaf takviyesi yerleştirilir. Bu katmanların üzerine bir diğer termoplastik levhada yumuşakken yerleştirilerek soğuk hadde silindirlerinin arasından geçirilir. Sertleşen plakalar kesilerek preslenmeye hazır duruma getirilir.

2.3. Nanoteknoloji ve Nanopartiküller

“Nano” sözcük olarak, bir fiziksel büyüklüğün bir milyarda biri anlamına gelir. Bir nanometre ise metrenin bir milyarda biri anlamına gelmektedir (Çıracı 2005). Evcin (2012); nanoteknolojiyi, atomları ve molekülleri tek tek işleme ve yeniden düzenleme yoluyla kullanışlı materyal, araç ve sistem yaratma sanatı ve bilimi olarak açıklamıştır. Nanoteknoloji sözcüğü, ilk kez 1974 yılında Tokyo Üniversitesi (Japonya) bilim insanlarından Norio Taniguchi tarafından nanometre boyutundaki malzemeleri işleme konusunda ortaya atılmıştır (Ramsden 2005).

Nanoyapıların olağanüstü özellikleri çok öncelerden de tahmin edilmekteydi. Nitekim 1960’lı yıllarda, Richard P. Feynman nanoyapıların bu yönünü vurgulayarak bilim insanlarının dikkatlerini nanometre boyutlarına çekmek için çaba göstermiştir (Çıracı 2005). Daha sonra Amerikalı bilim adamları Drexler ve Smalley, bu konudaki çalışmalara ileri derecede katkıda bulunmuşlardır.

Boyutu 100 nanometrenin (nm) altında olan nanopartiküller, hacimsel yapılı malzemelerden çok daha farklı ve üstün olarak kabul edilen özellikler sergilemektedirler. Nanoyapılı partiküllerin gösterdikleri üstün özellikler sayesinde elektrik elektronik, biyomedikal, otomotiv ve kimya sektörleri başka olmak üzere birçok endüstriyel alanda kullanıma sahiptirler (Gürmen vd 2008).

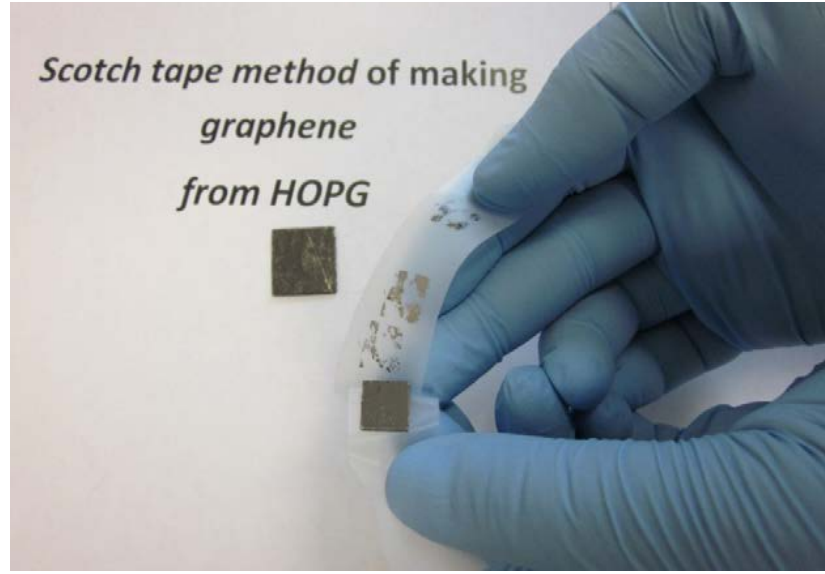
Gürmen vd (2008)’nin bildirdiğine göre; bu partiküller diğer ticari malzemelerden genelde farklı ve üstün kabul edilen özellikler göstermektedirler. Nanopartikül özelliklerinin çekiciliğinin günümüzde bilinen nedenleri ise; kuantum boyut etkileri, elektronik yapısının boyut bağımlılığı, yüzey atomlarının benzersiz karakterleri ve yüksek yüzey/hacim oranı olarak ön plana çıkmaktadır (Liveri 2006). Mühendislik araştırmalarında kullanılan popüler karbon bazlı nanopartiküller karbon nanotüp ve grafen’dir.

Karbon malzemeler grafit, elmas, karbon fiber, fullerenler ve karbon nanotüpler olmak üzere birçok formda bulunabilirler. Karbonun bu kadar farklı yapı oluşturma nedeni, karbon atomunun çok farklı çeşitlerde değerlik bağı oluşturabilmesidir. Geometrik olarak karbon nanotüpler (CNT), grafen tabakalarının silindirik olarak sarılmasından meydana gelmektedir. Bir karbon nanotüp çapı nanometre ölçeğindedir ve uzunluğu ise 1 mikro metreden fazla olabilir. Nanotüp çap büyüklüğü, bugüne kadar elde edilmiş en gelişmiş yarı iletken aletten daha küçüktür. Karbon nanotüplerin bu elverişli yapısı; çok küçük boyutu ve karbon atomunun eşsiz elektronik özelliklerinden dolayı yarı iletken fiziği üzerinde büyük bir etkiye sahiptir (Yetim 2011). Karbon nanotüpler, tek ve çok katmanlı olabilirler. Karbon nanotüpler genel olarak; Ark buharlaştırma, kesikli lazer buharlaştırma ve kimyasal buhar biriktirme yöntemleri ile üretilirler (Akbulut 2006).

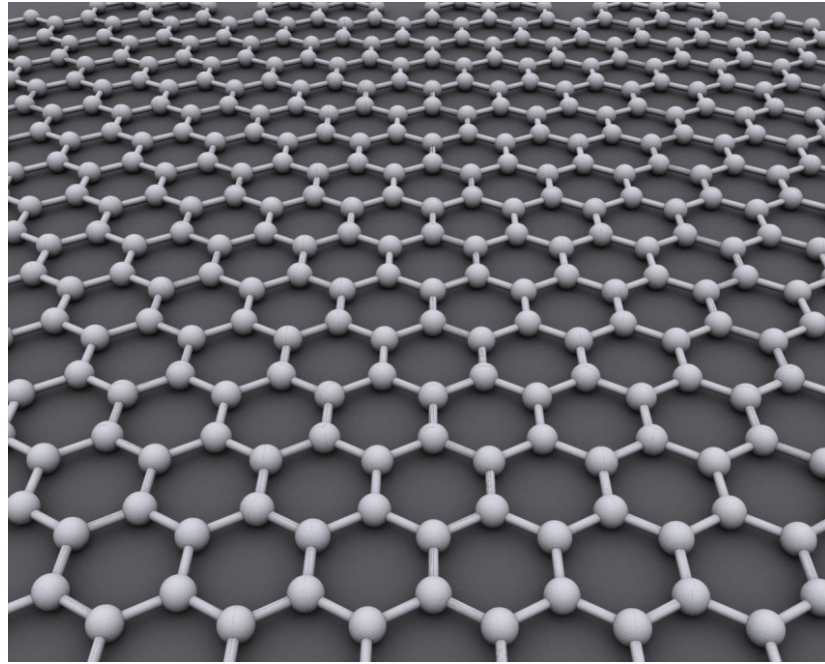
2.3.1. Grafen nanopartikül

Grafen, karbon karbon bağı uzunluğu 0,142 nm olan karbon allotropudur. Grafen plakası, bal peteği örgü şeklinde dizilmiş atomların oluşturduğu tabakadan meydana gelmektedir. Bir grafen tabakası, tek atom boyu yüksekliğinde olduğu için yükseklik ihmal edilerek iki boyutlu bir malzeme olarak adlandırılır. Grafen, oda sıcaklığındaki yüksek elektron ve termal iletkenliği ($250,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ve $5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) ve yüksek mekanik özellikleriyle (1 TPa Young Modülü) dikkat çeker (Singh *et al.* 2011).

Grafit, grafen tabakalarından meydana gelmektedir. Daha önceden de varlığı bilinen “grafen”, grafit tabakaları olarak bilinmekteydi. Bilim insanları tek tabaka grafen sentezlemek için birçok yöntem denemişlerdir; bunların arasında karbon nanotüp üretim yöntemi de vardır. Fakat sentezlenen grafenler çok katmanlı / tabakalı grafenler ya da “a few layer” – az tabakalı grafen yapılarıydı. 2004 yılında Andre Geim ve Konstantin Novoselov, o ana dek denenmeyen ve gayet sade bir yöntemle tek tabaka grafen sentezlemeyi başarmışlardır. Bu yöntem, mekanik dökülme; kısaca grafit tabakasına yapıştırılan yapışkan bir bandın, grafitten ayrılması ve aynı işlemin bandın kendisi için de defalarca tek tabaka grafen kalana dek kadar yapılmasıdır. Bu keşif iki bilim adamına 2010 Nobel Fizik Ödülü’nü kazandırmıştır.



Şekil 2.3. Mekanik Dökülme İle Tek Tabaka Grafen Eldesi (Singh *et al.* 2011)



Şekil 2.4. Tek Tabaka Grafen Katmanı (Anonymous 2012)

Son yıllarda grafen ve yüzeyi fonksiyonize edilmiş grafen nanoyapılar birçok farklı araştırma konusu içinde kendilerine yer bulmuşlardır. Bunlardan biri de grafen katkı polimerik kompozitlerdir. Bu kompozitler, bünyesindeki grafen varlığından dolayı

“nano kompozitler” olarak adlandırılmaya başlanmışlardır. Bir nanoyapının başka bir yüzeye ile mekanik ya da kimyasal tutunması, bu iki yüzey arasındaki etkileşimin yüksekliği ile doğru orantılıdır. Bu doğrultuda, grafen nanoyapılar yüzey fonksiyonelize işlemine tabii tutularak, yüzeylerinde amin, hidroksil, karboksil ya da epoksil fonksiyonel grupları gibi polimerik malzemede tutunacakları–bağlanacakları “köprüler” oluşturulur.

Bu konuda son yıllara birçok çalışma yapılmıştır. Fakat grafen veya türevlerinin polimerik matriks içinde yer alması, nano kompozit kavramı için yeni bir gelişme değildir. Daha önceden, karbon nanotüp katkılı polimerik kompozitler üretilmiş ve çığır açıcı sonuçlar ortaya koymuştur. Sonuçta grafen katkılı kompozitler; grafenin diğerlerine oranla yüksek elektrik, termal ve mekanik özellikleri ve yüksek yüzey alanı ile karbon nanotüp, karbon ya da kevlar vb fiber katkılı kompozitlerden daha yüksek özelliklere sahip olduğu anlaşılmıştır. Bu yeni kompozit teknolojisi elektronik, uzay, otomotiv ve yenilenebilir enerji uygulamalarında gelecek vadetmektedir (Singh *et al.* 2011).

Singh *et al.* (2011) oluşturdukları güncel derlemede grafen katkılı polimerik kompozit prosesindeki bir takım anlaşılması ve çözüm bulunması gereken problemleri sıralamışlardır. Bunlar;

- i.** Grafen tabakalarını fonksiyonelize etmek,
- ii.** Matriks malzeme içinde minimumun topaklanma ile homojen bir grafen nanopartikül dağılımı,
- iii.** Grafen oksit ya da grafenin polimer ile etkin karışımı,
- iv.** Grafen – polimer arayüzeyini iyi anlamak,
- v.** Grafen nanoyapıyı katlayabilme, buruşturabilme ve eğebilmedir.

2.4. Nanopartikül Katkılı Polimerik Kompozitler Üzerine Yapılan Bazı Çalışmalar

Literatürde kompozitlere nanopartikül katkısı ile birçok farklı alanda performans artışı sağlanmıştır. Bu çalışmalardan mekanik özellikleri irdeleyen bazı çalışmalar aşağıdaki gibi sunulabilir.

Rafiee *et al.* (2009) yayınladıkları çalışmada grafen epoksi nanokompozit krişin burkulma performansını incelemiştir. Yalnızca %0,1'lik nanopartikül katkısıyla, kompozitin kritik burkulma kuvverini %52 kadar arttırmayı başarmışlardır. Klasik Euler Burkulma Modeline göre %32 olması gereken artış miktarının %50'yi aşması, matriks ve grafen tabakaları arasındaki yük transferinin iyileştiğini gösterdiğini belirtmişlerdir.

Rafiee *et al.* (2009) başka bir çalışmasında, epoksiye kütlece %0,1 oranında takviye edilen grafen, tek ve çok katmanlı karbon nanotüplerin, kompozitin mekanik özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Buna göre, grafen nanokompozitlerde elastisite modülü yaklaşık %31 artarken bu oran tek katmanlı karbon nanotüp kompozitlerde %3 civarında kalmıştır. İlave olarak, mode I kırılma tokluğu performansı incelendiğinde grafen nanokompozitlerde %53'lük bir artış yakalanırken çok katmanlı karbon nanotüp kompozitlerde bu artış %20'ler seviyesindedir.

Zaman *et al.* (2010) çalışmalarında ultrasonik ve kimyasal modifikasyon kullanarak iki farklı arayüzey dayanıma sahip grafen epoksi nanokompozit üretmişlerdir. Yüzey işleme görmüş grafenin epoksi içinde topaklandığı rapor edilirken, modifikasyonla yüksek derece karıştırılmış, mekanik dökülme ile üretilen grafenler epoksi içinde yüksek dağılıma derecesi göstermişleridir. Aynı zamanda modifiye grafenler kullanılarak imal edilen epoksi nanokompozitler, katkısız kompozitlere göre yüksek mekanik özellikler sergiledikleri gözlenmiştir.

Siddiqui *et al.* (2011) çalışmalarında karbon nanotüp takviyeli karbon fiber epoksi prepregleri üretmişlerdir. Bu katkılamının prepreg üretimine ve kurlenme

karakteristliğine olan etkileri araştırılmıştır. Buna göre üretimde yüksek hızlı karıştırma ve yüzey gruplarına sahip karbon nanotüp kullanımında kompozitin viskozitesinin düştüğü rapor edilmiştir. Kütlece %1 oranından fazla CNT katkısının epoksinin kürleme performansını iyileştirdiği tespit edilmiştir.

Li *et al.* (2012) çok katmanlı grafen katkılı epoksi kompozitleri karakterize etmek için moleküler dinamik simülasyonunu kullanmışlardır. Bu çalışmada grafen tabakalarının, polimer / grafen arayüzeyine paralel ve dik durumlardaki halinin kompozitin kürleme prosesi ve termo mekanik özelliklerine olan etkisi araştırılmıştır. Arayüzeye dik grafen partiküllerine sahip kompozitte, akma gerilmesi en yüksek çıkarken paralel olanlar koheziv bir akma olayı sergilemiştir.

Avila *et al.* (2012) karbon fiber epoksi kompozitlerine grafen nanopartikül takviye ederek, kompozitin eğilme performansını incelemişlerdir. Kütlece %0,5 oranında takviye ettikleri grafen nanopartiküllerinin, kompozitin eğilme mukavemetini 623,01 MPa dan 1259,92 MPa'a çıkardığı belirtilmiştir. %102'lik bir artış yakalayarak önemli bir çalışmaya imza atmışlardır.

Li *et al.* (2012) yaptıkları çalışmada grafen tabakalarından (GNP) elde edilmiş hibrid karbon nano tüpleri (CNT) epoksi matrisinde takviye etmişlerdir. Hibrid GNP – CNT nanopartikül – epoksi karışımının optimum dağılım sağladığını ve kompozitin yük dağıtma kabiliyetini arttırdığını belirtmişlerdir. %0,5'lik bir hibrid katkı ile çekme mukavemeti %36 artarken elastisite modülü %40 artmıştır.

Zhang *et al.* (2012) karbon fiber epoksi kompozitlerinin arayüzey dayanımını arttırmak için direkt olarak karbon fiber üzerine nanopartikül aşılması yapmışlardır. Nanopartikül olarak grafen oksit kullanılan çalışmada yüzey topografyası SEM ile incelenmiş, karbon fiber epoksi arayüzey dayanımı mikro yapışma ve kısa kiriş kayma testleri ile incelenmiştir. Çalışma sonuçlarında ILSS dayanımının artışı ve bu artışın kompozitin diğer mekanik özelliklerini de etkilediği vurgulanmıştır.

Yang *et al.* (2012) yaptıkları çalışmada ekstrüzyon ile grafen nanopartikül katkılı karbon fiber takviyeli termoplastik kompozitler üretmişlerdir. Mekanik özelliklerdeki ciddi artış önemle vurgulanmış, yapılan termal deneylerde de termal özelliklerdeki önemli miktardaki iyileşme rapor edilmiştir.

Liu *et al.* (2012) yayınladıkları çalışmada grafen oksit katkılı epoksi nanokompoziti üretimi için çok yeni ve basit bir yöntem denemişlerdir. Bu yöntem başarıya ulaşmış ve üretilen kompozitlere üç nokta eğilme, darbe, TGA ve DMA testleri uygulanmıştır. Kütlece %1 oranında katkının eğilme modülü ve mukavemetini ve de darbe dayanımı arttırdığı rapor edilmiştir. TGA analizi bu katkılamanın termal stabiliteye etkisini saptayamamıştır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan malzemeler

Bu çalışmada kompozit bileşenleri olarak karbon fiber ve epoksi sistem, matriks modifikasyonu için grafen malzemesi kullanılmıştır. Aynı zamanda grafen nanopartikül oksitleme aşamasında çeşitli kimyasallar kullanılmıştır.

Karbon fiber, DowAksa Advanced Composites Company (Yalova, Türkiye) şirketinden temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan karbon fiber, şirketin piyasaya AKSACA® markası adı altında sürdüğü fiberden farklı olarak, “unsized” – ticari dolgusuz olarak temin edilmiştir. Bu durum, çalışma için gayet avantajlı olmuştur. Böylece karbon fiber yüzeyinden ticari dolguyu çıkarmak için ek uğraşlara girişilmesi gerekmemiştir. Ticari dolgusuz karbon fiber kullanımı; çalışma sonuçlarının, standart bir karbon fiber kullanımında açığa çıkacak sonuçlara benzerlik göstermesine yardımcı olacaktır.

Epoksi sistem olarak, Huntsman Corporation (Amerika Birleşik Devletleri) Araldite® LY 1564 SP Epoksi Reçine / Aradur® XB 3486 Sertleştirici ürünleri kullanmıştır. Bu malzemelerin seçilmesinin sebebi; reçine sisteminin bütün olarak elyaf sarma metoduna olan uygunluğudur.

Çalışmada iki farklı grafen nanopartikül kullanılmıştır. Bunlardan ticari olanı Graphene Laboratories Inc. (Amerika Birleşik Devletleri) şirketinden, diğeri ise laboratuvar ortamında, grafit malzemedan Modifiye Hummers Metodu ile üretilmiştir. Ticari grafen, ortalama 8 nm uzunluğunda tabakalardan oluşurken, laboratuvarda üretilen tip ise “leaf-like”–yaprak tipi grafen türevidir.

Ayrıca, grafen oksidasyon aşamalarında; sülfürik asit (H_2SO_4), potasyum persülfat ($K_2S_2O_8$), potasyum permanganat ($KMnO_4$), hidrojen peroksit (H_2O_2), hidroklorik asit (HCl), nitrik asit (HNO_3), etanol (C_2H_6O), difosfor pentaoksit (P_2O_5) ve aseton (C_3H_6O) kullanılmıştır.

3.1.2. Grafen oksidasyon işlemleri

Daha önceden belirtildiği gibi, çalışmada matriks modifikasyonu için iki tip grafen oksit nanopartikül kullanılmıştır. Bu tipler, kimyasal oksidasyon işlemi uygulanan ticari grafenden elde edilen grafen oksit (GO_k) ve grafitten modifiye hummers metodu ile üretilen grafen oksit (GO_h) tir. Grafen yüzeylerinde oluşturulacak yüzey fonksiyonları – grupları, matriks malzeme ile daha iyi tutunma sağlayacak; topaklanmayı ve dibe çökmeyi engelleyecektir.

a. Kimyasal oksidasyon ile grafen oksit (GO_k) üretimi

Bu aşamada; ticari grafenlere, Laachachi *et al.* (2007)'nin karbon nanotüplere uyguladıkları kimyasal oksidasyon metodu uygulanarak oksidasyon işlemi yapılmıştır. Metodun amacı grafen yüzeylerinde karboksilik asit grupları oluşturarak, grafen yüzeylerini fonksiyonalize etmektir. Bu çerçevede; 0,75 g ticari grafen ve 200 ml'lik etanol (C_2H_6O) bir beher içine konularak, manyetik karıştırıcıda $60^\circ C$ 'de iki saat (2s) karıştırılmıştır. Daha sonra ise manyetik karıştırıcıdan alınan grafen-etanol karışımı yirmi bir buçuk saat (21,5s) ultrasonik banyoda karıştırılmıştır. Bu işlemler, nano boyutlardaki grafen tabakalarının birbirinden ayrılması; topaklanmaması ve dibe çökmemesi için yapılmıştır. Ardından karışımdaki etanolün uçurulması amacıyla, karışım evaporatöre konulmuş ve etanol uçurulmuştur. Bu sayede, beher içinde sadece birbirinden ayrılmış grafen nanopartiküller kalmıştır.

Bu işlemlerin ardından, beherde üçe bir (3:1) oranında 250 ml'lik sülfürik asit (H_2SO_4) / nitrik asit (HNO_3) çözeltisi oluşturulmuştur. Çözelti ve grafen dolu beher, $60^\circ C$ 'de

ultrasonik banyoda yedi (7s) saat karıştırılmış, ardından oda sıcaklığında yaklaşık bir gün (24s) soğumaya bırakılmıştır. Soğuyan çözelti, 250 ml'lik deiyonize su ile seyreltikten sonra vakum süzme düzeneğine bağlanan filte kâğıttan su trompu yardımıyla süzölmüştür. Bu işlem birkaç kez tekrar edilmiş ve filtre kâğıtlar üzerinde biriken “filtrasyon kekleri” grafen oksitler, kâğıt malzemedan alınarak 70°C'de etüv içinde kurutulmuştur. Bu işlemin ardından grafen oksitler havanda dövölerek toz haline getirilmiş ve nihai olarak kimyasal okside olmuş grafen oksitler (GO_k) üretilmiştir.

Laachachi *et al.* (2007), CNT ler üzerine bu yöntemle uyguladıkları oksidasyon işleminin ardından FTIR ve TEM incelemelerinde bulunmuşlardır. Buna göre; FTIR sonucunda, CNT yüzeylerinde karboksilik asit gruplarına rastlanmıştır. Buna destek olarak; TEM sonuçlarında, CNT yüzeylerinin topoğrafyasında gözle görünür yüzey fonksiyonları oluşmuştur.

b. Modifiye hummers metodu ile grafen oksit (GO_h) üretimi

Hummers metodu, grafitten grafit oksit sentezlemek için kullanılmaktadır. William S. Hummers, Jr., 1957 yılında geliştirdiği bu metot ile “grafitik asit sentezi” adı altında patent almıştır (Hummers *et al.* 1957).

HUMMERS METODU:



Şekil 3.1. Hummers Metodu İle Grafen Oksit (GO) Üretimi (Arseven 2010)

Fakat grafit yapının daha iyi oksitlenmesi için çoğu zaman ön oksitleme işlemi uygulanır (Sreeprasad *et al.* 2008). Hummers metodu bu noktada modifiye olmuş olur. Bu çalışmada, Sreeprasad *et al.* (2008) nin uyguladıkları modifiye yöntem uygulanmıştır. Bu sayede “leaf-like” – yaprak tipi grafenik yapılar elde edilmeye çalışılmıştır. Buna göre ilk önce grafitte ön yükseltgeme işlemi yapılmıştır. İlk olarak 500 ml’lik bir beherde, 12,5 ml sülfürik asit (H_2SO_4) $90^\circ C$ ’ye ısıtılmıştır. 2,5 g potasyum persülfat ($K_2S_2O_8$) ve 2,5 g difosfor pentaoksit (P_2O_5) çözünene kadar karıştırıldıktan sonra behere eklenmiştir. Sıcaklık $80^\circ C$ ’ye düşürüldükten sonra 3 g grafit tozu yavaşça eklenmiş, otuz dakika (30 dk) içinde baloncuklu ürünün çöktüğü gözlemlenmiştir. Daha sonra, karışım dört beş saat (4–5 s) aralığında $80^\circ C$ ’de bekletilmiştir. Bu işlemden sonra ısıtım durdurulmuş ve karışım 500 ml saf su ile seyreltilerek gece boyunca bekletilmiştir. Karışım vakum süzme düzeneği ile filtre edilmiş ve oda sıcaklığında bir gece bekletilmiştir.

Daha sonra 0°C’de buz banyosunda 115 ml sülfürik asit (H₂SO₄) hazırlanmıştır. Önceki işlemlerde ön okside olmuş grafit, sülfürik aside eklenmiş ve karıştırılmıştır. Ardından 15 g potasyum permanganat (KMnO₄) karışıma yavaşça eklenmiş ve çözünmesi sağlanmıştır. Bu adımlar sıcaklığın 10°C’nin üstüne çıkmaması için çok dikkatli şekilde yapılmıştır. Karışımın iki saat (2s) 35°C’de tepkimeye girmesi sağlanmıştır. İki saat (2s) sonra 250 ml saf su, karışım sıcaklığı 50°C’yi geçmeyecek şekilde eklenmiştir. Daha sonra karışım, ilave olarak iki saat (2s) daha karıştırılmış ve bu işlem sonrasında karışıma, 750 ml saf su ve 12,5 ml %30’luk hidrojen peroksit (H₂O₂) eklenerek, bir gün (24s) kendi halinde bekletilmiştir. Sonrasında karışımın üst kısmında yüzen parçacıklar alınmış ve kalan çözelti santrifüj edilerek art arda %10’luk hidroklorik asit (HCl) ve saf su ile yıkanmıştır. Elde edilen katı malzeme oda ortamında kurutulmuş ve %2’lik dağılımlı olana kadar seyreltilmiştir. Ürün metal kalıntılarından arındırılmak için üç hafta (3h) diyalize konulmuş ve dağılım oranı %2’den %0,5’e düşmüştür. Bu işlemler sonucunda modifiye hummers metodu ile okside olmuş grafen oksitler (GO_h) üretilmiştir.

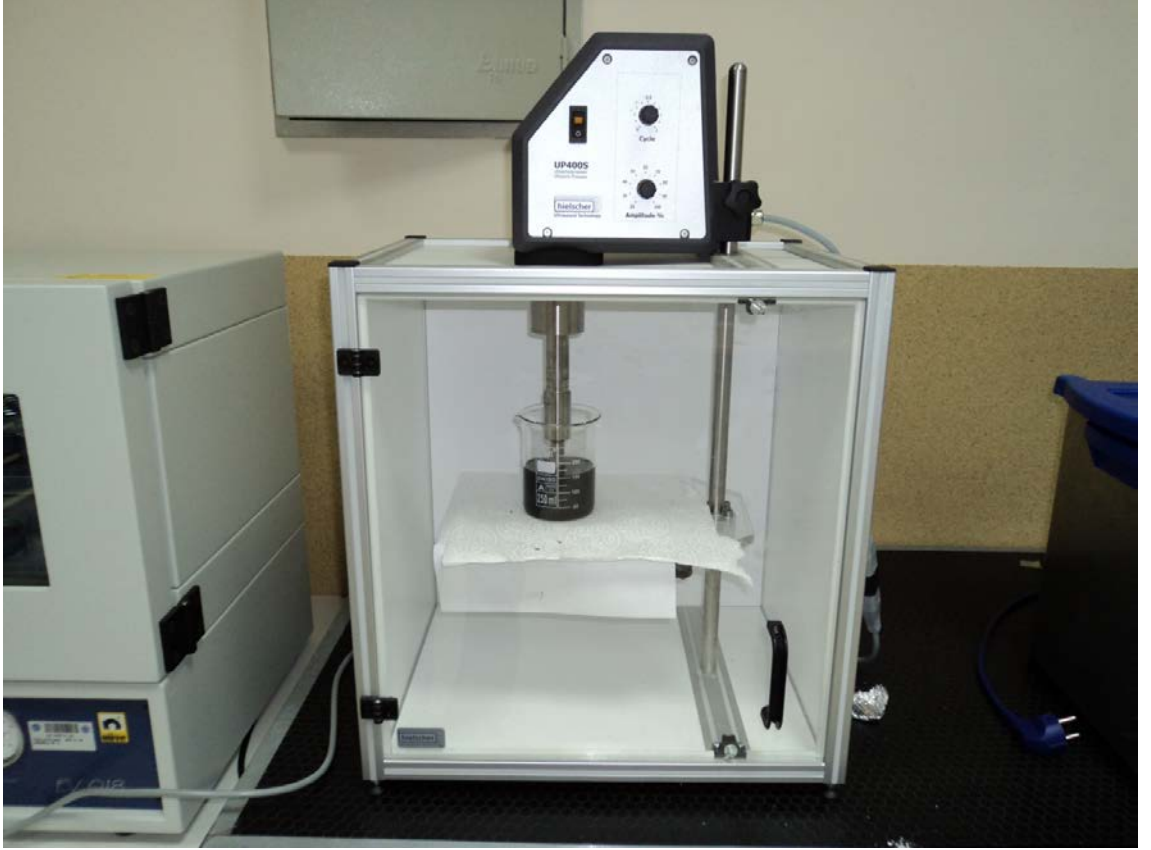
c. Grafen oksit (GO) ile matriks modifikasyonu

Bu aşamada, üretilen grafen oksitler matriks malzemesi olarak seçilen epoksi reçine içine katılmışlardır. Çalışmada iki farklı grafen oksit türü için aynı metot ile modifikasyon; nanopartikül takviyesi ve epoksi reçine içinde dağıtım yapılmıştır.

Buna göre ilk olarak; ileride detaylı şekilde bahsedilecek olan elyaf matriks hacim oranı hesabı baz alınarak yapılarak kompozit malzeme üretiminde kullanılacak epoksi reçine sistemi miktarı belirlenmiştir. Bu hesaba göre üretimde kullanılacak epoksi sistemi miktarı yaklaşık 22 g’dır. Epoksi sisteme katılacak GO miktarı ise %0,1 olarak belirlenmiştir. Bu da her tip için 0,022 g grafen nanopartiküle tekabül etmektedir.

Bu çerçevede ilk olarak, 0,022 g GO_k tartılmış ve tabakalar arası ayrılma işlemi için bir miktar aseton (C₃H₆O) içine konulmuştur. Ardından, karışım Şekil 3.2’de görünen

ultrasonik homojenizatörde (Hielscher UP400S, Almanya) ile on beş dakika (15dk) süreyle 90 W'ta karıştırılmıştır.



Şekil 3.2. Ultrasonik Homojenizatör İçinde Karıştırılan Grafen – Aseton Karışımı

Ardından, GO_k – aseton (C_3H_6O) karışımı etüv içine alınarak, $80^\circ C$ 'de altı saat (6s) bekletilmiştir. Bu sayede aseton (C_3H_6O) uçmuş ve Şekil 3.3'de de görüleceği gibi beher yüzeylerinde sadece birbirinden ayrılmış GO_k partiküller kalmıştır. Singh *et al.* (2011) yaptıkları derleme; aseton (C_3H_6O)'un, grafen dispersiyonunda–dağıtımında etkili bir aracı olduğu belirtilmiştir.



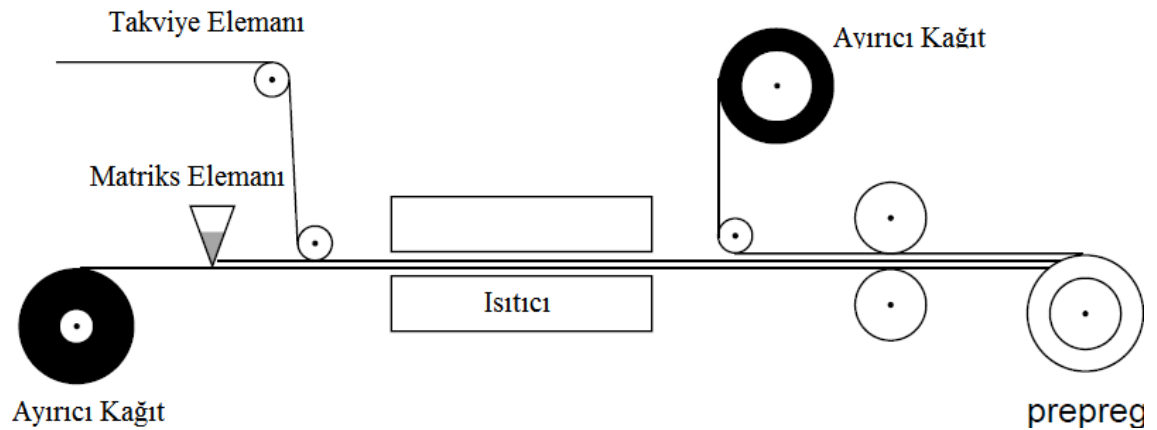
Şekil 3.3. Beher Yüzeylerinde Kalan GO_k Partiküller

Daha sonra beher içine belirli miktarda (16 g) epoksi reçine konularak, epoksi reçinenin grafen nanopartikül ile ultrasonik homojenizatörde 90 W'ta on beş dakika (15dk) karıştırılması sağlanmıştır. Bu işlemler neticesinde grafen oksit katkılı epoksi reçineler elde edilmiştir. Daha sonra bu karışıma belirli miktarda (6 g) sertleştirici eklenerek, karbon fiber için gerekli olan GO_k katkılı matriks malzemesi elde edilmiştir. Aynı işlemler GO_h nanopartikül için de yapılarak GO_h katkılı matriks malzemeleri elde edilmiştir.

3.2. Yöntem

3.2.1. Prepreg kompozitler

Prepreg kelime yapısı olarak “pre-impregnated” yani ön-emdirilmiş sözcüğünün kısaltılmış halidir. Takviye elemanının reçine elemanı ile istenilen miktarda emdirilmesi ile oluşturulan kompozit yapıya prepreg kompozitler denir. Prepreg kompozitlerde, reçineler tam olarak kürlemezler, jel time – jelleşme zamanına kadar ısıtılması beklendikten sonra literatürde B – Stage olarak geçen bir noktaya kadar kürleme prosesi gerçekleştirilir. Prepreg uygulamalarında, kullanıcı daha sonra reçine sisteminin el verdiği sıcaklık ve basınç değerlerinde kürleme prosesine devam edebilir. Şekil 3.4’de standart bir prepreg cihazının şematik görünümü mevcuttur. Bu şemada, fiber malzeme matriks malzeme ile emdirildikten sonra ısıtıcı içinden geçer, burada reçine jelleşmeye başlar. Daha sonra fiber-reçine demeti bir mandren üzerine yan yana sarılır. Altta ve üstte yer alan ayırıcı kağıtlar fiber malzeme üzerindeki matriksin herhangi bir yüzeye yapışmamasını ve yapıya zarar gelmesini engeller. Sarma işlemi bittikten sonra silindirik fiber – reçine kompoziti kesilir ve dikdörtgen bir kompozit levha ortaya çıkar. Prepregler hemen hemen her tür kompozit malzeme üretimine uygundur.



Şekil 3.4. Bir Prepreg Cihazının Şematik Gösterimi (Hexcel Corporation 2005)

3.2.2. Prepreg makinesi ile kompozit malzeme üretimi

Bu çalışmada özünde elyaf sarma tekniği kullanılan bir prepreg cihazı kullanılmıştır. Bu cihaz, bir tambur ve içindeki dört (4) adet ısıtıcıdan, soğutucu fan, düzleştirici teflon silindirlere, reçine haznesinden ve bir kumanda kolundan oluşmaktadır.



Şekil 3.5. Prepreg Cihazı

Tasarımı belirlenmiş bir fiber takviyeli polimerik kompozit üretilirken yapılması gereken ilk hesaplardan biri; elyaf–matriks hacim oranı hesabı baz alınarak bu iki malzemeden ne kadar miktarda kullanılacağı belirlemektir. Bir sonraki adımda anlatılacağı üzere prepreg üretildikten sonra konulacağı kalıbın iç ölçüleri 250x100 [mm]'dir. Ayrıca unsized – dolgunsuz fiber ve tambur özellikleri için;

- i. Tambur çapı: $d = 60$ cm,
- ii. Bir bundle – demet karbon fiber genişliği: $b = 7$ mm,
- iii. Bir metredeki unsized – dolgunsuz fiber ağırlığı: $m_d = 0,858$ g/m,
- iv. Unsized – dolgunsuz karbon fiber yoğunluğu: $\rho_{CF} = 1,9$ g/cm³,
- v. Araldite® 1564 epoksi reçine yoğunluğu: $\rho_{Ep} = 1,2$ g/cm³ değerleri mevcuttur.

Buna göre; tambur etrafında otuz (30) sarım için,

$$30 \times 7 = 210 \text{ mm} \quad (3.1)$$

genişlik elde edilir. Uzunluk tamburun çapına,

$$\pi \times d: 3,14 \times 0,60 = 1,88 \text{ m} \quad (3.2)$$

ye eşit olur. Bu ebatlarda bir dikdörtgen oluşturmak için,

$$\pi \times d \times 30: 1,88 \text{ m} \times 30 = 56,4 \text{ m} \quad (3.3)$$

fiber sarılmıştır. Sarım yapılan karbon fiber kütlesi için,

$$56,4 \times 0,858 \text{ g/m} = 48,4 \text{ g} \quad (3.4)$$

karbon fiber kullanılmıştır. Kullanılan karbon fiber kütlesi ve yoğunluğu bilindiğine göre pekâlâ karbon fiberin hacmi de bulunur.

$$V_{CF} = m_{CF} / \rho_{CF} = 48,4 \text{ g} / 1,9 \text{ g/cm}^3 = 25,4 \text{ cm}^3 \quad (3.5)$$

'lük bir karbon fiber hacmi bulunur. Karbon fiber hacmi bilindiğine göre matriks hacmi de bulunabilir. Kompozit malzeme %60 karbon fiber ve de %40 epoksi sistemi oranı varlığı göz önüne alınarak;

$$0,6 = \frac{V_{CF}}{V_{KOMP}} = \frac{V_{CF}}{V_{CF}+V_{Ep}} = \frac{25,4}{25,4+V_{Ep}} \quad (3.6)$$

olur. O halde $V_{Ep} = 16,9 \text{ cm}^3$ olarak bulunur. Epoksi sistemin hacmi bulunduğuna göre kütlesi de bulunabilir.

$$16,9 \text{ cm}^3 = m_{Ep}/1,2 \text{ g/cm}^3 \quad (3.7)$$

yazılarak $m_{Ep} = 20,28 \text{ g}$ epoksi sistem kütlesi bulunur.

Matriks eleman için epoksi – sertleştirici kütlece karışım oranı yüze otuz dört (100:34) olarak verilmiştir (Huntsman, Amerika Birleşik Devletleri). Buna göre sistemdeki epoksi miktarı yaklaşık olarak 16 g olurken, sertleştirici miktarı ise 6 g olmaktadır.

Kompozit malzemede kullanılacak malzeme miktarları hesaplandıktan sonra, prepreg makinesi kullanılarak GO katkılı ve katkısız kompozit filmler üretilmeye başlanmıştır.

a. Karbon fiber takviyeli epoksi prepreg üretimleri

Bu aşamada, ilk olarak tambur üzerine yağlı kâğıt yapıştırılmıştır. Bu kâğıdın görevi, prepregin tambur üzerinden ve de kâğıdın kendisinden kolayca ayrılmasını sağlamaktır. Daha sonra karbon fiber bobini yerine yerleştirilmiş ve bobinden gelen fiber demetinin teflon silindirler yardımıyla düz ve gergin halde tambur yüzeyindeki yağlı kâğıda yapıştırılması sağlanmıştır.



Şekil 3.6. Tambur Üzerine Yapıştırılan Yağlı Kâğıt ve Teflon Silindirlerden Gelerek Kâğıt Üzerine Yapıştırılan Karbon Fiber Demeti

Ardından oda sıcaklığında elyaf sarma işlemi yapılmıştır. Bu işlemde yan yana otuz (30) sarım yapılmış ve prepreğin enine uzunluğu 210 mm olarak ölçülmüştür. Bu işlemler çalışma bünyesindeki üç (3) tip numune için ortak olarak yapılmıştır.



Şekil 3.7. Oda Sıcaklığında 210 mm Genişliğinde Elyaf Sarımı

Elyaf sarma işlemi bittikten sonra;

i. Katkısız epoksi için prepreg üretimi:

Bu işlem için ilk olarak daha önceden hesaplanmış bulunan 16 g epoksi ve 6 g sertleştirici karıştırılmış ve epoksi sistem hazır hale getirilmiştir. Sonraki adımda epoksi sistem, yumuşak fiberli bir boya fırçası yardımıyla dönen tambur üzerindeki karbon fiberler üzerine aktarılmıştır. Ardından tambur üzerindeki prepreg, epoksi sistemin jelleşme prosesi için önerilen 80°C’de otuz dakika (30dk) boyunca döndürülmüştür. Jelleşen karbon fiber epoksi prepregi tambur üzerinden alınarak derin dondurucuya konulmuştur.

ii. Nanopartikül katkılı epoksi için prepreg üretimi:

Bu işlemde, iki ayrı tip numune (GO_h ve GO_k bazlı prepregler) üretimi için ortak üretim prosesi uygulanmıştır. Prosese aynı katkısız epoksi prepregi üretimi için başlanan yöntemle; elyaf sarımı ile başlanmıştır. Katkısız epoksi için yapılan karbon fiber sarımındaki tüm parametreler aynı şekilde yerine getirilmiştir. Bu işlemden sonra üretim prosesi bölüm 3.1.3'te anlatılan nanopartikül katkılı epoksiler, 6 g sertleştirici ile karıştırılıp dönen tambur üzerindeki karbon fiberler üzerine aktarılmıştır. Sonraki adımda tambur üzerindeki prepreg, yine katkısız epoksi karbon fiber prepreginde olduğu gibi, epoksi sistemin jelleşmesi için gereken $80^{\circ}C$ 'de otuz dakika (30dk) boyunca döndürülmüş ve ardından derin dondurucuya konulmuştur.

Bu şekilde üç ayrı prepreg tipi üretilmiştir. Bunlar;

- i. Karbon fiber takviyeli katkısız epoksi dolgulu prepreg,
- ii. Karbon fiber takviyeli GO_k katkılı epoksi dolgulu prepreg,
- iii. Karbon fiber takviyeli GO_h katkılı epoksi dolgulu prepregdir.

b. Kompozit malzeme üretim kalıbı ile tabakalı kompozit üretimi

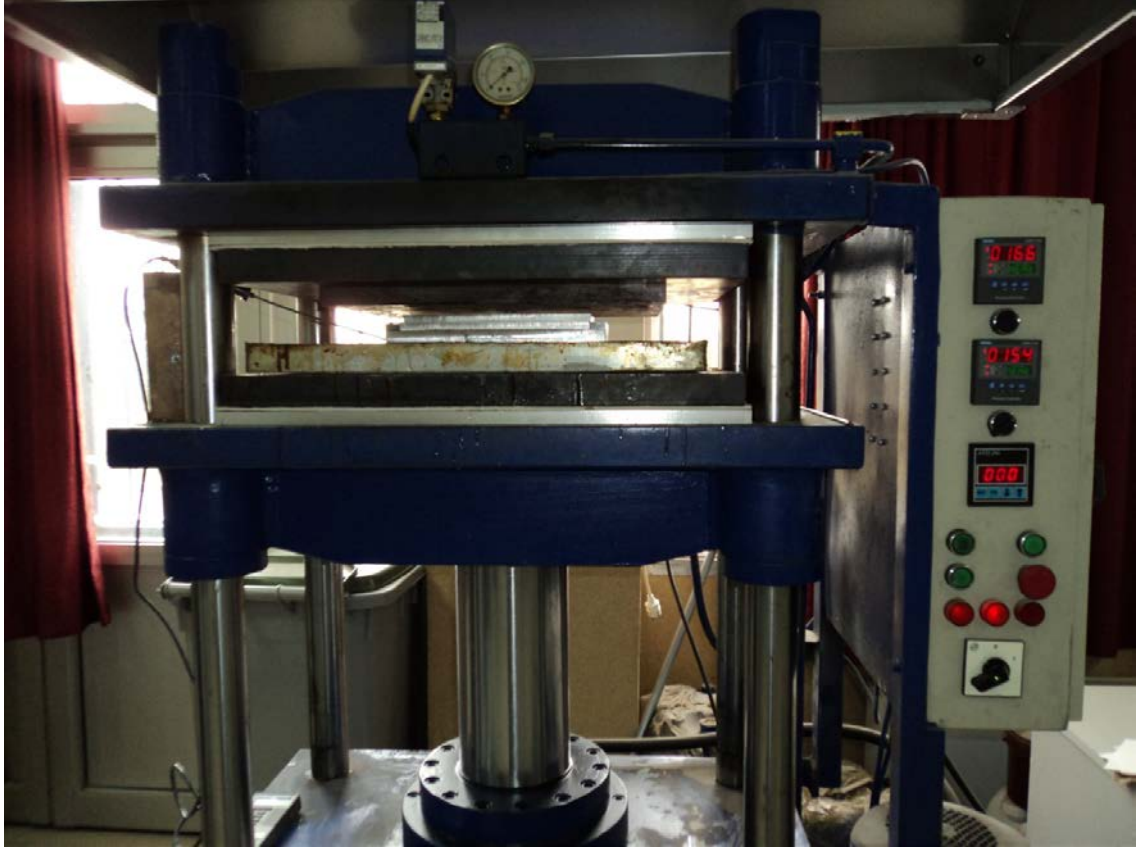
Bu aşamada ise üretilen prepregler, dondurucudan çıkarılmış ve kompozit malzeme üretim kalıbı iç ölçülerine göre kesilerek hazırlanmışlardır. Buna göre toplamda on dört (14) tabaka mevcut olmuş ve yedili (7) tabakalar halinde, iki (2) adet numune üretimi planlanmıştır. Paslanmaz çelikten imal edilmiş olan kompozit malzeme üretim kalıbı dikdörtgen şeklinde prepreg tabakalarının üst üste preslenmesi amacıyla tasarlanmıştır. Dolayısıyla elyaf- matriks hacim oranı hesabı yapılırken kalıp kısıtları göz önüne alınmıştır. Kalıbın iç ölçüleri 250×100 [mm]'dir.



Şekil 3.8. Kompozit Üretim Kalıbı ve Kalıp Sıkıştırma İçin Kullanılan Yükler

Kesilen prepregler, her biri yedi (7) tabakadan oluşan tabakalar halinde kalıp içindeki teflon kumaş üzerine konulmuştur. Kalıp içine konulan teflon kumaşlar, malzeme ile kompozit arasındaki teması keserek, kurlaşan epoksinin metal ile yapışmamasına neden olur. Daha sonra kalıp dikkatli bir şekilde kapatılmış ve ısıtmalı pres cihazına yerleştirilmiştir. Isıtmalı pres cihazı; iç kısımlarında rezistans içeren alt ve üst tablalar, yük kaldıran bir silindir ve kontrol ünitesinden oluşmaktadır.

Tabakalı kompozit imalatında ilk olarak, ısıtmalı pres cihazı ön ısıtma olarak 80°C sıcaklığa ısıtılmıştır. Ardından kompozit kalıbı cihaza yerleştirilmiş ve sıcaklık 120°C'ye çıkarılmıştır. Daha sonra kalıp, 120°C'de 5 bar basınçta otuz dakika (30dk) preslendikten sonra 80°C'de yük altında beş (5) saat bekletilmiştir. Bu işlemlerden sonra kalıp soğuması için oda sıcaklığında bekletilmiştir.



Şekil 3.9. Isıtmalı Pres Cihazında Kompozit Malzeme Kalıbının Preslenmesi

Soğuyan kalıp açılarak tabakalı kompozitler çıkarılmıştır. Kalıp içinde kalıp ayırıcı sprey ya da jel benzeri ayırıcılar kullanılmamıştır. Kalıp ayırıcı spreyleyen epoksinin kürleşmesinde gecikme ve bozulmalara neden olduğu gözlemlenmiştir. Teflon kumaşlarda ise böyle bir olumsuzluk gözlenmediği gibi kompozitin kalıptan kolayca ayrılmasına neden olduğu gözlemlenmiştir.

Böylece, her numune tipinden iki (2) adet olmak üzere toplam altı (6) adet tabakalı prepreg kompozit malzeme imal edilmiştir. Şekil 3.7'de üretilen tabakalı prepreg kompozit malzemelerden biri görülebilir. Bu aşamadan sonra prepreg numunelerin mekanik testler için hazırlanması aşamasına geçilmiştir.



Şekil 3.10. Tabakalı Prepreg Kompozit Malzemesi

3.2.3. Mekanik testler

Test numuneleri ASTM (American Society for Testing and Materials) standartları ve ilgili teoriler göz önüne alınarak hazırlanmıştır. Buna göre toplamda dört (4) adet mekanik test yapılmıştır. Bunlar;

- i. Boyuna çekme testi
- ii. Enine çekme testi
- iii. Eğilme testi
- iv. Kısa kiriş kayma testidir.

a. Çekme testi

Çekme deneyleri ASTM D-3039 standardı esas alınarak, Shimadzu (Japonya) marka AUTOGRAPH AG-IS serisi universal test makinasında yapılmıştır. Çekme hızı 1.3 mm/dak olarak alınmıştır. Test anında numunelerdeki birim şekil değiştirme video ekstansometre (SHIMADZU Non – contact Video Extensometer DVE-101/201) ile ölçülmüştür.



şekil 3.11. Shimadzu (Japonya) Universal Test Cihazında Çekme Testleri

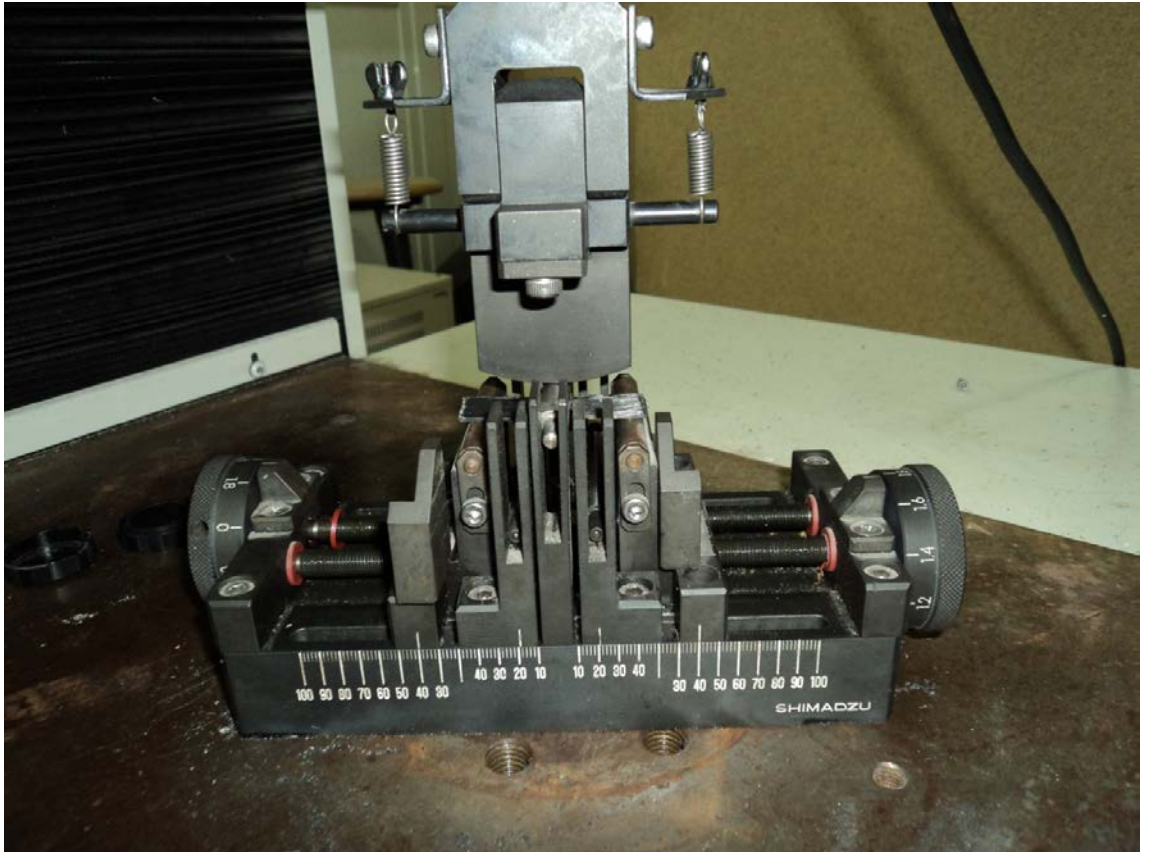
şekil 3.8 kompozit bir tabakanın boyuna çekme testi görülebilir. Her numune tipi için beş (5) adet boyuna çekme testi yapılmıştır. Aynı tabakadan alınan beş (5) adet enine numunelerle de enine çekme testleri yapılmıştır.

b. Eğilme testi

Üç noktalı eğilme deneyleri, ASTM D-790 standardına göre, Shimadzu (Japonya) marka AUTOGRAPH AG-IS serisi universal test makinasında eğilme aparatı kullanılarak yapılmıştır. Destek açıklığı 50 mm, bası hızı ise 1.3 mm/dak olarak seçilmiştir. Eğilme dayanımı (3.8) formülü ile hesaplanır;

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2wt^2} \quad (3.8)$$

Burada σ_f eğilme dayanımı (MPa) gösterirken, P numunenin hasar almasına sebep olan yük (N), L mesnetler arası açıklık (mm), w ve t sırasıyla numunenin genişliği ve kalınlığıdır (mm).



Şekil 3.12. Eğilme Testi Aparatı (Shimadzu, Japonya)

Bu durum için eğilme elastisite modülü basit kiriş için elastik eğri formülünden aşağıdaki gibi elde edilir:

$$E_f = \frac{L^3}{4wt^3} \frac{\Delta P}{\Delta \delta} \quad (3.9)$$

Bu denklemde; E_f elastisite modülü, $\frac{\Delta P}{\Delta \delta}$ ise eğilme deneyinde elde edilen kuvvet–deplasman eğrisinin eğimidir. Her numune tipi için beş (5) adet eğilme testi yapılmıştır.

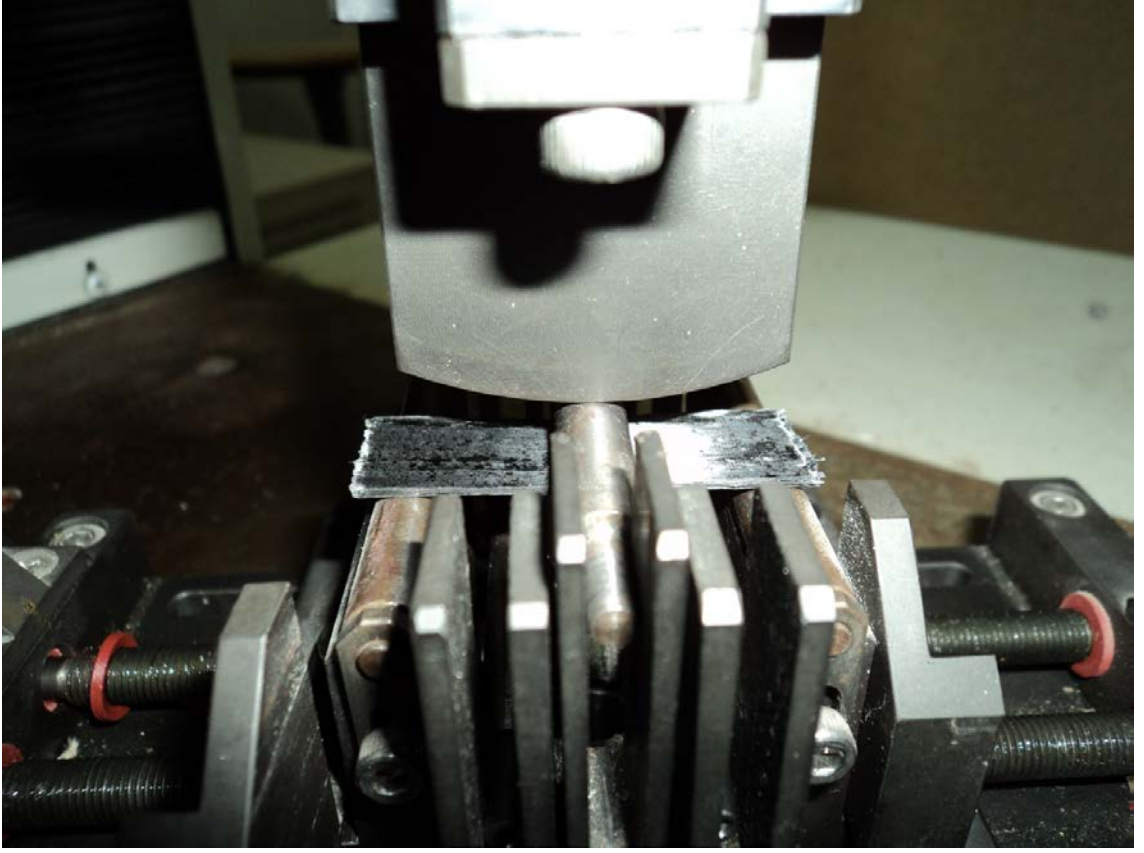
c. Kısa kiriş kayma testi

Üretilen kompozitlerde tabakalararası kayma dayanımını (ILSS–Interlaminar Shear Stress) hesaplamak için ASTM 2344 “Apparent interlaminar shear strength of parallel fiber composites by short – beam method.” standardını kullanılarak kısa kiriş kayma testi uygulanmıştır. Bu deney gerçekleştirirken üç nokta eğilme aparatı kullanılmıştır. Eğilme aparatının yükleme pinin çapı 6.4 mm, iki destek pininin çapları ise 3.2 mm’dir. Deneyler, 5 kN’luk yük kapasitesine sahip Shimadzu (Japonya) marka AUTOGRAPH AG – IS serisi universal test makinasında gerçekleştirilmiştir. Eğilme hızı 1.3 mm/dak’dır. Her bir numune tipinden 6 adet test gerçekleştirilmiştir.

Tabakalar arası kayma mukavemeti;

$$\tau = 0,75 \times \frac{P_{maks}}{wt} \quad (3.10)$$

formülü ile hesaplanmaktadır. Burada, τ kayma dayanımı (MPa), P_{maks} maksimum kesme hasar yükü (N) , w ve t (mm) numunenin genişliği ve kalınlığıdır.



Şekil 3.13. Kısa Kiriş Kayma Testi (Shimadzu, Japonya)

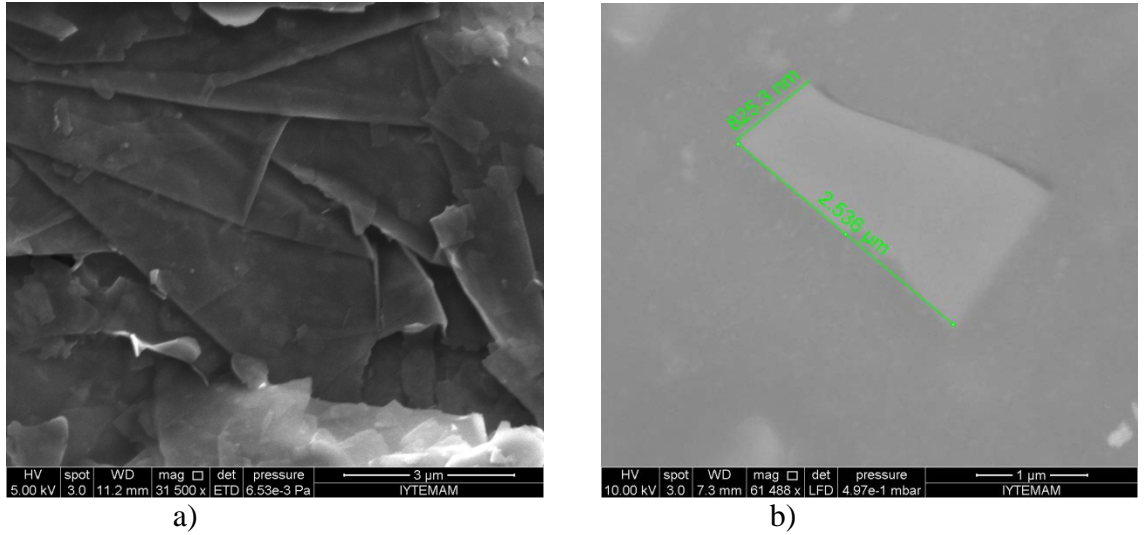
4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) İncelemeleri

Kimyasal ve Hummers yöntemleri ile okside olmuş grafen nanopartiküller ve nanopartikül katkılı epoksi reçineler, SEM – taramalı elektron mikroskobunda incelenmiştir. İncelemeler, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezi (İYTE – MAM) donanımında bulunan Philips XL-30S FEG (Hollanda) SEM cihazında yapılmıştır.

i. Grafen oksit (GO) SEM incelemeleri:

Şekil 4.1’de grafen oksitlerin SEM görüntüleri sunulmuştur.

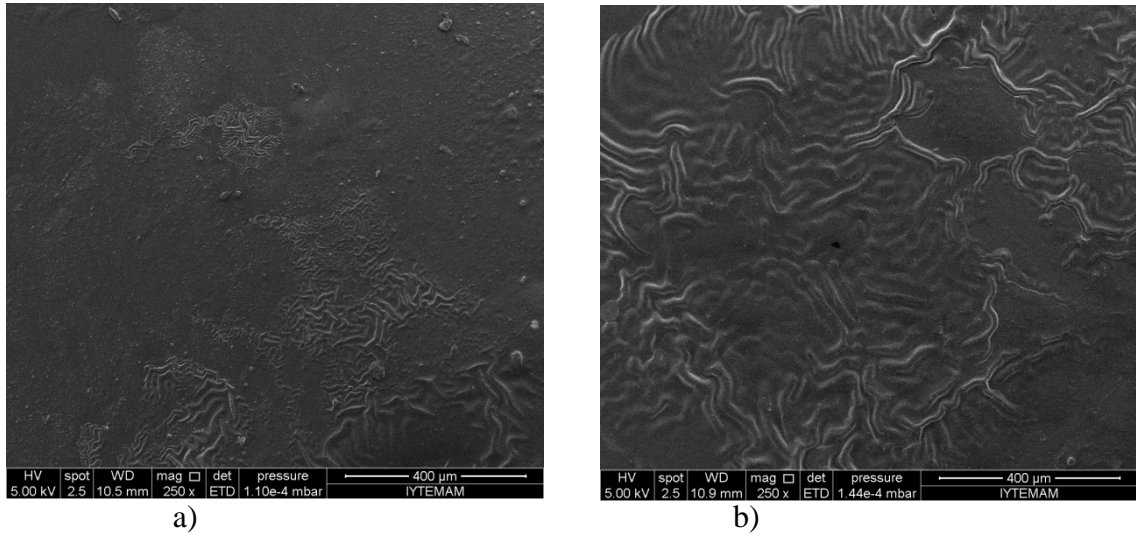


Şekil 4.1. Grafen Oksitlerin SEM Görüntüleri a) Kimyasal Metod İle Okside Olmuş GO_k , b) Hummers Metod İle Okside Olmuş GO_h

Şekil 4.1 incelendiği takdirde, her iki grafen oksit tipi için partiküllerin birbirine oldukça yakın uzunluk ve genişlik değerlerine sahip olduğu görülebilir.

ii. Grafen oksit epoksi karışımı – dispersiyonu SEM incelemeleri:

Şekil 4.2’de grafen oksitlerin kompozit üretiminden önce epoksi içine atılıp ultrasonik homojenizatörde karıştırıldıktan sonraki SEM görüntüleri sunulmuştur.



Şekil 4.2. Grafen Oksit Epoksi Karışımı SEM Görüntüleri a) Kimyasal Metod İle Okside Olmuş GO_k Epoksi Karışımı, b) Hummers Metod İle Okside Olmuş GO_h Epoksi Karışımı

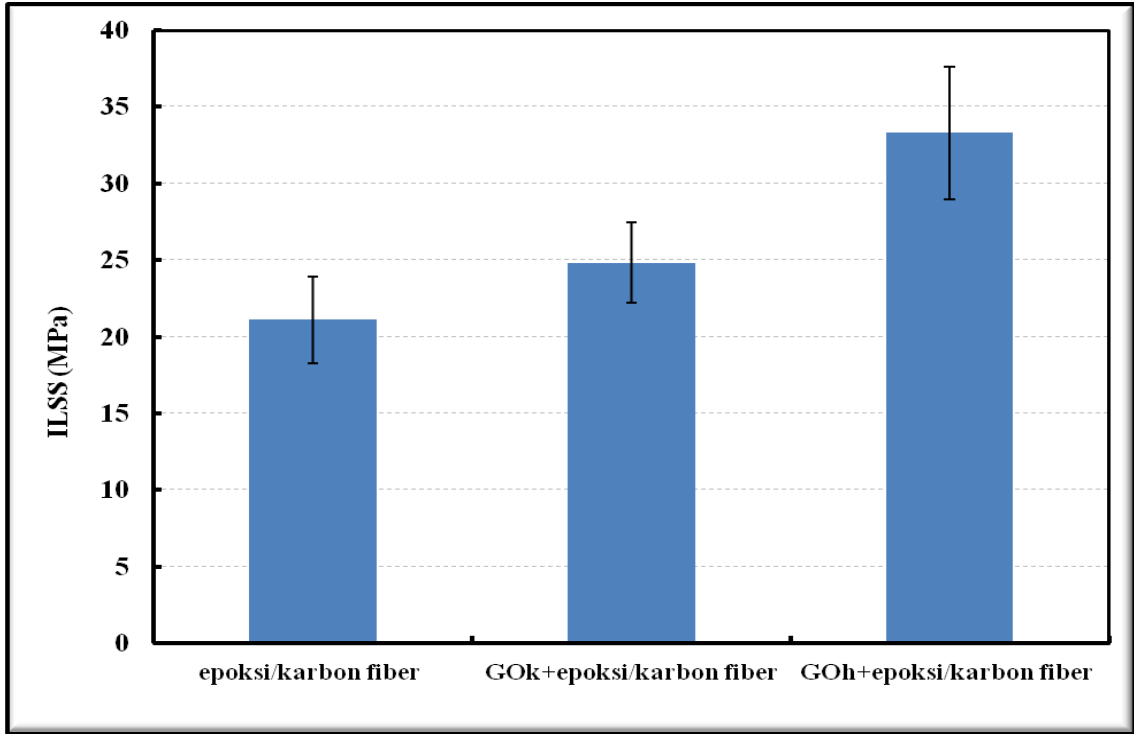
Şekil 4.2 incelediğinde, hummers metodu ile okside olmuş grafen nanopartiküllerinin epoksi reçine içinde daha homojen dağıldığı görülebilir. Ayrıca kimyasal oksidasyona uğrayan grafen partikülleri arasında topaklanma olduğu gözlenmiştir.

4.2. Mekanik Test Sonuçları

4.2.1. Kısa kiriş kayma testi sonuçları

Tabakalar arası kayma mukavemeti değerleri, kompozitlerin arayüzey yapışma dayanımının bir göstergesidir (Demir *et al.* 2011; Sever *et al.* 2012). Bunun için tabakalar arası kayma mukavemeti değerleri hesaplanmıştır. GO_k +epoksi/karbon fiber,

GO_h+epoksi/karbon fiber ve epoksi/karbon fiber kompozitlerin tabakalar arası kayma mukavemeti değerleri Şekil 4.3’de gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Karbon Fiber Takviyeli Grafen Oksit Katkılı ve Katkısız Epoksi Kompozitlerin ILSS Dayanımları

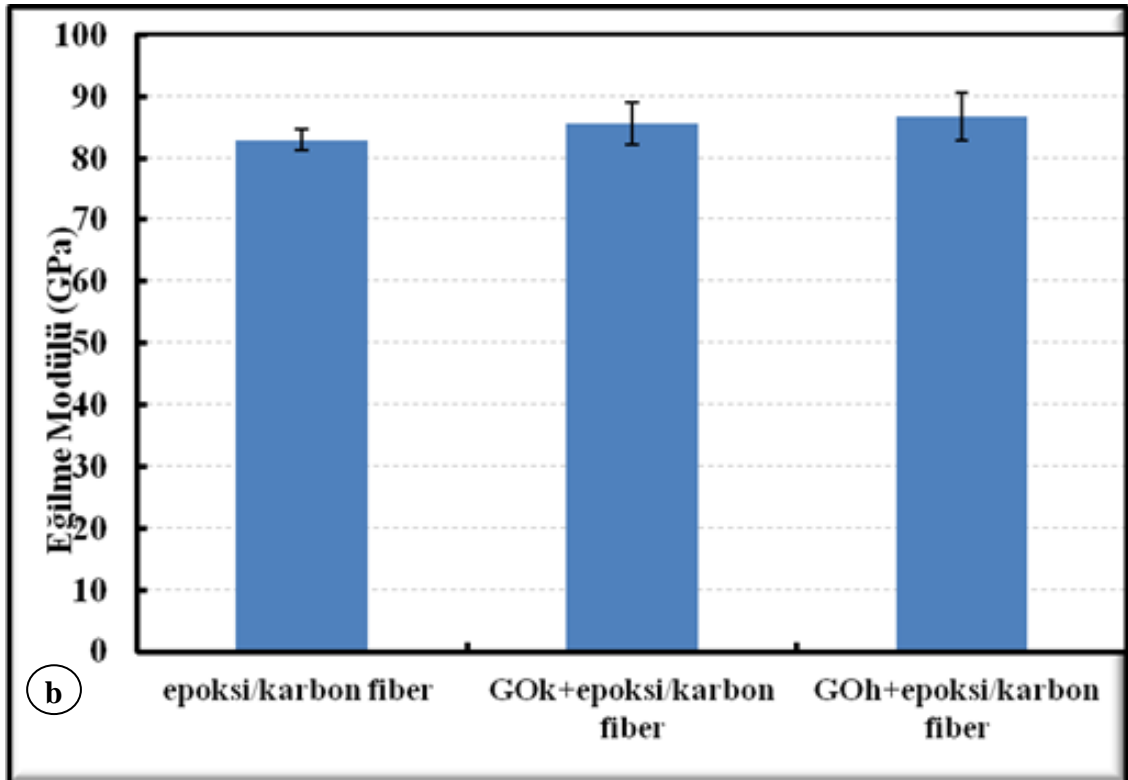
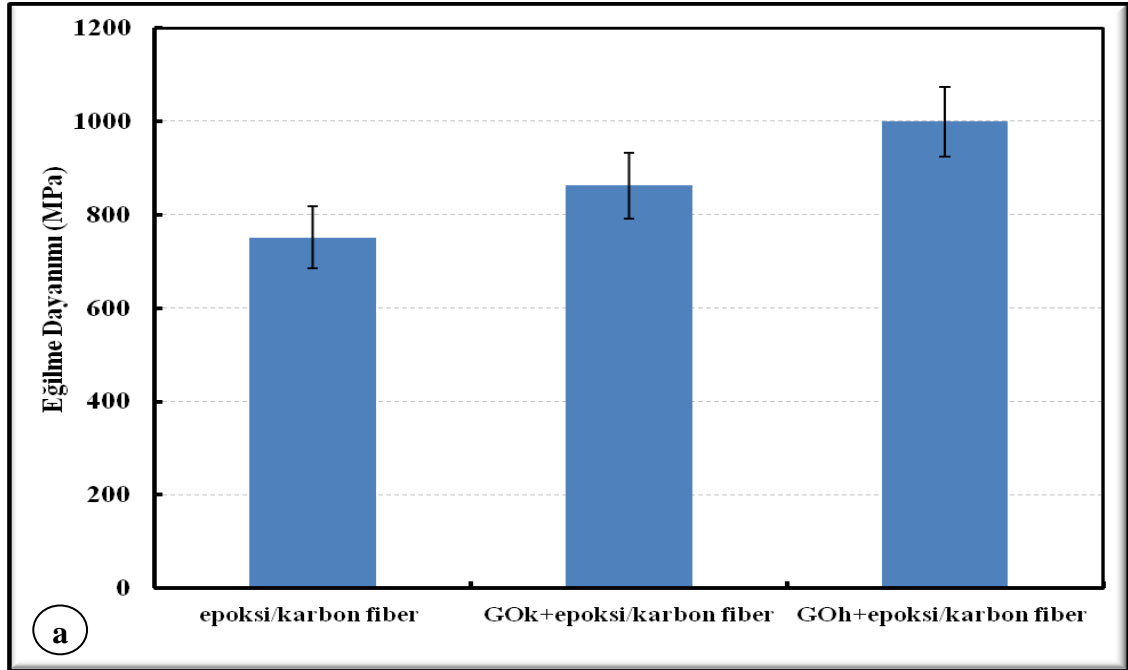
Şekil 4.3’den görüldüğü gibi, deney sonuçlarına göre, karbon fiber takviyeli katkısız epoksi prepreglerden üretilen kompozitlerde (epoksi/karbon fiber) tabakalar arası kayma mukavemeti (ILSS) değeri 21,1 MPa olarak bulunurken, kimyasal olarak okside edilmiş grafen katkılı epoksiden üretilmiş kompozitin (GO_k+epoksi/karbon fiber) ILSS değerlerin 24,824 MPa olarak bulunmuştur. Sonuçta yaklaşık %17’lik bir artış sağlanmıştır. Hummers metodu ile okside edilmiş grafenlerin kullanılmasıyla elde edilen kompozitin (GO_h+epoksi/karbon fiber) ILSS değerinde yaklaşık %58’lik bir artış meydana gelmiştir. ILSS değerlerinin artması üç nedenden kaynaklanabilir; bunlardan birincisi, epoksinin mekanik özelliklerinin iyileşmesi, ikincisi karbon fiber ile epoksi arasındaki yapışmanın artması ve üçüncüsü ise bu iki nedenin birlikte var olması olarak açıklanabilir. ILSS değerlerinin artması karbon fiber ile epoksi arasındaki uyumunun

iyileşmesinin bir göstergesidir. Zhang *et al.* (2012) yaptıkları çalışmada epoksi içine grafen oksit katarak karbon fiber ile etkileşimini incelemişlerdir. Reçine içersine grafen oksit katkısının; reçine ile karbon fiber arasındaki ara yüzey kayma mukavemetini arttırdığını ve buna bağlı olarak karbon fiber – epoksi uyumunun iyileştiğini belirlemişlerdir.

Bir başka sonuç olarak, GO_h +epoksi/karbon fiber kompozitlerin ILSS değerleri GO_k +epoksi/karbon fiber kompozitlerin ILSS değerlerinden daha büyük olduğu belirlenmiştir. GO_h +epoksi/karbon fiber kompozitin ILSS değeri 33,30 MPa olarak bulunmuştur. Bunun sebebi, Hummers methodu ile elde edilen grafen oksidin yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar, diğer kimyasal yöntemle elde edilen grafen oksit yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplara göre epoksi reçineye göre daha uyumludur. Hummers metoduyla üretilen grafen oksit yüzeyinde oluşan O/C oranı diğer yöntemlerle elde edilen grafen oksitlerine göre daha yüksektir (Zhang *et al.* 2012). Bunun nedeni, reçinenin grafen oksidi daha iyi ıslatmasından kaynaklanabilir.

4.2.2. Eğilme testi sonuçları

Üç nokta eğilme deneyi yapılarak elde edilen GO_k +epoksi/karbon fiber, GO_h +epoksi/karbon fiber ve epoksi/karbon fiber kompozitlerin eğilme dayanımı ve elastisite modülü değerleri Şekil 4.4'te verilmiştir. Bu sonuçlara göre; epoksi/karbon fiber, GO_k +epoksi/karbon fiber ve GO_h +epoksi/karbon fiber kompozitlerin eğilme mukavemetleri sırasıyla 751,5, 862,5 ve 998,87 MPa olarak bulunmuştur (Şekil 4.4). Bu değerlere göre GO_k +epoksi/karbon fiber ve GO_h +epoksi/karbon fiber kompozitlerin eğilme mukavemetleri katkısız epoksi/karbon fiber kompozit eğilme dayanımlarına göre yaklaşık %14 ve %33'lük bir artış meydana getirmektedir. Bunun sebebi, grafen oksit takviyesinin reçinenin mekanik özelliklerini arttırması ve reçine-karbon fiber uyumunun iyileşmesi olarak görülebilir. GO_h +epoksi/karbon fiber kompozitin eğilme dayanımının GO_k +epoksi/karbon fiber kompozitin dayanımına göre daha yüksek olmasının sebebi ise, GO_h +epoksi/karbon fiber kompozitinin ILSS değerlerinin daha yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



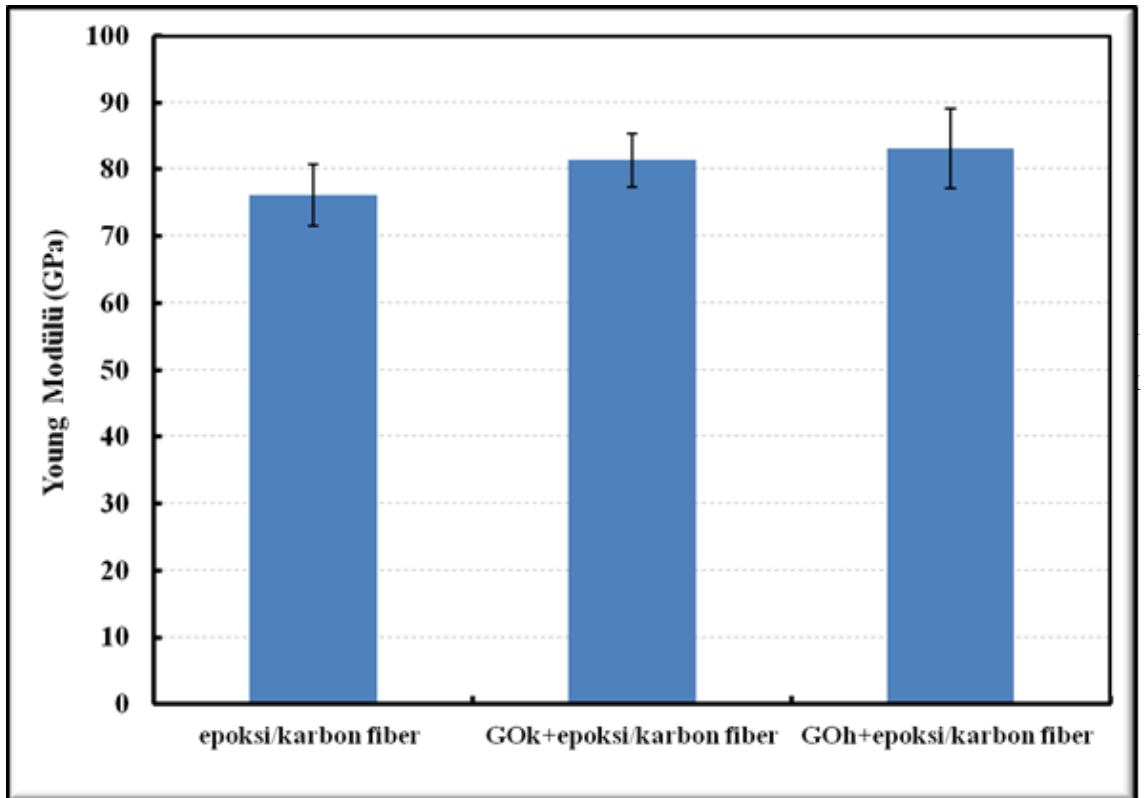
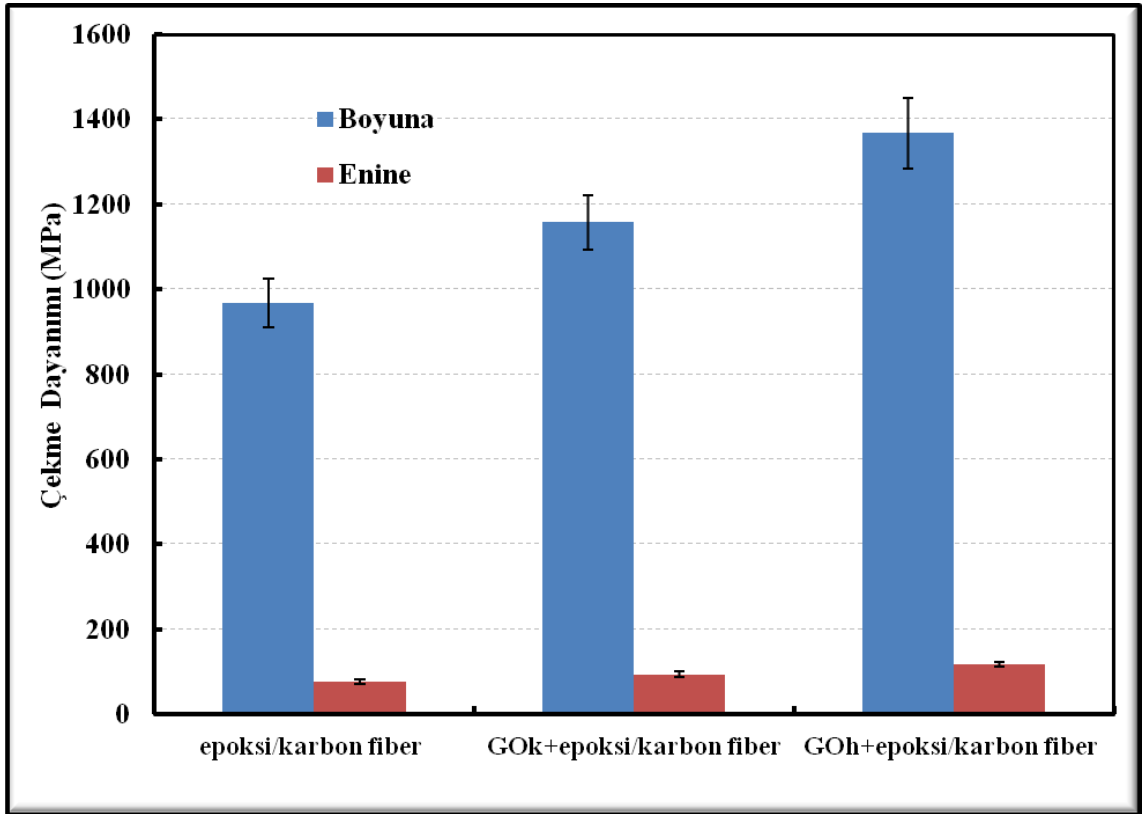
Şekil 4.4. Karbon Fiber Takviyeli Grafen Oksit Katkılı ve Katkısız Epoksi Kompozitlerin a) Eğilme Mukavemeti b) Elastisite Modülü Değerleri

Şekil 4.4'te kompozitlerin elastisite modülü değerleri verilmiştir. Epoksi içine grafen takviyesi ile reçinenin elastisite modülü yükselmektedir. Bununla birlikte her iki yöntemle elde edilen grafen oksit katkılı kompozitlerin eğilme elastisite modüllerinde bir değişiklik gözlenmemiştir.

4.2.3. Çekme testi sonuçları

Çekme deneyi sonucunda elde edilen GO_k +epoksi/karbon fiber, GO_h +epoksi/karbon fiber ve epoksi/karbon fiber kompozitlerin boyuna ve enine çekme mukavemetleri ve elastisite modülü değerleri Şekil 4.5'te verilmiştir. Epoksi/karbon fiber kompozit boyuna ve enine çekme dayanımı değerleri sırasıyla 967,54 MPa ve 76,82 MPa olarak bulunmuştur. GO_k +epoksi/karbon fiber kompozitlerin boyuna çekme mukavemeti 1157,87 MPa, enine mukavemeti ise 94,64 MPa değerine yükselmiştir. GO_h +epoksi/karbon fiber kompozitlerin epoksi/karbon fiber kompozitlerin boyuna mukavemet değerlerine göre yaklaşık % 41'lik, enine mukavemet değeri ise %53'lük bir artış meydana gelmiştir.

Çekme mukavemet değerlerinin artmasının sebebi, daha önceki durumlarda da vurgulandığı gibi; epoksi içine yapılan grafen katkısının reçinenin çekme mukavemetini artırması ve karbon fiber-reçine uyumunun iyileştirmesi değerlendirilebilir. Wajid *et al.* (2012) yaptıkları çalışmada da epoksi içine grafen katkısının epoksinin mekanik özelliklerini artırdığını belirtmişlerdir. Enine çekme dayanımındaki artış oranı boyuna çekme dayanımında artış oranından daha yüksektir. Bu da enine yönde karbon fiber ile reçine arasındaki yapışmanın daha etkin olduğunun göstergesidir (Sarıkant vd 2012).



Şekil 4.5. Karbon Fiber Takviyeli Grafen Katkı ve Katkısız Epoksi Kompozitlerin Çekme Dayanımları ve Young Modülü

5. SONUÇLAR

Bu yüksek lisans tezinde; polimerik bir matriks malzemesi olan epoksi reçine, iki farklı nanopartikül katkısıyla modifiye edilmiştir. Modifiye epoksiler, karbon fiber prepreg üretiminde kullanılmış ve bu modifikasyon işleminin fiber ile reçine arasındaki arayüzey bağı kuvvetlendirmesi amaçlanmıştır. Nanopartiküller iki farklı yöntemle okside olduktan sonra matriks modifikasyonu yapılmış, ardından da prepreg üretimi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra mekanik testler gerçekleştirilmiş ve test sonuçları edinilmiştir. Buna göre;

i. Fiber reçine arayüzey dayanımı göstergesi olan ILSS (Interlaminar shear stress) ciddi ölçüde artmıştır. GO_k katkılı prepreglerde %17 oranında artış gözlenirken, GO_h katkılı prepreglerde %58 oranında artış yakalanmıştır. Bu sonuçlar, bu çalışmanın ana amaçlarından biridir.

ii. GO_h katkılı prepreglerdeki ILSS dayanımı, GO_k katkılı prepreglerden yüksek çıkmıştır. Buna göre Hummers Metodu uygulamasının, grafen oksit üretiminde etkin bir yol olduğu anlaşılmıştır.

iii. GO_k ve GO_h katkılı prepreglerde eğilme mukavemeti, katkısız prepreglere göre sırasıyla, %14 ve %33'lük bir artış göstermiştir. Bu artışların sebebi olarak, nanopartikül takviyesinin fiber – reçine arayüzey mekaniğini iyileştirdiği ve reçinenin mukavemetini arttırdığı söylenebilir. Aynı zamanda GO_h katkılı prepregin yüksek ILSS değeri, eğilme dayanımında da önemli bir rol oynadığı düşünülmektedir. Bir diğer sonuç olarak; nanopartikül takviyesinin elastisite modülünü yükselttiği gözlenirken, eğilme modüllerinde değişiklik gözlenmemiştir.

iv. Katkısız prepreglerin boyuna çekme mukavemetine oranla, GO_k katkılı prepreglerde yaklaşık %20'lik bir artış gözlenirken, GO_h katkılı prepreglerde yaklaşık %41'lik bir artış gözlenmiştir. Bu sonuç, artan ILSS dayanımı ile mukavemeti artan epoksi reçine

ile sebeplendirilmektedir. Ayrıca, enine çekme mukavemetinde, GO_k katkıli prepreglerde %23'lük bir artış yaşanırken, bu oran GO_h katkıli prepreglerde %53'tür.

Tüm bu sonuçlar ışığında; grafen oksit katkısının, prepreg kompozit ürünlerin mekanik dayanımını arttırdığı anlaşılmıştır. Grafen oksitleme metodu seçiminin de kompozitin mekanik özelliklerini etkileyen bir parametre olduğu anlaşılmıştır. Bu sonuçlar, üstün mekanik özellikli kompozit malzemeler elde etmek için farklı tip ya da daha pahalı malzemeler kullanılmadan, kompozitin kendi içinde modifiye edilmesi ile de üstün nitelikli kompozitlerin üretilebileceğini göstermiştir.

KAYNAKLAR

- Akbulut, H., 2005. Teknik Not: Kompozit Malzemeler. Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- Akbulut, H., 2006. Karbon Nanotüpler. Sakarya Üniversitesi, <http://web.sakarya.edu.tr/~akbulut/Nano5.pdf>, (08.11.2012).
- Anonymous, <http://en.wikipedia.org/wiki/Graphene>, (10.10.2012).
- Arıcasoy, O. 2006. Kompozit Sektör Raporu, İstanbul Ticaret Odası, İstanbul.
- Arseven, M., 2010. Nanokarbon ve Formları. Hacettepe Üniversitesi, http://www.polymer.hacettepe.edu.tr/webim/msen/undergraduate/NNT602/Graphene_ve_karakterizasyonu.pdf
- Ávila, A.F., Peixoto, L. G. Z., Neto, A.S., Junior, J.A. and Carvalho, M.G.R. 2012. Bending Investigation on Carbon Fiber/Epoxy Composites Nano-Modified by Graphene. J. of the Braz. Soc. of Mech. Sci. & Eng., 34 (3), 269.
- Chung, D.D.L., 1994. Carbon Fiber Composites. Butterworth-Heinemann, 255 p, Newton, MA – USA.
- Çıracı, S. 2005. Metrenin Bir Milyarda Birinde Bilim ve Teknoloji. Bilim ve Teknik, 38 (453), Ankara.
- Daniel, I.M. and Ishai, O., 1994. Engineering mechanics of Composite Materials. Oxford University Press, 395 p, New York.
- Demir. A., Seki, Y., Bozacı, E., Sarıkanat, M., Erden, S., Sever, K. and Ozdoğan, E. 2011. Effect of the Atmospheric Plasma Treatment Parameters on Jute Fabric: The Effect on Mechanical Properties of Jute Fabric/Polyester Composites. J Appl Polym Sci, 121(2), 634-8.
- Donnet, J.B. and Bansal, R.C., 1990. Carbon Fibers. Marcel Dekker Inc., 470 p, New York.
- Evcin, A., 2012. Nanomalzemeler. Afyon Kocatepe Üniversitesi, <http://www2.aku.edu.tr/~evcin/>, (09.11.2012).
- Fang, M., Zhang, Z., Li, J., Zhang, H., Lu, H. and Yang, Y. 2010. Constructing hierarchically structured interphases for strong and tough epoxy nanocomposites by amine-rich graphene surfaces. Journal of Materials Chemistry, 20 (2010), 9635–9643.
- Fitzer, E., 1990. Carbon Fibers Filaments and Composites, Kluwer Academic, Dordrecht.
- Güler, Ç. ve Çobanoğlu, Z. 1997. Plastikler. Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi Sağlık Bakanlığı TSH Genel Müdürlüğü, Ankara.
- Gürmen, S and Ebin, B., 2008. Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri – 1. Metalurji, 31-38.
- Laachachi, A., Vivet, A., Nouet, G., Doudou, B.B., Poilâne, C., Chen, J., Bo bai, J., Ayachi, M. 2008. A chemical method to graft carbon nanotubes onto a carbon fiber. Materials Letters, 62 (2008), 394–397.
- Li, C., Browning, A.R., Christensen, S. and Strachan, A. 2012. Atomistic simulations on multilayer graphene reinforced epoxy composites. Composites: Part A, 43 (2012), 1293–1300.

- Li, W., Dichiara, A. And Bai, J. 2012. Carbon Nanotube–Graphene Nanoplatelet Hybrids as High-Performance Multifunctional Reinforcements in Epoxy Composites. *Composites Science and Technology*, 74 (2013), 221–227.
- Liu, Q., Zhou, X., Fan, X., Zhu, C., Yao, X. and Liu, Z. 2012. Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Resin Nanocomposites Reinforced with Graphene Oxide. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 51 (2012), 251–256.
- Liverni, T. 2006. *Controlled Synthesis of Nanoparticles in Microheterogeneous Systems*. Springer Science, 168 p, USA.
- Lucintel.com., 2010. Growth Opportunities in Carbon Fiber Market 2010-2015, http://www.lucintel.com/carbon_fiber_market.aspx (10.10.2012).
- Mallick, P.K., 1993. *Fiber-reinforced composites : materials, manufacturing, and design*. Marcel Dekker Inc., 469 p, New York.
- Rafiee, M.A., Rafiee, J., Wang, Z., Song, H., Yu, Z.-Z. and Koratkar, N. 2009. Enhanced Mechanical Properties of Nanocomposites at Low Graphene Content. *American Chemical Society ACS Nano*, 3 (12), 3884-3890.
- Rafiee, M.A., Rafiee, J., Yu, Z.-Z. and Koratkar, N. 2009. Buckling resistant graphene nanocomposites. *Appl. Phys. Lett.*, 95 (223103).
- Roberts, T., 2006. *The Carbon Fibre Industry: Global Strategic Market Evaluation 2006-2010*. Materials Technology Publications, Watford UK.
- Sarıkanat, M., 2001. Kompozit Malzemelerden Yapılmış Kalın Kirişlerin Nümerik Metod Yardımıyla Analizi. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Sarıkanat, M., Sever, K., Seki, Y., Tavman, I.H. 2012. Mechanical Anisotropy in Unidirectional Glass Fabric Reinforced Oligomeric Siloxane Modified Polyester Composites. *Fiber Polym.* 13(6), 775-81.
- Sevencan, F. ve Vaizoğlu, S.A., 2007. PET ve Geri Dönüşümü. TSK Koruyucu Hekimlik Bülteni, 6 (4), 307-312.
- Sever, K., Sarıkanat, M., Seki, Y., Erkan, G., Erdogan, U.H. and Erden, S. 2012. Surface treatments of jute fabric: The influence of surface characteristics on jute fabrics and mechanical properties of jute/polyester composites. *Ind Crop Prod*, 35(1), 22-30.
- Singh, V., Joung, D., Zhai, L., Das, S., Khondaker, S.I. and Seal, S., 2011. Graphene based materials: Past, present and future. *Progress in Materials Science*, 56 (2011), 1178-1271.
- Sreepasad, T.S., Samal, A.K. and Pradeep, T. 2009. Tellurium Nanowire-Induced Room Temperature Conversion of Graphite Oxide to Leaf-like Graphenic Structures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113, 1727–1737.
- Şahin, Y., 2006. *Kompozit Malzemelere Giriş*. Seçkin Yayınları, 424, Ankara.
- Wajid, A.S., Ahmed, H.S.T., Das, S., Irin, F., Jankowski, A.F. and Green, M.J. 2012. High-Performance Pristine Graphene/Epoxy Composites With Enhanced Mechanical and Electrical Properties. *Macromol Mater Eng*. Early View.
- Yang, X., Wang, Z., Xu, M., Zhao, R. and Liu, X. 2013. Dramatic mechanical and thermal increments of thermoplastic composites by multi-scale synergetic reinforcement: Carbon fiber and graphene nanoplatelet. *Materials and Design*, 44 (2013), 74–80.
- Yetim, A. 2011. *Karbon Nano Tüpler*. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

- Yurddaş, Ç. 2004. CTP Teknolojisi, Cam Elyaf San. A.Ş., İstanbul.
- Zaman, I., Phan, T.T., Kuan, H.C., Meng, Q., Bao La, L.T. and Luong, L. 2011. epoxy/graphene platelets nanocomposites with two levels of interface strength. *Polymer*, 52 (2011), 1603-1611.
- Zhang, X., Fan, X., Yan, C., Li, H., Zhu, Y., Li, X. and Yu, L. 2012. Interfacial Microstructure and Properties of Carbon Fiber Composites Modified with Graphene Oxide. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4 (2012), 1543–1552.

ÖZGEÇMİŞ

1988 yılında Erzurum’da doğdu. İlköğretim ve lise eğitimini İzmir’de tamamladı. 2006 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü’nden 2010 yılında mezun oldu. Aynı yıl Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Bir süre özel sektörde makine mühendisi ve Ege Üniversitesi Bergama Meslek Yüksekokulu’nda sözleşmeli öğretim görevlisi olarak çalıştıktan sonra 2011 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı Mekanik Bilim Dalı’nda araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı. Halen bu görevine devam etmektedir.