



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ARK DEŞARJ YÖNTEMİ İLE BOR NİTRÜR NANO LEVHA ÜRETİMİ KARAKTERİZASYONU VE KARBON KUMAŞ/EPOKSİ KOMPOZİTLERİN MEKANİK ÖZELLİKLERİNE KATKISININ İNCELENMESİ

Hasan ULUS

YÜKSEKLİSANS TEZİ

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

OCAK–2014
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ARK DEŞARJ YÖNTEMİ İLE BOR NİTRÜR NANO LEVHA ÜRETİMİ KARAKTERİZASYONU VE KARBON KUMAŞ/EPOKSİ KOMPOZİTLERİN MEKANİK ÖZELLİKLERİNE KATKISININ İNCELENMESİ

Hasan ULUS

Selçuk Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ahmet AVCI

2014, 95 Sayfa

Jüri: Prof. Dr. Ahmet AKDEMİR

Doç. Dr. Mesut UYANER

Bu tez çalışmasında, malzeme biliminde nanoparçacık takviyeli kompozitlerin geliştirilmesinde yeni ve ilgi çekici bir konu haline gelen bor nitrür nanolevhaların ark deşarj yöntemi ile sıvı azot ortamı içerisinde üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen yapıların karakterizasyonlarının belirlenmesinde taramalı elektron mikroskobu, geçirimli elektron mikroskobu, X-ışınları difraksiyonu ve Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi analizlerinden yararlanılmıştır. Daha sonrasında ise bor nitrür nanolevha (BNNL) takviyeli ve epoksi matrisli polimer nano kompozitlerin modifikasyonu çalışılmıştır. Üretilen nanokompozitler çekme deneylerine maruz bırakılmış ve bor nitrür nanolevha katkısının mekanik ve termal özelliklere etkisi araştırılmıştır. Son olarak VARTM yöntemi ile BNNL-karbon kumaş/epoksi hibrit tabakalı kompozitler üretilmiş ve bor nitrür takviyesinin çekme ve eğilme davranışlarına etksi incelenmiştir. Deneylerin ardından numunelerin kırılma yüzeyleri taramalı elektron mikroskobu ile görüntülenerek numunelerin hasar mekanizmaları incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ark deşarj, bor nitrür, karakterizasyon, nanokompozit, vartm

ABSTRACT

MS THESIS

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF BORON NITRIDE NANO PLATES VIA ARC DISCHARGE AND THEIR CONTRIBUTION TO MECHANICAL PROPERTIES OF CARBON FIBER / EPOXY COMPOSITES

Hasan ULUS

The Graduate School of Natural and Applied Science of Selçuk University
The Degree of Doctor of Philosophy in Mechanical Engineering

Advisor: Prof.Dr. Ahmet AVCI

2014, 95 Pages

Jury
Prof.Dr. Ahmet AKDEMİR
Doç. Dr. Mesut UYANER

In this study, nanoparticle reinforced composites in material science and engaging in the development of boron nitride, which has become a new subject, arc discharge method in liquid nitrogen atmosphere were produced. Synthesized materials characterization were made by, scanning electron microscope, transmission electron microscope, X-ray diffraction and fourier transform infrared spectroscopy analysis. Afterwards, boron nitride reinforced epoxy matrix polymer nano-composites have been studied modification. Nanocomposites produced were subjected to tensile tests and the mechanical properties of boron nitride additive effect was determined. Finally, VARTM method via BNNL-carbon fiber / epoxy hybrid composite produced and the effect of the tensile and flexural behavior of boron nitride investigated. After the experiments, the fracture surfaces of samples imaged by transmission electron microscope and damage mechanisms were examinated.

Keywords: Arc discharge, boron nıtrıde, characterızatıon, nanocomposite, vartm

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde beni yönlendiren, bilimsel katkılarını ve tecrübelerini esirgemeyen, tez çalışmalarım boyunca bilgi ve desteğini hep yanımda bulduğum, kendisi ile çalışmaktan onur duyduğum değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet AVCI ’ya en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca değerli hocam Prof. Dr. Ahmet AKDEMİR'e ve Doç.Dr.Ömer Sinan ŞAHİN’e değerli yorumlarını paylaştıkları için minnettarım.

Tez çalışmalarımın yönlenmesinde, değerlendirilmesinde ve laboratuar çalışmalarında aydınlatıcı bakış açısıyla bana yol gösterici olan, bilgilerinden ve tecrübelerinden faydalandığım değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Volkan ESKİZEYBEK’e teşekkürlerimi sunarım.

Kompozit malzemelerin üretiminde ve hazırlanmasında bana yardımcı olan proje arkadaşım Tugay ÜSTÜN'e tesekkür ederim.

Bu tezi 13201002 numaralı tez projesi ile finansal olarak destekleyen Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü’ne ve proje no 112M145 ile destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırmalar Kurumu'na (TÜBİTAK) desteğinden dolayı teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde hiç şüphesiz ki en büyük emeği ve katkısı olan; çok değerli annem ve babama, ayrıca tüm sevdiklerime canı gönülden teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Hasan ULUS

KONYA-2014

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**
ABSTRACT ..... **v**
TEŞEKKÜR ..... **vi**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
1.GİRİŞ **1**
2.KAYNAK ARAŞTIRMASI **4**
2.1. Bor Nitrür 4
2.1.1. Bor Nitrür Tozlarının Üretim Yöntemleri 7
2.1.2. Bor Nitrür Nano Yapılar 8
2.1.3. Hegzagonal Bor Nitrür ve Karbon Nanoyapılar 9
2.1.4. Bor Nitrür Nano Yapıların Üretim Yöntemleri 11
2.2. Kompozit Malzemeler 16
2.2.1. Takviyeler ve Dolgu Malzemeleri 18
2.2.2. Polimer Reçineler 20
2.2.3. Kürleştiriciler 23
2.2.4. Fiberler 24
2.2.5. Nano Kompozit Malzemeler 27
2.2.6. Bor Nitrür Nano Kompozitler 29
2.3. Vakum İnfüzyon Yöntemi ile Kompozit Malzeme Üretimi 31
2.4. Kompozitlerde Hasar Mekanizması 33
3. MATERYAL VE YÖNTEM **34**
3.1. Ark Deşarj Yöntemi ile Bor Nitrür Nanoyapıların Üretimi 34
3.1.1. Ark Deşarj Yöntemi Üretim Ünitesi 35
3.1.2. Ark Deşarj Yöntemi Üretim Aşamaları 36
3.2. Bor Nitrür Nano Levha-Epoksi Polimerik Nano Kompozitlerin Üretimi 37
3.2.1. Bor Nitrür Nanolevhaların Polimer İçerisinde Dağıtılması 38
3.2.2. Bor Nitrür Nano Levha-Epoksi Polimerik Nano Kompozitlerin Üretimi 39
3.2. Vakum İnfüzyon Yöntemi ile Tabakalı Kompozitlerin Üretimi 41
3.2.1. Vakum İnfüzyon Yönteminin Uygulanışı 41
3.3. Analiz Teknikleri 45
3.3.1. Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopi Ölçümleri 45
3.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntü Analizleri 46
3.3.3. Geçirimli Elektron Mikroskobu Görüntü Analizleri 46

3.3.4. X-Işınımı Kırınımı Yöntemi 47
3.3.5. Termal Gravimetrik Analizi 47
3.3.6. Termal İletkenlik Analizi 48
3.3.5. Çekme Deneyleri 49
3.3.6. Eğilme Deneyleri 51
4. ARAŞTIRMA VERİLERİ VE TARTIŞMA 53
4.1. Üretilen Bor Nitrür Nanoyapıların Karakterizasyonu 53
4.1.1. Deney Gözlemleri 53
4.1.2. Üretilen Bor Nitrür Nano Yapıların SEM Analizi 54
4.1.3. Üretilen Bor Nitrür Nano Yapıların TEM Analizi 56
4.1.4. Üretilen Bor Nitrür Nano Yapıların FT-IR Analizi 59
4.1.5. Üretilen Bor Nitrür Nano Yapıların XRD Analizi 61
4.2. Bor Nitrür-Epoksi Nano Kompozitlerin Mekanik ve Termal Özellikleri 62
4.2.1. Bor Nitrür-Epoksi Nano Kompozitlerin Çekme Deneyi 62
4.2.2. Bor Nitrür-Epoksi Nano Kompozitlerin Kırılma Yüzeyi SEM Analizi 64
4.2.3. Bor Nitrür-Epoksi Nano Kompozitlerin FTIR Analizi 68
4.2.4. Bor Nitrür-Epoksi Nano Kompozit ve Saf Epoksi TGA Analizi 69
4.2.5. Bor Nitrür-Epoksi Nano Kompozit ve Saf Epoksi Termal Analiz 71
4.3. Bor Nitrür-Karbon Kumaş/Epoksi Tabakalı Kompozitler 71
4.3.1. Çekme Deneyi Sonuçları 71
4.3.2. Çekme Numuneleri Kırılma Yüzeyi SEM Analizleri 73
4.3.3. Eğilme Deneyi Sonuçları 76
4.2.4. Eğilme Numuneleri Kırılma Yüzeyi SEM Analizleri 78
4.3.5. Yakma Deneyi 80
4.4. Bor Nitrür Nano Levhaların Matrisi Toklaştırma Mekanizması 81
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 84
5.1. Üretilen Bor Nitrür Nano Yapıların Karakterizasyonu 84
5.2. Bor Nitrür-Epoksi Nano Kompozitler 85
5.3. Bor Nitrür-Karbon Kumaş/Epoksi Tabakalı Kompozitler 86
6. KAYNAKLAR 87

1.GİRİŞ

Ekonomide tüm faaliyetlere girdi sağlayan temel ve yayılgan alanlardan biri olan malzeme sektörü, bu niteliği açısından mikro-elektronik, biyoteknoloji ve nanoteknoloji ile birlikte sınai üretimin karakterini dönüştürecek ana teknolojik alanlardan kabul edilmektedir. Savunma, havacılık, mikro-elektronik, iletişim ve otomotiv sektörlerinde kullanılacak ileri malzemelerin ortaya çıkışı, malzeme biliminin bu gereksinimleri karşılayabilecek çok disiplinli, proses ağırlıklı bir alana dönüşmesiyle birlikte ilerlemektedir. Bu bağlamda kompozit malzemeler, akıllı ve işlevsel malzemeler, optoelektronik malzemeler gibi önümüzdeki yıllarda önemli çekim alanları oluşturacak ileri malzeme alanları, ülkemiz için de önemli fırsat alanlarıdır (Arıcasoy, 2006).

Günümüzde bir çok ticari uygulamada gelişmiş performans, uzun ömürlü kullanım ve maliyet açısından avantajlı ileri teknoloji seramiklerinden yaygın olarak faydalanılmaktadır. Birçok karbür, nitrür ve borür malzeme, sahip oldukları yüksek aşınma dayanımı, yüksek oksidasyon direnci, yüksek sertlik, yüksek tokluk, ergimiş metallere ve camlara karşı dayanım, yüksek ısıl iletkenlik, yüksek elektriksel yalıtkanlık gibi eşsiz özellikleriyle ve bunların kombinasyonlarından faydalanılarak çeşitli yapısal ve elektronik uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Zırh yapımı, aşınma dayanımı gerektiren parçalar, korozyona dayanıklı potalar, yüksek sıcaklık dayanımı gerektiren ateşleyiciler ve makine parçaları bu malzemelerin yapısal uygulamaları arasında yer almaktadır. Elektronik alanındaki uygulamaları ise yarı iletken teknolojisinde faydalanılmaktadır. Ayrıca madencilik, metalürji, kağıt endüstrisinde, kimya sanayinde, uçak-uzay sanayinde ve tıbbi cihazlarda kullanım alanı sahiptirler (Weimer, 1997; Akarsu, 2009).

Seramik malzemelerin en hafifi olan hegzagonal bor nitrür fiziksel ve kimyasal yapısının grafite benzerliğinden dolayı beyaz grafit olarak da adlandırılmaktadır. Hegzagonal bor nitrür, yüksek sıcaklıklardaki refrakterliği, yapışmama özelliği, kimyasal inertlik, yüksek ısıl iletkenliği, mükemmel ısıl direnci, elektriksel yalıtkanlık, işlenebilirlik ve yağlayıcılık özellikleri sayesinde kimya, metalurji ve elektronik alanlarında çok geniş kullanım alanlarına sahiptir (Kempfer, 1990; Lipp,1989; Kimura, 1999; Saito, 2000; Osborne, 1999; Lelonis, 2003).

Ülkemiz bor kaynakları göz önüne alındığında rezerv miktarı olarak 2,5 milyon ton olup dünya rezervlerinin % 63'üne sahiptir. Son yıllarda özellikle mühendislik seramiklerinin gelişmesine bağlı olarak sektörde üretim yapan mevcut üreticiler, bor

içeren seramik hammaddeleri ile çalışmaktadırlar. Özellikle bor sektöründe dünya piyasasına hakim olmamıza rağmen, ülkemiz koşullarında islenmiş bor ürünleri ve türevleri üretilmemektedir (Anonim, 2002; Lyday, 2002).

Günümüzde havacılık sanayi başta olmak üzere taşıma araçlarında ve rüzgâr türbinlerinde metal malzemelere alternatif olarak kompozit malzeme kullanımı artış göstermektedir. Kompozit malzemeler, özellikle yüksek özgül mukavemet ve yüksek elastik modül avantajlarından dolayı, uçak ve otomobil gibi tasıma araçlarında önemli derecede ağırlık kazancı sağlamaktadır. Taşıma araçlarının daha hafif olması enerji tasarrufuna ve verimliliğin artmasına neden olmaktadır. Kompozit malzemelerin bu kullanım potansiyelinden tam olarak faydalanabilmek için en uygun tasarımın yapılması ve servis ömrü süresince malzeme özelliklerinde meydana gelebilecek özellik değişimlerinin belirlenmesi gerekmektedir (Karcı, 2009).

Kompozit malzemeler hafiflik, düşük yoğunlukta yüksek rijitlik ve mukavemete, yüksek enerji absorbsiyon davranışına, mükemmel bir yorulma performansına ve yüksek korozyon dayanımı gibi rekabetçi birçok özelliğinden dolayı alanlardaki kullanımı gittikçe yaygınlaşmıştır (Miravete, 1999; Mazumdar, 2007). İmalat endüstrisinin ihtiyaçları doğrultusunda bilim adamları tarafından geliştirilen polimer matrisli kompozit malzemeler bu kapsamda ortaya çıkan önemli bir malzeme grubudur.

Plastik malzemelerden üretilen takviyeli kompozit malzemeler endüstriyel ve gündelik olarak kullanımının giderek artması bunların işletme şartlarındaki davranışlarının araştırılmasını zorunlu kılmaktadır. Kompozit malzemelerden imal edilen makine elemanları ve otomotiv parçalarının maliyetinin düşüklüğü, bakım masraflarının azlığı, montaj ve demontajındaki kolaylıklar sebebi ile büyük güçler iletmeyen ve zorlanmaların çok büyük olmadığı sistemlerde giderek yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde birçok alanda kullanılan kompozit malzemeler yukarıda belirtilen avantajlarından özellikle yüksek mukavemet değerleri, üretim kolaylığı ve düsük maliyette olduğu için herhangi bir negatif etki yapmamasından dolayı metal malzemelere göre büyük avantaj sağlamaktadır. Takviyeli kompozit malzemelerde nano boyutta partikül takviyesi ile bu malzemelerin daha iyi sonuçlar vermekte ve mekaniksel özelliklerinin incelenmesi endüstriyel uygulamalarda optimum maliyet ve dizayn açısından büyük önem arz etmektedir (Menceloğlu ve Kırca 2008).

Son zamanlarda, nanoparçacık takviyeli kompozitlerin geliştirilmesi malzeme biliminde yeni ve ilgi çekici bir konu haline gelmiştir. Nanoparçacıklar, fiber takviyeli polimer kompozitlerin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesinde kullanılabilecek en

uygun dolgu malzemeleri olarak görülmektedir. İlaveten, nanoparçacıkların türlerine ve uygulanma şekillerine bağlı olarak üretilen nanokompozit malzemelerin elektriksel ve ısıl özellikleri de iyileştirilebilinir (Eskizeybek, 2012).

Yapılan çalışmalarda sertlik, yüksek sıcaklık stabilitesi, yüksek ısı iletkenliği, yüksek erime noktası, yüksek hacimsel elektrik direnci, yüksek korozyon direnci, iyi oksidasyon direnci, kimyasal inertlik gibi mükemmel özelliklerinden dolayı ile birçok uygulamalarda büyük ilgi çekmekte olan bor nitrür (Shi, 2004; Salles, 2012), mükemmel termal iletkenlik ve elektrik yalıtımı özellikleri ile termal iletken plastikler için uygun bir dolgu malzemesidir (Paine, 2002).

Günümüzde farklı sanayilerde kompozit malzeme üretmede kullanılmaya başlanan vakum infüzyon yöntemi, diğer yöntemlere göre; homojen ürün eldesi, üretilen malzemenin daha uzun ömürlü olması, tutarlı reçine kullanılması, yapı içerisindeki hava kabarcıklarının oluşturduğu hataları en aza indirmesi gibi avantajları vardır. Vakumlanmış ortam içerisinde reçinenin ilerlemesi metoduyla çalışan bu yöntemde, imalat hazırlıkları tamamlanmış ürünün el değmeden üretilmesi sağlanılır.

Yapılan çalışmada ilk olarak bir çok sektörde kullanılan hegzagonal BN ark deşarj yöntemi ile üretimi gerçekleştirilmiş ve bu yapıların SEM, TEM, XRD, FT-IR analizleri yapılarak karakterizasyonları incelenmiştir. Daha sonra bor nitrür nanolevha (BNNL) takviyeli ve epoksi matrisli polimer nano kompozitlerin modifikasyonu çalışılmıştır. Üretilen nanokompozitler çekme deneylerine maruz bırakılmış ve bor nitrür nanolevha katkısının mekanik ve termal özelliklere etkisi belirlenmiştir. Son olarak ise vakum inflüzyon yöntemi ile BNNL-karbon elyaf/epoksi hibrit tabakalı kompozit levhalar üretilmiş, çekme ve eğilme davranışlarına etksi incelenmiş, deneylerin ardından numunelerin kırılma yüzeyleri SEM ile görüntülenerek numunelerin hasar mekanizmaları araştırılmıştır.

2.KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Bor Nitrür

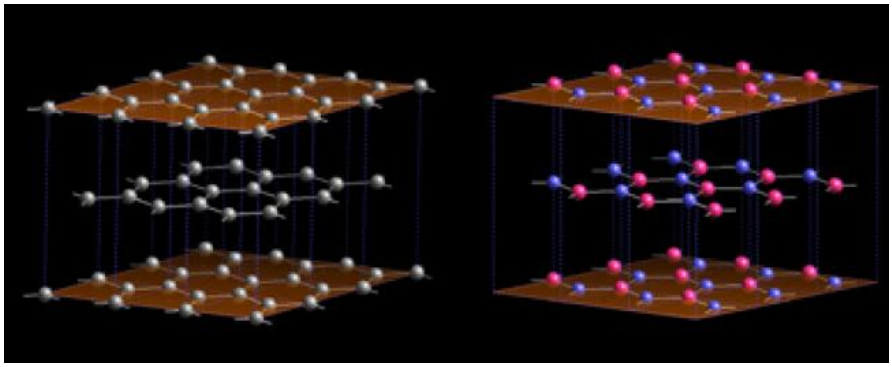
Bor nitrür (BN), tüm yapıları ile doğada bulunmayan, sentetik olarak üretilen, bor ve azot atomlarının eşit oranda bir araya getirilmesi ile oluşan kimyasal bir bileşiktir. Amprik formülü BN ve katı halde beyaz renkte bulunur. Bor nitrürü oluşturan bor ve azot, periyodik tabloda karbon elementine komşudur. Bor ve azot elementleri periyodik tabloda sırasıyla III-A ve V-A gruplarında yer alıp oluşturdukları bor nitrür bileşiği, karbon-karbon bağları ile izoelektroniktir. Söz konusu izoelektronik benzerlik sayesinde, bor nitrür karbonla benzer özellikler göstermesinin yanısıra polimorfları ve kristalografik faz dönüşümleri ile de karbona oldukça benzerlik göstermektedir. Bunun sonucu olarak iki malzeme arasında izomorfizm mevcuttur (Ebin, 2007). Bu nedenle hegzagonal bor nitrür genellikle beyaz grafit veya beyaz karbon olarak isimlendirilir (Laude ve ark.,2001).

Bor nitrürün üç çeşit polimorfu vardır (Ebin, 2007). Hegzagonal bor nitrür (h-BN) grafite, kübik bor nitrür (c-BN) elmasa, vürtzit bor nitrür (w-BN) ise kristal yapısı olarak karbonun içi boş bir küreyi andıran polimorfuna benzemektedir (Ebin, 2007; Haubner, 2002; Wentorf, 1957). Her bir yapının farklı özellikleri vardır. Doğada bulunmayan yapay bir malzeme olan hegzagonal bor nitrür bor ve azotun bir araya getirilmesiyle üretilmektedir. Hekzagonal bor nitrür sıcaklık ve basınç etkisiyle kübik bor nitrüre dönüştürüldüğünde elmas sertliğine benzer özelliklere sahip olmaktadır (Pease, 1952; Dreissig, 2002).

Hegzagonal BN sentezi ilk kez 1842 yılında Balmain tarafından yapılmıştır ancak malzemenin ticarileşmesi yüz yıl sonra gerçekleşmiştir (Jansen, 2002). Grafit ile h-BN yapısal benzerliği o tarihlerde bilinen bir husus olmakla beraber, 1957 yılında Wentorf, yüksek sıcaklık ve basınç koşullarında elmasa benzer yapıdaki c-BN sentezlemeyi başarmıştır. Elmastan sonra ikinci sert malzeme olan c-BN 1969'dan itibaren kullanılmaya başlanmıştır. Vürtzit bor nitrür ise normal koşullarda stabil olmayıp, oda sıcaklığında 13 GPa basınç altında veya dinamik şok yöntemleri ile elde edilen, bor nitrürün oldukça sert bir formudur (Haubner, 2002; Bundy ve ark., 1963). BN üstün kimyasal, elektriksel ve ısıl özelliklere sahip bir bileşik olup yaygın olarak bilinen üç kristal yapısıyla ilgili özellikler şöyledir (Çelik, 2010; Ebin, 2007);

1- h-BN (Hegzagonal bor nitrür, Grafit özdeşi):

Tabakalı hekzagonal yapıya sahip olup grafite çok benzer, bu özelliğinden dolayı beyaz grafit olarak da adlandırılır. Teorik yoğunluğu 2,27 g/cm^3'tür. Şekil 2.1. 'de h-BN ve grafitin kristal yapıları görülmektedir.



Şekil 2. 1. Grafit (solda) ile h-BN (sağda) kristal yapıları arasındaki benzerlikler (Laude ve ark., 2001)

Grafit ile h-BN kristalografik parametreleri neredeyse eşittir (Laude ve ark., 2001). Grafit ve h-BN için a ve c kenarları uzunlukları sırasıyla a_{BN} =2,504 Å, c_{BN} =6,661 Å, a_G =1,456 Å ve c_G =6,696 Å'dur. B-N bağ uzunluğu 1,446 Å, C-C bağ uzunluğu ise 1,45 Å'dur (Çelik, 2010). Tabakalar arası mesafe h-BN için 3,33 Å, grafit için 3,34 Å'dur. Hegzagonal bor nitrür de altıgenler c ekseni boyunca B ve N atomları birbiri üzerine gelecek şekilde dizilmişlerdir. BN kafes yapısında her bor atomu azot atomları ile, her azot atomu da bor atomları ile çevrelenmiştir. Kafes tabakaları içinde aynı şey geçerli olup bor atomunun alt simetriğinde azot atomu, onun altında yine bor atomu mevcuttur (Laude ve ark., 2001).

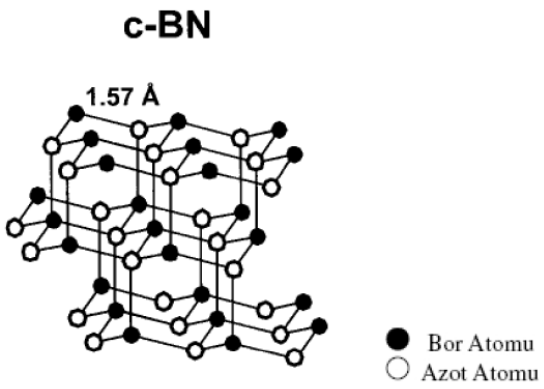
Ergime sıcaklığı 2600 °C olan h-BN, atmosfer koşullarında 1000 °C, argon gazı altında 2200 °C ve azot gazı altında 2400 °C'de stabilitesini kaybeder (Ebin, 2007).

"a" kafes parametresi yönündeki güçlü bağlar ve "c" kafes parametresi yönündeki zayıf bağlar sayesinde mükemmel yağlayıcı özelliğe sahiptir. Malzeme tabanındaki zayıf bağların sürtünme sırasında kopması ile kayganlık ve yağlayıcılık özelliği kazanır. Diğer katı yağlayıcılar ile kıyaslandığında, molibden disülfür 350 °C'de grafit 600 °C'de uçarken, hegzagonal bor nitrürün 900 °C'ye kadar yağlayıcılık özelliğini koruduğu bilinmektedir (Ebin, 2007).

2- c-BN (Kübik bor nitrür) :

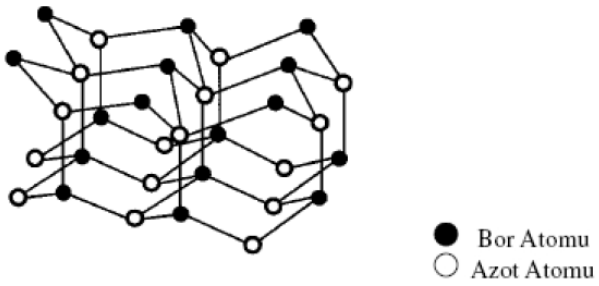
Yüksek sıcaklık ve basınç altında elde edilebilen kübik çinko blend formundadır. Teorik yoğunluğu 3,48 g/cm^3 'tür (Töre, 2006).

Kübik bor nitrürün kristal yapısı elmasa çok benzerdir. Elmas kristalinde olduğu gibi bor ve azot atomları tetrahedral biçiminde koordine olmuşlardır. Kübik bor nitrürde halkalar c ekseni boyunca bor ve azot atomları birbirleri üzerine gelecek şekilde dizilmişlerdir (Çelik, 2010). Şekil 2.2.'de c-BN'e ait kristal yapısı görülmektedir.



Şekil 2. 2. Kübik bor nitrür kristal yapısı (Çelik, 2010)

3- w-BN (vürtzit bor nitrür) : BN yarı kararlı hekzogonal fazda da bulunabilir ve bu faza wurtzite fazı denir (Laude ve ark., 2001). Yüksek yoğunluğa sahip würstitik formun teorik yoğunluğu 3,48 g/cm^{3}' tür. Şekil 2.3.'de vürtzit BN kristal yapısı görülmektedir.



Şekil 2. 3. Vürtzit bor nitrürün kristal yapısı (Çelik, 2010)

BN kimyasal kararlılığından dolayı özellikle yüksek sıcaklıklardaki uygulamalarda karbonun yerine tercih edilmektedir. Erimiş metallere karşı (Al,Fe,Cu,Zn) ilgisiz olan h-BN, ayrıca 1000 °C kadar hava ortamındaki korozyona da dayanıklıdır. (kıyaslama için ek bilgi vermek gerekirse grafit 500 °C de, MoS_2 350 °C de, WS_2 ise 420 °C de yanar.) bu yüzden BN yüksek sıcaklık uygulamalarında ilgi çeken bir malzemedir (Laude ve ark., 2000).

2.1.1. Bor Nitrür Tozlarının Üretim Yöntemleri

Bor nitrür ilk olarak 1840'larda İngiliz Kimyacı, W.H.Balmain tarafından ergimiş borik asit ve potasyum siyanür kullanılarak hazırlanmıştır. Fakat bu bileşik kararlı değildi ve kararlı bir bor nitrür elde edebilmek için çok sayıda girişimlerde bulunulması gerekmekteydi. 1950'lerde Carborundum ve Union Carbide Firmaları sanayi ölçeğinde bor nitrür tozu hazırlamayı başarmış ve şekil verilmiş bor nitrür parçalarını ticari uygulamalara uygun şekilde gelişmiş sıcak presleme teknikleri ile işlemiştir (Alkoy, 1994; Lelonis, 2001; Niedenzu, 1965).

Ancak, Alfred Stock ve meslektaşlarının 60 yıl kadar önce yaptıkları ilham verici çalışmalar ve bor hidrürlerin araştırılmasında geliştirdikleri basit deneysel teknikler, bor azot türevlerinin detaylı incelemelerinin yapılması için gereken kaynağı sağlamıştır. 1926'da Stock ve Pohland diboranın amonyak ile girdiği ve borazin $(-BH-NH)_3$ "inorganik benzen" ile sonuçlanan tepkimesini incelediler. Bu olay modern bor azot kimyasının doğuşu olarak da nitelendirilebilir (Kalafatoğlu, 1987; Stock, 1933; Stock,1926).

Bor nitrür seramik tozlarının üretiminde endüstriyel çapta uygulanan üç temel üretim yöntemi bulunmaktadır. Ticari yöntemler dışında, hegzagonal bor nitrür tozlarının, azot plazması altında, borik asitten (H_3BO_3) eldesi de mümkündür. Plazma yönteminde, çok ince tane boyutuna sahip hegzagonal bor nitrür tozları üretilebilmektedir. Diğer bir yöntem de bor nitrür tozlarının bor oksidin karbotermik redüksiyonu sonucu üretilmesidir.

Bor nitrür seramik tozlarının endüstriyel üretiminde, borik asit (H_3BO_3) veya boraks ($Na_2B_4O_7$) gibi boratlar, amonyak veya üre ($(NH2)_2CO$) gibi azot içeren bileşikler ile birlikte ısıtıldığında B-N bağı oluşturur. Boraks ve üreden hegzagonal bor nitrür tozu üretimine ait reaksiyon aşağıda gösterilmiştir:

$Na_2B_4O_7 + (NH_2)_2CO = BN + NaOH + CO_2$ (1)

Üretim prosesinde sırasıyla karıştırma, nitrürleme, öğütme, yıkama, kurutma, kristalizasyon ve tekrar öğütme işlemleri sonucu hegzagonal bor nitrür tozu elde edilir (Lipp, 1989; Johnson, 1980).

Plazma yönteminde bor nitrür tozları, iki aşamada üretilmektedir; ilk aşamada borik asit tozunun azot plazması içine püskürtülmesi sonucu buharlaştırılması ve ayrıştırılması işlemi sonucunda azot plazması kısmen soğumakta uygun B-O-H-N sistemini vermektedir. İkinci aşamada B-O-H-N sistemine, soğutucu ve indirgeyici

olarak, uygun miktarda metan püskürtülmektedir. Böylece uygun B-O-C-H-N sistemi ve elverişli sıcaklık aralığında (1200 °K<T< 2600 °K) bor nitrür tozları üretilmektedir (Kostic, 2000).

Bor nitrür tozlarının bor oksidin karbotermik redüksiyonu sonucu üretilmesi, B_2O_3 ile aktive edilmiş karbon karışımlarının azot atmosferi altında 1500 °C'de 120 dakika süre ile tutulması yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. (2) nolu tepkimeye göre azot gazı ortamında bor oksidin karbonla indirgenmesi bor nitrür oluşumunu sağlamaktadır.

B_2O_3 (s) + 3C (k) + N_2 (g) = 2BN (k) + 3CO (g) (2)

Tepkime ürünleri belli işlemler sonucunda külden ve tepkimeye girmemiş B_2O_3'den arındırıldıktan sonra saf BN tozu üretilmiştir (Aydoğdu, 2003).

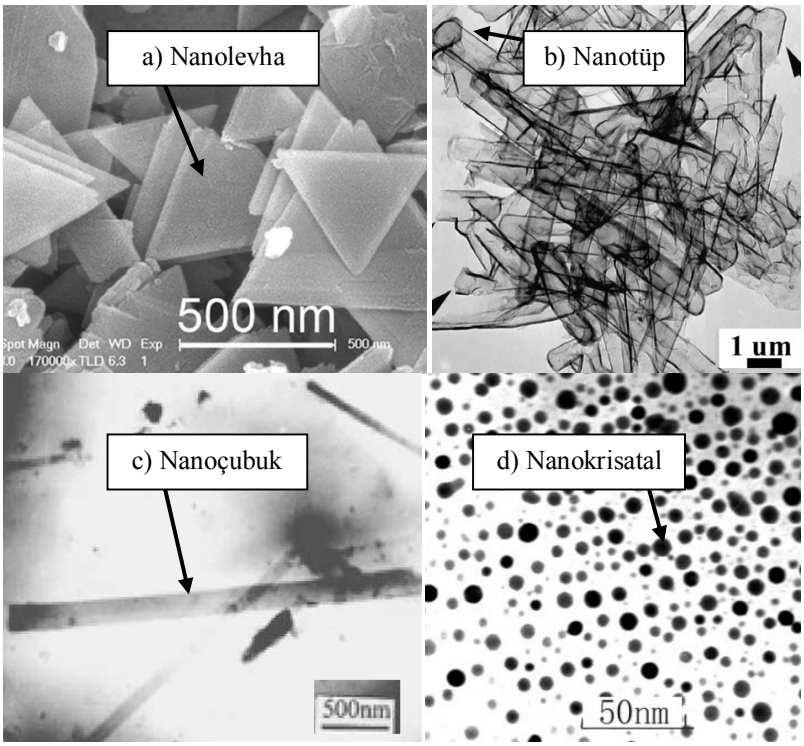
2.1.2. Bor Nitrür Nano Yapılar

Yoğun madde fiziğinde, ideal kristal, belirli simetrilere sahip, üç boyutta da sonsuz uzunlukta bir örgü ve örgü noktalarındaki atom veya moleküllerden oluşur. Örneğin, mikro elektroniğin temel malzemesi olan silisyum kristali, yüzey merkezli kübik yapıda milyarlarca birim hücrenin peş peşe tekrarından meydana gelir. Kristallerin üç boyutta gösterdiği ilginç elektrik, optik ve manyetik özellikler, bu üç boyutun sınırlanmasıyla tamamen farklı özellikler gösterebilir. Kristal büyüklüğünün nano metrik boyutlara indirilmesiyle hareketleri kısıtlanan serbest elektronlar nedeniyle onlarca atomdan oluşan nano kristaller, kuantum mekaniğinin beklentilerine uygun olarak kocaman bir atom gibi davranabilirler. Tıpkı tek bir atomun elektron enerji düzeyleri gibi enerji düzeyleri sergileyen nano kristalleri, kuantum noktaları olarak da adlandırmak olası yani çok çeşitli malzemelerden nano kristaller elde etmek de mümkündür (Erik, 2010).

Nano teknolojinin en önemli konularından biride bor nitrür nano tüplerdir (BNNT). Bor nitrür nanotüpler hegzagonal bor nitrür tabakalarının tabaka ekseni etrafında dönmesi ile ortaya çıkan tüp şekillerindeki yapılardır. BNNT'ler, ileriki konularda ayrıntılı biçimde incelenecektir.

BN nano ağ, iki boyutlu inorganik yapılı yeni bir materyaldir. Oldukça düzgün olan ağ yapısı ile rutenyum ve radyum üzerine h-BN'nin tek bir tabakasını içerir. İki gözenek merkezi arası uzaklık 3,2 nm ve gözenekler 0,05 nm derinliğindedir. BN nano ağ, 796 °C sıcaklık ve üzeri sıcaklıklar için boşlukta, havada ve bazı sıvılarda kararlıdır. Bu karakteristikler, nano teknolojide nano ağın farklı uygulamalarına ışık tutmaktadır (Erik, 2010).

Bor nitrüre ait nanoçubuk (rod), nanolevha(plate), nano koza (cocoons) ve nano bezelye (peapods), nanokristal şeklinde diğer nano yapılarıda mevcuttur. Şekil 2.4.'de bazılarına ait SEM görüntüleri görülmektedir.



Şekil 2. 4. Bor nitrür nano yapılar (Bao[a], 2009; Dai J[b]., 2007; Hao[c], 2002; Hao[d], 2002)

2.1.3. Hegzagonal Bor Nitrür ve Karbon Nanoyapılar

Tüp formundaki karbon, yüksek çözünürlüklü geçirgen elektron mikroskobunun (HRTEM) geliştiriltiğinden bu yana bilinmektedir. Tüp, eşmerkezli hegzagonal tabakaların silindir haline gelmesi ile oluşmuş çapları nano boyutunda olan yapılardır. Tüp uzunlukları çaplara göre makroskobik boyutta olup boy/çap oranı 10^5 e kadar çıkabilir (Laude ve ark., 2001).

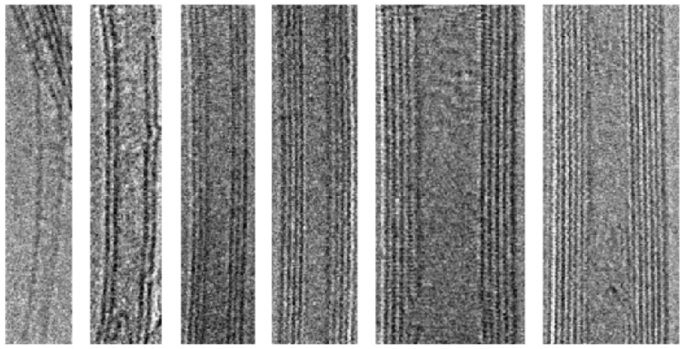
Bor nitrür nanotüpler, hegzagonal bor nitrür tabakalarının tabaka ekseni etrafında dönmesi ile ortaya çıkan tüp şeklindeki yapılardır. Hekzagonların silindir üzerinde sürekliliğinin devam etmesi ile oluşan sarmal şekilli nanotüpler, katman sayısına göre tek cidarlı, çift cidarlı veya çok cidarlı olarak gruplandırılır (Laude ve ark., 2001).

Çok cidarlı nanotüpler, tek bir nanotüpün kendi içerisinde birden fazla katlanmasıyla çok cidarlı nanotüp oluşturabileceği gibi, farklı çap değerine sahip nanotüplerin iç içe geçmesiylede oluşabilmektedir. Çok cidarlı nanotüplerin tek cidarlı

nanotüplere göre avantajı kimyasal etkilere dayanımlarının daha fazla olması ve kafes yapısında oluşabilecek hasarlardan daha az etkilenmeleridir (Karabulut, 2009).

Karbon nanotüpler sahip olduklar elektronik, mekanik ve termal özellikleri sayesinde araştırmacıların oldukça ilgisini çekmektedir. Tek cidarlı karbon nanotüpler (SWCNT) yaklaşık 1nm çapında olup helis tipine bağlı olarak metalik yada yarıiletken olarak davranabilir. Her nekadar günümüz teknolojisinde üretilen SWCNT özelliklerini belirlenebilmekte ve bu özelliklerde sentez gerçekleştirilsede bazı elektronik cihazlarda kararlı yapıya sahip yarıiletken malzemeler kullanılmaktadır. Bu nedenle araştırmacılar SWCNT ile yaklaşık özellkilere sahip küçük devrelerde kullanabilecekleri başka malzemeleri araştırma gereği duymuştur. BNNT bu bakımdan ilgi çekici olup yarıiletken bant boşluklarının ve üretim saflığı yüksek olduğundan tercih edilmektedir. Grafit ve h-BN nin elektronik özellikleri birbirinden zıt derecede farklılık gösterirler.

BNNT' ler, h-BN yaprağının tüp haline getirilmiş şekli olarak düşünülebilir. Şekil 2.5.'de geçirgen elektron mikroskobu ile görüntüleri elde edilmiş tek cidarlıdan (SWBNNT), 6 cidarlıya (MWBNNT) kadar olan BNNT' ler görülmektedir (Laude ve ark., 2001).



Şekil 2. 5. Soldan sağa doğru tek cidarlıdan başlayarak 6 cidarlıya kadar artan BNNT TEM görüntüleri (Laude ve ark., 2001)

Kimysal yapısına bağlı olarak metalik ve yarı iletken elektronik yapsısna sahip olabilien karbon nanotüplerden farklı olarak 1nm üzerindeki çapa sahip olan BNNT' ler 4 eV band boşluğuna ship olması nedeniyle yarıiletkendir. CNT ve BNNT özellikleri karşılaştırılacak olunursa, iki malzeme için de elastisite modulü, yakınlık göstermektedir. CNT için ölçülen ve oldukça yüksek bir değer olan termal iletkenlik BNNT ile için de yüksek bir değerdedir. BNNT' lerin kimyasal dirençleri CNT’ den daha yüksek olduğundan havada yüksek sıcaklıklara kadar dayanabilmektedir. BN kimyasal kararlılığından dolayı özellikle yüksek sıcaklıklardaki uygulamalarda karbonun yerine tercih edilmektedir

BNNT' ler yapıları yanı sıra, mekanik özellikleri de CNT' ler ile çok benzerdir. BNNT' lerin karbon nanotüpler gibi oldukça yüksek Young modülüne sahip ve 1.22 TPa olduğu tahmin edilmektedir (Chopra ve Zettl, 1998). Ishigami ve ark. (2003) BNNT' lerin termal iletkenliklerini 600 W /m.K olarak belirlemişlerdir. Termal gravimetrik analizi (TGA), BNNT' lerin yaklaşık olarak 800 °C de, CNNT' lerin ise yaklaşık olarak 400 °C de oksidasyona başladığını ve dolayısıyla BNNT' lerin oksidasyon direncinin daha yüksek olduğunu göstermektedir (Chen ve ark., 2004). BNNT' lerin elektriksel özellikleri de CNT' lerden farklıdır ve Gap band boşluğu 5,5 eV' e kadar ulaşır (Terrones ve ark., 2007).

2.1.4. Bor Nitrür Nano Yapıların Üretim Yöntemleri

2.1.4.1. Lazer buharlaşırma yöntemi

Kontrollü bir atmosferde, asal bir gaz akışı sağlanarak yatay bir tüp içerisinde gerçekleştirilen bu yöntemde, birbirini izleyen iki adet lazer pulsu kullanılmaktadır. Bor kaynağı olan hedef madde bir fırın içine yerleştirilmiştir. Lazer ya da ayrı bir puls demeti hedefe gönderilir ve azot kaynağı gazla reaksiyona girer. Lazer kaynağından gelen ışık ile giren enerji çok kısa bir süre içerisinde sıcaklığı arttırır. Lazerin ısı vererek yüzeyden erittiği esnada taşıyıcı gaz fırından geçirilmektedir. Üretilen nanoparçacıklar bu taşıyıcı gaz tarafından taşınır ve soğuk metal kapağın üzerinde toplanır. Bu yöntem yüksek enerji ve yüksek sıcaklık içerir ve küçük boyut aralığına sahip yapılar üretir (Gogotsi, 2006).

2.1.4.2. Mekanik öğütme yöntemi

İlk olarak, top öğütme oda sıcaklığında gerçekleştirilir ve daha sonra tavlama gerçekleştirilir. Bor kaynağı olan tozlar paslanmaz çelikten yapılmış bir hücreye yüklenir. Bu hücre içinde, birkaç çelik topları vardır. Öğütme haznesi 300 kPa basınçta azot gazı (N_2) veya amonyak (NH_3) ile doldurulur. Daha sonra, öğütme odası dönmeye başlar ve toplar bor kaynağı ile 100 saat boyunca çarpışır (Gogotsi, 2006).

2.1.4.3. Kimyasal buhar çökeltme yöntemi

Gaz fazdan katı malzeme elde etme yöntemi olan kimyasal buhar depozisyonu (CVD) sentezinde başlangıç malzemesi olarak gaz fazında bor kaynağı ve bu gaz moleküllerine enerji transfer etmek için plazma veya ısıtılmış sargı gibi bobinler

kullanılarak gerçekleştirilir. Enerji kaynağı bor atomlarına enerji verir ve ortamdaki azot gazı ile reaksiyona girer. Genellikle Ni, Fe, Co ile kaplanmış ısıtılmış altlığa doğru yayılmasıyla altlık üzerinde uçucu olmayan katı ürün üretilir. Doğru parametreler ile korunmuşsa, bu şekilde bor nitrür nanotüpler oluşabilir. CVD metot'u kullanılarak uygun metal katalizörlerle tek duvarlı nanotüplerden daha ziyade çok duvarlı nanotüpler yapılabilmektedir (Sinnot ve ark., 1999). CVD yöntemi, düşük bir maliyete sahip olduğu gibi saf ürün eldesinide sağlamaktadır (Gogotsi, 2006).

2.1.4.4. Ark deşarj yöntemi

Ark deşarj yöntemi, saf grafit elektrortlar arasına 100 A doğru akım (DC) uygulanması ile fullerens üretimi sırasında nanotüplerin varlığının tespit edilmesi ile 1991 yılında bulunan bir yöntemdir (Iijima, 1991; Krätschmer, 1990).

Ark deşerj tepkimesi, yüksek üretim hızı ve yüksek kristal nitelikli ürün eldesi gibi üstünlükleri ile nano malzeme sentezinde önemli bir yere sahiptir (Kingston and Simard 2003). Bununla birlikte ancak kesikli işletimle çalışabilme (Kingston and Simard 2003), plazma sürecinin denetimindeki zorluklar (Sinnot and Andrews 2001) ve ölçek büyütmenin neredeyse imkansız olması (Kingston and Simard 2003) gibi ciddi dezavantajları bulunmaktadır.

Ark deşarjlar; katot elektrodunda meydana gelen tepkimenin karakteristiğine veya deşarj akımının sağlandığı ortama göre sınıflandırılır (Raizer, 1991) . Ark, katot elektrodunun buharlaşmasıyla oluşuyorsa katodik ark, anot elektrodunun buharlaşmasıyla oluşuyorsa anodik ark olarak adlandırılır(Akan ve Ekem, 2006).

Katot tepkimesi süresince elektrotların temas bölgesinin yüzeyinin buharlaşmasıyla oluşan katodik ark ilk kez 1971 yılında A.A Snaper tarafından gerçekleştirildi (Snaper, 1971). Ark esnasında yüksek akımlara ulaşıldığında katot yüzeyinde parlak ve hareketli katot spotları ortaya çıkar. Bu spotlardan buharlaşan iyonlaşmış metal buharı plazması elde edilmiş olur (Radhawa, 1998).

Anot metalinin buharlaştırılmasıyla oluşan anodik ark, ilk kez 1967 yılında H.J. Hamilton tarafından önerildi (Hamilton, 1967). Bu yöntemde içerisinde buharlaştırılcak metal bulunan anot yüzeyine gelen hızlandırılmış elektron bombardımanı ile erir ve daha sonra buharlaşarak anodik metal buharı elde edilmiş olur.

Ark deşarj yöntemindeki kullanılan katalizör, atmosfer gazı, elektrot malzemeleri ve boyutları, elektrik alan gücü gibi parametrelerin etkisinin araştırılması ile 1990' ların son yarısında önemli gelişmeler kaydedilmiştir (Karabulut, 2009). Su ve

sıvı azot ortamının sentezlenen nano malzemeye etkileri üzerine deneysel çalışmalarda yapılmıştır (Jia ve ark., 2006).

Ark deşarj yönteminde genellikle inert helyum gazı ortamında grafit elektrotlar arasında 500 Torr basınçta DC ark oluşturulmaktadır. Tepkime boyunca aralarındaki mesafe 1mm' de tutulan elektrotlar genellikle su soğutmalı olup katot anotdan daha geniştir. Elektrotlara 10-35 V potansiyel, 60-100 A akım uygulanarak ark oluşturulmaktadır (Karabulut, 2009). Guo ve ark., 2007 yılında yapmış oldukları çalışmaların sonucunda en iyi kristal yapıya sahip nano yapıların 50 A değerinde elde edildiği belirlenmiştir.

Journet ve Bernier 1998 yılında yapmış oldukları çalışmaların sonucunda ark ortamında 4000 °C' nin üstüne çıkan sıcaklıklarda anot elektrotunun buharlaşarak katota ve reaktör duvarlarına aktarıldığını belirtmişlerdir. Ark deşarjda anot elektrodu reaksiyon süresince tükeneceğinden, arkın kararlılığını sağlanabilmesi için katota doğru ilerletilmesi gerekmektedir(Kingston ve Simard 2003). Bu tür bir sentezlemede katot üzerinde katodik çökelti, reaktör çeperlerinde ve ortamda ise is biçiminde olmak üzere iki tür ürün gözlenir (Journiet ve Bernier 1998,Kingston ve Simard 2009).

Lee ve ark., (2002) "dönen elektrotlu plazma süreci" kullanarak daha kararlı bir ark plazma elde etmişlerdir. Bu çalışmada, anotun kendi ekseni etrafında hızla dönmesiyle mikroboşalımları daha düzgünce dağıtarak kararlı bir plazma oluşturulmuştur. Böylece anot tekdüze biçimde tükenerek tepkime süresi uzatılmış ve hızlı dönme hareketi, merkezkaç nedenli türbülanslar oluşturarak buharlaşan malzemeyi çevreye doğru saçması sayesinde dönme hızı 0-10,000 rpm aralığında artmasıyla ÇDNT veriminin arttığı belirtilmiştir. Bu yöntemin daha sonra TDNT sentezine uygulanmasıyla elde edilen yüksek verimin yanısıra dönme hızı arttıkça TDNT çapının 1.24 nm'den 0.86 nm'ye indiği, dolayısı ile çap denetiminin mümkün olduğu tespit edilmiştir (Bae ve ark., 2002, Lee ve ark., 2002, Kingston ve Simard 2003). Mikro-yerçekimi ortamında gerçekleştirilen ark tepkimesinde toplam is benzeri yapı miktarı ve TDNT'nin bu yapı içindeki oranı ve nanotüp çapı artırılabilmiştir (Kingston and Simard 2003). Jung ve arkadaşlarının sıvı azot altında 20-27.5 V potansiyel ve 80 A akım koşullarında gerçekleştirdikleri deşarj yönteminde, kararlı bir ark plazma ile %70 oranında iyi özellikte ÇDNT içeren bir katodik çökelti üretebilmişlerdir. Bu yöntemin en önemli getirisi, karmaşık vakum sistemleri, soğutma bağlantıları ve diğer teçhizatları ortadan kaldırarak düşük maliyetli üretimi olanaklı kılmıştır (Kingston and Simard 2003).

Ishigami ve ark., (2000) tümüyle atmosfere açık bir sıvı azot tankının içinde birbirlerine bağlanmış anot çubukları ardarda katota doğru besleyip eş zamanlı olarak da sentezlenmiş ÇDNT'leri tankın giderinden almışlardır (Ishigami et al. 2000). Son yıllarda hızla önem kazanan bir diğer yenilikçi tasarım da ark meşaleleridir. Gruenberger ve ark., (2004) atmosfer basıncında 3-fazlı AC plazma kullanarak TDNT'ler ve bambu-vari nanotüpler gibi çeşitli karbon nano yapıları sentezlemişlerdir.

Yüksek nitelikli ÇDNT eldesi için atmosferin CH_4 ya da H_2 olması veya en azından bu gazları içermesi gerektiği bulunmuştur (Ando ve ark., 2004). Journet ve ark., (1997) ark deşarj ile TDNT'lerin yığın üretimi sağlamıştır. Yaygın olarak kullanılan bu yöntemde anot çubuk delinip metal katalizör ve grafit tozu karışımı ile doldurularak ÇDNT üretimi gerçekleştirilir. Ark deşarj yönteminde delinmiş anot çubuk içerisi çeşitli metal katalizör ve sentezlenecek olan makro boyutlu tozlar ile doldurularak farklı morfolojiye sahip nano yapılar elde edilebilmektedir. Katalizör olarak Co, Co/Ni, Co/Y, Co/Fe, Ni/Y, Ni/Lu ve Ni/Fe katalistleri kullanılırsa yüksek oranda (%70-90) TDNT içeren bir "yaka" elde edilir. Ni, Fe, Cu, Mn, Li, B, Y,Lu, Ni/B katalizörleri kullanılması durumunda "örümcek ağı" benzeri bir yapı elde edildiği belirtilmiştir. La, Ce, Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er, Y, Lu, Gd katalizörlerinin kullanılması durumunda katalizör taneciklerinden radyal yönde büyümüş kısa TDNT' lerden "deniz kestanesi" benzeri yapıların oluşumu gözlenirken; Co/Ru, Ni/B, Cu ve Ti katalizörleri kullanıldığında ise nanotüp oluşumu gözlenmemektedir (Journiet ve Bernier 1998). Yapılan çalışmalarda tek duvarlı nanotüp sentezi için en etkin katalizörlerin Co-Y ve Ni-Y olduğu tespit edilmiştir (Wang ve ark., 2002). Ayrıca katalizör karışımına kükürt eklemenin verimi arttırdığı belirtilmektedir (Ando et al. 2004).

Journet ve ark., 1997 yılında yapmış oldukları çalışmalarında uygulamış oldukları %1Y, %4 Ni ikili katalizör oranı günümüzde oldukça yaygındır (Karabulut, 2009). Ando ve ark. (2000) elektrotları 30' lik açı ile konumlandırılmış olan ve %4 Ni, %1 Y katalizör içeren çalışmalarnda 1-1.2 g/min gibi yüksek üretim hızlarına ulaşmışlardır.

BNNT' ler ilk olarak Chopra ve arkadaşları tarafından ark deşarj yöntemi kullanılarak 1995 yılında üretildi. Bu çalışmada içerisine saf h-BN doldurulmuş tungsten rod anot olarak kullanılırken, katot olaraktan saf bakır elektrot olarak kullanılmıştır. Üretilen nanotüplerin iç çapları 1-3nm, dış çapı 6-8 nm ve uzunluğu 200 nm kadardı (Chopra, 1995).

Loiseau ve ark. (1998) HfB_2 den yapılmış elektrotlar arasına nitrojen atmosferi altında ark uygulayark saf BNNTs sentezlemişlerdir (Loiseau, 1998).

Narita ve ark. (2003) çalışmalarında ark eritme metodunu kullanarak borür tabanlı NbB_2, YB_6, and YB_6/Ni tozlarından argon ve azot atmosferi ortamında BNNT sentezlemişlerdir. Karbon nanotüp sentezinde gösterdikleri iyi katalistik özelliklerinden dolayı Y ve Y/Ni metalleri seçilmiştir.YB_2 içeren MWBNT' ler YB_6 tozu yardımıyla 4-6 μm uzunluğunda ve 4-10 nm genişliğinde üretilmişlerdir. NbB_2 tozundan üretilen MWBNT' lerin genişlik ve uzunluğu sırasıyla 80-120 ve 12-15 nm arasında değişmektedir. Nb_2, YB_6 and YB_6/Ni tozlarının BN nanotüp sentezlenmesinde etkin katalizör madde oldukları gösterilmiştir.

Bu metod üzerine yapılan son on yıl içerisindeki birçok araştırma ile atmosfer, basınç, gaz akış oranı; elektrodun şekli, bileşimi ve yapısı; iki elektrot arası mesafe ve açı; katalizör konsantrasyonu ve bileşim; voltaj, akım, uygulanan manyetik veya elektrik alan gibi faktörlerin verimlilik ve morfolojiyi etkilediğinin farkına varırmıştır (Cui, 2004).

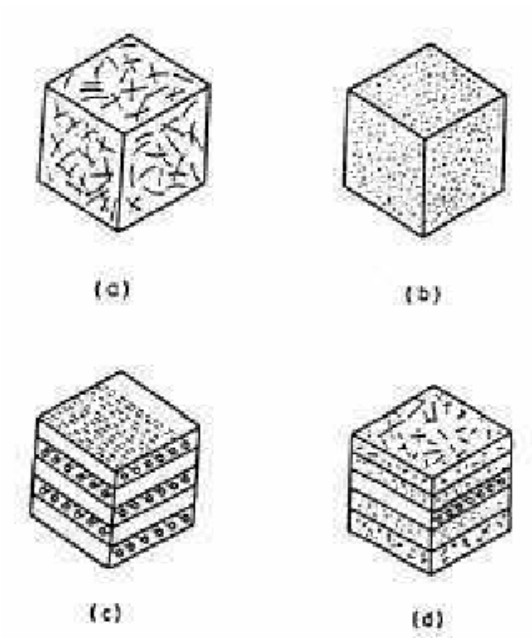
Bradley, (2003) bor nitrür nanotüp sentezi çalışmalarında geleneksel ark deşarj yönteminde bir değişiklik sunmuşlardır. %99,5 saflıktaki bor elementinden oluşmuş iletken elektrotlar, %1 Ni ve %1 Co katalizörleri kullanılarak ark ocağında argon atmosferinde eritililerek hazırlanmıştır. Hazırlanan homojen 5g' lık bor külçe, mekanik kelepçeler kullanılarak su soğutmalı bakır elektrota bağlanmış 40 V voltaj, 30 A DC akım uygulanarak bor külçenin eridiği gözlemlenmiştir. Plazma içine doğrudan saf azot gazı enjekte edilerek üretilen nanotüplerin miktarı büyük ölçüde arttırıldı. Sentez ürünü olarak çift cidarlı bor nitrür nanotüpler baskın olarak görülürken grafit benzeri BN katmanları, nanococoons olarak adlandırılan nanokoza benzeri yapılar sentezin ikinci ana ürünü olmuştur. HRTEM incelemesi sonucu BN nanotüplerin uçları grafit benzeri BN katmanları ve arasında süreklilik gösterirken nanotüplerin diğer ucunda düz açısal kapak gözlenmiştir.

2.2. Kompozit Malzemeler

Kompozit malzemeler; iki yada daha fazla malzemenin uygun özelliklerini tek malzemede bir araya toplayarak veya ortaya yeni bir özellik çıkarmak amacıyla makro düzeyde birleştirilmesi sonucu oluşturulan malzemelerdir (Ulucay, 2002).

Kompozit malzemelerin bilinen klasik metal malzemelere göre üstün yanları malzeme kombinasyonunun sonsuz sayıda olmasıdır. Kompozitlerin bu avantajları onlara malzeme özelliklerini istenildiği gibi değiştirme imkanı tanır. Dolayısı ile yapıda var olması istenen hafiflik, yüksek mukavemet, yorulma ve aşınma dayanımı, estetik görünüm, elektriksel iletkenlik, rijitlik, korozyon direnci, termal iletkenlik, gibi özellikler kompozit malzemelerle daha iyi elde edilebilir. Rijitlik, mukavemet, yoğunluk, termal ve elektriksel özellikler için istenilen değerler, uygun matris alaşımı, takviye elemanı, takviye şekli ve hacmi, takviyenin yönü ve bu kompozitlerin üretim metotları ile elde edilir. Bu avantajların yanı sıra üretim güçlüğü, işlenmesinin güç olması yanında maliyetinin yüksek oluşu ve herzaman geri dönüşümünün olmayışı gibi dezavantajları da mevcuttur. Kompozit malzemeler iyi bir şekilde dizayn edildiğinde, genellikle bileşenlerinin en iyi özelliklerini sergiler (Eskizeybek, 2006).

Yapılarında çok sayıda farklı malzeme kullanılabilen kompozitlerin gruplandırılmasında kesin sınırlar çizmek mümkün olamamakla birlikte, yapıdaki malzemelerin formuna göre bir sınıflandırma yapmak mümkündür. Bu sınıflama şekil 2.6. 'da verilmektedir (Armatlı, 1999).



Şekil 2. 6. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması a) Elyaflı Kompozitler b) Parçacıklı Kompozitler c) Tabakalı Kompozitler d) Karma Kompozitler (Armatlı, 1999)

Kompozit malzemeler matris adı verilen bir ana bileşenle, yüksek mukavemete ve yüksek elastiklik modülüne sahip olan takviye edici (elyaf, parçacık, vs.) olarak adlandırılan yapısal bileşenlerden oluşurlar. Matrisler, kompozit malzemeler içerisinde takviye elemanları olan elyafları bir arada tutmaya yarar, yani bağlayıcı olarak görev yaparlar. Matrisin amacı; desteklemek, korumak ve gerilmeyi transfer etmektir. Matrislerin yoğunlukları, rijitlikleri, mukavemetleri elyaflara göre daha düşüktür. Bununla birlikte elyaflarla birleştiklerinde daha mukavemetli ve daha iyi rijitlik özelliği olan bir malzeme ortaya çıkar (Kara, 2006).

Kompozit malzemelerde matris malzemeleri metal matrisli kompozitler, seramik matrisli kompozitler ve polimer matrisli kompozitler olarak üç ana gruba ayrılmaktadır.

Metal matris kompozitler, genellikle alüminyum, bakır, magnezyum, titanyum gibi hafif metal ve alaşımların matris işlevleriyle; karbon, boron ve diğer bazı metal elyaf, parçacık, plakacık, whisker yapısında takviye fazını oluşturmasından meydana gelmektedir (Turhan, 2007).

Seramik matrisli kompozitler (Al_2S_3, Ni_3N_4, SiC gibi), seramik veya metal parça, plaka, kristal veya elyaf olarak takviyesiyle oluşturulan, üstün ısıl dayanım ve mukavemete sahip malzemelerdir (Turhan, 2007).

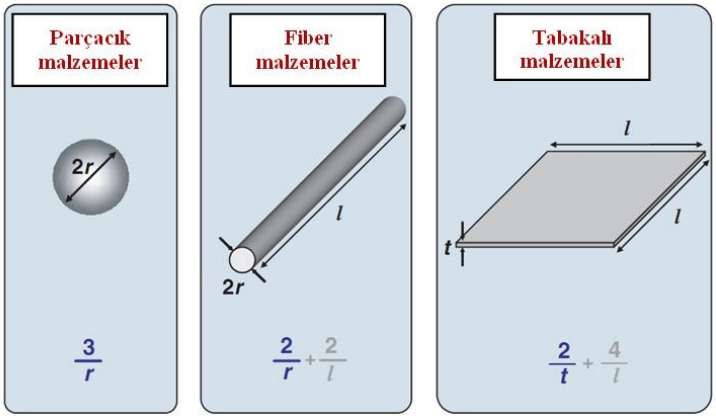
Polimer matrisli kompozitlerde plastiklerin hafif olması ve kolay islenebilmelerinden dolayı geniş bir uygulama alanına sahiptir. Kompozitlerde plastik esaslı matrisler termoset ve termoplastik matrisler seklinde iki tür olarak bulunmaktadır (Kara, 2006).

Termosetler, monomerler arasında olduğu gibi, makro molekülleri arasında da kovalent bağ bulunan plastiklerdir. Aralarındaki bağların kovalent bağ olmasından dolayı kalıp içinde ağlastırılıp imalatı tamamlandıktan sonra, ısıtılarak tekrar sekilendirilmeleri imkânsızdır. Bunun sonucu olarak da sıcaklığın artmasıyla mukavemet değerinde de azalma olmaz (Turhan, 2007).

Termoplastikler, makro molekülleri arasında sadece Van der Wals bağı bulunan lastiklerdir. Bunlar ya lineer dizilmiş ya da dallanmış durumdadırlar. Aralarındaki bağların Van der Wals bağı olmasından dolayı sıcaklığın artmasıyla mukavemet değerlerinin de azalacağı bilinmelidir. Bu sebeple plastiklerin kullanım sıcaklıklarının üst sınırları metallere göre düşüktür.

2.2.1. Takviyeler ve Dolgu Malzemeleri

Takviye ve dolgu malzemesi olarak kullanılan parçacıklarda boyut makrodan nano boyuta düşürüldükçe fiziksel özelliklerde belirgin değişikler gözlenir (Eskizeybek, 2012). Nano boyuttaki malzemeler hacimlerine oranla oldukça büyük yüzey alanlarına sahiptirler (Luo ve Daniel, 2003). Birçok kimyasal ve fiziksel etkileşim yüzey özellikleri tarafından kontrol edildiğinden, nano yapıdaki bir parçacık daha büyük boyutlarındakinden farklı özelliklere sahip olacaktır (Eskizeybek,2012). Parçacık ve fiberlerin, birim hacim için yüzey alanı malzemenin çapı ile ters orantılı olduğundan, küçük çaplardaki malzemeler birim hacim için büyük yüzey alanlarına sahiptirler (Luo ve Daniel, 2003). Kompozitlerde kullanılan dolgu malzemelerine ait genel geometriler ve yüzey alanı hacim oranları Şekil 2.7.'de verilmiştir. Genel olarak bu malzemeler geometrilerine göre parçacıklar, fiberler ve tabaka yapılar olarak sınıflandırılırlar (Schimidt ve ark., 2002). Örneğin karbon siyahı ve silika nanoparçacıkları parçacıklar grubunda sayılabilirken nanofiberler ve karbon nanotüpler fiber malzemeler grubundadır.



Şekil 2. 7. Kompozitlerde kullanılan genel takviye türleri/geometrileri ve yüzey alanı/hacim oranları (Thostenson ve ark. 2005)

Polimer matrislerde nanoparçacıkların dolgu malzemesi olarak kullanılması üzerine yapılan çalışmalar son yıllarda ivme kazanmıştır. Nanometre boyutundaki parçacıkların yüzey alanları 1000 m^2/g bulabilmektedir (Gojny ve ark., 2005). Bu büyük yüzey alanları nedeni ile yükün matristen nanoparçacığa transferi kolaylaşacak ve sonuçta matrisin mekanik özellikleri arttırılmış olacaktır (Njuguna ve ark., 2007).

Parçacık takviyeli kompozitler bir matris malzeme içinde başka bir malzemenin parçacıklar halinde bulunması ile elde edilen izotrop yapılardır. Genellikle ısıl ve elektriksel iletkenliği, yüksek sıcaklık dayanımını, aşınma dayanımını, işlenebilirliği, yüzey sertliğini geliştirmek için kullanılan parçacıkların yapının mukavemetine etkisi parçacıkların mukavemetine ve takviyenin boyutlarına bağlıdır.

İnorganik dolgular oldukça etkili şekilde, yüzey sertliğini arttırmak, büzülmeyi azaltmak, alev yavaşlatıcılığını arttırmak, renk sağlamak, görünümü geliştirmek, ısıl ve elektriksel iletkenlikleri değiştirmek ve en önemlisi maliyeti düşürmek amaçlarıyla, diğer istenen özelliklerden çok taviz vermeden kullanılmaktadırlar (Agarwall, 1980)

Parçacık takviyeli malzemede performansı etkileyen çok fazla unsur vardır. Parçacık boyutları boyut dağılımları, yapışma etkisinden dolayı yüzey enerjileri, hacimsel oranlar, homojen dağılım, parçacık eksen uzunluğu oranı bunlardan başlıca olanlarıdır.

Elyaflı kompozitler, boyu kesit çapına göre önemli derecede uzun ince elyafların bir matris yapı içerisine yerleştirilmesi ile oluşturulmaktadır. Bu kompozitlerde elyaflar sürekli, süreksiz (kısa), rastgele veya belirli bir düzende yapı içerisine yerleştirilebilmektedir. Sürekli elyafların birbirine paralel olarak yerleştirilmesi ile elyaflar doğrultusunda yüksek mekanik özelikler sağlanırken, elyaflara dik doğrultuda düşük mekanik özellikler elde edilmektedir. Elyafların belirli doğrultularda yönlendirilmesinden dolayı yapı anizotroptur. Elyaflar dogrultusunda mukavemet, elastik modül gibi değerler yüksek olduğundan, gerekli yönlerde bu özellikleri artırmak için elyaflar açılı olarak yerleştirilmektedir (Sahin, 2000).

Kompozit malzemeyi meydana getiren bileşenlerden takviye malzemesi olarak kullanılan çeşitli formlardaki fiberler matris malzemesinden daha rijit ve güçlüdürler. Fiber takviyeli kompozit malzemelerin mekanik özelliklerini belirleyen önemli parametreler fiberlerin uzunluğu, şekli, yönlenmesi, ve kompozisyonudur. Bu parametrelerden en önemlisi yönlenme faktörüdür. Fiberlerin yönelimi mukavemetlenmenin sağlanacağı ekseni belirler. Üç türlü fiber takviyesi vardır. Bunlar tek yönde, düzlemsel ve üç boyutlu takviyedir. Bunlardan tek yönde takviye yönlenme doğrultusunda en yüksek mukavemet ve elastisiteye sahiptir. Düzlemsel takviye her yönde aynı veya farklı mukavemet gösterebilmektedir. Bir yöndeki mukavemet o yöndeki fiber sayısıyla orantılıdır. Fiberler kendi uzunluk doğrultusundaki ekseni boyunca yük taşımaya el verişli olduğu için, yönlenmesi rastgele olursa herhangi bir yönde mekanik özellikleri zayıflayacaktır.

Uzun fiberler teorik olarak uygulanan gerilme yada kuvveti kesintisiz olarak iletirler. Ancak bu durum iki sebepten dolayı pratikte gerçekleşemez. İmalat faktörleri fiber boyunca optimum çekme gerilmesi elde edilmesini imkansız kılar. İdeal sürekli fiber yapısında fiberlerde hiç gerilme olmadığı yada eşit miktarda gerilme taşıdığı kabul edilir. Ancak gerçekte bu durum hiçbir zaman elde edilemez. İmalat neticesinde farklı iç gerilmelere sahip olan fiberlerden daha fazla ön gerilmeli fiberler uygulanan dış gerilmeleri destekler.

Kısa fiberlerden imal edilmiş kompozitlerde fiberler eğer yeterince düzgün yönlenmişse uzun fiberleri olan kompozitlerden daha büyük mukavemete sahiptir. Buna en iyi örnek viskerlerdir. Viskerler 10.3 GPa gibi yüksek çekme mukavemetine sahip olabilirler. Zira kısa fiberler daha az yüzey hatasına sahip bir biçimde imal edilebilirler. Kısa fiberlerden üretilmis kompozitler düzlem yada düzensiz sekiler elde etmek için kullanılır.

Pratikte bütün fiberler dairesel kesitli olarak kullanılır. Dairesel kesitli fiberler daha kolay üretilirler. Cam, plastik ve metal fiberler farklı boyutlarda üretilirler. Genel bir fiber ne kadar ince ise o kadar büyük mukavemete sahip olur. Bunun sebebi çap küçüldükçe muhtemel yüzey hatalarının elenmesidir. Karesel fiberler daha iyi bir paketleme faktörüne sahiptir. Hegzagonal yapılı tek kristal fiberler daha iyi mukavemet saglamalarına ragmen üretilmeleri ve yapıya yerleştirilmeleri zordur.

Fiber takviyeli kompozitler için hem organik hem de inorganik fiberler mevcuttur. Organik fiberlerin genel karakteristikleri hafiflikleri, esneklikleri ve ısıya duyarlılıklarıdır. İnorganik fiberler ise çok yüksek mukavemet, ısı direnci, rijitlik ve düsük enerji absorbsiyonu ile tanınırlar. Cam fiber, grafit fiber, bor fiber, kevlar fiber, organik fiberler, seramik fiberler gibi çesitleri mevcuttur. Bunlardan en yaygını ve çok kullanılanı cam, grafit ve organik fiberlerdir (Eskizeybek, 2006).

2.2.2. Polimer Reçineler

Kompozit malzemelerin matrisini oluşturan polimer reçineler elyafların yapısal bütünlüğü oluşturmasını, uygulanan yükün elyaflar arasında dağılmasını, elyafların aşınma gibi mekanik hasarlardan ve kimyasal etkilerden korunmasını sağlar. Uygun matris malzemesi seçimiyle reçinenin özelliklerine bağlı olarak, kompozitin süneklik, darbe direnci gibi performans karakteristikleri de belirlenebilr. Ayrıca kullanılan polimer reçinenin özellikleri ve fiberle uygunluğu, meydana gelen hasar mekanizmalarını önemli ölçüde etkiler.

Polimerler yüksek moleküler ağırlığa sahip organik bileşikler olup monomer adı verilen birimin sürekli tekrarlanması ile oluşurlar. 10^3 ila 10^6 monomer kimyasal reaksiyonlar sonucu bir araya gelerek polimerleri oluştururlar (Eskizeybek, 2012).

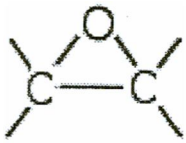
Polimer reçineler, polimer zincirlerini birbirine bağlayan bağ yapılarındaki farklılıklardan dolayı termoplastikler ve termosetler olarak sınıflandırılırlar. Uzun hidrokarbon moleküllerinden oluşan, molekülleri birbirlerine kovalent bağlara nazaran oldukça zayıf van der Waals bağları ve mekanik kilitlenmeler ile bağlı olan termoplastikler, sıcaklığın artması halinde mekanik kilitlenme etkisinin azalması sebebiyle viskoziteleri kolaylıkla azaltılabilir ve zayıf bağ yapıları dolayısıyla sıcaklıkla eritilerek tekrar şekillendirilebilirler. Aynı şekilde uzun hidrokarbon zincirlerinden oluşmuş termoset plastiklerin molekül zincirleri birbirlerine kovalent bağlar ile bağlı olduklarından termosetler üç boyutlu karmaşık katı yapıya sahip olup, termoplastiklere göre daha rijit, dayanıklı ve daha az süneklik özelliği gösteren yapılardır (Ahmad, 2009).

Termoplastiklerin matris malzemesi olarak kullanımları az olmasına rağmen üstün kırılma tokluğu, hammaddenin raf ömrünün uzun olması, geri dönüşüm kapasitesi ve sertleşme prosesi için organik çözücülere ihtiyaç duyulmamasından dolayı güvenli çalışma ortamı sağlaması gibi avantajları bulunmaktadır. Oda sıcaklığında katı halde bulunan termoplastik soğutucu içinde bekletilmeden depolanabilir. Termoplastikler yüksek sertlik ve çarpma dayanımı özelliğine sahiptirler. Oda sıcaklığında düşük işleme kalitesi sağlarlar, bu onların üretimde zaman kaybına yol açmasına neden olur. Çoğu termoset matris sertleşmemeleri için dondurulmuş olarak depolanmak zorundadır. Dondurucudan çıkarılıp oda sıcaklığında bir müddet (1-4 hafta arası) bekletildiğinde sertleşmeye başlar ve özelliklerini kaybederek biçim verilmesi zor bir hâl alır ve kullanılamaz duruma gelir. Dondurucu içinde olmak şartıyla raf ömürleri ise 6 ila 18 ay arasında değişmektedir. Termoset reçineler kimyasal etkiler altında çözülmez ve olağandışı hava koşullarında dahi uzun ömürlü olmaktadırlar (Şahin, 2000).

En çok kullanılan termosetler epoksi, polyester ve fenolik reçinelerdir (Sinha 2006). Bu çalışmada, üstün termomekanik, elektriksel ve kimyasal direnç özellikleri yanı sıra daha dayanıklı ve daha rijit olmalarından dolayı epoksid monomerinin poliamid sertleştiriciler ile reaksiyonu sonucunda oluşan epoksi reçine kullanılmıştır. Epoksi reçineler kür katkısına bağlı olarak, 5 ile 150°C arasındaki sıcaklıklarda kolay ve hızlı olarak kür edilebilmektedir (Memiş, 2009). Epoksi reçineler kürleme esnasında

düşük büzülme eğiliminde olduklarından iç gerilme oluşumu minimize edilir (Biron, 2004).

Epoksi reçineleri adını, yapısında bulunan Şekil 2.8.'de gösterilen epoksi fonksiyonel gruplarından almaktadır. Epoksi reçinelerinin her bir molekülünde bir veya daha fazla epoksi grubu vardır ve oksijen bağlarına sahip eteri yapısında bulundurur. Ticari epoksi reçineleri alifatik, sikloalifatik veya aromatik arka bağlar içerir (Joseph,1996).



Şekil 2. 8. Epoksi fonksiyonel grubu

Epoksi reçinesi ilk olarak 1930 yılının sonunda S.O. (Amerika) ve Pierre Greenlee (İsviçre) bilim adamları tarafından sentezlenmiş ve birçok endüstriyel uygulamalar için kullanılmıştır. Bu uygulama alanları; yapı malzemeleri, kaplamalar, kompozit malzemeler, havacılık, laminantlar, yapıştırıcılardır (Joseph,1996).

Epoksi diğer polimer matrislere göre pahalı olmasına rağmen, kompozitler için en çok tercih edilen polimer matris malzemesidir. Epoksilerin en çok kullanılan polimer matris malzemeleri olmasının başlıca sebepleri (Kaw, 1997);

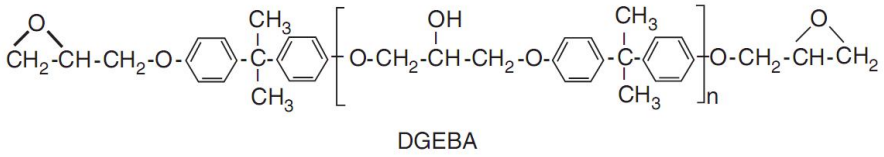
• Çekme ve darbe dayanımları oldukça yüksektir.
• Aşınmaya karsı çok dayanıklıdır.
• Yüksek sıcaklıkta iyi mekanik ve fiziksel performans.
• Hangi düzgünlük ve dokuda olursa olsun, herhangi bir yüzey yapıştırabilir.
• Oda sıcaklığında katılaşabilirler.
• Düşük viskozite ve düşük akış hızı.
• Kürleşme süresince uçuculunun düşük olmasıdır.
• Yüksek elektriksel direnç
• Yüksek kimyasal dirençtir.

Epoksilerin çapraz bağlanmaları sırasında uçucu madde oluşmaz ve çapraz bağlanmaları sonrası büzülme oranları da (%1-5) düşüktür. Ancak fiyatları yüksek ve kürleme süreleri uzundur. Kür süresini azaltmak amacıyla hızlandırıcılar kullanılarak çapraz bağlanma tepkimeleri hızlandırılır. Kullanım sıcaklıkları polimer özelliklerine bağlı olarak 150 ºC ye çıkar (Velde, 1992).

Epoksiler, epoksi gruplarının kendi aralarında homopoimerizasyonu veya anhidrid, amin, novalak gibi maddelerle reaksiyona girmesiyle elde edilirler. En yaygın

olarak kullanılan epoksi reçineleri alkali katalizör esliğinde epikloroanhidrin ile bisfenol-A'nın reaksiyonu ile elde edilen digliserid eter bisfenol-A (DGEBA)'dır.

Şekil 2.9.'da bu çalışmada kullanılan doymamış bir epoksi türü olan diglisidil ether bisfenol A'nın moleküler yapısı verilmektedir.



Şekil 2. 9. Epoksi diglisidil ether bisfenol A'nın moleküler yapısı (Kim ve ark., 2009)

Epoksiler çoğunlukla mekanik özellikler ve çevresel bozulmaya karşı dirençleri açısından birçok reçine türünden üstünlüğü ile havacılık sanayisinde yaygın olarak tercih edilmektedir. Yüksek yapışma özellikleri ve su ile ayrışmaya karşı direnci, bu reçinenin gemi inşaatında kullanılmasında yaygın hale getirmiştir. Epoksiler yapıştırıcı, mühürleyici birleşen, döküm bileşeni, cila, boya ve bir çok endüstriyel uygulama için lamine edici reçine olarak kullanım bulmaktadır (Memiş, 2009).

2.2.3. Kürleştiriciler

Epoksi reçineleri kolaylıkla sıvı halden sert termoset katı hale geçerek hal değiştirebilirler. Bu sertleşme kimyasal bir katkının (kürleştirici) eklenmesi ile gerçekleşir (Lee ve Neville, 1967).

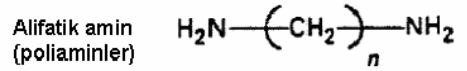
Epoksi reçineler üç tür reaksiyon sonucunda kürleşerek termoset bir yapı oluşturabilir:

1. Epoksi gruplarının birbirlerine direkt olarak bağlanması.
2. Epoksi gruplarının aromatik veya alifatik hidroksillerle bağlanması.
3. Kürleştiriciyle çapraz bağlanma çeşitli radikal gruplar arasında gerçekleşir (Bağcı, 2006).

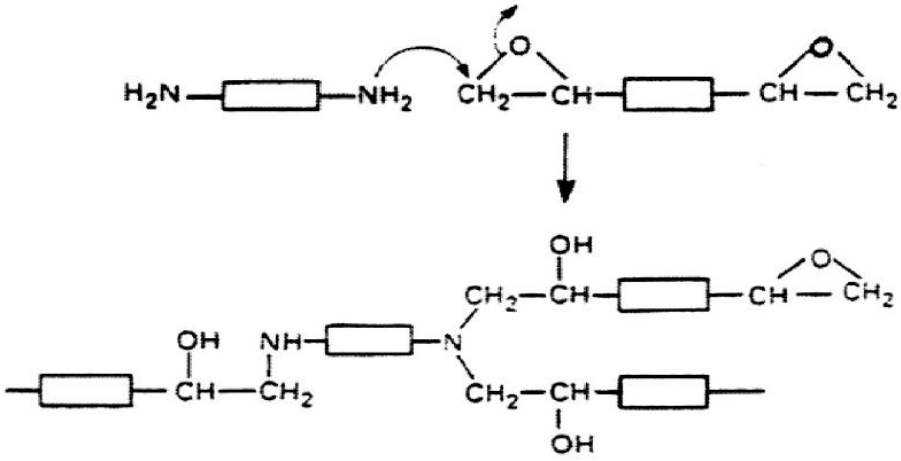
Uzun yıllardan beri yapılan çalımsalar sonucunda epoksi reçineleri için çok çeşitli kürleştiriciler geliştirilmiştir. Kürleştirici seçimi de en az reçine kadar önem taşımaktadır. Reçine sistemi için seçilen kürleştirici ne kadar uygun olursa oluşan ürünü performansı da o kadar iyi olur (Bağcı, 2006).

Poliaminler önemli kürleştirici maddelerdendir ve birçok amin için, çapraz bağlanma reaksiyonu Şekil 2.11.'de ifade edilen basitleştirilmiş reaksiyon ile

gerçekleşir. Buna göre, çapraz bağlı yapının dallanmış noktalarını vermek için her birincil amin grubu iki epoksi grubuyla reaksiyona girer (Bağcı, 2006).



Şekil 2. 10. Epoksi reçine kürlestiricilerinden poliaminlerin yapısı



Şekil 2. 11. Epoksi reçinelerin amin çapraz bağlanması (Bağcı, 2006)

Amin grupları, epoksi molekülleri ile sabit bir oranda reaksiyona girdiklerinde, reaksiyonun tam olarak gerçekleştiğinden emin olmak için, reçine ile sertleştirici arasında doğru bir karışım oranın sağlandığından emin olunmalıdır. Amin ile epoksi doğru oranda karıştırılmaz ise, reaksiyona girmemiş reçine veya sertleştirici matris içerisinde kalır ve kür edilmiş yapının malzeme özelliklerini etkiler. Bu sebeple doğru karışım oranları üretici firmalar tarafından ağırlıkça veya hacimsel olarak katılması gereken yüzdeler şeklinde verilmektedir (Memiş, 2009).

2.2.4. Fiberler

Polimer matris kompozitler de fiber takviyesin temel amacı uygulanan yükü taşımak, matrise direngenlik, mukavemet, termal stabilite ve kullanılan takviyeye bağlı olarak elekktrik iletkenliği veya yalıtımı sağlamaktır (Chang, 2001).

Fiberler genellikle bir çözelti veya eriyiğin eğrilmesi yöntemi ile cam, karbon ve polimerlerden üretilmektedirler. Sürekli fiber veya kırpılmış fiber olarak ikiye ayrılırlar. Kırpılmış elyaflar içeren kompozitler elyafların boy/çap oranına bağlı olarak kısa fiber veya uzun fiber takviyeli olarak sınıflandırılır. Eğer boy/çap oranı 100'den küçük ise kısa fiber takviyeli, büyük ise uzun fiber takviyeli kompozitler olarak adlandırılır. Sürekli fiberler içeren kompozitlerde, fiberler fitil, iplik, demet veya tel şekillerinde

kullanılır. Kumaşlar, sürekli fiber ağlarından elde edilir. Demetler genellikle eliptik kesite sahip olup 100 ila 48000 adet fiberin bir araya gelmesi ile oluşur. Demetlerin istenilen şekilde örülmesi veya dokunması ile de kumaşlar üretilir (Eskizeybek, 2012).

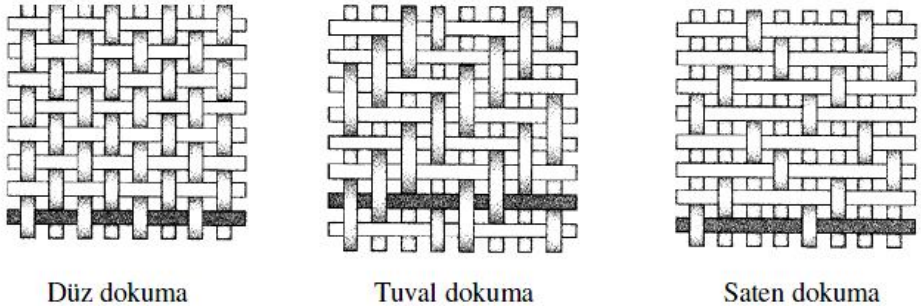
Fiber kumaşlar, fiberlerin oryentasyonuna ve fiberleri bir arada tutmak için kullanılan çeşitli yapılandırma metotlarına göre tek yönlü, 0/90°, çok eksenli ve diğer/rastgele şeklinde dört temel oryantasyonla sınıflandırılır (Memiş, 2009).

Cam, kevlar, karbon ve boron gibi çok sayıda ve farklı özelliklere sahip elyaf malzemesi vardır. Havacılık endüstrisinde birinci derecede gerilmeye maruz uçak parçalarında en yaygın kullanılan elyaf malzemeleri karbon elyaflardır (Baker, 2004).

Karbon ve grafit genellikle birbirinin yerine kullanılan terimler olmalarına rağmen grafit elyaflar; 1600 ^{0}C üzerinde bir ısıl isleme tabi tutulmakta, %99 dan fazla karbon içermekte ve 345 GPa dan yüksek elastik modüle sahiptirler. Karbon elyaflar ise daha düşük sıcaklıklarda ısıl isleme tabi tutulmakta, % 93-95 karbon içermekte ve 345 GPa dan küçük elastik modüle sahiptir (Campbell, 2004).

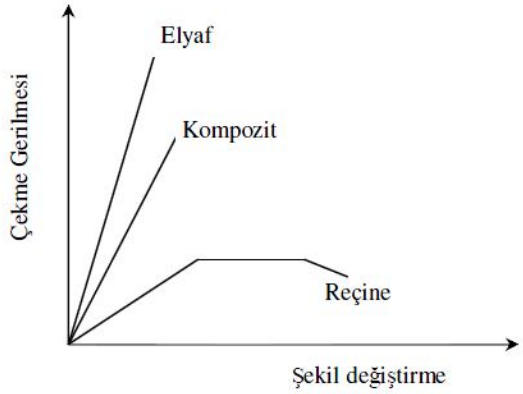
Ticari olarak karbon elyaflar, poliakrilinitril (PAN) ve zift (petrol veya kömürden üretilen) hammaddelerinden üretilmektedir (Middleton, 1990). Karbon elyaf üretim metotları termal oksidasyon, karbonlaştırma, grafitleştirme ve yüzey islemlerini içermektedir. Yüzey işlemleri, elyaf bütünlüğünün sağlanması ve elyaf-matris arasında iyi bağ oluşması için yapılmaktadır. Bu islemden sonra eger elyaflar dokuma islemine tabi tutulacaksa mekanik hasarlardan elyaf yüzeyini korumak için genellikle epoksi kullanılarak kaplanmaktadır. Yaklasık 7-8 μm çapında üretilen karbon elyafların en önemli özelliği düşük yoğunluğunun yanı sıra yüksek mukavemet ve rijitlik değerleridir (Campbel, 2004; Koşan, 2006).

Şekil 2.12.'de gösterildiği gibi elyaflar, tekstil teknolojileri kullanılarak üretim kolaylığı ve kompozit malzemenin hasara toleransını artıran dikilse birlestirme veya degisik dokuma teknikleri ile kumas haline getirilerek kullanılabilmektedir (Naik, 2008; Campell, 2004).



Şekil 2. 12. İki boyutlu dokuma tipleri (Campbell, 2004)

Parçaya gelen yükü taşıyan elyaflar, Şekil 2.13.'de görüldüğü gibi matrisin mukavemet ve rijitligini artırarak kompozitin temel yapısal özelliklerini sağlamaktadır. Elyaflarda aranan temel özellikler, yüksek elastik modül ve mukavemet, düşük yoğunluk, kimyasal uyumluluk ve üretim kolaylığıdır. Kompozit üretilirken elyaf seçimi, üretim tekniği, üretim esnasında elyafların matris tarafından ıslatılabilmesi, yönlendirilmeleri ve elyaf hacmi kompozitin fiziksel ve mekanik özelliklerinde etkilidir. Elyafların ince çaplı olarak üretilmesinin bir sonucu olarak yapısal hata olasılıkları en aza indirildiğinden büyük kütlesel yapılara göre mukavemet ve elastik modülleri daha yüksektir (Şahin, 2000).



Şekil 2. 13. Reçine, elyaf ve kompozitin çekme gerilmesi-şekil degişimi şematik gösterim (Şahin, 2000)

Elyafların ince çaplı olarak üretilmeleri ile büyük kütlesel yapılara oranla yapısal hata olasılıkları en aza indirilmiştir. Bu nedenle üstün mekanik özellikler gösterirler.

Bu çalışmada örgü karbon fiberler takviye elemanı olarak kullanılmıştır. Karbon fiber takviyeli yapılmış kompozitler, 1020 çelik konstruksiyonlardan 5 kat daha dayanıklı ve 1/5' i ağırlığında, 6061 aliminyum konstruksiyonlardan da 7 kat daha dayanıklı, 2 kat daha sert ve 1,5 kat daha hafiftirler. Ayrıca karbon fiberlerinin yorulma davranışı bilinen tüm metallerden daha iyidir. Uygun reçine ile kaplandığı zaman korozyona karşı iyi bir kompozit yapı olmaktadırlar (Walsh, 2001).

Karbon lif üretimi için yapılan araştırmalar sonucu en uygun hammaddelerin rayon, lifleri, katran ve zift olduğu belirlenmiştir (Matsumoto, 1985).

Karbon fiberlerin özellikleri kristallerin mikroyapıdaki dikey ve yatay yerleşiminden etkilemektedir. Bu kristalitlerin uzunluğu ve düzlüğü (eksene paralelliği) lif modülünü etkilemektedir. Çoklu tabakalardan oluşmuş kristalin her bir tabakası grafen denilen hegzagonal karbon atomlarından meydana gelmektedir. Tabaka içerisindeki güçlü C-C bağları fibere yüksek dayanım ve sertlik verirken, tabakalar arasındaki zayıf van der Waals bağları da kayma direncinin artmasına sebep olarak iyi

ısı ve elektrik iletkenliği sergilemesine neden olmaktadır. Kristallerin kalınlığı ve uzunluğu karbon fiberlerin elektriksel, ısıl özelliklerini ve modülünü etkilemektedir. Karbon liflerinin en önemli özelliklerinden birisi de çok iyi yorulma direncine sahip olmasıdır. 2200 °C altındaki sıcaklıklarda karbon liflerinde büzülme davranışı gözlenmemektedir.

İnorganik bir materyal olan karbon lifleri nem, açık hava, baz ve zayıf asitlerden oda sıcaklığında etkilenmemekte fakat, yüksek sıcaklıklarda oksidasyondan oldukça fazla etkilenmektedirler (Walsh, 2001).

2.2.5. Nano Kompozit Malzemeler

Nanoteknoloji temelde, moleküler boyutta çalışarak, moleküler yapısı yenilenmiş büyük yapılar elde etmektir. Bir malzemelerin nanometre boyutlarındayken gösterdiği özellikleri, aynı malzemenin makro boyuttaki özelliklerine göre değişiklik sergilemektedir. Nano kompozitler, bir matris içerisinde nano boyutlarda parçacıkların dağıtılması ile oluşan yapılardır (Kornmann, 2001).

Malzemelerin nanometrik boyuttaki özellikleri ile aynı malzemenin makro boyuttaki özellikleri değişiklik göstermektedir. Nano kompozitler, bir matris içerisinde nanometre büyüklüğünde parçacıkların dağılması ile oluşan maddelerdir. Nanometrik boydaki taneciklerin dispersiyonu ile elde edilen nano kompozitlerin mekanik, termal, optik ve fiziko kimyasal özelliklerinin saf polimerlere ve konvensiyonel kompozitlere oranla daha üstün olması sağlamaktadır. Nano kompozitlerin malzemeye getirdiği diğer üstünlüklerde modülünün artması, yapıyı güçlendirmesi, ısı direncini arttırması, malzemenin gaz geçirgenliğinin engellemesi, yanıcılığın azaltılması olarak sıralanabilir (Kornmann, 2001).

Polimer nanokompozitler konusunda ilk çalısmalara 1987 yılında Toyota Arastırma Laboratuvarlarında baslanmıs ve gelistirilen Naylon-6/doğal kil (montmorillonit) nanokompozitinin, poliamid (PA) ve konvansiyonel dolgularla hazırlanan PA kompozitlere göre birçok fiziksel üstünlükleri olduğu saptanmıstır. 1989 yılında bu çalısmanın sonuçlarının yayınlanmasından sonra tüm dünyada polimer nanokompozit çalısmaları hızla yaygınlasmıs ve farklı yapıdaki polimerlerin ve dolgu maddelerinin nanokompozit yapısı ve özelliklerine etkilerinin arastırılması yönünde büyük bir ivme kazanmıstır (Okada ve ark., 1987).

Polimer nanokompozit olarak adlandırılan malzemeler; polimer çerisinde dağıtılmış nano boyutlu organik yada anorganik, doğal yada sentetik ikinci bir faz veya katkı maddesi içeren yapıları tanımlamakta ve nano dolgulu polimer kompozitler yada anorganik-organik hibrit malzemeler olarak da adlandırılmaktadırlar (Le Baron ve ark., 1999).

Polimer nanokompozitlerin takviyesinde kullanılan nano dolgu maddeleri farklı türde, yapıda ve geometride olabilmektedirler. Bunlardan en çok kullanılanlar doğal ve sentetik killer, karbon malzemeler (nano boyutlu karbon siyahı, tek ya da çok duvarlı karbon nanotüpler, exfoliated grafit tabakaları vs.), nano boyutlu çesitli metaller, metal tuzları ve metal oksitler, amorf silika, polihedral silisyum bilesikleri (silsesquioxane vs.) ve selüloz lifleri olarak sıralanabilir (Alexandre ve Dubois, 2000).

Nano kompozit çeşitleri içerisinde kolay bulunabilen doğal kil ve silikat tabakasına dayanan çeşitler en çok kullanılan türlerdir. Kil materyalleri ve araya girme kimyası uzun zamandır çalışılan bir konudur. Dispersiyon ile elde edilen nano boyutlardaki taneciklere sahip olan bu nano kompozitler mekanik, termal, optik ve fiziko kimyasal özelliklerinin polimerlere ve konvensiyonel kompozitlere oranla daha üstündürler. Nano kompozitlerin malzemeye getirdiği diğer üstünlükler modülü arttırması, güçlendirmesi, ısı direncini arttırması, malzemeye gaz sızmasını engellemesi, yanıcılığını azaltması olarak sıralanabilir (Kornmann, 2001).

Malzemenin izotropik ya da anizotropik karakteri nano dolgunun şekli ve dağılımı ile belirlenir. Nano boyutlu dolgu maddelerinin en karakteristik özelliği, yüksek yüzey alanları nedeniyle kompozit malzemede, polimer ile dolgu arasındaki ara yüzey etkileşimlerini arttırmalarıdır. Böylece nanokompozit malzemelerde, az miktarda (ağırlıkça % 3-5) nano dolgu ile çok daha fazla konvansiyonel dolgu maddesi (ağırlıkça % 20-40) kullanılarak dahi ulaşılamayan üstün fiziksel özellikler sağlanmış olur. Dolgu parçacıklarının nano boyutlarda olmasından dolayı nanokompozitler yüksek alan/hacim oranlarına sahiptir ve çok düşük kil yoğunluklarında bile fazlar arası etkileşim alanı çok geniş olduğundan fiziksel ve mekanik özelliklerinde çok önemli artışlar görülebilmektedir (Yılmazbayhan, 2006).

2.2.6. Bor Nitrür Nano Kompozitler

Yüzyılımızın malzemesi olan plastik malzemeler (Müller, 1995) içerisinde bulunan termoplastik hammaddeler çeşitli yöntemlerle ürünlere dönüştürülürken nihai ürünün gerçek maliyetlerini azaltmak ve kalitesini (ısıl, mekanik ve elektriksel özelliklerini) iyileştirmek için şekilendirme esnasında ana plastiğe bir takım dolgu maddeleri ilave edilmektedir (Osman ve ark. 2004, Kwon ve ark. 2002). Bu dolgu maddeleri kullanılarak yapılan takviyeli kompozit malzemelrde polimer zincirinin nano parçacıklara tutunup, bu parçacıklara sarılan polimer zincirinin nano boyutlarda mekanik özelliklerinin artması esas alınmıştır. Bor nitrür nanolevhaların (BNNL) çok iyi mekanik özelliklerinden dolayı polimer zincirinin bor nitrür nanolevhalarla beraber bir kompozit yapı meydana getirerek mekanik özelliklerinin arttırılması düşünülmüştür.

Son zamanlarda yapılan çalışmalarda bor nitrür (BN); sertlik, yüksek sıcaklık stabilitesi yüksek ısı iletkenliği, yüksek erime noktası, yüksek hacimsel elektrik direnci, yüksek korozyon direnci, iyi oksidasyon direnci ve bunlara ek olarak kimyasal inertlik gibi özellikleri ile tıbbi tedavi, fotokataliz, optoelektronik cihazlar, kaplama ve elektrik yalıtımı gibi uygulamalarda büyük ilgi çekmektedir (Shi, 2004; Salles, 2012; Rudolph, 1993). BN mükemmel termal iletkenlik ve elektrik yalıtımı özellikleri ile termal iletken plastikler için uygun bir dolgu malzemesidir (Paine, 2002). Bu polimerlerin aşınma direncini geliştirmek için ve kayganlaştırıcı doğası nedeniyle süper hidrofobik yüzeyler üretmek için kullanılabilir (Raman, 2008; Burya, 1996; Pakdel, 2011). BN polimerleri sertleştirmek için kullanılabilecek uygun bir malzemedir (Michael ve ark., 2000). Hekzagonal bor nitrür, bor nitrürün diğer polimorfları arasında en çok tercih edilen yapısıdır (Lin, 2010). Bor ve azot atomu düzlemsel konjuge katmanlar oluşturmak için grafitin alternatif olarak konumlandırılmış bir izolektronik analoğudur (Lin, 2010). Yaklaşık olarak 3000 ˚C erime noktasına sahip, beyaz renkli bir tozdur (Lipp, 1989).

Polimer nanokompozitler, polimer ve nano-dolgu parçalarını birleştirerek, malzemeleri onların çeşitli fonksiyonel uygulamalarında iyi işleme ve nispeten düşük maliyetli olmaları nedeniyle akademik ve endüstriyel alanda dikkat çekmektedir. (Kickelbick, 2003; Rozenberg, 2008; Pyun J, 2003; Chan, 2002; MacLachlan, 2000). Polimer nano kompozitlerin özellikleri nano dolgu parçalarının kimyasal bileşimi, geometrisi (şekil ve boyut), dağılımı ve nano-dolgu malzemesi ile polimer matris arasındaki etkileşimin bir fonksiyonudur. Bir kompozit malzeme için en uygun

özellikler, bilinen bir bileşimin matris içinde dispersiyonu ve nanodolgu parçaları ile matris arasındaki ara etkileşimiyle elde edilebilir.

Son zamanlarda BN nanolevhalar (BNNL), BN nanokabuklar (BNNS) ve BN nanotüpler (BNNT) gibi temel nanodolgu maddeleri düşük yoğunluk, yüksek ısı iletkenliği, elektrik yalıtımı, mükemmel oksidasyon direnci, asitler ile reaksiyonlarında pasiflik, düşük sürtünme katsayısı ve termal kararlılıkları nedeniyle polimer kompozit uygulamalarında daha da ilgi çekmiştir (Golberg, 2007; Golberg, 2010).

Zhi ve ark. dolgu maddeleri olarak BNNS ve BNNT kullanarak mükemmel termal özelliklere sahip polimer nanokompozit hazırlamışlardır (Terao, 2010; Zhi, 2005; Zhi, 2009). Yu, (2012) BNNL/epoksi kompozitlerin termal özellikleri üzerine yaptıkları çalışmalarında bor nitrür modifikasyonu ile termal geçiş sıcaklığının arttırıldığı ve termal iletkenliğinin iyileştirildiği sonucu çıkarılmıştır.

Madakbaş ve ark., (2012) poliakrilonitril / hegzagonal bor nitrür kompozitlerin termal özellikleri üzerine yaptıkları çalışmalarda, h-BN ilavesiyle kompozitin termal geçiş sıcaklığının 83 ˚C' den 112 ˚C' ye çıktığı tespit edilmiştir. Ayrıca yüksek termal kararlılıklarından dolayı alev geciktiriciliğini arttırdığı belirlenmiştir.

Gao ve ark., (2011) yüksek ısıl iletkenlik, düşük termal genleşme katsayısı, düşük dielektrik sabiti gibi özelliklere sahip yüksek performanslı hegzagonal bor nitrür/ bismaleimide kompozitlerin geliştirilmesi üzerine yaptıkları çalışmalarda reçine içerisindeki hBN yüzdesi arttıkça termal iletkenliğin lineer olarak, dielektrik sabitininde de belli bir oranda artmış olduğu saptanmıştır. Ayrıca kompozitin termal genleşme katsayısının düşürülerek kompozit yapının özelliklerinin iyileştirilmiştir.

Kızılkaya ve ark., (2011) polyamidlerin termal, fiziksel ve mekanik özelliklerini geliştirmek için inorganik bileşikler ile hibridizasyonu üzerine yoğunlaşmışlardır. Hazırlanan h-BN/polyamid kompozit malzemelerin alev direncinin yani LOI (limiting oxygen index) değerinin arttığı ölçülmüştür. DSC deneyleri sonucunda da Tg sıcaklığının artmasıyla termal özelliklerinin iyileştirildiği sonucu çıkarılırken, çekme dayanımı ve çekme modülü gibi özelliklerin sistematik olarak düştüğü sonucuna varmışlardır.

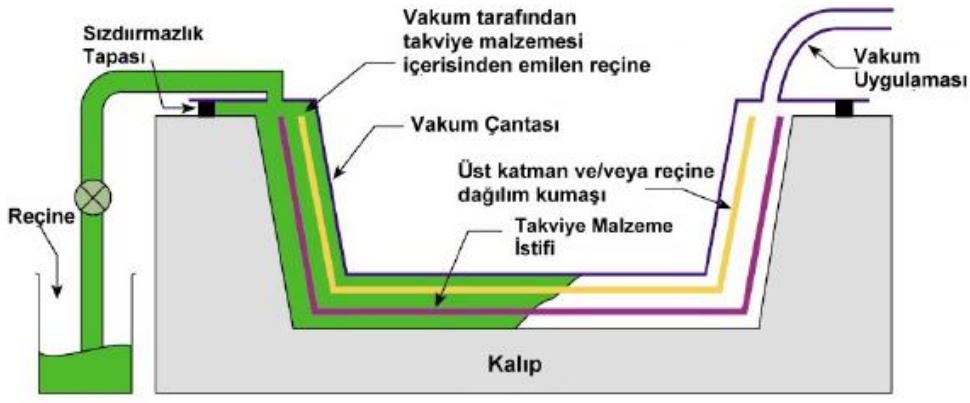
Gu ve ark.,(2011) bor nitrür dolgu maddesi içeren epoksi kompozitler üzerine yaptıkları çalışmalarda, oldukça yüksek termal iletkenlik ve eğilme, darbe direnci gibi mekanik özelliklerde iyileşme sağladığı sonucuna varılmıştır. TGA analizi sonucunda termal bozulma sıcaklığının arttığı, ayrıca dielektrik sabitinin de arttığı belirlenmiştir.

Bor nitrürün kompozit yapılarda kullanımının son zamanlarda yeni yaygınlaşmasına karşın, henüz BN-Karbon elyaf/Epoksi kompozitler üzerine yapılmış çalışma bulunmaması bu tezin çıkış noktası olmuştur. Bu çalışmada öncelikle bor nitrür nanolevhalar (BNNL) ile en iyi matris modifikasyonunu sağlamak için, epoksi reçinesi içerisinde hangi oranda kullanılması gerektiği tespit edilmiştir. Daha sonra ise yüzde ağırlıkça belirlenen bor nitrür miktarına göre VARTM yöntemi kullanılarak BNNL-karbon elyaf/epoksi tabakalı kompozit levhalar üretilerek mekanik özellikleri araştırılmıştır.

2.3. Vakum İnfüzyon Yöntemi ile Kompozit Malzeme Üretimi

Vakum yardımlı reçine transferi yöntemi (VARTM), sıvı reçinenin fiber yığınları arasına vakum etkisi yardımıyla kalıp içerisine çekilmesi prensibine dayanan sıvı kalıplama yöntemi olup tabakalı kompozitlerin üretiminde son zamanlarda sıkça tercih edilen bir yöntemdir (Gören ve Ataş, 2008).

Bir vakum infüzyon prosesin amacı reçineyi mümkün olduğunca hızlı olarak nihai konumuna getirmek ve az boşluk içeriğine sahip bir parça üretmektir (Reinforced Plastics, 2004). Üretim maliyeti düşük, zaman tasarrufu sağlayan, tek yüzeyli bir kalıp ile gerçekleştirilebilen bu yöntem hızlı ve temiz üretiminin önemli olduğu, denizcilik endüstrisinin yanı sıra büyük ve kompleks uygulamalarda kullanılmaktadır. Ayrıca bu yöntem, kompozit yapının içerdiği hava kabarcığını en aza indirirerek üretim tekniğinden kaynaklanan hatalarıda azaltmaktadır (Khattab, 2005; Reinforced Plastics, 2004). Bu yöntemin amacı, fiberler arasındaki boşlukların sıvı reçine katılaşmadan önce reçine ile doldurulmasıdır (Advani ve Sozer, 2003). Şekil 2.14.'de VARTM yöntemi şematik göstrimi verilmiştir.



Şekil 2. 14. VARTM yöntemi şematik göstrimi (Ö.Memiş 2008)

Vakum inflüzyon yönteminde ilk olarak kalıp hazırlanır ve fiberlerin kalıp üzerine serilir. Kalıp vakum çantası ile kaplanır ve vakum oluşturulurduktan sonra reçine kalıp içerisine vakumlanır. Üretilen parçaların kürlenmesi ile proses sonlanır (Chandrasekaran, 2011).

Reçine Transfer Kalıplama (RTM) ve Vakum Destekli Reiçne Transfer Kalıplama (VARTM) metodu geliştirilmiş fiber takviyeli kompozit üretiminde sıvı kalıplama prosesinin yaygın biçimde kullanılan iki sınıfıdır. RTM yönteminde fiber preformlar rijit kalıbı çevrelemektedir. Reçine fiberler arası bölgeyi iyice doldurmak için giriş olarak adlandırılan kalıptaki açıklıklardan enjekte edilir (Jeffrey ve ark, 2004). VARTM imalatı seri üretimde çekici ve uygun bir yöntemdir (Johnson ve Pitchuman, 2007). VARTM de ise preformlar rijit bir kalıp üzerine yerleştirirlir ve kalıp esnek bir vakum torbasıyla sızdırmaz biçimde örtülür (Johnson ve Pitchuman, 2007). Sistem çıkış delikleri yoluyla vakuma tabidir (Johnson ve Pitchuman, 2007). Vakum basıncı reçinenin kalıp içerisindeki giriş kanallarından geçerek kalıba çekilmesini sağlar (Jeffrey ve ark, 2004; Johnson ve Pitchuman, 2007). İki üretim yaklaşımında da son ürünün elde edilmesi, fiber yataklarının reçine akışı ile tamamen doyurulmasını içerir (Jeffrey ve ark, 2004).

RTM yönteminde reçine rijit kalıp ile preformlara basınç altında enjekte edilir. Reçine ve preformlara uygulanan basınca dayanacak kadar sert olan kalıp preformun şekil değişimini önleyebilir ve bu yüzden boyut değişiklikleri göz ardı edilebilir. Böylece hacim oranı parça boyunca sabit kalır. VARTM de reçineyi esnek bir kalıba çekmek için vakum kullanılır ve bu metotda preformların şekil değişimi kısıtlanmaz. Reçine kalıba doldurulurken preformlara uygulanan vakum basıncı parça kalınlığının ve dolum süresinin fonksiyonudur (Jeffrey ve ark, 2004)

2.3.1 Vakum İnfüzyon Yönteminin Avantaj ve Dezavantajları

Vakum infüzyon yöntemi ile üretilen kompozit tabakanın kalitesi operatörün çalışma becerisine bağlı olmadığından parça kalitesi istikrarlıdır. Lamineler arasına sıkışmış hava kabarcığının oluşturduğu hatalar oldukça azaltıldığından lamine yapı mükemmel bir biçimde birleştirilmiş ve et kalınlığı sabit olmaktadır. Kaburga, öz ve dirsek benzeri karmaşık yapıları bulunan parçaların imalatı, bir bütün olarak tek bir adımda gerçekleştirilebilmektedir. Üretilen parça net boyda hazırlanarak son (talaşlı) işlem süresini azalmakta ve parçanın kalıplanmamış yüzeyinde bir iç kalıp

kullanılmasıyla yüzey kalitesi oldukça iyi olan parçalar çıkarılabilir.Bu yöntemle iyi bir takviye-reçine oranı sağlayarak yüksek mukavemetli ve düşük ağırlıklı parçalar üretilmesine olanak sağlar. Ayrıca bu yöntemin çevre açısından da önemli bir avantajı buharlaşan organik bileşenlerin havayı kirletmemesidir (Memiş, 2008).

Yöntemin dezavantajları ise, malzeme tedarik masrafları ve talaşlı işlem masrafları yüksektir. Her ürün kendine has bazı süreç geliştirmelerine ihtiyaç duyabilmektedir (Memiş, 2008).

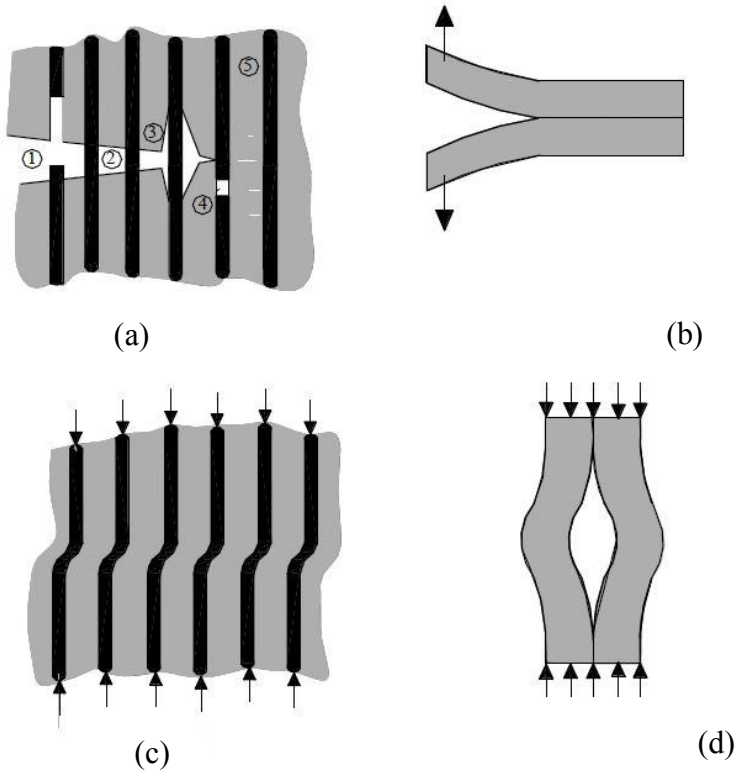
Geleneksel kompozitlerde, mekanik özellikler açısından yapılan malzeme tasarımında fiber doğrultuları değiştirilerek istenilen doğrultularda yüksek mekanik özellikler elde edilir. Nanoparçacık ve fiber takviyeli polimer (FRP) kompozitlerin takviye edilmesi konusu detaylı olarak düşünüldüğünde, FRP kompozitlerin zayıf halkası olarak bilinen tabakalar arası bölgenin takviye edilmesi önem kazanmaktadır. FRP kompozitlerde tabakalar arası bölge fiber takviyesinin olmadığı bölge olup, kompozit malzemenin servis ömrü sırasında tabaka ayrılması veya matris çatlaması gibi çeşitli mekanizmalar ile hasara uğrayarak kompozit malzemenin işlevini yitirmesine neden olabilir (Wicks ve ark., 2010). Nispeten zayıf tabakalar arası bölge özellikleri, tabakalı kompozit sistemlerin genel performansını sınırlandırır.

Tabaklar arası dayanımının arttırılması için bazı yöntemler geliştirilmiştir: 3-D fiber kumaş kullanımı, dikme ve z-pinleme (Eskizeybek, 2012). Bu yöntemlerin hepsi tabakalı kompozitlerde kalınlık yönündeki mekanik özelliklerin iyileştirilmesinde kullanılır. Ancak bu yöntemlerin hepsinde, uygulamada tabakalı kompozitler tahrip edildiği için henüz tabaka yönündeki mekanik özelliklerin düşmesindeki etkileri tam olarak ortaya koyulamamıştır (Eskizeybek, 2012). Bu bağlamda, yukarıda bahsedilen özellikleri sayesinde bor nitrür nanoparçacık takviyesi, tabakalı kompozit malzemelerin zayıf halkası olarak adlandırılan tabakalar arası dayanımının iyileştirilmesi ve tabakalı kompozit malzemeleri hasara uğratmadan servis performansının arttırılması hususunda önemli bir dolgu malzemesi olarak karşımıza çıkmaktadır.

2.4. Kompozitlerde Hasar Mekanizması

Tabakalı kompozit malzemeler, metalik malzemelere göre farklı hasar tiplerine sahiptir. (Clarke 2002). Şekil 2.15.'de fiber takviyeli kompozitlerde meydana gelebilecek hasarları türlerini göstermektedir. Çekme yükü etkisiyle kompozit tabakada Şekil 2.15.a'da gösterildiği gibi matriks çatlağı, fiber köprüsü, fiber kopması, fiber sıyrılması ve fiber-matriks ayrılması hasarlarının birkaçı meydana gelebilir. Düzlem dışı

gerilmeler Şekil 2.15.b'de görüldüğü gibi tabaka ayrılmasına sebep olabilir. Şekil 2.15.c'de ise basma yüklemesiyle oluşan fiberlerin mikro burkulması gösterilmiştir. Kompozit malzemede tabaka ayrılması olmuş bölge veya boşluk mevcutsa, Şekil 2.15.d'de gösterildiği gibi basma yükü etkisiyle makroskobik tabaka ayrılması burkulması meydana gelebilir (Chadegani, 2008).



Şekil 2. 15. Kompozitlerde hasar tipleri a) Düzlem içi hasar, b) Tabaka ayrılması, c)Mikro burkulma, d) Tabaka ayrılma burkulması (Anderson 2005)

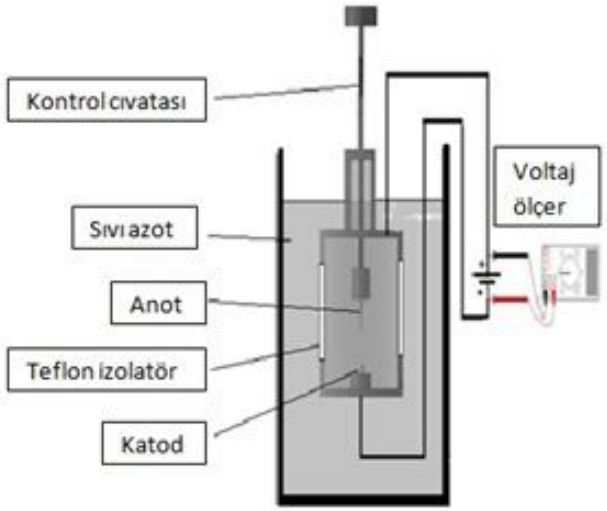
3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Ark Deşarj Yöntemi ile Bor Nitrür Nanoyapıların Üretimi

Ark deşarj yöntemi, nano boyutta parçacık üretiminde kullanılan en basit, en az maliyet gerektiren ve uygun şartlar altında oldukça verimli olan bir yöntemdir. Bu çalışmada bor nitrür nanolevhaların (BNNL) sentezlenmesinde ark deşarj yöntemi kullanılmıştır. Ark deşarj yönteminde anlık yüksek sıcaklıklara ulaşılması ve bu yüksek sıcaklıklarda bor nitrürün buharlaşarak iyonize hale gelmesini sağlanacaktır. Ark esnasında üretilen nanoparçacıkların ortam ile temasının kesilmesi ve saflığının korunması, üretimin önemli bir aşamasını oluşturmaktadır (Karabulut, 2009). Ark deşarj esnasında deneyin sıvı azot ortamında üretimin gerçekleştirilmesi ile ark bölgesinin tecrit edilmesi sağlanmıştır.

3.1.1. Ark Deşarj Yöntemi Üretim Ünitesi

Paslanmaz çelik malzemeden imal edilmiş olan ark deşarj ünitesi elektrotların bağlanacağı anot ve katot kutbu olarak iki kısımdan oluşmaktadır. Anot kısmı, elektrotlar arası boşluğu sabit tutarak arkın kararlılığının sağlanabilmesi için, elektrotun erime hızına bağlı olarak el ile kontrol edilebilecek şekilde hareketli olarak tasarlanmıştır. Katot kısmı ise sabittir. Anot ve katot kısımları birbirinden yalıtılarak ayrılmış ve elektrotlar eş eksenli olarak karşılıklı gelecek şekilde konumlandırılmıştır.



Şekil 3. 1. Ark deşarj ünitesitesi şemtaik gösterimi (Sönmezoğlu, 2013)

Ark deşarj ünitesinin şematik olarak gösterimi Şekil 3.1'de verilmiştir. Ark deşarj ünitesi basitce ark oluşumunda el ile kumanda edilerek elektrotların ileri geri hareketi için kullanılan kontrol cıvatası, sistemde kısa devre olmaması için yalıtım malzemesi olarak konumlandırılmış teflon izolatör, kontrol cıvatasının uç kısmına bağlanan anot elektrotu tutucusu, alt plaka üzerine vidalanan katot elektrotu tutucusu ve cihaza akımı sağlamak için sisteme bağlanan güç kaynağından oluşmaktadır.

Yapılan çalışmalarda bor nitrür tozları, tungsten ve bakır çubuklar, cam beher gibi bir takım laboratuar malzemelerinden yararlanılmıştır. Tungsten çubuklar Alfa Easar Company ve bor nitrür tozları BORTEK - Bor Teknolojileri Ltd. Ştid' den temin edilmiştir. Kullanılan elektrotlar bakır ve tungsten çubuklardan işlenerek imal edilmişlerdir.

3.1.2. Ark Deşarj Yöntemi Üretim Aşamaları

Yapılan deneysel çalışmalar 3 ana başlık altında toplanmıştır. Bunlar sırasıyla ön hazırlık, sentezleme ve deney sonuçlarının incelenmesidir.

3.1.2.1. Ön hazırlık işlemleri

Sentezleme çalışmalarından sonra doğru sonuçlar alınabilmesi açısından ön hazırlık çalışmalarında kullanılacak malzemelerin temizliği, üretilecek olan nanoparçacıkların saflığı açısından dikkat edilmesi gerekilen en önemli hususlardan biridir (Karabulut, 2009). Elektrotların hazırlanması ve kullanılacak tüm malzemelerin seçiminden sonra ki aşama bu malzemelerin temizlenme işlemidir. Bu nedenlerle oldukça titiz çalışılmaya özen gösterilmiştir. İki ayrı deney grubu içinde anot kutbu malzemesi tungsten olup, katot kuptu olarak deneylerden ilkinde bakır, ikincisinde tungsten elektrot malzemesi kullanılmıştır. Anot kutbuna bağlanılacak elektrot malzemesine olan tungsten rod ile eş merkezli 7 mm derinliğinde ve 3 mm çapında delik delinmiştir.Elektrotlar iki ayrı deney grubu için tungsten ve bakır malzemelerinden torna, matkap, gibi makinelerle işlenerek hazırlanmıştır. Delme işlemi gerçekleştirilmiş elektrot, %5 katalizörlü (%3Ni+%1Y+%1Co) mikro boyutlu bor nitrür tozları ile doldurulmuş ve sıkıştırılmıştır. Elektrotların doldurulması spatula yardımı ile gerçekleştirilmiş, doldurulan malzemenin sıkıştırılarak boşluk bırakmaması için delik çapına uygun sıkıştırma çubukları ile baskı uygulanmıştır. Düşük çap değerlerinde dökülme sorunlarına rastlanılmadığı için deliği kapatmaya gerek duyulmamıştır.

Hazırlanan elektrotlar ark deşarj ünitesinde ilgili yerlere bağlanmış ve ark deşarj ünitesi elektrik bağlantıları yapılıp cam beher içerisine yerleştirilmiştir. Ark deşarj ünitesinin deney sırasında sabit konumda kalması, titreşim yaratmaması ve arkın sürekliliğinin bozulmaması için beher içerisine dikkatlice yerleştirilmeye özen gösterilmiştir. Cam beher sıvı azotla doldurulduktan sonra sentezleme çalışmalarına geçilmiştir.

3.1.2.2. Sentezleme işlemleri

Sentezleme işlemine başlamadan önce, deney sıvı azot ortamı içerisinde yapıldığı için sıvı azotun beher ile ısıl dengeye gelmesi sağlanılıncaya kadar ark oluşturulmadan önce bir süre beklenilmiştir. Bu süreç içerisinde beher içerisinde bulunan sıvı azotun buharlaşarak eksildiği görülmüştür ve tekrardan elektrotların

seviyesinin üstünü geçinceye kadar behere sıvı azot ilavesi edilmiştir. Burada sıvı ortam hem ark ortamını oluşturmuş, hem de gerekli soğumayı sağlamıştır. Cam beher kullanılarak reaksiyonun net bir şekilde gözlemlenebilmesi ve takip edilebilmesi, aynı zamanda gerektiğinde müdahale edilmesi amaçlanmıştır.

Ark deşarj ünitesi kurulumu ve bağlantıları tamamlandıktan sonra güç ünitesi 50A akım değerine ayarlanarak üretim işlemine başlanılmıştır. Elektrotların ark sırasındaki durumları gözlemlenmiş, arkın kararlılığını koruyabilmesi için gerilim değeri belirli aralıkta tutulmaya çalışılmıştır. Gerilim artışı olduğunda kontrol civatası elle çevrilerek anot elektrotuna yaklaştırılmıştır. Anot elektrotunun içerisindeki tozlar tükenince işleme son verilmiştir.

3.1.2.3. Numune hazırlama işlemleri

Sentezlenen ürünlerin karakterizasyon çalışmalarında doğru ve güvenilir sonuçlar alabilmek için dikkat edilmesi gerekilen en önemli husus yine kullanılacak malzemelerin temizliği ve numunelerin toplanmasında gösterilen titizliktir. Deney sonunda oluşan nanoparçacıkları toplamak için öncelikle sıvı azotun beher içerisinden buharlaşarak uzaklaşması beklenilir ve bu arada beherin cidarlarına belli zaman aralıklarıyla alkol sıkılır. Böylelikle cidarlarda yapışıp kalan nanoparçacıkların akarak kabın dibine inmesi ve toplanması amaçlanırken aynı zamanda da nanoparçacıkların alkol ortamına alınarak havayla teması kesilmesi amaçlanmıştır. Son olarak kabın dibinde toplanan nanoparçacıklar daha küçük behere boşaltılmış ve buradan da pipetler yardımıyla silikon wafer üzerine birkaç damla damlatılarak SEM numuneleri hazırlanmış ve petri kapına konularak muhafaza edilmiştir. TEM görüntüleri içinde sıvı solüsyondan bir miktar alınıp küçük tüplere doldurularak numuneler hazırlanmıştır. Bir miktar madde yine pipet yardımıyla ayrı bir tüpe alınarak alkol ile seyreltilmiş ve FTIR numunesi hazırlanmıştır. En son olarak beher içerisindeki nanoparçacıklar vakumlu fırında kurutularak katı numuneler elde edilmiş ve bunlarda da XRD numunesi hazırlanmıştır.

3.2. Bor Nitrür Nano Levha-Epoksi Polimerik Nano Kompozitlerin Üretimi

Bu kısımda hazırlanan BNNL/epoksi nanokompozit numunelerinin hangi metotlarla nasıl üretildiği anlatılmıştır. En iyi matris modifikasyonunu sağlayabilmek açısından, bor nitrür nanolevhaların epoksi içerisinde hangi oranlarda katılacağı farklı oranlarda hazırlanan çekme numuneleri ile belirlenmiştir. Burada BNNL/epoksi nano

kompozitlerin üretimi standartlara göre hazırlanan metal kalıba dökme yöntemi ile gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada tercih edilen epoksi reçine ticari olarak bulunabilen ve Momentive firması tarafından sağlanmış olan düşük viskoziteli MGS-L285 laminasyon reçinesidir. Tez çalışmasında kullanılan nano yapıdaki h-BN'ler BORTEK Bor Teknolojileri ve Mekatronik San. Tic. Ltd. Şti. firmasından tedarik edilmiş olup boyutları yaklaşık olarak 80 nm ile 205 nm arasında değişim göstermektedir.

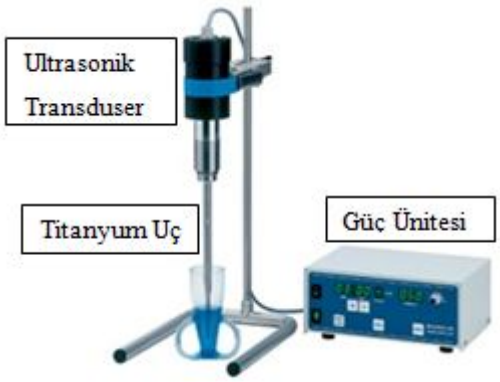
3.2.1. Bor Nitrür Nanolevhaların Polimer İçerisinde Dağıtılması

Dağıtım yöntemlerinin amacı bor nitrür nanoparçacıklarını birbirinden ayrılmış olarak reçine içerisinde homojen bir şekilde dağıtmaktır. BNNL'lar reçine içerisinde gerilme yığılmalarına neden olabilecek kümelenmeler oluşturmamalı ve bu durumdan kaçınılmalıdır.

BNNL epoksi reçinesi ile karıştırmak için uçlu sonikasyon yöntemi kullanılmıştır. Ultrasonikasyon sırasında, basınç dalgaları sıvı ortam içinde yayılır. Bu yayılım esnasında yüksek ve alçak basınç bölgeleri oluşur. Bu bölgelerin oluşma sıklığı ses frekansına bağlıdır. Düşük basınç bölgelerinde, yüksek şiddetli ses dalgaları küçük vakum baloncuklarının veya boşluklarının oluşmasına neden olabilir. Bu baloncuklar kritik hacme ulaştıklarında daha fazla enerji yutamazlar ve yüksek basınç bölgesinde sesli bir şekilde patlarlar. Bu olaya ultrasonik kavitasyon adı verilir. Bu patlama ile yüksek sıcaklık ve basınç açığa çıkar. Ayrıca bu baloncuklar patladığında yüksek hızlı sıvı jetlerinin oluşmasına neden olur (Suslick, 1990). Oluşan sıvı jet akımları yeteri kadar enerjiye sahip olabilirse bor nitrür nanolevhaları bir arada tutan kuvvetleri yenebilir ve sıvı içerisinde dağılmasını sağlayabilir.

İlk olarak uygun miktarda BNNL ve epoksi reçine alınarak tartılmıştır. BNNL' lerin birbirinden ayrılmasını sağlamak ve epoksi içerisinde aglomere olmasını önlemek amacıyla öncelikle BNNL' ler etil alkol içerisnde 15 dk sonikatörle karıştırılmıştır. Elde edilen bu süspansiyon uygun miktarda alınmış epoksi reçinesine ilave edilerek 15’ er dk periyotlarla 1 saat karıştırılmıştır. Sonikasyon sırasında, sonikasyon süresi ve sonikatör ucun epoksi reçine içersine ne kadar daldırıldığına bağlı olarak karışımın sıcaklığı artmaktadır. Ancak karışımın sıcaklığının artması, epoksinin viskozitesini düşüreceği ve karışım içersine hapsolabilecek hava kabarcıklarını engellediği için kontrol

edilebildiğinde istenilen bir durumdur. Bu sebeple karışımın gerçekleştirildiği cam bardak, içerisinde su bulunan büyük bir beher içerisine yerleştirilmiş ve karışımın sıcaklığı ölçülerek 85° C yi geçmemesi önlenmiştir. Aynı zamanda bu sıcaklıklarda alkolün epoksi karışımı içerisinden uçarak uzaklaşması da sağlanmıştır. Epoksi reçinesinin sertleştiricisi katılmadan önce karışımın sıcaklığı, 15 dk su banyosuna bekletilmesi ile oda sıcaklığına düşürülmüştür.



Şekil 3. 2. BNNL' lerin epoksi reçine içerisinde dağıtılmasında kullanılan uçlu sonikatör

3.2.2. Bor Nitrür Nano Levha-Epoksi Polimerik Nano Kompozitlerin Üretimi

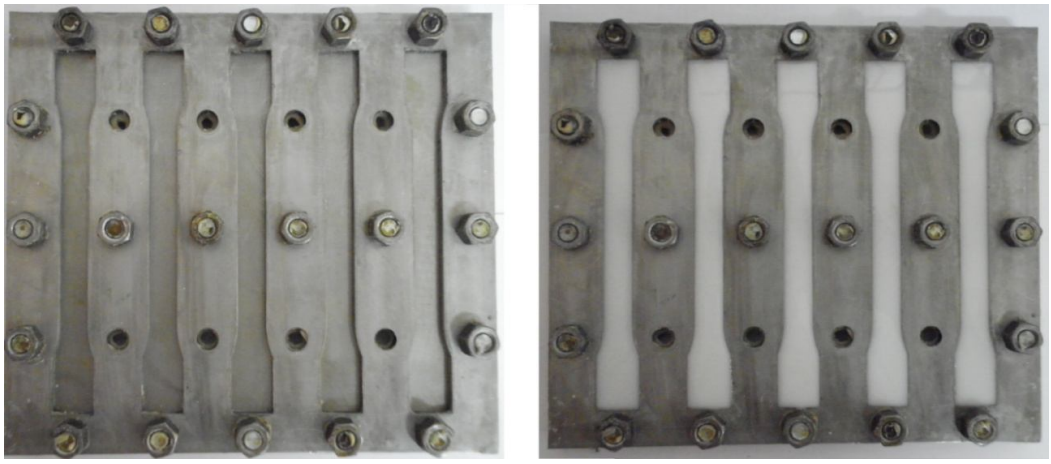
Cam bardak içerisine uygun miktarda alınan epoksi reçinesi ile ağırlıkça % 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.7, 1, 2, 3 oranlarında olacak şekilde BNNL' ler ilave edilerek 15 dakikalık periyotlar ile 1 saat uçlu sonikatörde ve 1 saat ultrasonik banyoada karıştırılarak homojen bir dağılım sağlandı. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra oda sıcaklığına soğutulması için su banyosuna daldırıldı. Burada epoksinin oda sıcaklığına soğutulduğundan emin olunması gerekmektedir. Aksi takdirde epoksiye sıcakken ilave edilen kürleştirici çok hızlı bir şekilde katılaşma gerçekleştirerek kalıba dökülmesine olanak sağlamamaktadır. Soğutulan karışıma ağırlıkça %30 kürleştirici katılarak 5 dk elle mekanik olarak karıştırıldı. Son olarak 20ºC ve 0.6 bar altında vakum fırınında gaz giderme işlemi için 20 dk bekletilmesiyle kalıba dökmeye hazır hale getirilmiştir.

ASTM (D4762 - 11a) standartlarına göre hazırlanan çekme numunesi kalıplarına polivaks sv-6 kalıp ayırıcısı uygulandıktan sonra epoksi karışımları kalıp boşluklarına dökülmüştür. Oda sıcaklığındaki fırın içerisine konularak fırın 120 ºC sıcaklığa ayarlanmıştır. İlk bir saat içerisinde fırının 25 ºC‘ den 70 ºC sıcaklığına ve ikinci saatin sonunda 120 ºC’ ye ulaştığı gözlenildi. Bu aşamadan sonra 3 saat daha 120 ºC sıcaklıkta kürlemeye devam edildi. Toplam 5 saatlik süreç sonunda fırın kapatılarak, fırının ortam ile ısıl dengeye gelmesi beklenildi. Kürleme esnasında ısının kademeli olarak

arttırılması ve numunelerin ortam sıcaklığına yavaş bir şekilde düşürülmesiyle malzeme içerisinde oluşabilecek kalıntı gerilme minimuma indirilmiştir.

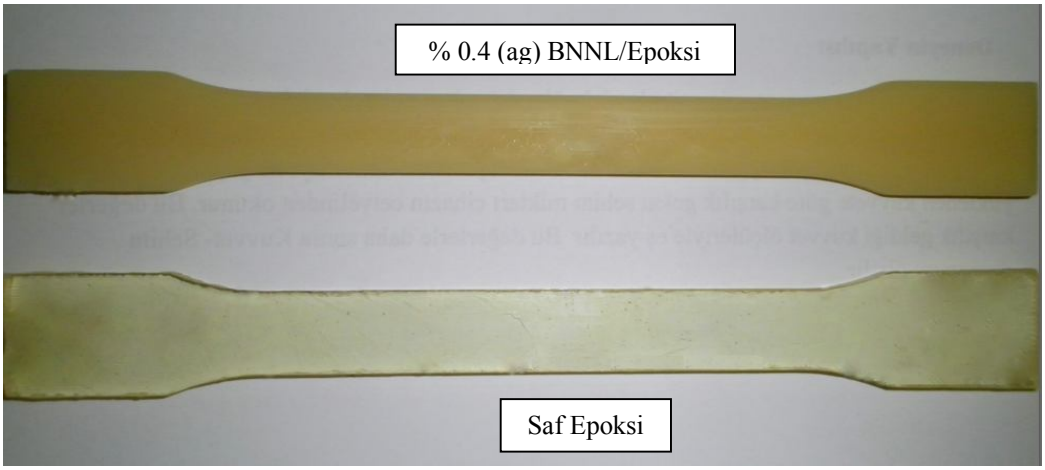
Son olarak kalıp içerisinden çıkarılan numunelerin yan yüzeyleri zımpara ile temizlenerek çapaklar ve test esnasında çentik etkisi yaratabilecek yüzeyler giderilmiştir.

Şekil 3.3.'de polimerik çekme numunelerinin yapımında kullanılan kalıp gösterilmektedir. Kalıp kabaca 4 mm kalınlığında iki adet paslanmaz çelik sacdan oluşmaktadır. Üstteki çelik sac ASTM (D4762 - 11a) standartlarındaki numune boyutlara uygun olarak lazer kesim ile boşaltılmıştır. Alt levha ise kapak vazifesi görmekte ve kalıp tabanını oluşturmaktadır. Bu iki parçaya kalıp ayırıcı sürüldükten sonra civatalarla sıkıştırılarak kalıp hazırlanmaktadır.



Şekil 3. 3. Çekme numunesi kalıbı

Şekil 3.4.'de kalıptan çıkarılmış saf epoksi ve ağırlıkça %0.4 BNNL takviyeli epoksi kompozit çekme numuneleri görülmektedir.



Şekil 3. 4. Saf epoksi ve %0.4 (ag) BNNL/epoksi nanokompozit çekme numuneleri

3.2. Vakum İnfüzyon Yöntemi ile Tabakalı Kompozitlerin Üretimi

Bu kısımda epoksi matrise yapılan BNNL modifikasyonunun, karbon kumaş takviyeli tabakalı kompozitlerin mekanik özelliklerine etkisinin incelenmesi için hazırlanan BNNL-karbon kumaş/epoksi tabakalı kompozit levhaların üretim metotu açıklanmıştır. VARTM yöntemi ile kompozit levha üretiminde en iyi matris modifikasyonunu sağlayabilmek açısından, epoksi içerisine katılacak BNNL miktarı daha önce çekme numuneleri ile belirlenen ağırlıkça %0.4 BNNL oranı esas alınarak hazırlanmıştır. Burada BNNL-karbon kumaş/epoksi levha üretimi VARTM yöntemi ile gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada tercih edilen epoksi reçine ticari olarak bulunabilen, Momentive firması tarafından sağlanmış düşük viskoziteli ve iki fazlı (%80-90 diglisidil eter bisfenol A ve %10-20 alifatik diglisidil eter karışımı) MGS-L160 laminasyon reçinesidir. Düşük viskoziteli oluşuyla vakum infüzyon metoduna uygun bu reçinenin kürleştiricisi ise yine Momentive firması tarafından sağlanan MGS-H160 (%70-90 sikloalifatik amin ve %10-30 polioksil alkil amin karışımı) dir.

Karbon fiber kumaş ve diğer tüm vakum inflüzyon ekipmanları Dost Kimya Endüstriyel Hammaddeler San. Tic. Ltd. Şti' den temin edilmiş olup karbon fiberlerin alana bağlı yoğunlukları 300 gr/m^2 olup her bir demet 12000 adet filamentden meydana gelmektedir.

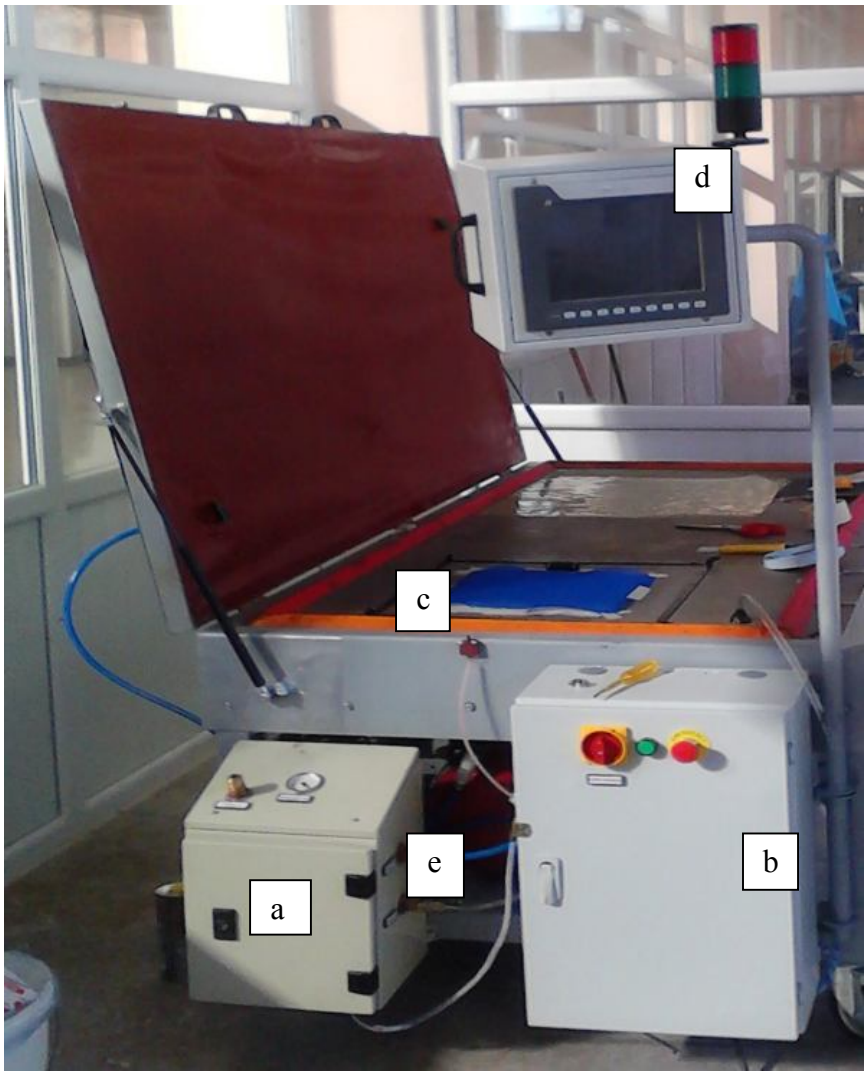
3.2.1. Vakum İnfüzyon Yönteminin Uygulanışı

VARTM yöntemi tabakalı kompozitlerin üretiminde son zamanlarda yaygın olarak tercih edilen bir metotdur (Gören ve Ataş, 2008). Literatürde farklı adlar ile bulunabilen bu yöntem (Ragondet, 2005), birbirinden küçük farklılıklar ile ayrılsa da temelde kuru fiber yığınının vakum etkisi altında sıvı reçine tarafından ıslatılması prensibine dayanmaktadır (Eskizeybek, 2012). VARTM yöntemi maliyet ucuzluğu, farklı büyüklüklerde kompozit üretimine olanak sağlaması nedeniyle tercih edilmektedir. Ayrıca, kompozit tabakaların içerdiği hava kabacığı hatalarını en aza indirir ve imalatdan kaynaklanan hurda oluşumunu azaltır (Khattab, 2005). Bu bölümde VARTM yöntemi ile bor nitrür-karbon elyaf/epoksi hibrit nanokompozit levhaların üretimi anlatılacaktır. Üretiminde kullanılan vakum infüzyon ünitesi Şekil 3.5.'de gösterilmiştir.

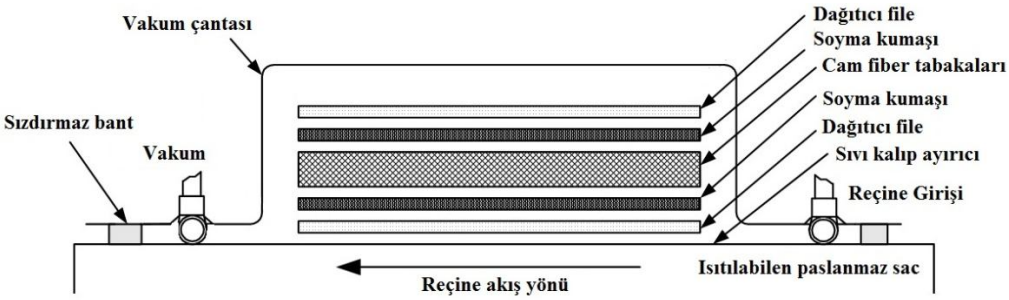
Vakum infüzyon ünitesi basit olarak sıcaklığı ve vakum basıncı kontrol edilebilen paslanmaz çelik sac ve vakum pompasından oluşmaktadır. Paslanmaz çelik sac yüzeyi öncelikle tiner ile temizlendi. Temizlenen yüzey üzerinde vakum sızdırmazlık bandı çekilerek kalıplamanın yapılacağı bölge belirlendi. Bu bölge içerisindeki yüzeye ince bir film tabakası oluşturacak şekilde polivaks sv-6 kalıp ayırıcı sürüldü. Oluşan tabaka üzerine ilk kat olarak epoksinin kılcal kanallarda ilerlemesini sağlayan dağıtıcı file ve onun üzerine kompozit levhadan ayrılmasını sağlayan soyma kumaşı serildi. Bu tabakaların üzerine uygun ölçülerde (150x300 mm) kesilen 10 tabaka örgü karbon fiber kumaşı serildi. Karbon elyaf yığının hemen üzerine tekrar filenin ayrılmasını kolaylaştıran soyma kumaşı ve son olarak dağıtıcı filenin serilmesiyle daha sonraki aşamalara geçildi. Burada hem en alt da hem de en üstte dağıtıcı file kullanılmasıyla fiber tabakalarının tamamının ıslanması sağlanarak epoksinin homojen dağıtılması amaçlandı. Reçine enjeksiyonunun yapılacağı giriş ve vakum yapılacağı çıkış spiralleri yığınların etrafına yığın uzunluğunda kesilerek yerleştirildi.

Son olarak çift vakum poşetleme oluşturularak karbon elyaf yığınlarına epoksi gönderilmesine hazır hale getirildi. Numune boyutlarının büyük olmasından kaçınılarak BNNL/epoksi karışımının karbon fiberler tarafından filtrelenmesi etkisi azaltılmıştır. Bu işlemler şematik olarak Şekil 3.6.'da gösterilmektedir.

Burada ağırlıkça %0.4 BNNL içeren epoksi karışımının hazırlamak için yeteri miktarda BN nanolevha ve tüm karbon kumaş katmanlarını ıslatmaya yetecek kadar epoksi reçine (150 gr) tartıldktan sonra BNNL' lerin epoksi içinde dağıtma prosesi daha önce bölümde anlatıldığı gibi gerçekleştirilmiştir.



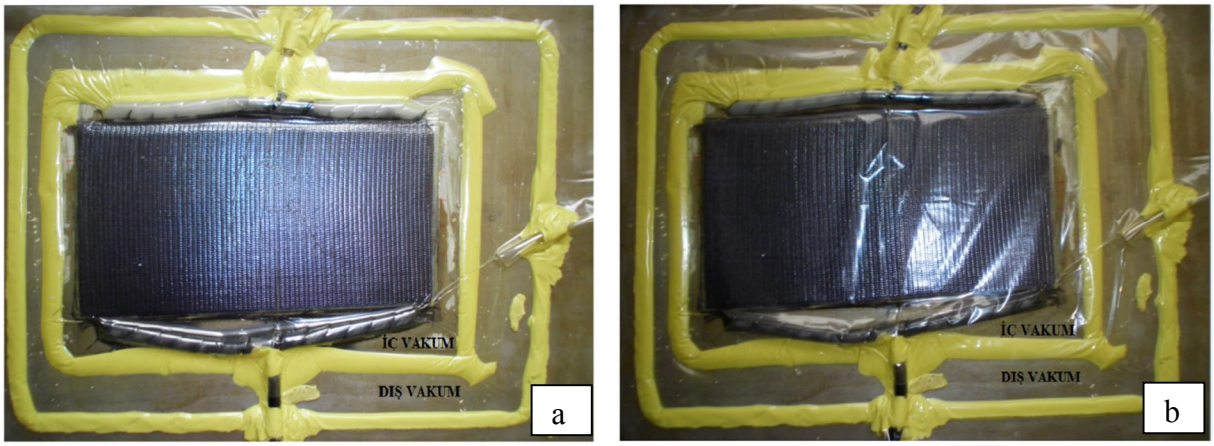
Şekil 3. 5. Hibrit nanokompozit üretiminde kullanılan VARTM ünitesi ve bileşenleri a)Sıcaklık ve basınç sensörleri panosu b) Elektrik kontrol paneli c) Sıcaklığı kontrol edilebilen çelik satıh d)Dokunmatik kontrol paneli e) Vakum pompası (Eskizeybek, 2012)



Şekil 3. 6. VARTM üretim işleminde malzeme üretiminde kullanılan yardımcı bileşenlerin yerleşiminin şematik gösterimi (Gören ve Ataş, 2008)

Epoksi veya BNNL/epoksi karışımı karbon elyaf yığını içine gönderilmeden önce ağırlıkça % 25 kürleştiricisi katılarak 5 dk boyunca el ile mekanik olarak karıştırıldı. Üretimde çift vakum yöntemi kullanıldı. Bu yöntemde yaygın olarak kullanılan metottan farklı olarak standart vakum poşetleme bittikten sonra bir kat daha vakum poşeti geçirilerek sızdırmazlık sağlandı. Şekil 3.7.'de birinci ve ikinci poşetleme ile bunların oluşturduğu vakum bölgeleri gösterilmiştir.

.



Şekil 3. 7. VARTM metodunda de çift vakumun uygulanışı

Reçine enjeksiyonundan önce dış vakum torbası içindeki hava 0.8 bar vakum uygulanarak çekildi. İlk vakum torbasında ki iç vakum ise 0.3 bar'da tutuldu. Daha sonra, emme girişi açılarak epoksi veya BNNL/epoksi karışımı fiber yığını içersine gönderildi. Oluşturulan dış vakum ile karbon fiber tabakalarının rahatlamasına ve dolayısı ile tabakalar arasındaki mesafenin açılmasına imkân verilerek epoksi veya BNNL/epoksi karışımının tabakalar arasına nüfuziyetinin artması sağlandı. İç vakum kademeli olarak 0.8 bar'a yükseltildi ve saf epoksinin veya BNNL/epoksi karışımının yavaş ve kontrollü bir şekilde ilerlemesi ile fiberlerin tam olarak ıslatılması sağlandı (Şekil 3.7.a). Bu aşamadan sonra dış vakum boşaltılarak sadece iç vakum etkisiyle fiberler sıkıştırıldı (Şekil 3.7.b). Epoksi veya BNNL/epoksi karışımı çıkış borusundan çekilmeden önce 10 dk boyunca boşlukları doldurması için beklendi. Üretilen hibrit nanokompozit levha 1 saat 50 ºC, 1 saat 100 ºC, 3 saat 110 ºC, 2 saat 80 ºC, 2 saat 50 ºC ve 2,5 saat 25 ºC de kademeli olarak kürlenmesiyle proses tamamlandı. VARTM yöntemi ile iki farklı tür kompozit numunesi üretilmiştir. İlk tür numuneler kontrol numuneleri olup epoksi matriks içerisinde BNNL'ler yoktur. Çekme ve eğilme deneylerinde kullanılacak numuneler ayrı ayrı üretilmiştir.

3.3. Analiz Teknikleri

3.3.1. Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopi Ölçümleri

Fourıer Transform Infrared spektroskopi tekniğinde numuneye zarar vermediği bilinen IR ışının soğurulması, moleküle özgü titreşim ve dönmeye ve bunun sonucu olarak da belirli frekans değerlerinde karakteristik sinyallerin oluşmasına neden olmaktadır. Bu nedenle moleküler yapıların karakter tayininde çok önemli bir yer teşkil etmektedir.

Elektromanyetik spektrumun dalga boyu 0.75 μm ile 1000 μm arasında kalan bölgeye infrared bölgesi adı verilir. İnfrared bölgesini, yakın (0.75 μm-2.5 μm), orta (2.5 μm—15 μm) ve uzak (15 μm—1000 μm) infrared olarak üçe ayırılır. Infrared absorbsiyon spektroskopisine titreşim spektroskopiside denilir. Bunun sebebi infrared ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından absorplanmasıdır. Çünkü infrared ışıması UV ve görünür bölge ışıması gibi elektronik geçişleri sağlayacak kadar yüksek enerjili değildir. Ancak moleküldeki dönme ve titreşim düzeyleri arasındaki geçişleri sağlayabilir. Kızılötesi (IR) Spektroskopisi temel olarak kızılötesi ışığın incelenen madde tarafından soğurulmasına dayanır. Soğurulma, moleküldeki bağların titreşimi ve dönüşleri için gerekli miktarda dalga enerjisinin, cihaz tarafından elektromanyetik spektrumun kızılötesi bölgesinden gönderilmesiyle gerçekleşir.

Spektroskopik yöntemlerde ışıma şiddeti, frekansın veya dalga boyunun bir fonksiyonu olarak alınırken FT-IR' da zamanın bir fonksiyonu olarak alınır. Yani elde edilen spektrum zaman tabanlıdır. Işık kaynağından yayılan IR ışıması bir dalgaboyu ayırıcısından geçmeden örnek ile etkileşir. Böylece cihazın spektrum tarama hızında çok büyük bir düşüş olur.

IR spektroskopisinde katı, sıvı, gaz ve çözelti halindeki örneklerin spektrumları alınabilir. Örneğin bulunduğu forma göre örnek hazırlama farklıdır. Bu yöntemde amaç herhangi bir bileşiğin yapısı hakkında bilgi sahibi olmak veya yapısındaki değişiklikleri incelemektir. Bileşiğin alınan IR spektrumu ile yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri, yapının aromatik veya alifatik olduğuna dair bir bilgi edinebiliriz. Bu yöntem tek başına çok aydınlatıcı olmamaktadır. Diğer spektroskopik yöntemlerde destekleyici olarak kullanılmalıdır. IR spekturumunda 3600-1200 cm^{-1} arasını kapsayan bölge foksiyonel grup bölgesi, 1200-600 cm^{-1} arasını kapsayan bölge ise küçük yapısal değişiklikleri veren parmak izi bölgesi olarak adlandırılır. IR atlası olarak adlandırılan

ve saf bileşiklerin spektrumlarının yer aldığı bir atlas bulunmaktadır. Alınan spektrumlar bu atlastaki spektrumlarlada karşılaştırılabilir.

FT-IR analizlerinde Perkin Elmer 1725 FT-IR spektrofotometresi kullanıldı. Numunelere ait FT-IR spektrumları azaltılmış toplam reflektans (ATR) tekniği ile kaydedildi. Her numune 550-4000 cm^{-1} aralığında ve 2 cm^{-1} çözünürlükte incelendi. ATR yüzeyi numune ölçümü alınmadan önce etil alkol ile dikkatlice temizlendi ve ölçümler temizleme işleminin ardından gerçekleştirildi.

3.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntü Analizleri

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ısınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. Gerek ayırım gücü, gerek odak derinliği, gerekse görüntü ve analizi birleştirebilme özelliği, taramalı elektron mikroskobunun kullanım alanını genişletmektedir. Örneğin 1000X büyütmede optik mikroskobun odak derinliği yalnızca 0.1 μm iken taramalı elektron mikroskobunun odak derinliği 30 μm'dir. Günümüzde modern taramalı elektron mikroskoplarının ayırım gücü 0.05 nm'ye kadar inmiştir. Büyütme miktarı ise 5X-300000X arasında değişmektedir.

Yapılan çalışmalarda morfolojik incelemeler SEM görüntüleme (ZEISS Evo LS 10) ile incelenmiştir. SEM numunelerin yüzeyleri, görüntülemeden önce, şarj etkisini azaltmak için metalik altın ile 5-8 nm kalınlığında sputter kaplama (Cressington Auto 108) ile kaplanmıştır.

3.3.3. Geçirimli Elektron Mikroskobu Görüntü Analizleri

Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) çok ince bir örnek içinden geçirilen yüksek enerjili elektronların görüntülenmesi prensibine dayanır. Elektron tabancasından elde edilen elektronlar 100-200kV değerinde hızlandırma voltajı ile numuneye yonledirilirler. Elektronların yonlendirilmesi elektromanyetik lensler kullanılarak yapılır. Elektronların örnek ile etkileşimleri sonucu oluşan görüntü büyültülür

ve floresans ekran, fotoğrafik film katmanı ya da CCD kamera gibi bir sensör üzerine odaklanır. TEM analizleri TÜBİTAK MAM bünyesinde bulunan JOEL JEM 100C TEM cihazında yapılmıştır.

3.3.4. X-Işınımı Kırınımı Yöntemi

X -Işını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X -ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Bu yöntemde çok kısa dalga boyuna sahip bir x-ısını demeti analiz edilecek numunenin üzerine gönderilir. X-ışınları kristalin üzerine geldiğinde elektronlar tarafından soğurulur ve elektronlar salınım yapmaya başlar. Salınan bu elektronlar bir X ışın kaynağı gibi davranarak her yöne X ışınları fotonları yayar. Kristalin farklı bölümlerinden saçılan bu fotonlar toplanarak ölçülebilir bir X ışını şiddeti oluştururlar. Isın demetinin maddenin üç boyutlu kristal kafeslerinde difraksiyona uğramasıyla bu maddeye has difraksiyon patterni elde edilir. Bu patternlerin standart patternler ile karsılastırılması sonucu, Kristallerin atomlarının geometrik düzeni ve aralarındaki mesafe hakkındaki çoğu bilgi bu yöntemle elde edilmiş olur.Yapılan analizlerde Shimadzu XRD-6000 cihazı kullanılmıştır.

3.3.5. Termal Gravimetrik Analizi

Bu analiz tekniği bir maddenin sıcaklığının değişimine bağlı meydana gelen ağırlık değişimlerini kantitatif olarak verir. Böylece bir maddenin dehidratasyonu veya bozunması sırasındaki ağırlık değişimlerini zaman veya sıcaklığa bağlı olarak gözleme olanağı sağlar. Ağırlık değişimi yüksek sıcaklıklarda fiziksel veya kimyasal bağların kopması veya oluşumu sonucunda meydana gelir. Bu esnada ortaya çıkacak uçucu maddeler yapıdan uzaklaşacağı için ağırlıkta azalma kaydedilir. TGA verileri çeşitli kimyasal tepkimelerin mekanizması ve termodinamiğini aydınlatabileceği gibi oluşan ürünler hakkında da fikir verir (Toğrul, 1995).

Termogravimetrik analizde, kontrollü bir hızla, uygun atmosfer ortamında ısıtılan maddenin kütlesindeki değişimler çok hassas elektronik bir terazi ile ölçülür. Granür yada toz haline getirilmiş numune (5-20mg), platin kroze içerisine konularak TGA cihazının terazisinde tartılır. Numunenin özelliğine göre, uygun gaz (inert veya reaktif gaz) seçilerek, uygun parametrelere sahip bir sıcaklık programında numune ısıtılır. Numunenin kütlesindeki değişim miktarı, zaman ya da sıcaklığın bir fonksiyonu

olarak kaydedilir. Çizilen grafiklerden, istenen sıcaklık aralığındaki ağırlık kaybı, % olarak hesaplanır.

Termal gravimetrik analiz bor nitrür nanotabakalarının epoksinin termal bozunmasına etkisini incelemek için çalışılmıştır. Bu bağlamda nanokompozit granürleri 10 °C / dak. ısıtma hızı ile 600 °C 'ye ısıtılmıştır. Analiz kuru azot atmosferinde gerçekleşmiştir.

3.3.6. Termal İletkenlik Analizi

Termal özellik, bir malzemenin kendisine uygulanan ısıya karşı verdiği cevap olarak tanımlanır (Callister, 2003). Eğer bir katı ısıyı enerji olarak depolarsa katının sıcaklığı yükselir ve boyutları da artar. Bir katı malzeme ısıtıldığında oluşan sonuçlardan birisi ısıyı soğurması yani depolaması diğeri ise ısıyı yaymasıdır. Malzemenin ısıyı soğurması ısı kapasitesi olarak adlandırılır. Diğer bir sonuç olan ısıyı yayması veya ısıyı iletmesi termal iletkenlik olarak bilinir (Flinn, 1998;). Termal difüzivite değeri, malzemelerin ısıyı iletme değerinin ısıyı depolama yeteneğine oranıdır (Incropera, 2001). Bir başka deyişle malzeme boyunca ısı yayılımının hızlılığının bir ölçüsüdür. Bu üç özellik malzemelerin ısı transferi karakteristiği ile ilgili mühendislik özelliğidir. Ayrıca termal özelliklerin bilinmesi yüksek sıcaklıkta ısı transferini ve ısı akısını içeren teknolojik uygulamalarda katı ve sıvı malzemeler için oldukça önemlidir (Sampaio, 1998).

Bu çalışmada saf epoksi ve %0.4(ag) BNNL/Epoksi numunelerinin termal iletkenlikleri, ısı kapasiteleri ve termal difüzivite ölçümleri TPS-500 ısıl iletkenlik cihazı kullanılarak yapılmıştır (Şekil 3.8). Cihaz geçici durum yöntemi olan sıcak disk yöntemini kullanarak ölçüm yapmaktadır. Sıcak disk yönteminde boyunca spiral nikel telden yapılan ve hem ısı kaynağı hemde sıcaklık monitörü olarak hizmet eden sıcak disk sensörleri iki yarım numune arasına sandviç olacak şekilde yerleştirilir. Sensöre küçük bir elektrik akımı gönderilir. Gönderilen elektrik akımı ısı enerjisine dönüşür ve dağılan ısı her iki numunede sıcaklık artışına sebep olur. Daha sonra aynı sensör ölçülen sıcaklıklardan iletilen ısıyı dikkate alarak bu bilgileri geri toplar. Topladığı bilgileri veri bankasına getirerek belirli işlem adımlarından geçirdikten sonra malzemenin termal iletkenliğini verir. Burada sensör her yönde eşit sıcaklık dağılımı oluşmasını sağlamakta ve böylece malzemenin geometrisinden bağımsız bir ölçüm yapılabilmesine olanak sağlamaktadır.



Şekil 3. 8. Termal iletkenlik ölçüm cihazı

Bilindiği üzere ısıl iletkenlik katsayısı sıcaklıkla değişim gösteren bir özelliktir. Bu sebeple analizlerin yapıldığı ortam sıcaklığı da önem arz etmektedir. Diğer bir husus ise ölçüm yaptığımız malzeme yalıtkan esaslı olduğundan verilen ısı düşük olması gerekmektedir. Aksi taktirde bu sensör verilen ısıyı üzerinden atamaz, kendi üzerinde absorbslar ve sensör yanar. Bu yüzden düşük değerlerde ısı verilmesi gerekmektedir. Sağlıklı sonuçlar alınabilmesi açısından TPS-500 cihazına ait yazılımın verdiği hata uyarıları giderilene kadar verilen ısı miktarı ve deney süresi gibi parametreler ile değişiklikler yapılarak deneme yanılma analizleri tekrarlanmış ve tecrübe edildikten sonra bu ölçümlerin 17 °C ortam sıcaklığında, 110 mW ısıl güç uygulanarak ve 40s süresi içerisinde yapılmasına kanaat getirilmiştir.

3.3.5. Çekme Deneyleri

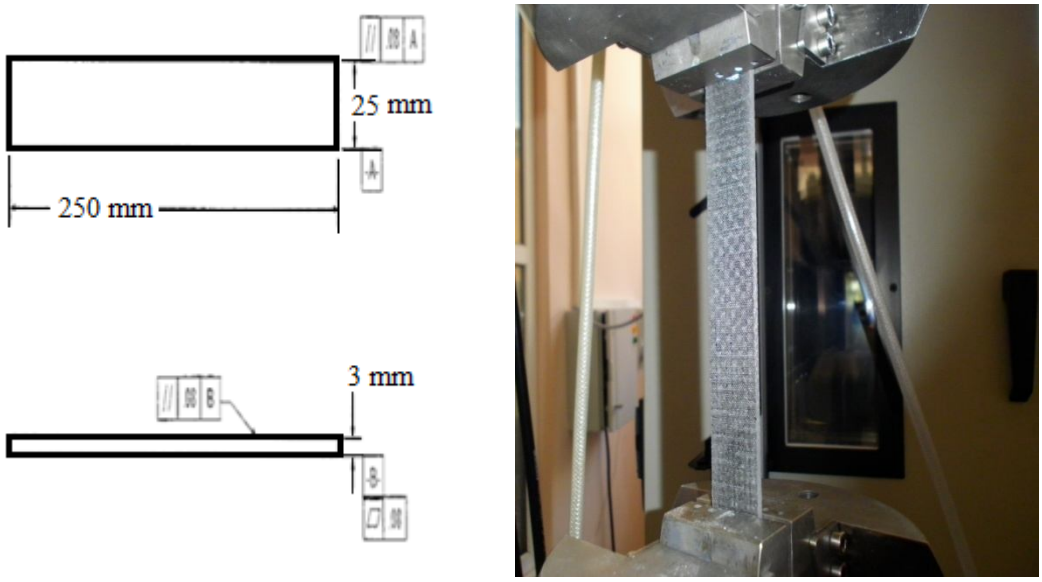
Bu çalışmada üretilen nanokompozitlerin tek eksenli çekme etkisi altındaki dayanım ve çekme elastisite modülünün bulunabilmesi için ASTM D 3039/D 3039M-00 standardına uygun olarak hazırlanan numunelerin çekme deneyleri Instron 8801 çekme cihazında yapılmıştır.

ASTM D 3039/D 3039M-00 standardı ile polimer matrisli kompozit malzemeler için malzeme özellikleri, araştırma ve geliştirme, kalite tayini, yapısal tasarım ve analizleri için çekme özellikleri bilgilerinin elde edilmesinde kullanılır. Polimer matriksli kompozitlerin çekme davranışları, kompozit malzemenin bileşenleri, üretim yöntemi, tabakaların yönleri, numune hazırlama safhası, numunenin koşullandırılması, deneyin yapıldığı ortam şartları, numunenin uygun bağlanması ve konumu, deney hızı,

sıcaklık, numunenin içerdiği boşluk miktarı, takviyenin hacimsel oranı gibi faktörlerden etkilenmektedir (Eskizeybek, 2012).

Bu çalışmada, ASTM D 3039/D 3039M-00 standardına uygun olarak hazırlanan numunelerin genişlikleri 25 mm ve boyları ise 250 mm dir. Numunelerin kalınlıkları ortalama 1 ±0.5mm olmak üzere değişkenlik göstermektedir. Çekme deneylerinde kullanılan numune boyutları şekil 3.9.'da verilmiştir. İlgili standartta belirtildiği üzere örgü kumaş ile üretilen kompozitlerde çift taraflı zımpara kâğıdı kullanılarak hem numuneler korunmuş hem de tutucular ile numuneler arasındaki temas alanı arttırılarak numunelerin kayma olasılığı azaltılmıştır.

Her bir numune türü için en az beş numune çekme deneyine maruz bırakılmıştır. Çekme deneylerinde çekme hızı ilgili standarda uygun olarak 2 mm/dk olacak şekilde çekme deneyleri yapılmıştır.



Şekil 3. 9. Şematik olarak çekme numunelerinin boyutları (ASTM D 3039 standardına uygun olarak alınmıştır.) ve tek eksenli çekme yüklemesine maruz bırakılmış bir tabakalı nanokompozit numunesi

Denklem 3.1.'de σ_i numunede i'inci kuvvet anında oluşan gerilmeyi (MPa), P_i uygulanan yükü (N), A ortalama kesit alanını (mm^2), P_{max} numunenin taşıyabildiği maksimum yükü (N) ve σ_{max} ise numunede oluşan maksimum gerilmeyi (MPa) göstermektedir.

Numuneye uygulanan yük nedeniyle yer değiştirmeye bağlı olarak numunenin şekil değişimi;

$$\varepsilon_i = \frac{\delta_i}{L_g} \tag{3.3}$$

Denklem 3.2.'de ε_i i'inci yer değiştirme noktasında oluşan şekil değiştirme miktarını (mm/mm), δ_i yer değişimini (mm), L_g ekstansometre gage uzunluğunu (mm) temsil etmektedir.

Çekme elastisite modülü ise;

$$E_f = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} \tag{3.4}$$

Çekme elastisite modulünün hesaplanmasında kullanılan denklem 3.4.'te E_f çekme elastisite modulünü (MPa), $\Delta\sigma$ seçilmiş iki gerilme noktası arasındaki fark (MPa), $\Delta\varepsilon$ seçilmiş iki şekil değiştirme miktarı arasındaki farktır (normalde $\Delta\varepsilon=0.002$ alınır ve bu değerler arasındaki gerilme noktalarının farkı elastisite modulünün büyüklüğünü belirler).

Yukarıdaki denklemler kullanılarak elde edilen veriler sayısal hale getirilmiş veriler grafiklere dönüştürülerek birbirleri ile kıyaslanmıştır.

3.3.6. Eğilme Deneyleri

Bu çalışmada üretilen melez kompozitlerin eğilme dayanımı özelliklerinin ve eğilme elastisite modülünün bulunabilmesi için ASTM D 7264/D 7264M-07 standardına uygun olarak üç noktadan eğilme deneyleri yapılmıştır. Eğilme deneyleri Instron 3369 çekme cihazında gerçekleştirilmiş olup numunelerin sehimleri Instron 2601-064 sehim sensörü ile ölçülmüştür.

Tabakalı kompozit malzemelerin eğilme özellikleri, numunenin hangi yüzeyinin basma gerilmesi etkisi altında olduğuna göre değişir. Her ne kadar tabakalı kompozitlerin simetrik olduğu belirtilse de, küçük değişiklikler tarafsız eksenin kaymasına neden olabilir ve tabakalı kompozitin asitmerik davranış sergilemesi söz konusu olabilir. Tabakalı kompozitlerde eğilme davranışı, kalınlığa, deney yapılan ortamın şartlarına ve deney hızına bağlı olarak değişebilir. Bu bağlamda her numune için yukarıda belirtilen şartların aynı olması elde edilecek deney bilgilerinin uyumu açısından oldukça önemlidir (Eskizeybek, 2012).

Bu çalışmada, ASTM D 7264/D 7264M-07 standardına uygun olarak hazırlanan numunelerin genişlikleri 13 mm olup kalınlık/mesnetler arası açıklık oranı 1/32 olarak alınmıştır. Ayrıca numunelerin boyu mesnetler arası açıklığın %20 kadar daha uzundur. Her numune türü için 5 numune eğilmeye maruz bırakılmıştır. Şekil 3.10.'da Instron cihazında test aparatına yerleştirilmiş numune ve eğilme numunelerinin boyutu şematik

olarak gösterilmiştir. Üst çenenin hareketiyle destek noktaları arasındaki numune eğilmeye zorlanmakta ve hareketli parçanın temas noktasında ve çevresinde malzemede deformasyonlar meydana gelmektedir.

Her bir numuneye uygulanan yük P ve sehim δ değerleri anlık olarak kayıt edilmiş ve numunelerin eğilme dayanımları aşağıdaki denklem ile hesaplanmıştır;

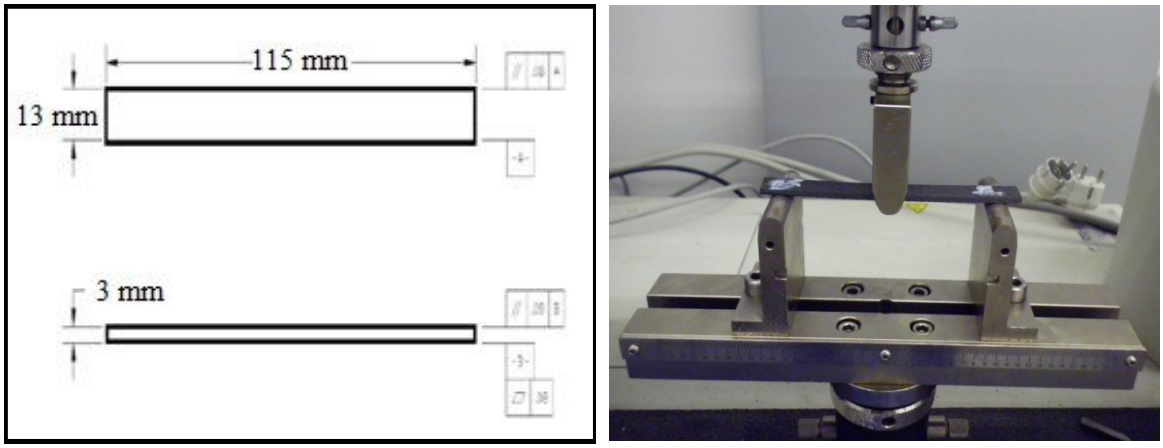
$$\sigma_{max} = \frac{3P_{max}L}{2bh^2} \tag{3.5}$$

Denklem 3.5.'te σ numunenin orta noktasında dış yüzeyde oluşan gerilmeyi (MPa), P uygulanan yükü (N), L mesnetler arası açıklığı (mm), b numunenin genişliğini (mm) ve h ise numune kalınlığını (mm) göstermektedir.

Numunenin orta noktasında dış yüzeyinin şekil değişimi ise aşağıdaki denklem ile hesaplanmıştır;

$$\varepsilon = \frac{6\delta h}{L^2} \tag{3.6}$$

Denklem 3.6.'da ε dış yüzeyde oluşan en büyük şekil değiştirme miktarını (mm/mm), δ orta noktadaki sehimi (mm), L mesnetler arası açıklığı (mm) ve h ise numune kalınlığını (mm) temsil etmektedir.



Şekil 3. 10. Şematik olarak eğilme numunelerinin boyutları (ASTM D 7264 standardından uygun olarak alınmıştır) ve üç noktadan eğilme yüklemesine maruz bırakılmış bir tabakalı nanokompozit numunesi

4. ARAŞTIRMA VERİLERİ VE TARTIŞMA

4.1. Üretilen Bor Nitrür Nanoyapıların Karakterizasyonu

Bu kısımda ark deşarj yöntemi ile üretilen bor nitrür nanoyapıların üretim aşamasındaki gözlemler ile SEM, TEM, FTIR, XRD analiz teknikleri kullanılarak parçacık boyutu, morfolojisi ve kristeografik yapısı karakterize edilmiştir.

4.1.1. Deney Gözlemleri

Nano bor nitrür üretim işlemleri iki farklı katot malzemesi kullanılarak yapıldığından deney sonuçları iki ana başlık altında toplanmıştır.

4.1.1.1. Ark deşarj deneyi - I

Bor nitrür nanolevhalarının üretimi için yapılan bu deneysel çalışmada anot malzemesi olarak tungsten elektrot ve katot malzemesi olarakda bakır elektrot kullanılmıştır. Deney sonunda bakır malzemesinden olan katot elektrotunun çok fazla deforme olduğu ve ark esnasında ulaşılan yüksek sıcaklık etkisiyle makro boyutta parçacıklar halinde koparak deney düzeneğine ve anot elektrotuna yapıştığı gözlemlenmiştir. Beher içerisinde de çeşitli büyüklüklerde küresel makro boyutlu bakır parçacıklarına rastlanmıştır. Beher içerisinden sentezlenen ürünler alınırken makro boyutlu bakır parçacıklarının elimine edilmesine özen gösterilmiştir.

Katotta ki hızlı deformasyon ve kopmalardan dolayı deney süresince sürekli bir ark oluşumu gözlenemedi. Sentezlenen ürünlerden ilk olarak SEM görüntüleri alındı ve SEM görüntülerinde de açık bir şekilde bor nitrür nano levhalar üzerinde ki bakır parçacıkları yapışmaları gözlendi. FTIR analizinde de Cu_2O pikleri bulunmasıyla oluşan yapının saf olmadığı ve ark deşarj deneyi boyunca bakır elektrotun yüksek sıcaklıklarda eriyerek yapıya karışması neticesinde tungsten anot ve tungsten katot kullanılarak deneyin tekrarlanmasına karar verildi.

4.1.1.2. Ark deşarj deneyi - II

Anot ve katot elektrotların her ikisi de tungsten malzemeden yapılarak tekrarlanan bu deneyde ark süresince kararlı ve sürekli bir ark oluşumu gözlemlendi. Deney sonunda elektrotların her ikisindede deformasyon oluşmadığı gözlenmiştir. Sentezlenen ürünlerin karakterizasyonu için SEM, TEM, XRD ve FTIR analizleri yapılmıştır.

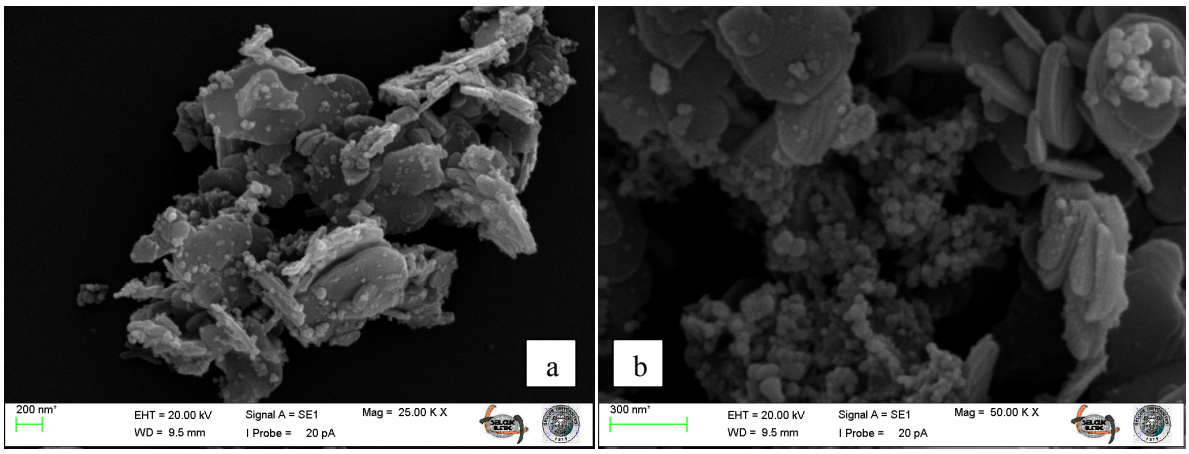
4.1.2. Üretilen Bor Nitrür Nano Yapıların SEM Analizi

Üretimim geçekleştirilmiş olan yapıların karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskopisinden (SEM) faydalanılmıştır. Bu kısımda üretimi tamamlanmış yapılara ait SEM görüntüleri sunulmuştur. Şekillerde görüldüğü gibi çoğunlukla disk şekilli nano yapılar elde edilmiştir.

İki farklı deneye ait SEM analizi görüntüleri iki ayrı başlık altında toplanmış olup aşağıdaki şekillerdeki gibidir.

4.1.2.1. Ark deşarj deneyi-I SEM analizi

Şekil 4.1.a'da ark deşarj deneyi-I' den alınmış SEM görüntüsünde nano levha benzeri yapılar ve bu levha yapılar üzerine kaynayarak yapışmış olan çok daha küçük boyutlu parçacıkların varlığı görülmektedir. Şekil 4.1.b'de ise daha yüksek büyütme oranı ile alınan SEM görüntüsünde, ark esnasında bakır elektrotdan koparak yapı içersindeki safsızlığın bozulmasına neden olan küresel nanoparçacacıkların, bor nitrür nano levhalar üzerine yapışması ve bazı bölgelerde çok daha yoğun bir şekilde birikerek çöktüğü görülmektedir



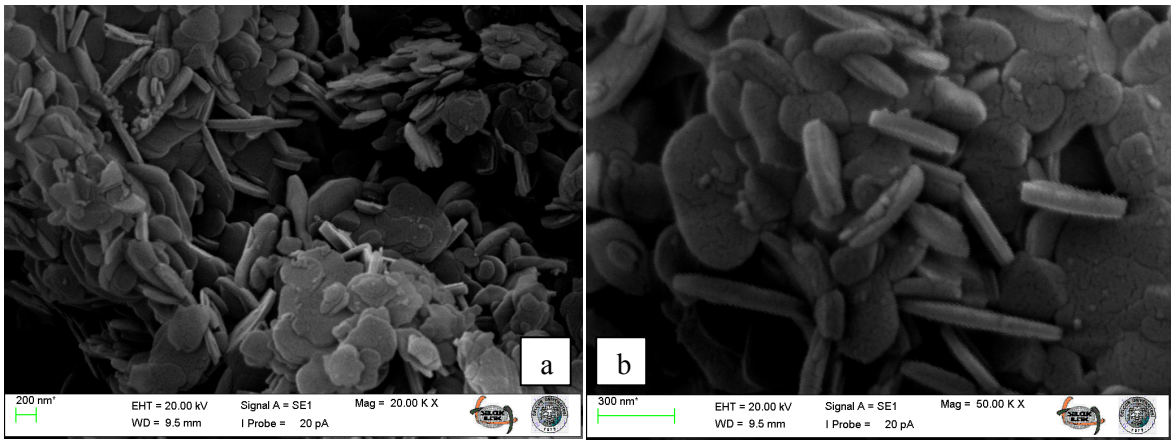
Şekil 4. 1 Ark deşarj deneyi-I ile sentezlenen BN yapılarına ait SEM görüntüsü

Görüntülerden bu yapıların kalınlığının yaklaşık olarak 50 nm ile 130 nm arasında değiştiği söylenebilmektedir.

Bu deney grubu sonuçları SEM görüntüleri ile incelendiğinde yapıya karışan katot malzemesi olan bakır nano parçacıklarının mevcudiyeti ve yapının saf olmayışı sebebiyle deneyin yüksek sıcaklık dayanımına sahip ve yüksek kararlılıklı tungsten elektrotlarla tekrarlanmasına karar verilmiştir.

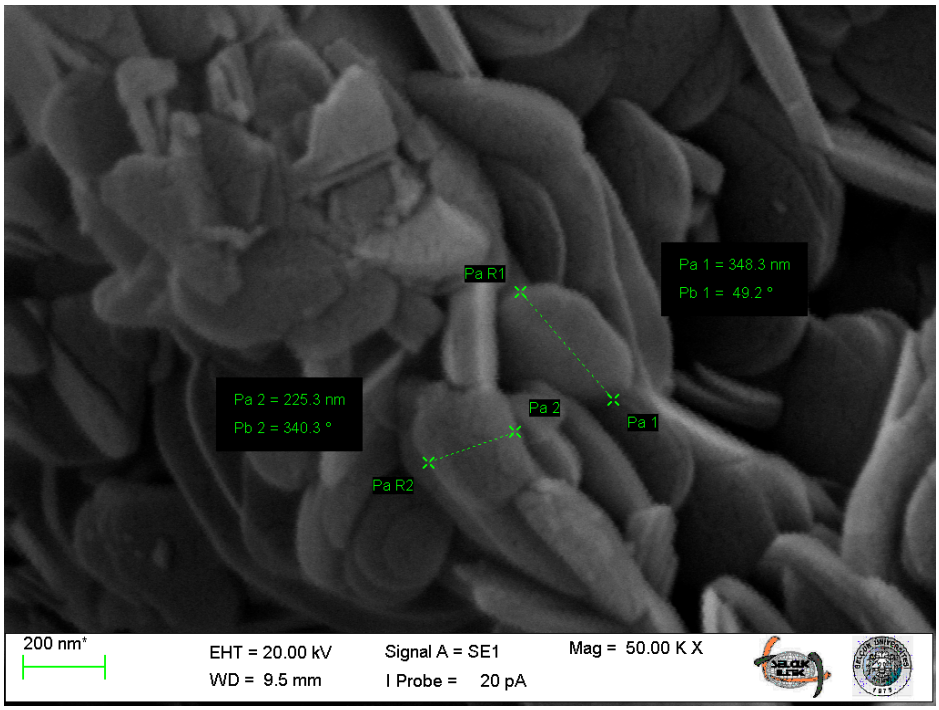
4.1.2.2. Ark deşarj deneyi-II SEM analizi

Şekil 4.2.'de ark deşarj deneyi-II ile sentezlenen numunelere ait SEM görüntüsünde geometrik formlarının nanolevha benzeri yapılar olduğu görülmektedir. Bu levhasal yapıların tabaka tabaka ayrıldığı açık bir şekilde söylenebilmektedir.



Şekil 4. 2 Ark deşarj deneyi-II ile sentezlenen BN yapılarına ait SEM görüntüsü

Şekil 4.3. üzerinden alınan boyutsal ölçümler sonucunda, elde edilen parçacıkların yassı levhalar (Platelet) şeklinde olduğu ve boyutlarının yaklaşık olarak 350 nm X 225 nm X 65 nm civarında olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4. 3. Ark deşarj deneyi-II ile sentezlenen BN yapılarına ait SEM görüntüsü

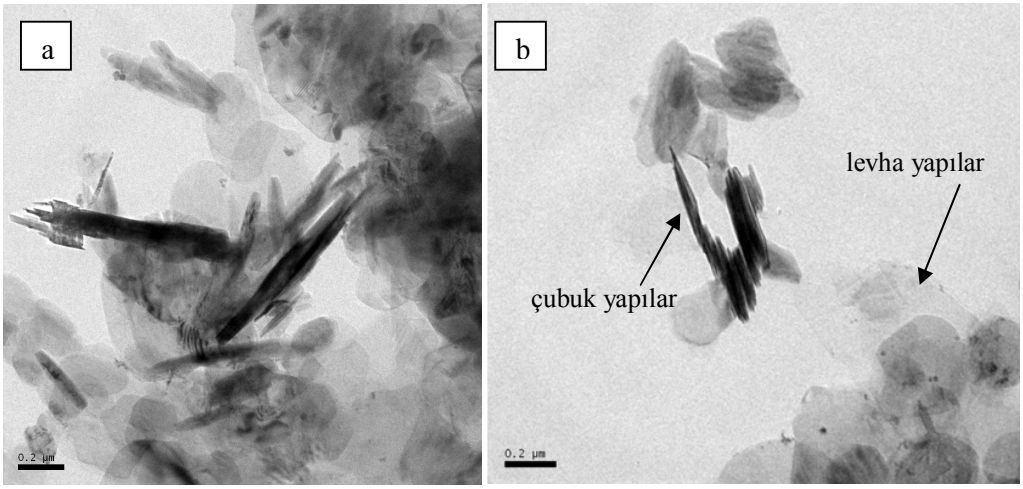
Bor nitrür nano tabakalar üzerinde kalıntı nanoparçacıklar bulunmadığı ve yüzeylerinin bir önceki deneyle sentezlenen nano levhalara göre oldukça temiz olduğu görülmektedir. Kullanılan elektrot malzemesi dışında aynı parametrelerle tekrarlanan bu deneyde sentezlenen levha yüzeylerindeki bu değişikliğin yapıya karışan bakır elektrotdan kaynaklanmış olduğu barizdir.

Ark deşarj deneyi-I ile sentezlenen yapının içerisnde bakır olup olmadığını belirlemek amacıyla yapılan FTIR analizinde, bakır oksit absorbsiyon bandının bulunması ardından, saf bir yapı elde etmek amacıyla yapılan bu deney ile amaçlanan gayeye ulaşıldığı SEM görüntüleriyle de açıktır.

4.1.3. Üretilen Bor Nitrür Nano Yapıların TEM Analizi

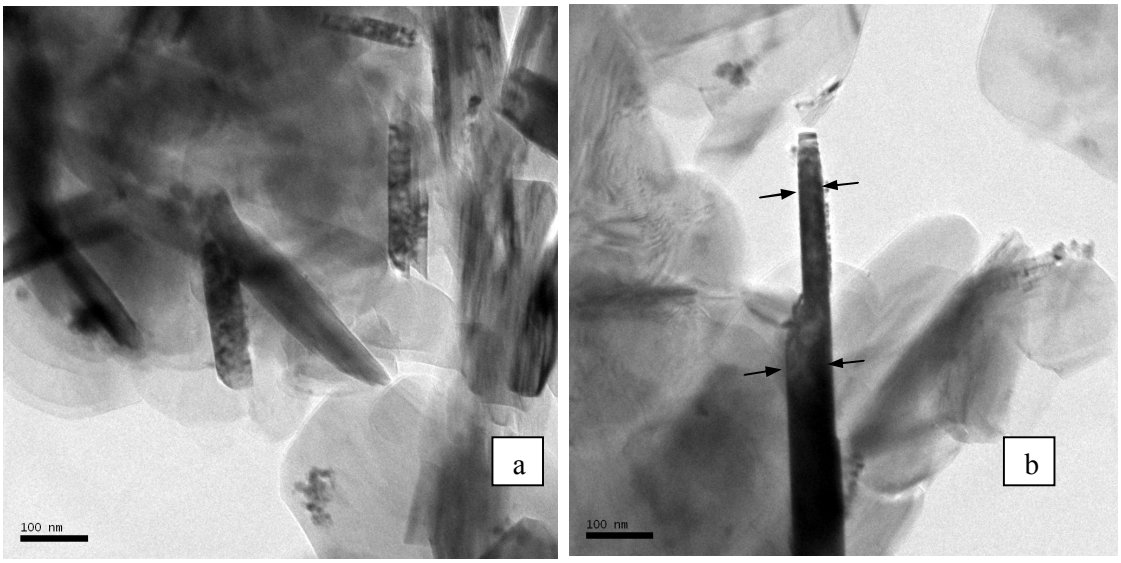
Sentezlenen bor nitrür nano parçacıkların içyapılarının ve morfolojilerinin kesin olarak belirlenmesi için transmisyon elektron mikroskopisinden (TEM) faydalanılmıştır. Şekillerden görüldüğü gibi nano parçacıkların morfolojik olarak yaklaşık olarak aynı boyutlu nano levhalardan ve sınırlı miktarda nano çubuklardan oluştuğu görülmektedir.

Bu bölümde ark deşarj deneyi-II ile sentezlenen nano bor nitrür yapılarına ait TEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.4.a ve Şekil 4.4.b'de sentezlenen yapının TEM görüntüsüne bakıldığında nano parçacıkların morfolojik olarak farklı boyutlarda nanolevha ve nanoçubuklardan oluştuğu görülmektedir.



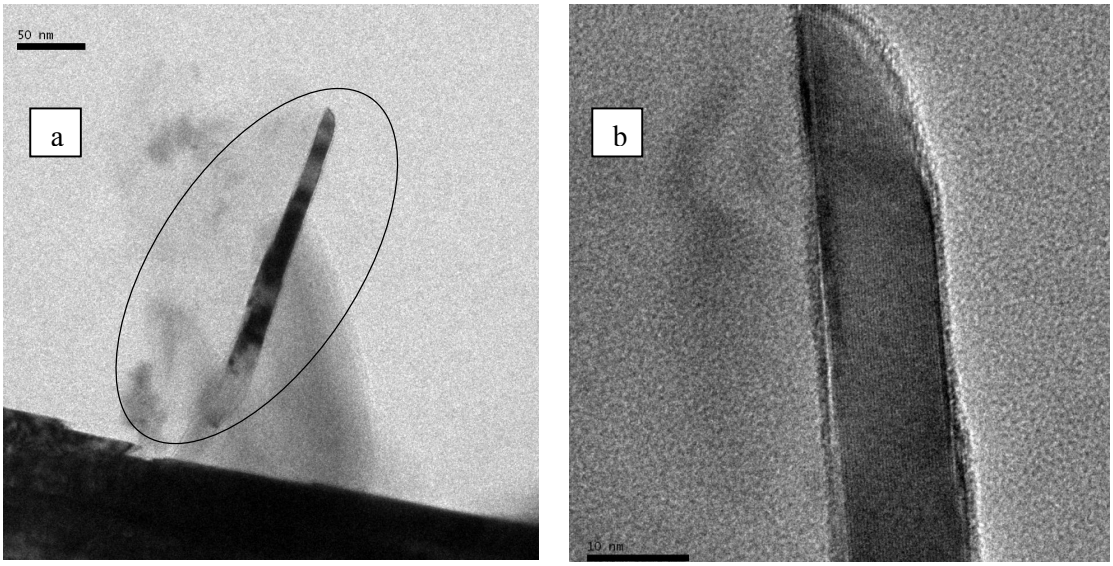
Şekil 4. 4. Ark deşarj deneyi-II ile sentezlenen BN yapılarının TEM görüntüsü

Şekil 4.5.a'da nano çubukların genişlikleri yaklaşık olarak 30 nm ile 50nm arasında değiştiği ölçekleme yaparak söylenebilmektedir. Şekil 4.5.b'de ise görülen nanoçubuğun genişliği değişmektedir. Bunun sebebi olarak kristal oluşumu esnasında yetersiz iyon miktarından dolayı veya yapı kendi morfolojik tercihi olan yapısal seçim olarak bu şekilde kesiti değişken bir çubuk oluşturmayı tercih etmiş olabileceği düşünülmektedir.



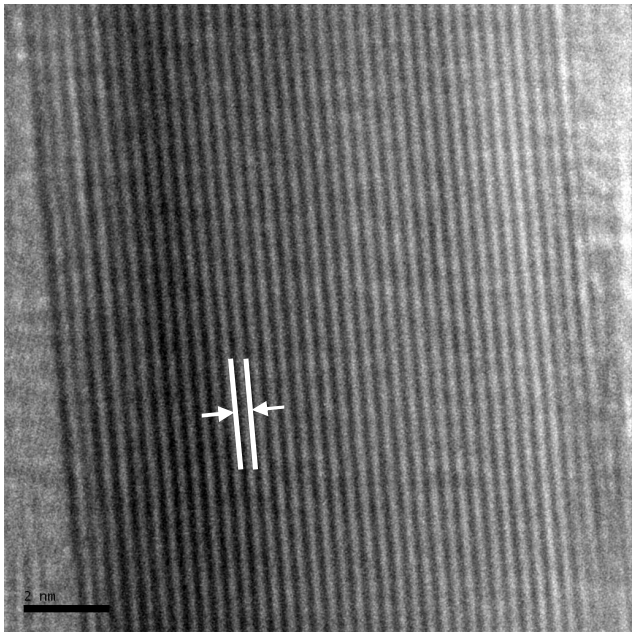
Şekil 4. 5. Ark deşarj deneyi-II ile sentezlenen BN yapılarının TEM görüntüsü

Şekil 4.6.a'da görülen ve çizgisel bölge içerisine alınan nanoçubuğun yakın görüntüsü Şekil 4.6.b'de görüldüğü gibidir. Burada da kristal yapının dışında atomik düzeni olmayan amorf bir kılıf kapladığı görülmektedir.



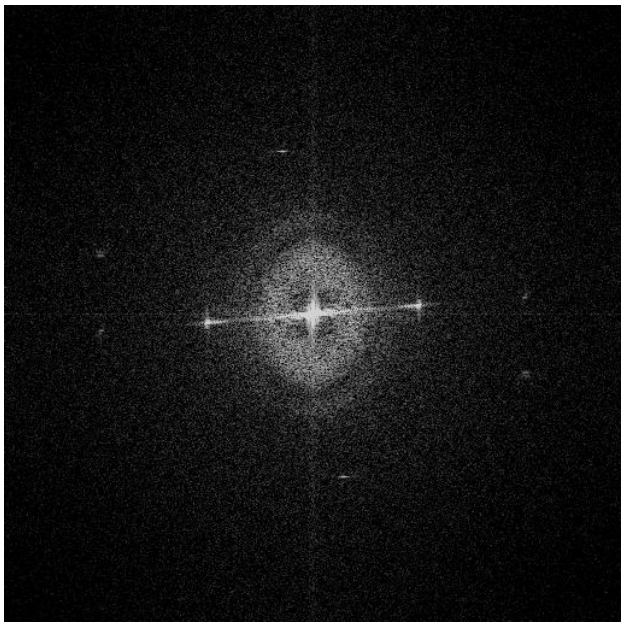
Şekil 4. 6. Ark deşarj deneyi-II BN TEM görüntüsü

Şekil 4.7.'de aynı çubuğa ait yüksek çözünürlüklü TEM (HRTEM) görüntüsü görülmektedir. Görüntü üzerinden ölçülen kafes paremetresi a değeri yaklaşık olarak 0,249 nm olarak ölçülmüştür.



Şekil 4. 7. Ark deşarj deneyi-II ile üretilen BN yapısının yüksek çözünürlüklü TEM (HRTEM) görüntüsü

Literatürde hegzagonal bor nitrür yapısına ait kafes paremetesi değeri a = 2.5044 ± 0.0025 Å olarak rapor edilmiştir (Seog J. ve ark.,2010; Dai ve ark., 2007; Hao ve ark.,2002). Belirtilen bilgiler ışığında ark deşarj deneyi-II ile sentezlenen numunelerin hegzagonal bor nitrür yapısına sahip oluğu kanaatine varılmıştır.



Şekil 4. 8. Ark deşarj deneyi-II ile sentezlenen hegzagonal BN yapıya ait SAED deseni

Ark deşarj deneyi-II ile sentezlenen numunenin kafes yapısının belirlenmesi için ayrıca seçili alan elektron kırınımı analizi (SAED) uygulanmış ve ilgili görüntü şekil 4.8'de sunulmuştur. Dikkatlice bakıldığında çevrede görülen altı atom, yapının hegzagonal olduğunu göstermektedir

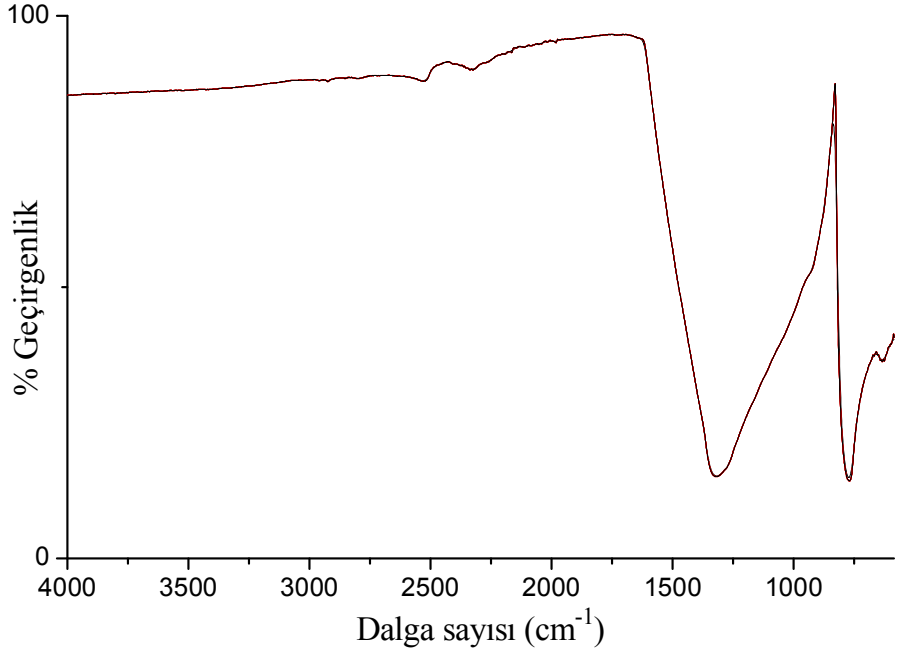
4.1.4. Üretilen Bor Nitrür Nano Yapıların FT-IR Analizi

Ark deşarj deneyleri ile sentezlenen numunelerin atomik bağları, kızılötesi ışığa maruz kaldığında oluşturdukları titreşimlerin soğurulması prensibine dayalı Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi yöntemiyle belirlenmiştir.

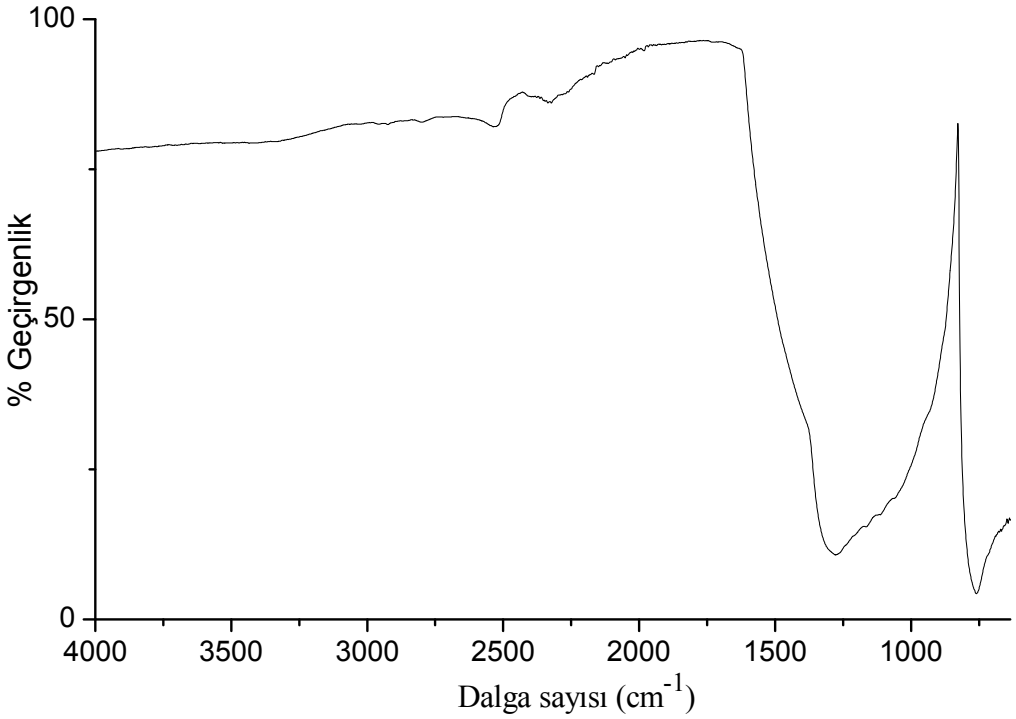
Hao ve ark. (2002) yapmış oldukları çalışmada bor nitrür nanoçubuklara ait FT-IR spektrumlarında 1435 cm^{-1} de h-BN düzlem içi B-N bağı absorbsiyon bandı, 1041 cm^{-1} de c-BN absorbsiyon oluştuğu belirtilmiştir.

Dai ve ark. (2007) bor nitrür nanotüp sentezi üzerine yaptıkları çalışmada IR spektrasında 1377 cm^{-1} de ve 819 cm^{-1} de de h-BN absorbsiyon bandını tespit etmişlerdir. Ayrıca 1377 cm^{-1} pikinde düzlem içi B-N' lerin sp^2 bağıyla, 819 cm^{-1} de düzlem dışı B-N-B bağıyla h-BN yapısının oluştuğu rapor edilmiştir.

Balamurugan ve ark. (2001) bakır oksit nanokristallerinin optik ve yapısal özellikleri üzerine yaptıkları çalışmalarında 617 cm^{-1} de Cu-O gerilme titreşimlerine ait piki tespit ederek yapının CuO_2 bandını tespit etmişlerdir.



Şekil 4. 9. Ark deşarj deneyi-I ile sentezlenen BN yapılarının FT-IR analizi



Şekil 4. 10. Ark deşarj deneyi-II ile sentezlenen BN yapılarının FT-IR analizi

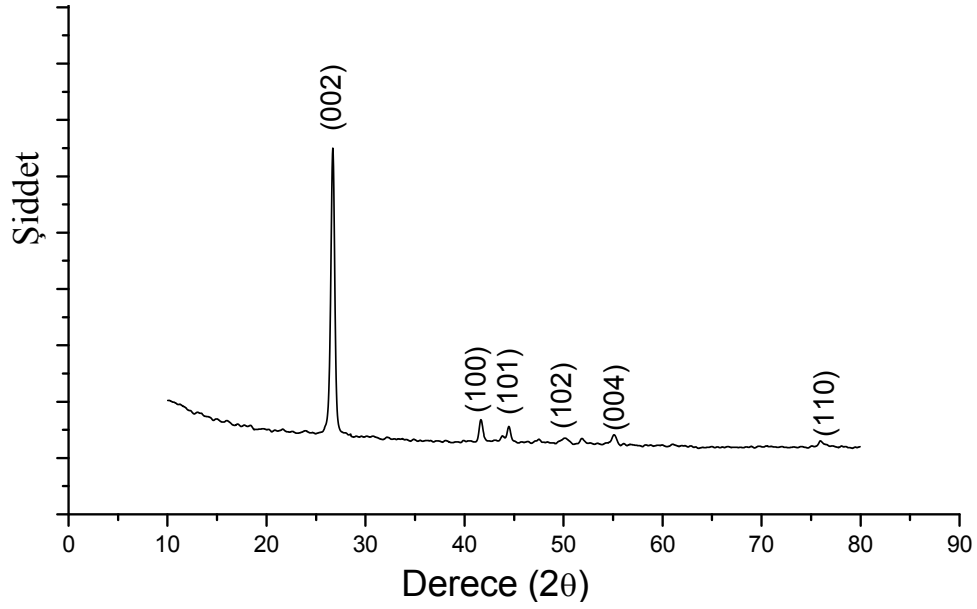
Şekil 4.9.'da ark deşarj deneyi-I ve Şekil 4.10.'da ark deşarj deneyi-II ile sentezlenen BN nano levhalara ait FTIR analizi görülmektedir. Ark deşarj deneyi -I sonucu elde edilen BN nano levhaların 1318 cm^{-1} ve 769 cm^{-1} de, ark deşarj deneyi -II sonucu elde edilen BN nano levhaların ise 1278 cm^{-1} ve 760 cm^{-1} h-BN absorbsiyon bandı oluşturduğu görülmektedir. Ayrıca ark deşarj deneyi -I (Tung-Cu) numunelerine ait FTIR analizinde görülen 630 cm^{-1} de ki absorbsiyon bandı Cu-O gerilme titreşimlerine atfedilebilir ve yapı içerisinde Cu_2O oluştuğu düşünülmektedir.

Sonuçların literatür bilgileri ile yakın değerlerde olması yapının h-BN olduğunu göstermekte ve meydana gelen band kaymalarının da yapının literatürdekilerden farklı olarak nanolevha olmasından veya ark esnasındaki sıcaklık gradyantı etkisi ile morfolojideki değişikliklerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.1.5. Üretilen Bor Nitrür Nano Yapıların XRD Analizi

Guo ve ark. (2005) yapmış oldukları çalışmada sentezledikleri turbostratik bor nitrür yapısı için XRD analizinde 2θ=26,1° de (002) düzlemine ait difraksiyon piki bulunduğunu rapor etmişlerdir. Sheng Li ve ark. (2011) da yapmış oldukları çalışmada 25°, 43° ve 78° de (002), (10), (11) düzlemlerine ait difraksiyon piklerini bularak, Zheng ve ark. (2007) da bir başka çalışmada sentezlemiş oldukları bor nitrür yapısına ait XRD analizinde (002), (100), (110) düzlemlerine ait pikleri yakalayarak yapının hegzagonal bor nitrür olduğunu belirtmişlerdir. Shi ve ark. (2008) sıcaklığın bor nitrür yapısının karakteristiği üzerine yaptığı çalışmada (002), (100), (101), (004), (103), (104), (110), (112), ve (006) düzlemlerine ait piklerin standartlarda JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction) kart no. 34-0421 ile yer aldığını belirtmişlerdir.

Ark deşarj deneyi-II ile sentezlenen BN nanolevhaların kristeografik özellikleri XRD (X-ışınları kırınımı) tekniği ile belirlenmiş ve elde edilen XRD spektrumu Şekil 4.11.'de verildiği gibidir. XRD ölçümlerine göre elde edilen karakteristik piklerin (2θ=26°, 41°, 43°, ve 54°) varlığı, bunların Zhi ve ark, (2005)' ın yapmış oldukları bor nitrür nanotüp karakterizasyonu çalışmasındaki piklerin dereceleriyle örtüşmesi ve JCPDS (Card no. 34-0421) ile uyumlu olması, elde edilen yapının kesinlikle hegzagonal bor nitrür yapıya sahip olduğunun göstergesidir.

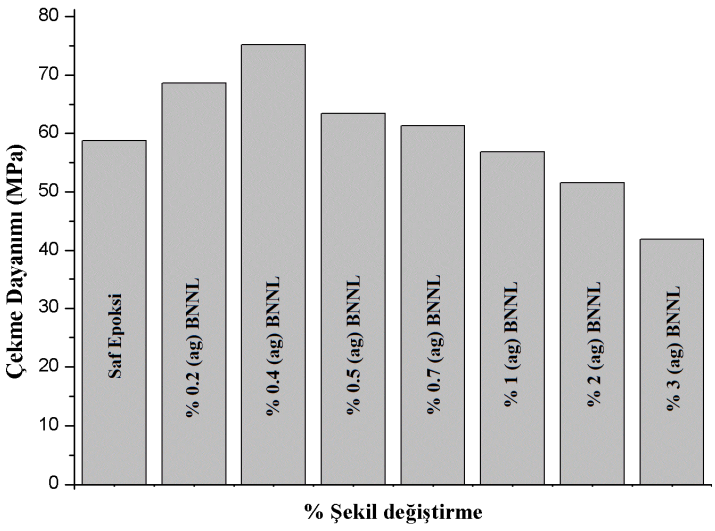


Şekil 4. 11. Ark deşarj deneyi-II BN XRD analizi

4.2. Bor Nitrür-Epoksi Nano Kompozitlerin Mekanik ve Termal Özellikleri

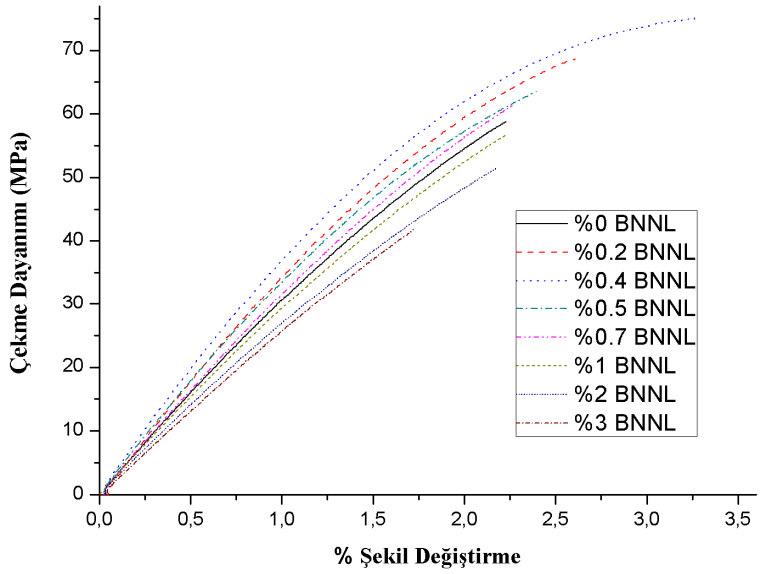
4.2.1. Bor Nitrür-Epoksi Nano Kompozitlerin Çekme Deneyi

Bu kısımda üretilen BNNL/epoksi polimerik nano kompozitlerin çekme dayanımı-şekil değişimi grafikleri çekme dayanımı, elastisite modülü ve şekil değiştirme miktarının değişimleri göz önüne alınarak detaylıca incelenmiştir. Ağırlıkça farklı yüzdelerde BNNL katılarak hazırlanan çekme numunelerinin çekme dayanı test sonuçları Şekil 4.12. ve Şekil 4.13.'de verilmiştir. Saf epoksi numunesinin çekme dayanımı 58 MPa' dır. Deney sonuçları kıyaslanırken imalatdan gelen hatalar dolayısıyla ve kırık yüzeyinde belirgin bir şekilde hava kabarcığı boşluğu gözlenen düşük çekme dayanımlı numuneler ihmal edilmiştir. Şekil 4.12.'de BNNL' lerin epoksi matris içerisinde katıldığında ağırlıkça % 0.4 BNNL ilavesine kadar numunelerin çekme dayanımında maksimum artış olduğu görülmektedir. Bu değerden sonra ise çekme dayanımında kademeli olarak azalma meydana geldiği görülmektedir. Büyük yüzdelerde BNNL içeren numunelerin hazırlaması aşamasında epoksi içerisnde homojen dağıtmada zorluklarla karşılaşılmıştır. Büyük yüzdelerde BNNL içeren numunelerde BNNL' lerin lokal olarak aglomer olmasından dolayı çekme özelliklerinde düşüş olduğu düşünülmektedir. Ağırlıkça % 0.4 BNNL takviyeli numunelerin çekme dayanımının 75 MPa değerine ulaşılmasıyla %29 artış tespit edilmiş ve bir sonraki aşamada BNNL-Karbon kumaş/Epoksi hibrit kompozitlerin üretiminde epoksi matrisin ağırlıkça %0.4 BNNL ile modifiye edilmesine karar verirmiştir.



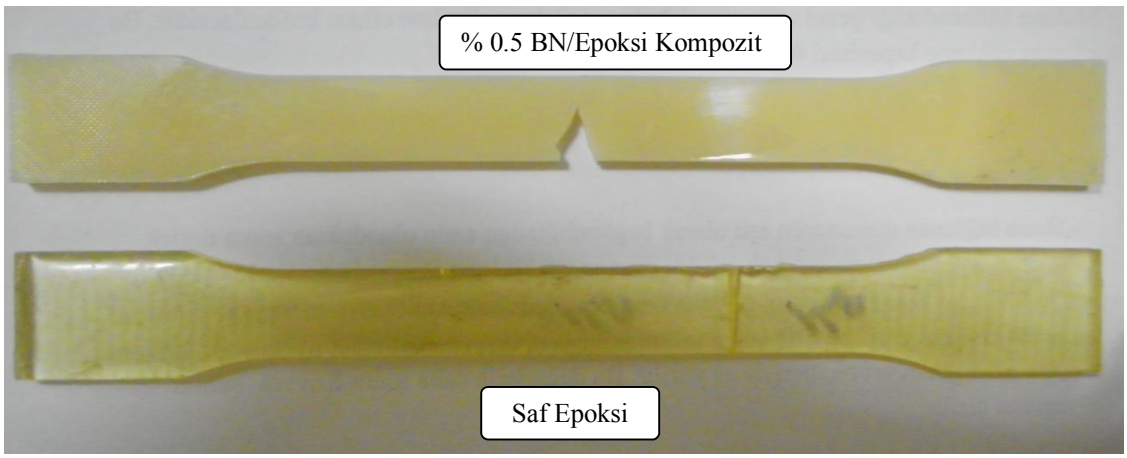
Şekil 4. 12. Epoksi içerisindeki BNNL miktarının artışı ile numunelerinin çekme dayanımındaki değişim

Şekil 4.13.'de saf epoksi ve BNNL takviyesi yapılmış çekme numunelerine ait tek eksenli çekme deneyi sonucu elde edilen çekme gerilmesi-şekil değiştirme eğrileri verilmiştir. Epoksi içerisine ağırlıkça %0.4 BNNL takviyesi ile hem yüzde uzamanın hem de çekme gerilmesinin maksimum değerlere ulaştığı görülmektedir.



Şekil 4. 13. Saf epoksi ve nanokompozit numunelerine ait tek eksenli çekme deneyi sonucu elde edilen çekme dayanımı-şekil değiştirme eğrileri

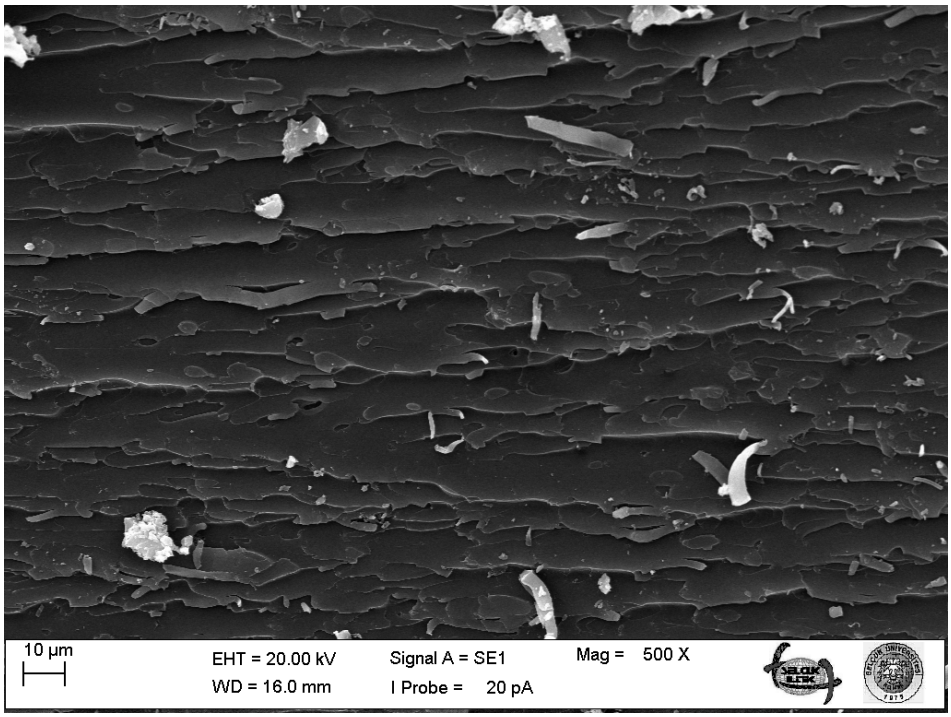
Şekil 4.14.'de saf epoksi ve ağırlıkça %0.4 BNNL takviyeli epoksi kompozit numunelerine ait çekme testi sonrası birleştirilmiş görüntüleri verilmiştir. Burada saf epoksi numunesinin gevrek kırılma göstererek parça yüzeylerinin tam birleşme sağladığı, bor nitrür takviyeli kompozit numunelerinin ise sünek kırılma gerçekleştirerek 45° lik açıya yakın kırıldığı görülmektedir.



Şekil 4. 14. Saf epoksi ve %0.4 BNNL/epoksi kompozit numuneleri çekme testi sonrası görüntüleri

4.2.2. Bor Nitrür-Epoksi Nano Kompozitlerin Kırılma Yüzeyi SEM Analizi

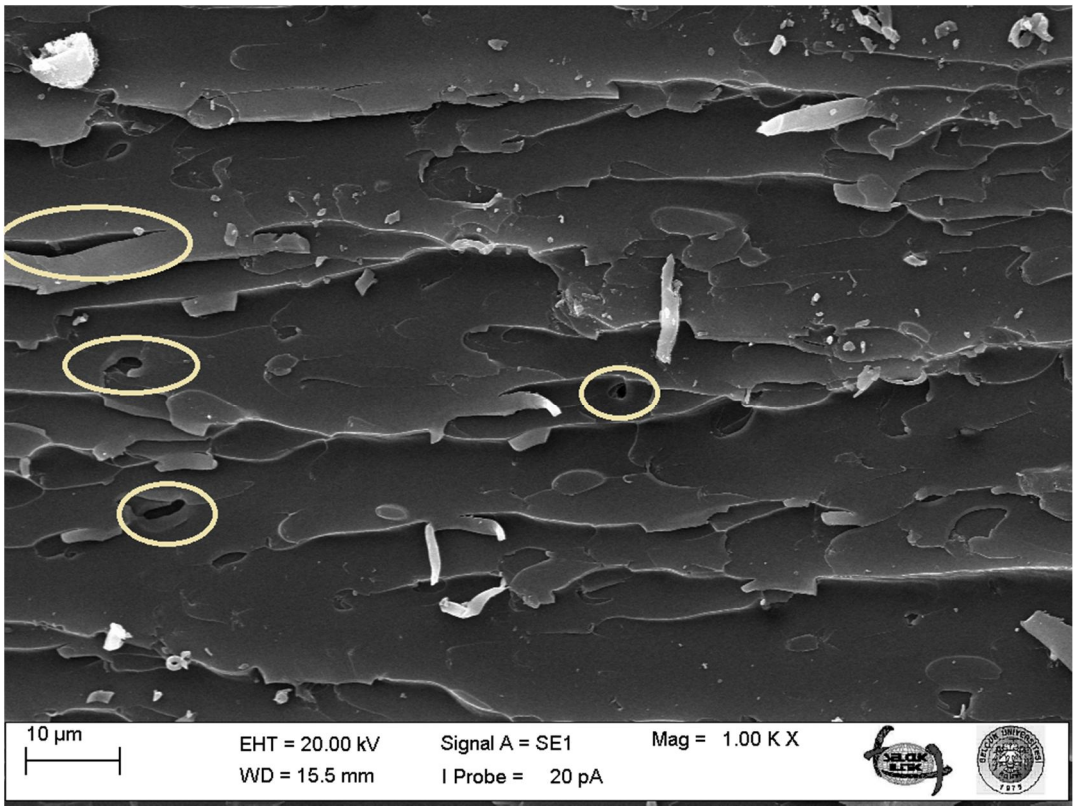
BNNL ile ağırlıkça %0.4 oranında takviye edilmiş epoksi çekme numunelerine ait kırık yüzeyi SEM görüntüsü Şekil.4.15.'de görüldüğü gibidir. İlk olarak baktığımızda çekme sırasında yüzeylerin uzayarak kırılmış olduğu ve kırık yüzeyinde boşluk oluşturması sonucu oluşan yüzeydeki pürüzlülüklerden malzemenin kayma hareketi ile bir miktar plastik deformasyon gösterdiği düşünülmektedir. Bu sebeple BNNL'lerin yapıyı bir miktar sünekleştirdiği sonucuna varılmaktadır.



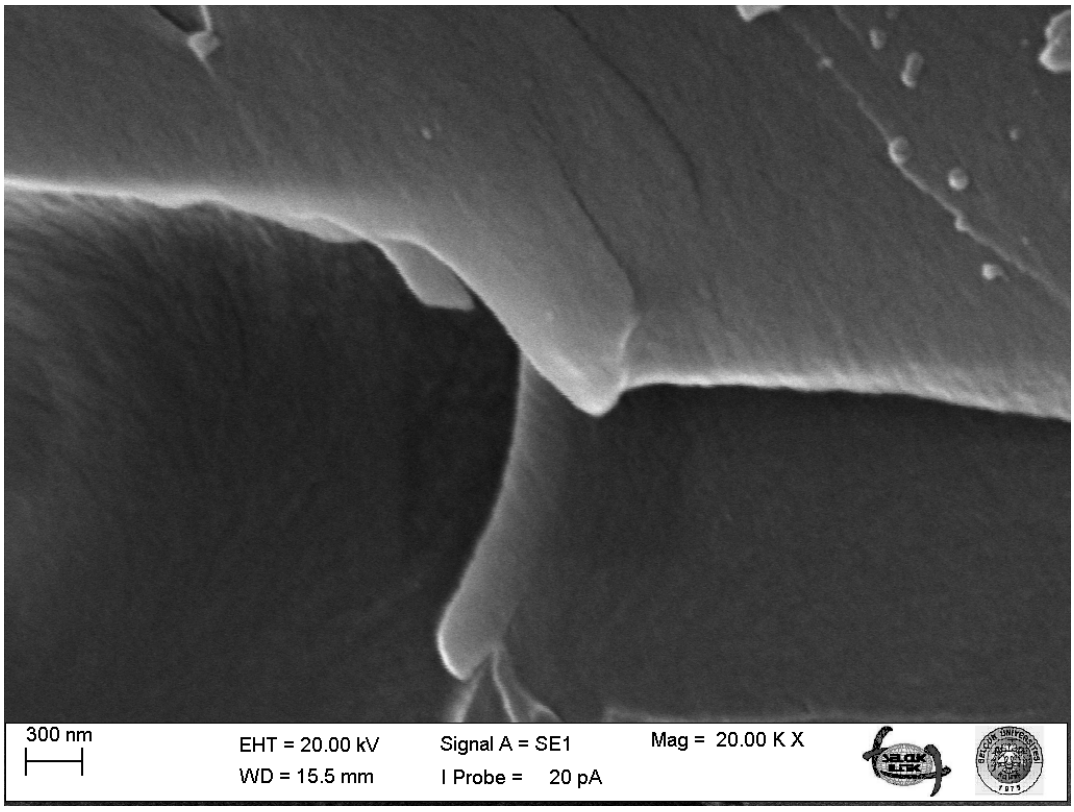
Şekil 4. 15. %0.4 BNNL/epoksi kompozit çekme testi kırık yüzey SEM görüntüsü 500X

Şekil 4.16.'da yapı içerisindeki gaz boşlukları gösterilmiştir. Bu görüntüden yapı içerisinde az miktarda ve çok küçük boyutlarda gaz boşluğu olduğunu söylemek mümkündür ancak detaylıca bakıldığında genel olarak keskin yapıya sahip olmayan gaz boşluklarının çatlak başlangıcı veya ilerlemesine etkisi olmadığı sonucu çıkarılabilmektedir.

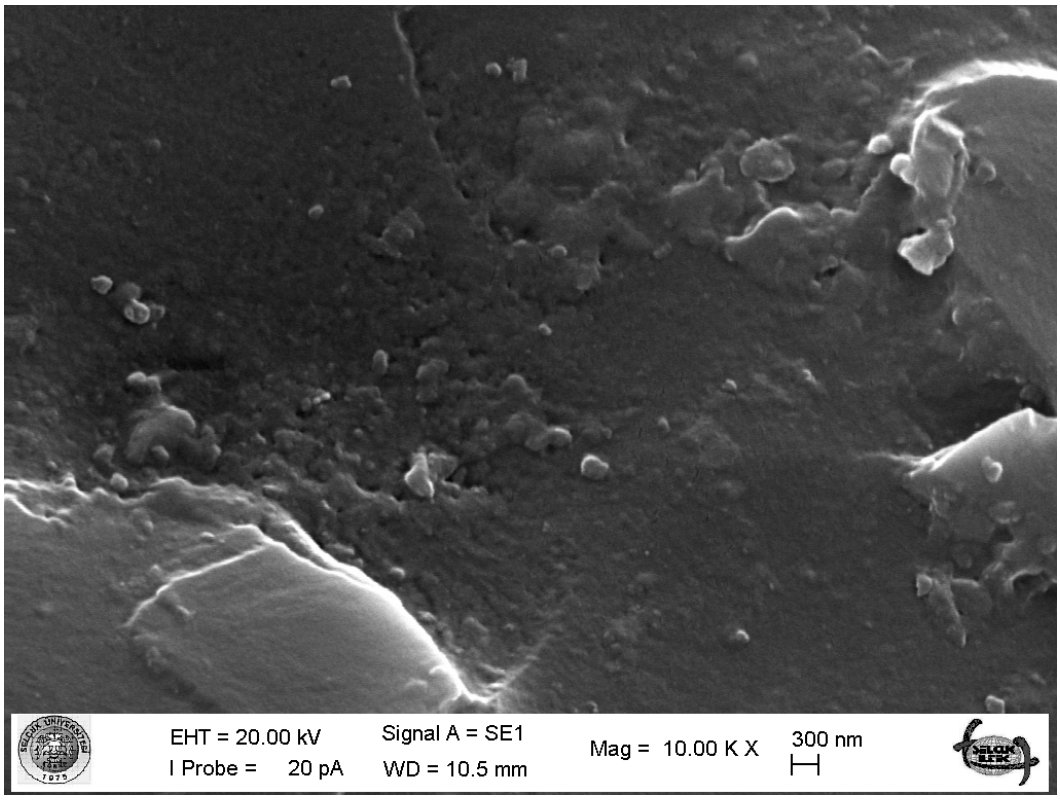
Şekil 4.17.'de kırık yüzeyi nanometre boyutunda taranmıştır. Numunenin bir miktar akma gösterdiği yüzeyde bariz şekilde görülen dalgalanma ile açıklanabilmektedir. Dalgalı yüzeyin burada çekme sırasında hacim sabitliği korunduğundan kuvvete dik olan eksende sıkışma olması gerekiyor. Bir eksende uzarken diğer eksende daralması ile dalgalı yüzey çıktığı düşünülmektedir.



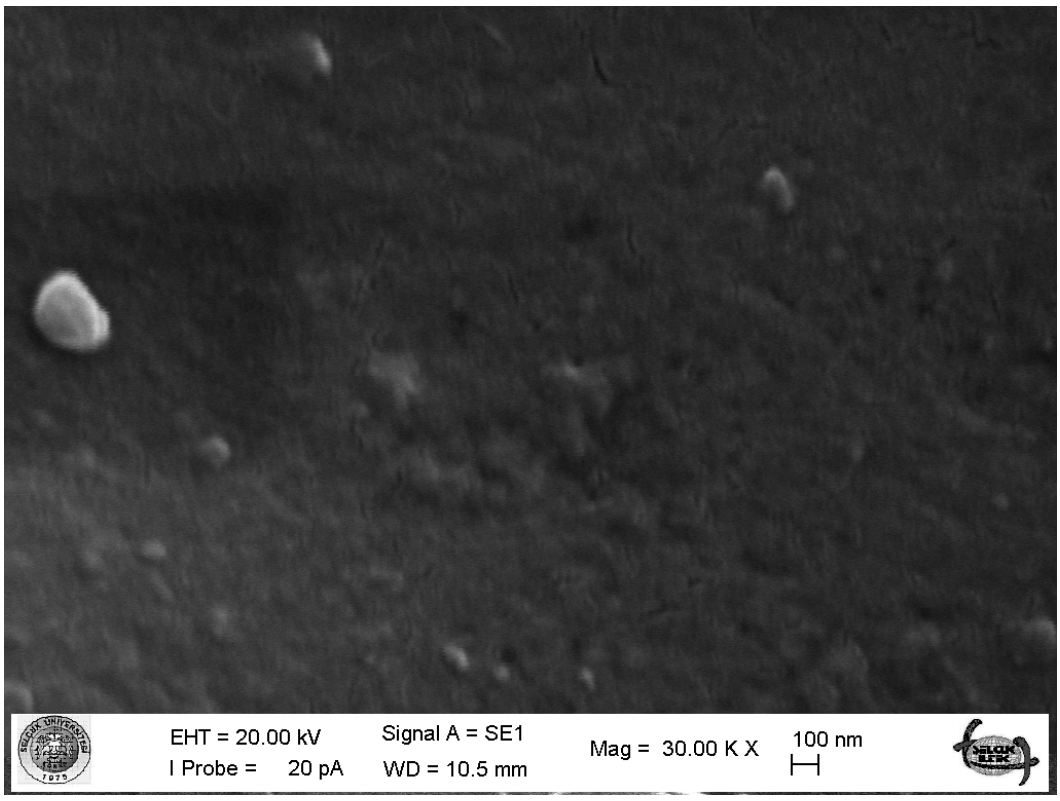
Şekil 4. 16. %0.4 BNNL/epoksi kompozit çekme testi kırık yüzey SEM görüntüsü 1.000 K X



Şekil 4. 17. %0.4 BNNL/epoksi kompozit çekme testi kırık yüzey SEM görüntüsü 20.00 K X



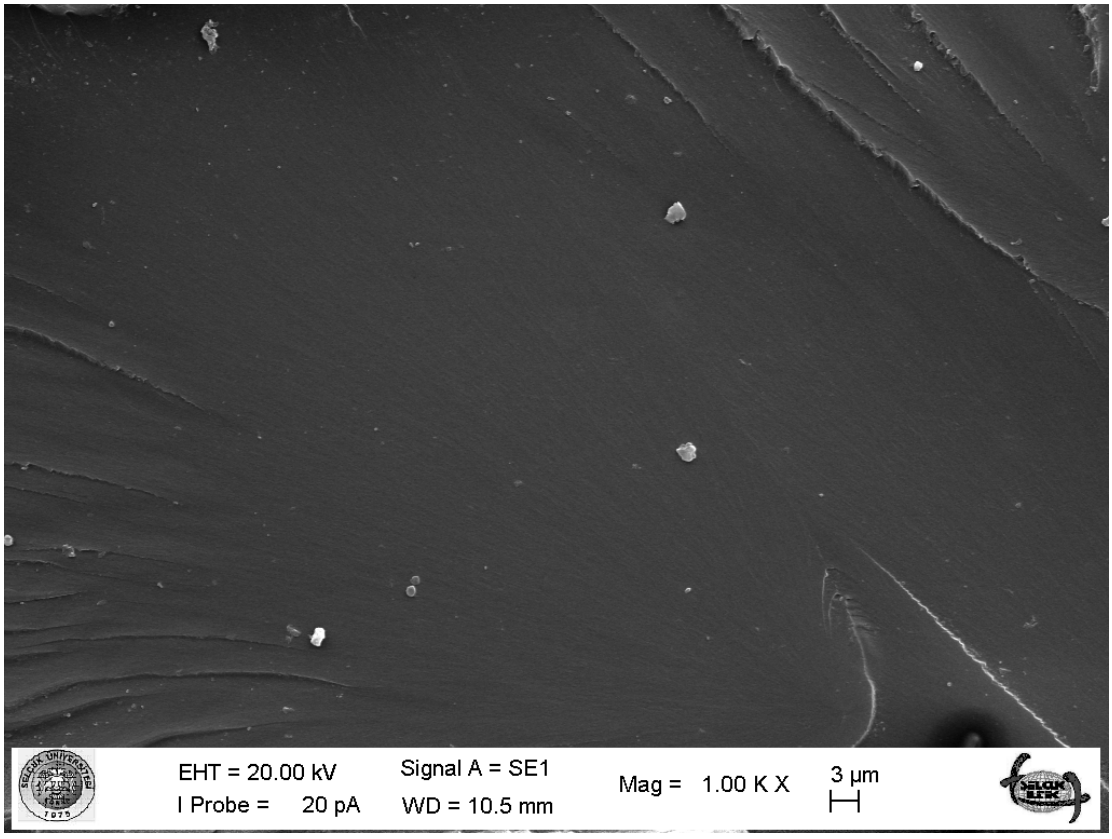
Şekil 4. 18. %0.4BNNL/epoksi kompozit çekme testi kırık yüzey SEM görüntüsü 10.00 K X



Şekil 4. 19. %0.4 BNNL/epoksi kompozit çekme testi kırık yüzey SEM görüntüsü 30.00 K X

Şekil 4.18 ve Şekil 4.19.'da daha yüksek büyütmelerdeki SEM görüntüleri görülmektedir. Bor nitrür nanolevhaların epoksi içerisinde kısmen veya bazılarının tamamen gömüldüğü fakat hiçbir noktada aglomer bir dağılım sergilemediği görülmektedir.

Saf epoksi çekme numunesine ait kırık yüzeyi SEM görüntüsünde oldukça pürüzsüz kırılma yüzeyi görülmektedir (Şekil 4.20). Bu görüntülerden saf epoksiye ait çekme numunelerinin bor nitrür nanolevha takviyeli olanlara göre ciddi bir plastik deformasyon sergilemediği ve gevrek kırılma gerçekleştiği anlaşılmaktadır.



Şekil 4. 20. Saf epoksi kompozit çekme testi kırık yüzey SEM görüntüsü 1.00 K X

Tüm bu sonuçlar doğrultusunda ağırlıkça %0.4 BNNL takviyesinin yapıya sağladığı daha yüksek çekme mukavemeti, elastisite modülü, yüzde uzama gibi avantajları düşünülerek bu tez çalışmasının bir sonraki aşamasında VARTM metodu ile BNNL-Karbon Elyaf/Epoksi hibrit kompozitlerin üretiminde, bu bölümde saptanmış olan %0.4 değeri esas alınarak çalışmalara devam edilmiştir.

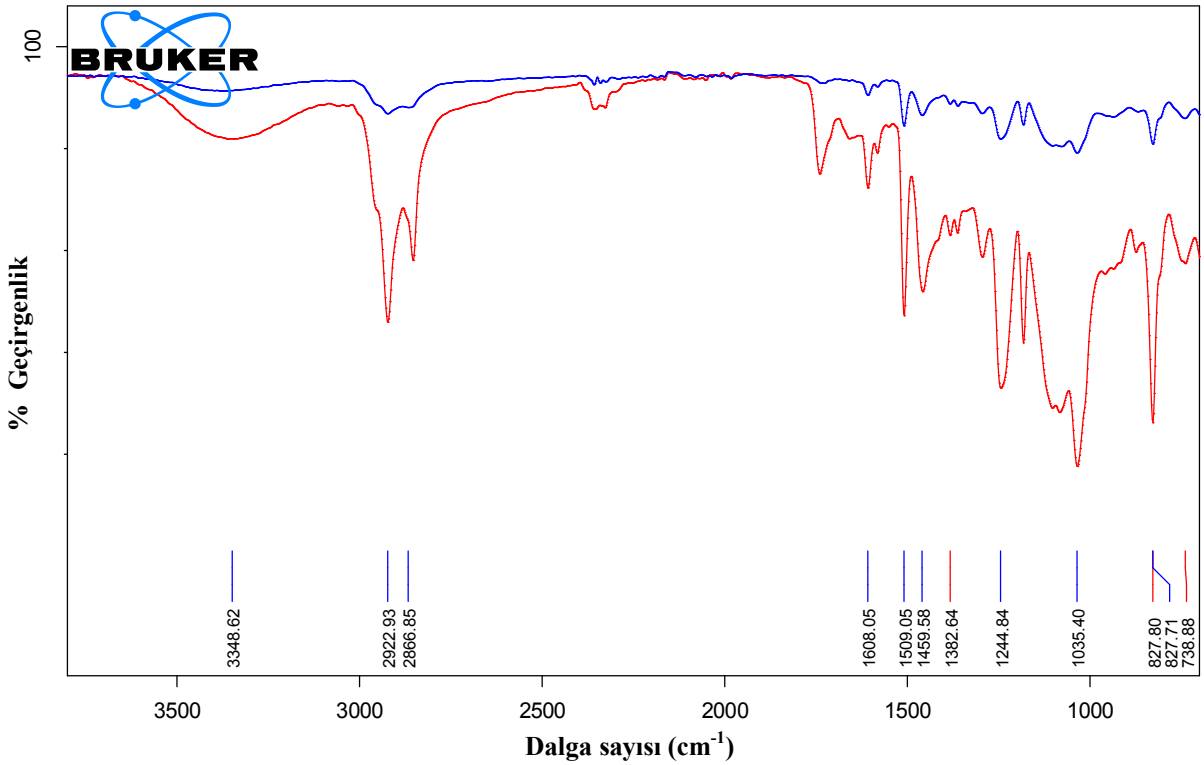
4.2.3. Bor Nitrür-Epoksi Nano Kompozitlerin FTIR Analizi

Bu kısımda eposi reçinesi içerisine bor nitrür nanolevhaların katılması ile meydana gelen kimyasal değişiklikler ile, epoksi ile bor nitrür yapısının kimyasal olarak etkileşmesi sırasında meydana gelen reaksiyonlar açıklanmıştır.

Saf epoksi ve BN nanolevha/epoksi nanokompozitlerinin FT-IR spektrumları Şekil 4.21.'de görüldüğü gibidir. Şekilden 3344 cm^{-1}' deki geniş pik fenol halkasının O-H gerilme titreşimlerini, 2850 cm^{-1} ve 2925 cm^{-1}' deki pikler metilen halkasının C-H gerilmesini, 1608 cm^{-1}, 1509 cm^{-1} ve 1459'daki pikler aromatik halkadaki C-C bağlarını, 1035 cm^{-1}' deki pik eter fonksiyonel grubunun C-O-C gerilmelerini, 828 cm^{-1} ve 739 cm^{-1}' deki pik aromatik gruba ait C-H eğilme titreşimlerine ait gerilmelerdir. Bu pikler epoksi için karakteristik bantlar olup literatür verileriyle uyuşmaktadır (González, 2012).

Literatürde 1380 cm^{-1}'deki pikin B-N gerilme titreşimini, 783 cm^{-1}, 828 cm^{-1} 'de sırasıyla; B-N-B enine ve B-N-B boyuna eğilme titreşimini, 1400-1500 cm^{-1}'de B-O titreşimleri ve 3435 cm^{-1}' de N-H gerilme titreşimlerine ait olduğuna dair çalışmalar mevcuttur (Franz, 2000; Gomez, 1996; Andujar 1998; Mirkarimi, 1997).

BNNL/epoksi kompozitin FTIR spektrumunda ortaya çıkan titreşim bantlarında saf epoksi kompozit numunesine kıyasla ciddi bir bant kayması olmadığı ve saf epoksiye göre daha yüksek frekanslarda ortaya çıktığı görülmektedir (şekil 4.21). Burada her iki numuneye ait karakteristik bantlar görülmekle birlikte yeni bir bant oluşumu da gözlenmemektedir. Bunun sebebi olarak, literatürde bor nitrür spektrumları için belirtilen pikler aynı zamanda epoksiye ait fonksiyonel gruplarla çakışmasından kaynaklanmaktadır. Tespit edilen piklerin takviyeli numunede daha yüksek frekanslarda ortaya çıkması, BNNL' lerin katalist etki yaratarak atomlar arası etkileşimi arttırması ve çapraz bağlanma reaksiyonunu güçlendirdiğinin kanıtıdır.



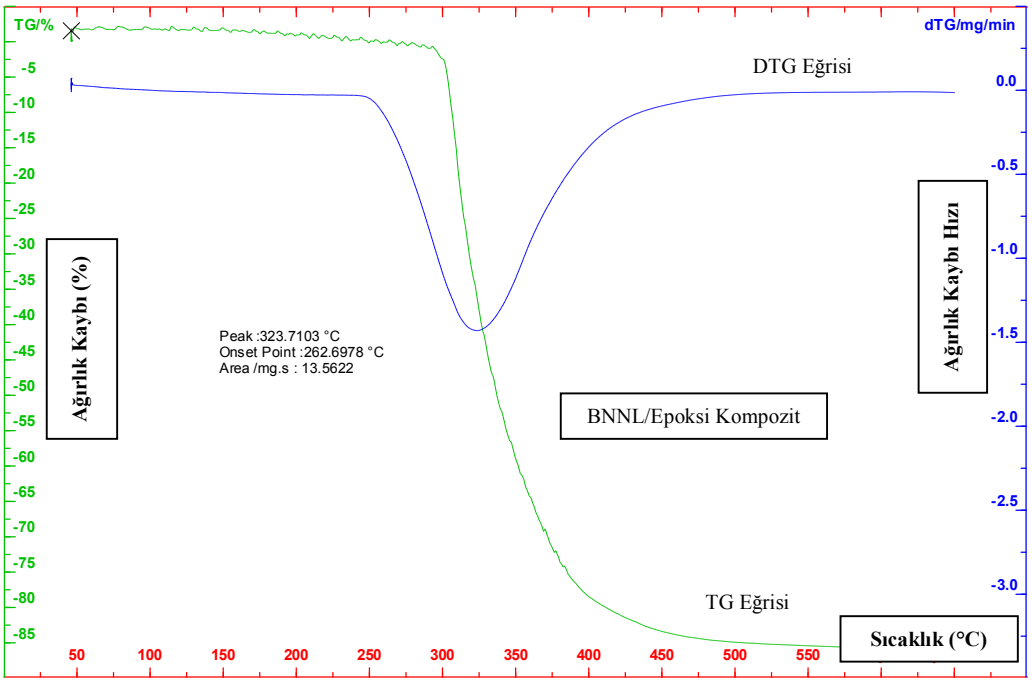
Şekil 4. 21. Saf epoksi ve %0.4(ag) BNNL/Epoksi nanokompozit numunelerinin FTIR spektrumu

4.2.4. Bor Nitrür-Epoksi Nano Kompozit ve Saf Epoksi TGA Analizi

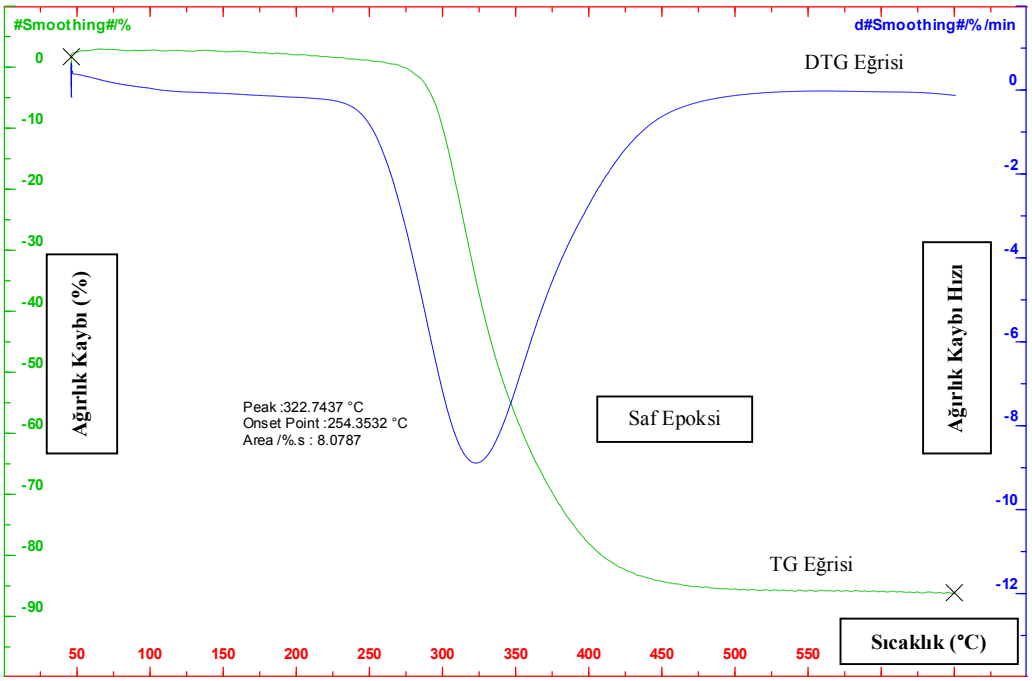
Maddenin sıcaklık değişimi ile dehidratasyonu veya bozunması sırasındaki meydana gelen ağırlık değişimlerini zaman veya sıcaklığa bağlı olarak gözleme prensibine dayalı TGA analizi ile bor nitrür nanolevhaların epoksinin termal bozunmasına etkisi araştırılmıştır. Çekme numunelerinden yontularak elde edilen nanokompozit granürleri 10 °C / dak. ısıtma hızı ile 600 °C 'ye ısıtılmıştır.

Şekil 4.22. ve şekil 4.23.'de ağırlıkça %0.4 BNNL içeren nanokompozitin ve saf epoksinin sıcaklığa bağlı kütle kaybı (TGA) ve kütle kaybının birinci türevi olan kütle kaybı hızı (DTG), sonuçları verilmistir. TGA termoramlarından bu polimerlerin iki aşamada bozunduğu gözlemlenmiştir. TG eğrisine göre saf epoksi polimerin ilk bozunma sıcaklıgı 292.2 °C olarak, DTG eğrisine göre ise kütle kaybı hızının 254.35 °C'ye kadar dikkate değer değişim göstermediği fakat bu sıcaklıktan sonra keskin artışla 322.74 °C'deki keskin pikle bozunmanın gerçekleştiği tespit edilmiştir. %0.4(ag) BNNL/epoksi kompozit numunesi içinse ilk bozunma sıcaklığı değeri 305.32 °C, olarak, DTG eğrisine göre ise kütle kaybı hızının 262.69 °C'ye kadar değişim göstermediği fakat bu sıcaklıktan sonra keskin artışla 323.71 °C'deki keskin pikle bozunmanın gerçekleştiği tespit edilmiştir. İki numune karsılaştırıldığında %0.4(ag)

BNNL ilavesinin ilk bozunma sıcaklığı değerinde 13 °C artışla kayda değer bir iyileşme sağladığı ve termal kararlılığı arttırdığı sonucuna varılmaktadır.



Şekil 4. 22. %0.4(ag) BNNL-Epoksi nano kompozit numunelerine ait TGA termogramı



Şekil 4. 23. Saf epoksi numunelerine ait TGA termogramı

4.2.5. Bor Nitrür-Epoksi Nano Kompozit ve Saf Epoksi Termal Analiz

TPS-500 ısıl iletkenlik cihazı kullanılarak sıcak disk yöntemi ile numunelerinin termal iletkenlikleri, ısı kapasiteleri ve termal difüzivite ölçümleri 17 °C ortam sıcaklığında, 110 mW ısıl güç uygulanarak ve 40 s süresi içerisindeyapılmıştır.

Şekil 4.24.'de BNNL takviyesinin termal özelliklere etkisi tablo halinde verilmiştir. Epoksi içerisindeki yüksek ısıl iletkenliğe sahip olan BNNL miktarı arttıkça yapının ısıl iletkenlik değerlerinin arttığı görülmektedir. Ayrıca %0.4 BNNL takviyesinin ısıl iletknliği %5, ısıl difüziviteyi %7 arttırdığı tespit edilmiştir.

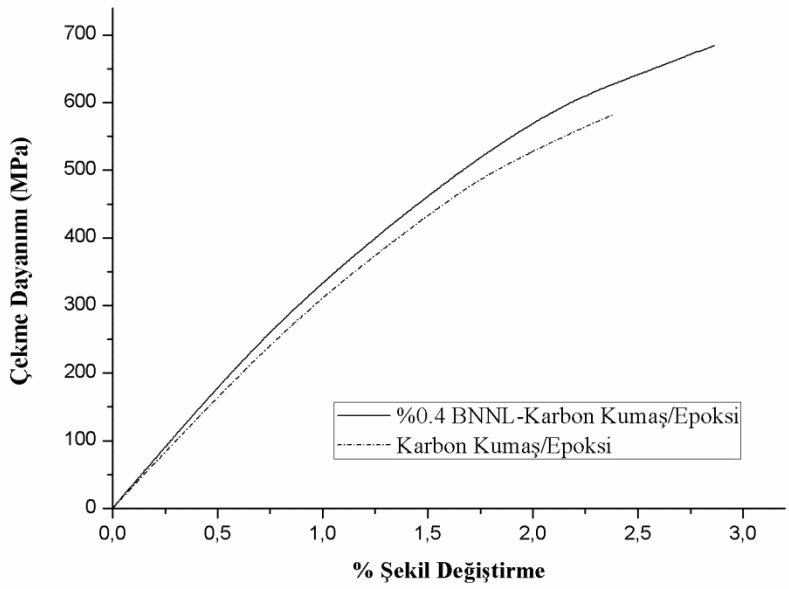
	Isıl iletkenlik (W/mK)	**Isı Kapasitesi MJ/m^3K**	**Isıl Difüzivite (mm^2/s)**
Saf Epoksi	0.2291	1.536	0.1491
%0.2 BNNL/Epoksi	0.2381	1.531	0.155
%0.4 BNNL/Epoksi	0.2405	1.500	0.1603
%0.5 BNNL/Epoksi	0.2453	1.455	0.1686
%0.7 BNNL/Epoksi	0.2587	1.482	0.1745
%1 BNNL/Epoksi	0.2644	1.440	0.1784
%2 BNNL/Epoksi	0.2736	1.427	0.1836
%3 BNNL/Epoksi	0.2867	1.206	0.2377

Şekil 4. 24. Saf epoksi ve %0.4(ag) BNNL/Epoksi Kompozit numunelerinin termal özellikleri

4.3. Bor Nitrür-Karbon Kumaş/Epoksi Tabakalı Kompozitler

4.3.1. Çekme Deneyi Sonuçları

Üretilen BNNL-karbon kumaş/epoksi ve karbon kumaş/saf epoksi kompozit levhaların çekme dayanımı-şekil değiştirme grafikleri çekme gerilmesi, elastisite módülü ve şekil değiştirme miktarının değişimleri göz önüne alınarak detaylıca incelenmiştir. Karbon kumaş/epoksi ve BNNL-karbon kumaş/epoksi çekme numunelerinin çekme testi sonuçları Şekil 4.25.'de verilmiştir. Kontrol numunesinin (saf epoksi-karbon elyaf kompozit) maksimum çekme gerilmesi 582 MPa'dır. Ağırlıkça % 0.4 BNNL takviyeli numunelerin maksimum çekme gerilmesi değerinin 684 MPa değerine ulaşılmasıyla %17,5' luk artış tespit edilmiştir.



Şekil 4. 25. Ağırlıkça %0.4 BNNL-karbon kumaş/epoksi ve karbon kumaş/saf epoksi tabakalı kompozit numunelerine ait tek eksenli çekme deneyi sonucu çekme dayanımı-şekil değişimi eğrileri

Tabakalı kompozitlere ait tek eksenli çekme deneyinden elde edilen verilere göre elastikiyet modülleri hesaplanmıştır. Nano takviyesi bulunmayan karbon kumaş/epoksi numunesinin çekme elastikiyet modülü 33 GPa, %0.4(ag) BNNL-Karbon Kumaş/Epoksi tabakalı nanokompozitlerine ait elastikiyet modülü ise 36 GPa olarak bulunmuş ve %9'luk bir artış belirlenmiştir.

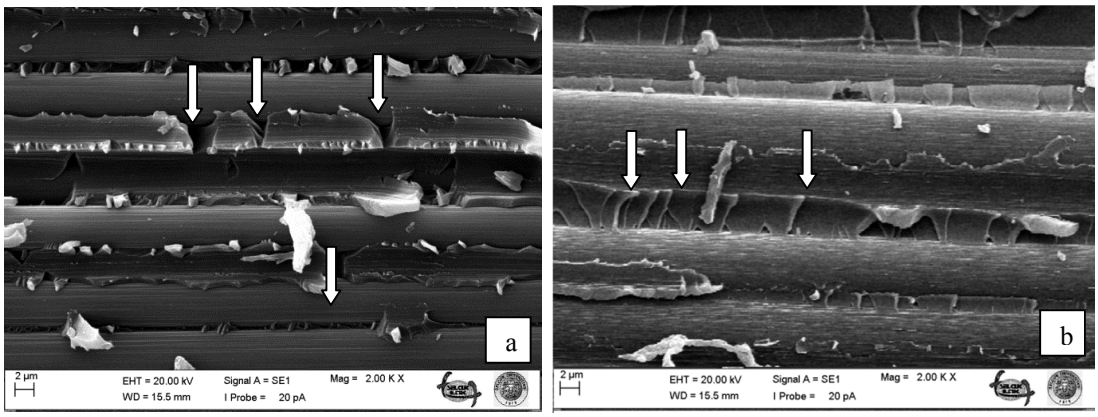
BNNL'lerin kompozit yapının şekil değiştirme miktarına etkisi Şekil 4.26.'dan görülebilmektedir. Karbon Kumaş/Epoksi çekme numunesine ait şekil değiştirme miktarı yaklaşık olarak 0.0271 mm/mm'dir. %0.4(ag) BNNL-karbon kumaş/epoksi tabakalı kompozit malzemeye ait şekil değiştirme miktarı ise 0.0286 mm/mm olarak belirlenmiş ve %5.5 artış göstermiştir. Bu sonuçlara göre, BNNL'ler tabakalı kompozitlere ilave edildiğinde şekil değiştirme miktarlarını iyileştirmektedir.

Yukarıdaki incelemeler açıkça ortaya koymaktadır ki, BNNL takviyeli tabakalı kompozit malzemenin karakteristik çekme davranışını değiştirmiştir. Epoksi matris içerisine katıldığında hem kopma dayanımının hem de şekil değiştirme miktarının artmasını sağlayarak tabakalı kompozit malzemenin rijitliğini ve tokluğunu artmıştır.

4.3.2. Çekme Numuneleri Kırılma Yüzeyi SEM Analizleri

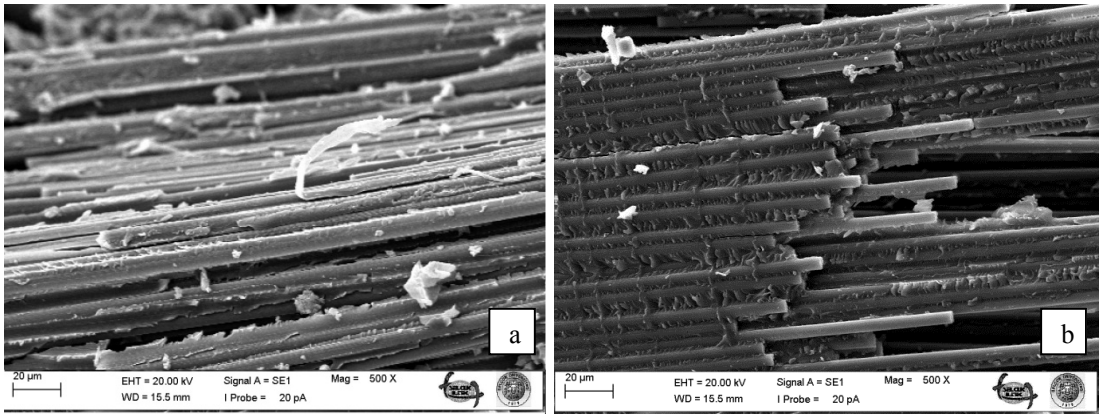
Tabakalı kompozit numunelerine ait çekme deneyi sonrası matrisçe zengin kırılma yüzeylerinin yüksek büyütmelerde SEM fotoğrafları aşağıda verilmiştir. Kırılma yüzeyleri incelendiğinde saf çekme numunelerindeki fiberlerin epoksi matriks içerisinden sıyrıldığı ve BNNL'lerin epoksi matris içerisine katılması durumlarında kırılma yüzeylerinin morfolojisi değiştiği görülmektedir.

Şekil 4.26.a'da görülen SEM fotoğraflarında karakteristik olarak gevrek kırılmanın işaretleri gözlenmektedir. Burada saf epoksi matrisli numunelerde epoksi matris sıyrılma yüzeyleri pürüzsüz olmakla birlikte çekme yönüne dik matriks çatlakları görülmektedir. Şekil 4.26.b'de ise kayma kuşakları gözlenmekte olup BNNL-karbon kumaş/epoksi numunesine ait matrisce zengin bölgenin plastik deformasyon gösterdiği gözlenmiştir.



Şekil 4. 26. Tabakalı kompozit malzemelerin çekme deneyleri sonrası hasar yüzeyi SEM fotoğrafları a) karbon kumaş/saf epoksi b) BNNL-karbon kumaş/Epoksi

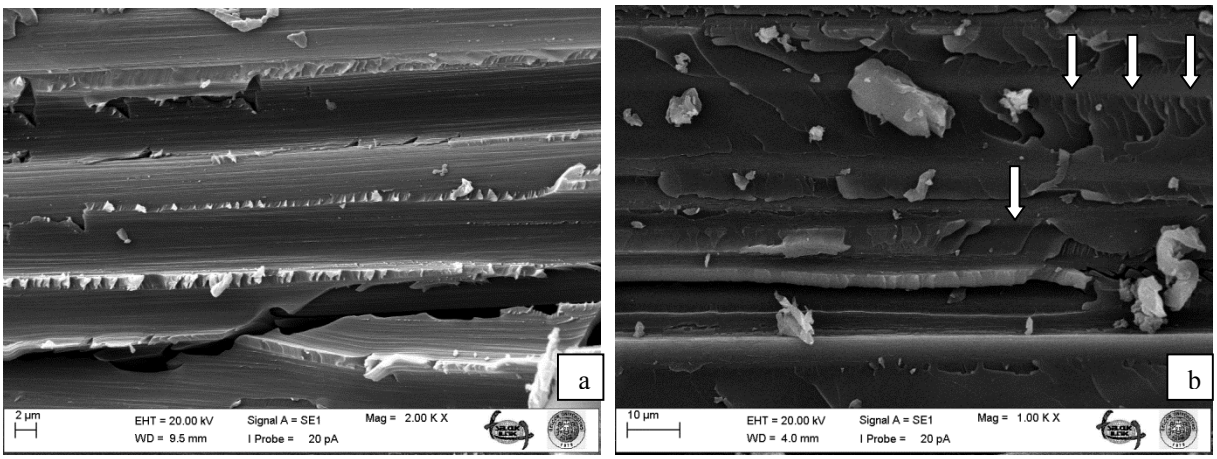
İlaveten, BNNL takviyeli kompozitin elyaf tabakalarına yapışan epoksi matris miktarın da artış Şekil 4.27.b'de görülmektedir.



Şekil 4. 27. Tabakalı kompozit malzemelerin çekme deneyleri sonrası hasar yüzeyi SEM fotoğrafları a) karbon kumaş/saf epoksi b) BNNL-karbon kumaş/Epoksi

Karbon elyaflar ile bu elyafları çevreleyen epoksi matriksin etkileşimi yük aktarımı açısından son derece önemlidir. Bu nedenle, çekme deneyleri ardından sıyrılan karbon elyaflarına ait matrisdeki sıyrılma yüzeylerinin incelenmesi ile karbon fiber-epoksi matris arasındaki etkileşim hakkında önemli bilgilere sahip olunabilinir. Şekil 4.28.a'da karbon kumaş/saf epoksi numunesinde sıyrılmış elyaf yataklarına SEM görüntüsü görülmektedir. Şekilden görülebileceği gibi, fiberlerin sıyrılırken epoksi matris sıyrılma yüzeylerinde hasar oluşmadığı dolayısıyla kırılmanın ara yüzeyden gerçekleştiği gözlenmektedir. Bu sonuç doğrultusunda kırılmanın adezyon hasarı ile gerçekleştiği açıktır. Bu gözleme dayanarak takviyesiz numunede karbon fiberler ile matris arasındaki yapışmanın zayıf olduğu ve yük aktarımının etkin bir şekilde gerçekleşmediği sonucuna ulaşılmaktadır. Fiber-matris ara yüzeyine etkiyen kayma gerilmeleri fiber-matris ara yüzey dayanımını aştığı için şekil değişikliği olmadan sıyrılma gerçekleşmiş ve yük aktarımı etki bir şekilde yapılmamıştır (Sever ve ark., 2010).

Reçinenin kırılma esnasında gevrek davranış sergilemesinden dolayı elyaf sıyrılması sırasında etrafa oldukça çok miktarda reçine artığı dağılmıştır. Bu durum, çekme yükü etkisi altında ve çatlak ilerlerken malzemenin düşük tabakalar arası kırılma tokluğuna sahip olduğunu gösterir (Zulkifli, 2009). Şekil 4.28.b'de BNNL-karbon kumaş/epoksi numunesine ait sıyrılma yüzeyleri incelendiğinde, numunelerin kırılma davranışında matrisi saf epoksi olan numunelere göre bazı değişiklikler gözlenmektedir. Şekilde oklarla gösterildiği gibi, matris üzerindeki elyaf yuvalarında çekme yönüne dik dalgalanmalar oluşmuştur. Bu dalgalanmalar saf epoksi numunelerinde gözlenmemiştir. Bu dalgalanmalar karbon fiber sıyrılırken matrisin plastik olarak kısmi şekil değiştirdiğini gösteren akma izleridir. Bu durum ara yüzey dayanımının BNNL ilavesiyle arttırılması sonucu kohezif kırılmayı ortaya çıkaran mekanizmaların başında gelmektedir.



Şekil 4. 28. Tabakalı kompozit malzemelerin çekme deneyleri sonrası hasar yüzeyi SEM fotoğrafları a) karbon kumaş/saf epoksi b) BNNL-karbon kumaş/Epoksi

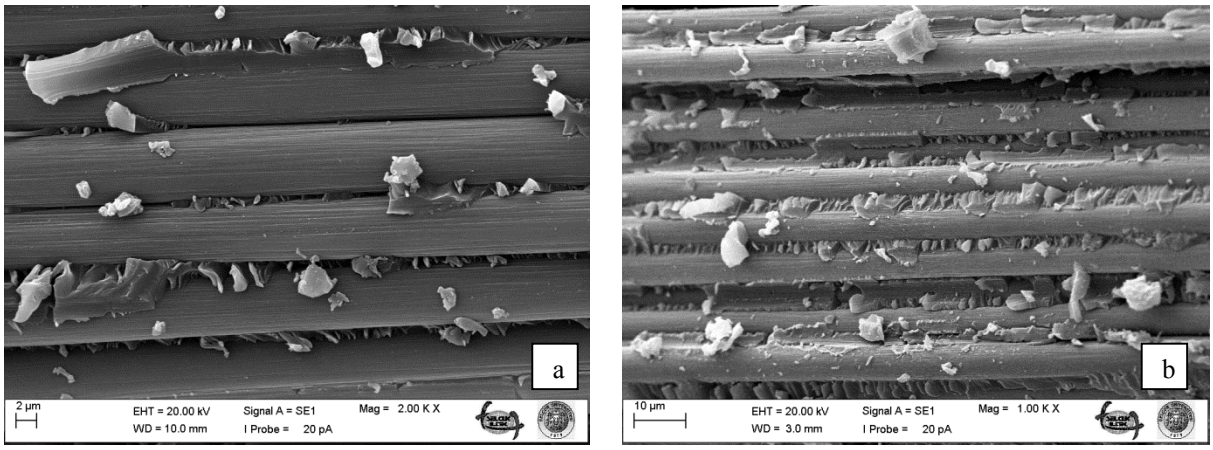
Çekme deneyleri esnasında fiberlerin yüzey morfolojisi çekme deneyi esnasında yutulan enerjinin açıklanması açısından önemlidir. Karbon fiberlerin yüzeylerinde pürüzlülük artışı sıyrılma esnasında mekanik kilitlenme etkisi ile enerji yutulmasını arttıracaktır.

Şekil 4.29.a'da karbon kumaş/saf epoksi kompozit numunelerine ait çekme deneyi sonrası fiberlere ait SEM görüntüsü verilmiştir. Görüntülerden görüleceği üzere karbon fiberlerin yüzeylerinde epoksi artıkları oldukça az ve küçük bölgeler halinde gözlenmiştir.

Şekil 4.29.b'de BNNL-karbon kumaş/epoksi numunelerinde çekme deneyi sonrası matris içerisinden sıyrılan fiberlere ait SEM görüntüsü verilmiştir. İlk olarak matrisi BNNL takviyeli olan numunelerin karbon fiber yüzeylerinde saf epoksili numunelerine kıyasla artan epoksi artıkları dikkat çekmektedir. Ancak, karbon fiberler ile epoksi matriks arasındaki yapışmanın zayıf olması ve ara yüzeyin ayrılması ile sonucu hasar gerçekleştiği düşünülmektedir. Genel olarak karbon fiber yüzeyindeki epoksi matrisin bölgesel olarak farklılık göstermesi kırılmanın hem adezif hem de kohezif gerçekleştiğine işaret etmektedir.

BNNL-karbon kumaş/epoksi numunelerinde çekme testi esnasında görülen daha büyük olan şekil değiştirme miktarları yukarıda bahsedilen gözlemlerden yola çıkarak karbon fiber yüzeyinde sıyrılmadan sonra kalan epoksi artıklarının karbon fiberin yüzey pürüzlülüğünü arttırarak mekanik kilitlenmeyi iyileştirmesiyle ilişkilendirilebilinir. Bununla birlikte fiberlerin pürüzlüğü artmış ve kırılma esnasında sıyrılma gerçekleşirken mekanik kilitlenme ile kompozitin şekil değiştirme miktarını arttırdığı düşünülmektedir (Jang ve Kim, 1996; Khan ve ark., 2001). Takviyeli numunelere ait

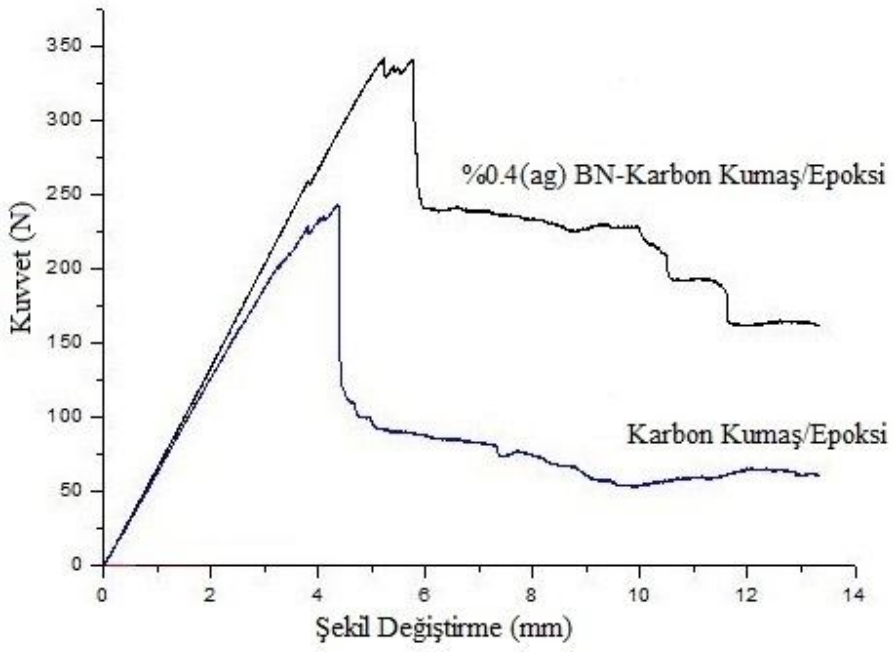
resimler üzerinde görülen iyi ara yüzey yapışması sayesinde fiber ile matris birbirinden ayrılmaya başladığında yük aktarımı gerçekleştirerek fiber-matris ara yüzeyi ile ayrılmış bölgelerdeki sürtünme kuvvetleri ile aktarılmaktadır. Kessler (1999) ara yüzeyde açığa çıkan sürtünmenin çatlak ilerleyişinin kararsız olmasını engelleyici etkisi ve yükün, ayrılma başladıktan sonra, sürtünme etkisi ortaya çıkmayan durumlara göre daha yüksek değerlerine ulaştığını belirtmiştir (Gao ve ark., 2008).



Şekil 4. 29. Tabakalı kompozit malzemelerin çekme deneyleri sonrası hasar yüzeyi SEM fotoğrafları a) karbon kumaş/saf epoksi b) BNNL-karbon kumaş/Epoksi

4.3.3. Eğilme Deneyi Sonuçları

Üretilen kompozit levhaların eğilme yükü etkisi altındaki davranışlarını incelemek amacıyla gerçekleştirilen üç noktadan eğilme deneyleri sonucu elde edilen eğilme kuvveti-şekil değiştirme grafiği Şekil 4.30'da verilmiştir. Bu eğrilerden epoksi matriks içerisine BNNL ilavesi sonucu kompozitlerin davranışları önemli ölçüde değişmektedir. Özellikle eğilme kuvveti ve eğilme rijitliğine etkisindeki farklılık açıkça görülmektedir. Şekil değiştirme miktarı değişmediği fakat elastik bölge sınırları içerisinde eğilme elastisite modülün farklılık gösterdiği elastik bölgedeki eğrinin lineerliğinden açıkça görülmektedir. Bu durum, BNNL tabakalı kompozit malzemenin epoksi matrisine ilave edildiğinde tabakalı nanokompozit sisteminin eğilme yüküne karşı daha kararlı bir davranış sergileyerek eğilme yükü etkisi altında daha fazla enerji yuttuğunu göstermektedir.



Şekil 4. 30. Tabakalı nanokompozitlerin üç noktadan eğilme deneyi sonucu elde edilen kuvvet-şekil değiştirme grafikleri

Eğilme yükü etkisi altındaki tabakalı nankompozit sistemleri için bir diğer önemli husus ise eğilme yükü etkisi altında ilk hasarın oluştuğu andan itibaren tabakalı nanokompozitlerin sergiledikleri farklı tür davranışlardır (Eskizeybek, 2012). Matrisi saf epoksi olan tabakalı kompozitde hasar oluştuğu andan itibaren malzemenin eğilme yüküne gösterdiği direnç ani bir şekilde azalma göstermektedir. Ancak BNNL takviyeli tabakalı nanokompozitlerinde eğilme yükü malzeme sürekli hasara uğrayana kademeli ve yavaş bir şekilde azaldığı görülmektedir

Lineer kısımdan hemen sonra başlayan piklerin oluştuğu bölgeler, matris hasarının geliştiği bölgelerdir. Asıl yük taşıyıcısı fiberler olduğundan ve fiberlere göre dayanımı oldukça düşük olan epoksi matrisdeki çıtlamalar, kuvvetin çok az düşmesine sebep olmaktadır. Takviyeli numunelerin eğilme eğrisindeki matris hasarı bölgesi kuvvet aktarımının iyi olduğunu göstermektedir. Bu bölgeden sonra kuvvette görülen keskin düşüşün saf epoksili numunelerde daha fazla olduğu görülmektedir. Bu ksım yırtılma ve sonrasında gelişen delaminasyonu temsil etmektedir. Keskin düşüşün devamında başlayan ve yatay giden kısmda ise iki numune arasında önemli bir fark görülmektedir. Genel olarak saf epoksili kompozit numunenin daha düz bir eğri sergilediği, takviyelinin ise kademeli bir düşüş sergilediği görülmekedir. Bunun sebebi olarak nano takviyelerin tabakalar arası kaymayı zorlaştırdığı düşünülmektedir.

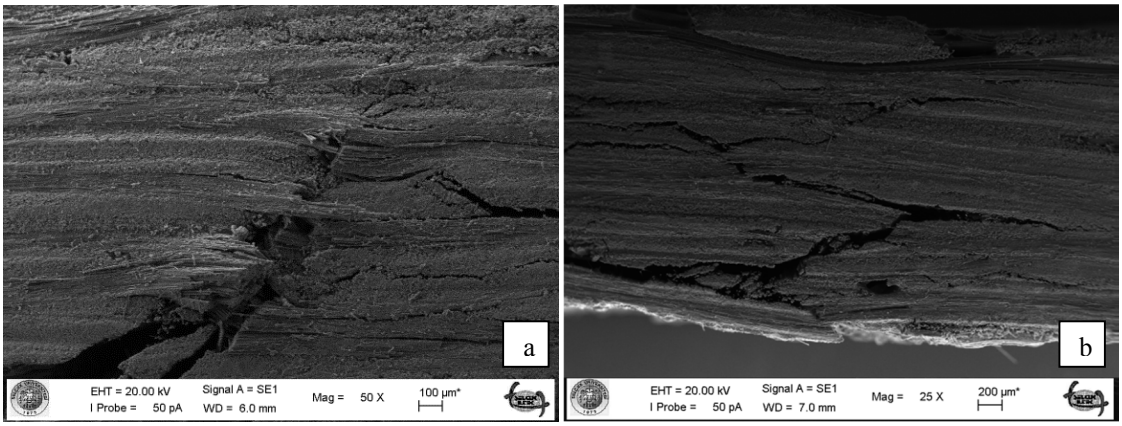
Tabakalrdaki kopma ile ani düşüşlerin oluştuğu ve yatay devam eden kısımlarda ise hemen hemen aynı kuvvet altında esnemeye devam ettiğini söylemek mümkündür.

Karbon kumaş/epoksi eğilme numunelerinde kompozit malzemede ulaşılan maksimum eğilme kuvveti 240 N' dır. Bu değer %0.4(ag) BNNL-karbon kumaş/epoksi nanokompozitlerde ise %41 artış ile 340 N değerine ulaşmaktadır. Grafiklerin lineer kısımlarının eğimleri göz önünde önünde bulundurularak, eğilme rijitliğinin %9 arttığı hesaplanmıştır. Bu farklılıklar BNNL'lerin epoksi matrise katıldığında önemli bir artış olduğunu göstermektedir.

4.2.4. Eğilme Numuneleri Kırılma Yüzeyi SEM Analizleri

Bu kısımda tabakalı nanokompozit numunelerine ait eğilme deneyi sonrası yan yüzeylerinin yüksek büyütmelerde SEM fotoğrafları verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde saf eğilme numuneleriyle BNNL takviyesinin epoksi matris içerisine katılması durumlarında yüzey morfolojinin değiştiği görülmektedir.

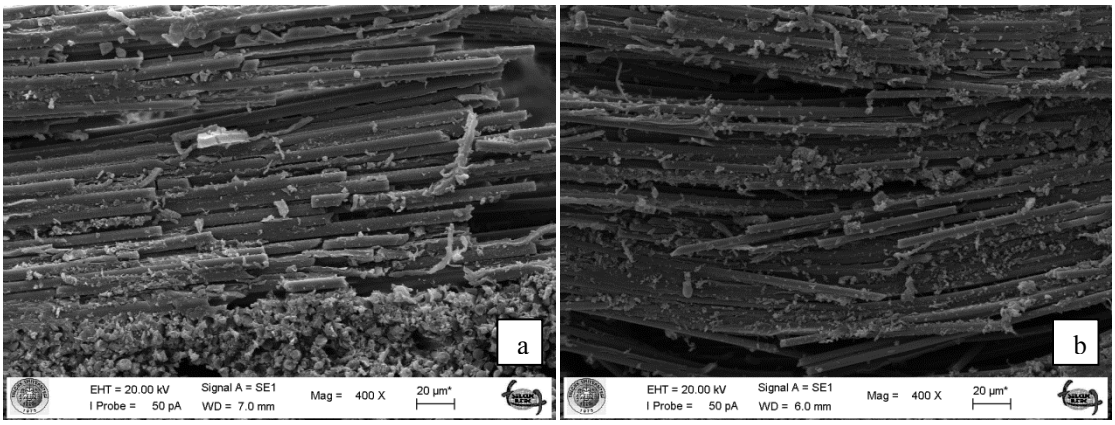
Şekil 4.31.a ve Şekil 4.31.b düşük büyütmelerdeki SEM fotoğraflarından hasarın 45 derecelik bir yırtılma şeklinde oluştuğu görülmektedir. Buradan bariz bir farklılık olarak takviyesiz numunede çekme bölgesinde başlayan yırtılmanın bir yönde ilerlediği fakat takviyeli numunede çatlağın sürekli yön değiştirerek ilerlediği görülmektedir.



Şekil 4. 31. Tabakalı kompozit malzemelerin eğilme deneyleri sonrası yan yüzey SEM fotoğrafları a) karbon kumaş/saf epoksi b) BNNL-karbon kumaş/Epoksi

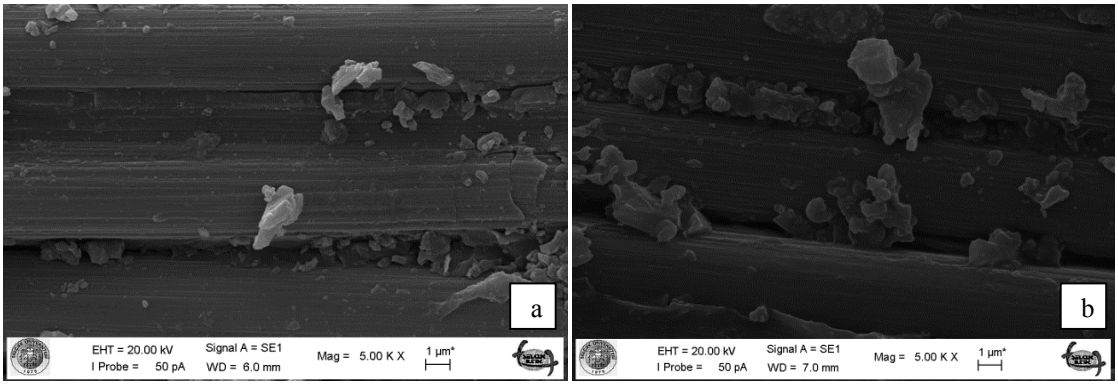
Malzemenin enerji absorbsiyonunun kuvvet-şekil değiştirme eğrilerinin altında kalan alanla doğru orantılı olduğunu düşünürsek, tokluğun kuvvet ve şekil değiştirme olmak üzere iki parametreyle ilişkili olduğunu söyleyebiliriz. Şekil 4.32.'de takviyeli numunede görülen kuvvetteki artış malzemenin daha çok enerji çekmesini sağladığı ve

bunun sonucu olarak Şekil 4.31.'de görüldüğü gibi daha fazla delaminasyona sebep olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4. 32. Tabakalı kompozit malzemelerin eğilme deneyleri sonrası yan yüzey SEM fotoğrafları a) karbon kumaş/saf epoksi b) BNNL-karbon kumaş/Epoksi

Şekil 4.32.a ve Şekil 4.32.b SEM fotoğraflarında karbon kumaş/ saf epoksi ve BNNL-karbon kumaş/epoksi numunelerinde fiber kopmaları ve tabaka içi fiber ayrılmaları görülmektedir. Ayrıca eğilme testi sonrasında karbon fiber yüzeylerinde kalan epoksi artıklarının karbon fiberin yüzey pürüzlülüğünü arttırarak mekanik kilitlenmeyi iyileştirmesiyle enerji absorbsiyonunun artışı ilişkilendirilebilinir.



Şekil 4. 33. Tabakalı kompozit malzemelerin eğilme deneyleri sonrası yan yüzey SEM fotoğrafları a) karbon kumaş/saf epoksi b) BNNL-karbon kumaş/Epoksi

Şekil 4.33.a ve Şekil 4.33.b'de görülen SEM fotoğraflarında epoksi reçine ufalanmaları görülmektedir. Burada BNNL takviyesi yapıldığı durumda epoksi kalıntılarında miktar ve boyutsal olarak artış görülmektedir. BNNL takviyesinin epoksinin matrisin tokluğunu arttırması, ufalanan epoksi kalıntılarının boyutlarının büyümesiyle ilişkilendirilebilir.

4.3.5. Yakma Deneyi

Fiber takviyeli kompozitlerin fiber ve reçine oranlarının belirlenmesi için yakma metodudu kullanılmıştır. Bu yöntemde karbon kumaş/epoksi kompozitin fırın içerisinde yakılarak reçinenin uzaklaştırılması esasına dayanmaktadır. Düşük sıcaklıklarda epoksi matrisin yakılması ile karbon elyaf fiziksel olarak bir değişime uğramamaktadır. Böylelikle tabakanın dayanımı ve rijitliğini belirleyen fiberlerin hacimsel oranı numunelerin ağırlık kaybından hesaplanmıştır. Yakılan numune 0,01 mg hassasiyetinde terazide ölçülmüştür. Tabakanın elyaf hacimsel oranı (V_f) %56,47 olarak belirlenmiştir.

Yakma deneyinde Şekil 4.34.a' daki numune hassas olarak tartıldıktan sonra fırın içerisinde yakılmaktadır. Yakma işlemi ile reçine tamamen yanmakta ve Şekil 4.34.b' de kalan karbon elyaf tartılmaktadır.

Karbon kumaşın yoğunluğu ρ_f = 1.77 (g/cm^3) dır.

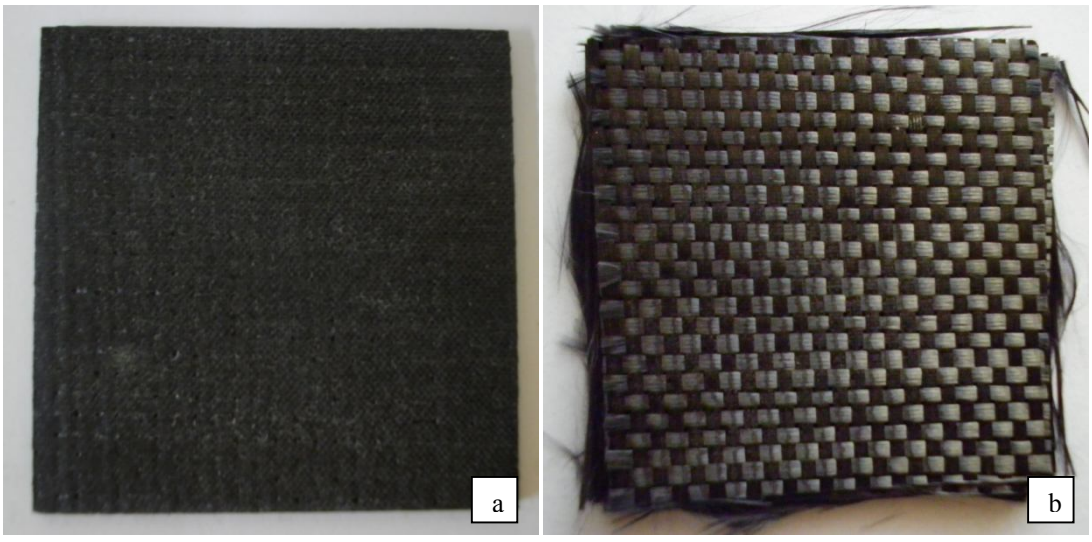
Yakma öncesi ağırlık :18.355 g

Yakma sonrası ağırlık :13.685 g

Toplam hacim :13691.49 mm^3

V_{elyaf} = (13.685 g)/(0.00177 g/mm^3) = 7731.638 mm^3

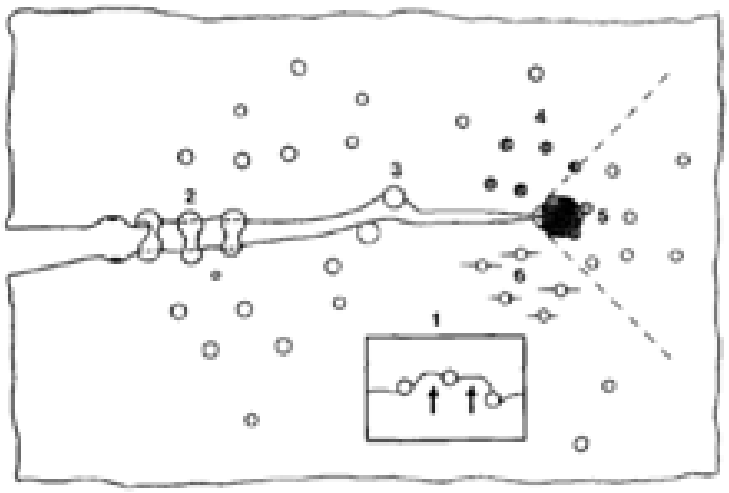
V_f=(V_{elyaf}/V_{toplam})= 0.5647



Şekil 4. 34. Yakma deneyi numunesi a) yakma deneyi öncesi b) yakma deneyi sonrası

4.4. Bor Nitrür Nano Levhaların Matrisi Toklaştırma Mekanizması

Bu kısımda epoksi reçineye yapılan BNNL ilavesinin hangi mekanizmalarla tokluk artışı sağladığı ve matrisi nasıl modifiye ettiği SEM analizleri ile açıklanmıştır. Literatürde birçok araştırmacı, gevrek bir malzemeye parçacıkların eklenmesi ile kırılma enerjisinin artmış olduğunu gözlemlemişler ve bu tokluk artışını gerçekleşen bir dizi mekanik olaya atfetmişlerdir.

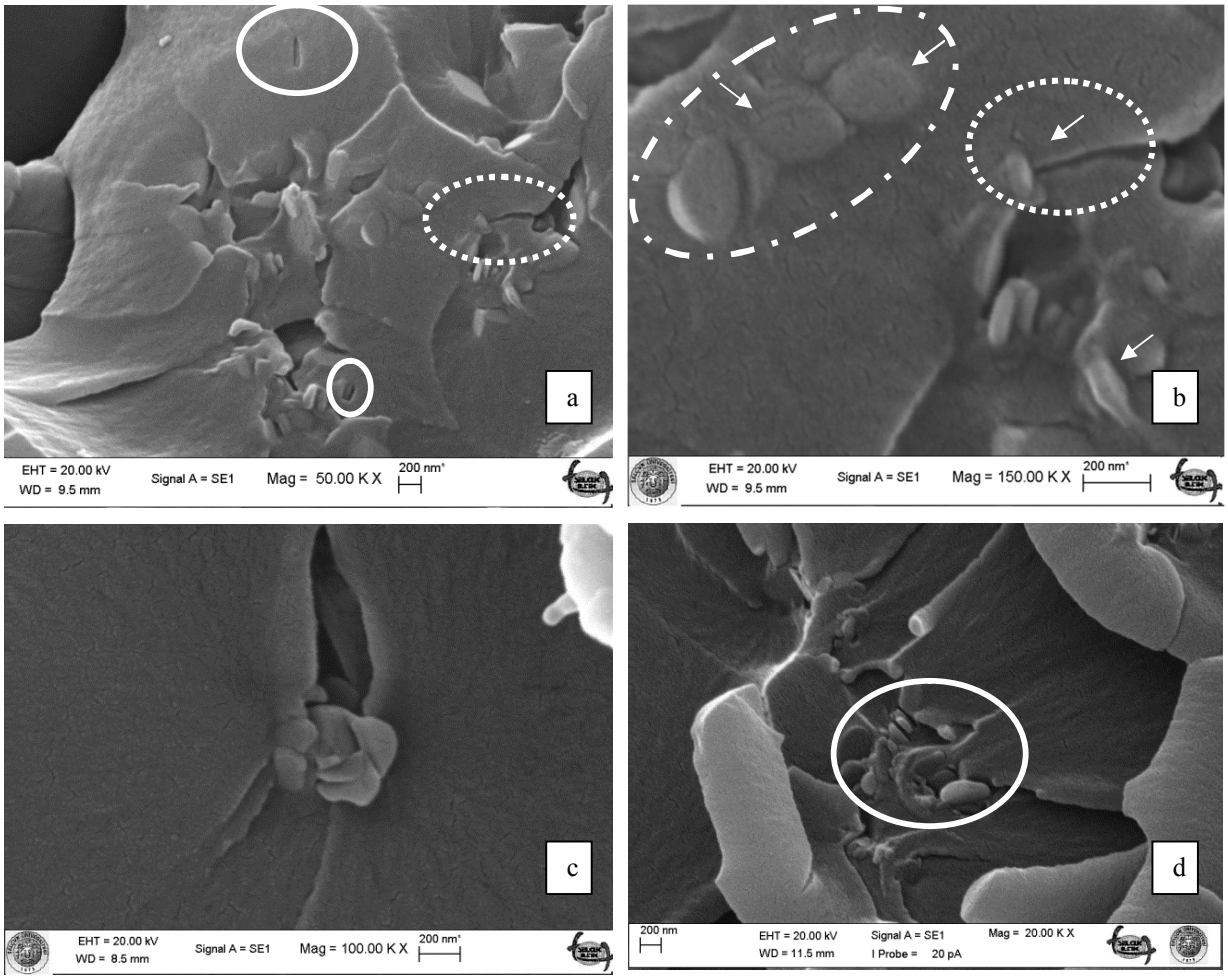


Şekil 4. 35. Epoksi matris toklaştırılma mekanizması şematik gösterimi (Raymond 1992)

Raymond (1992) epoksi matrisin termoplastik partiküllerle tokluğunun arttırılması üzerine yaptıkları çalışmada bu mekanizmaları şekil.4.35.'deki gibi şematik olarak açıklamıştır. Bu gösterimde çatlak pinleme (crack pinning) olarak adlandırılmakta ve bu mekanizmada çatlağı içinden geçirmeyen rijit parçacıklar çatlağı durdurarak veya kendi üzerinden basamak atlatarak daha fazla enerji absorblanmasını sağlamaktadır. Parçacığın çatlağı kapamaya çalışan bir yay gibi davrandığı (Gupta, 1998) parçacık köprülenmesi (particle bridging) olarak adlandırılan 2 numaralı mekanizmada ise epoksi reçineye ilave edilen parçacığın esneyerek yırtılması ile tokluğun arttığı açıklanmıştır (Ahmad, 1986). Çatlak saptırma (crack path deflection) olarak gösterilen 3 numaralı mekanizmada ise çatlak parçacıkla karşılaşıp, çatlak ana düzleminin sapması ve yüzey alanının artması ile enerji artışına sebep olmaktadır. Ara yüzey yapışmasının az olduğu durumlarda gözlenen parçacık sıyrılması (debonding) 4 numaralı mekanizma, çatlağın kollara ayrılarak dallanması (bifurcation) 5 numaralı mekanizma ve mikro çatlak oluşumu 6 numaralı toklaştırma mekanizmalarıda şekil üzerinde şematik olarak gösterilmiştir.

Şekil 4.36' da BNNL takviyeli numunelerin yüksek büyütmelerdeki kırık yüzeyi SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.36.a'da çekme sırasında sıyrılan BNNL' lerin matris içerisinde boşluk yaratarak oluşturdukları yuvalar görülmektedir (ilgili resim üzerinde yuvarlak içerisinde gösterilmiştir). Şekil 4.36.a'da görülen kesikli daire içerisindeki bölgeye odaklanılmış daha yüksek büyütmelerdeki görüntü Şekil 4.36.b'de verilmiş ve BNNL' ler şekil üzerinde oklarla gösterilmiş. Buradan çatlağın BNNL ile karşılaştıktan sonra dik doğrultuda saparak ve yeni bir çatlak oluşturarak yön değiştirdiği görülmektedir. Düzleme dik doğrultuda duran BNNL'lerin matris içerisinden sıyrılma veya çatlak saptırma mekanizmasıyla enerji çektiği, düzleme paralel duranların ise BNNL'lerin üzerinden çatlak pinleme mekanizmasıyla basamak oluşturarak ilerlediği anlaşılmaktadır. Bu görüntü üzerine dikkatlice bakacak olursak matris üzerinde çok fazla nano boyutlu çatlak oluşumu görülmektedir. Her bir çatlağın yeni yüzey oluşturmak için enerji çekeceği göz önünde bulundurularak BNNL'lerin matris tokluğunu etkin bir şekilde arttırması ile ilişkilendirilmektedir. Yine aynı görüntü üzerinde yatay duran BNNL'ler üzerindeki epoksi tabakasında gözlenen nano boyutlu çatlaklarda epoksi ile BNNL'ler arasındaki ara yüzey yapışmasının iyi olduğuna işarettir. Şekil 4.36.c'de BNNL'lerin iyi yapışma sağlayarak sanki çatlağın açılmasını fermuar etkisi yarattarak engellediği görülmektedir. Şekil 4.36.d' de ise yine çekme yönünde konumlanmış BNNL'lerin sıyrılması mevcuttur. BNNL'ler rijit ve oldukça yüksek mukavemet değerlerine sahip olduklarından

BNNL takviyeli numunelerin çekme dayanımı-şekil değiştirme eğrilerinde gözlenen tokluk artışı burada SEM görüntülerinde tespit edilen çatlak durdurması, çatlak saptırma, parçacık sıyrılması mekanizmalarıyla ve çok sayıda matris çatlağı oluşumuyla ilişkilendirilmektedir. Sonuç olarak deneylerde elde edilen tokluk artışı yapılan morfolojik incelemelerle örtüşmektedir.



Şekil 4. 36. BNNL'lerin matris içerisinde rastlanan hasar şekillerine etkileri

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Üretilen Bor Nitrür Nano Yapıların Karakterizasyonu

Deneysel olarak yürütülen bu çalışma, diğer yöntemlere göre daha ekonomik ve hızlı nanopartikül sentezi sağlayan, vakum ortamı gerektirmeden ark deşarj yöntemiyle, sıvı azot ortamı içerisinde bor nitrür tozu ile beraber katalizör kullanılarak bor nitrür nanoparçacık sentezlenmesi ve karakterizasyonunu içermektedir. Sıvı azot ortamında yapılan deneyler de kendi aralarında bakır katot elektrot ve tungsten katot elektrotla yapılan deneyler olmak üzere iki ayrı gruba ayrılmışdır. Bu şekilde bakır elektrot ve tungsten elektrot kullanılarak sıvı azot içerisinde sentezlenen nanoparçacıklar karşılaştırılmıştır. Ark deşarj yöntemi ile yapılan bu çalışmada akım değeri 50A olarak seçilmiştir. Bütün deneylerde akım değeri sabit tutulmuştur.

Katot malzemesi olarak bakır elektrot kullanılan deneyde elektrot üzerinden büyük parçaların koparak arkın sürekliliğini bozduğu ve deney düzeneğine yapıştığı gözlemlenmiştir. Ayrıca SEM görüntülerinde ve FTIR analizinde de yapı içerisine bakırın karışarak safsızlığı bozduğu tespit edilmiştir. Bu değerlendirmeler doğrultusunda katot elektrot malzemesi olarak tungsten kullanılmasına karar verirmiş ve deney aynı parametrelerle tekrarlanmıştır. Daha sonra sentezlenen nanoparçacıkların SEM, TEM, HRTEM, XRD, FTIR analizlerine bakılmıştır. SEM ve TEM analizleriyle sentezlenen nanoparçacıkların boyutları, geometrik formlarının nanolevha ve nanoçubuk benzeri yapılardan oluştuğu belirlenmiştir. XRD analizleriyle sentezlenen nanoparçacıkların kristeografik özellikleri hakkında bilgi edinilmiştir. FTIR analizlerinde sentezlenen nanoparçacıkların içerisinde hangi elementlerin ve hangi bağ yapılarının olduğu saptanmış ve yapılan tüm karakterizasyon çalışmaları neticesinde yüksek saflıkta hegzagonal bor nitrür nanolevha üretimi gerçekleştirildiği sonucuna varılmıştır.

Farklı oranlarda ve farklı katalizörlerin kullanımı, farklı amperde akım seçilmesi, deney ortamı gibi daha birçok parametredeki değişiklikler ile bor nitrür nanoparçacıların parçacık boyutu, morfolojisi, kristeografik yapısı gibi çeşitli özelliklerinde değişiklikler yapabilmek mümkündür. Bu deneyde bor nitrür nanoparçacıkların kullanım yerine ve işlevine göre sentezlenebileceği gösterilmiştir.

5.2. Bor Nitrür-Epoksi Nano Kompozitler

Bor nitrür nanolevha (BNNL) takviyeli epoksi nanokompozitlerin üretilmiş ve BNNL takviyesinin etkileri gelişmiş analitik teknikler ile analiz edilmiştir. Bu amaçla farklı oranlarda BNNL ile takviye edilmiş sekiz farklı numune üretilmiş ve çekme dayanımı, elastisite modülleri karşılaştırılmıştır.

Yapılan deneyler sonucunda en yüksek çekme dayanımı ağırlıkça %0.4 BNNL takviyesi ile elde edilmiştir. Takviye oranındaki artış ağırlıkça %0.4 değerinden sonra çekme özellilerini düşürdüğü tespit edilmiştir. Çekme özelliklerindeki düşüş, büyük oranlarda BNNL içeren numunelerin hazırlaması aşamasında epoksi içerisinde homojen dağıtmada karşılaşılan zorluklardan dolayısıyla BNNL' lerin aglomere olması ile ilişkilendirilmiştir. Çekme gerilmesi 58 MPa olan saf epoksi numuneleri ağırlıkça % 0.4 BNNL takviyesi durumunda çekme gerilmesi değeri 75 MPa değerine ulaşarak %29 artış sağlamıştır. Ayrıca %0.4 (ag) BNNL takviyesinin kırılma yüzeyi morfolojisine olan etkisi SEM analizi ile araştırılmış ve BNNL takviyesinin yapıya bir miktar plastik deformasyon sağladığı tespit edilmiştir. Çekme eğrilerinden de kıyaslandığı zaman yüzde uzamanın arttığı açıkça görülmektedir.

Termal gravimetrik analiz ile nanokompozitlerin BNNL katkısı ile bozunma sıcaklıklarını ötelediği yani termal dayanımını 13 °C arttırdığı görülmüştür. TGA eğrilerinden elde edilen bozunma sıcaklığı değerleri karsılaştırıldığında BNNL ilavesi ile bozunma sıcaklığı değerinin yaklaşık 292.2 °C'den 305.32 °C 'ye arttırdığı görülmüştür.

Termal iletkenliğe etkisini incelemek için yapılan çalışmalardan %0.4(ag) BNNL' takviyesinin ısıl iletknliği 0.2291 W/mK değerinden 0.2405 W/mK değerine yükselterek %7 arttırdığı, ayrıca epoksi içerisine ısıl iletkenliği yüksek olan BNNL miktarı arttıkça ısıl iletkenliğin arttığı tespit edilmiştir.

BNNL'lerin yüksek sıcaklık stabilitesi, yüksek ısı iletkenliği ve yüksek erime noktası gibi üstün özelliklere sahip olduğu göz önünde bulundurulduğunda ağırlıkça % 0.4 den daha fazla katıldığı durumlarda bozunma sıcaklığı değerlerinin artacağı düşünülmektedir.

Ağırlıkça %0.4 BN nanolevha takviyesinin yapıya sağladığı yüksek çekme mukavemeti, elastisite modülü, yüzde uzama gibi avantajları düşünülerek bu tez çalışmasının üçüncü bölümü olan VARTM metodu ile BNNL-Karbon Elyaf/Epoksi kompozitlerin üretiminde, %0.4 BNNL takviyesi esas alınarak çalışmalara devam edilmiştir.

5.3. Bor Nitrür-Karbon Kumaş/Epoksi Tabakalı Kompozitler

Karbon kumaş takviyeli kompozitlerde epoksi reçine içerisine küçük miktarlarda ilave edilen BNNL' lerin mekanik özellikleri üzerine etkisi malzeme bilimi ve mekanik yaklaşımlar ile anlaşılmaya çalışılmıştır. BNNL'ler epoksi matriks içersine ağırlıkça %0.4 olacak şekilde karıştırılarak VARTM metodu ile hibrit nanokompozitler üretilmiştir. Üretilen hibrit nanokompozitlerin mekanik karakterizasyonu çekme ve eğilme deneyleri gerçekleştirilerek yapılmıştır. Bu deneyler ile hibrit kompozitlerin çekme dayanımları, eğilme dayanımları, çekme elastisite modülleri, toklukları belirlenmiş ve bulunan sonuçlar BNNL'lerin karbon fiber yüzeyinde ve epoksi matriks içerisindeki varlığı ile ilişkilendirilmiştir. Üretilen nanokompozit malzemelere uygulanan çekme deneyleri sonucunda, epoksi matriks içerisine katılan BNNL'lerin çekme dayanımını arttırdığı gösterilmiştir. Epoksi içerisine BNNL'ler katılması ile üretilen hibrit nanokompozitlerde çekme dayanımındaki artma kontrol numunelerine göre %9 civarındadır.

Epoksi içerisine katılan BNNL takviyesi ile hibrit nanokompozitlerin şekil değiştirme kabiliyetleri, mekanik kilitlenme mekanizmasının iyileştirilmesi suretiyle arttırılmıştır. Hibrit nanokompozitlerin, şekil değiştirme değerlerinin ve çekme dayanımları artması ile toklulukları önemli miktarlarda arttırılarak numunelerin kırılıncaya kadar daha fazla enerji yutması sağlanmıştır. Epoksi içerisine BNNL'ler katılması ile üretilen hibrit nanokompozitlerinin tokluk değerindeki artma kontrol numunelerine göre %47 civarındadır.

Eğilme deneylerinden elde edilen sonuçlara göre, hibrit nanokompozit malzemelerde epoksi matriks içerisine BNNL ilavesi sonucu nanokompozitlerin davranışları önemli ölçüde değişmektedir. Eğilme deneylerinde ulaşılan en büyük eğilme kuvveti değeri %41 arttırılmıştır.

Üretilen hibrit nanokompozit malzemelerde epoksi içersine BNNL'lerin katılması mekanik özellikleri önemli ölçüde değiştirdiği açıktır. Üretilen hibrit nanokompozitlere uygulanan statik yükleme koşullarına ilaveten dinamik yükleme koşullarındaki davranışları ve ısıl özellikleri, kürleme kinetiklerinin mekanik özellikler üzerine etkisi gibi parametreler incelenebilir.

6. KAYNAKLAR

Ahmad, Z. B., 1986, The contribution of particle-stretching to the fracture toughness of rubber modified polymers, Scripta Metallurgica 20(6), 843-848.

Akarsu, C., 2009. Titanyum Diborür Katkılı Sıcak Preslenmis Bor Karbür - Silisyum Karbür Kompozitlerinin Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Alexandre, M., Dubois, P., 2000, Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials, Materials Science and Engineering R:Reports A Rewiev Journal, 28, 1-63

Anderson, T.L., 2005, Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications, 3rd ed., CRC Press LLC, Boca Raton, FL.

Alkoy, S., 1994, Turbostratik Bor Nitrürün Kristalizasyon Davranışı ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Ando, Y., 2004, Growing carbon nanotubes, Materials Today,October, pp.22-29

Anonim, Fiber reinforced composites, http://www.bfginternational.com/composites.asp

Anonim, DPT 5. Kalkınma Planı Raporu, Bor Mineralleri, Ankara, 2002.

Armatlı, K.,1999 M. Havacılık Kompozitleri ve Mukavemet-Maliyet Analizleri, Anadolu Üniversitesi Yayınları No: 1101, Eskisehir, 1999

Aydoğdu, A., 2003, Carbothermic formation of boron nitride, J. Eur. Ceram. Soc., 23, 3153-3161.

Bae J.C., 2002, Diamater control of single-walled carbon nanotubes by plasma rotating electrode process. Carbon 40: 2905-11.

Bağcı., 2006, Epoksi Reçinesi ile Nanokompozit Sentezi Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Baker, A., 2004, Composite materials for aircraft structures, American Institute of Aeronautics and Astronautics, Virginia.

Bao, K., 2009, Synthesis of highly crystalline rhombohedral BN triangular nanoplates via a convenient solid state reaction, Journal of Solid State Chem., 182 925–931

Bradley, K., 2003, Nanococoon seeds for BN nanotube growth, Journal Of Materıals Scıence 38, 4805 – 4810.

Brotherton, R.J., 1970, Progress in Boron Chemistry, Volume 2, Pergamon Press, California, 211-311.

Bundy, F.P., 1963, Refined Phase Diagram of Boron Nitride, J Chem Phys 38: 1144-49

Burya, A.I., 1996, Effect of solid lamellar lubricants on tribotechnical characteristics of composites based on aromatic polyamide, J. Frict. Wear 17, 105–112.

Raman, C., 2008, Boron nitride finds new applications in thermoplastic compounds, Plast. Addit. Compound 10, 26–31.

Callister, D.W., Fundamentals Of Materials Science And Engineering, John Wiley & Sons, Newyork, 2003

Chadegani, A., 2008, Strain Energy Release Rate Analysis of Adhesive-Bonded Composite Joints with a Prescribed Interlaminar Crack. M.S. Thesis, Wichita State University, Iran.

Campbell, F.C., 2004, Manufacturing processes for advanced composites, Elsevier, New York.

Chan CM, Wu J, Li JX, Cheung YK. Polymer 2002; 43(10):2981e92.

Ceyhun, V., Turan M., 2003, Tabakalı Kompozit Malzemelerin Darbe Davranışı, Mühendis ve Makine, 516, 35-41.

Chang, K., 2001, ASM Handbook: Composites-Aramid Fibers, 21, ASM International, 107.

Chen,Y.,2004, Boron nitride nanotubes: pronounced resistance to oxidation,Appl. Phys. Lett, volume 84, number 13, 2430-2432.

Chopra, N. G., 1995, Boron nitride nanotubes, Science, 269, 966-967.

Chun, L., ‘’Thickness-dependent Bending Modulus of Hexagonal Boron Nitride Nanosheets’’, Nanotechnology , 38, 2009.

Cui, S.,, 2004 Volume 42, Investigation on preparation of multiwalled carbon nanotubes by DC arc discharge under N_2 atmosphere, Issues 5–6, Pages 931–939

Çelik, 2010, Nano Boyutta Titanyum DiBorür Katkılı Sıcak Preslenmiş Hegzagonal Bor Nitrür – Titanyum DiBorür Kompozitlerin Özelliklerinin İncelenmesi, Yükseklisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü

Dai, J., 2007, A convenient catalytic approach to synthesize straight boron nitride nanotubes using synergic nitrogen source, Chemical Physics Letters 440, 253-58

Dreissig, D. H., 2002, Synthesis of BN Powders, Doktora tezi, Chemistry Dep. of The University of New Mexico, 295.

Ebin, B., 2007. Hexagonal Boron Nitride, Hard Metal Compounds Lecture, İ.T.Ü. İstanbul.

Erik, M., 2010 BN Nano Tüplerin Kimyasal Buhar Depolama Yöntemi İle Sentezlenmesi Yüksek Lisans Tezi, Fizik Anabilim Dalı, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Eskizeybek, V., 2006, Paslanmaz Çelik Elyaf Takviyeli Alüminyum Kompozitlerde Yorulma Çatlak İlerlemesi Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üni. Fen Bil. Enstitüsü.

Michael, F., 2000, Toughening of Plastics: Advances in Modeling and Experiments, 1st., American Chemical Society, USA.

Flinn, R.A., 1981, Engineering Materials And Their Applications, Houghton Mifflin Company, Boston

Gao, X., 2008, Effect of surface texture created from silane blends on the strength and energy absorption of the glass fiber/epoxy interphase, J. Comp. Mater., 42, 513-534.

Gao, Y., 1992, High performance hexagonal boron nitride/bismaleimide composites with high thermal conductivity, low coefficient of thermal expansion, and low dielectric loss, (wileyonlinelibrary.com) DOI: 10.1002/pat.1992

Geng, Y., 2008, Effects of surfactant treatment on mechanical and electrical properties of CNT/epoxy composites, Composites: Part A, 39, 1876-1883.

Gogotsi, Y.,2006, Nanotubes and Nanofibers, Taylor&Francis Group.

Golberg, D., 2010, ACS Nano ;4(6):2979e93.

Golberg D, Bando Y, Tang CC, Zhi CY. Adv Mater 2007;19(18):2413e32.

Gojny F., 2005, Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites – A comparative study, Composites Science and Technology, 65,2300-2313.

Gruenberger T.M., 2004. Production of Carbon Nanotubes and Other Nanostructures Via Continuous 3-Phase AC Plasma Processing. Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.; 12(3): 571-81

Guo, Q., 2005, Synthesis of ultraviolet luminescent turbostratic boron nitride powders via a novel low-temperature, low-cost, and high-yield chemical route , Journal of Solid State Chemistry, Volume 178, Issue 6, Pages 1925–1928

Gupta, S., 1998, Fracture behavior of isotropically conductive adhesives, In: Proc.3rd International Conference of Adhesive Joining and Coating Technology in Electronics Manufacturing, Los Alamitos, CA: IEEE, 38-43.

Hamilton H.D., 1967, French Patent No.1496697

Hao X.P., 2002, A novel synthetic route to prepare cubic BN nanorods, Materials Research Bulletin, 27 October 2002, Pages 2085–2091

Haubner, R., 2002, Boron Nitrides – Properties, Synthesis and Applications, High Performance Non-Oxide Ceramics II.

Incropera, F.P., 2001, Isı ve Kütle Geçişinin Temelleri, 4. Basımdan Çeviri, (Çeviri: Derbentli, T) Literatür Yayınları.

Ishigami, M., 2003, Properties of boron nitride nanotubes, Scanning tunneling microscopy / spectroscopy and related techniques: 12thinternational conf., edited by Koenraad, P.M., Kemerink, M., pp. 94–99.

Jansen, M., 2002, Hexagonal Boron Nitride, High Performance Non-Oxide Ceramics II p.4-38

Jeffrey, A., 2004, Acheson, Pavel Simacek, Suresh G. Advani, Flow control using localized induction heating in a VARTM process, Composites: Part A 35, 159–169

Joseph, C., 1996, Polymeric Materials Encylopedia, CRC Press Inc., USA, 3-7.

Journet C. and Bernier P., 1998, Production of carbon nanotubes, Appl. Phys. A 67, 1-9

Kalafatoğlu, E., 1987 Bor Nitrür Literatür Taraması, TÜBİTAK-MAM Raporu 87/6

Kara, M., 2006, Düsük Hızlı Darbeye Maruz Tabakalı Kompozitlerin Dinamik Cevabı, Yüksek lisans tezi, Konya.

Karabulut, E., 2009, Bor Karbür Nanopartiküllerin Ve Karbon Nanotüplerin Sentezlenmesi Ve Karakterizasyonu Yükseklisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitiüsü, Konya

Karcı A., Uçak Yapısal Parçalarında Kullanılan Karbon/Epoksi kompozit Malzemelerin Yorulma Davranısı Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kaw A., 1997, Mechanics of Composite Materials, CRC Pres Inc., USA 4-17.

Kempfer L., 1990, The Many Faces of Boron Nitride, Industrial Ceramics, 3, 41- 44.

Kessler, H., 1999, A fracture-mechanics model of the microbond test with interface friction, Composites Science and Technology, 59(15), 2231–2242.

Khan, R.A., 2001, Effectiveness of 3-Aminopropyl-Triethoxy-Silane as a coupling agent for phosphate glass fiber-reinforced poly(caprolactone) based composites for fracture fixation devices, J. Thermoplastic Composite Materials, 24, 517-534.

Kickelbick G. Prog Polym Sci 2003;28(1):83e114.

Kingston C.T. and Simard B. 2003. Fabrication of Carbon Nanotubes, Analytıcal Letters, Vol. 36, No. 15, pp. 3119-3145

Kimura Y., 1999. Boron Nitride as a Lubricant Additive, Wear, 232, 199- 206.

Kizilkaya, C., 2011, Synthesis and Characterization of Polyimide/Hexagonal Boron Nitride Composite DOI 10.1002/app.35054

Kostic, Z.G., 2000, Optimal plasma process routes for boron nitride (BN) powder production from boric acid (H3BO3), Ceramics International, 26, 165-170.

Kwon, S., 2002, Tensile Property and Interfacial Dewetting in The Calcite Filled HDPE, LDPE, and LLDPE Composites, Polymer, 43, 6901-6909.

Kornmann, X., 2001, "Polimer Layered Silcate Nanocomposites", EMP, Dübendorf, Switzerland, 44-56.

Kosan, 2006., "Karbon elyafı," I. Polimerik Kompozitler Sempozyumu, (Ed:Gül, M. ve Umdu, E.S.), TMMOB Kimya Mühendisleri Odası, İzmir, 175- 184.

Shi, L., 2004, Synthesis and morphology control of nanocrystalline boron nitride, J. Solid State Chem.,177, 721–724.

Suslick, K.S., 1990, Sonochemistry, *Science,* 247, 1439-1445.

Lee, H. and Neville K., 1967, Handbook of Epoxy Resin, McGraw-Hill Inc., USA, 7-17,28- 39.

Le Baron, 1999, Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: An Overview, Applied Clay Science, 15, 11-29.

Lelonis, D.A., 2001, Boron Nitride Powder- High Performance Alternative for Solid Lubrication, Adv. Cer. Corp., OH.

Lelonis D. A., 2003. Boron Nitride Powder- A High Performance Alternative for Solid Lubricants, GE Advanced Ceramics Teknik Notları.

Iijima, S., 1991, Helical microtubules of graphitic carbon, Nature 354, 56.

Lin, L.H., 2010, Superhydrophobic properties of nonaligned boron nitride nanotube films, Langmuir 26, 5135–5140

Lin,Y., Williams, T.V., Elsayed-Ali, H.E., Connell, J.W., J. Phys. Chem. 114 (2010) 17434–17439.

Lipp, A., 1989. Hegzagonal Boron Nitride: Fabrication, Properties and Applications, Journal of European Ceramic Society, 5, 3-9.

Lipp, A., 1989, Hexagonal boron nitride: fabrication, properties and applications, J. Eur. Ceram. Soc. 5 (1989) 3–9.

Loiseau, A., 1998, Boron nitride nanotubes, Carbon, Volume 36, No. 5-6, 743-752.

Luo, J.J. and Daniel, I.M.,2003, Characterization and Modeling of Mechanical Behavior of Polymer/Clay Nanocomposites, Compos. Sci. Technol., 63(11), 1607–1616.

Lyday P. A., 2002, Boron, US Geological Survey Minerals Yearbook, 13.1- 13.7.

MacLachlan MJ, Manners I, Ozin GA. Adv Mater 2000;12(9):675e81.

Matsumoto T., 1985, Mesophase pitch and its carbon fibers, Pure&Appl. Chem., 57(11), 1553-1562.

Memiş, Ö., 2009, Balistik Amaçlı Fiber Takviyeli Polimer Matriksli Kompozitler Yükseklisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli

Menceloğlu, Y.Z., 2008, Uluslararası Rekabet Stratejileri: Nanoteknoloji ve Türkiye, TÜSİAD Rekabet Stratejileri Dizisi-11, (Yayın No. TÜSİAD-T/2008-11/474), İstanbul.

Middleton, D.H., 1990, Composite materials in aircraft structures, Longman Group,UK.

Müller, A., 1995, Zur Lage der Westeuropeaischen Kunststoffindustrie, Kunststoffe, vol 85, no 10, 1504-1512.

Narita, I., 2003, Synthesis of boron nitride nanotubes by using NbB2, YB6 and YB6/Ni powder, Diamond and Related Materials, 12, 1912-1917.

Niedenzu, K., 1965 Boron-Nitrogen Compounds, Academic Pres. Inc., Springer Verlag, 147-153.

Njuguna, B.J., 2007, Epoxy-Based Fibre Reinforced Nanocomposites,Advanced Engineering Materials, 9(10), 835-847.

Osman, M. A., 2004, Influence of Excessive Filer Coating on The Tensile Proporties of LDPE-Calcium Carbonate Composities, Polymer, 45, 1177-1183.

Pakdel, A., 2011, Boron nitride nanosheet coatings with controllable water repellency, ACS Nano 5, 6507–6515.

Paine, R.T., 2002, Polymer Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Modeling, 1st ed., American Chemical Society,USA.

Pease, R. S., 1952, An X-ray Study of Boron Nitride, Acta Crystall , 5, 356- 361.

Pease, R. S., 1950. Crystal Structure of Boron Nitride, Nature, 165, 722-72.

Performance Composites, 2008, Resin vacuum infusion [online], Compton, http://www.performancecomposites.com/newsletter_2.html (Ziyaret Tarihi: 20 Ekim 2008).

Pyun J, Kowalewski T, Matyjaszewski K. Macromol Rapid Commun 2003; 24(18):1043e59.

Randhawa, H., 1988, Cathodic arc plasma deposition technology, Thin Solid Films, vol.16,175-185.

Raizer, Y. P., 1991, Gas discharge physics, Springer-Verlag, USSR, 449p.

Raymond, A., 1992, Toughening mechanisms in thermoplastic-modified epoxies: 1. Modification using poly(phenylene oxide), Department of Materials Science and Engineering, University, of Michigan, Ann Arbor, Michigan 48109, USA

R.J. Johnson ve R. Pitchuman, Flow control using localized induction heating in a VARTM process, Composites Science and Technology 67 (2007) 669–684.

Rozenberg BA, Tenne R. Prog Polym Sci 2008;33(1):40e112.

Rudolph S., 2002, Materials Review: Boron Nitride, American Ceramic Society Bulletin, August , 81, 8, 34 -35.

Sahin, Y., 2000, Kompozit Malzemelere Giris, Gazi Kitabevi, Ankara, 1-3, 65-66, 67-68, 87-88, 79-86, 38-41, 254, 211-215.

Saito T. ve Honda F., 2000, Chemical Contribution to Friction Behaviour of Sintered Hexagonal Boron Nitride in Water, Wear, 237, 253 -260

Salles, V., 2012, Structural and thermal properties of boron nitride nanoparticles, J. Eur. Ceram. Soc., http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.09.002.

S. Rudolph, Composition and application of coatings based on boron nitride, Interceram 42 (1993) 302–305.

Sampaio, M.O., 1998, Heat Capacity Of Liquid Terpenes, Fluid Phasen Equilibria,150-151

Seog J., 2010, Photoluminescence of Hexagonal Boron Nitride (h-BN) Film, Journal of Electrical Engineering & Technology Vol. 5, No. 4, pp. 637~639

Sever, K., 2010, The mechanical properties of γ-methacryloxypropyltrimethoxy silane-treated Jute/polyester composites, Journal of Composite Materials, 44, 1913-1924.

Sheng Li J., 2011, Preparation and characterization of boron nitride coatings on carbon fibers from borazine by chemical vapor deposition, Applied Surface Science, Volume 257, Issue 17, 15 June 2011, Pages 7752–7757

Shi, X., 2008, Fabrication and characterization of hexagonal boron nitride powder by spray drying and calcining–nitriding technology, Journal of Solid State Chemistry, Volume 181, Issue 9, September 2008, Pages 2274–227

Sönmezoğlu, S., 2013, Fast production of ZnO nanorods by arc discharge in de-ionized water and applications in dye-sensitized solar cells, Journal of Alloys and Compounds, Volume 586, Pages 593–599

Stronge, W.J. 2000, Impact mechanics. Cambridge, Cambridge University Press. 1-26.

Stock, A., 1933. Hydrides of Boron and Silicon, p.58, Cornell University Press, NY.

Stock A. and Pohland, E., 1926. Ber. Dtsch. Chem. Ges., 59, 2215.

Snaper, A.A, 197, U.S. Patent No. 3625848

Technology update: vacuum infusion", Reinforced Plastics, 48, 28-29, (2004).

Okada, A., 1987, O.Poly.Prep., ACS Div. Polym. Chem., 28 (2), 447-450.

Osborne, T.W., 1999, New Application for Boron Nitride Coatings, Ceramic Industry, 09, 55- 57.

Memiş, 2008 Balistik Amaçlı Fiber Takviyeli Polimer Matriksli Kompozitler, Kocaeli Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü.

Tamer A., Naci E., 2006, Anot Metali Buharında Plazma Üreten Yeni Teknik Termiyonik Vakum Ark, DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, Cilt 8, Sayı 3, sayfa 109-118.

Terao, T., 2010, J Phys Chem C, 114(10):4340e4.

Terrones, M., 2007, Pure and doped boron nitride nanotubes, Materials Today, vol. 10 (5), 30–38.

Thostenson, E., 2005, Review Nanocomposites in Context, Journal of Composites Science & Technology, 65, 491–516.

Togrul, T., 1995, Enstrümental Analiz, Editör, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Mühendisligi Bölümü, 101-117.

Töre, 2006, Hegzagonal Bor Nitrür Toz Sentezi ve Sinterleme Davranısları, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,Eskisehir.

Turhan, M., 2007, CTP'lerin Mekanik Özelliklerine Elyaf Hacim Oranlarının Etkisinin Arastırılması, Yüksek lisans tezi, Sakarya.

Ulcay Y., 2002, Polimer Esaslı Lif Takviyeli Kompozit Malzemelerin Arabirim Mukvemeti Üzerine Farklı Kür Metodlarının Etkisinin İncelenmesi, Uludag Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Bursa, 7 (1):4-13.

Zulkifli, R., 2009, Surface Fracture Analysis of Glass Fibre Reinforced Epoxy Composites Treated with Different Type of Coupling, European Journal of Scientific Research, 29, 55-65.

Walsh P.J., 2001, Carbon Fibers, ASM Handbook, 21, 35-40

Wang Y., 2002, The effect of catalyst concentration on the synthesis of single-wall carbon nanotubes, SpectrochimicaActa Part A 58 2089-2095

Jang, J.S., Kim, H.S., 1996, Performance imrovement of glass fiber-poly(phenylene sulfide) composite, J. Appl. Polym. Sci., 60, 2297-2306.

Johnson, D.W., 1980, Non-conventional Powder Preparation Techniques, *ACERS Bulletin*, 60, 221-224.

Velde B., 1992, Introduction to Clay Minerals, Chemistry, Origins, Uses and Environmental Significane, 1 th Edition , Chapman & Hall Inc., London, Great Britain,10-15.

Weimer A. W., 1997. Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing, s90-91-94-131-188-236-237, Chapman&Hall, Colorado.

Wentorf R.H. Jr., 1957. Cubic Form of Boron Nitride, J. Chem. Phys 26: 956

W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman: Nature 347, 354 (1990)

Yılmazbayhan, A., 2006, Maleik anhidritle graftlanmıs oligomerlerin ve i-pp/silikatnanokompozitlerin tepkimeli ekstruzyon yontemiyle sentezi ve karakterizasyonu, Hacettepe Universitesi, Yuksek Lisans Tezi.

Yu, J., Huang, X., Wu, C., Wu, X., Wang, G., Jiang, P., 2012, Interfacial modification of boron nitride nanoplatelets for epoxy composites with improved thermal properties, Polymer 53 (2012) 471e480

Zheng M., 2007, Synthesis and characterization of boron nitride nanoropes, Materials Letters, Volume 61, Issues 8–9, Pages 1943–1945

Zhi, C., Bando Y, Tang C, Honda S, Sato K, Kuwahara H, et al. Angew Chem Int Ed 2005;44(48):7929e32.

Zhi, C., 2005, Characteristics of Boron Nitride Nanotube–Polyaniline Composites, Angew. Chem. Int. Ed., 44, 7929 –7932

Zhi, C., Bando Y, Tang C, Kuwahara H, Golberg D. Adv Mater 2009;21(28): 2889e93.