KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KARBON ELYAF, GRAFEN NANOPLATELET VE ZİNCİR UZATICI KATKILARIN POLİAMİT 6,6 KOMPOZİTLERİN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE EŞ ZAMANLI ETKİSİNİN İNCELENMESİ

ECEM KARATAŞ DEMİRAY

KOCAELİ 2019

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KARBON ELYAF, GRAFEN NANOPLATELET VE ZİNCİR UZATICI KATKILARIN POLİAMİT 6,6 KOMPOZİTLERİN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE EŞ ZAMANLI ETKİSİNİN İNCELENMESİ

ECEM KARATAŞ DEMİRAY

Prof. Dr. Taner YILMAZ
Danışman, Kocaeli Üniversitesi .....

Doç. Dr. Ali DURMUŞ
Jüri Üyesi, Bursa Uludağ Üniversitesi .....

Dr.Öğr.Üyesi Şenol ŞAHİN
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi .....



Tezin Savunulduğu Tarih: 16.07.2019

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Lisans eğitimim sırasında yakından tanıma fırsatı bulduğum ve yüksek lisans eğitimimin başlamasına vesile olan, emekliliği sonrasında dahi desteğini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. İsmail Cürgül'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Akademik ve sosyal yaşantının dışında iş yaşamı ile tanışmamı sağlayarak, farklı insanlar tanımamı ve farklı tecrübeler kazanmamı sağlayan Sayın Dr. Öğr. Üyesi Şenol Şahin'e ve Sayın Dr. Öğr. Üyesi Tülin Şahin'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Birden fazla akademik bildiri için birlikte çalışma fırsatı bulduğum ve kongrelere katıldığım yardımsever hocam Ar.Gör. Okan Gül'e teşekkür ederim.

Tanıştığım günden beri sosyal ve akademik bilgi birikimlerini, tecrübelerini paylaşmaktan çekinmeyen, birçok platformda kendimi ispatlamama vesile olan; son derece kuvvetli bir saygı ve derin bir sevgiyle bağlı olduğum, destekleri, yönlendirmeleri ve en önemlisi yüreklendirmeleri ile özgüvenimi ve özsaygımı arttıran, yoğun iş temposu ile birlikte tamamlamaya çalıştığım yüksek lisans tezim için gösterdikleri anlayış ve olgunlukla beni kendilerine bir kez daha hayran bırakan hocalarım, Sayın Doç.Dr. Nevin Gamze Karslı Yılmaz ve Sayın Prof.Dr. Taner Yılmaz'a sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Başta eğitim hayatımı başarıyla tamamlamam için çocukluğumdan bu yana beni ilmek ilmek dokuyan canım annem Fatma Karataş'a, yılmadan hırsla bizim için çalışan babam Arif Karataş'a, hayatım boyunca olduğu gibi tez hazırlama sürecinde de yardımlarını esirgemeyen canım kardeşim Ozan Karataş'a teşekkürü bir borç bilirim.

Kendisine duyduğum sevgi, saygı ve hayranlığı kelimelere dökemeyeceğim, bana dünyanın en şanslı insanı olduğumu hissettiren, hayat arkadaşım, canım eşim Serkan Demiray'a hem birlikte olduğumuz günden bu yana benim için yaptığı tüm fedakârlıklar hem de yüksek lisans eğitimim süresince verdiği destek ve gösterdiği anlayış için sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunar, tezimi kendisine ithaf ederim.

Temmuz-2019 Ecem KARATAŞ DEMİRAY

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ vii
ÖZET viii
ABSTRACT ix
GİRİŞ 1
1. KOMPOZİT MALZEMELER 1
1.1. Kompozit Malzemelerin Bileşenleri 4
1.1.1. Matris 4
1.1.1.1. Metal matrisli kompozit malzemeler 5
1.1.1.2. Seramik matrisli kompozit malzemeler 6
1.1.1.3. Melez (hibrit) kompozitler 6
1.1.1.4. Polimer matrisli kompozit malzemeler 7
1.1.2. Takviye elemanı 10
1.1.2.1. Elyaf türleri 12
1.2. Elyaf Takviyeli Polimer Kompozitler 13
1.3. Karbon ve Allotropları 13
1.3.1. Karbon elyaf (KE) 16
1.3.1.1. Karbon elyaf sentezi 18
1.3.1.1.1. Poliakrilonitril bazlı karbon elyaf sentezi 18
1.3.1.1.2. Zift (pitch) bazlı karbon elyaf sentezi 20
1.3.2. Grafen 21
1.3.2.1. Grafenin sentezi 22
1.3.2.1.1. Katman ayırma yöntemi (Eksfoliasyon) 23
1.3.2.1.2. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi 24
1.3.2.1.3. Kimyasal indirgeme yöntemi 25
1.3.2.2. Grafenin özellikleri 26
1.3.2.2.1. Elektronik özellikleri 27
1.3.2.2.2. Mekanik özellikleri 28
1.3.2.2.3. Optik özellikleri 29
1.3.2.3. Grafenin kullanım alanları 30
1.3.3. Grafen nanoplatelet 31
1.3.4. Grafit/Grafit oksit 32
1.3.5. Karbon nanotüpler 33
1.4. Zincir Uzatıcı Kimyasallar 34
1.5. Nanokompozitler 36
1.6. Kompozit Malzemelerin Üretim Yöntemleri 40
1.6.1. Ekstrüzyon 40
1.6.2. Laboratuar ölçekli karıştırıcılar 43
1.6.3. Enjeksiyonla kalıplama 44
1.7. Kompozit Malzemelerin Karakterizasyon Yöntemleri 46

1.7.1. Sürtünme ve aşınma 46
1.7.1.1. Tribolojik sistem 47
1.7.1.2. Aşınmanın ekonomik yönü 49
1.7.1.3. Aşınmaya etki eden faktörler 50
1.7.1.4. Adhezif aşınma 52
1.7.1.5. Adhezif aşınma testi 53
1.7.2. Çekme testi 54
1.7.3. Dinamik mekanik analiz (DMA) 56
1.7.4. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DTK) 57
1.7.5. Taramalı elekton mikroskobu analizi (TEM) 59
2. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI 61
3. MALZEMELER VE YÖNTEM 67
3.1. Malzemeler 67
3.2. Yöntem 67
3.3. Karakterizasyon 70
3.3.1. Adhezif aşınma testi 70
3.3.2. Çekme testi 71
3.3.3. Dinamik mekanik analiz (DMA) 72
3.3.4. Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi (DTK) 72
3.3.5. Taramalı elektron mikroskobu analizi (TEM) 73
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 74
4.1. Aşınma Testi 74
4.2. Çekme Testi 79
4.3. Dinamik Mekanik Analiz (DMA) 82
4.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DTK) 86
4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi (TEM) 87
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 91
KAYNAKLAR 93
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 102
ÖZGEÇMİŞ 104

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Kompozit malzemeyi oluşturan fazların şematik gösterimi 4
Şekil 1.2. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması..... 5
Şekil 1.3. Takviyenin geometrisine göre kompozitlerin şematik gösterimi..... 11
Şekil 1.4. Karbon atomunun çeşitli hibritleşmeleri..... 14
Şekil 1.5. Karbonun allotropları..... 15
Şekil 1.6. Grafen üretim prosesi..... 24
Şekil 1.7. KBB yöntemi ile grafen tabakalarının üretimi..... 25
Şekil 1.8. Grafen ve grafen oksitin yapısal görüntüsü 25
Şekil 1.9. Grafen tabakadan 0B fulleren, 1B karbon nanotüp ve 3B grafitin oluşması..... 27
Şekil 1.10. Grafen düzlüğün bant yapısı, bant yapısının üstten görünüşü 28
Şekil 1.11. Grafit..... 32
Şekil 1.12. a) Grafit yapısı b) Grafen yapısı 33
Şekil 1.13. Zincir uzatıcıların moleküler yapıları 35
Şekil 1.14. Zincir uzatma reaksiyonu örnek..... 35
Şekil 1.15. 1,4-fenilen bisoksazolin (PBO) ile poliester son gruplarının reaksiyonu 36
Şekil 1.16. Farklı partikül boyutunda aynı hacme sahip kübik malzemelerin yüzey alanındaki değişiklikler..... 37
Şekil 1.17. 1B, 2B ve 3B'ye sahip nanomalzemeler..... 38
Şekil 1.18. Bir ekstruderin yapısı..... 41
Şekil 1.19. Ekstruder vidası ve bölümleri 42
Şekil 1.20. Ekstruder vidası boyunca basıncın değişimi..... 42
Şekil 1.21. Ekstruder çeşitleri (a) Çift vidalı ekstruder, (b) Tek vidalı ekstruder..... 43
Şekil 1.22. Laboratuar ölçekli aynı yönde dönen çift vidalı konik karıştırıcı..... 44
Şekil 1.23. Enjeksiyon kalıplama prosesi: (a) Eriyik hale gelmiş malzemenin vida boyunca ilerlemesi, (b) Kalıbın dolması, (c) Vidanın geri giderek yeni beslemeyi gerçekleştirmesi ve kalıbın soğutulması (d) Yeni beslemenin vidada eriyik hale getirilerek vidada ilerlemesi ve kalıbın açılması ile nihai ürünün elde edilmesi..... 45
Şekil 1.24. Sürtünme Mekanizması 46
Şekil 1.25. Tribolojik sistemi oluşturan elemanlar 48
Şekil 1.26. Dünya malzeme tüketiminin değişim tablosu (milyon ton)..... 49
Şekil 1.27. Aşınma durumunun aşamaları 50
Şekil 1.28. Adhezif aşınmanın şematik gösterimi..... 53
Şekil 1.29. Pin on disc adhezif aşınma test cihazı 53
Şekil 1.30. Tipik bir çekme testi cihazının bölümleri 54
Şekil 1.31. Gerilim-gerinim eğrisi 56

Şekil 1.32. Uygulanan gerinime karşı örnek tarafından gerilim ve iki durum arasındaki faz farkı 57
Şekil 1.33. DTK termogramından elde edilen ısıl geçişler 58
Şekil 1.34. Farklı diferansiyel taramalı kalorimetre (DTK) türleri 59
Şekil 1.35. TEM'in şematik gösterimi 60
Şekil 3.1. "DSM Xplore" marka aynı yönde dönen çift vidalı konik ve dikey yönlü mini Ekstruder 68
Şekil 3.2. "DSM Xplore" marka enjeksiyonla kalıplama cihazı 68
Şekil 3.3. Nanovea Tribometre marka pin-on-disk aşınma testi cihazı 70
Şekil 3.4. "Instron 4411" marka çekme testi cihazı 71
Şekil 3.5. Çekme testi numuneleri 72
Şekil 3.6. TA Instruments Q800 marka DMA cihazı 72
Şekil 3.7. "JEOL JCM-6000" marka taramalı elektron mikroskobu 73
Şekil 4.1. Saf PA6,6 ve GNP içeren PA6,6 matrisine ait SK değerleri 74
Şekil 4.2. KE ve GNP içeren PA6,6 kompozitlerinine ait SK değerleri 75
Şekil 4.3. KE ve GNP takviyeli hibrit PA6,6 kompozitlerine ait SK değerleri 77
Şekil 4.4. GNP, KE ve PBO takviyeli hibrit PA6,6 kompozitlerine ait SK değerleri 78
Şekil 4.5. Farklı GNP içerikli PA6,6 kompozitlerine ait çekme dayanımı değerleri 80
Şekil 4.6. KE ve GNP içerikli PA6,6 kompozitlerine ait çekme dayanımı değerleri 80
Şekil 4.7. GNP, KE takviyeli PA6,6 kompozitlerine PBO takviyesinin çekme dayanımı değerleri 82
Şekil 4.8. Farklı GNP içerikli PA6,6 kompozitlerin tan delta eğrileri 84
Şekil 4.9. KE ve GNP hibrit takviyeli PA6,6 kompozitlerinin tan delta eğrileri 84
Şekil 4.10. GNP ve KE hibrit takviyeli PA6,6 kompozitlerine PBO takviyesinin Tan Delta değerleri 85
Şekil 4.11. KE takviyeli PA6,6 kompozitinin çekme kırılma yüzeyine ait TEM görüntüsü 88
Şekil 4.12. PBO içeren hibrit kompozitlerin çekme kırılma yüzeylerine ait TEM görüntüleri 89
Şekil 4.13. Saf PA6,6, KE, GNP ve PBO katkılı hibrit kompozitlerin aşınmış yüzeylerine ait TEM mikrografları 90

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Karbon allotroplarının özelliklerinin kıyaslanması 15
Tablo 1.2. Bazı yarı iletken malzemelerin ısıl iletkenliği ve Young's modülü..... 29
Tablo 3.1. Deneylerde kullanılan malzemelerin özellikleri 67
Tablo 3.2. Kod isimleri ve kompozitlerin bileşim oranları 69
Tablo 4.1. Saf PA6,6 ve GNP içeren PA6,6 matrisine ait aşınma hacimleri 74
Tablo 4.2. Saf PA6,6, KE ve GNP içeren PA6,6 matrisine ait aşınma hacimleri..... 76
Tablo 4.3. GNP, KE ve PBO takviyeli hibrit PA6,6 kompozitlerine ait aşınma hacmi değerleri..... 79
Tablo 4.4. Numunelerin DTK analiz sonuçları 86

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

T_g : Camsı geçiş sıcaklığı (^{0})
T_m : Erime sıcaklığı (^{0})
T_c : Kristallenme sıcaklığı (^{0})
E' : Depo modülü
E'' : Kayıp modül
δ : Sönümleme faktörü
ΔH : Erime entalpisi
$\%X_c$: Yüzde kristallenme miktarı
ΔH_m : Füzyon ısısı değeri, (W/m°K)
$\omega_{f/p}$: Ağırlık fraksiyonu, (g)
ΔH_m^0 : Katkısız matrisin füzyon ısısı değeri, (W/m°K)

Kısaltmalar

MMK : Metal Matrisli Kompozitler
SMK : Seramik Matrisli Kompozitler
PMK : Polimer Matrisli Kompozitler
CE : Cam Elyaf
KE : Karbon Elyaf
KNT : Karbon Nanotüp
GNP : Grafen Nanoplatelet
GO : Grafen oksit
1,4-PBO : 1,4 Fenilen bisoksazolin
PA6,6 : Poliamit 6,6
SK : Sürtünme Katsayısı

KARBON ELYAF, GRAFEN NANOPLATELET ve ZİNCİR UZATICI KATKILARIN POLİAMİT 6,6 KOMPOZİTLERİN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE EŞ ZAMANLI ETKİSİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Günümüzde hafif, dayanımı yüksek ve düşük maliyetli malzemelere duyulan ihtiyacın artması ile kompozit malzemelere ilgi artmıştır. Kompozitlerin üretiminde kullanılan farklı katkı malzemeleri içinde karbon elyaf ve grafen sahip olduğu üstün mekanik özellikleri ile göze çarpmaktadır.

Bu çalışmada karbon elyaf (KE) takviyeli poliamit 6,6 (PA6,6) kompozit malzemelere önce grafen nanoplatelet (GNP) katkısı ardından yüzey etkileşimini arttırabilmek amacıyla zincir uzatıcı katkı ilave edilerek üç farklı tür kompozit malzeme farklı bileşim oranlarında üretilmiştir. Üretim ekstrüzyon ile harmanlama ve enjeksiyon ile kalıplama yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiş ve aşınma, ısıl ve mekanik özellikleri bakımından özellikleri incelenmiştir. Termoplastik matris malzemesi olarak PA6,6; takviye malzemesi olarak ise KE, GNP ve zincir uzatıcı kimyasal olarak 1,4-fenilen bisoksazolin (PBO) kullanılmıştır. Kompozitlerin üretiminde kullanılan karbon elyaf ağırlıkça % 10 yükleme oranında kullanılarak her bir numune için bu oran sabit tutulmuştur. GNP ağırlıkça % 0,1; % 0,3; % 0,5 yükleme oranlarında kullanılırken, zincir uzatıcı PBO ağırlıkça % 1 yükleme oranında sabitlenmiştir. Hazırlanan kompozitlerin karakterizasyonu için aşınma, çekme testleri, ısıl özelliklerinin incelenmesi için diferansiyel taramalı kalorimetre (DTK) ile dinamik mekanik analiz (DMA) ve yüzey karakterizasyonu için ise taramalı elektron mikroskobu (TEM) kullanılmıştır. Çalışma sonucunda, ağırlıkça % 10 karbon elyaf içeren PA6,6 kompozitlere GNP ilavesinin malzemede "hibrit etki" meydana getirdiği ve kompozitlerin tribolojik, mekanik ve ısıl özelliklerini geliştirdiği sonucuna varılmıştır. Bu noktada, hibrit kompozitlere eklenen PBO birleştirme ajanı, bileşenler arasında arayüzey yapışmasını geliştirmiştir. Sonuç olarak, ağırlıkça % 10 KE ve % 0,5 GNP içeren PA6,6 hibrit kompoziti, tüm numuneler arasında en iyi nihai özellikleri sergilemiştir.

Anahtar Kelimeler: Grafen, Grafen Nanoplatelet, Karbon Elyaf, Kompozit Malzeme, Zincir Uzatıcı Katkılar.

SYNERGETIC EFFECT OF GRAPHENE NANOPLATELET, CARBON FIBER AND COUPLING AGENT ADDITION ON THE TRIBOLOGICAL, MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES OF PA6,6 COMPOSITES

ABSTRACT

Nowadays, the rise of the necessary for durable and cheap materials has increased the interest in composite materials. Carbon fiber (CF) and graphene are among the most widely used as reinforment due to their superior properties.

The production was carried out by using extrusion, blending and injection molding methods and the properties of wear, thermal and mechanical properties were examined. While PA6,6 was used as the thermoplastic matrix material, CF, GNP and chain extender was used 1,4-phenylene bisoxazoline (PBO) as a reinforcing material. CF was used in the production of the composites was kept at fixed a loading rate of 10 % by weight for each sample. GNP was used 0.1 % 0.3 %; 0.5 % by weight, PBO was used at fixed loading rates of 1 % by weight. To examine mechanical and tribological properties of the composites wear, tensile tests have been done. In order to investigate the thermal properties of composites, dynamic mechanical analysis (DMA) with differential scanning calorimetry (DSC) and to characterize the surfaces scanning electron microscopy (SEM) have been done for the characterization of the prepared composites. As a result of this study, it can be included GNP, CF composites creates get in synergetic effect in materials and improves tribological, mechanical and thermomechanical properties of composites. At this point, the PBO coupling agent added to the hybrid composites developed interfacial adhesion between the components. Due to this effect, hybrid composites that is included 0.5 % GNP exhibited the best final properties among all samples.

Keywords: Graphene, Graphene Nanoplatelet, Carbon Elyaf, Composite Materials, CouplingAgent.

GİRİŞ

İlerleyen teknoloji ile dünya üzerindeki tüketim her alanda artmıştır. Kullanım alanları ve ihtiyaca göre bakıldığında insan hayatında yer edinmiş plastiklerin de tüketimi gün geçtikçe artmaktadır. Çelik gibi dayanıklı metallerin ağır ve pahalı olmaları sebebiyle dayanıklılık aranan koşullarda ucuz ve hafif malzemeye duyulan ihtiyaç, bu ihtiyaca bağlı olarak, plastikler ve bu plastiklere çeşitli takviye malzemeler eklenerek türetilmiş –kompozit- malzemelere duyulan ilgi artmıştır [1].

Geçmişten günümüze termoplastik, termoset ve epoksi polimerlerin sahip olduğu özellikler fiziksel ve kimyasal boyutta ele alınarak bu malzemelere uygun çeşitli takviye dolguların ilavesiyle yeni ve gelişmiş özelliklere sahip birçok kompozit malzeme incelenmiştir. Bunların çoğu pratikte pet şişe üretiminden uçak yapımına, kalem ucundan uzay araçlarına kadar geniş bir alanda kullanılmaktadır. Son dönemde yapılan çalışmalarda ise mevcut malzemelerden daha dayanıklı, daha hafif ve daha ucuz yeni malzeme üretme arayışı hala devam etmektedir [1].

Polimerlerin geçmişi çok eski tarihlere dayanır. İlk termoplastik olarak kabul edilen selüloit, 1800'lerin ortasında kullanılmış ve endüstriye kısa zamanda hükmeden ilk 100 malzeme içerisine girmiştir. Termoplastikler, ısıtıldığında homojen bir sıvı haline gelen ve soğutulduğunda sertleşen polimer reçinelerinden üretilen bir plastik türüdür. İşte bu nedenle tekrar tekrar ısıtılabilir, şekillendirilebilir ve dondurulabilirler. Termoplastikler, bu özellikleri nedeniyle geri dönüştürülebilmektedirler. [1].

Karbon lifler, 1958 yılında Cleveland yakınlarında bulunmuş, o yıllarda sadece izolasyon kaplamalarda, filtrasyon malzemelerinde ve aydınlatma sektörlerinde kullanılmıştır. Katran, naylon ve orlondan oluşan elyaf malzeme çelik malzemeden 4,5 kat daha hafif, 3 kat daha dayanıklıdır. Günümüzde karbon elyaf uçaklarda, roket sistemlerinde, uydularda, yarış arabalarının iskelet sisteminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Airbus, Boeing gibi önde gelen havacılık firmaları da uçak

imalatında karbon elyaf teknolojisini özellikle hafif bir malzeme olmasından dolayı yaygın olarak kullanmaktadır [2].

Grafen, tek-katman, altıgen düzende karbon atomları anlamına gelmektedir. Eğer grafen başka bir düzende ise, bu özellikle belirtilmiştir. Örneğin çift katmanlı grafen ya da çok katmanlı grafen, bu malzemenin diğer formlarıdır. Elmasta ve grafitte olduğu gibi grafen bir karbon allotropudur. Daha da detaylandıracak olursak, grafen sp^2 bağlı karbon atomlarından oluşmuştur ve atomları arasında 0,142 nm molekül bağ uzaklığı vardır. Grafenin en önemli özellikleri; çelikten 100 ile 300 kat arası daha sağlam olması, şu ana kadar bilinen oda sıcaklığındaki en iyi iletken olması, esnek bir yapıya sahip olması, bilinen en ince, en hafif ve saydam bir malzeme olmasıdır [3].

Zincir uzatıcı kimyasallar, ajan olarakda bilinen yeni oluşturulacak kompozit malzemenin daha iyi özelliklere sahip olmasına katkı sağlayan malzemelerdir. Bir kompozit malzemenin kullanılacağı koşullara göre sahip olması gereken özelliklere ulaştırılması için moleküler ağırlığının arttırılması, takviye elemanı ve matris yüzeyi arasında yapışmanın maksimum düzeyde olması gerekmektedir. Zincir uzatıcı kimyasal kullanmak bu anlamda tercih edilen yaygın yöntemlerden biridir [2].

Bu tez çalışmasında katkısız PA6,6 ve karbon elyaf katkılı PA6,6 referans numune olarak kabul edilmiş ve bu kompozitlere grafen nanoplatelet ile zincir uzatıcı ajan takviyesinin kompozitlerin mekanik, ısıl ve tribolojik özellikleri üzerindeki sinerjik etkisi araştırılmıştır.

Çalışmanın birinci bölümünde kompozit malzemelerin genel özellikleri, sınıflandırılması, karbon allotropları ile kompozit malzemelerin üretim ve karakterizasyon yöntemlerinden detaylı bir şekilde bahsedilmiştir. Çalışmanın ikinci bölümünde numunelerin tribolojik özellikleri araştırıldığı için sürtünme ve aşınma konularının detayı verilmiştir. Çalışmanın üçüncü bölümünde literatürde yapılmış benzer çalışmalara, dördüncü bölümünde ise kullanılan malzeme ve deneysel yöntemlere yer verilmiştir. Çalışmanın beşinci bölümünde karakterizasyon sonuçlarından, son bölümünde ise sonuçların yorumlanması ve en iyi sonucu veren kompozit malzemeden bahsedilmiştir.

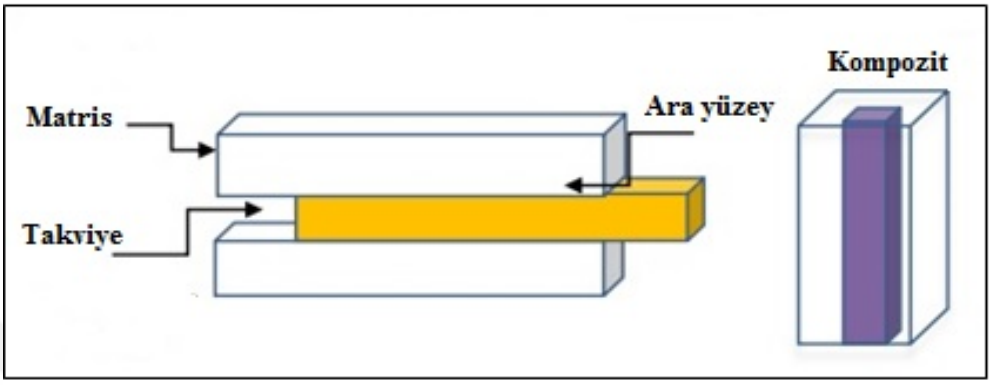
1. KOMPOZİT MALZEMELER

Günümüzde yapı elemanları en genel haliyle metaller, seramikler, polimerler ve kompozitler olmak üzere gruplandırılmaktadır [4]. Bu yapı elemanlarından biri olan kompozit malzemeler kavramı insanlık tarihi kadar eskidir. Ancak, "Kompozitler" kavramı, bir insan icadı değildir. Ağaç, polisakkarit lignin matrisinde, iyi mukavemet ve sertliğe sahip selüloz elyafından oluşan doğal bir kompozit malzemedir. Doğa, bizden çok daha iyi bir tasarım ve üretim işi yapar. Ayrıca, dişler ve yumuşakça kabukları, sert seramik takviye fazlarını doğal organik polimer matrislerde birleştiren diğer doğal kompozitlerdir [5].

Sadece son yarım yüzyılda, kompozit malzemelerin bilimi ve teknolojisi, mühendislere yeni bir malzeme sınıfı ve bunları avantajlı bir şekilde kullanabilmesi için gerekli araçları sağlamak için geliştirilmektedir [5]. Ancak son yıllarda kompozit malzemelerin gerçek teknolojik potansiyelinin tanınması ve kullanılmasıyla günümüzde çok geniş ve önemli bir sınıf oluşturmaktadır. Dahası, kompozit malzemelerin yapıları hizmet koşullarına uyacak şekilde ve performans gereksinimlerine uygun mekanik özellikler sağlamak üzere tasarlanmış kompleks bir iç yapıya sahiptir. Bir kompozit malzeme iki veya daha fazla malzemenin bir kombinasyonu olarak tanımlanabilir; elde edilen kompozit malzeme kendisini oluşturan bileşenlerin sahip olduğu özelliklerden çok daha farklı ve çok daha iyi performans gösterir. Metalik alaşımların aksine her bileşen kimyasal, fiziksel ve mekanik özelliklerini korur. Bahsedilen bu iki bileşen bir takviye ve bir matris elemanıdır. Kompozit malzemelerin temel avantajları, diğer malzemelerle karşılaştırıldığında düşük yoğunlukla birlikte yüksek mukavemet ve sertlik gösterirken, tüm bu özelliklerle birlikte daha düşük ağırlıkta olmalarıdır [6]. Kompozit malzeme teknolojisinin özü, dayanımı arttıran elyaf malzemeyi doğru hacim reaksiyonuyla doğru oryantasyonda doğru yerde koyma kabiliyetidir. Bu yaklaşım sonucunda ise kompozit malzemenin üretimi ve nihai ürünün elde edilmesi gerçekleşir [7].

1.1. Kompozit Malzemelerin Bileşenleri

Kompozit malzemeler matris ve takviye elemanı olarak tanımlanan iki farklı bileşenden meydana gelmektedir. Konunun iyi anlaşılabilmesi için matris ve takviye elemanı kavramlarının iyi anlaşılması gerekir [8].



Şekil 1.1. Kompozit malzemeyi oluşturan fazların şematik gösterimi [8]

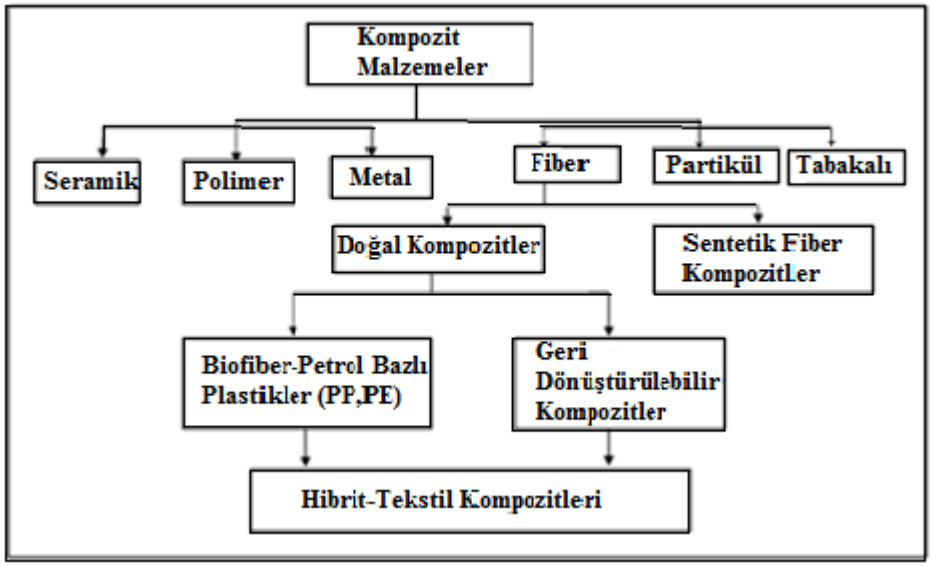
1.1.1. Matris

Kompozit malzemelerde kullanılan matrisin fonksiyonel olarak dört önemli görevi vardır [9]:

1. Matris, lifleri bir arada tutarak liflerın tek başına hareket etmesini engeller. Kompozit malzemeye dışarıdan uygulanan gerilmeyi elyafa iletir ve bu gerilmenin homojen bir şekilde dağılımını sağlar. Burada gerilmenin sadece çok küçük bir kısmı matris tarafından taşınmaktadır.
2. Matris, elyafın yüzeyini mekanik aşınma gibi fiziksel, kimyasal reaksiyon gibi çevresel etkilerden korumaktır. Bu tür olumsuz etkiler yüzeyde daha çok çekme dayanımına neden olabilecek istenmeyen yüzey kusurlarına sebep olabilir.
3. Matris, kompozit malzemeye şekil verir ve rijit durmasını sağlar.
4. Son olarak matris, elyafı birbirinden ayırarak göreceli bir süneklik ve plastiklik sağlar. Matrisin bu özelliği malzemede herhangi bir darbeden veya aşırı yükten dolayı oluşan çatlakların elyaftan elyafa geçişini yani çatlağın ilerlemesini engelleyerek, malzemede ani bir kırılma olmasını önler. Sonuç olarak, elyaftek tek hasar görse bile, birbirine komşu olan çok sayıda elyafın kırılması kritik bir değere ulaşana kadar kompozit malzemede hasar gerçekleşmez.

Yukarıda bahsedilen tüm fonksiyonlar için matris malzemesi ve takviye malzemesinin uyumu göz önünde bulundurulmalıdır. Matrisin yukarıda bahsedilen fonksiyonları yerine getirmesi için, elyafın matristen ayrılmaması gerekir. Bunun için en önemli kriter, matris-elyafikilisi arasındaki arayüzey dayanımıdır. Böylece gerilmenin sünek matris malzemesinden, düşük dayanımlı matristen elastiklik modülü matristen yüksek olan, yüksek dayanımlı takviye elemanına iletilebilmesi için, bağ kuvvetinin yeterince yüksek olması gerekir ki kompozitin dayanımı büyük ölçüde bu arayüzey bağ kuvvetine bağlıdır [9].

Kompozitler matris fazına göre; (1) Metal matrisli, (2) Seramik matrisli ve (3) Polimer Matrisli olmak üzere üç sınıfa ayrılırlar [9].



Şekil 1.2. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması [9]

1.1.1.1. Metal matrisli kompozit malzemeler

Metal matrisli kompozitler (MMK), matris malzemesinin metal, takviye elemanının ise seramik veya organik bir materyal olarak seçilmesiyle elde edilen kompozit malzemelerdir [10]. Metal matrisli kompozit malzemelerin üretilmesinde matris malzemesi olarak metal veya metal alaşımları tercih edilir. Örneğin aliminyum, titanyum, magnezyum, bakır, demir, kobalt, molibden ve nikel gibi metaller ve alaşımları sahip oldukları mukavemet ve yüksek süneklik özellikleri ile en çok tercih edilen matris malzemeleridir. Takviye malzemesi olarak ise karbon veya silikon karbürler kullanılır. Bunlar aliminyum oksit, silisyum karbür, brom, titanyum karbür,

karbon gibi seramik malzemelerdir ve metallerle kolayca bağ oluşturabilirler. Seramik takviye malzemeleri elyafparçacık plakalar ya da lifler halinde kompozit malzemeye takviye edilebilir [9].

1.1.1.2. Seramik matrisli kompozit malzemeler

Seramik matrisli kompozit malzemeler (SMK), karbon veya silikon karbür gibi liflerle takviye edilmiş; aliminyum oksit, silisyum karbür, silisyum nitrür ve bor karbür gibi seramik matris malzemesine sahiptir. SMK'ler yüksek mukavemet, sertlik, yüksek işleme sıcaklığı, kimyasal inertlik ve düşük yoğunluk gibi avantajlara sahiplerdir. Bununla birlikte, seramikler son derece düşük kırılma tokluğuna sahiptir. Gerilme veya darbe yüklemesi altında başarısız olurlar. Seramiklerin silisyum karbür veya karbon gibi liflerle güçlendirilmesi, oluşan bileşiklerin aşamalı olarak bozulmasına neden olduğundan kırılma tokluğunu arttırır. Bir elyaf ve bir seramik matrisin bu kombinasyonu SMK'leri, yüksek mekanik özellikleri ve yüksek işleme sıcaklığı arzulanan uygulamalar için daha çekici kılmaktadır [11].

1.1.1.3. Melez (hibrit) kompozitler

Hibrit kompozitler günümüzde hala geliştirilmekte olan, en güncel, en yeni kompozit türüdür. Melez kompozit türü, kompozit bir malzeme ile başka bir malzemenin karışımından oluşabileceği gibi, birden fazla takviye elemanının kullanılmasıyla da elde edilebilir. Bu kompozitler birden fazla malzeme grubunun istenen özelliklerini tek bir malzemede toplama özellikleri sayesinde kompozit malzemelere benzerler fakat bu tür içn bileşenlerden biri kompozit malzeme olabileceği için kompozit malzemelerin bir sonraki adımı olarak açıklanabilmektedir. Bu türün en bilinen örnekleri polimer matrisli kompozitlere metal malzeme katkısıyla oluşturulan sandviç kompozit olarakda isimlendirilen melez kompozitlerdir [12]. Sandviç kompozitler iki adet sert dış katman arasında daha az yoğunluğa sahip bir çekirdek malzemenin biraraya getirilmesiyle oluşmaktadır. Dış katman genellikle polimer kompozitler, alüminyum, çelik ya da kontrplak yapıda iken; alüminyum, köpük polimer veya sentetik kauçuk malzemeden üretilen orta kısımda yer alan çekirdek bölüm genelde petek yapıdadır. Çekirdek malzeme rijitlik ve sertlik açısından çok yüksek özellikler göstermezler ancak, dış katmandaki yapı boyunca yüzeye dik oluşabilecek deformasyonlara karşı mukavemet ve kesme dayanımı gösterirler.

Çekirdek kısımda az da olsa hapsolan hava bu malzemelerin iyi ısı yalıtımı özellikleri sayesinde, inşaat sektöründe çatı, duvar, panel ve zeminlerde, havacılık endüstrisinde ve uçak gövdelerinde tercih edilmelerini sağlamaktadır [13]. Melez kompozitler diğer kompozit türlerine göre oldukça kısıtlı kullanım alanlarına sahiplerdir ancak yapısal uygulamalardaki ihtiyaçlar ve bu malzemelerin bu anlamda sağlayacağı avantajlar göz önünde bulundurularak, gelecekte kullanımlarının hızla artacağı görülmektedir [12].

1.1.1.4. Polimer matrisli kompozit malzemeler

Polimer kelimesi Yunancadaki "polis" yani çok sayıda anlamına gelen sözcükle, "meros" yani parça anlamına gelen sözcüklerin birleşiminden oluşur. Polimer, birden fazla biriminin tekrarlanmasıyla oluşan dev moleküllerden meydana gelmektedir. Eğer bir polimer tek tip molekülden oluşuyorsa "homopolimer", eğer birden çok molekülün birleşmesiyle oluşuyorsa "kopolimer" adını alır. Kopolimerler, tıpkı daha iyi özellikler kazandırılmak için metallerin alaşımlandırılmasına benzemektedir [14].

Polimerler karbon temeli üzerine kurulmuştur. Bu sebeple molekül içindeki atomlar arası kovalent bağlar güçlü iken, polimer yapısını oluşturan moleküller arası bağlar zayıftır. Polimerlerin mukavemetinin zayıf, erime noktalarının da düşük olmasının ardındaki temel sebep budur [14].

Monomerlerin polimer zinciri (3 boyutlu ağ) oluşturmasını sağlayan kimyasal reaksiyonlara polimerizasyon denir. Polimerler iç dizilişlerine göre amorf, yarı kristalin ve çapraz bağlı polimerler olarak 3 ana gruba ayrılırlar. Amorf polimerlerde moleküller, kendi aralarında rastgele bağlanmış uzun zincirler halindedir ve herhangi bir çapraz bağ yapmazlar. Amorf polimerler ısıtıldıklarında, camsı geçiş sıcaklığı denilen (T_g) küçük bir sıcaklık aralığında kauçuğumsu bir yapıya geçerler. T_g malzemenin mekanik özelliklerini etkileyen önemli bir kavramdır. Bu yüzden amorf polimerlerin T_g değerleri arasında kullanılması büyük sorunlar doğurabilmektedir. Amorf polimerlere örnek olarak polivinil klorür, polibütadien, poliizopren ve polikloroprendir [14]. Yarı kristalin polimerler adından da anlaşılacağı üzere, kristalin ve amorf yapıyı birarada bulunduran polimerlerdir. Kristalin bölgelerde atomlar düzgün sıralanır ve bu polimere katılık sağlar. Amorf bölgeler ise

malzemeye tokluk kazandırır. Yarı kristalin polimerlerin T_g değeri çoğu zaman oda sıcaklığının çok altındadır fakat buna rağmen yapıları kauçuğumsu değildir. Hem amorf hem kristalin yapıyı birarada bulunduran yarı kristalin polimerlerin mekanik özelliklerini ve yumuşama sıcaklığını sahip olduğu kristallik derecesi belirler [15].

Çapraz bağlı polimerlerde zincir yapıları arasındaki kovalent bağlar malzemenin özelliklerini belirler. Çapraz bağlanma derecesinin arttırılması polimer malzemenin sertlik özelliğini arttırır [15].

Polimerler, metal malzemeler ile kıyaslandıklarında ısıl genleşme katsayıları yüksek, elektrik ve ısı iletim özellikleri düşük olan, yalıtkan malzemelerdir. Ayrıca polimerler metallere göre çok daha düşük çalışma sıcaklıklarına sahip olup, bir yük ile karşı karşıya kaldıklarında daha fazla plastik özellikler gösterirler. Bunlara ek olarak, birçok polimer kimyasallara karşı dayanıklıdır ancak yorulmaya karşı hassastır. Polimer malzemeler, kalıcı olarak renklendirilerek ve kalıba işlenecek desenler vasıtasıyla istenen şekillerde üretilebilirler. Düşük yoğunlukları sayesinde ağırlıkça hafif tasarımlar üretilebilirken, korozyon dayanımları yüksek olduğundan metallere göre daha az bakım operasyonuna ihtiyaç duyarlar. Yüksek adetli üretimlerde, parça başına düşen birim maliyet açısından ciddi maliyet avantajına sahiptirler [15].

Polimerler genel olarak termoplastik, termoset ve elastomer olarak üç grupta sınıflandırılır [11].

Termoplastikler, güçlü molekül içi bağlara sahip, ancak zayıf moleküller arası bağları olan doğrusal veya dallı zincir moleküllerinden oluşur. Isı ve basınç uygulanarak yeniden şekillendirilebilirler ve yarı kristal veya amorf yapıdadırlar. Örnek olarak polietilen, polipropilen, polistiren, naylon, polikarbonat, poliasetaller, poliamid-imidler, polieter eter keton, polisülfon, polifenilen sülfid, polieter imid ve benzerleri yer alır [11].

Termosetler, molekülleri arası çapraz ve kovalent bağa sahiptir. Bu özelliğinden dolayı ısıtıldıklarında yumuşamazlar ve ayrışmazlar. Üstelik ısıtıldıklarında moleküler arası çapraz bağlanma gerçekleşeceği için tekrar geri dönüştürülemezler.

Örnek olarak epoksiler, polyesterler, fenolikler, üre, melamin, silikon ve poliimidlerdir [11].

Elastomerler, viskoelastisite özellikli, genelde düşük Young modülüne sahip polimerlerdir. Elastik polimerden türetilen terim, vulkanize etmek için tercih edildiği halde lastik terimi ile sıklıkla birbirinin yerine kullanılabilir. Polimer oluşturmak için bağlanan monomerlerin her biri genellikle karbon, hidrojen, oksijen ve silikondan yapılır [11].

Elastomerler, camsı geçiş sıcaklığının üzerinde bulunan amorf polimerlerdir, böylelikle önemli bölümsel hareketleri mümkündür. Ortam sıcaklıklarında, kauçuklar nispeten yumuşaktır (E~3MPa) ve deforme olabilir; bunların birincil kullanımı sızdırmaz, yapışkan ve kalıplanmış esnek parçalar içindir. Doğal kauçuk, sentetik poliizopren, polibutadien, kloropren kauçuk, butil kauçuk, etilen propilen kauçuk, epiklorohidrin kauçuk, silikon kauçuk, floroelastomerler, termoplastik elastomerler, polisülfür kauçuğu vb. bazı elastomer örnekleridir [11].

Polimer matrisli kompozitler (PMK); matris malzemesi olarak polimer reçine, takviye elemanı olarak ise genel olarak elyaf kullanılır. PMK'lar kolay üretilebilmesi ve maliyetinin düşük olması sebebiyle en yaygın kullanım alanına sahip kompozitlerdir [9].

Polimer matrisli kompozitler (PMK) düşük maliyete sahip olmaları ve kolay üretim yöntemleri ile günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır. Yapısal olarak güçlü olmayan polimerlerin mekanik özellikleri yani mukavemet, modül ve darbe dayanımı direnci kullanım alanını sınırlarken, polimerlerin çeşitli takviye malzemeleri ile güçlendirilmesi aşağıda belirtilen özelliklerle karakterize edilebilen PMK'lerin imalatına izin verir [17]:

a) Yüksek özgül mukavemet

b) Yüksek kırılma direnci

c) İyi aşınma direnci

d) İyi darbe dayanımı

e) İyi korozyon direnci

f) İyi yorulma direnci

g) Düşük maliyet

PMK'lerin başlıca dezavantajları ise [17];

a) düşük ısıl direnç ve

b) yüksek ısıl genleşme katsayısı.

PMK'lerin özelliklerini etkileyen çeşitli faktörler vardır. Bunlardan biri arayüz yapışma davranışıdır. Elde edilen kompozit malzemenin sahip olduğu özellikler bütünüyle takviye elemanının, polimer matrisinin ve elyaf/matris arayüzeyinin kombine davranışıyla açıklanmaktadır. Üstün mekanik özelliklere ulaşmak için arayüz yapışması kuvvetli olmalıdır. Ayrıca matris molekülleri, arayüzey yapışmasının derecesini belirleyen kimyasal reaksiyon veya adsorpsiyon ile elyafyüzeyine sıkıca tutunabilir. Bahsedilen arayüz kavramı, "mezofaz" olarak da bilinir. PMK'lerin özelliklerini etkileyen ikinci bir faktör ise, takviye malzemesinin hangi formda olursa olsun (partikül, elyaf, tabakalı) matris fazındaki dağılımının oryantasyonu ve şeklidir. Partiküllerin tercih ettikleri yönleri yoktur ve ağırlıklı olarak izotropik malzemelerin özelliklerini iyileştirmek veya maliyetlerini düşürmek için kullanılırlar [17]. Takviye edici malzemelerin şekli küresel, kübik, platelet, düzenli veya düzensiz geometriye sahip olabilir. Parçacık takviyeleri, her yönde yaklaşık olarak eşit boyutlara sahiptir [18]. Son olarak kullanılan polimer matrisinin özellikleri de oluşan kompozit malzemenin özelliklerini belirleyecektir. Çünkü polimerler sahip oldukları farklı özellikleriyle farklı uygulama alanlarında kullanılabilirler. Bu sebeple kompozit malzeme üretimi yapmadan önce kullanılacak matris malzemesine uygun, kimyasal boyutta bağ gösterebilecek takviye elemanı seçmek, üretilen kompozitin özelliklerini olumlu anlamda etkileyecektir. Bu uyum arayüz yapışmasının en önemli gerekliliklerinden biridir [9].

1.1.2. Takviye elemanı

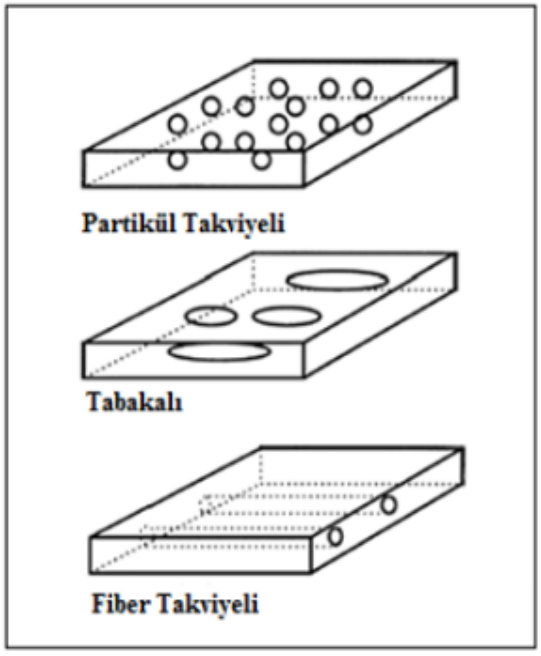
Kompozit malzemelerde takviye elemanı ve matris yüzeyi arasındaki arayüzey bağ kuvveti iyi olduğunda malzemenin üzerine gelen yükü yaklaşık % 90 oranında taşır. Ayrıca, takviye elamanı kompozit malzemeye [9];

- Mukavemet,

- Elektrik iletkenliği ya da yalıtkanlığı,
- Yüksek sıcaklık dayanımı,
- Yüksek elastik modül,
- Yüksek sertlik gibi özellikler kazandırır.

Kompozit malzemelerde takviye elemanının fonksiyonlarını yerine getirebilmesi için, uygun takviye elemanının seçilmesi, takviye elemanının boyutları, kompozit malzemeye gelebilecek kuvvete göre elyaf yönlenmesinin ayarlanması ve matrisin elyafı iyi bir şekilde ıslatması gibi kriterler de göz önünde bulundurulmalıdır [9].

Takviye elemanlarının farklı formlarda türleri mevcut olup, bu formlar parçacık, sürekli ve süreksiz elyaf şeklinde olabilir. Liflerın malzemelerine göre birçok çeşitleri bulunmaktadır. Bunlar cam elyaf, karbon elyafı, aramid (Kevlar) ve bor elyafıdır [9].



Şekil 1.3. Takviyenin geometrisine göre kompozitlerin şematik gösterimi [9]

İkinci tür sınıflandırma ise kullanılan takviye elemanının türüne göre yapılır. Buna göre kompozitler: (1) Elyaf takviyeli, (2) Parçacık takviyeli, (3) Kılcal kristal takviyeli kompozitler olarak üç sınıfa ayrılırlar [19-22].

1.1.2.1. Elyaf türleri

Tipik elyaf çapları 5 μm ila 20 μm arasında değişir. Cam elyafın çapı 5 ila 25 μm aralığında, karbon elyaf 5 ila 8 μm, aramid elyaf 12,5 μm'dir. Bu ince çap nedeniyle, elyaf esnektir ve kolayca çeşitli şekillere sahip olabilir. Genel olarak elyaf, dokuma veya sarma işlemleri için iplik haline getirilir ve bir bobinin etrafına sarılır. Oluşan bu iplik demetine ‘’lif’’ denir. Kompozitlerde, mukavemet ve sertlik bu lifler tarafından sağlanmaktadır. Matris yapıyı sertleştirir ve yükü liflere transfer eder [19].

Cam elyaf (CE), çok düşük maliyet, yüksek mekanik özellik, iyi ısı direnci vb. nedeniyle polimer matrisi için takviye olarak muazzam bir ilgi uyandırmaktadır. CE/polimer kompozitleri için, CE ve polimer arasındaki arayüz bazı mekanik özelliklerin kontrolünde önemli rol oynar. Bununla birlikte, CE ve polimer arasındaki arayüzey yapışması, ıslanabilirlik ve adsorpsiyon zayıflığından ötürü zayıf olma eğilimindedir [23]. CE kırılgan ve yüzey hasarına karşı hassastırlar. Ancak karbon elyafile karsılastırıldıklarında öz dayanımları düşüktür ve bu sebeple yüksek performans göstermeleri istenen kompozit malzemelerin üretiminde tercih edilmezler. Kompozit üretiminde kullanılan cam elyafüç ana gruba ayrılabilir: (1) E-cam ya da “elektriksel” cam, (2) S-2 cam ya da “yapısal” cam, (3) Kuvars. E-cam elyaf, en çok kullanılan ve en ucuz cam elyaftürüdür. S-2 cam elyafın ise çekme dayanımı ve öz dayanımı E-cam elyaftan daha yüksektir fakat daha pahalıdır. Kuvars elyafın ise diğer elyaftürlerine göre maliyeti daha yüksektir ve özellikle elektrik uygulamalarında kullanılmak üzere tecih edilir [19, 24-26].

Bor elyaf, kompozit malzemelerin sertliğini artırmak için geliştirildi. Bor lifleri daha katı ve düşük maliyetli, yüksek modüle sahip, karbon liflerini takiben oldukça sınırlı bir uygulamaya sahiptir. Bor lifleri yaklaşık 12 μm çaplı tungsten veya karbon elyaf üzerine borun kimyasal buhar birikimi ile imal edilir. Bu teknoloji nedeniyle, bor lifleri nispeten büyük çapa sahiptir. Bunlar son derece kırılgan ve yüzey hasarına duyarlıdırlar [27]. Ayrıca üretim süreçlerinin pahalı olması sebebiyle kullanımları ekonomik olarak faydalı değildir [19, 24-26].

Sadece yüksek performanslı elyaf, yani yüksek sertlik ve mukavemete sahip elyaf tekstil uygulamalarında sıkça kullanılabilir. Bu gereksinimleri karşılayan en yaygın kullanılan organik elyaf biri olan aramid (aromatik poliamit) lifleri, sülfürik asite

karşılık gelen polimerden oluşan sıvı kristal halinde bir çözeltiden ekstrüzyona tabi tutulur ve daha sonra soğuk su banyosu ve ısıtma altında gerdirme şeklinde üretilir. Tipik aramid elyaf son derece yüksek Young modülü, çekme dayanımı ve darbe dayanımı değerine sahiptir. Mühendislik uygulamaları için ileri kompozitlerin bileşenleri olarak, aramid elyaf düşük yoğunluk ile karakterize edilmekte ve yüksek özgül mukavemet sağlamaktadır ve düşük ısı iletkenliği, yüksek ısı yalıtımı ile sonuçlanan sertlik ve negatif ısıl genleşme katsayısı, ısıtma altında boyutlarını değiştirmeyen kompozit malzemeler üretmemizi sağlar [27].

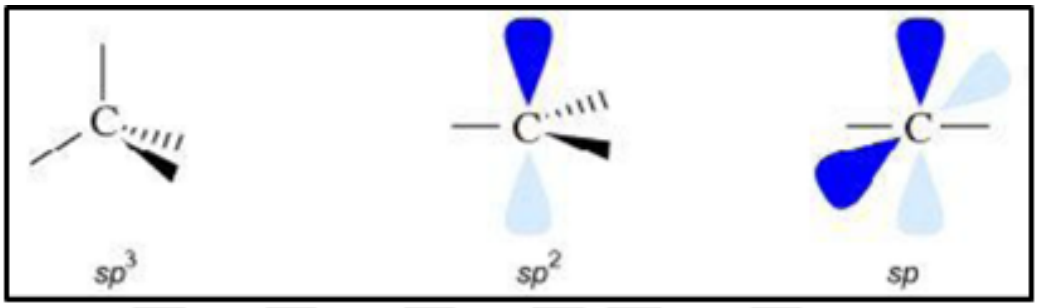
1.2. Elyaf Takviyeli Polimer Kompozitler

Elyaf takviyeli kompozit malzemeler çeşitli şekillerde bulunan elyaf matrise takviye edilmesiyle elde edilir. Elyaf matris içindeki konumu kompozit malzemenin mukavemetini etkileyen en önemli unsurlardan biridir. Uzun elyaf matris içinde birbirlerine paralel şekilde yerleştirildiğinde, lifler doğrultusunda yüksek mukavemet sağlanırken, elyaf dik doğrultuda oldukça düşük mukavemet elde edilmektedir. İki boyutlu yerleştirilmiş elyaf takviyeli kompozit malzemelerde hem elyaf doğrultusunda hem de dik doğrultuda eşit mukavemet sağlanır. Matris malzemesine homojen olarak dağılmış kısa elyaf takviyeli kompozitlerde ise izotrop bir yapı oluşturmak mümkündür. Elyafın sahip olduğu mukavemet değeri kompozit yapının mukavemeti açısından önem arz etmektedir. Buna ek olarak, liflerın uzunluk/çap (l /r) oranı arttıkça matris tarafından elyafa iletilen yük miktarı artmaktadır. Kompozit yapının mukavemetini elyaf-matris arasındaki bağın yapısı etkilemektedir. Çünkü matris yapısında boşluklar söz konusu ise matris ile elyaf arasındaki temas azalacak ve malzemenin mukavemeti azalacaktır. Nem absorbsiyonu da elyaf ile matris arasındaki bağı engelleyen, matris üzerinde boşluklara sebebiyet veren olumsuz bir özelliktir [28].

1.3. Karbon ve Allotropları

Karbon, ismini kömür anlamındaki latince “carbo” kelimesinden alır. Dünya üzerinde en bol bulunan element olan karbon (*C*), altı adet elektron çekirdeğini çevreleyen periyodik cetveldeki altıncı elementtir. Canlıların yapısını oluşturan dört elementten biri olarak yaşam için vazgeçilmez olan karbon, yaşamın dayandığı temel işlevleri yerine getirmek için farklı düzenlemelerde başka elementlerle birleşme

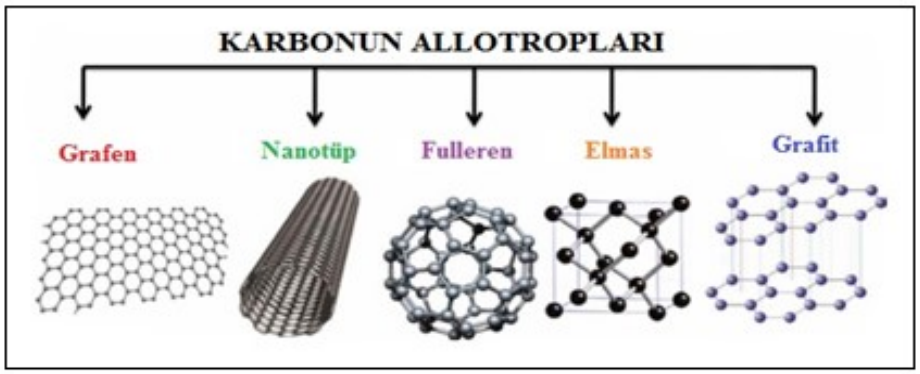
yeteneğine sahiptir. Atomik orbitallerin konfigürasyonu temel düzeyde sp^3, sp^2 ve sp ağlarına sahiptir. Karbon atomunun elektronlarının ilk ikisi ($1s^2$) güçlü bağlarla çekirdekte yer almakta iken, geri kalan elektronlar ($2s^2$ $2p^2$) zayıf bağlı değerlik elektronlarını oluşturmaktadır. Karbon'un yeni malzemeler yaratma kabiliyeti, karbon atomlarının merkezi bir çekirdeğine sahip olan uzun zincirleri oluşturma özelliğinden kaynaklanmaktadır. Bir başka yaklaşımla karbonun birbirinden farklı ve kararlı birçok yapı oluşturabilmesinin temel sebebi üç farklı (sp, sp^2, sp^3) hibritleşme gösterebilmesidir. Şekil 1.4'te karbon yapılı malzemelerde görülebilecek değişik hibrit türleri görülmektedir [29].



Şekil 1.4. Karbon atomunun çeşitli hibritleşmeleri [29]

Fullerenler, karbon lifler, nanotüpler, karbon karası, grafen ve grafit 0D'den 3D'ye değişen farklı şekil ve boyutlara sahip karbon allotroplarıdır. Bu karbon malzemeleri, tozlardan liflere kadar çeşitli şekillerde bulunurlar [30] ve nano'dan mikroya farklı boyutlara sahip olabilirler. Yapısından dolayı çoğu karbon malzemesi mükemmel mekanik, ısıl ve elektriksel özellikler gösterir [31]. Şekil 1.5'te karbon nano malzemelerinin tipik örnekleri verilmiştir.

Karbon nano-yapılı malzemeler, çeşitli polimer matrislerinin özelliklerini iyileştirmek için dolgu takviyeleri olarak yaygın olarak kullanılmaktadır [32]. Bağlanma geometrisine göre yığılmış petek yapı üç boyutlu (3B) grafiti, iki boyutlu (2B) bir yapıda düzenlendiğinde, grafeni oluşturur, sarmalanmış petek yapısı bir boyutlu (1B) karbon nanotüpleri oluştururken sarılmış bal peteği yapısı sıfır boyutlu (0B) fullerenleri oluşturur [33].



Şekil 1.5. Karbonun allotropları [29]

sp ile tanımlanan bağlanmada, karbon atomları birbiri ile doğrusal bir geometri oluşturur ve iki bağ meydana getirir. sp^2 ile tanımlanan bağlanmada, karbon atomları birbirleri ile üçgen bir geometri oluşturur ve her atomda üç bağ bulunur (grafende olduğu gibi). sp^3 ile tanımlanan bağlanmada ise karbon atomları birbirleri ile piramit bir geometri oluşturur ve her atomda dört bağ bulunur (elmas kristalinde olduğu gibi). Buradaki her bir farklı geometrik şekil farklı bir malzeme anlamına gelir. Karbon elementi her üç bağlanma geometrisini gösterebilen tek element olması bakımından istisnai bir özelliğe sahiptir [33]. Tablo 1.1'de karbon allotropları mekanil, ısıl ve optik özelliklerine göre kıyaslanmıştır.

Tablo 1.1. Karbon allotroplarının özelliklerinin kıyaslanması [33]

Özellik	Grafen	Karbon Nanotüp	Grafit	Fulleren
Yüzey alanı (m^2/g)	2630	1315	10	5
Termal iletkenlik (W/m°K)	5000	> 3000 (Çok duvarlı KNT)	3000	0,4
Mobility (cm^2/Vs)	15000 SiO üzerinde 200000 adet serbest halde	100000	13000	0,56
Young modülü (Tpa)	1	0,64	1,06	0,01
Optik geçirgenlik	97,7	-	-	-

1.3.1. Karbon elyaf (KE)

Karbon elyaf (KE) [34],

- Yüksek mukavemet-ağırlık oranı
- İyi sağlamlık
- Korozyona dayanıklılık
- İyi elektrik iletkenliği
- Yorulmaya karşı direnç
- Gerilme mukavemeti yüksek
- Ateşe dayanıklı / yanıcı olmayan
- Yüksek ısı iletkenliği
- Düşük ısıl genleşme katsayısı ve düşük aşınma
- Zehirsiz
- Biyolojik olarak inert ve X-ışınlarına geçirgen
- Kendinden yağlama özelliği olan
- Elektromanyetik parazite karşı mükemmel koruma gösteren
- Nispeten pahalı
- Özel deneyim ve ekipman kullanımı gerektiren
- Yüksek sönüm
- Elektromanyetik gibi sayısız üstün özelliğe ve eşsiz bir bileşim kombinasyonuna sahip malzemelerdir.

KE, polimer kompozitleri için en sert ve en güçlü takviye lifidir, cam elyafından sonra en çok kullanılan malzemedir [34].

Karbon elyafin eşsiz ve mükemmel bir yüzeyi vardır. Karbon elyafin sahip olduğu yüksek dayanım ve özgül modülü ise grafitik kristal yapısına atfedilir. Grafit kristalinin temel birim hücre geometrisi, karbon atomlarının paralel yaprak yığınlarında düzenlenmiş olan altıgen halkadır. Düzlemsel karbon tabakaları lif ekseni boyunca hizalanır. Karbon katmanlarının elyaf eksenine paralel olma eğiliminde olması karbon liflere yüksek bir elastikiyet modülü sağlar. Elyaf dokusu, bu tercih edilen oryantasyon ve kristal yapı için kullanılan bir terimdir. KE'nin elastik modülü, elyaf eksenine paralel olarak eksene dikeyden daha yüksektir. 'Elyaf

dokusu' ne kadar kuvvetli olursa, karbon tabakasının elyaf eksenine paralel hizalanma derecesi de o kadar yüksek olur. Yüksek elyaf dokusuna sahip KE, yüksek mukavemet ve yüksek gerilme enerjisi emilimine sahiptir. Gerilme enerjisi emilimi, elyafı herhangi bir kuvvet altında zorlanırken ya da gerginlik altındayken uzatma veya uzunluk değişikliklerine uğradığı zaman elyafta depolanan enerjiyi anlatan terimdir [34].

Lifin yönüne bağlı olarak, KE bileşimi belirli bir yönde daha güçlü veya her yönde eşit derecede güçlü olabilir. Bundan dolayı elyafın özellikleri ve yönü malzemenin tüm fiziksel ve mekaniksel davranışını etkiler. KE, çelik veya plastikten çok daha dayanıklıdır. Özel ayrıntılar, malzemenin yapımı ve uygulamaya bağlıdır. Yüksek sağlamlık ve mukavemet özelliklerine sahip karbon lifler çok daha yüksek değerlere sahip özel ısıl işlem yöntemleri aracılığıyla da temin edilebilir [34].

Karbon elyaf, matris reçinesiyle sıkı teması önleyen bir yüzeye sahiptir. Yüzey işlemlerinin kullanılması, karbon elyafı ve matris reçinesi arasındaki ara yüz yapışmasını arttırmak için umut vadeden bir yaklaşımdır. Karbon elyaf için yüzey işlemleri arasında asit oksidasyonu, plazma muamelesi, nadir toprak muamelesi, gama ışınımı ve benzeri yer alır. Bu işlemler karbon liflerinin yüzeyini morfoloji ve kimyasal bileşim açısından değiştirir. Mikro gözeneklerin oluşumu, daha fazla yüzey alanı oluşturan karbon lifleri boyunca morfolojik bir değişimdir. Karbon liflerinin yüzey alanını arttırarak, karbon elyaf takviyeli polimerler kompozitlerin genel kırılma tokluğu artar. Mikro gözenekler vasıtasıyla, matris polimeri karbon elyaf ile mekanik olarak kenetlenir. Karbon yüzeyinde fonksiyonel gruplar getirerek, matris reçinesi ile karbon lifları arasında moleküller arası bağlar karbonil hidroksil ve karboksil grupları vasıtasıyla (COOH, -C-OH ve -C=O) oluşabilir. Karbon elyafin ıslanabilirliği hem yüzey alanının artışı hem de yüzey kimyasının değişimi ile geliştirilir [34].

Karbon elyafin sahip olduğu mükemmel özelliklerin dışında karşılaşılan bazı problemleri de vardır. İlk olarak, yük altında KE eğilir, ancak kalıcı olarak deforme olmaz. Bunun yerine, malzemenin nihai gücü aşıldıktan sonra, karbon elyaf aniden kırılır [35].

1.3.1.1. Karbon elyaf sentezi

Karbon lifler dünyada ilk kez Dupont firması tarafından 1940'lı yıllarda tekstil lifleri olarak kullanılmak üzere geliştirilmiştir. Karbon lifler organik polimerlerdir. Her üretici firmanın sentezlediği karbon elyaf kompozisyonu farklıdır ve bu ticari bir sırdır. Üretim sırasında kullanılan çeşitli gazla ve sıvılar bu farklılığın sebeplerindendir. Buna ek olarak, bu malzemelerin bazıları belirli bir etki elde etmek için lifle reaksiyona girmek üzere tasarlanırken, bazıları lifle reaksiyon vermeyecek şekilde tasarlanmaktadır. Karbon elyaf üretiminde kullanılacak hammadde 'ön-madde' olarak adlandırılır ve kullanılacak ön-maddenin türüne göre karbon lifler PAN (poliakrilonitril) bazlı, Pitch bazlı, selüloz easaslı, gaz fazlı ve lignin'den karbon elyaf olmak üzere 5 ayrı şekilde sentezlenebilir [36].

1.3.1.1.1. Poliakrilonitril (PAN) bazlı karbon elyaf sentezi

PAN bazlı karbon elyaf üretimi için tipik işlem sırası aşağıdaki gibidir [36]:

1. PAN'ın polimerizasyonu
2. Liflerin çekilmesi
3. Isıl stabilizasyon
4. Karbonizasyon
5. Grafitleştirme
6. Yüzey işleme

Akrilonitril plastik tozu önce metil akrilat veya metil metakrilat gibi başka bir plastikle karıştırılır ve daha sonra bir PAN plastik oluşturmak üzere geleneksel bir süspansiyon veya çözelti polimerizasyon işleminde bir katalizör ile reaksiyona sokulur. Ardından, plastik birkaç yöntemden birini kullanarak lifler haline döndürülür. Bazı yöntemlerde plastik belirli kimyasallarla karıştırılır ve minik püskürtülerek kimyasal bir banyoda veya söndürme odasına pompalanır ve burada plastik pıhtılaşır, katılaşır ve liflere dönüşür. Diğer yöntemlerde, plastik karışım ısıtılır ve küçük püskürtülerek çözücülerin buharlaştığı bir odaya pompalanarak katı bir elyafbırakılır. Eğirme basamağı önemlidir, çünkü elyafın iç atom yapısı bu işlem sırasında oluşur. Ardından, lifler yıkanır ve istenilen elyafçapına gerilir [36].

Germe, lif içindeki molekülleri hizalamaya yardımcı olur ve karbonlaştırmadan sonra sıkı bağlanmış karbon kristallerinin oluşumuna temel sağlar. Lifler karbonize edilmeden önce, doğrusal atomik bağlan daha ısıl olarak kararlı merdiven bağına dönüştürmek için kimyasal olarak değiştirilmelidir. Bu, havadaki liflerin 30 ile 120 dakika boyunca ≈200-300°C'ye ısıtılmasıyla yapılır. Bu liflerin oksijen moleküllerini havadan almalarına ve atomik bağlanma düzenlerini yeniden düzenlemelerine neden olur. Kararlılık sağlayan kimyasal reaksiyonlar karmaşıktır ve bazıları aynı anda meydana gelen birkaç aşamayı içerir. Ayrıca, kendi ısısını üretirler; bu ısı, liflerin aşırı ısınmasını önlemek için kontrol edilmelidir [36].

Ticari olarak, stabilizasyon işlemi çeşitli ekipman ve yöntemler kullanmaktadır. İşlemlerin bazılarında, lifler bir dizi ısıtılmış hazne boyunca çekilir. Diğer işlemlerde lifler sıcak silindirlerin üzerinden geçer ve sıcak hava akışı ile süspansiyon halinde tutulan gevşek malzemeler yatakları vasıtasıyla geçer. Bazı işlemlerde, ısıtılmış hava, kimyasal olarak stabilizasyonu hızlandıran bazı gazlarla karıştırılır [36].

Lifler stabilize olduktan sonra, oksijen içermeyen bir gaz karışımı ile dolu bir fırında yaklaşık birkaç dakika boyunca ≈1,000-3,000°C'ye ısıtılırlar. Oksijenin olmaması, liflerin çok yüksek sıcaklıklarda yanmasını önler. Fırının içindeki gaz basıncı, dış hava basıncından daha yüksek tutulur ve oksijenin girmesini ve fırından çıktığı noktalarda oksijenin girmesini önler. Lifler ısıtılırken çeşitli gazlar biçiminde karbon atomlarını (artı birkaç karbon atomu) kaybetmeye başlarlar: su buharı, amonyak, karbon monoksit, karbon dioksit, hidrojen ve azot. Karbon atomları dışarı atıldığında, geri kalan karbon atomları, elyafin uzun eksenine az çok paralel olarak hizalanan sıkı bağlanmış karbon kristallerini oluşturur. Bazı işlemlerde, karbonizasyon esnasında ısıtma oranını daha iyi kontrol etmek için iki sıcaklıkta çalışan iki fırın kullanılır [36].

Karbonlaştırıldıktan sonra liflerın, kompozit malzemeler içinde kullanılan epoksiler ve diğer malzemelerle iyi bağlanmayan bir yüzeyi vardır. Liflere daha iyi bağlanma özellikleri vermek için, yüzeyleri biraz oksitlenir. Oksijen atomlarının yüzeye ilavesi daha iyi kimyasal bağlar sağlar ve daha iyi mekanik bağlama için yüzeyi aşındırır ve pürüzlendirir [36].

Lifler ayrıca çeşitli elektrik iletken malzemelerle dolu bir banyoda lifleri pozitif terminal haline getirerek elektrolitik araçlar ile kaplanabilir. Kompozitlerde kullanılan karbon elyaf genellikle kaplanır veya yüzey işlenir. Bu, lif yüzeyi ve matris arasındaki etkileşimi geliştirmek için yapılır [36].

Yüzey işlemi, matris ile gelişmiş etkileşim için yüzey üzerinde belirli polar grupların ve/veya pürüzlülüğün gelişimine neden olur. Yüzey işlemi, oksidatif olabilir (oksijen, nitrik asit veya ikiside, oksitleyici ortamda) veya oksidatif olmayabilir. Oksidasyonsuz işlem, polimerlerin aşılanması veya KE yüzeyinde pirolitik karbonun buhar fazı çökelmesini içerir. KE, plazma ile tedavi edilebilir. KE, epoksi reçine veya diğer polimerlerle boyutlandırılabilir (ince kaplamanın uygulanması). Bu, onları belirli bir matristen ile uyumlu hale getirmek için yapılır [36].

1.3.1.1.2. Zift (pitch) bazlı karbon elyaf sentezi

Zift, organik maddelerin pirolizi veya katranın damıtılması ile elde edilen, siyah, yapışkan ve oda sıcaklığında katı halde bulunan bir karışımdır. Ziftin belirli bir erime sıcaklığı yoktur ancak moleküler ağırlık ve içerdiği organik bileşiklerin türüne bağlı olarak 50°C ile 350°C arasında değişkenlik gösteren yumuşama noktalarına sahiptirler [37].

Zift bazlı karbon elyaf üretiminde sırasıyla aşağıdaki işlemler uygulanmaktadır [37]:

1. Fiber çekme,
2. Stabilizasyon,
3. Karbonizasyon (grafitizasyon),
4. Yüzey modifikasyonu.

Fiber çekme aşamasında, kullanılacak zift maddesi bir ekstruder içinde yumuşama noktası göz önünde bulundurularak ısıtılır ve basınç yardımı ile püskürtücü başlıktan (nozzle) geçirilir. Eriyik haline gelmiş elyaf, soğutularak bir bobine sarılır. Elyaf çekme işlemi yapılırken esktruder vidaları arasında katı besleme, eritme ve pompalama olmak üzere 3 farklı bölge oluşur. Giriş kısmında katı halde bulunan zift eriyiğin olduğu bölgeye doğru taşınır ve burada ısıtılır. Isıtılan ziftin viskozitesi değişir ve ardından eriyik kalıp çıkışına doğru basınçla itilir. Burada eriyik içinde

safsızlığa sebep olabilecek tüm yabancı maddelerin ayrılması önem arz eder. Buna ek olarak elyaf bobine sarılmadan önce uygulanan gerilim ile yapısal olarak düzenlenmeye başlar ve soğutma kısmında ise elyafın çekilmesi ile moleküler yönelim sağlanır [37].

Stabilizasyon aşamasında, yapıya oksijen difüzyonu sağlanır ve oksidatif tepkimeler gerçekleşir. Tüm prosesler arasında en yavaş ve en maliyetli aşama stabilizasyon aşamasıdır. Bu sebeple stabilizasyon için gerekli en uygun koşullar iyi belirlenmelidir. Çünkü bu aşamada yapılan yanlışlar elyafın hem mekanik hem fiziksel kusurlara sahip olmasına neden olmaktadır [37].

Karbonizasyon (grafitizasyon) aşamasında, stabilizasyonu yapılmış elyafın içerdiği karbon miktarını arttırabilmek adına elyaf inert atmosferde ısıtılır. Bu işleme "karbonizasyon" denir. Bu işlem 1000 veya 1100ºC'ye kadar sıcaklıklarda yapılır ancak sıcaklık karbon yapısını daha düzenli bir hale getirmke için 3000ºC'lere kadar çıkarılabilmektedir. Bu durum da "grafitizasyon" olarak adlandırılır. Bu sebeple karbonizasyon işlemleri grafitizasyon olarakda tanımlanabilir [37].

Yüzey modifikasyonu aşamasında, zift bazlı elyafın kompozit yapılarla uyumlu olabilmesi için yüzeyi çeşitli yöntemlerle modifiye edilir. Karbon elyafın sahip olduğu grafitik tabakası yüzey enerjisini indirgemektedir. Ayrıca, elyafın üretim sırasında maruz kaldığı işlemlerden dolayı elyafın ıslanabilirlik özelliği düşük olur ve bu nedenle katıldığı kompozit yapıdaki gruplarla kimyasal bağ kurması zorlaşır. Islanabilirlik özelliği, çeşitli karboksilik, kinolik, fenolik ve hidroksilik gibi fonksiyonel grupların elyaf yüzeyinde oluşturulması ile iyileştirilebilirken, özel oksidatif işlemler ile de elyaf uyumlu hale getirilebilmektedir [37].

1.3.2. Grafen

Karbon elementinin altıgen iki boyutlu düzlemsel yapısı olan grafen, çok ender görülen iki boyutlu yapılar arasındadır. Grafen, ilk olarak 2004 yılında Konstantin Sergeevich Novoselov ve Andre Geim [38] isimli iki bilim adamının çalışması ile ortaya çıkmıştır. Bu araştırmaları ile 2010 yılında Nobel Fizik Ödülünü almışlardır. Bu buluş bilim dünyasında heyecanla karşılansa da aslında grafen, çok nadir görülen bir malzeme olmamakla beraber kurşun kalemlerdeki grafitin üst üste gelmesinden

oluşmaktadır. Novoselov ve Andre Geim iki boyutlu düzlemsel yapıyı elde etmek için çalışmaya üç boyutlu grafit ile başlamışlardır. Grafit üç boyutlu katmanlı bir yapıya sahiptir ve iki boyutlu grafen kristillerinin zayıf Van Der Vals bağlarıyla bağlanmasından meydana gelmektedir. Bu yapıdan yola çıkılarak Manchester Üniversitesi'ndeki grup katman ayırma [38] adı verilen bir teknik kullanılarak grafit malzemesi tek katmana kadar ayrılmıştır. Grup aynı tekniği kullanarak, BN (Bor Nitrür) ve periyodik tablonun 6A grubunun bazı elementlerinin, ikili bileşiklerini içeren diğer malzemelerin, iki boyutlu kristal yapılarını da elde etmişler ve bu sonuçlara dayanarak iki boyutlu kristallerin var olduğunu kanıtlayarak bu malzemelerin aynı zamanda doğal çevre şartlarında kararlı olduklarını ortaya koymuşlardır. Grafenin keşfedilmesi ile, şimdiye kadar bilinmeyen bir malzeme sınıfı ortaya çıkmış ve iki boyutlu kristal malzemeler tespit edilmiştir. Buna ek olarak, karakterizasyon tekniklerinin gelişmesiyle bu malzemelerle ilgili daha detaylı analizler yapılmıştır. Daha önce tek tabaka grafit olarak adlandırılan bu malzeme daha artık grafen adını almıştır ve keşfedilen malzeme için "tek atom kalınlığında ince bir zar" şeklinde bir tanım yapılabilir [39].

Novoselov ve Geim, grafen içerisindeki elektronların hareketlerini incelemişler, en içteki katmanda yani elektron bulunmayan katmanda dahi grafenin sahip olduğu elektriksel iletkenliğinin belirli bir alt sınırdan aşağı inmediğini belirlemişlerdir. Bu, o zamana kadar kabul görmüş bilgiler ile çelişmektedir. Tüm bilinen sistemlerde yük taşıyıcılar ortadan kalktığında iletkenlikte kaybolmasına rağmen, grafende sistem iletkenlik göstermeye devam etmektedir [39].

Grafen bir düzlem üzerinde karbon atomlarının altıgen yapıda dizilmesiyle oluşmaktadır. Grafen, teorik ve deneysel açıdan mükemmele yakın, elektronik iletken bir malzemedir. İdeal, tek tabakalı grafenin tahmin edilen yüzey alanı 2600 m^2/gr, kalınlığı 1-2 nm, ısıl iletkenliği 4840-5300 W/(m°K), gerçek yoğunluğu 2,25 g/cm^3, elastisite modülü 1 TPa'dır [40-45].

1.3.2.1. Grafenin sentezi

1975 yılında tek kristal plâtinin (Pt) alt katmanı üzerinde karbonun ısıl ayrıştırılması yolu ile tek ve çok katmanlı grafit elde edilmiştir ve bu çalışma tek katmanlı grafitin sentezlenmesi ile ilgili ilk girişimdir. Ancak birbirine benzeyen katmanların sahip

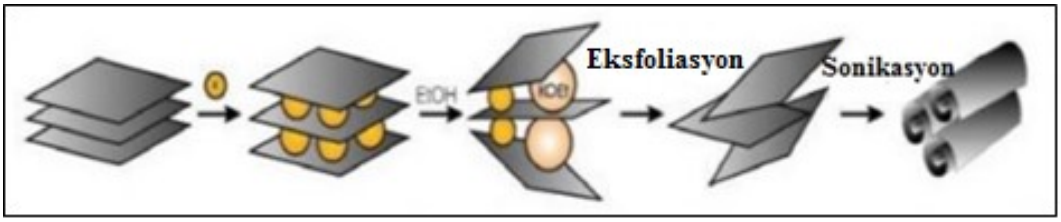
olduğu özellikler arasındaki çelişki, Pt'nin farklı kristal düzlemler üzerindeki oluşumu ile malzemenin pratikte kullanıldığında ne tür avantajlar sağlayabileceği hususunda yaşanan belirsizliklerden ötürü bu işlem üzerinde çok fazla çalışılmamıştır. Bu çalışmanın ardından grafenin sentezi ile ilgili herhangi bir çalışma yayınlanmamıştır. 1999 ve 2001 yılında yayınlanan çalışmalarla tekrar gündeme gelmiştir [46, 47]. 2004 yılında Novoselov, Geim ve arkadaşları [38] grafeni sentezlemeyi başardılar ve ilgili, çalışmayı yayınladılar. Öncelikli olarak grafenin tekrarlanabilir sentezini, katman ayırma (eksfoliasyon) yöntemiyle gerçekleştirmişlerdir [3, 48]. Bu tekniğin dışında grafenin sentezi için çeşitli yöntemler bulunmaktadır [49]. Bunlar kimyasal buhar biriktirme yöntemi, grafen oksitin indirgenmesi ve epitaksiyel büyütmedir [49].

Bu çalışmada grafenin sentezi ile ilgili katman ayırma yöntemi, kimyasal buhar biriktirme yöntemi ve kimyasal indirgeme yöntemlerinden bahsedilmiştir.

1.3.2.1.1. Katman ayırma yöntemi (Eksfoliasyon)

Grafit, grafen tabakalarının Van der Waals bağları ile birbirine bağlanmış olarak birarada bulunur. Bu yapıdan dolayı yüksek saflıkta grafitin sahip olduğu zayıf bağların kırılmasıyla grafit hammaddesinden grafen elde edilebilmektedir. Söz konusu kimyasal bağların kırılabilmesi için mekanik veya kimyasal enerjiye ihtiyaç duyulur [49].

Viculis ve arkadaşları [49] konuyla ilgili ilk çalışmayı yapmışlar ve grafit ile potasyumu belli bir steometrik oranda karıştırıp inert atmosferde 200℃ sıcaklıkta işleme tabi tutmuşlardır. Sonuç olarak potasyum atomlarının grafen tabakaları arasında konumlanmış KC_8 malzemesini sentezlemişler ardından bu malzemeyi etanol içerisine alıp, potasyum ile etanol arasında bir reaksiyon gerçekleşmesini sağlamışlardır. Reaksiyon sonucunda grafen tabakalarının birbirinden ayrıldığı gözlenmiştir. Şekil 1.6'da bu yöntemde kullanılan üretim prosesi şematize edilmiştir. Grafen tabakaları elde edildikten sonra sonikasyon (kimyasal bileşiği, yüksek frekansta ses dalgaları etkisine bırakarak parçalama) işlemi ile grafenler sarmal hale getirilerek elde edilmiştir [49].



Şekil 1.6. Grafen üretim prosesi [49]

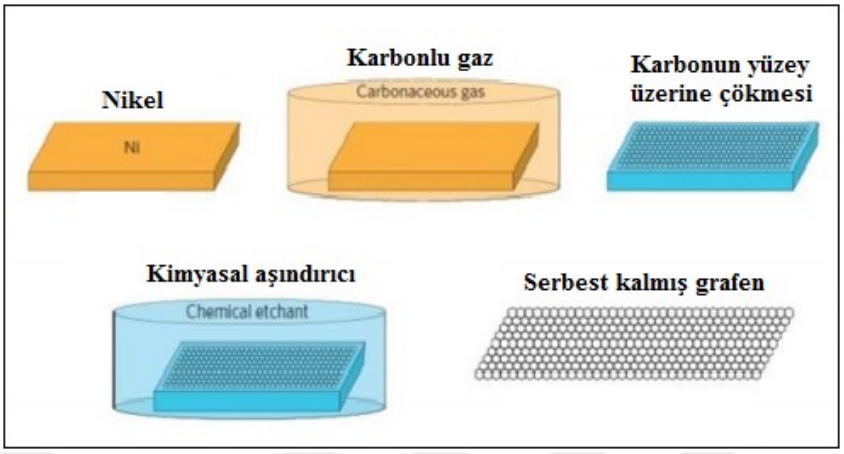
2004 yılında Manchester Üniversitesi'nden Novaselov ve arkadaşları [38] yüksek oryantasyona sahip pirolitik grafit (HOPG) ve yapışkan selo bant kullanarak grafen sentezini gerçekleştirmişlerdir. Grafitin bant arasında tabakalara ayrılması ve ayrılan bu tabakaların tekrar tekrar aynı işlemden geçirilmesi ile birkaç atom inceliğinde grafen üretilmiştir. Elde ettikleri filmleri atomik kuvvet mikroskobu kullanarak incelemişler ve bu yaklaşım sonucu, 10 μm'lik büyüklüğe ulaşan birkaç katmanlı grafen sentezlenebilmektedir. Bu çalışma grafenin ilk kez sentezlendiği çalışma olarak tarihe geçmiş ve Novoselov ve arkadaşları Nobel ödülü almışlardır [48].

Bu bilgilere ek olarak, eksfoaliasyon prosesinde bazı değişiklikler yaparak daha büyük boyutlarda grafen elde etmekte mümkündür. Literatürde Stankoviç ve arkadaşları [50] sıvı fazda eksfoaliasyon prosesini gerçekleştirerek daha büyük boyutlarda grafen sentezinin mümkün olduğunu ortaya koymuşlardır [50-51].

1.3.2.1.2. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi

Grafenin sentezi için kullanılan bir diğer yöntem kimyasal buhar biriktirme (KBB) yöntemidir. Bu yöntem diğer yöntemlere göre daha ucuz, verimli, kaliteli ve tekrarlanabilir bir üretim metodu olarak kabul görmektedir. Bu proses aşağıdan-yukarıya üretimi baz alan bir yöntemi olup hatasız grafen katmanları üretilmesini sağlar. Ancak, üretimde kullanılan cihaz ve ekipmanlar diğer yöntemlere göre maliyetlidir. Yöntemde temel olarak bir geçiş metali, karbon gazı ve kimyasal bir aşındırıcı kullanılır. Şekil 1.7'de gösterildiği gibi, geçiş metali olan nikel üzerinde buhar fazındaki karbon atomlarının biriktirilir ve ardından kimyasal bir aşındırıcı ile metal yüzey aşındırılır ve grafen tabakaları serbest kalır [51]. Günümüzde nikel yerine, paladyum, [52] iridyum [53] ve bakır gibi geçiş metalleri kullanılarak grafen sentezi gerçekleştirilmiş çalışmalar da mevcuttur. Ayrıca karbon gazı yerine, düşük molekül ağırlığına sahip hidrokarbonlar, örnek olarak metan gazı kullanılabilmektedir. Burada dikkat edilmesi gereken nokta biriktirme yapılan metal

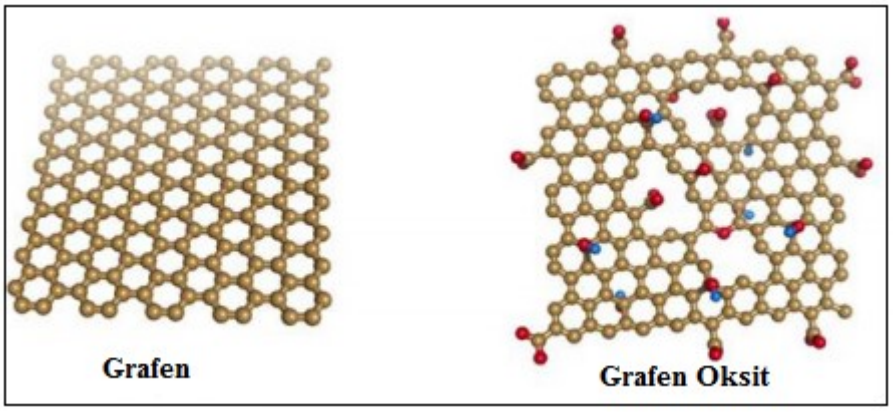
yüzeyin kimyasal boyutta grafene uyumlu olmasıdır. Çünkü yeni grafen katmanları ancak bu şekilde oluşabilir [53].



Şekil 1.7. KBB yöntemi ile grafen tabakalarının üretimi [53]

1.3.2.1.3. Kimyasal indirgeme yöntemi

Grafit tabakalarının oksitlenerek birbirinden ayrılmış tek katmanlı yapısı grafen oksit olarak adlandırılır. Grafen oksit C:O oranı 3'ten düşük ve genellikle 2'ye yakın olacak şekilde fonksiyonel gruplara sahiptir. Yüksek miktarlarda grafen elde edebilmek için kimyasal prosesler kullanılarak ilk etapta grafen oksit elde edilir. Ardından elde edilen grafen oksit çeşitli metodlar kullanılarak indirgenir. Bu yöntem hem ucuz grafit kullanıldığı için verimli bir üretim sağlar hem de üretilen grafitin hidrofilik olması sebebiyle stabil çözeltiler hazırlanmasını sağlar. Grafen ve grafen oksit Şekil 1.8'de şematize edilmiştir [54-55].



Şekil 1.8. Grafen ve grafen oksitin yapısal görüntüsü [54]

1859 yılında ingiliz bilim insanı Brodie grafit tozuna derişik nitrik asit ve potasyum klorat ilave ederek gerçekleştirdiği deney sonucunda grafitin toplam ağırlığının arttığını kanıtlamış ve bu artışın grafitin kimyasal yapısındaki değişikliklerden dolayı meydana geldiğini belirleyip, elde edilen malzemeyi karakterize ettiğinde ise başlangıçta %96 karbon içeren grafitin deneyin sonunda yeni kompleks malzemenin yaklaşık %38'inin oksijen %2 kadar hidrojen ve kalan %60'ının karbon olduğunu tespit etmiştir. Sonuç olarak grafitin oksitlenebilir olduğu kanıtlanmıştır [54-55].

Brodie'nin grafitin oksitlenebilirliğini keşfinden 40 yıl sonra Staudenmaier bu deneyi geliştirerek, Brodie'den farklı olarak nitrik asit ve potasyum klorat karışımını reaksiyonun adımları sırasında kademeli olarak ekleyerek yeni bir deney yapmışlardır. Brodie'den farklı olarak karışıma sülfirik asitte (H_2SO_4) eklemiş ve karışımın asitliğini artırmıştır. Sonuç olarak Staudenmaier brodie'nin elde ettiği sonuca yakın sonuçlar elde etmiş fakat reaksiyonu tek bir reaktör içinde gerçekleştirdiği için daha pratik bir yol geliştirmiştir. Staudenmaier'in deneyinden yaklaşık 60 yıl sonra Hummers ve Offeman grafitin oksitlenmesi için farklı bir yol bulmuşlardır. Bu metotta oksitlenme potasyum permanganat ($KMnO_4$) ve derişik H_2SO_4 ile sağlanmıştır ve elde edilen grafitin Brodie ve Staudenmaier'in deneyleri ile ulaşılabilen seviyelerde oksitlendiği sonucuna varılmıştır. 2013 yılında bazı bilim adamları çevreci bir yaklaşımla bu metotta kullanılan derişik sülfirik asit yerine sülfürik asit/fosforik asit karışımının kullanılması gerektiğini savunmuşlardır ve geliştirilmiş hummers metodunu sunmuşlardır. Zamanla küçük değişikliklere uğrasalarda, bu üç metot grafen oksit elde etmek adına temel oluşturmaktadır ve ayrıca bu üç deney oksidasyon seviyesinin yalnızca kullanılan oksidanta değil, reaksiyon şartları ve kullanılan grafit kaynağına bağlı olarak çeşitlilik arz ettiğini ortaya koymuştur [54-55].

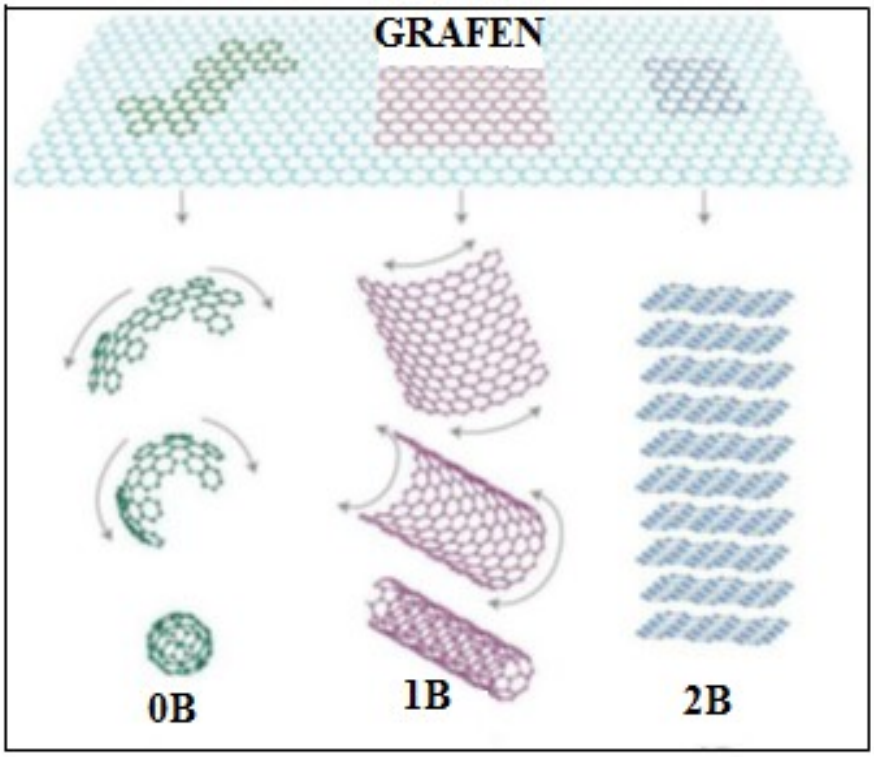
1.3.2.2. Grafenin özellikleri

Grafen keşfedildiğinden bu yana daha önce görülmemiş fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak oldukça dikkat çekmiştir. Grafenin tek bir katmanının 0,42 nm olduğu düşünüldüğünde, çelikten 30 kat daha güçlü olması etkileyicidir. Grafen yüksek bir taşıyıcı konsantrasyonu ve mobilitesi özeliklerinden dolayı ışık hızında elektrik akımını sağlayabilmektedir. Başka bir ifade ile elektrik akımını sağlayan

taşıyıcı elektronların ışık hızına yakın bir hız ile malzeme içerisinde akımı iletmesi, grafeni bilinen malzeme türlerinden daha iletken yapmaktadır. Buna bağlı olarak daha yüksek performans sağlayan bilgisayar ve telefon vb. elektronik aygıtların üretilmesini sağlamıştır [56].

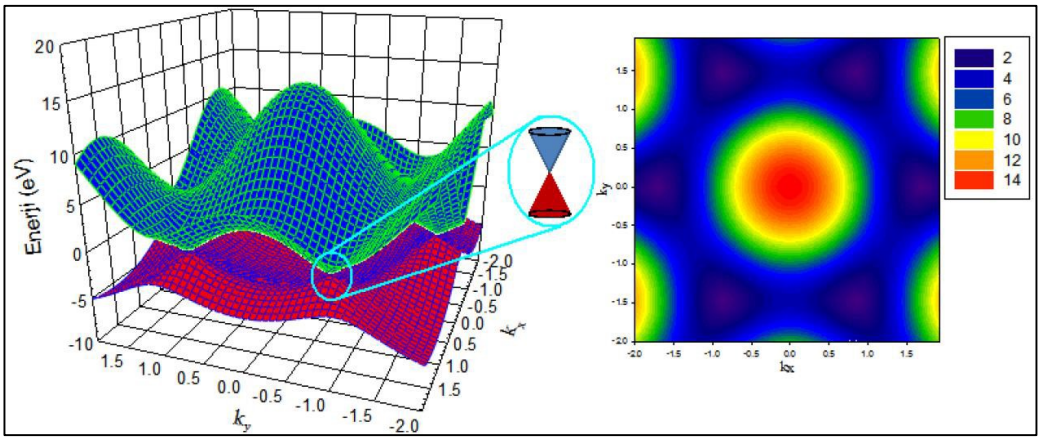
1.3.2.2.1. Elektronik özellikleri

Grafen; sıfır boyutlu fullerenleri, bir boyutlu karbon nanotüpleri ve üç boyutlu grafiti (Şekil 1.9) oluşturan madde olmuştur. Özellikle bunlar arasındaki karbon nanotüplerin sergilemiş oldukları elektriksel özellikler grafenin elektriksel özelliklerine karşı olan ilgiyi daha da artırmıştır [56].



Şekil 1.9. Grafen tabakadan 0B fulleren, 1B karbon nanotüp, 3B grafitin oluşması [56]

Grafen, sıfır bant aralığı nedeniyle, teorik ve deneysel açıdan mükemmele yakın bir elektronik iletken malzemedir. Grafenin bant yapısı ilk kez 1947 yılında sıkı-bağ modeli kullanılarak elde edilmiştir. Bir grafen düzlüğünün bant yapısı ve bant yapısının üstten görünüşü Şekil 1.10'da verilmiştir [56]. Özetle, sahip olduğu mükemmel iletkenlik özellikleri ile grafen ve türevleri, iletkenlik koşulu aranan uygulamalarda aranan katkı malzemelerinden olmuştur.



Şekil 1.10. Grafen düzlüğün bant yapısı, bant yapısının üstten görünüşü [56]

1.3.2.2.2. Mekanik özellikleri

Grafende C-C bağları arasında kuvvetli kovalent bağlar olduğu için bir grafen tabakası olağanüstü mekanik özeliklere sahiptir. Grafiti oluşturan grafen düzlüklerin arasında ise zayıf Van der Waals bağları olduğu için grafen düzlükler çok az bir kuvvet uygulandığında birbirlerinin üstünden kayarak grafit yapısını bozabilir [56].

Bir malzemenin mekanik özelliklerini belirlemek için üç parametre gereklidir: (1) Malzemenin sertliğini tespit eden Young's modülü, (2) Poisson oranı ve (3) kayma modülü. Bir malzemenin mekanik özelliklerinin bilinmesi, nanografen yapıların kontrol edilmesi ve tasarlanmasında çok faydalı ve önemlidir. Bu nedenle, birçok araştırmacı grafen tabakaların Young's modülünü ölçmek için deneysel yöntemler ve moleküler dinamik simülasyonları uygulamıştır. Araştırmacılar, atomik kuvvet mikroskobu kullanarak 5 tabakadan daha az grafen yığınının etkin yay sabitini ölçmüşler ve Young's modülünü çıkarabilmişlerdir. Tek tabaka grafen için ise Young's modülü 1500 GPa bulunmuştur. Geim'in [29] çalışması esas alınarak Avrupa topluluğunun oluşturduğu Bilim ve Teknoloji Hizmetleri Konseyi tarafından hazırlanan Tablo 2'de grafen ve diğer farklı malzemeler için ısıl iletkenlik ve Young's modülleri gösterilmiştir. Tabloda, grafenin ısıl iletkenliğinin ve Young's modülünün diğer malzemelere göre daha büyük olduğu görülmektedir. Tablo 1.2'de görüldüğü gibi karbonun allotropları (grafen, karbon nanotüp ve elmas) diğer malzemelere göre çok daha yüksek ısıl iletkenlik ve Young's modülü değerleri sergilemektedir [56].

Tablo 1.2. Bazı yarı iletken malzemelerin ısıl iletkenliği ve Young's modülü [56]

Malzeme	Termal İletkenlik (W/cm.K)	Young's Modülü (N/m^2)
Grafen	~ 50	1500
Karbon nanotüp	~ 35	~ 1000
Elmas	10 ~ 22	1050 ~ 1200
Silisyum	1,4	131
Germanyum	0,6	103
Silisyum karbür	4,1	450

1.3.2.2.3. Optik özellikleri

Grafen optik ve elektriksel özelliklerinin birleştirilmesi, fotonik ve optoelektronik uygulamalar için yeni bir yol açmıştır. Grafenin bu özellikleri sayesinde fotodedektör, dokunmatik ekran, ışık yayan devreler ve optik sınırlayıcılar gibi devrelerde kullanılması mümkün olmuştur [57].

Grafen inanılmaz derecede iletken ve dayanıklı olmasının yanı sıra optik geçirgenliği nedeniyle çalışmak için çok caziptir. Grafen ince olduğu için fotonlar içinden kolaylıkla geçebilir. Ayrıca, grafen sadece bir atom kalınlığında olmasına rağmen şaşırtıcı derecede yüksek soğurma oranına sahiptir. Grafen üzerine gelen beyaz ışığın %2,3'ü bir tek tabaka grafen düzlük tarafından soğurulur [57].

Tüm karbon atomları bazı özel dalga boylarındaki ışığa karşı belirli bir yakınlık gösterir. Bu dalga boyları karbon-karbon bağlarının sp titreşim modlarına karşılık gelir. Karbon malzemesi herhangi bir yüksek enerjili ışıkla uyarıldığında fotonlar bu dalga boylarında tekrar ışımalıdır [57].

1.3.2.3. Grafenin kullanım alanları

Grafen, hidrojen depolama aygıtları, polimer destekleri, gaz sensörleri, alan etkili transistörler, biyolojik sensörler, kompozit malzemeler, şeffaf dokunmatik ekranlar, ışık panelleri ve lityum iyon bataryalarının üretimi gibi birçok alanda kullanılmaktadırlar. Grafen ve türevlerine çeşitli yollarla fonksiyonellik kazandırılarak geliştirilmiş grafenin özellikle kompozit alanındaki kullanımı hızla artış göstermektedir [58].

Grafenin kullanım alanlarına gün geçtikçe yenisi eklenmektedir. Araştırmacılar yoğun bir şekilde grafenin uygulama alanları üzerine çalışmalar yapmaktadır. Grafen optik ve elektronik uygulamada, kompozit malzemede, katalizör destek maddesi olarak, analitik ve sensör uygulamalarında ve enerji depolaması gibi birçok alanda kullanılabilmektedir [58].

Grafen li-iyon batarya uygulamalarında kullanılmaktadır. Li-iyon bataryalar yüksek yoğunluğa sahip olması ile farklı enerji cihazlarında, gelişmiş elektronik teknolojide ve elektriksel araçlarda kullanımı araştırmacılar tarafından araştırılmaktadır. Elektrokimyasal olarak ayrılan grafen tabakalarına, lityum iyonları adsorbe olarak lityum ve grafit interkalasyonu ile C_6Li şeklinde bir bileşik oluşturmaktadır. Buna bağlı olarak lityum depolanmış grafen nano tabakaları şarj edilebilir li-iyon bataryası olarak kullanılması sağlanmaktadır. Grafen tabakalı yapısı ile büyük bir yüzey alanına sahiptir ve bu sebeple katalizör destek maddesi olarak birçok çalışmada kullanılmıştır [58].

Sensör yapımlarında grafen kullanılmaya başlanmıştır. Esnek iletkenlik özellikleri olan sensör yapımında karbon nano tüp ve tabakalı grafenler kullanılabilmektedir. Grafen, son yıllarda gaz sensör araştırmalarında yoğun bir biçimde kullanılmaktadır [57].

Esneklik ve iletkenlik özellikleri grafenin, lif, iplik ve kumaş gibi esnek giyilebilir elektronik tekstil alanında uygulanabilir olduğunu göstermektedir. İletken esnek yüzeylerin kullanım alanları incelendiğinde çok geniş bir yelpazede kullanılmakta olduğu görülmektedir. Bunlar daha çok bilgi aktarma, iletişim sağlama, ısıtma, belirli bir işlevi yerine getirme, etkiye tepki verme, insanların ve hassas elektronik

cihazların elektromanyetik dalgalara ve elektrostatik boşalmalara karşı korunması vb. gibi geliştirilmiş ürünlerde kullanılmaktadır. Malzemenin mekanik ve optik özelliklerinin iyi olması direkt olarak ürünlere de yansımaktadır. Çok işlevli kumaşlar, medikal tekstiller ve giyilebilir elektronik tekstillerin elde edilmesinde grafen alternatif bir malzeme haline gelmiştir. Grafen ve türevlerinin, polimer içerisinde kullanımı ile üretilen liflerin, ipliklerin veya kumaşların mukavemetleri arttırıldığı gibi iletkenlik özellikleri de arttırılabilmektedir. İletken nano tekstiller bu özellikleri sayesinde nano-optoelektronik alanında da kulanım alanı bulmaktadır [58].

1.3.3. Grafen Nanoplatelet

Benzer tabakalı nano malzemeler göz önünde bulundurulduğunda, tek tabakalı grafenin sentezi, özellikle endüstriyel uygulama için büyük miktarların elde edilmesi hususunda hala zordur. Grafen türevli nanomalzemelerin iki ana kategorisi vardır ve bu konu geniş ölçekli üretim kullanılabilirliği sebebiyle incelenmiştir. Grafenin üzerinde en çok çalışılan türevleri indirgenmiş grafen oksit (GO) ve GNP'lerdir [59].

İndirgenmiş grafen oksit, GO'nun kimyasal veya ısıl indirgenmesi yoluyla elde edilir. Bununla birlikte, GO'nun indirgenmesi karbon kafesinde yapısal kusurlara neden olur ve tek tabaka grafen ile karşılaştırıldığında elektriksel özelliklere belirgin şekilde zarar verir [59].

GNP'ler, mikrometre ölçeğinde bir ila birkaç nanometre ve yanal boyutta kalınlığa sahip küçük grafen katman yığınlarından oluşan tabakalı karbon nanomalzemelerdir. Yığılmış katmanlar, 0,34 nm'lik sabit bir ara katman mesafesine sahiptir ve zayıf Van der Waals kuvvetleri ile birbirine bağlanmıştır. GNP, grafit katmanları ve daha sonra mekanik ve ısıl pul pul dökülme arasına önceki küçük moleküllerin yerleştirilmesiyle elde edilir. GNP'lerin RGO'ya potansiyel bir alternatif olduğu düşünülmektedir [59].

Nano tabakalar halinde malzemeler diğer geleneksel nano takviye malzemeleri ile karşılaştırıldığında, GNP'ler düşük kütle yoğunluğuna, üstün elektriksel, ısıl ve mekanik özelliklere sahiptir, çünkü GNP'ler yukarıda bildirilen olağanüstü özelliklere sahip birkaç tek tabakalı grafen içerir. Ayrıca, karbon nanotüpler ve karbon nano lifler gibi diğer karbon nano dolgu maddelerinin aksine, bunların

üretimi genellikle pahalı ve karmaşık ekipmanlara, daha fazla enerji tüketimine (kimyasal buhar ayrışması, ark boşalması, lazer ablasyonu vb.) ihtiyaç duyar. Yüksek kaliteli GNP'lerde, nispeten uygun yöntemlerle bol miktarda doğal grafitten elde edilebilir. Bu durum, GNP'leri birçok uygulama alanında yüksek fiyatlı karbon nanotüplerin yerine potansiyel olarak uygun maliyetli bir nano takviye malzemesi türü yapar [59].

1.3.4. Grafit/Grafit oksit

Grafit, Şekil 1.11 ‘de gösterildiği gibi rengi siyah ve gri, çizgi rengi kül renginde yumuşak, dokusu yağsı ve ince levhalar halinde bükülme özelliğine sahip olan bir karbon mineralidir. Doğada; kristal, pul ve "amorf" olarak tanımlanan şekilleri mevcut olup, en iyi formu kristal grafittir ve kristal grafit hali en yüksek olanıdır. Grafit, karbonun üç ana allotropik şekillerinden biri olup, yatay tabakalar şeklinde oluşmuştur ve kullanım alanı fazla olan bir mineraldir [59].



Şekil 1.11. Grafit [59]

Grafit, dünya üzerinde gelişen teknoloji ile yaygın olarak kullanılmaya başlanan ve vazgeçilemeyen bir endüstriyel malzeme haline gelmiştir. Sahip olduğu farklı ve çeşitli özellikleri sebebiyle amacına uygun birçok olarak farklı sektörlerde tercih sebebidirler. Örneğin, yumuşaklığı nedeniyle, kurşun kalem yapımı ve hareketli metal aksamların yağlanması işleminde, ateşe ve asitlere karşı dayanıklığı nedeniyle döküm ve refrakter sanayisi ile pota ve laboratuvar malzemeleri imalatında kullanılmaktadır. Siyah renkli ateşe dayanıklı boyalar da genellikle grafitten yapılırken, iyi bir elektrik iletkenliğine sahip olduğu için elektrot, motor fırçaları, pil çubukları ve elektronik aletlerin üretiminde kullanılmaktadır. Grafit ayrıca lastik,

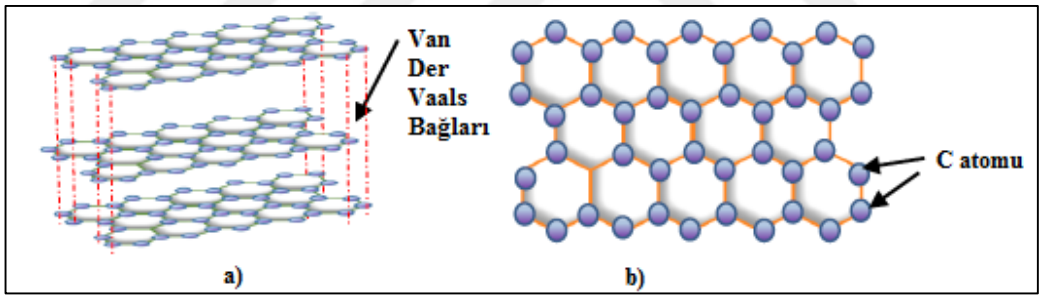
araç balataları, kibrit ve motor yağlarında katkı malzemesi olarakda tercih edilen ve kullanılan malzemelerdir [59].

1.3.5. Karbon Nanotüpler

Karbon nanotüp (KNT), ilk olarak Sumio Iijima, (1991) tarafından Tsukuba'daki laboratuvarında sentezlenen bir karbon fazıdır [60].

Karbon nanotüpler, bal peteği görünümüne sahip fulleren yapıdan oluşan, silindirik hale getirilmiş grafen levhalardan meydana gelir. Başka bir anlatım şekliyle, hegzagonal yapıdaki karbon atomlarından oluşurlar. Şekil1.12'de şematize edilen, grafit, grafen düzlemlerinin bir araya gelmesiyle oluşur, sp^2 bağı yapar ve ayrıca, grafit tabakalarının arasında Van der Waals bağları bulunur [60].

Nanoteknolojide kullanımı yaygın olan küçük yapıdaki karbon nanotüpler sahi oldukları yüksek mekanik dayanım, ısıl kararlılık, elektriksel özellik ve aynı zamanda hafif olmaları sebebiyle çok tercih edilirler [60].



Şekil 1.12. a) Grafit yapısı b) Grafen yapısı [60]

Karbon nanotüp için en yüksek ölçülen mukavemet 63 GPa'dır ve bu değer, KNT'lerin yüksek mukavemetli karbon liflerden daha güçlü olduğunu göstermektedir [60].

Nanoyapıların boyutlarına göre KNT'ler 4'e ayrılır [60]:

0B: Nano parçacıklar, fulleren, kuantum noktaları.

1B: Nanotel, nanoçubuklar,

2B: Nanolevhalar, nanotüpler

3D: Nanofilmler.

Tek duvarlı KNT tek bir grafen levhanın sarılmasıyla elde edilmektedir ve tek duvarlı KNT'nin uzunluk ve çap oranları, çok duvarlı KNT'ye göre daha düşüktür. Buna ek olarak, çok duvarlı KNT bir karbon nanotüpünün tek bir tabakasına ait spesifik gerilme mukavemeti çelikten 100 kat daha yüksek olabilir ve yapıyı oluşturan grafen tabakası düşük gerinimde elmas kadar serttir [59, 60]. Çok duvarlı KNT'nin sahip oldukları mükemmel mekanik özellikleri sebebiyle, özellikler nano dolgu ve takviye malzemesi olarak kompozit üretimlerinde kullanılma oranları artmıştır [59, 60].

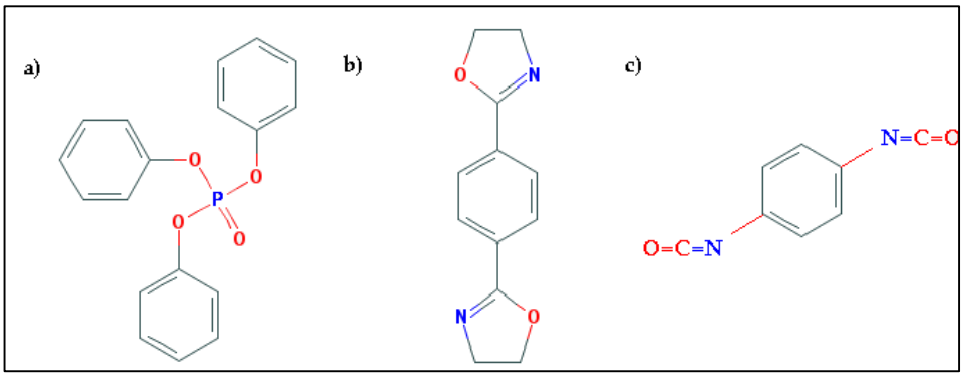
Malzeme kusurları o malzemenin nasıl üretildiği ile doğrudan ilgilidir ve karbon nanotüpler için tüp tipine göre kullanılan üretim teknikleri ark deşarj, KBB ve lazer ablasyonu yöntemleridir. Bunlar üç ana üretim yöntemidir. Hem maliyeti hem de üretim kolaylığı sebebiyle en çok tercih edilen yöntem ise KBB yöntemidir [60].

1.4. Zincir Uzatıcı Kimyasallar

Polimerlerin moleküler ağırlığının arttırılması için alternatif bir yöntem olan zincir uzatma metodu, katı hal polimerizasyonu (KHP) gibi tekniklere göre oldukça basit ve daha ucuzdur; ayrıca bu yöntem ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama gibi işleme ekipmanlarında kolayca uygulanabilir. Zincir uzatma tekniği, basit ve büyük ölçekli üretimler için uygundur ve polimerler bu yolla yüksek verimle yeniden kazanılabilir. Bu amaçla kullanılan ve çok düşük miktarlarda yüksek hızlı tepkimeler veren, ısıl kararlılığa sahip, çift veya çok fonksiyonlu yapıdaki düşük moleküler ağırlıklı kimyasallar, zincir uzatıcılar olarak adlandırılır. Zincir uzatıcılar, poliesterlerin uç gruplarıyla doğrudan tepkimeye girerek, polimer zincirlerini birbirlerine bağlar ve polimerin moleküler ağırlığının artmasını sağlar [61].

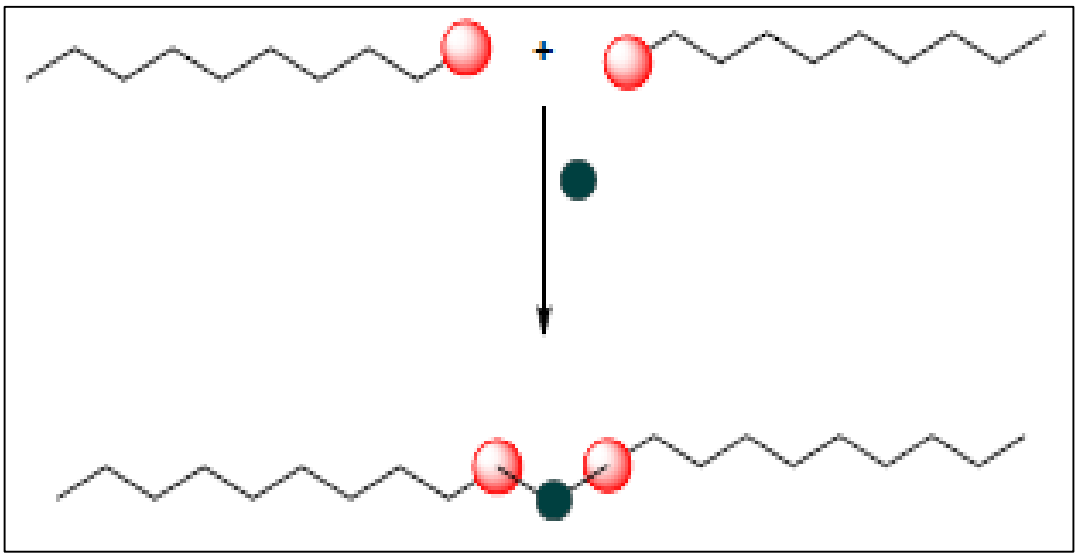
Bis-oksazolinlerin karboksil gruplarına karşı yüksek bir reaktivite gösterirler ve bu yolla kararlı esteramid bağlarının oluşmasını sağlarlar [61]. Diizosiyanatlar, polimerlerin hem hidroksil (tercih edilen), hem de karboksil uç grupları ile tepkime verirler (Şekil 1.13). Hidroksil uç grupları ile tepkimeye girdiklerinde, üretan grupları oluşurken, karboksil uç grupları ile girilen tepkime sonunda ise, amid grupları oluşmaktadır. Diizosiyanatlar, aromatik veya alifatik yapıda bulunabilir ve

aromatik diizosiyanatlar, alifatik olanlara kıyasla daha ucuz ve daha düşük ısıl kararlılığa sahiptirler [62].



Şekil 1.13. Zincir uzatıcıların moleküler yapıları [61]

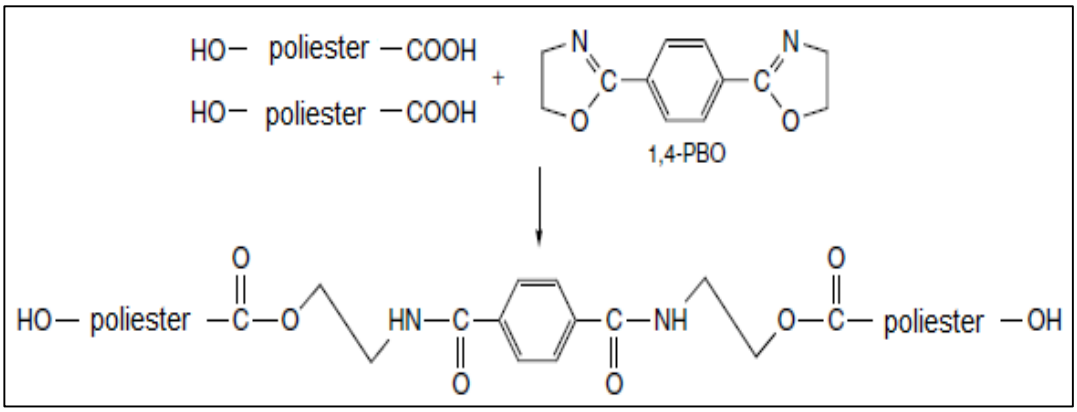
Zincir uzatıcılar genellikle moleküler ağırlık düşüşünü iyileştirmek ve polimerin erime mukavemetini arttırmak için kullanılır. Zincir uzatma terimi polimer zincir uç gruplarının di- veya çok fonksiyonlu organik bileşiklerle veya düşük moleküler ağırlıklı polimerlerle reaksiyona girdiği reaksiyonlar anlamına gelir. Zincir uzatmadaki genel yaklaşım, Şekil 1.14'te gösterilmiştir, burada kırmızı toplar, polimer zincirlerinin uç gruplarını göstermektedir. Siyah top, zincir uzatıcı kimyasalı şematize etmektedir [62].



Şekil 1.14. Zincir uzatma reaksiyonu örnek [62]

1,3-fenilen bisokzazolin (1,3-PBO) ve 1,4-fenilen bisokzazolin (1,4-PBO) zincir uzatıcı kimyasalları, karboksilik asit uç gruplarının birbirine bağlanmasında etkili

olan malzemelerdir. Şekil 1.15'te 1,4-fenilen bisokzazolin (1,4-PBO) ile poliester son gruplarının reaksiyonu verilmiştir [62].



Şekil 1.15. 1,4-fenilen bisoksazolin (PBO) ile poliester son gruplarının reaksiyonu [62]

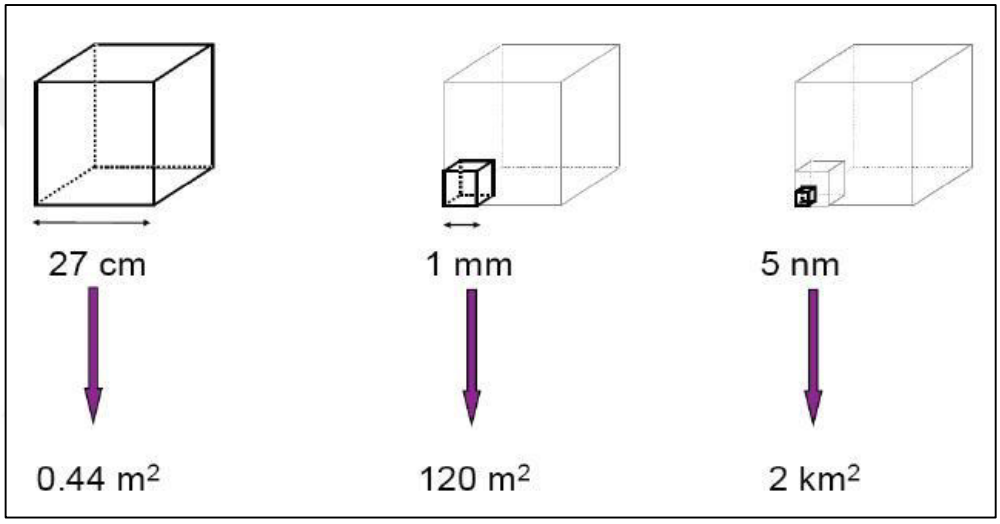
1.5. Nanokompozitler

Nanoteknoloji, şekil ve boyutlarını nanometre aralığında kontrol ederek malzeme, cihaz ve sistemlerin tasarımı, üretimi, karakterizasyonu ve uygulaması olarak bilinir. En az bir boyut 100nm'den (1 mikron) az olan malzemeler nanomalzemeler olarak bilinir. Nanomalzemeler birim hacim başına yüksek yüzey alanına sahiptir ve bu onları aynı malzemeden daha büyük boyutlu parçacıklardan daha kimyasal olarak reaktif hale getirir. Nanometre ölçeğindeki malzemeler, geleneksel malzemelerde bulunmayan birçok üstün özellik sergiler [63].

Geleneksel malzemelerin ve nanomalzemelerin fiziksel özelliklerinde çarpıcı farklılıklar vardır. Nanomalzemelerin boyutunun, aynı bileşimdeki geleneksel malzemelerle karşılaştırıldığında farklı özellikler göstermesinden kaynaklanmaktadır. Nanomalzemeleri geleneksel malzemelerden önemli ölçüde farklı kılan başlıca iki faktör vardır: yüzey efektleri ve kuantum efektleri. Bu iki boyuta bağlı faktör, geleneksel yüzeylerde bulunmayan yüksek yüzey alanı ve yüksek yüzey enerjisi, uzamsal sınırlanma ve azaltılmış kusurlar ile sonuçlanır [63].

Malzemelerin fiziksel ve kimyasal etkileşimlerinin çoğunun büyük ölçüde malzeme yüzeylerine ve yüzey alanı ve yüzey enerjisi gibi yüzey özelliklerine bağlı olmasından dolayı, nanomalzemeler aynı bileşimdeki geleneksel malzemelere kıyasla daha fazla yüzey bağımlı özelliklere sahip olacaktır. Nanomalzemelerin

yüzey özellikleri arayüz özellikleri ve aglomerasyon davranışları ile yakından ilişkilidir. Şekil 1.16, parçacık büyüklüğündeki küçülmenin nispi parçacık yüzey alanı üzerindeki etkisini şematik olarak göstermektedir. 27 cm uzunluğunda tek bir kristal kübik malzeme olarak yaklaşık 0,44 m^2 yüzey alanına sahiptir ve kübik malzemenin uzunluğu 1 mm'ye düştüğünde, geleneksel malzemeyle aynı hacimde, toplam yüzey alanı ile yaklaşık 2 x 10^7 küçük küp olacaktır. 120 m^2 ve kübik malzemenin uzunluğu 5 nm'ye düştüğünde, konvansiyonel malzemeyle aynı hacimde, toplam yüzey alanı 2 km^2 olan yaklaşık 1,6 x 10^{23} küçük küpler olacaktır [63].



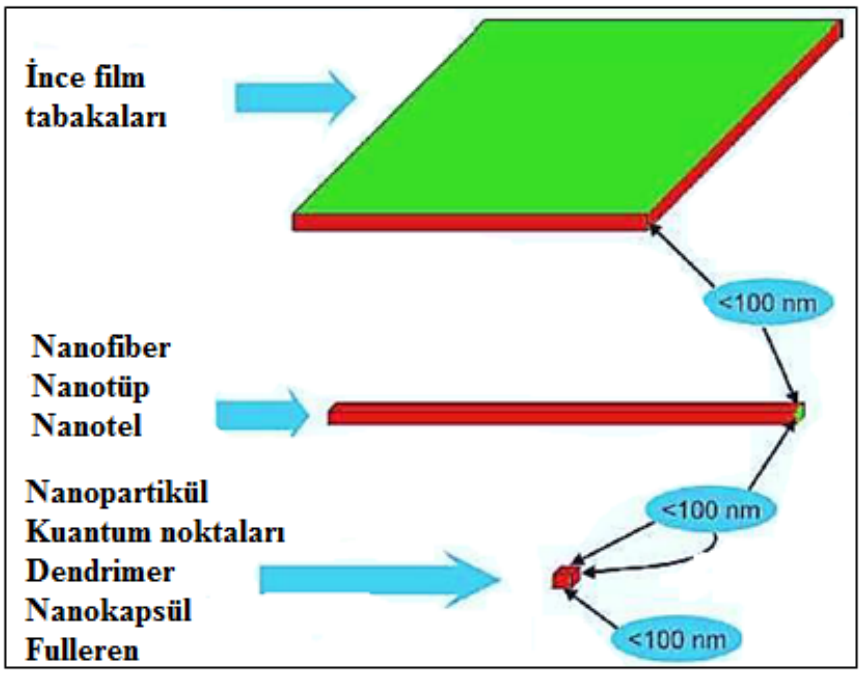
Şekil 1.16. Farklı partikül boyutunda aynı hacme sahip kübik malzemelerin yüzey alanındaki değişiklikler [63]

Malzeme boyutu ne kadar küçük olursa malzeme yüzeyinde o kadar fazla atom bulunabilir. Örnek olarak, 30 nm uzunluğa sahip kübik nanomalzemede %5 yüzey atomu, 10 nm uzunluğa sahip 6 kübik nanomalzemede %20 yüzey atomu ve 3nm uzunluğa sahip kübik nanomalzeme %50 yüzey atomuna sahiptir. Büyük oranda yüzey atomuna sahip nanomalzemeler, yüzey alanından hacim oranına daha yüksektir. Nanomalzemelerde daha fazla yüzey atomuna sahip olması nedeniyle, Vander Waals kuvvetleri, elektrostatik kuvvetler ve manyetik çekim kuvvetleri gibi bazı parçacıklar arası kuvvetler güçlenir ve nano malzemelerin yüzey enerjisini arttırır [63].

Malzeme boyutunun azalmasıyla birlikte, malzeme kusurlarının azalması değişti. Örneğin, kimyasal kararlılık ve belirli nano malzemelerin mekanik dayanımı, aynı bileşime sahip geleneksel malzemelerden çok daha yüksektir.

Geometrik yapıya dayanarak, nano malzemeler Şekil 1.3'te gösterilen 1B (kuantum kuyusu), 2B (kuantum teli) veya 3B (kuantum noktası) olarak sınıflandırılabilir [63]:

- 1B nanomalzemeler: Tek boyut nanometre aralığında, diğer iki boyut ise mikrometre aralığındadır. Genellikle nano ince filmler, nano tabakalar veya nano plakalar olarak bilinirler. 1B nanomalzemeleri, grafen nanoplatelet, grafit nanoplatelet, kil nanoplatelet ve silikat nanoplateletini içerir.
- 2B nanomalzemeler: İkinci boyut nanometre, üçüncü boyutu ise mikrometre aralığındadır. Bu malzemeler genişletilmiş ağ yapısına sahiptir ve genellikle nanotüpler, nano lifler veya nanoteller olarak bilinir. 2B nanomalzemeler arasında karbon nanotüpleri bulunur.
- 3B nanomalzeme: Üç boyutun hepsi nanometre aralığındadır ve genellikle nanopartiküller, kuantum noktaları veya nanokristaller olarak bilinirler. 3B nanomalzemeler fullerenler ve ZnO kuantum noktaları içermektedir.



Şekil 1.17. 1B, 2B ve 3B'ye sahip nanomalzemeler [63]

Polimer matris malzemesinin nano boyuttaki malzeme ile bir araya getirilmesiyle, üstün özelliklere sahip yeni bir malzeme elde edilmektedir. Polimer nanokompozit

malzemeler, polimer matris malzemenin mükemmel özelliklerinin korunmasını sağlarken, mekanik, ısıl ve iletkenlik gibi zayıf özelliklerin geliştirilmesine katkı sağlar. Endüstride sürekli olarak ek iyileştirmeler talep edilen birçok uygulama alanında yoğun olarak kullanılmaktadır. Çeşitli uygulama alanlarında, üstün özelliklere ve makul üretim maliyetlerine sahip çeşitli malzemeler elde etmek için polimer matrise bazı katkı malzemeler eklenir. Polimer matrisinde iyi dağılım gösteren nano katkılarla düşük konsantrasyonda bile kompozit malzemenin özelliklerinde nispeten iyileşme elde edilebilmektedir. Polimer matrisine yüksek yüzey alanına, yüksek yüzey enerjisine ve çoğunlukla anizotropik geometriye sahip nanomalzemelerin eklenmesi, parçacıklar arasındaki mesafeyi azaltacak ve polimer matris etkileşim kuvvetini artıracaktır.

Polimer nanokompozitler, birçok açıdan geleneksel polimer kompozitlerden daha fazla avantaja sahiptir. Polimer nanokompozitlerin avantajları [63]:

- Alışılmış mikro boyuttaki partikül takviyelerinde, üretilen kompozitin özelliklerini geliştirmek adına yüksek konsantrasyonlarda katkı malzemesi kullanmak gerekirken, düşük konsantrasyonlarda nano boyutta takviye malzemesi kullanılarak aynı iyileştirme gerçekleştirilebilmektedir.
- Düşük dolgu ilavesinden dolayı, polimer nanokompozitler, geleneksel polimer kompozitlerden çok daha hafiftir.
- Nanomalzemeler, polimer matris malzemesinin ısıl, mekanik, elektrik, manyetik ve optik davranışını, mikropartikül katkı maddeleri ile yapılan geleneksel kompozitlerde ulaşılması zor bir ölçüde arttırmaktadır.

Sonuç olarak, polimer nanokompozitler, yukarıda belirtilen mükemmel avantajları nedeniyle, birçok uygulama alanında polimer matrisin özelliklerini geliştirme konusunda daha üstündür [63].

GNP-dolgu maddesi ilave edilmiş polimer nanokompozitler, kompozit araştırma alanının yaygın bir şekilde dikkatini çekmiştir. Bir polimer nanokompozitin mekanik, ısıl ve elektronik özellikleri, nano dolgular ilave edilerek önemli ölçüde geliştirilebilmektedir. Bu nedenle, GNP'ler, polimer matrisin özelliklerini geliştirmek ve pratik uygulamalar için istenen kaliteyi elde etmek için ideal bir nano katkıdır. Büyük ölçekli üretimlerde kullanılabiliyor olması ve GNP'lerin mükemmel

özellikleri, polimer nanokompozitlere duyulan ilgiyi arttırmıştır. GNP'lerin polimer matrisine eklenmesi, mekanik özelliklerin, elektriksel ve ısıl iletkenliğin artmasını sağlamıştır. Geleneksel polimer kompozitler ile karşılaştırıldığında, çok düşük bir yükleme konsantrasyonuna sahip GNP katkılı nanokompozitlerde gözle görülür gelişmeler olduğu görülmektedir [63].

1.6. Kompozit Malzemelerin Üretim Yöntemleri

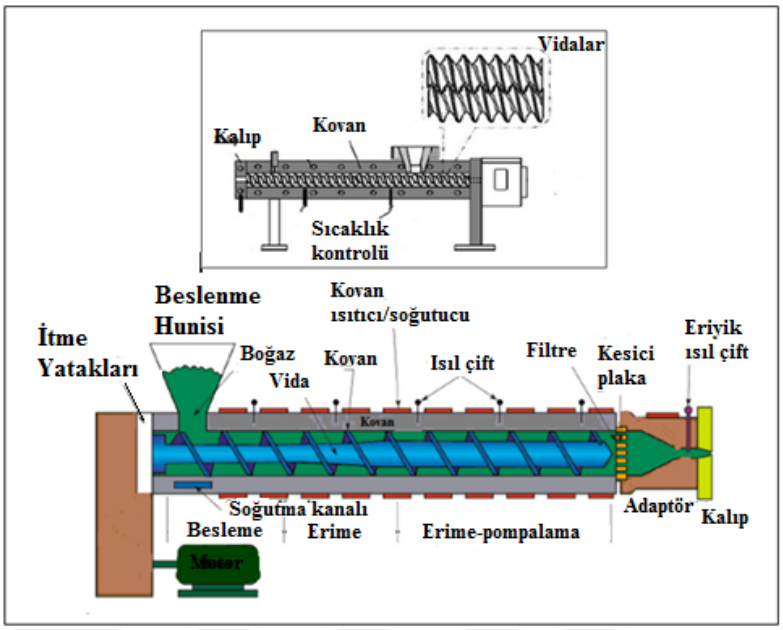
Bu bölümde tez çalışmasında kullanılan üretim teknikleri ile ilgili teorik bilgiler verilmektedir.

1.6.1. Ekstrüzyon

Ekstrüzyonun kelime anlamı, itme veya sıkıştırma eylemidir. Ekstrüzyon işlemi, polimer veya kompozitlerinin üretiminde kullanılır. Ekstrüzyon prosesi, ekstruder adı verilen cihazlar ile yeterli basınç ve sıcaklık altında eriyik hale getirilmiş toz ya da granül haldeki termoplastik malzemelerin, basıncın etkisi ile kalıptan geçirilerek biçimlendirilmesi için kullanılan bir işleme tekniğidir. Bir ekstruderin en önemli fonksiyonu akışkan haldeki ürüne yeterli miktarda basınç uygulamak ve bu sayede ürünün kalıba doğru itilmesi suretiyle kalıbı doldurmasını sağlamaktır. Ürünün kalıba doğru itilmesi işlemi ilgili basıncın yeterliliği, kalıbın geometrisi, malzemenin akış özellikleri ve akış hızı gibi faktörlere bağlıdır. Ekstrüzyon sadece bir ekleme veya karıştırma işlemi değil, aynı zamanda bir şekillendirme sürecidir [64-74].

Ekstrüzyon prosesinde yapılan besleme işlemi polimer çoğunlukla katı halde olup, ekstruderde erime, karıştırma ve basınç altında tutulur [73]. Ekstrüzyon işlemi sırasında, çözücüler, su veya sıkışmış hava gibi uçucu maddeler kolayca prosesten uzaklaştırılabilir. Ekstrüzyon işleminden elde edilen ürünün normal formu, pelet haline getirilmiş ince çubuklardır. Pelet haline getirilen uzun, ince çubuklara ek olarak, diğer yaygın ekstrüde edilmiş şekiller; borular, levhalar, lifler, tel ve kablo üzerinde kaplamalar, kâğıt üzerinde kaplamalar, vb. olabilir. Termoplastikler, ekstrüde edilen en yaygın plastiklerdir. Bununla birlikte, ekstruderin sıcaklığının kürü başlatan sıcaklığın altında tutulması şartıyla bazı termosetler de ekstrüde edilebilir [74].

Ekstruderin beş temel bileşeni, kontrol paneli, vida, besleme hunisi, kovan ve uç kısımdaki kalıptır [64-74]. Şekil 1.18'de bir ekstruderin bileşenleri gösterilmiştir.



Şekil 1.18. Bir ekstruderin yapısı [68]

Kontrol paneli, sıcaklığın, vidanın dönme hızının ve besle oranının ayarlandığı; bunlara ek olarak kalıp basıncının, sıcaklık bölgelerinin ve kuvvetin takip edildiği; kısacası ekstrüzyon işleminin idare edildiği kısımdır [64-74].

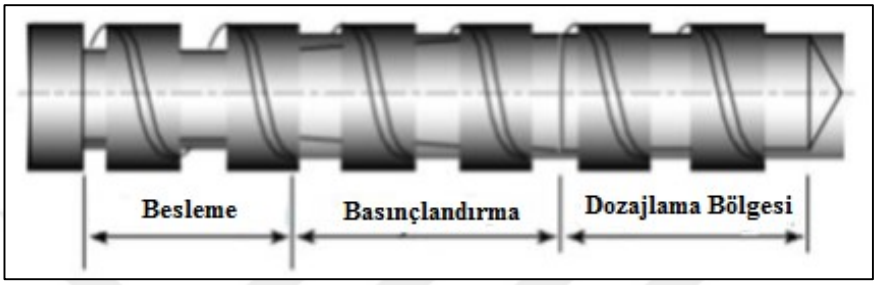
Vida taşıma, ısıtma, eritme ve karıştırma gibi işlemleri gerçekleştiren, ekstruderin en önemli parçasıdır. Bu sebeple vidanın tasarımına bağlı olarak sürecin kararlılığı ve ürünün kalitesi değişkenlik göstermektedir [64-74].

Kovan, içinde vidanın ve eriyiğin yer aldığı silindir şeklindeki kısımdır. Genellikle çelikte yapıldığı için aşınma direnci yüksektir. Genellikle vidayı onarmak daha kolay olduğu için kovanın aşınma direnci vidanın aşınma direncinden yüksektir [64-74].

Kalıp ekstruderin bitiminde, boşaltma bölgesinde yer alan ve eriyik ürüne istenilen sekli veren kısımdır. Erimiş haldeki plastik malzeme kalıp boyunca belli bir kuvvetle itildiği için, kalıbın akış kanalı olan yolluk bölgesi, erimiş plastiğin aynı hızda çıkmasını sağlayacak şekilde tasarlanmış olmalıdır [64-74].

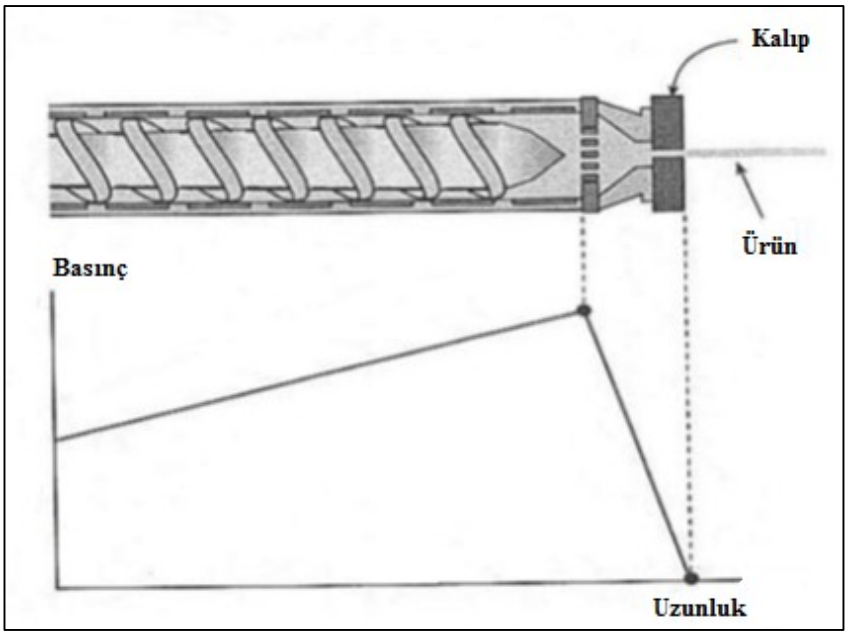
Ekstruder vidası Şekil 1.19'da gösterildiği gibi besleme, basınçlandırma ve dozajlama olmak üzere 3 bölümden oluşmaktadır. Besleme bölgesi, polimere ön

ısıtma yapılan kısımdır. Vidanın diş yüksekliğinin en büyük olduğu bu bölgede polimer besleme bölgesi boyunca granül ya da toz halini korumaktadır. Polimerin erimesi basınçlandırma bölgesine yakın bir noktada başlar. Basınçlandırma bölgesinde diş yüksekliği besleme bölgesine göre belli oranda artar. Ardından polimer, diş yüksekliğinin en düşük, basıncın en yüksek olduğu dozajlama bölgesine geçer ve eriyik haldeki polimer bu bölgeden sonra kalıplanmaya hazırdır [74].



Şekil 1.19. Ekstruder vidası ve bölümleri [74]

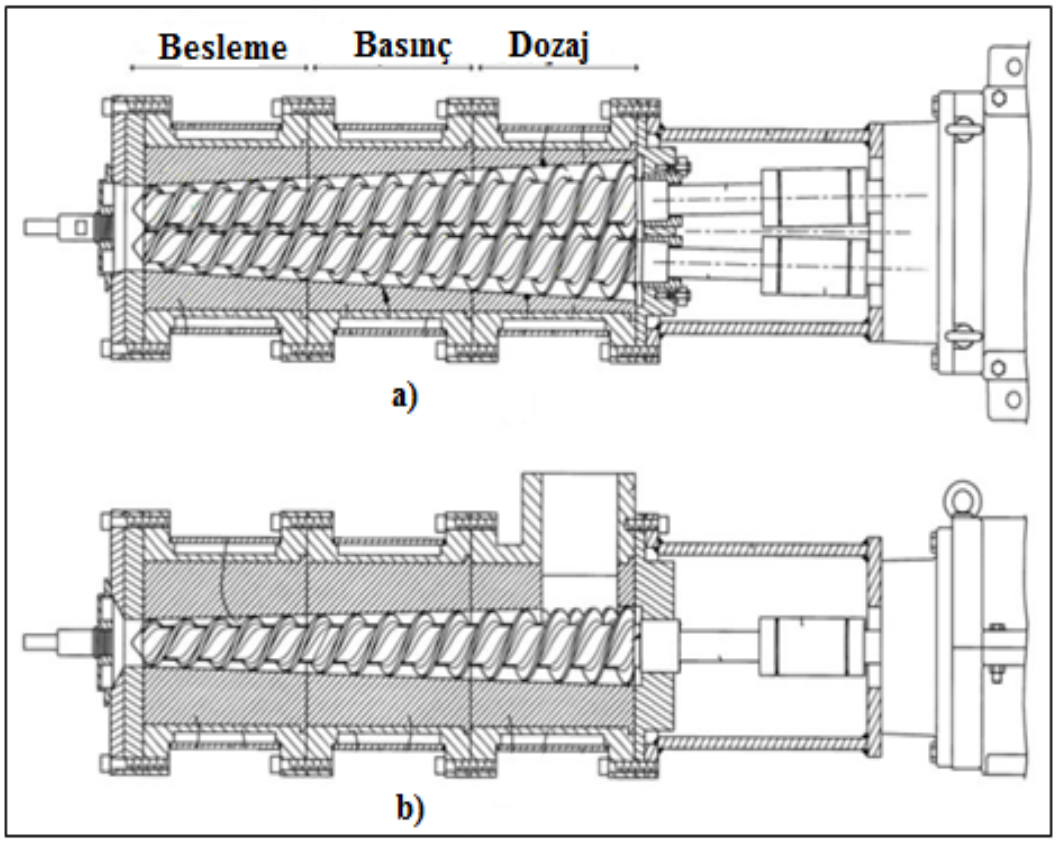
Şekil 1.20'de gösterilen ekstruder vidası boyunca basınç değişim grafiğine göre; besleme yapıldıktan sonra basınç sürekli artar. Ancak, ürün kalıp bölgesine geldiğinde, basınç hızla azalmaya başlar ve eriyik malzeme ekstruderden ayrıldığında sıfıra iner [74].



Şekil 1.20. Ekstruder vidası boyunca basıncın değişimi [74]

Plastik işlemede en çok kullanılan yöntemlerden biri olan ekstruderlerin üç temel çeşidi bulunmaktadır ve en çok tercih edilen vidali ekstruderlerdir. Eğer bir ekstruder

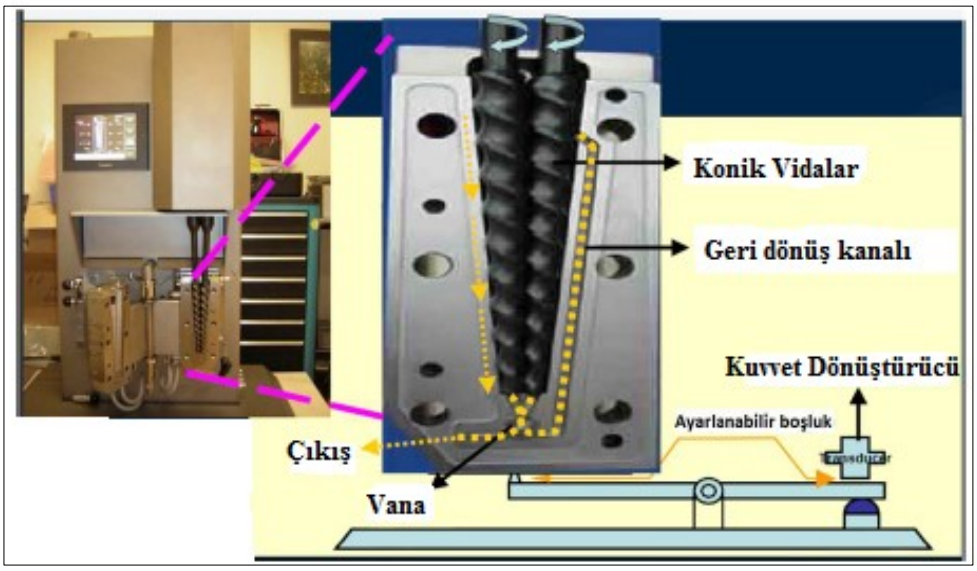
tek bir vidadan oluşuyorsa bu makinalara “tek vidalı ekstruder”, birden fazla vidadan oluşuyorsa “çok vidalı ekstruder” denir. En çok kullanılan çok vidalı ekstruderler çift vidalı ekstruderlerdir. Çift vidalı ekstruderler dönme yönlerine göre ve vidaların iç içe geçmesine göre sınıflandırılabilirler [75]. Şekil 1.21’de çift vidalı ve tek vidalı ekstrüderler şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 1.21. Ekstruder çeşitleri (a) Çift vidalı ekstruder, (b) Tek vidalı ekstruder [76]

1.6.2. Laboratuar ölçekli karıştırıcılar

Laboratuar ölçekli karıstırıcılar, maliyet ve zamandan kazanç sağlarken, düşük miktarlardaki malzemelerle çalısmayı mümkün kılarlar. Ayrıca klasik ekstruderlerde olduğu gibi aynı ısıl çevrede sürekli ya da kesikli islemler için kullanılabilirler. Bu çalısmada, Şekil 1.22‘de gösterilen laboratuar ölçekli konik çift vidalı karıstırıcı (micro compounder) kullanılmıştır [73].



Şekil 1.22. Laboratuar ölçekli aynı yönde dönen çift vidalı konik karıştırıcı [73]

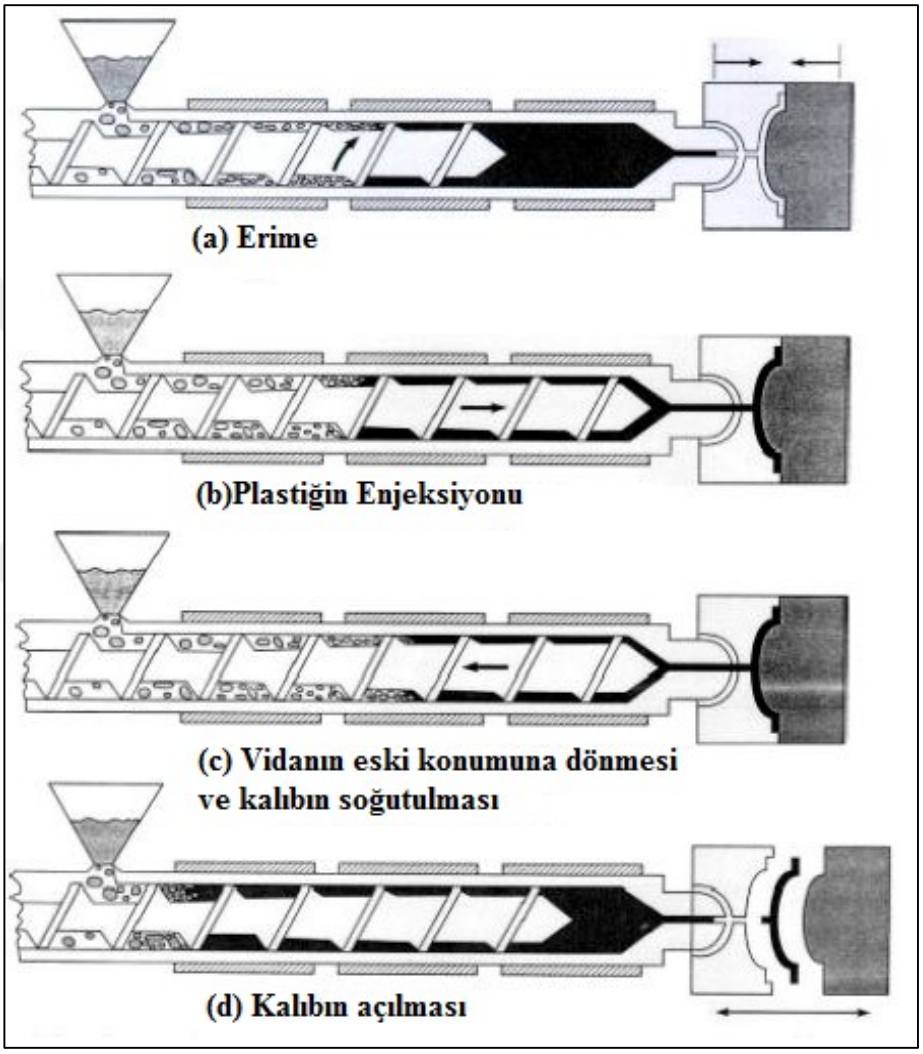
1.6.3. Enjeksiyonla kalıplama

Enjeksiyonla kalıplama, pelet veya toz haldeki termoplastiklerin, bazı elastomerlerin ve makine donanımlarında değişiklikler yapılmak kaydı ile bazı termoset malzemelerin yüksek basınç altında bir kalıp yardımıyla şekillendirilmesi işlemidir. Bu yöntemle farklı geometrilere sahip parçalar üretilebilmektedir [75].

Enjeksiyonla kalıplamada basit olarak işleyiş Şekil 1.23'te gösterilmiştir. Öncelikli olarak ön ısıtma ile toz veya pelet haldeki malzemenin erimesi gerçekleşir. Erime gerçekleşirken aynı zamanda kovan içerisindeki vidanın dönmesi ve ileri geri hareket etmesi sonucu eriyik malzeme kalıba doğru taşınır. Daha sonra ergiyik ürün viskoz akışın ve malzemenin her noktasına eşit dağılmış ısı sayesinde, kalıba belirli basınç altında enjekte edilir ve malzeme soğuyup katılaşıncaya kadar beklenir. Ardından kalıp açılır ve nihai ürün elde edilmiş olur. Enjeksiyonla kalıplama makinası temel olarak üç fonksiyonu yerine getirmek zorundadır [75]:

- Hammaddeyi eriyik hale getirme,
- Plastiğin enjeksiyonu
- Vidanın soğuması ve kalıbın açılması.

Enjeksiyonla kalıplama polimer kompozit üretimi için yaygın olarak tercih edilen bir yöntemdir. Proseste kullanılacak parametreler kullanılacak matris malzemesi ve takviye elemanına göre değerlendirilerek oluşturulur. Kalıplama sonrası çıkan ürünlerin kullanılabilmesi bir önceki prosese bağlıdır. Eritilen pelet malzeme ekstrüderde olması gerekenden fazla sıcaklıkta veya zamanda işlem görür ise enjeksiyondan çıkacak olan numune kullanılamaz [75].

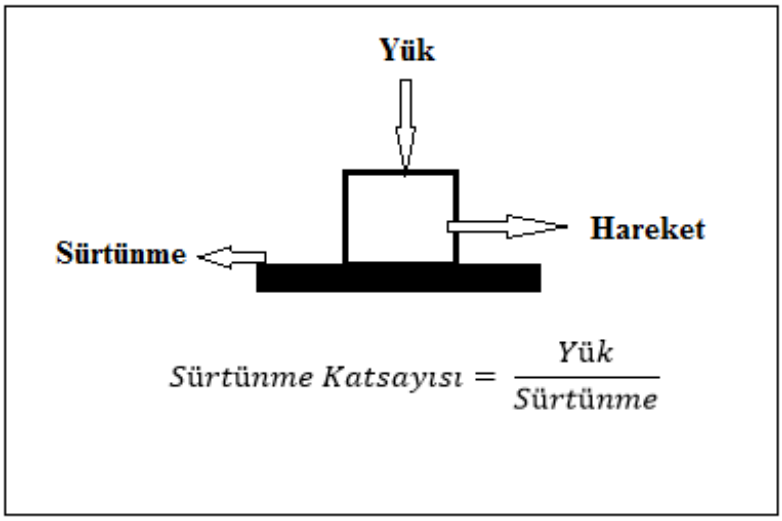


Şekil 1.23. Enjeksiyon kalıplama prosesi: (a) Eriyik hale gelmiş malzemenin vida boyunca ilerlemesi, (b) Kalıbın dolması, (c) Vidanın geri giderek yeni beslemeyi gerçekleştirmesi ve kalıbın soğutulması (d) Yeni beslemenin vidada eriyik hale getirilerek vidada ilerlemesi ve kalıbın açılması ile nihai ürünün elde edilmesi [75]

1.7. Kompozit Malzemelerin Karakterizasyon Yöntemleri

1.7.1. Sürtünme ve aşınma

Sürtünme, birbirine temas eden ve hareket halinde bulunan iki cisimden biri hareket ederken, harekete ters yönde oluşan direnç olarak tanımlanır. Şekil 1.24'te basit anlamda sürtünme mekanizması görülmektedir. Sonuç olarak kayma sırasında oluşan sürtünme kayıpları düşünüldüğünde toplam enerji sarfiyatının önemli bir bölümünü ifade etmiş oluruz. Bu sebeple herhangi bir mekanizmada sürtünmenin azaltılması hem ekonomik hem teknolojik açıdan olumlu geri dönüş sağlayacak etkiler meydana getirecektir [77].



Şekil 1.24. Sürtünme Mekanizması [77]

Sürtünme hareketi, kayma, yuvarlanma ve bu ikisinin bileşkesi şeklinde gerçekleştiği için kuru sürtünme, yarı sıvı (sınır) sürtünmesi, yuvarlanma sürtünmesi ve kayma sürtünmesi olmak üzere dört başlık altında incelenmektedir [77].

Birbirlerine göre izafi hareket eden yüzeyler arasında direk temas olduğu için bu tip sürtünme kuru sürtünme, iki cisim arası yağlayıcı bir madde var ise ya da ara eleman iki yüzeyi birbirinden tamamen ayırıyorsa sıvı, yüzeyler birbirinden tam olarak ayrılmıyor ise yarı sıvı sürtünme olarak adlandırılmaktadır. Yuvarlanma sürtünmesi, adından anlaşılacağı üzere yuvarlanma hareketine karşı temas yüzeylerinde meydana gelen dirençtir. Bu tür elemanların temas yüzeylerinde elastik ve daha az miktarda plastik deformasyon oluşmakla birlikte; temas yüzeyleri doğru veya nokta şeklinde

olmayıp alan şeklindedir. Kayma sürtünmesi, iki katı yüzey birbirine bastırılarak temas ettirildiğinde veya iki cisimden biri diğeri üzerinde kaydığında bu yüzeyler arasındaki gerçek temas sadece sınırlı sayıdaki küçük noktalardan meydana gelmektedir [77].

Aşınma, basit anlamda farklı etkiler sonucu malzeme yüzeyinden sürekli malzeme kaybının oluşması olarak tanımlanırken, DIN 50320 ve ASTM G4093 standardına göre aşınma is "kullanılan malzemelerin başka malzemelerle (katı, sıvı ve gaz) teması neticesinde mekanik etkenlerle yüzeyden küçük parçacıkların ayrılması sonucu meydana gelen ve istenilmeyen yüzey bozulması" şeklinde tanımlanmaktadır. Aşınmaya maruz kalan yüzeylerin ilk şekilleri bozulur, birbirine temas eden iki cisim arasındaki boşluk büyür ve mekanizma yerine getirmesi gereken fonksiyonu yerine getiremez. Sürtünerek çalışan tüm mekanizmalarda kaçınılmaz olan aşınma, endüstride birçok tribolojik sistemde görülen korozyon ve yorulmanın yanında önemli bir problemdir [77].

Mühendislik malzemelerinde görülen malzeme kaybının aşınma sayılabilmesi için aşağıdaki etkenlerin var olması gerekir [77]:

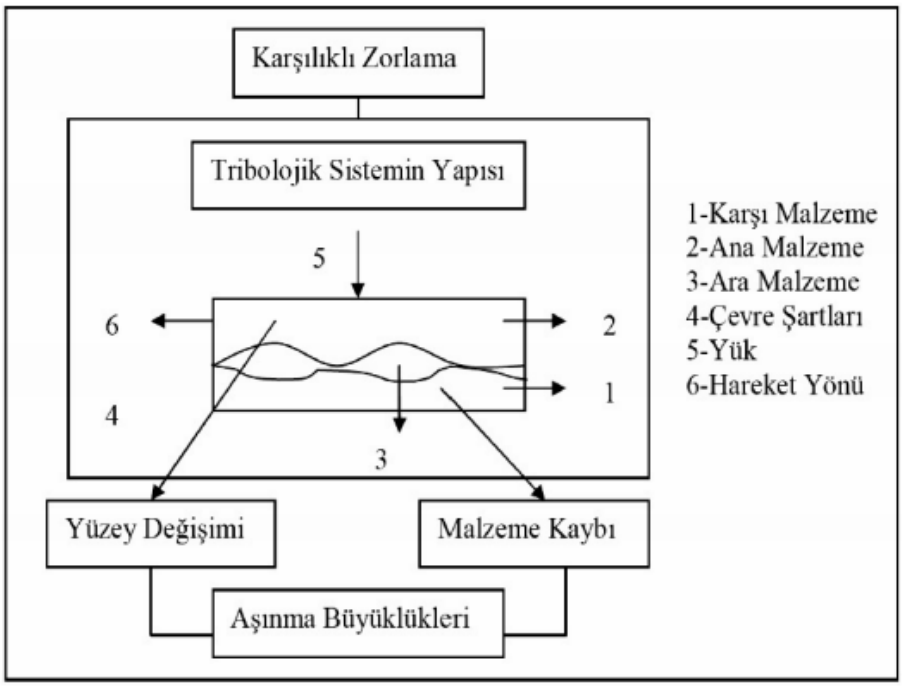
- Mekanik etken
- Sürtünmenin (izafi hareketin) oluşması
- Yavaş ve sürekli olması
- Malzemenin şeklinde değişiklik meydana getirmesi
- İstem dışı gerçekleşmiş olması.

1.7.1.1. Tribolojik sistem

Triboloji, mekanizmalarda meydana gelen sürtünme, aşınma ve yağlama sistemlerini inceleyen bilim dalıdır. Aşınma ve sürtünme olaylarının meydana geldiği teknik sistemlere tribolojik sistem denir. Şekil 1.25'te bir tribolojik sistemi oluşturan elemanları görülmektedir [77].

- Temel sürtünme elemanı: Sahip olduğu tüm özellikler, yüzey morfolojisi, şekli belirli ve aşınma durumu önemli olan cisimdir.

- Karşı sürtünme alanı: Sürtünmenin ve buna bağlı aşınmanın oluşabilmesi için gerekli karşı cisimdir. Bu cisim katı, sıvı ve gaz olabilir.
- Ara madde: Temel sürtünme elemanı ile karşı sürtünme elemanı arasında bulunan katı, sıvı, gaz veya bunların karışımı şeklinde bulunabilen ara malzemedir. Bazı durumlarda aşınma esnasında malzemenin yüzeyinden kopan parçacıklar iki cismin arasında kalabilir, bu durumda bu parçacıklarda ana madde gibi düşünülebilir.
- Çevre: Sistemin bulunduğu çevrenin, dış etkenlerin fiziksel ve kimyasal özellikleridir.

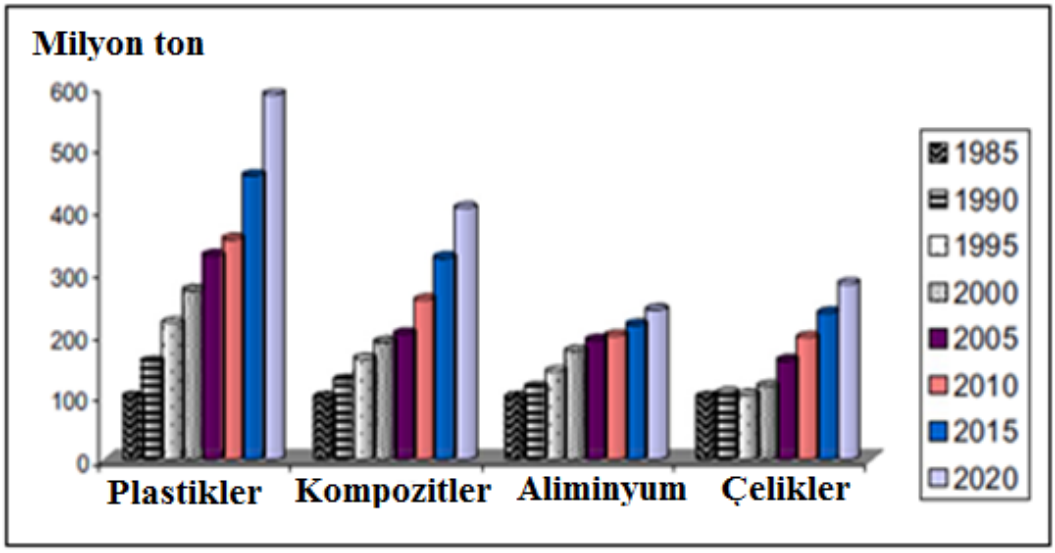


Şekil 1.25. Tribolojik sistemi oluşturan elemanlar [77]

- Yükleme: Cisme etki eden kuvvetin büyüklüğü, etki biçimi (statik, dinamik, darbeli vs.), doğrultusu ve zamana göre değişimi yükleme olayını meydana getirmektedir.
- Hareket: Temel sürtünme elemanının karşı sürtünme elemanına göre hareketinin cinsi (kaymai yuvarlanma vs.), büyüklüğü, doğrultusu ve süresi ile meydana gelen olaydır [77].

1.7.1.2. Aşınmanın ekonomik yönü

Dünyadaki hammadde ve enerji kaynaklarının sınırlı oluşu bilimi ve teknolojiyi enerji ve malzeme tasarrufu sağlamaya yöneltmiş ve bunlarla ilgili çalışmaların önemi artmıştır. Bu sebeple eş çalışan sistemlerde sürtünme ve aşınmadan dolayı sistemlerde meydana gelen enerji kaybının kontrol altına alınmasıyla ilgili yapılan ve yapılacak çalışmaların önemi gün geçtikçe artmaktadır. Aşınma durumunda sadece zamanla bir malzeme kaybı sonucu istenmeyen sekil değişikliği meydana gelmez, malzeme kaybı olmaksızın oluşan sekil değişimi de aşınma olarak tanımlanmalıdır. Tüketilen toplam enerjinin büyük bir bölümü kayma sırasında meydana gelen sürtünme kayıplarını yenmek için harcanmaktadır. Yapılan tasarımlarda sürtünmenin azaltılabilmesi bugünkü teknolojinin oldukça önemli bir sorunudur. Konunun boyutları hakkında bir fikir vermiş olmak adına sadece Almanya'da aşınmanın 2 milyarı metalurji, 1,5 milyarı madencilik, 500 milyonu plastik imalat sanayileri ve 1 milyarı da diğer sanayi kolları olmak üzere 5 milyar dolarlık bir maliyet yüklediğini söylemek mümkündür. Dünya genelinde aşınmanın verimlilik ve ekomonik anlamdaki etkisini olumlu yönde değiştirmek adına çeşitli takviye malzemeleri kullanılarak plastiklerin performansları arttırılmaya çalışılmaktadır. Plastik hammadde talebi Türkiye'de 1950 yıllarında üst seviyeye ulaşmış ve hızla artmıştır. Talebin çok yüksek rakamlara ulaşması sonucunda ülkede 1965 yılında Petkim A.Ş.'nin kurulmuş ve ilk ürün 1970 yılında üretilmiştir. Şekil 1.26'da dünya üzerinde geçmişten günümüze mühendislik malzemelerinin tüketimi gösterilmiştir [78].



Şekil 1.26. Dünya malzeme tüketiminin değişim tablosu (milyon ton) [79]

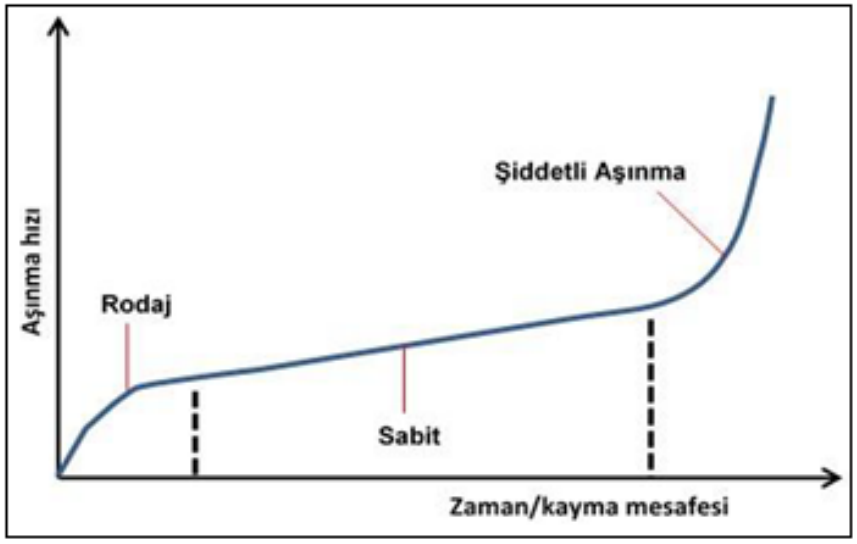
1.7.1.3. Aşınmaya etki eden faktörler

Genel anlamda aşınmaya etki eden beş temel faktör bulunmaktadır. Bunlar malzeme yapısı, çevresel faktörler, uygulanan yük, hız ve sıcaklıktır. Birbirine temas eden cisimlerin hangi malzemeden yapıldığı, bu malzemelerin kimyasal bileşimi, mikroyapısı, kristal yapısı, yüzey morfolojisi, sertliği ve malzemenin üretilirken ısıl işleme tabi tutulup tutulmaması gibi tüm etkenler aşınmayı etkileyen faktörlerdir. Bu faktörlere ek olarak dış etkenler yani çevresel faktörler, uygulanan yükün ve cisimlerin hızının büyüklüğü ve doğrultusu ile sistemdeki sıcaklık değeri aşınma olayını etkileyen faktörlerdir. Aşınma durumunu zamanla gelişen ve aniden oluşan olmak üzere iki ayrı şekilde incelemek mümkündür. Zamanla oluşan aşınma üç aşamada meydana gelir. Şekil 1.27'deki grafik ilgili aşamaları göstermektedir [80].

I. aşama- Rodaj: Aşınma hızının yükselerek arttığı aşamadır. Bu aşama temas halindeki cisimlerin birbirine alıştığı aşama olup, sürtünmeyi azaltmak için çeşitli yağlar kullanılabilir. Sistemi yüksüz ya da mevcut hızdan daha düşük hızlarda çalıştırarakta bu aşama gerçekleştirilebilir.

II. aşama- Aşınma hızının sabit olduğu, kararlı bir durum söz konusudur. Temas halindeki cisimler artık birbirine alışmıştır.

III. aşama- Cisimlerde deformasyon meydana gelene kadar aşınma hızı artarak devam etmektedir [80].



Şekil 1.27. Aşınma durumunun aşamaları [80]

Aşınma mekanizmaları, aşınmanın meydana gelmesi ve devamlılığı için, tribolojik sistemde oluşan kimyasal, fiziksel ve çevresel etkilerin iletilmesi ve bu etkilerin oluşturduğu sonuç göz önüne alınarak yedi ayrı mekanizma şeklinde ayrılmaktadır: Adhezif aşınma, abrazif aşınma, yorulma aşınması, difüzyon aşınması, tirbo-oksidasyon aşınması, erozyon ve kavitasyon aşınması, yenme aşınması [80].

Adhezyon aşınmasını önlemek amacı ile eş çalışacak malzeme çiftleri uygun seçimi, temas eden yüzeyler arası iyi bir yağlanma yöntemi sağlanmalı ve uygun yağlayıcı maddeler ile katkılar kullanılmalıdır [80].

Aşınma, kayma hızı, basınç ve yük, sıcaklık, kayma yolu, sertlik, yüzey pürüzlülüğü, atmosfer, nem ve işletme koşulları gibi parametrelerden etkilenir [81].

- Sertlik: Malzemenin sertliğinin arttırılması ile aşınma direnci artar, yani sertliğin arttırılması aşınma miktarını azaltır.
- Hız, kayma yolu: Aşınma miktarı, aşınmanın yüksek seviyeli olduğu durumlarda kayma hızı ile ters orantılıdır. Sebebi; sürtünen alanın azalması ve ısıdan dolayı sürtünme katsayısını düşürmesidir. Düşük hızlarda ısınma önemli ölçüde azalacağından aşınma miktarı sürtünme hızına bağlı olmayacaktır.
- Basınç ve yük: Uygulanan kuvvetin artması ile orantılı olarak aşınma miktarı da artacaktır. Sebebi, aşınma yüzeyinin etkileneceği yükün büyüklüğü, birim yüzeye uygulanan kuvvetin ve sürtünme kuvvetinin artmasına neden olacağından aşınmayı da arttıracaktır.
- Nem: Atmosferdeki bağıl nem oranı aşınmayı etkilememektedir. Nem oranının artması sürtünme katsayısının azalmasına neden olacaktır. Sürtünme katsayısının azalması ile aşınma miktarı azalacaktır.
- Atmosfer: Atmosferde bulunan oksijen malzeme yüzeyinde koruyucu olan oksit tabakasını oluşturur ve eğer ortamda argon gibi soygazlar kullanılır ise yüzeylerdeki oksit oranı azalır ve yüzeydeki oksit tabakaları yok edildikten sonra bölgede adhezif aşınmasının gözlemlenmesi mümkündür.
- Sıcaklık: Sürtünen yüzeyler arasında oluşan sıcaklık aşınmayı etkiler. Hafif aşınma bölgesinde artan sıcaklık yüzey sertliğini azaltır, oksidasyonu gerçekleştirir, plastik deformasyonu kolaylaştırır. Aşınmanın yüksek seviyelerde

olduğu durumlarda ise çevre sıcaklığının aşınmaya etkisi, yüzeyin özelliklerini iyileştirir.

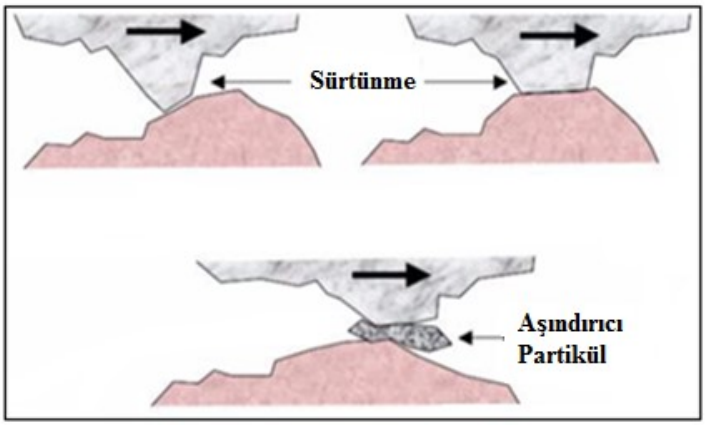
- Yüzey pürüzlülüğü: Aşındırıcı malzemelerin yüzey pürüzlülüğü, sürtünme kuvveti ile yakından ilişkilidir. Yüzey pürüzlülüğü arttıkça yükü taşıyacak olan gerçek alan azalır. Gerçek alanın azalması ile aşınma miktarı doğru orantılıdır [81].

1.7.1.4. Adhezif aşınma

Adhezif aşınma bir diğer adıyla kayma aşınması olarakda bilinir ve birbiriyle temas halinde bulunan iki malzeme yüzeyinin, yüksek basınç ve temastan meydana gelen sıcaklığın yükselmesi ile malzemelerin yüzeylerinde bir kaynama meydana gelir. Sistem çalışırken oluşan bu kaynaklar birbirinden ayrılırken, malzeme yüzeyinden ufak parçalar kopmaktadır. Bu şekilde meydana gelen aşınmaya adhezif aşınma denir. En yaygın aşınma türlerinden olan adhezif aşınma katı bir cismin diğer bir cisim üzerinde kaymasıyla veya ona karşı baskı oluştumasıyla meydana gelir [82].

Tribolojik sistemde birbirine temas eden yüzeyler birbirlerine yapışma eğilimi gösterirler. Bu durum iki malzemenin yüzey atomları arasındaki çekme kuvvetlerinden kaynaklanmaktadır. İki yüzey ister normal şekilde ister teğetsel şekilde bir araya getirilip ayrılsın, bu çekici kuvvetler malzemeyi bir yüzeyden diğerine çekecek şekilde etki gösterir. Bu sayede malzeme orijinal yüzeyinden koptuğunda, bir adhezif aşınma parçası meydana gelmiş olur [82].

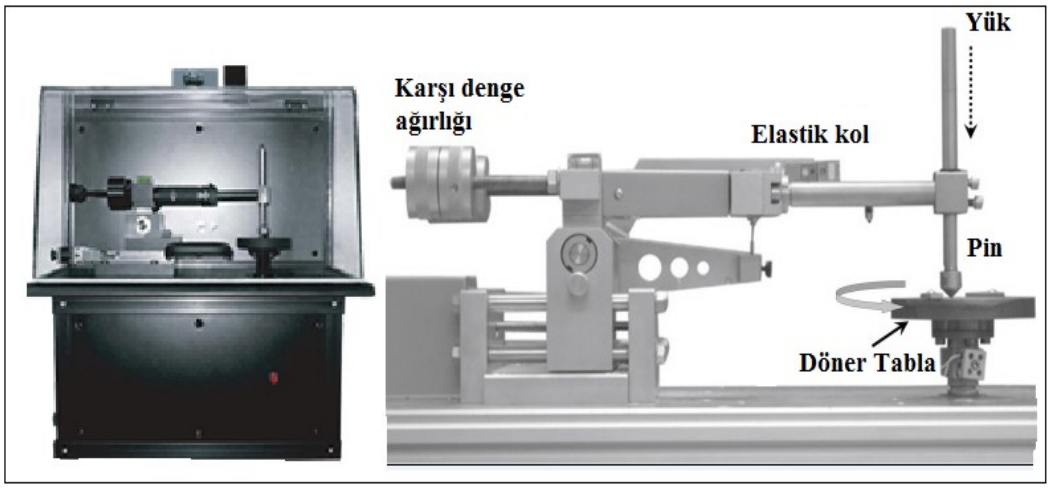
Kristal kafes yapısı benzer olan malzemelerde adhezif aşınma görülür ve bu benzer malzemelerin hareket ve sürtünmeleri sebebiyle sıcaklığın artmasıyla birlikte yüzeylerinde kaynama daha kolay gerçekleştirilir. Buradaki kaynama olayının anlamı malzemelerin yüksek sıcaklıktan dolayı birbirleriyle kurdukları bağdır. Şekil 1.28'de adhesif aşınmadaki kaynak bağının oluşumunun şematik gösterimi mevcuttur [82].



Şekil 1.28. Adhezif aşınmanın şematik gösterimi [82]

1.7.1.5. Adhezif aşınma testi

Polimer matrisli kompozit malzemelerin özellikleri Şekil 1.29'da gösterilen "Pin on Disc" tipi çok amaçlı sürtünme aşınma test cihazı ile incelenmektedir. Mekanizmada yüzeye 90 derece dik gelen bir kol, bu kola bağlı aşındırıcı seramik malzemeden yapılmış top şeklinde bir cisim, numunenin yerleştirileceği bir tabla ve aşındırıcıyı döndüren bir motor bulunmaktadır. Seramik top (aşındırıcı) ilgili motordan gelen güç ile belli bir hız, kuvvet ve alanda dönme hareketi yaparak numune yüzeyinde bir sürtünme meydana getirir. Deney başladığında numune yüzeyi ile çizgisel temas halinde olan aşındırıcı aşınmanın yüzey üzerinde büyümesi nedeniyle düzlemsel temas hali oluşturmaya başlar [83].

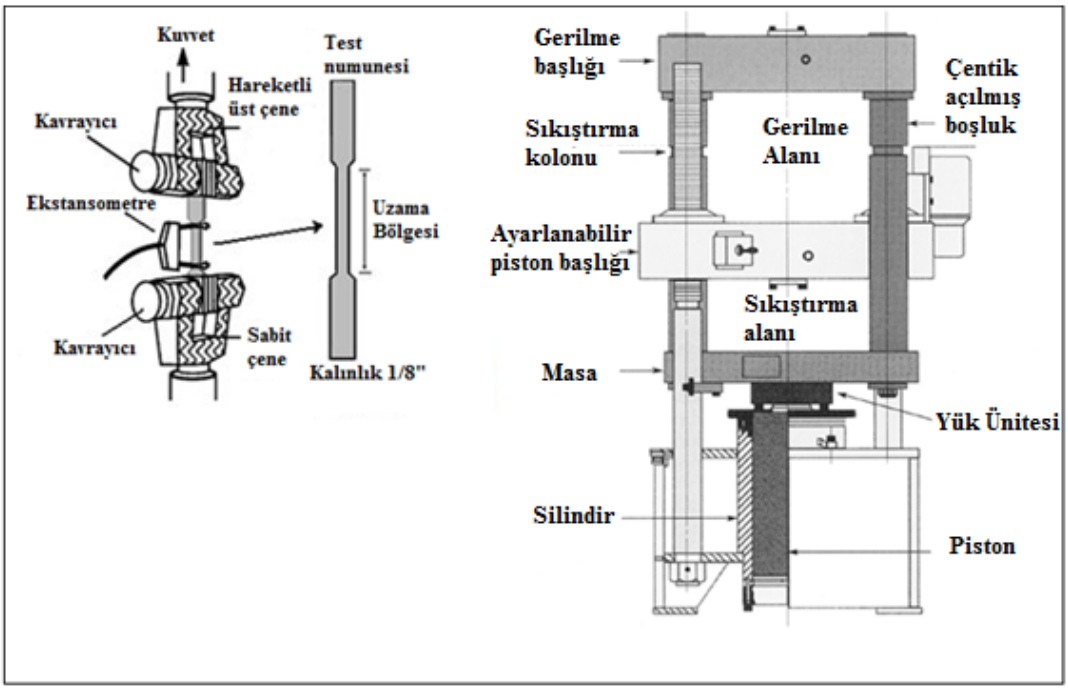


Şekil 1.29. Pin on disk adhezif aşınma test cihazı [84]

1.7.2. Çekme testi

Bir malzemenin dayanıklılığı neredeyse her türlü uygulama için birincil endişedir. İlgili dayanıklılık, kayda değer plastik deformasyona neden olan gerilme veya malzemenin dayanabileceği maksimum stres cinsinden ölçülebilir. Bu kuvvet ölçüleri, mühendislik tasarımında, uygun güvenlik faktörleri şeklinde hesaplanır. Aynı zamanda dikkat edilen en önemli nokta, malzemenin kırılmadan önce ne kadar deforme olabileceğinin bir ölçüsü olan sünekliktir. Çekme testi malzemelerin mekanik özelliklerini belirlemek için kullanılan en yaygın test yöntemidir. Çekme testini yapan cihazlar genel olarak sabit bir alt çene, hareketli bir üst çene ve uzamanın ölçüldüğü ekstansometreden oluşmaktadır. Bununla beraber, her iki çenenin hareketli olduğu test cihazları da bulunmaktadır. Şekil 1.30'da tipik bir çekme test cihazı ve bölümleri gösterilmektedir [78].

Test makineleri elektromekanik veya hidroliktir. Temel fark, yükün uygulandığı yöntemdir. Elektromekanik makineler değişken hızlı bir elektrik motoruna dayanır; bir dişli azaltma sistemi ve gerilme başlığını yukarı veya aşağı hareket ettiren bir, iki veya dört vida mevcuttur. Bu hareket numuneyi gerginlik veya sıkışmada yükler.



Şekil 1.30. Tipik bir çekme testi cihazının bölümleri [78]

Gerilme başlığının hareket hızı, motorun hızı değiştirilerek değiştirilebilir. Gerilme başlığının hızını doğru bir şekilde kontrol etmek için mikroişlemci tabanlı kapalı devre servo sistem kullanılmaktadır [78].

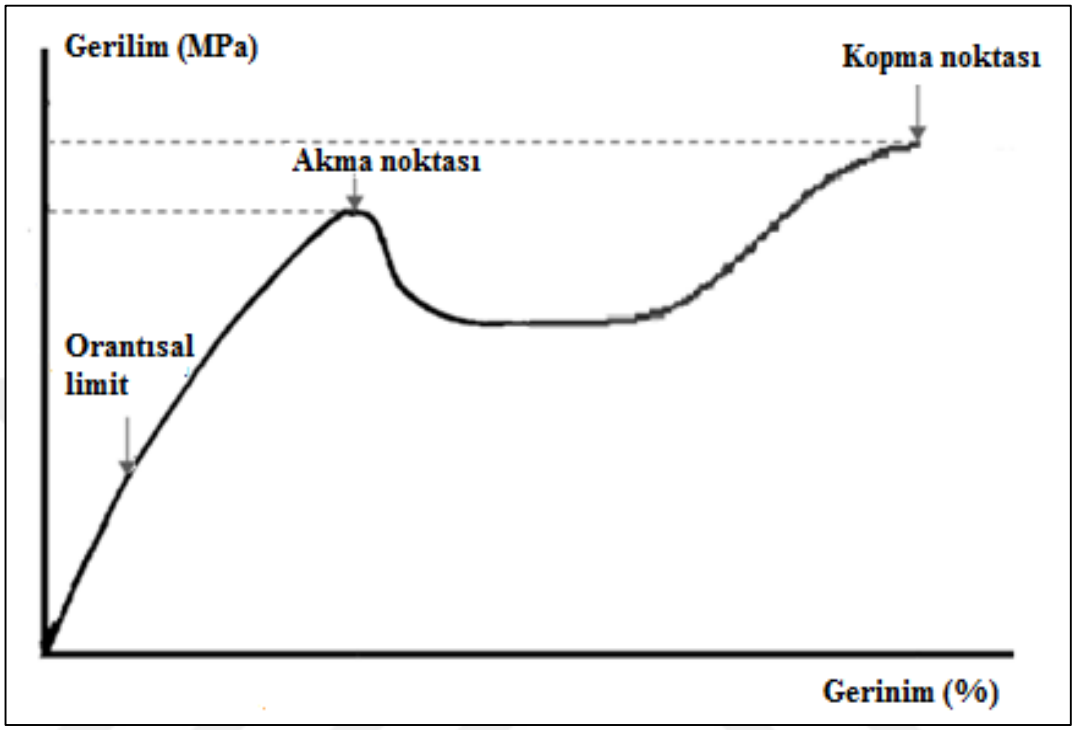
Hidrolik test makineleri, gerilme başlığını yukarı veya aşağı hareket ettiren tek veya çift etkili bir pistona dayanır. Ancak, statik hidrolik test makinelerinin çoğu tek etkili bir piston ve ara piston içerir. Elle çalıştırılan bir makinede, operatör açıklığı ayarlar ve yükleme oranını kontrol etmek için basınç dengelenmiş iğneli bir valf kullanılır. Kapalı devre bir hidrolik servo sistemde, iğne valfi, hassas kontrol için elektrikle çalışan bir servo valf ile değiştirilir [78].

Şekil 1.26'da çekme testinde kullanılan numune gösterilmiştir. Numunenin en önemli kısmı ölçüm boyu olarak adlandırılan uzama bölgesidir. Gage bölümünün enine kesit alanı, numunenin geri kalanına göre azalır, böylece deformasyonun bu bölgede lokalize olması sağlanır. Omuz bölgesinin çapı ve omuzlar arasındaki mesafe, büyük uçların içindeki deformasyonu engelleyecek kadar büyük olmalıdır. Ayrıca çapın küçüldüğü kısım olan uzama bölgesinin (ölçüm boyu) uzunluğu çapın en az dört katı olmalıdır. Ancak bu şekilde malzemenin gerilme değeri için doğru sonuçlar elde edilebilir [62, 78].

Çekme testi boyunca, belirli standartlara göre hazırlanmış papyon numunelere (dogbone) sabit hızla çekme kuvveti uygulanmakta ve bu esnada malzemenin deformasyona karşı oluşturduğu gerilme, uzamanın bir fonksiyonu olarak ölçülmektedir. Eğer numuneye orantısal limit değerinin altındaki değerlerde kuvvet uygulanırsa, uygulanan kuvvet ortadan kaldırıldığında malzeme ilk haline geri dönmektedir. Bu olay elastik deformasyon olarak adlandırılmaktadır. Uygulanan kuvvet orantısal limitten daha yüksek bir değere ulaştığında ise, numunede plastik deformasyon (kalıcı deformasyon) meydana gelmektedir ve uygulanan kuvvet ortadan kaldırıldığında malzeme ilk haline geri dönememektedir [62].

Şekil 1.31'de polimerik malzemeler için tipik bir gerilim-gerinim grafiği gösterilmektedir. Elastik bölgedeki eğrinin eğiminden hesaplanan değer elastisite modülü (Young's modülü) olarak adlandırılır. Akma gerilmesi, polimer zincirleri arasında kayma hareketinin meydana geldiği ve kalıcı deformasyonun başladığı noktadır. Test sırasında ölçülen en yüksek gerilim değerine çekme gerilmesi

(dayanımı) adı verilmektedir. Malzemenin koptuğu anda ölçülen gerilime ise kopma gerilmesi, uzama miktarına ise kopma anındaki uzama denilmektedir. Elde edilen eğrinin altında kalan alan ise malzemenin tokluk değerini göstermektedir [62].

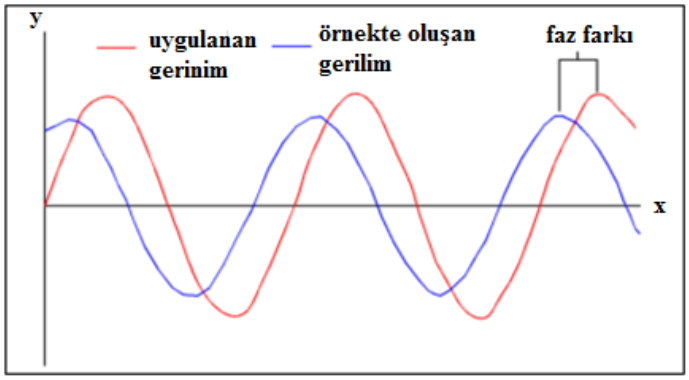


Şekil 1.31. Gerilim-gerinim eğrisi [62]

1.7.3. Dinamik mekanik analiz (DMA)

Polimerler hem elastik hem de viskoz davranış gösterirler ve viskoelastik malzemeler olarak adlandırılırlar viskoelastik davranışı ölçmek için kullanılan yöntemlerden biri olan dinamik mekanik analiz yöntemi tekniği, belirlenmiş bir geometriye sahip numuneye sinüzoidal deformasyon uygulanarak çalışır. Numune gerilim kontrollü teste ya da gerinim kontrollü teste tutulur. Örneğin, bilinen bir gerilim altında, numune belirli bir ölçüde deformasyon gösterir. DMA yönteminde bu sinüzoidal bir şekilde uygulanır ve numunenin ne kadar deformasyon göstereceği malzemeye göre değişkenlik gösterir [73].

Dinamik mekanik analiz, genellikle polimerlerin dinamik mekanik özelliklerini karakterize etmekte kullanılan bir yöntemdir. Bu testte, numuneye salınımlı ya da periyodik bir gerinim uygulanır ve bu gerinim sonucunda numune tarafından salınımlı bir gerilim oluşur ve oluşan bu gerilim ölçülür (Şekil 1.32) [73].



Şekil 1.32. Uygulanan gerinime karşı örnek tarafından gerilim ve iki durum arasındaki faz farkı [86]

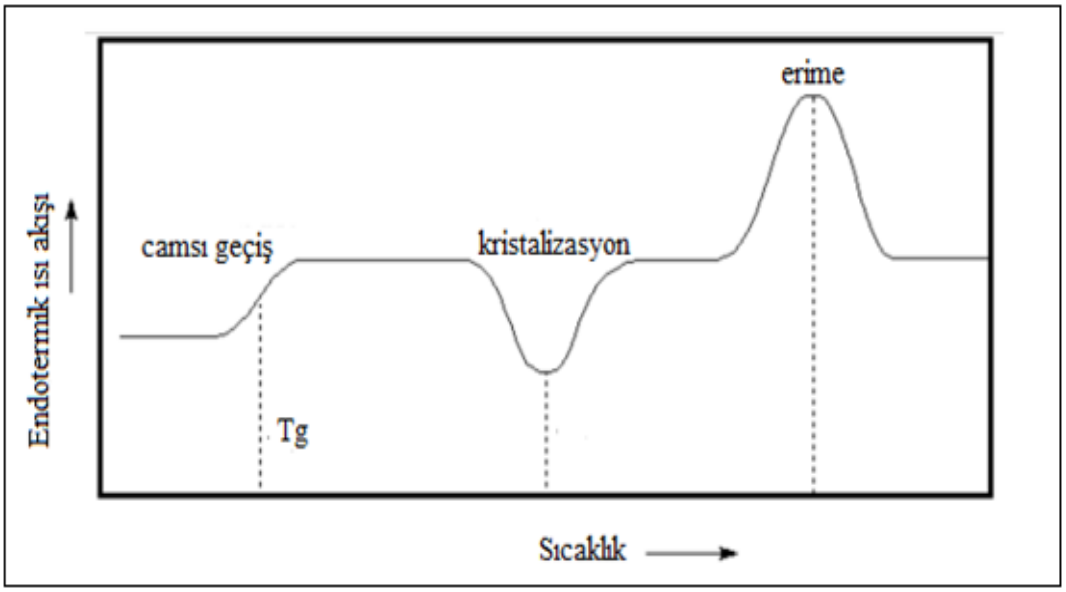
Polimerler viskoelastik malzemeler oldukları için hem elastik hem de viskoz davranış sergilerler. Dolayısıyla örnek tarafından üretilen gerilim elastik gerilim ve viskoz gerilim olarak ikiye ayrılabilir. Elastik ve viskoz gerilimlerin gerinim ile oranları modül olarak tanımlanır ve malzeme özellikleri ile ilgili bilgi verir. Elastik gerilimin gerinime oranı depolama modülü (E') olarak tanımlanırken viskoz gerilimin gerinime oranı kayıp modül (E'') olarak adlandırılır. Kayıp modülün depo modüle oranı ise sönümleme faktörü (tan delta, δ) olarak adlandırılır. Dinamik mekanik analiz sonucunda depo modülü, kayıp modül ve sönümleme faktörü değerleri sıcaklığın bir fonksiyonu olarak elde edilir. Bu yöntem, moleküler haraketlere duyarlı bir yöntem olduğu için malzeme özelliklerinin incelenmesinde sıkça kullanılır [73].

1.7.4. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DTK)

DTK, karakterize edilmek istenen numunede meydana gelen entalpi değişimi ile referans olarak belirlenmiş malzeme arasında ortaya çıkan ısı değerlerindeki değişiklik farkını belirleyen bir analiz yöntemidir. DTK, bir malzemeye giren veya çıkan ısı akışını zaman veya sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçen bir tekniktir. Bu ölçümler ekzotermik veya endotermik süreçleri veya ısı kapasitesindeki değişiklikleri içeren fiziksel veya kimyasal değişiklikler hakkında niceliksel ve niteliksel bilgi sağlar. Bu teknikle, numune ısıtıldığında, soğutulduğunda ya da sabit sıcaklıkta tutulduğunda numune tarafından emilen veya bırakılan enerji miktarı ölçülmüş olur [85]. Bu cihazın çalışma prensibinde, birinde referansın birinde de numunenin bulunduğu iki hazne bulunmaktadır. Cihazın, referans haznesine boş kap, numune

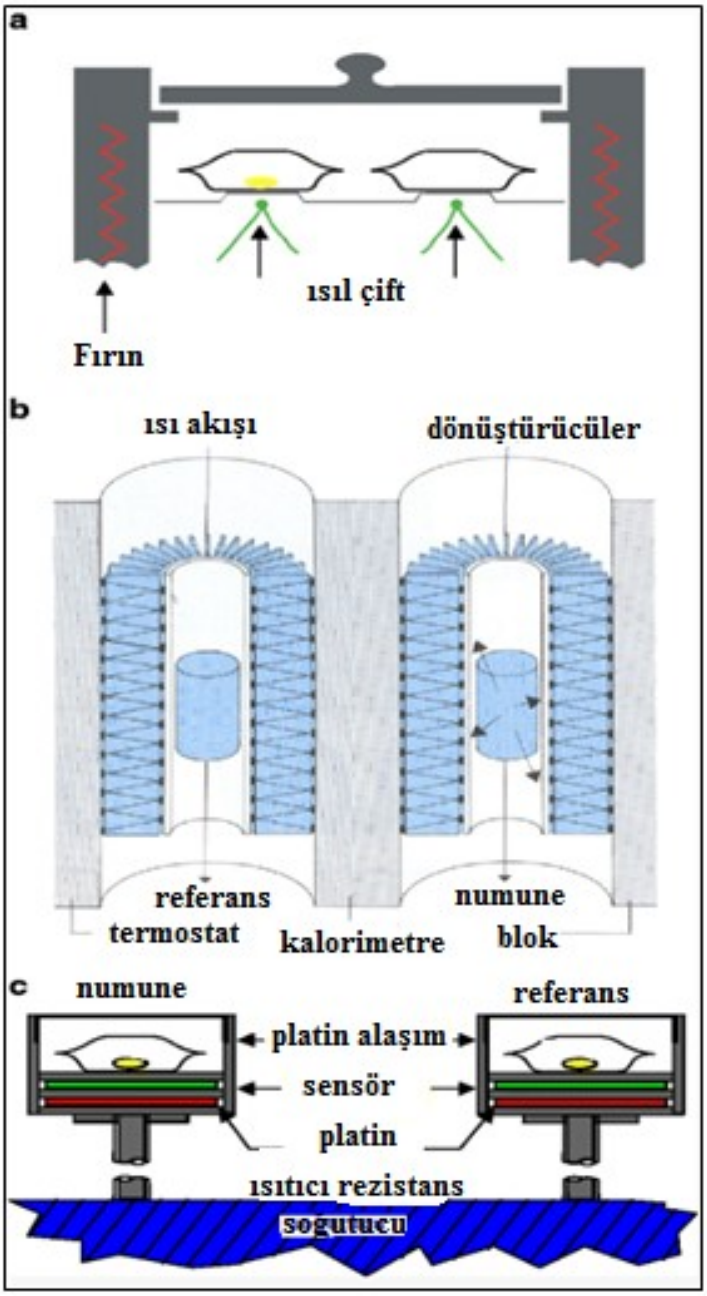
haznesine ise içinde numunenin bulunduğu kap yerleştirilir. Ardından iki hazne için numune ve referans ısıtılarak iki ürününde istenen başlangıç sıcaklığına ulaşması sağlanır. Bu ısıtma veya soğutma şeklinde olabilir. Bu işlem sıcaklık algılayıcı platin dirençli termometrelerin köprü devresine yerleştirilmesi ile sağlanır. Numune ve referans ürün arasında ortaya çıkan sıcaklık farkı, numunenin bulunduğu tarafta bulunan ısıtıcıya daha fazla elektrik akımı yani ısı uygulanarak eşitlenmeye çalışılır. Sonuç olarak, iki örneğe sağlanan enerji arasındaki farkın birim zamana oranlanması ile numunenin ısı kapasitesi elde edilmiş olur. DTK yardımıyla yapılan ısıl analiz sonucunda malzemelerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m), kristallenme sıcaklığı (T_c), erime entalpisi (ΔH), yüzde kristallenme miktarı ($\%\ X_c$) gibi malzemelerin en önemli karaksteristik özellikleri konusunda bilgi elde edilmiş olur [62, 85-86].

Şekilde DTK termogramından elde edilen ısıl geçişlerin bulunduğu grafik gösterilmiştir [62].



Şekil 1.33. DTK termogramından elde edilen ısıl geçişler [62]

Şekil 1.34'te gösterildiği gibi işlevine göre farklı DTK türleri bulunmaktadır; bunlar, iki boyutlu plaka (a), üç boyutlu silindirik (Tian – Calvet) (b); üç boyutlu güç telafisine sahip (c) cihazlardır [89].

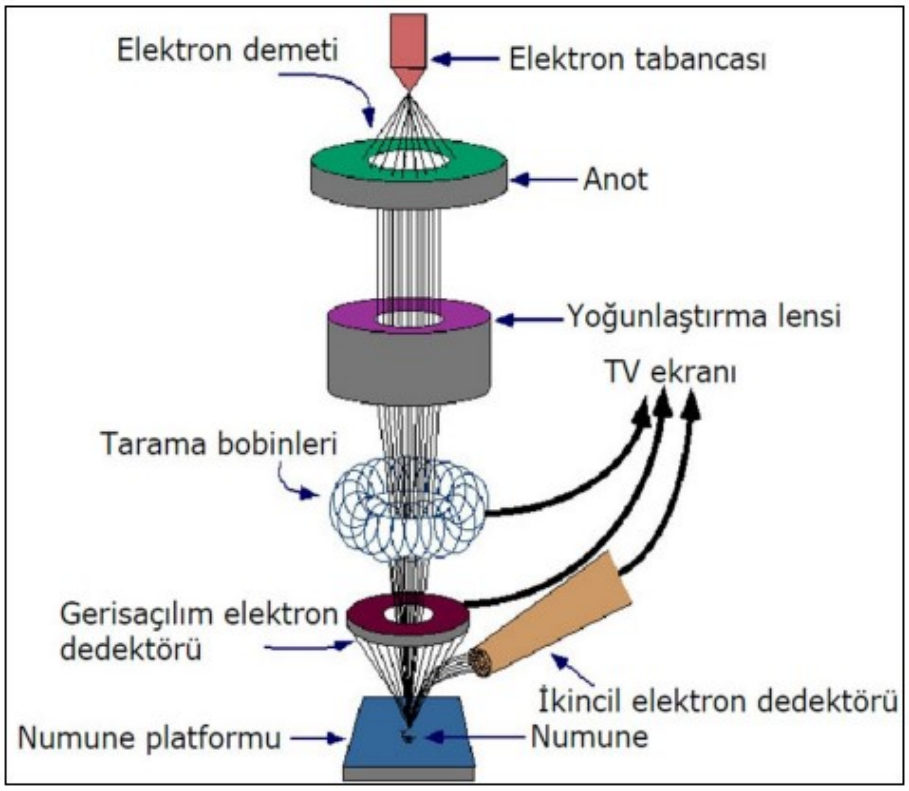


Şekil 1.34. Farklı diferansiyel taramalı kalorimetre (DTK) türleri [85]

1.7.5. Taramalı elekton mikroskobu analizi (TEM)

Taramalı Elektron Mikroskopisi bir malzemenin yapısal karakterizasyonunda önemli bir rol oynayabilir. Bir malzemenin yüzey morfolojisini, fiziksel yapısını ve dokusunu belirlemek için kullanılır. Yüzey morfolojisinin malzeme üzerinde çok çeşitli etkisi bulunur. TEM, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronları bombardıman etmek için doğrudan bir elektron demetinin bir materyalin yüzeyine yönlendirilmesiyle çalışır. İkincil elektron denilen elektronlar, maddenin inelastik

dağılımı nedeniyle k-orbitallerinden dışarı atılır ve bir elektron detektörü tarafından yakalanır. Bu elektron dedektörü, iki boyutlu bir ekranın çıktısını iletir. TEM'in sınırlamaları, yalnızca birinin en üst katmanını görüntüleyebildiği için oluşur. Tanecik boyutu, parçacık dağılımı, parçacık boyutu, kristal kusurları ve kristal oluşumu gibi yüzey özellikleri TEM ile görülebilir. TEM cihazı ile elde edilen görüntülerin kalitesinin yüksek olması için incelenecek numunelerin elektriği iletmeleri gerekmektedir. Elektriği iletmeyen örneklerin yüzeyleri, analizden önce iletken malzemeler (altın, paladyum, vb.) ile kaplama işlemine tabii tutulmaktadır [73,76, 87, 88].



Şekil 1.35. TEM'in şematik gösterimi [88]

2. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

Bu bölümde karbon allotropları ve zincir uzatıcı katkı ile elde edilen termoplastik matrisli kompozitlerin mekanik, ısıl ve aşınma özelliklerinin analiz edildiği çalışmalara yer verilmiştir.

Chen vd., [89] karbon elyaf/epoksi kompozitlerinin arayüzey özelliklerini geliştirmek için, karbon lifleri ile matris arasında grafen levhalarla güçlendirilmiş bir gradiyen ara faz ile bir sıvı fazı çökelme stratejisi geliştirmişlerdir. Böylece kompozitlerin tabakalar arası çekme dayanımı ve eğilme mukavemeti iyileştirilmiştir. Ayıca ara matris ve takviye elemanı arayüzey mekanizması analiz edilmiştir.

Koyunbakan vd.,[90] saf poliamit 6 (PA6) polimerine ilave edilen farklı oranlarındaki karbon elyafın mekanik ve fiziksel özelliklere olan etkilerini incelemişlerdir. Bu amaçla, ağırlıkça % 10 karbon elyaf takviyeli, % 20 karbon elyaf takviyeli ve % 30 karbon elyaf takviyeli polimer kompozit granülleri çift vidalı ekstruder ile eriyik haline getirilmiş ve enjeksiyon kalıplama yöntemi ile üretilmiştir. Mekanik özelliklerin belirlenmesi amacıyla numunelere çekme testi, darbe testi ve eğme testleri uygulanmıştır. Çekme testi sonrası, kırık yüzey analizleri taramalı elektron mikroskobu (TEM) ile analiz edilmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda, PA6 polimerine ilave edilen karbon elyafve artan karbon elyafmiktarı ile çekme dayanımı, elastiklik modülü, eğme dayanımı ve izod darbe dayanımı artarken kopma uzaması azalmıştır.

Khanam vd., [91] doğrusal düşük yoğunluklu polietilen matrisli termoplastik malzemeye, GNP takviyesinin etkilerini incelemek amacıyla, farklı ekstrüzyon koşulları altında ikiz vidalı bir ekstruder kullanarak hazırlanan numunelerin elektriksel, ısıl ve mekanik özelliklerine vida hızı, besleme hızı ve GNP içeriğinin etkisini araştırmışlardır. Matrise GNP'nin eklenmesi ısıl kararlılığı ve iletkenliği sırasıyla %2,7 ve %43 oranında artırdı. GNP'nin yüksek ısıl kararlılığı ve polimer matrisindeki yük taşıyıcı ağların oluşumu, yüksek ekstrüzyon hızı ile GNP'nin matriste daha iyi bir dağılım göstermesini sağlar ve bu durumda malzemenin ısıl

kararlılık ve ısıl iletkenlik özelliğinde önemli bir artış sağlar. GNP eklenmesi, polimeri viskozitesini arttırdığı için malzemenin daha yüksek parametrelerde işlenmesini gerektirmiştir. Ekstruder hızının arttırılması ise ısıl bozulma ve/veya zincir kopmasına sebep olduğundan viskozitede azalmaya yol açmıştır. Böylece, yüksek hızlar daha iyi dispersiyonlarla sonuçlanmıştır. Bu sebeple ekstruder hızı, malzeme üzerindeki zararlı etkileri önlemek için optimize edilmelidir sonucuna varılmıştır.

Yang vd.,[92] karbon elyaf ve grafen nanoplatelet katkılarının termoplastik kompozitlerin mekanik ver ısıl özellikleri üzerindeki sinerjetik etkisini incelemişlerdir. Matris malzemesi olarak poli arilen eter nitril kullanılmıştır. Kompozitler çift vidalı ekstruder ile eriyik haline getirilmiş ve enjeksiyon kalıplama yöntemi ile üretilmişlerdir. Kompozitlerin mekanik özelliklerinin analiz edilmesi amacıyla üç nokta eğme deneyi, ısıl özellikleri incelemek için termogravimetrik analiz ve numunelerin morfolojik özelliklerini incelemek adına TEM kullanılmıştır. Çalışma sonucunda hibrit kompozitlerin eğilme modülü değeri sadece karbon elyaf takviyeli kompozite göre 1,7 kat, sadece grafen takviyeli kompozitine göre 4,5 kat ve katkısız polimerine göre 6,4 kat iyileşme göstermiştir. TEM görüntülerinde ise arayüzey etkileşiminin kuvvetli olduğu görülmüştür, bu durum bu tür mekanik iyileşmelerin poli arilen eter nitril matrisinde mikro ölçekli KE ve nano ölçekli GNP'nin sinerjik etkisi ile açıklanmıştır.

Yu vd.,[93] karbon elyaf takviyeli epoksi bazlı kompozite hidroksil grafen ve hidroksil çok duvarlı karbon nanotüp katkısı ile ürettikleri kompozitlerin mekanik ve ısıl özelliklerini incelemişlerdir. Saf epoksi matris hazırlanırken sertleştirici ve hızlandırıcı katkılar kullanılmıştır. Karbon nanomalzemelerin mikro yapısı ve dispersiyonu, TEM ve optik mikroskopi ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar, hibrit malzemelerin polimer içindeki dağılımının diğer karbon nanomalzemelerinden daha üstün olduğunu göstermiştir. Bir reometre ile karakterize edilen yüksek viskozite ve kayma gerilimi ve DMA ile karakterize edilen yüksek arayüzey sürtünme ve sönümleme davranışı DMA, güçlü arayüzey etkileşiminin lifler ve epoksi kompozitleri arasında büyük ölçüde geliştiğini göstermiştir. Buna ek olarak, çekme testleri, KE kompozitlerinin hibrit malzemeler ve epoksi kompozitler ile daha uyumlu ve sertleştirici etkisine sahip olduğunu, bu durumunda özel yapısal hibrit

malzemeler için epoksi ve KE arasındaki güçlü arayüzey etkileşiminden kaynaklandığı ortaya koyulmuştur.

Kamar vd.,[94] GNP katkısının cam elyaf takviyeli çok katmanlı kompozitlerin mekanik özellikleri üzerindeki etkisini araştırmıştır. GNP, vakumlu reçine transfer kalıplama ile üretilmiş cam elyaf takviyeli/epoksi polimer kompozitlerinin interlaminar bölgelerine dahil edilmesi için yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Eğilme testleri, sadece ağırlık olarak %0.25 GNP ilavesi ile eğilme mukavemetinde %29 iyileşme göstermiştir. Aynı konsantrasyonda, mod-I kırılma tokluğu testi %25 iyileşme göstermiştir. Bu sonuçlar, GNP konsantrasyonunun artmasıyla birlikte darbe tarafındaki hasar alanının azaldığını, arka taraftaki hasar alanının arttığını göstermiştir.

Hadden vd., [95] karbon elyaf/epoksi kompozit malzemelerden elde edilen GNP/karbon elyaf/epoksi hibrit kompozitler, GNP hacim fraksiyonunun, epoksi çapraz bağ yoğunluğunun ve GNP dispersiyonunun mekanik performans üzerindeki etkisini belirlemek için çok ölçekli modelleme kullanılarak incelemişlerdir. Burada geliştirilen hiyerarşik çok ölçekli modelleme yaklaşımı, moleküler dinamik ve mikromekanik modellemeyi içerir ve aynı karma kompozit malzeme sisteminin deneysel testleriyle doğrulanmıştır. Sonuçlar, çok ölçekli modelleme yaklaşımının doğru olduğunu ve kompozit mekanik davranışa fiziksel bir bakış açısı sağladığını göstermiştir. Ayrıca, sonuçlar, GNP hacim fraksiyonunun ve dispersiyonunun hibrit kompozitin enine mekanik özellikleri üzerindeki önemli etkisini belirtirken, eksenel özellikler üzerindeki etkinin önemsiz olduğu gösterilmiştir.

Pedrazzoli vd., [96] kısa cam elyafı (CE) ve pul pul dökülmüş grafit nanoplateletler (GNP) ile takviye edilmiş epoksi bazlı üretilen hibrit kompozitlerin özelliklerini CE yüklemesinin bir fonksiyonu olarak belirleyerek numunelerin mekanik ve arayüzey yapışma özelliklerini incelemişlerdir. GNP'nin matris içine veya CE yüzeyine eklenmesi, tek lifli microbonding (mikro düzeyde bağlama) testiyle değerlendirilmiş ve daha güçlü bir CE-epoksi arayüzünün oluşumunu desteklemiştir, böylece, arayüzey kayma mukavemetinin hemen hemen artmasına neden olmuştur. Ağırlıkça %5 GNP ile güçlendirilmiş hibrit epoksi kompoziti %60 oranında iyileşme göstermiştir. Ayrıca, CE/epoksi kompozitlerin depolama modülü ve viskoelastik davranışı, GNP ilavesi ile dikkat çekici şekilde arttırıldı; bu, güçlü GNP-polimer

etkileşimlerini ve polimer zincirlerinin immobilizasyonunu (hareketsiz kalmış olması) gösterir. Sonuç olarak, nano malzemelerin ve mikro boyuttaki takviyelerin hibrit etkisi, gelişmiş mekanik özelliklere sahip hafif hibrit kompozitler üretilebileceğini ortaya koymuştur.

Pathak vd., [97] karbon elyaf/grafen oksit-epoksi hibrit kompozitlerin geliştirilmesinde dolgu maddesi olarak grafen oksit kullanılanarak polimer kompozitlerin mekanik özelliklerini geliştirmek amacıyla bu çalışmayı hazırlamışlardır. Arzu edilen karbon elyaf kumaş boyutu, sıkıştırma kalıplama tekniği ile hibrit kompozitler geliştirmek için modifiye epoksi reçine aşılanmıştır. Hibrit kompozit bükülme mukavemeti %66 arttırılmıştır, eğilme modülü %72 artarken, interlaminar kayma mukavemeti, karbon elyaf takviyeli polimer hibrit kompozitlerde bulunan ağırlıkça %0.3 grafen oksit içeren hibrit kompozit için %25 artış göstermiştir. Bu iyileşme hidrojen tipi bağlanma ve grafen oksidin karbon elyafı ve epoksi reçinesi ile mekanik kenetlenmesi sebebiyle meydana gelmiştir.

Pedrazzoli vd., [98] yaptıkları çalışmada, kısa cam liflerla (CE) takviyeli polipropilen (PP) kompozitlere eksfoliye edilmiş grafit nanoplatelet ilave ederek önce ekstruder de kompozitleri eriyik hale getirip ardından enjeksiyon kalıplama ile numuneleri üretmişlerdir. Morfolojik gözlemleri ve yarı-statik gerilme testleri, kompozitlerin morfolojisinin ve mekanik özelliklerinin, oldukça farklı büyüklükteki iki dolgunun (yani, mikro- ve nano ölçekli) birleşik etkisinden nasıl etkilendiğini araştırmak amacıyla yapılmıştır. Sonuçlar, nano dolgu maddesinin PP matrisinde dağılmasının, tek elyaflı mikro-bağlama testi ile belirlenen arayüzey kayma mukavemetinin artmasıyla gösterilmiş, matris ve CE arasında daha güçlü bir arayüz oluşumunu desteklediğini göstermiştir. Aynı zamanda, reolojik ölçümlerle onaylandığı gibi, hibrit kompozitlerin işlenebilirliğinde CE kompozitlerine kıyasla küçük değişikliklerle birlikte kompozitlerin gerilme modülünde ve darbe mukavemetinde önemli bir gelişme gözlenmiştir.

Zang vd., [99] karbon elyaf, karbon nanotüp ve zincir uzatıcıdan oluşan kompozitleri üreterek kompozitlerin morfolojik ve arayüzey yapışma özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmada ko-aşılama yöntemiyle karbon nanotüpü (KNT'ler) ve polihedral oligomerik silsesquioxanes (POSS) yoluyla yeni bir hiyerarşik takviye karbon lifi hazırlanmıştır. Aşılı karbon elyafin yapısı ve yüzey özellikleri sırasıyla Fourier

dönüşümü kızılötesi spektroskopisi, X-ışını fotoelektron spektroskopisi, termogravimetrik analiz ve TEM ile incelenmiştir. Yüzey enerjisi ve karbon elyaf yüzeyinin fonksiyonel gruplarının modifikasyondan sonra açıkça arttığı, yeni hibrit kompozitlerinin arayüzey özelliklerinde kayda değer bir gelişme olduğu görülmüştür. Araştırma, arayüzey yapışmasını arttırmanın ve istenen uygulamadaki elyaf/ reçine kompozitlerinin mekanik performansını iyileştirmenin etkili bir yol olduğunu kanıtlamıştır.

Yang vd., [100] çok katmanlı GNP ile çok duvarlı karbon nanotüpü katkılarının epoksi kompozitlerin mekanik özelliklerini ve ısıl iletkenliğini geliştirmede gösterdiği sinerjetik etkiyi araştırmışlardır. GNP ve karbon nanotüp katkısı sahip olduğu ağ yapısı ile aglomerasyonu önleyerek, polimer matrisi ile katkı malzemeleri arasında yüksek bir temas alanı oluşturmuştur. Sonuçlar epoksi matrisinin nano dolgu maddeleri ile çok iyi uyum gösterdiğini ortaya koymuştur. Buna ek olarak hibrit kompozitlerin diğer kompozitlere göre gerilme ve çekme mukavemetinin yüksek olduğunu göstermiştir. Isıl özelliklerde ise hibrit kompozitler ile saf epoksi matris karşılaştırıldığında ciddi bir iyileşme meydan gelmiştir.

Shen vd., [101] epoksi matris reçinenin mekanik özelliklerini arttırmak için epoksi kompozit ve epoksi/karbon elyaf kompozit laminatların güçlendirilmesinde GNP kullanmışlardır. GNP'lerin/epoksi nanokompozitlerin nihai gerilme dayanımı ve eğilme özellikleri gibi mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Ağırlıkça %0.25 ilave edilmiş GNP'lere sahip epoksi/karbon elyaf kompozit laminatın yorulma ömrü en iyi gelişmeyi gösteren kompozit olmuştur. Sonuç olarak, bu epoksi reçine kompozitleri ve karbon elyaf takviyeli epoksi kompozit laminatlar için nihai gerilme mukavemeti, bükülme ve yorulma ömrünün mekanik özelliklerinde önemli bir gelişme sağlandığı ortaya koyulmuştur.

Lahiri vd., [102] yaptıkları çalışmada GNP ile takviye edilmiş ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilenin nano-çizilme davranışı, ağırlıkça %0, %0.1, %0.5 ve %1'lik bir bileşimde rapor etmişlerdir. Sıcak preslenmiş kompozit yapılar, 100–300 μN'lik normal bir yük kullanılarak çizik moddaki tribolojik davranışlarıyla karakterize edilmiştir. GNP içeriğinin ağırlıkça %0.1'den %1'e yükseltilmesi, grafen nanoplateletlerin kolay kesilmesi nedeniyle sürtünme katsayısının azalmasına neden

olmuştur. GNP takviyesi aynı zamanda aşınma direncini dört kattan daha fazla arttırmıştır; bu da GNP sunduğu sertleşmenin yanı sıra yağlamanın da bir etkisidir.

Kukureka vd., [103] elyaf takviyesinin, PA66'nın sürtünme ve aşınma üzerindeki etkisine ilişkin bir araştırma yapmışlardır. İkiz diske sahip bir cihazda aynı malzemelere karşı çalışan kompozitler ile üç tür kısa lif takviyesinin (aramid, karbon ve cam) etkisi incelenmiştir. Aramid elyaf takviyesinin, matris malzemesinin sürtünmesini önemli ölçüde değiştirmediği tespit edilirken, hem karbon elyafhem de cam elyaftakviyesinin, sürtünme katsayısını büyük ölçüde azalttığı ortaya koyulmuştur. Elyaf takviyesinin, özellikle cam elyafın dahil edilmesinin en büyük yararlarından birinin, sürtünme katsayısını düşürdüğü ve dolayısıyla malzemenin, matrisin yumuşama noktasını aşmadan daha yüksek sıcaklıklarda kullanılabileceği sonucunavarılmıştır.

3. MALZEMELER VE YÖNTEM

3.1. Malzemeler

Matris malzemesi olarak kullanılan Poliamit 6,6 Epsan (Bursa)'dan temin edilmiştir. Takviye malzemesi olarak ortalama 0,6 cm uzunluğunda kesilmiş karbon lifler DowAksa'dan, ortalama çapı 1.5 m, 3 nm kalınlığa sahip, %99.9 saflık ve 800 m^2/g yüzey alanı olan grafen nanoplateletler ise Nanografi'den (Türkiye) temin edilmiştir. Üretici bu KE'lerin poliamid uyumlulaştırıcı bir materyal ile işlendiğini belirtmiştir. Bağlayıcı madde olarak kullanılan PBO ise, Evonik'ten (Almanya) satın alınmıştır. Deneylerde kullanılan malzemeler ve özellikleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

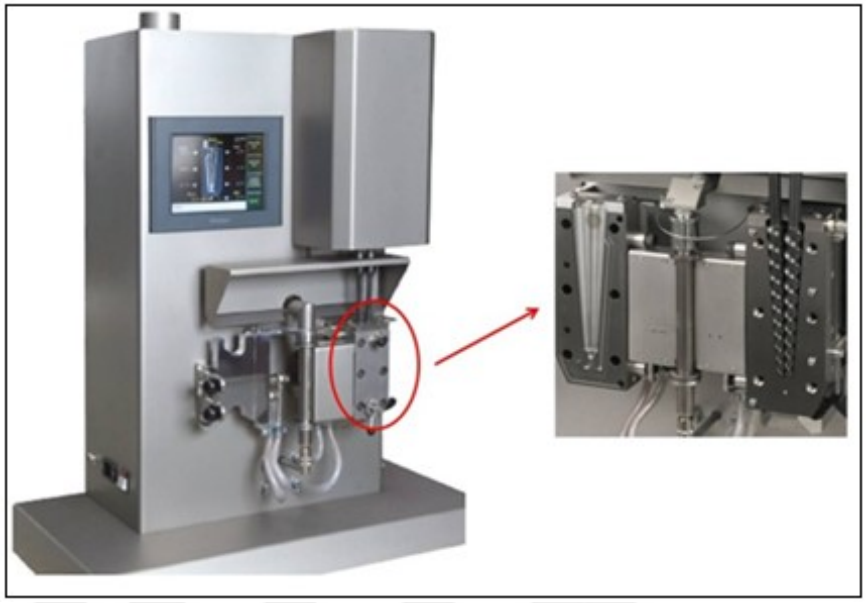
Tablo 3.1. Deneylerde kullanılan malzemelerin özellikleri

Malzeme	Üretici Firma	Ürün Özellikleri
PA6,6	Epsan-Bursa	Pelet Yoğunluk 1,4 g/cm^3 Erime sıcaklığı 260 °C
KE	DowAksa-Türkiye	Yoğunluk 1,78 g/cm^3 Çekme dayanımı 4200 MPa Çekme moldülü 240 GPa
GNP	Nanografi-Türkiye	Çap 1,5 μm Yüzey alanı 800 m^2/g Kalınlık 3 nm Saflık % 99,9

3.2. Yöntem

PA6,6 matris, kompozit üretimi öncesinde vakum etüvünde 80°C'de 24 saat bekletilmiştir. İlk aşamada katkısız PA6,6 matrisli numuneler üretilirken, ikinci aşamada ise polimerik matrise kütlece %10 oranında 0,6 cm uzunluğunda KE eklenmiş (PA6,6_KE) ve karıştırma işlemi laboratuar tipi mikro karıştırıcı (Şekil 3.1) "DSM Xplore" marka aynı yönde dönen çift vidalı konik ve dikey yönlü mini

ekstruder kullanılarak 100 rpm karıştırma hızında, 285°C karıştırma sıcaklığında ve 3 dakika karıştırma süresinde yapılmıştır.



Şekil 3.1. "DSM Xplore" marka aynı yönde dönen çift vidalı konik ve dikey yönlü mini Ekstruder

Elde edilen kompozitlerden test numunelerinin hazırlanmasında laboratuar tipi mikro enjeksiyon cihazı (Şekil 3.2) kullanılmıştır. Bu sırada kovan sıcaklığı 285 °C, kalıp sıcaklığı 80°C ve enjeksiyon basıncı 10 bar olarak ayarlanmıştır.



Şekil 3.2. "DSM Xplore" marka enjeksiyonla kalıplama cihazı

PA6,6 matrisli kompozitlere ağırlıkça % 0,1; % 0,3; % 0,5 oranlarında; 3 nm kalınlığında, 1,5 mikrometre boyunda grafen nanoplatelet katkısı yapılarak numuneler üretilmiştir. Üretim koşulları yukarıda belirtilen PA6,6 ve PA6,6_KE kompozitlerinin üretim koşulları ile aynıdır.

İki farklı karbon bazlı takviye malzemesinin eş zamanlı etkisini inceleyebilmek adına ağırlıkça % 10 KE içeren PA6,6 matrisli kompozitlere ağırlıkça % 0,1; % 0,3; % 0,5 oranlarında; 3 nm kalınlığında,1,5 mikrometre boyunda grafen nanoplatelet katkısı yapılarak numuneler üretilmiştir. Üretim koşulları yukarıda belirtilen kompozitlerin üretim koşulları ile aynıdır.

Bağlanma ajanı olarak kullanılan kimyasalların PA6,6 matrisli kompozitler üzerindeki etkisini incelemek amacıyla hazırlanan kompozitlerde ağırlıkça %1 oranında 1,4-fenilen-bis-oksazolin, PBO eklenmiş ve yukarıda belirtilen kompozitlerle aynı üretim koşullarında test numuneleri üretilmiştir. Kod isimleri ve kompozitlerin bileşim oranları Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2. Kod isimleri ve kompozitlerin bileşim oranları

PA6,6/KE/GNP/PBO	**PA6,6 Ağırlık (%)**	**KE Ağırlık (%)**	**GNP Ağırlık (%)**	**PBO Ağırlık (%)**
PA6,6	100	0	0	0
PA6,6_10KE	90	10	0	0
PA6,6_0,1GNP	99,9	0	0,1	0
PA6,6_0,3GNP	99,7	0	0,3	0
PA6,6_0,5GNP	99,5	0	0,5	0
PA6,6_10KE_0,1GNP	89,9	10	0,1	0
PA6,6_10KE_0,3GNP	89,7	10	0,3	0
PA6,6_10KE_0,5GNP	89,5	10	0,5	0
PA6,6_10KE_0,1GNP_1PBO	88,9	10	0,1	1
PA6,6_10KE_0,3GNP_1PBO	88,7	10	0,3	1
PA6,6_10KE_0,5GNP_1PBO	88,5	10	0,5	1

KE ve PBO yükleme seviyesi sırasıyla önceki çalışmalara göre [127, 128] ağırlıkça % 10 ve ağırlıkça %1 olarak sabitlenirken, GNP yükleme seviyesi kompozitlerde ağırlıkça % 0,1, % 0,3 ve % 0,5 olarak değiştirilmiştir.

3.3. Karakterizasyon

3.3.1. Adhezif aşınma testi

Üretilen numunelerin sürtünme katsayısını (SK) incelemek amacıyla adhezif aşınma testi yapılmıştır. Testler Nanovea Tribometre (Şekil 3.3) marka pin-on-disk test cihazı kullanılarak açık havada gerçekleştirilmiştir. Seramik bilya (3 mm yarıçaplı) yükleme koluna sabitlenmiş ve numune 4 mm sürtünme yarıçapına sahip dönen bir diske yerleştirilmiştir. Disk testindeki pim için, tüm aşınma testlerinde, temas yükü, kayma mesafesi ve diskin hızı sırasıyla 35 N, 70 m ve 100 rpm'de sabitlenmiştir. Seramik bilya ve disk arasındaki sürtünme katsayısı test sırasında ölçülmüş ve kaydedilmiştir.



Şekil 3.3. Nanovea Tribometre marka pin-on-disk aşınma testi cihazı

Adhezif aşınma testinden sonra, bir ışık mikroskobu kullanılarak aşınma izleri incelenmiş ve numunelerin aşınma hacmi, önemli bir pim aşınmasının olmadığı varsayılarak standart bir test yöntemine (ASTM G99-05) göre hesaplanmış ve Denklem (3.1)'de gösterilmiştir [104];

$$V = \frac{\pi \times R \times D^3}{6 \times r} \qquad (3.1)$$

İlgili denklemde;

V, mm^3 cinsinden aşınma hacmini,

R, mm cinsinden sürtünme yarıçapını,

D mm cinsinden aşınma izi genişliğini,

r, mm cinsinden top yarıçapını ifade etmektedir.

3.3.2. Çekme testi

Üretilen PA 6,6 matrisli kompozitlerin çekme testleri Instron 4411 marka çekme cihazı kullanılarak (Şekil 3.4) ASTM D 638-10 standardına uygun şekilde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4. "Instron 4411" marka çekme testi cihazı

Örneklerin uzunluğu 45 mm, genişliği 4 mm ve kalınlığı 2 mm olan bir papyon numune şekline sahipti. (Şekil 3.5) Örneklerin modül, çekme dayanımı ve kopma uzaması değerleri 5mm/dk. çekme hızında belirlenmiştir. Ortalama modül, çekme dayanımı ve kopma uzaması değerini elde edebilmek için her örnek türüne en az 5 ölçüm yapılmıştır.



Şekil 3.5. Çekme testi numuneleri

3.3.3. Dinamik mekanik analiz (DMA)

DMA, üç noktalı eğme modunda bir TA Instruments Q800 modeli (Şekil 3.6) dinamik mekanik analiz cihazı kullanılarak yapılmıştır. Kompozitlerin depolama modülü (E') ve tan delta (tanδ) değerleri, 35 μm'lik bir genlik altında, 1 Hz'lik sabit bir frekansta, 25°C ile 150°C'lik bir sıcaklık aralığında ve 5°C/dakika'lık bir ısıtma hızında belirlenmiştir.



Şekil 3.6. TA Instruments Q800 marka DMA cihazı

3.3.4. Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi (DTK)

Üretilen numunelerin ısıl özelliklerini tespit etmek için diferansiyel taramalı kalorimetre (DTK, TA Instruments model Q200) ile ısıl analiz yapılmıştır. Camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m) ve her numunenin füzyon ısısı (ΔH_m) değerlerini, azot atmosferi altında 5°C/dak.'lık bir oran ile 25 °C-300 °C değerleri altında test gerçekleştirilmiştir. Kompozitlerin kristallik seviyesi ile ilgili değerler

(X_c $(\%)_{rel}$), füzyon değerlerinin ısısı (ΔH_m) ve aşağıdaki ifade kullanılarak hesaplanmış ve denklem (3.2)'de gösterilmiştir [105];

$$X_C(\%)_{rel} = \frac{\Delta H_m}{\left(1-\omega_{\frac{f}{p}}\right) x\, \Delta H_m^0} \text{ x } 100 \qquad (3.2)$$

İlgili denklemde;

ΔH_m; örneğin füzyon ısısı değerini, (W/m°K)

$w_{f/p}$; takviye malzemesi olarak kullanılan KE'nin ya da GNP'nin ağırlık fraksiyonunu, (g)

ΔH_m^0; katkısız, saf PA6,6 matrisinin füzyon ısısı değerini, (W/m°K) ifade etmektedir.

Ölçümler -30°C ile 200°C aralığında, 10°C/dakika ısıtma hızı ile yapılmıştır. Ölçümler sırasında sisteme 80 ml/dakika akış hızında yüksek saflıkta azot gazı beslenmistir. Erime sıcaklıkları (T_m), erime entalpileri (ΔH) ve % kristalinite ($\%X_c$) değerleri hesaplanmıştır.

3.3.5. Taramalı elektron mikroskobu analizi (TEM)

Örneklerin çekme testi sonucunda oluşan yüzey deformasyonları, aşınma testi sonucu meydana gelen aşınma izleri ve aşınma kalıntılarının morfolojileri TEM analizi kullanılarak incelenmiştir. TEM analizleri bir JEOL JCM-6000 (Şekil 3.7) model masa üstü taramalı elektron mikroskobu kullanılarak yapıldı. İncelemeden önce, aşınmış kompozit yüzeyler altınla kaplanmıştır.

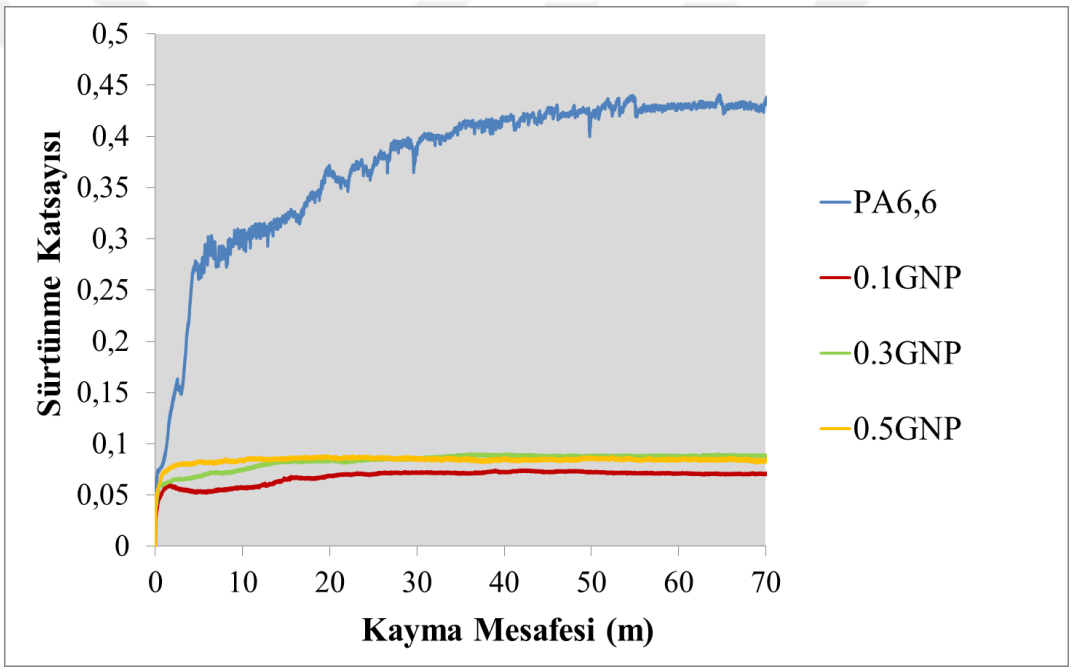


Şekil 3.7. "JEOL JCM-6000" marka taramalı elektron mikroskobu

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Aşınma Testi

GNP takviyesinin PA6,6 matrisinin aşınma davranışı üzerindeki etkisini incelemek amacıyla numunelere aşınma testi uygulanmış ve saf PA6,6 ve farklı oranlarda GNP içeren PA6,6 kompozitlerinin SK eğrileri Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Ayrıca tüm numunelere ait aşınma hacmi değerleri Tablo 4.1 'de verilmiştir.



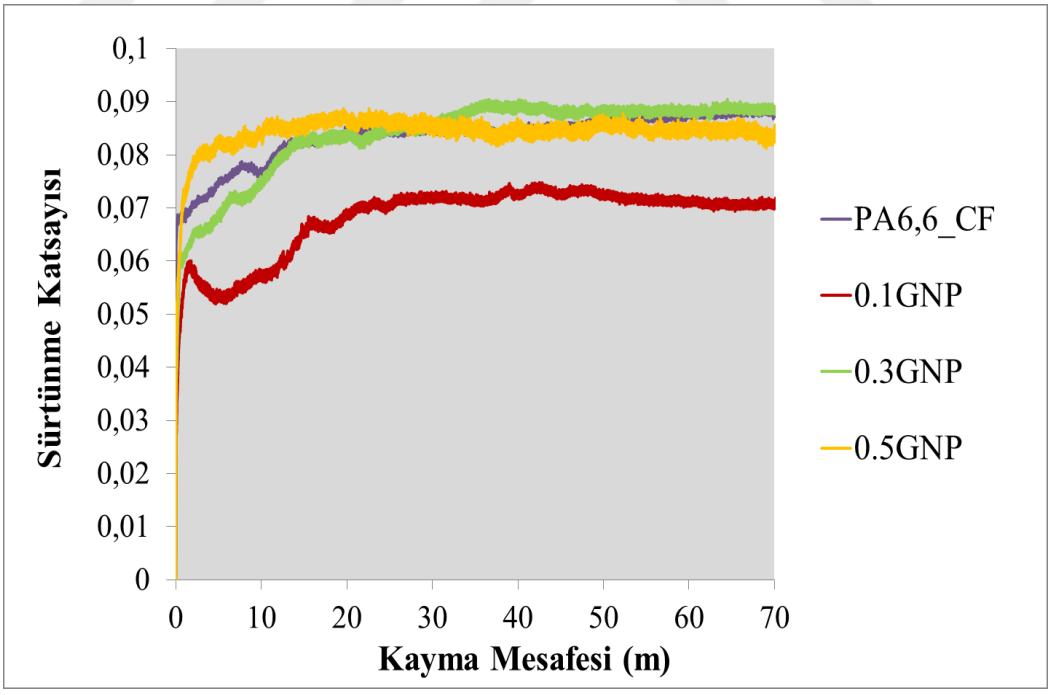
Şekil 4.1. Saf PA6,6 ve GNP içeren PA6,6 matrisine ait SK değerleri

Tablo 4.1. Saf PA6,6 ve GNP içeren PA6,6 matrisine ait aşınma hacimleri

PA6,6/GNP	Aşınma hacmi (mm^3)
PA6,6	0,73 ± 0,1
PA6,6_0,1GNP	0,17 ± 0,01
PA6,6_0,3GNP	0,32 ± 0,03
PA6,6_0,5GNP	0,33 ± 0,07

Şekil 4.1 ve Tablo 4.1'den görüldüğü gibi tüm GNP katkılı PA6,6 matris kompozitlerinin SK ve aşınma hacmi değerleri saf PA6,6'dan çok daha düşüktür. Literatürden de bilindiği gibi, GNP'lerin iki boyutlu tabakaları arasındaki zayıf Van der Waals bağları aşınma işlemi sırasında tabakalar arası kayma ile sonuçlanmaktadır. Bu durum, GNP'lerin yağlama etkisinin ortaya çıkmasına neden olmaktadır ve sonuç olarak bu durum SK özelliğinin azalmasına yol açmaktadır [102, 107-109]. Ek olarak, Şekil 4.1, ağırlıkça % 0,1 GNP içerikli kompozitlerin bütün kompozitler arasında en düşük SK özelliğini sergilerken, ağırlıkça % 0,3 ve % 0,5 GNP dolu kompozitlerin ağırlıkça % 0,1 GNP içerikli kompozitlerden biraz daha yüksek SK özelliği sergilediğini göstermektedir. Artan GNP içeriği ile SK özelliğindeki bu hafif artışın, GNP'nin aglomerasyonundan kaynaklandığı söylenebilir [92, 98, 100, 101, 108, 111].

PA6,6'ya sadece KE ve sadece GNP ilavesinin SK özelliği ve aşınma hacmi değerleri üzerindeki etkisi değerlendirilmiş ve sonuçlar Şekil 4.2 ve Tablo 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2. KE ve GNP içeren PA6,6 kompozitlerinine ait SK değerleri

Tablo 4.2. Saf PA6,6, KE ve GNP içeren PA6,6 matrisine ait aşınma hacimleri

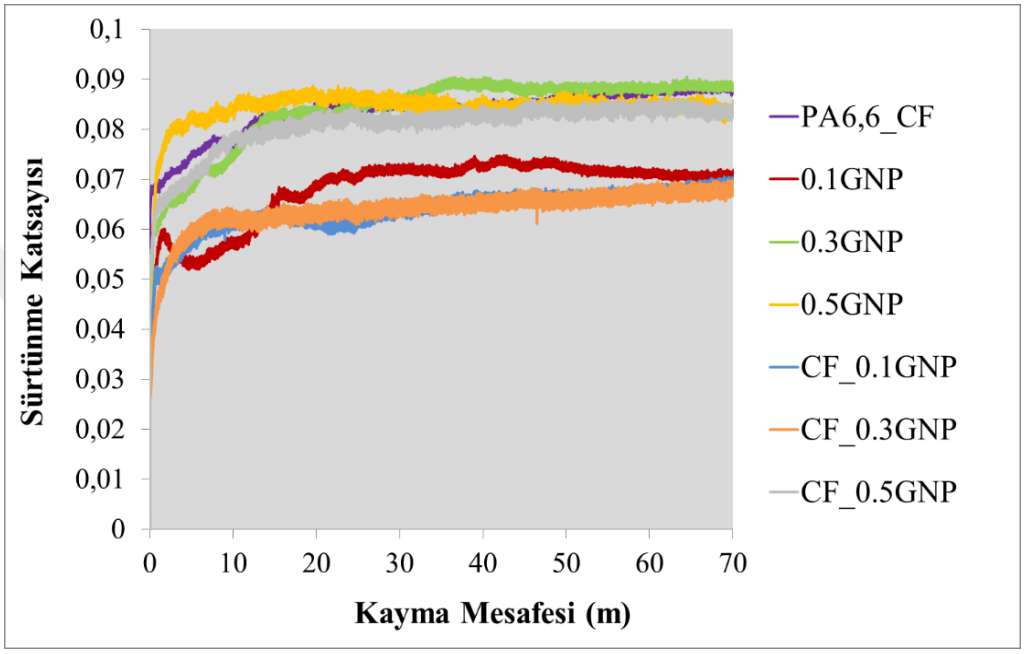
PA6,6/KE/GNP	Aşınma hacmi (mm^3)
PA6,6	0,73 ± 0,1
PA6,6_10KE	0,35 ± 0,08
PA6,6_0,1GNP	0,17 ± 0,01
PA6,6_0,3GNP	0,32 ± 0,03
PA6,6_0,5GNP	0,33 ± 0,07
PA6,6_10KE_0,1GNP	0,15 ± 0,03
PA6,6_10KE_0,3GNP	0,16 ± 0,05
PA6,6_10KE_0,5GNP	0,31 ± 0,07

Şekil 4.2 ve Tablo 4.2'den açıkça görüldüğü gibi, SK özelliği ve PA6,6'nın aşınma hacmi değerlerinin KE ilavesi ile düşürüldüğü görülmüştür. Bu beklenen bir sonuçtur çünkü polimerlerin SK özelliği lifler gibi sert takviyelerle doldurulduğunda azaltılabilir. Bu daha sert takviye malzemeleri aşınma işlemi sırasında yapışkan top ile polimer yüzey arasındaki temas alanını azaltır ve böylece SK özelliğinde bir azalma gözlenir [103,113]. Şekil ayrıca KE ile güçlendirilmiş kompozitlerin SK özelliğinin ağırlıkça % 0,3 ve % 0,5 GNP dolgulu kompozitlerinkine benzer bir şekilde sergilediğini göstermektedir. Bu sonuca göre, saf PA6,6'ya yalnızca ağırlıkça% 0,1 GNP ilavesinin SK özelliği üzerinde ağırlıkça %10 KE ilavesinden daha belirgin bir etkiye sahip olduğu sonucuna varılabilir.

Hibrit KE ve GNP takviyesinin SK özelliği ve PA6,6'nın aşınma hacmi değeri üzerindeki etkisi araştırılmış ve Şekil 4.3'te SK eğrileri verilmiştir.

Şekil 4.3 ve Tablo 4.2'ye göre, aşağıdaki sonuçlar elde edilebilir: (1) KE ile doldurulmuş kompozitlere ağırlıkça % 0,1 GNP ilavesi, SK özelliğini düşürdü ve hacim değerini, (2) KE ile doldurulmuş kompozitlere ağırlıkça % 0,3 GNP ilavesini, SK özelliği ve aşınma hacmi değeri, (3) KE katkılı kompozitlere ağırlıkça % 0,5 GNP eklenmesi, SK özelliğini ve KE katkılı kompozitlerin aşınma hacim değerini önemli ölçüde iyileştirmedi. Sonuç olarak, hibrit donatı SK özelliği ve düşük GNP içeriğinde (ağırlıkça %0,1) aşınma hacmi değeri üzerinde olumlu bir etki

oluştururken, bu etkinin yüksek GNP içeriği için (ağırlıkça %0,5) mümkün olmadığı sonucuna varılabilir. Bu hibritin sebebi, KE ve GNP'nin yüzey işlevselliği gerçeğine dayanarak SK özelliği üzerinde etkilidir. Çünkü yukarıda bahsedildiği gibi, KE poliamid uyumlu bir katkı maddesi ile muamele edilmiş olarak tedarik edilmiştir ve katkı maddesinin kimyasal bileşimi karbonil ve karboksilik fonksiyonel grupları içermektedir [108,115].



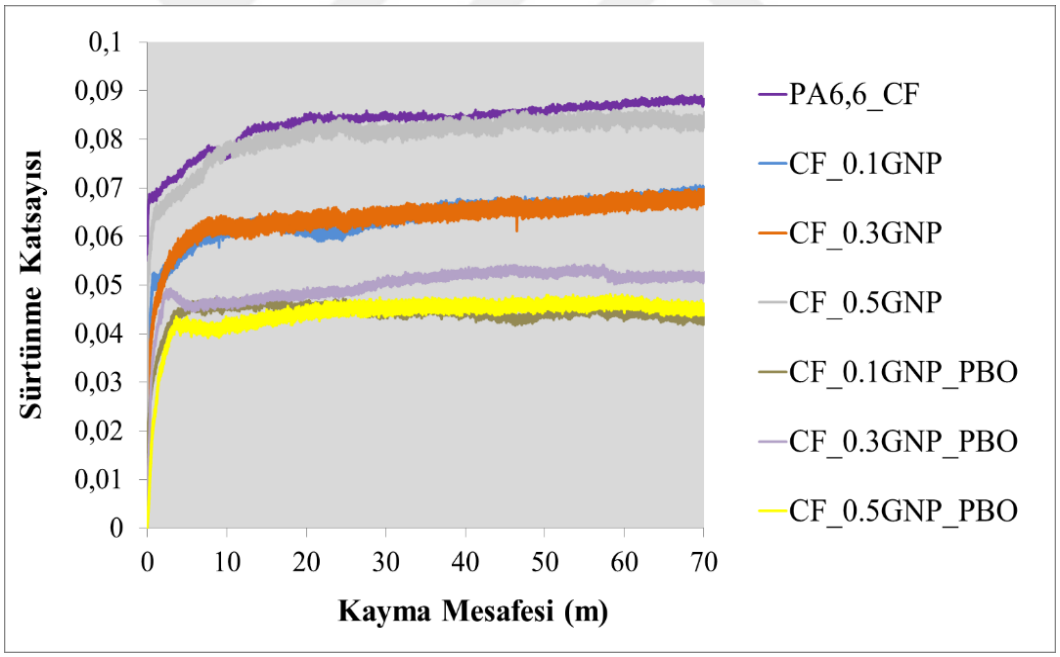
Şekil 4.3. KE ve GNP takviyeli hibrit PA6,6 kompozitlerine ait SK değerleri

Buna ek olarak, GNP poliamid uyumlu olarak tedarik edilmiştir ve yüzeyinde oksijen içeren fonksiyonel gruplar içermektedir [116]. Bu nedenle, GNP üzerinde bulunan fonksiyonel gruplar, KE yüzeyindeki ve PA6,6'daki her iki fonksiyonel grupla etkileşime girebilir, bu nedenle bu bileşenler arasında etkileşimler gerçekleşir. Bu etkileşimler PA6,6 matrisinde GNP katmanlarının homojen bir şekilde dağılması ve oryantasyonu ile sonuçlanır [97,109]. GNP katmanlarının yönlendirilmesi birbirlerinin üzerinde kaymalarını sağlar. Sonuç olarak, PA6,6 matrisinde GNP katmanlarının gelişmiş dağılımının ve yöneliminin bunun yağlama etkisini arttırdığı ve ilgili kompozitlerin SK özelliğini azalttığı söylenebilir [109]. Bununla birlikte, hibrit etki ağırlıkça % 0,5 GNP dolgulu kompozitler için geçerli değildir, çünkü aglomerasyon, bu GNP içeriğindeki hibrit etkisine kıyasla güçlü bir etkiye sahiptir.

KE ve GNP dolgulu hibrit kompozitlere zincir uzatıcı katkı olan PBO ilavesinin SK

özelliği ve kompozitlerin aşınma hacmi değeri üzerindeki etkisi araştırılmış ve Şekil 4.4'te SK eğrileri verilmiştir.

Şekil 4.4 ve Tablo 4.4'te gösterildiği gibi, KE ve GNP dolgulu hibrit kompozitlere PBO ajanının ilave edilmesi SK özelliğini önemli ölçüde düşürmüş ve aşınma hacmi değerlerini azaltmıştır. Ayrıca, tüm numuneler arasında KE_0.5GNP kodlu numune için en yüksek azalma elde edilmiştir. Bu sonuç, KE ve GNP içeren hibrit kompozitler içeren PBO zincir uzatıcı katkı ilavesinin, PBO'nun sistemdeki misyonu nedeniyle bileşenler arasındaki etkileşimi arttırdığını ortaya koymaktadır. Çünkü PBO, polikondensasyon reaksiyonu ile üretilen polimerler için bir zincir genişletici veya bir bağlama maddesi olarak kullanılabilir ve PA6,6 bu polimerlerden biridir. Bu görevi amin veya karboksilik asit uç gruplarını birleştirerek gerçekleştirmektedir [116]. Bu PBO işlevinin bir sonucu olarak, PBO'nun fonksiyonel gruplarının KE, GNP ve PA6,6'ya ait gruplarla reaksiyona girdiğini göstermektedir.



Şekil 4.4. GNP, KE ve PBO takviyeli hibrit PA6,6 kompozitlerine ait SK değerleri

Sonuç olarak, GNP'nin matris içindeki dağılımı ve oryantasyonu, PBO ilavesiyle iyileşmiş ve aglomerasyon ağırlıkça %0,5 GNP içeren kompozitlerde önlenmiştir. Sonuç olarak, kompozitlerin SK özelliği ve aşınma hacmi değerleri, GNP'nin geliştirilmiş yağlama etkisi ile azalmıştır.

Tablo 4.3. GNP, KE ve PBO takviyeli hibrit PA6,6 kompozitlerine ait aşınma hacmi değerleri

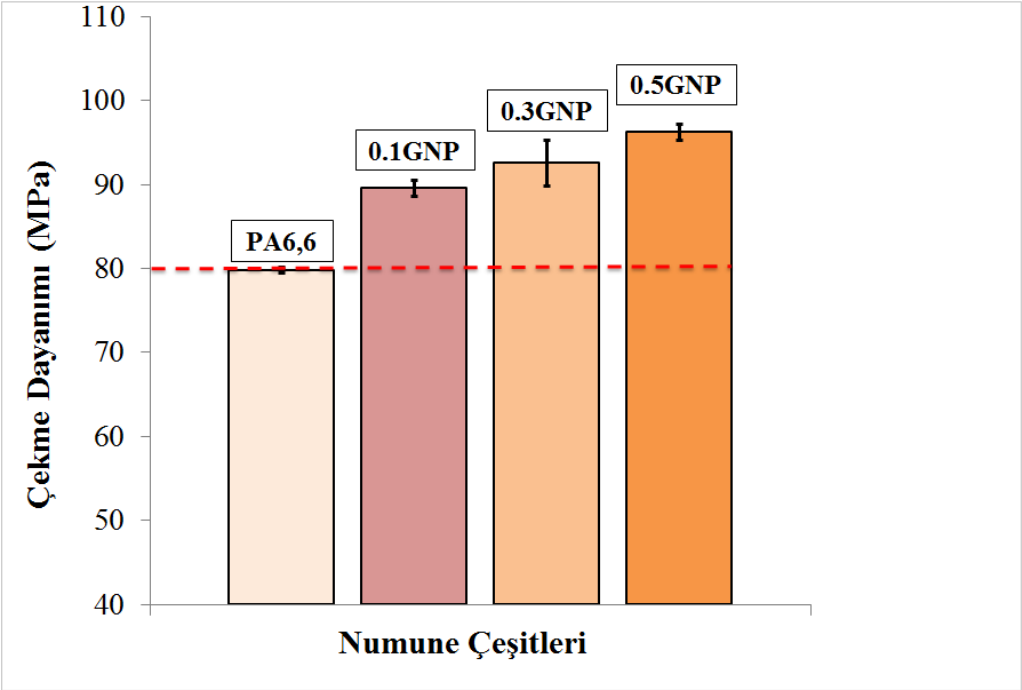
PA6,6/KE/GNP/PBO	**Aşınma hacmi (mm^3)**
PA6,6	0,73 ± 0,1
PA6,6_10KE	0,35 ± 0,08
PA6,6_0,1GNP	0,17 ± 0,01
PA6,6_0,3GNP	0,32 ± 0,03
PA6,6_0,5GNP	0,33 ± 0,07
PA6,6_10KE_0,1GNP	0,15 ± 0,03
PA6,6_10KE_0,3GNP	0,16 ± 0,05
PA6,6_10KE_0,5GNP	0,31 ± 0,07
PA6,6_10KE_0,1GNP_1PBO	0,10 ± 0,06
PA6,6_10KE_0,3GNP_1PBO	0,12 ± 0,04
PA6,6_10KE_0,5GNP_1PBO	0,09 ± 0,01

4.2. Çekme testi

Bu çalışmada PA6,6 matris kompozitlerin mekanik özellikleri ardışık üç açıdan incelenmiştir. Bunlardan ilki, saf PA6,6'ya yalnızca GNP ilavesinin etkisi; ikincisi, GNP ilavesinin KE takviyeli PA6,6 matris kompozitlerine etkisi ve üçüncüsü, PBO ilavesinin GNP ve KE takviyeli PA6,6 hibrit kompozitlerine etkisidir.

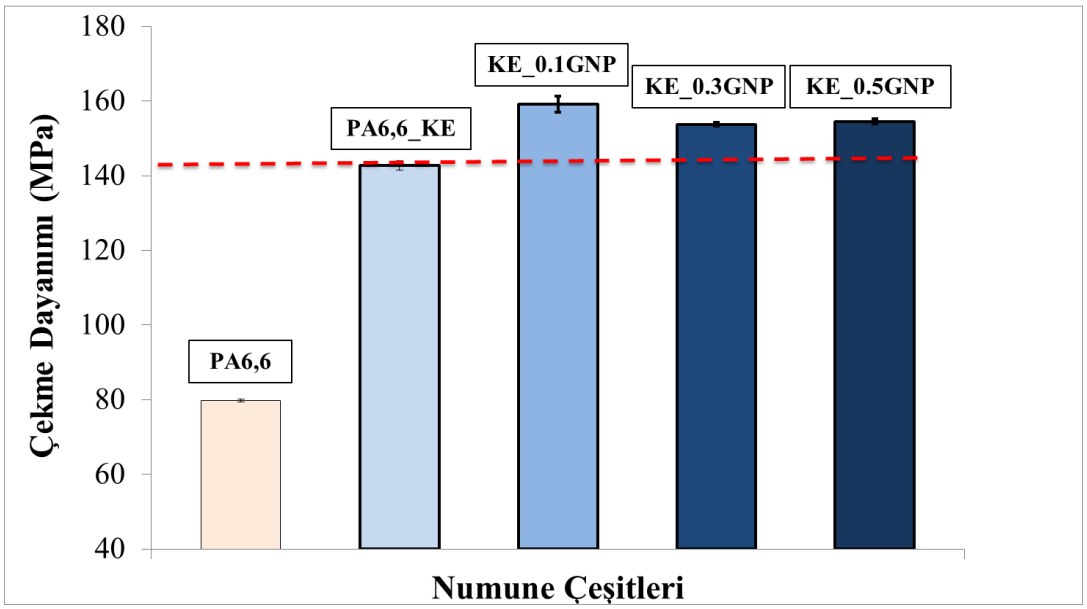
Şekil 4.5'te çekme dayanımı değerleri saf ve farklı GNP içeriği ile takviye edilmiş PA6,6 matris kompozitlere aittir. Şekil 4.5'e göre, saf PA6,6 ile GNP ilavesi yapılmış PA6,6 kompozitler karşılaştırıldığında çekme dayanımı değerinde büyük bir artış olduğu görülmektedir. Bu artış ağırlıkça % 0,1 GNP için % 12, ağırlıkça % 0,3 GNP için % 15 ve ağırlıkça % 0,5 GNP takviyeli kompozitler için % 20'dir. Bu sonuç, GNP'nin bazal düzlemlerinin gerilme ekseni boyunca yönlendirilmesinden kaynaklanabilir. Çünkü gerilme yükü, GNP'nin bazal düzlemi boyunca uygulandığında, bu yön boyunca kovalent C − C bağları bu yükü emer. Bu nedenle, çekme ekseni boyunca artan miktarlarda yönlendirilmiş GNP ile önemli miktarda

stres absorbe edilmiş olmaktadır [103]. Buna paralel olarak, saf PA6,6 matrisine ağırlıkça artan GNP ilavesinin gerilme mukavemetini arttırdığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.5. Farklı GNP içerikli PA6,6 kompozitlerine ait çekme dayanımı değerleri

Çekme dayanımı değerleri hibrit KE ve GNP ile güçlendirilmiş PA6,6 matris kompozitler için değerlendirilmiş ve bu kompozitlere ait grafikler Şekil 4.6'da verilmiştir.



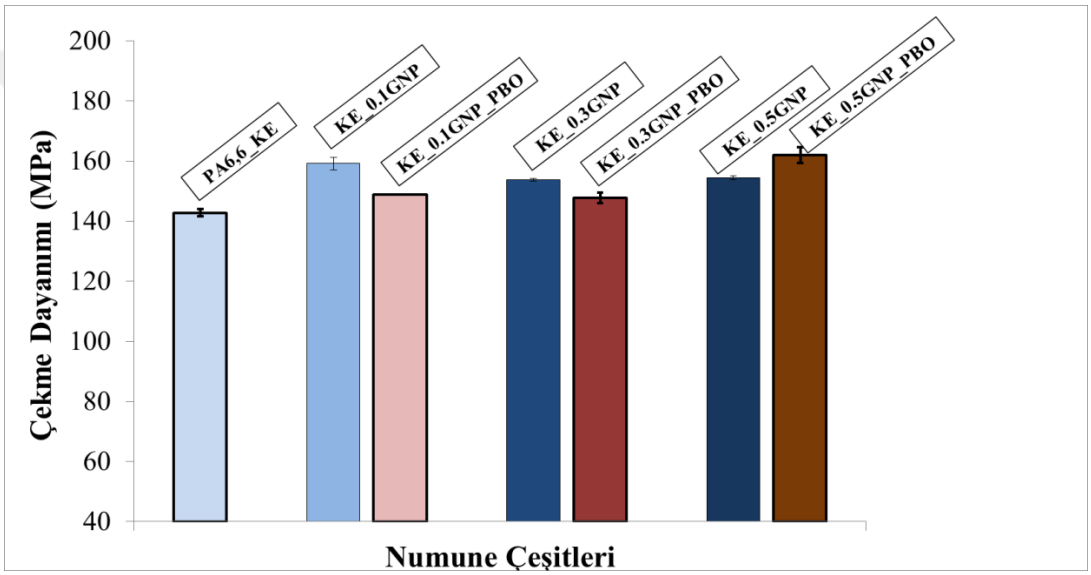
Şekil 4.6. KE ve GNP içerikli PA6,6 kompozitlerine ait çekme dayanımı değerleri

Şekil 4.6'dan görülebileceği gibi, KE destekli PA6,6 matris kompozitlerine GNP ilavesinin, üç ayrı GNP yükleme seviyesi için çekme dayanımı değerini arttırdığı görülmektedir. Bu artış, ağırlıkça % 0,1 GNP dolgulu hibrit kompozitler için yaklaşık % 11 ve ağırlıkça % 0,3 ve GNP dolgulu hibrit kompozitler için yaklaşık % 8'dir. Daha önce açıklandığı gibi, bu artışın nedeni GNP, KE ve PA6,6 yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar arasındaki etkileşimdir. Bu fonksiyonel gruplar arasındaki etkileşimler iki farklı güçlendirme mekanizması ile sonuçlanır. Bu mekanizmaların ilki, KE yüzeyindeki GNP'lerin konumu ve KE ile PA6,6 arasında bir interfaz oluşumudur [119]. Bu mekanizmaların ikincisi, PA6,6_KE kompozitinde GNP'nin daha homojen bir şekilde dağılması ve yönlendirilmesidir [97,102]. Bununla birlikte, polimerik matristeki GNP'nin homojen bir şekilde dağılması ve yönlendirilmesi, güçlendirici etkinin tam elde edilmesi için yeterli değildir. Ayrıca, GNP'nin polimerik matris tarafından çevrelenmesine de ihtiyaç vardır. Çünkü böyle bir durumda, daha etkili bir yük transferi gerçekleşir ve takviye daha fazla yük taşınır. Bu bilgilere ek olarak Şekil 4.6, tüm karma kompozitlerin geliştirilmiş gerilme mukavemeti göstermesine rağmen, ağırlıkça % 0,1 GNP dolgulu hibrit kompozitlerin en yüksek gerilme mukavemeti değerine sahip olduğunu göstermektedir (sadece KE dolgulu kompozitlere kıyasla yaklaşık % 11 artış). Bu sonuç, bu yükleme seviyesinde daha az GNP birikmesi ve buna bağlı olarak daha yüksek yüzey alanı ile açıklanabilir. GNP'nin daha yüksek yüzey alanı hem GNP'yi PA6,6 ile çevreleyen hem de polimerden GNP'ye yük transferini daha verimli bir şekilde mümkün kılar.

KE ve GNP dolgulu hibrit kompozitlere zincir uzatıcı ajan ilavesinin çekme dayanımı değeri üzerindeki etkisi araştırılmış ve çekme dayanımı değerleri Şekil 4.7'de verilmiştir.

Şekil 4.7, ağırlıkça % 0,1 ve % 0,3 GNP ve KE dolgulu hibrit kompozitlerin gerilme dayanımı değerlerinin, PBO içermeyen kompozitlere kıyasla PBO ilavesi ile azaldığını göstermektedir. Bu sonuç, kompozitlerin bu bileşimleri için PBO'nun baskın plastikleştirici etkisinden kaynaklanabilir [106]. Bununla birlikte, ağırlıkça % 0,5 GNP ve KE dolgulu hibrit kompozitin çekme dayanımı değeri, PBO ilavesiyle yaklaşık % 14 artmıştır ve bu kompozitler, tüm kompozitler arasında en iyi çekme dayanımı değerini göstermiştir. Bu önemli artışın nedeni, bu bileşiklerin bileşimi için

PBO'nun ortaya çıkan baskın birleştirme etkisinden kaynaklanabilmektedir. Literatürden bilindiği gibi [106], bağlayıcı ajan olarak bisoksazolinlerin uygun miktarda kullanılması gerekir. Kullanılmaları gerekenden daha az miktarda kullanılırlarsa, plastikleştirici olarak davranmaya başlarlar ve kompozitlerin mekanik özelliklerini bozarlar. Diğer taraftan, uygun miktarda kullanılması durumunda ise matris malzemesinin uç gruplarıyla arasındaki etkileşim artar. Bu şekilde, bisoksazolinin plastikleştirici etkisi azalır ve birleştirme etkisi artar. Dolayısıyla, bu çalışmada, GNP-PA6,6 ve KE-PA6,6 arasındaki etkileşimlerin, GNP ve KE içeren hibrit kompozitlerin PBO ilavesiyle arttırıldığı söylenebilir.



Şekil 4.7. GNP, KE takviyeli PA6,6 kompozitlerine PBO takviyesinin çekme dayanımı değerleri

Sonuç olarak, GNP-PA6,6 ve KE-PA6,6 arasındaki arayüzey yapışması artmış ve böylece PA6,6 matrisi ile takviye malzemeleri arasında daha etkili bir yük aktarımı gerçekleşmiştir. Ek olarak, kompozitte GNP'nin dağılması ve oryantasyonu, geliştirilmiş arayüzey etkileşimi ile daha da iyileştirilmiş ve iyi dağılmış GNP'lerin bazıları, KE ve PA6,6 arasında bir interfaz oluşturarak KE yüzeyine yerleştirilmiştir ve bu da KE ve PA6,6 matrisi arasında daha iyi bir arayüzey yapışması ve buna bağlı olarak iyileştirilmiş bir çekme dayanımı değeri elde etmeyi sağlamıştır [97,106,119].

4.3. Dinamik mekanik analiz (DMA)

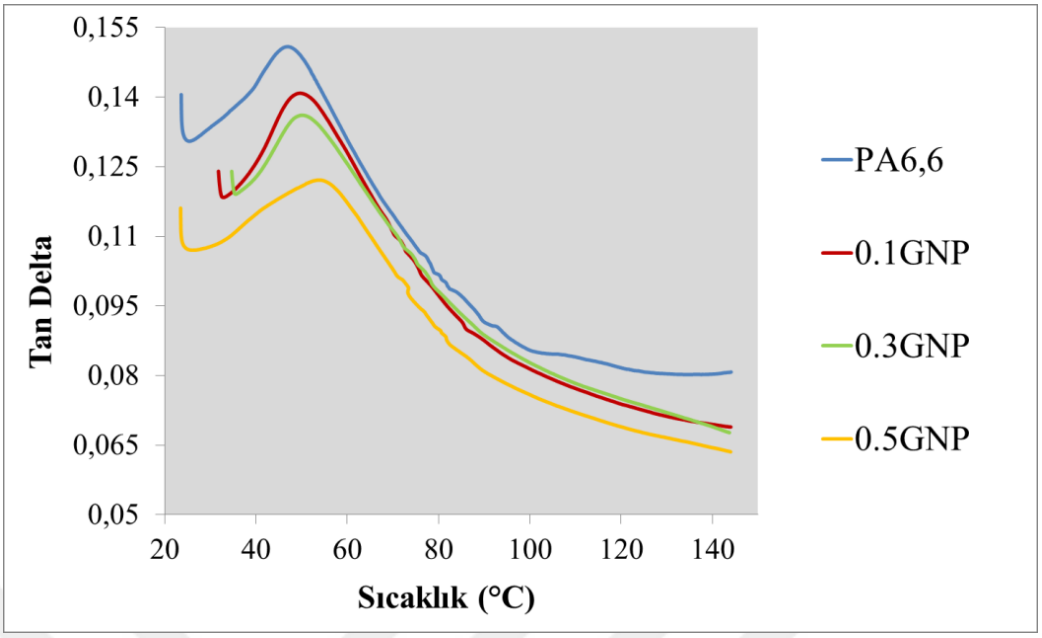
DMA bir termomekanik analiz yöntemidir ve elyaf veya partikül takviyeli polimerik matrisli kompozitler için arayüzey yapışmasını değerlendirmek için kullanılmaktadır.

DMA'dan elde edilen tan delta özelliği de bu amaç için kullanılmaktadır. Çünkü tan delta, bir malzemede gerçekleşen moleküler hareketleri analiz edebilen yöntemdir. Elyaf takviyeli polimerik matrisli kompozit malzemelerde, elyaf ve matris arasındaki arayüzde meydana gelen moleküler hareketler, malzemenin diğer bileşenlerden ayrı olarak sönümleme özelliğine katkıda bulunur. Çünkü, elyaf, polimerik matris ve elyaf-matris ara yüzünü içeren bir kompozit yapıda, mekanik enerji dağılımı, arayüz yapışması ve malzemeye uygulanan yük ile gerçekleşir. Bu nedenle, tan deltanın pik yoğunluğu, malzemenin mekanik enerjiyi dağıtma eğiliminin bir göstergesidir ve tan delta pikinin büyüklüğü, elyaf-matris ve daha düşük mekanik enerji dağıtma eğilimi ile daha iyi bir arayüzey yapışması göstermektedir. Sonuç olarak, sönümleme faktörünün incelenmesi, arayüzey yapışma kalitesini değerlendirmede yardımcı olur [107, 117, 118].

Bu çalışmada, kompozitlerin arayüzey yapışma kalitesi DMA kullanılarak değerlendirilmiştir.

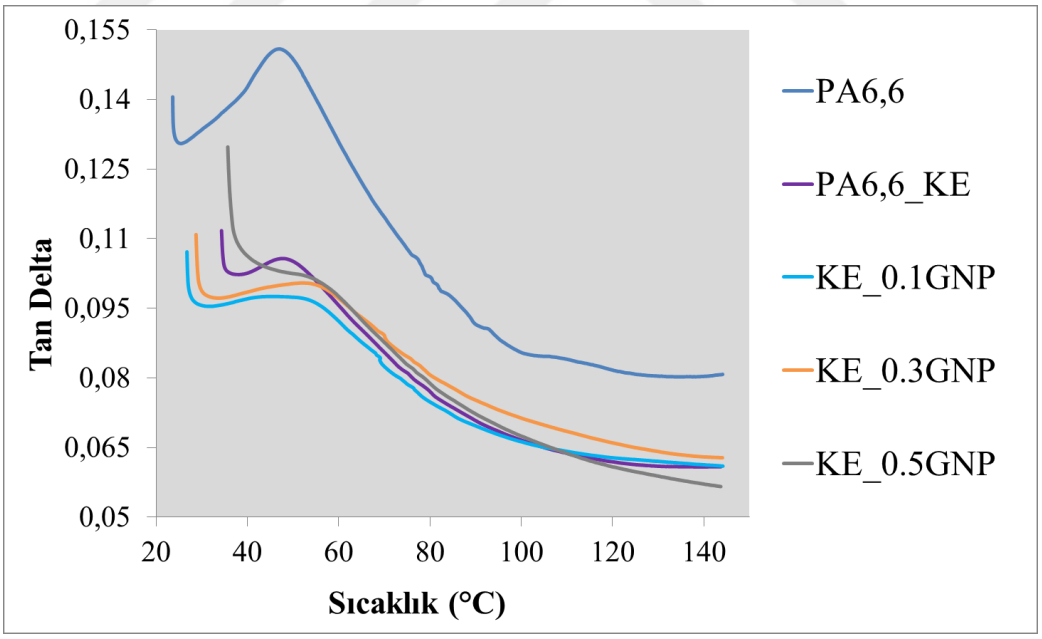
Saf ve farklı konsantrasyonlarda GNP içeriğine sahip PA6,6 matris kompozitlerinin tan delta değerlerindeki değişim, Şekil 4.8'de sıcaklığın bir fonksiyonu olarak verilmiştir.

Şekil 4.8, tan delta pikinin, GNP ilavesiyle azalmış olduğunu ve asgari pik yoğunluğunun, ağırlıkça % 0,5 GNP içeren kompozitler için elde edildiğini göstermektedir. Bu sonuç, mekanik test sonuçlarıyla paralellik göstermektedir ve artan GNP miktarının güçlendirme etkisine bağlı olarak, malzemenin mekanik enerjiyi dağıtma eğilimini azalttığını doğrulamaktadır. Ayrıca, tan delta pikine karşılık gelen sıcaklık, malzemenin T_g değeri ile ilgili bilgi verir. Şekil 4.8'de gösterildiği gibi, PA6,6 matrisine GNP ilavesinin tan delta eğrilerini daha yüksek sıcaklıklara kaydırdığı ve böylece GNP ilavesinin saf PA6,6'nın T_g değerini arttırdığı sonucu ortaya çıkmıştır. Bu durum, GNP'nin PA6,6 matrisi üzerindeki immobilizasyon etkisi olarak açıklanabilir. Bu etkiye göre, GNP polimer zincirlerinin viskoz akışı sırasında bariyer görevi görür ve hareketliliğini azaltır. T_g'deki bu artış, GNP'nin homojen dağılımının ve oryantasyonunun PA6,6 matrisine etkisinden dolayı düşünülebilir [118].



Şekil 4.8. Farklı GNP içerikli PA6,6 kompozitlerin tan delta eğrileri

Şekil 4.9'da saf PA6,6 matrisi ile KE takviyeli PA6,6 kompozitleri ve KE-GNP katkılı hibrit PA6,6 kompozitlerine ait tan delta eğrileri verilmiştir.

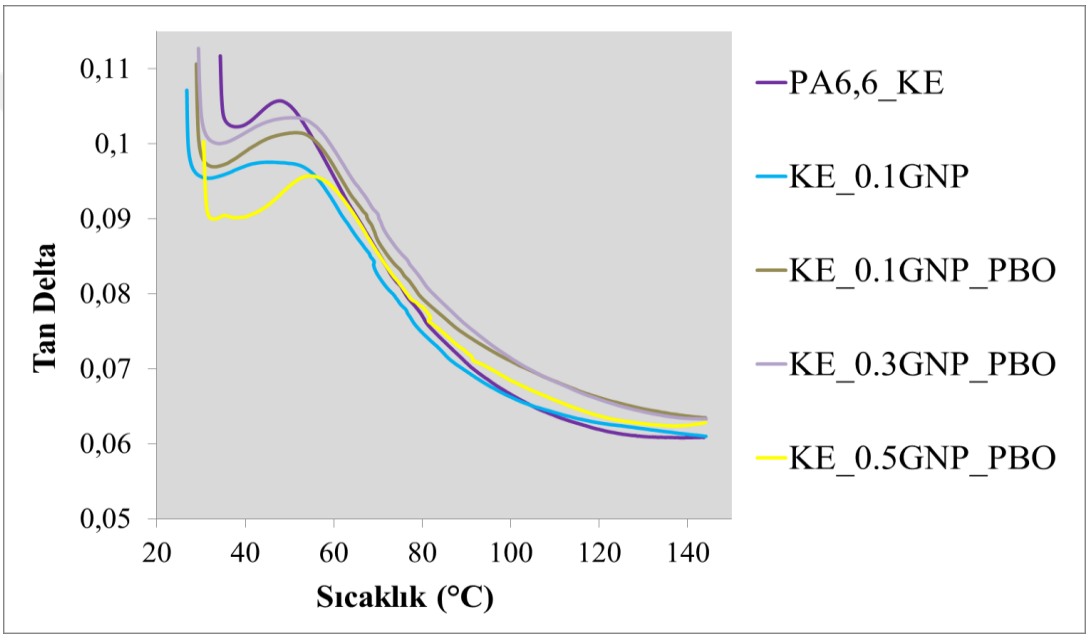


Şekil 4.9. KE ve GNP hibrit takviyeli PA6,6 kompozitlerinin tan delta eğrileri

Şekil 4.9'da saf PA6,6'ya yapılan KE ilavesinin tan delta pik yoğunluğunu azalttığı ve buna bağlı olarak mekanik enerjiyi dağıttığı açıkça görülmektedir. Buna ek olarak, tan delta eğrilerinin pik yoğunluğu azalırken, KE takviyeli PA6,6 matris kompozitlerine GNP ilavesiyle eğriler daha yüksek sıcaklıklara kaymıştır. Ağırlıkça

% 0,1 GNP içeren hibrit kompozitler en düşük pik yoğunluğuna sahip kompozit olmuştur. Bu sonuç mekanik test sonuçları ile paralellik göstermektedir. Bu sonuca göre, GNP ilavesinin PA6,6_KE kompozitlerinin T_g değerini arttırdığı söylenebilir. T_g'deki bu artış, PA6,6 matrisi ile KE ve GNP arasındaki geliştirilmiş arayüzey yapışmasının ve GNP'nin KE takviyeli PA6,6 matrisine homojen dispersiyonu ve yönlendirmesinin etkisinden dolayı gerçekleşmiştir.

Şekil 4.10'da hibrit kompozitlere PBO zincir uzatıcı ajanının ilave edilmesiyle tan delta eğrilerindeki değişim gösterilmiştir.



Şekil 4.10. GNP ve KE hibrit takviyeli PA6,6 kompozitlerine PBO takviyesinin Tan Delta değerleri

Şekil 4.10'da tan delta pikinin tepe noktası, KE takviyeli PA6,6 matrisine GNP ilavesiyle genişlediği görülmektedir. GNP varlığında tan delta pikinin genişlemesi, PA6, 6 matrisi, KE ve GNP arasındaki daha iyi bir arayüzey yapışmasına bağlanabilir. Çünkü, takviye elemanı ve matris arasında arayüz etkileşimleri gerçekleştiğinde, takviye elemanını çevreleyen polimerin kimyasal bileşimi değişmektedir. Böylece, polimerik matrisin bu kimyasal olarak değiştirilmiş kısmı tüm matrisin gevşemesini önler ve bu durum geniş bir pik ile sonuçlanır [117].

Açıkça görüldüğü gibi, birleştirme ajanı ve ağırlıkça % 0,5 GNP içeren hibrit kompozitlerin pik yoğunluğu ve buna bağlı olarak dağılan mekanik enerjinin diğer

kompozitlere kıyasla en düşük olduğu görülmektedir. Aynı zamanda, tan delta pikinin, zincir uzatıcı kimyasal ve ağırlıkça % 0,5 GNP içeren hibrit kompozitlerde daha yüksek bir sıcaklığa kaydığı da belirtilmiştir. Bu sonuçlar, mekanik test sonuçları ile paralellik gösterir ve PBO varlığında PA6,6, GNP ve KE arasında daha iyi bir arayüzey yapışması sağlandığı sonucuna varılmıştır.

4.4. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DTK)

DTK termogramlarından her bir numunenin T_g, T_m ve ΔH_m değerleri elde edilmiştir. Ayrıca, X_c $(\%)_{rel}$ değerleri hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 4.4'te listelenmiştir.

Tablo 4.4. Numunelerin DTK analiz sonuçları

PA6,6/CF/GNP/PBO	Tg (℃)	Tm(℃)	ΔHm (J/g)	Xc $(\%)_{reel}$
PA6,6	55,71	265,28	72,69	100
PA6,6_10CF	57,6	265,99	68,93	94,92
PA6,6 _0.1GNP	56,29	264,08	68,86	95,02
PA6,6 _0.3GNP	57,46	264,7	68,76	95,07
PA6,6 _0.5GNP	58,57	265,2	61,27	93,65
PA6,6_10CF_0.1GNP	56,81	265,6	63,96	97,88
PA6,6_10CF_0.3GNP	57,31	264,67	62,46	95,79
PA6,6_10CF_0.5GNP	56,98	264,55	62,09	95,44
PA6,6_10CF_0.1GNP_PBO	56,89	264,18	60,38	93,44
PA6,6_10CF_0.3GNP_PBO	57,33	265,49	60,13	93,26
PA6,6_10CF_0.5GNP_PBO	57,44	264,91	58,89	91,54

Tablo 4.4'ten, saf PA6,6'ya KE ilavesinin Tg değerini biraz arttırdığı, ancak T_m değerini değiştirmediği görülmektedir. Öte yandan, saf PA6,6'nın X_c $(\%)_{rel}$ değeri, KE ilavesiyle azalmıştır. X_c $(\%)_{rel}$ değerindeki bu azalma, elyaf yükleme seviyesindeki liflerin polimer zincirlerinin hareketi üzerindeki önleyici etkisinden kaynaklanmıştır. Çünkü literatürden bilindiği gibi[105], düşük lif konsantrasyonlarında, artan çekirdeklenme bölgeleri nedeniyle, polimerin kristallik derecesi artmaktadır. Buna ek olarak, elyaf konsantrasyonu için kritik değere ulaşıldıktan sonra, polimer zincirlerinin hareketliliği, liflerin artan yükleme seviyesiyle birlikte azalmaya başlar ve polimer matrisindeki kristal büyümesi, bu önleyici etki nedeniyle düşüş gösterir.

Sonuç olarak, kompozitlerde kullanılan KE ağırlık yüzdesinin (ağırlıkça % 10) bu kritik lif ağırlık yüzdesi seviyesini aştığı sonucuna varılmıştır. Bu nedenle KE, PA6,6 zincirlerinin hareketliliğini ve bu sebeple de PA6,6 zincirlerinin kristal yapılar oluşturmasını önlemiştir.

Tablo 4.4, saf PA6,6'ya GNP ilavesinin, KE takviyeli PA6,6 matris kompozitlerine GNP ilavesinin ve hibrit kompozitlere PBO ilavesinin, saf PA6,6'nın Tg değerini biraz arttırdığını göstermektedir. Bununla birlikte, saf PA6,6'nın T_m değeri, takviye elemanları ve zincir uzatıcı ajan ilavesiyle değişmemiştir.

GNP, KE ve PBO ilavesiyle saf PA6,6'nın $X_c(\%)_{rel}$ değeri düşmüştür. Buna ek olarak, PA6,6_KE_0.5GNP_1PBO kodlu numune tüm örnekler arasında en düşük $X_c(\%)_{rel}$ değerini göstermiştir. Bu numunenin mekanik, adhezif aşınma, ısıl ve termomekanik özelliklerde en yüksek iyileşmeyi gösterdiği göz önüne alındığında, PBO ilavesiyle geliştirilmiş elyaf-matris arayüzey yapışmasının, polimer matris zincirlerinin hareketliliğini ve kristal büyümesini daha da önlediği sonucuna varılmıştır.

4.5. Taramalı elektron mikroskobu analizi (TEM)

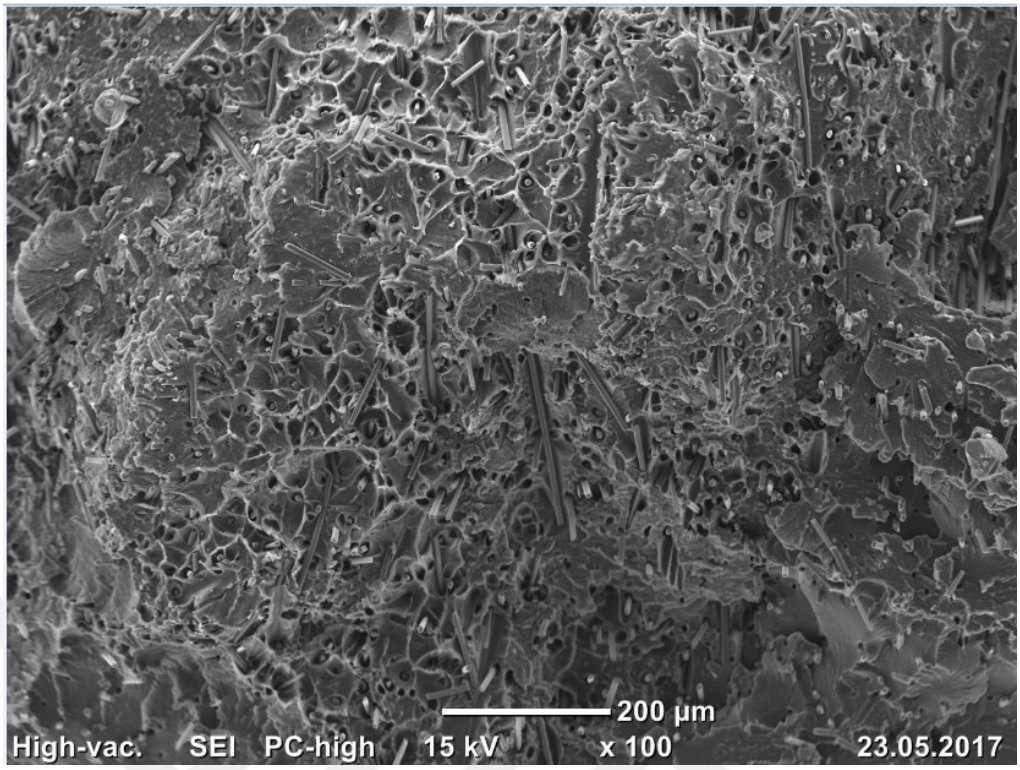
Kompozitlerin çekme testi sonucunda meydana gelen kırılma yüzeyleri taramalı elektron mikroskobu analizi kullanılarak incelenmiştir.

KE takviyeli PA6,6 kompozitinin çekme testi sonrası kırılma yüzeyine ait TEM mikrografı Şekil 4.11'de verilmiştir.

TEM mikrografları vasıtasıyla, PA6,6, KE ve GNP arasındaki arayüzey yapışması ve zincir uzatıcı ajanın arayüzey yapışması üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir.

Şekil 4.11'den anlaşılacağı üzere, KE ve PA6,6 matrisi arasında boşluklar mevcuttur ve KE yüzeylerinde polimerik kalıntı yoktur. Bu durum elyafın PA6,6 matrisi ile sarılmadığının bir kanıtıdır.

KE, GNP ve zincir uzatıcı ajan olarak kullanılan PBO içeren PA6,6 hibrit kompozitlerinin çekme testi sonrası kırılma yüzeylerinin TEM mikrografları Şekil 4.12'de gösterilmiştir.



Şekil 4.11. KE takviyeli PA6,6 kompozitinin çekme kırılma yüzeyine ait TEM görüntüsü

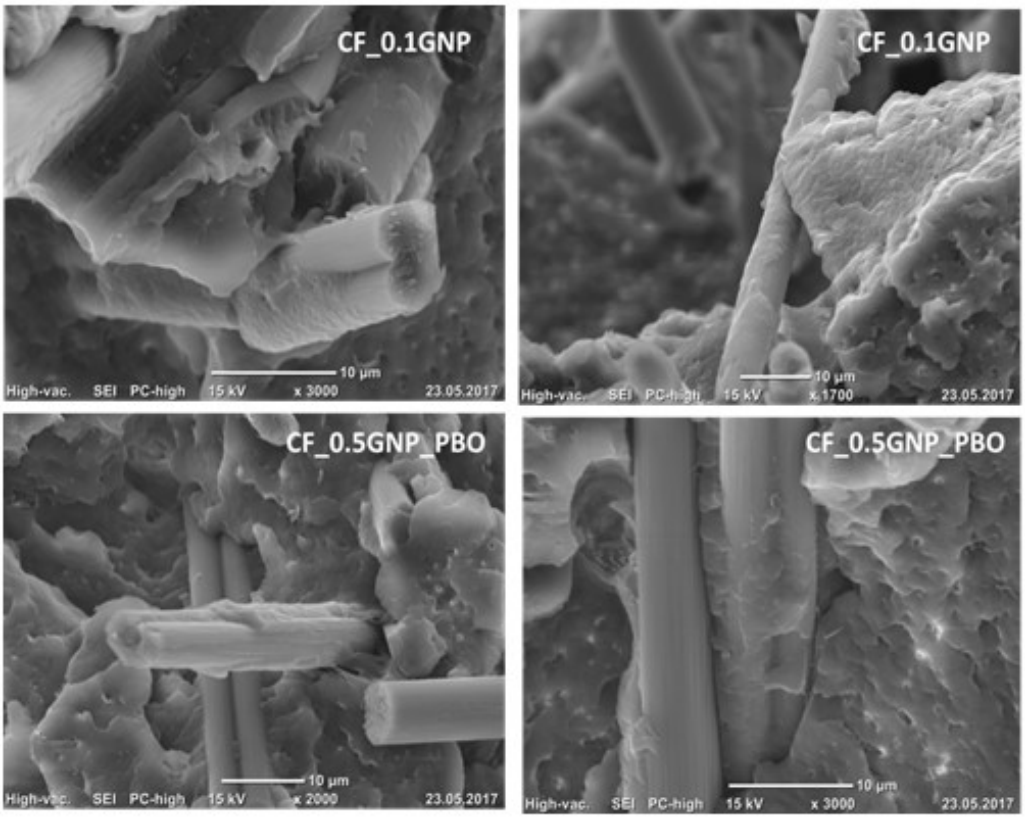
Görüntüler KE yüzeylerinin PA6,6 matris ile sarmalandığını ve elyaf ile matris arasındaki boşluk miktarının azaldığını göstermektedir. Yapılan TEM analizine göre, KE ve PA6,6 matrisi arasında, ağırlıkça % 0,5 GNP ve % 1 PBO içeren kompozitlerin kuvvetli bir arayüzey yapışmasına sahip olduğu kanıtlanmıştır.

Görüntülere göre, GNP'nin tabakalı yapısının doğru yönlenmesi ve homojen dağılımının KE ve PA6,6 matrisi arasındaki etkileşimi arttırdığı, ayrıca yapılan PBO katkısının ise arayüzey etkileşimini geliştirmiştir. Bu sonuçlar çekme testi ve aşınma testi sonuçları ile karşılaştırıldığında birbirini doğrulamaktadır.

PA6,6 matrisi ve bu matris ile hazırlanan kompozitlerin aşınan yüzeylerine ait TEM mikrografları Şekil 4.13'te verilmiştir.

TEM mikrograflarına göre, aşınma izleri saf PA6,6 için kayma yönü boyunca açıkça görülebilirken, bu izlerin % 0.1 GNP ilavesi yapılmış PA6,6_0,1GNP kodlu numune kompozit için çok zor görüldüğü sonucuna varılmıştır. Bu sonuç, aşındırıcı seramik topun, polimerik matris yerine GNP ile temas ettiğini ve bu durumun çok katmanlı

GNP'de tabakalar arası kaymaya sebep olarak aşınma direncini arttırmasının bir sonucudur.

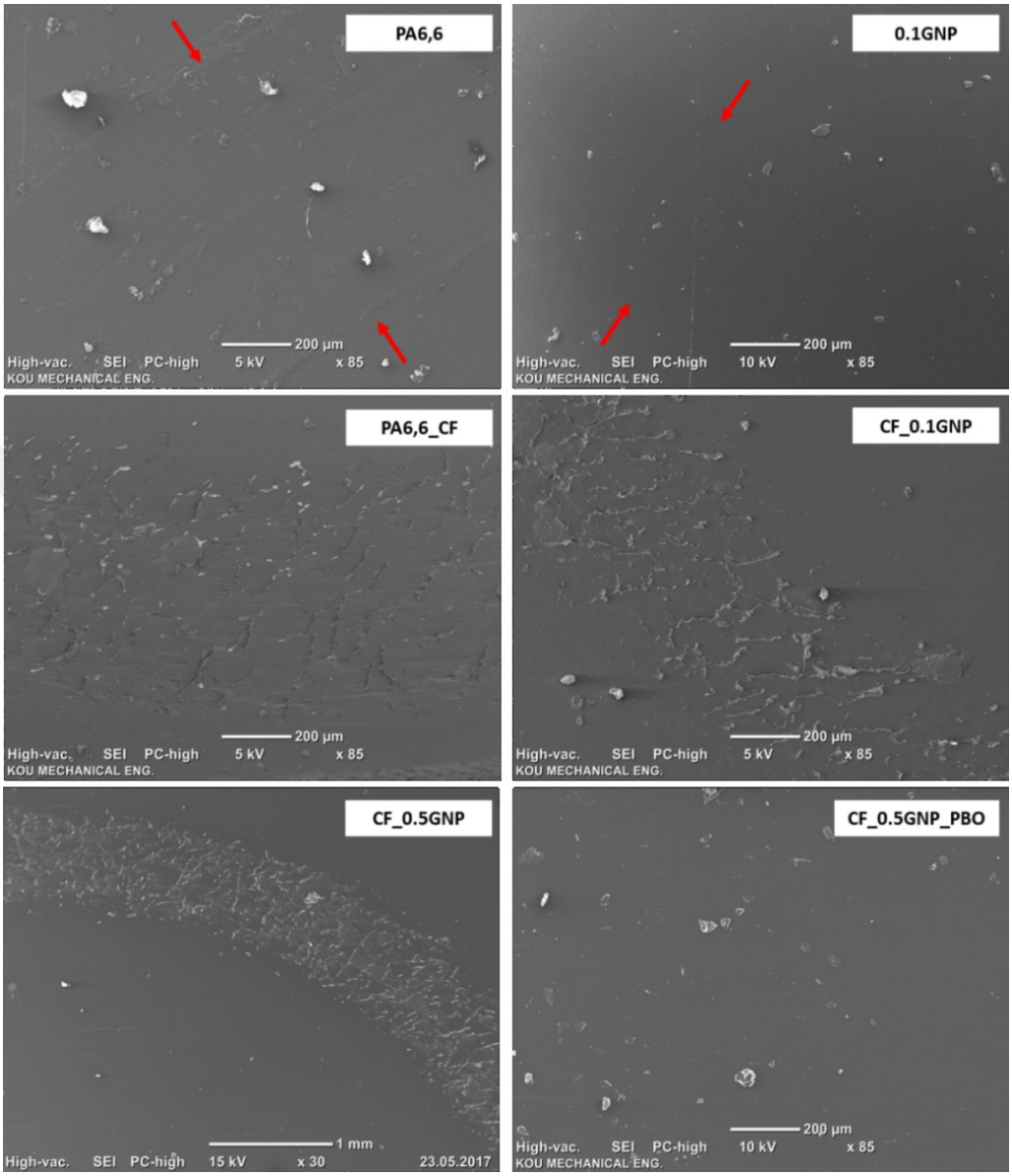


Şekil 4.12. PBO içeren hibrit kompozitlerin çekme kırılma yüzeylerine ait TEM görüntüleri

Ayrıca tabakalar arası kayma hareketi yağlama etkisini de arttırmış sonuç olarak sürtünme katsayısı azalmış ve aşınma direnci artmıştır. Ağırlıkça % 0,1 GNP içeren kompozitlerde tabakalar arası kayma meydana geldiği için PA6,6 matrisinin aşınma direnci özelliği artmıştır.

Şekil 4.13 aynı zamanda, PA6,6'ya KE ve ağırlıkça % 0,1 oranında GNP ilavesinin, aşınma izinin dokusunun saf PA6,6'ya göre daha pürüzlü ve dalgalı hale getirdiğini göstermektedir. Aşınma izi yapısındaki bu değişiklik, aşındırıcı seramik topun polimer matrisin yerine KE ile temasından oluşan elyaf aşınma mekanizmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, belirgin bir aşınma izi yüzey üzerinde görülmektedir. PA6,6_KE_0.5GNP_1PBO kodlu örnek için ise aşınma izi neredeyse görünmemektedir. Bu sonuç, PBO ilavesinin, PA6,6_KE ve PA6,6_KE_GNP

kompozitlerinde kuvvetli arayüzey yapışmasını sağlaması ile hibrit kompozitlerin aşınma direnci özelliğini geliştirdiği sonucunu göstermiştir.



Şekil 4.13. Saf PA6,6, KE, GNP ve PBO katkılı hibrit kompozitlerin aşınmış yüzeylerine ait TEM mikrografları

Aşındırıcı seramik top PA6,6 matrisi yerinetakviye malzemeleri ile temas ettirilmiştir ve böylece PA6,6 matrisi KE ve GNP tarafından desteklenmiş ve diğer bir tabirle korunmuş ve aşınması önlenmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, PA6,6 kullanılarak oluşturulan hibrit kompozitlere, GNP ve KE takviyesi ile zincir uzatıcı ajan olarak PBO takviyesi yapılmıştır. KE, GNP ve PBO katkılarının kompozitlerin adhezif aşınma, mekanik, ısıl ve termomekanik özellikleri üzerindeki etkileri karakterize edilmiştir.

Adhezif aşınma testi sonuçlarına göre, düşük konsantrasyonlarda GNP içeriğine sahip kompozitlerin daha düşük sürtünme katsayısı (SK) değeri göstermeleri, GNP'nin düşük oryantasyonlarda aşınmayı iyileştirdiğini ortaya koymuştur. Diğer yandan karbon elyaf takviyeli PA6,6 kompozitine ağırlıkça % 0,5 GNP takviyesinin sürtünme katsayısı üzerindeki etkisinin olumsuz olduğu görülmüştür. Çünkü bu oranda oluşan aglomerasyon, hibrit etkiye göre daha baskındır. Hibrit kompozitlere PBO eklenmesi ise, SK özelliğini önemli ölçüde düşürmüştür ve aşınmada en iyi özelliği gösteren kompozit ağırlıkça % 0,5 GNP dolgulu hibrit kompoziti olmuştur. Bu durum, PBO ilavesi ile bileşenler arasındaki etkileşimin artmasından kaynaklanmıştır. Böylece, GNP'nin dağılımı ve oryantasyonu gelişmiş, buna ek olarak aglomerasyon oluşumu özellikle ağırlıkça % 0,5 GNP içeren kompozitler için önlenmiştir.

Çekme testi sonuçlarına göre, KE takviyeli PA6,6 matris kompozitlerine GNP ilavesi çekme dayanımı değerlerini arttırmıştır. Öte yandan, PBO ilavesi ile, ağırlıkça % 0,5 GNP içeren hibrit kompozit, çekme dayanımı en çok artan kompozit olmuştur. Bu durumun nedeni, PBO'nun plastikleştirici etkisinin aksine GNP'nin bu yükleme seviyesinde gösterdiği baskın birleştirme etkisidir. Bu birleştirme etkisiyle, bileşenler arasındaki etkileşim arttırılmıştır. GNP'nin matris içinde dağılımı ve oryantasyonu daha da geliştirilmiş ve bu durum, gerilme dayanımı değerlerine de yansımıştır.

DMA testi sonuçlarına göre, KE katkılı PA6,6 matriks kompozitlerine GNP ilavesiyle, tan delta eğrilerinin pikinin tepe noktası azalmış, bu eğrilerin daha yüksek sıcaklıklara kaydığı ve bileşenler arasında geliştirilmiş arayüzey yapışmasından

dolayı tan delta pikinin genişlediği görülmüştür. Bileşenler arasındaki en yüksek arayüzey yapışması PA6,6_KE_0.5GNP_1PBO kodlu hibrit kompozite aittir.

DTK analiz sonuçlarına göre, saf PA6,6' nın T_g değerinin bir miktar arttığı ve $X_c(\%)_{rel}$ değerinin, takviye malzemeleri ve birleştirici ajan ilavesiyle azaldığı ortaya koyulmuştur. Kristallikteki bu azalma, takviye malzemelerinin eklenmesi ile polimerik matrisin kristal oluşumunun önlenmesi olarak yorumlanabilir. Buna ek olarak, bu değerdeki fazla azalma, geliştirilmiş arayüzey yapışması sonucunda polimerik matrisin kristal oluşumunun önlenmesi olarak yorumlanabilir. Sonuç olarak, $X_c\ (\%)_{rel}$ değerindeki en yüksek azalma, arayüzey yapışmasını arttıran PBO ile PA6,6_KE_0.5GNP_1PBO kodlu numuneye aittir.

Özetle, KE takviyeli PA6,6 kompozitine GNP katkısının "sinerjik etki", bir diğer adıyla "hibrit etki" yarattığını söylemek mümkündür. Bununla beraber kompozitlerin tribolojik, mekanik, ısıl ve termomekanik özellikleri iyileştirilmiştir. Ancak, bu etki yalnızca düşük konsantrasyonlardaki GNP yükleme seviyeleri için sınırlı kalmıştır. Bu noktada, hibrit kompozitlere eklenen PBO birleştirme ajanı, bileşenler arasında arayüzey yapışmasını geliştirmiş ve böylece, PA6,6_KE_0.5GNP_1PBO kodlu hibrit kompozit, tüm numuneler arasında en iyi nihai özellikleri sergileyen kompozit olmuştur.

KAYNAKLAR

[1] Gerengi H., Göksu H., *Plastik Malzeme Teknolojisi*, 1.Baskı, Seçkin Yayıncılık, Ankara, 2019.

[2] Kılıçkap E., Çelik H.Y., Yardımeden A., Karbon Elyaf Takviyeli Plastik Kompozitlerin Tornalanmasında Yüzey Pürüzlülüğü ve Takım Aşınmasına Etki Eden Parametrelerin Araştırılması, *Mühendislik Dergisi*, 2017, **8**(1), 175-180.

[3] Kuloğlu F., Kenarları Paladyum ile Sonlandırılmış Grafen Nanoşeritlerin Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2012, 321671.

[4] Staab GH., *Laminar Composites*, 1th ed., Butterworth-Heinemann, US, 2015.

[5] Harris B., *Enginnering Composite Materials*, 1st. ed., The Institute of Materials, London, 1999.

[6] Hull D., Clyne WT., *An Introduction to Composite Materials*, 2nd ed., Cambridge University Press, New York, 1996.

[7] Hasbin Z., Theory of Elyaf Reinforced Materials, *National Aeronautics and Space Administration (NASA)*, NASA CR-1974, 7-11, 1972.

[8] Çolak P., Karbon Nanotüp Katkılı Cam Elyaf Takviyeli Kompozit Malzemelerin Mekanik Davranışlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 2018, 513595.

[9] Asi D., Polimer Matrisli Kompozit Malzemelerde İlave Olarak Kullanılan Parçacıkların Geometrisinin Kompozit Malzemelerin Fiziksel ve Mekaniksel Özelliklerine Etkisinin Araştırılması, Doktora Tezi, Uşak Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Uşak, 2018, 519001.

[10] Erdoğan, M., Çelik Takviyeli Alüminyum Kompozit Üretimi ve Mekanik Özelliklerinin Deneysel İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, 2005, 169216.

[11] Kaw KA., *Mechanics of Composite Materials*, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, 2006.

[12] Kickelbick, G., *Hybrid Materials: Synthesis, characterization and applications*, 1st ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2006.

[13] Sahin Y., *Kompozit Malzemelere Giris*, 2.Baskı, Seçkin Yayıncılık, Ankara, 2006.

[14] Marsoğlu M., *Plastik Malzemeler*, Arpaz Matbaacılık, İstanbul, 1986.

[15] Hull D., Clyne TW., 1996: An *Introduction to Composite Materials*, Cambridge university pres, Cambridge, UK, 1996.

[16] Biron, M., *Thermoplastics and Thermoplastic Composites: Technical Information for Plastic Users*, Elsevier, 3rd ed., Butterwoth-Heinemann: Oxford, 2017.

[17] Thomas S., *Polymer Composites*, 1st ed., John Wiley & Sons, Germany, 2012.

[18] Tabiei A., Aminjikarai, S.B., Part One Introduction to Polymer Composites, *Composite Structures*, 2009, **88**, 65–82.

[19] Mazumdar SK., *Composites Manufacturing, Materials, Product and Process Engineering*, CRC Press, Florida, 2002, 46-154.

[20] Xanthos M., *Functional Fillers for Plastics*, 2nd ed., Wiley-VCH Verlag GmbH&Co KGaA, Germany, 2005.

[21] Campbell FC., *Manufacturing Processes for Advanced Composites*, 1st ed., Elsevier Science, USA, 2004.

[22] Miracle DB., *ASM Handbook-Volume 21*, ASM International, 39-67, 2001.

[23] Chen J., Zao D., Jin X., Wang C., Wang D., Ge H., Modifying Glass Elyafs with Graphene oxide: Towards High-Performance Polymer Composites, *Composites Science and Technology*, 2014, **97**, 41–45.

[24] Strong AB., *Fundamentals of Composites Manufacturing: Materials, Methods, and Applications*, 2nd. ed., TEM, Michigan, 1-18, 2008.

[25] De Armitt C., Rothon R., *Particulate Fillers, Selection and Use in Polymer Composites., Fillers for Polymer Applications*, 1st ed., Springer, Switzerland, 3-27, 2017.

[26] Fu, SY., Feng, XQ., Lauke, B., Mai, YW., Effects of Particle Size, Particle/Matrix Interface Adhesion and Particle Loading on Mechanical Properties of Particulate–Polymer Composites, *Composites Part B: Engineering*, 2008, **39**(6), 933-961.

[27] Vasiliev V., *Mechanics and Analysis of Composite Materials*, 1st ed., Elsevier Science, netherland, 2001.

[28] İnan H., Polimer Matrisli Seramik Takviyeli Kompozit Malzemelerin Kuru Sürtünme Şartlarında Tribolojik Davranışlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2015, 416925.

[29] Geim, AK., Novoselov, KS., The rise of graphene, *Nature Materials*, 2017, 6, 183.

[30] Georgakilas V., *Functionalization of Graphene* , 1st ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Germany, 2014.

[31] Frackowiak E., Beguin F., Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, *Carbon*, 2001, **39** (6), 937-950.

[32] Andrews R., Weisenberger MC., Carbon Nanotube Polymer Composites, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2004, **8** (1), 31-37.

[33] Bayat D., Grafen Tabanlı Nano Yapılarda Safsızlık Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2010, 285131.

[34] Huang R., The Effect of Electrospun Interlayers on the Delamination Resistance of Carbon Elyaf Reinforced Epoxy, Master Science, North Carolina State University, North Carolina, 2017.

[35] Peebles LH., *Carbon Fibre: Structure and Formation*, 1st ed., CRC Press, New York, 1995.

[36] Bajpai P., *Update on Carbon Fibre*, iSmithers Rapra Publishing, 2013.

[37] Özsin G., Pütün AE., Zift Esaslı Karbon Fiber Üretimi, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 2018, 33(4), 1433-1444.

[38] Novoselov KS., Geim AK., Morozov SV., Jian D., Zhang Y., Dubonos SV., Grigorieva IV., Firsov AA., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science*, 2004, **306**, 666-669.

[39] Novoselov KS., Jiang D., Schedin F., Booth TJ., Khotkevich VV., Morozov, SV., Geim AK., Two- dimensional atomic crystals, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2005, 102 (30), 10451-10453.

[40] Yıldırım B., Polimer Esaslı Grafen Katkılı Yeni Nesil İletken Nanokompozit Malzemelerin Üretimi, Yapısal Özelliklerinin ve İlketkenlik Karakteristiklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, 2016, 436290.

[41] Sharon M., *Graphene: An Introduction to the Fundamentals and Industrial Applications*, 1st ed., John Wiley & Sons, Canada, 2015.

[42] Randviir EP., Brownson DAC., Banks CEA., Decade of Graphene Research: Production, Applications and Outlook, *Materials Today*, 2014, **17**(9), 426-432.

[43] Savage N., Materials Science: Super Carbon, *Nature*, 2012, 482, 30-31.

[44] Singh V., Joung D., Zhai L., Das S., Khondaker, SI., Graphene Based Materials: Past, Present and Future, *Progress in Materials Science*, 2012, **56**(8), 1178–1271.

[45] Adams J., Pendlebury D., *Global Research Report Materials Science and Technology*, Thomsons Reuters, UK, 2011.

[46] Rokuta E., Hasegawa Y., Itoh A., Yamashita K., Tanaka T., Otani S., Oshima C., Vibrational Spectra of The Monolayer Films of Hexagonal Boron Nitride and Graphite on Faceted Ni (755), *Surface Science*, 1999, 427-428, 97-101.

[47] Shioyama H., Cleavage of Graphite to Graphene, *Journal of Materials Science Letters*, 2001, **20**(6), 499-500.

[48] Park S., Ruoff RS., Chemical Methods For The Production of Graphenes, *Nature Nanotechnology*, 2009, **4**(4), 217-224.

[49] Viculis LM., Mack JJ., Kaner RB., A Chemical Route to Carbon Nanoscrolls, *Science*, 2003, **299**(5611), 1361-1361.

[50] Stankovich S., Piner RD., Chen X., Wu N., Nguyen ST., Ruoff RS., Stable Aqueous Dispersions of Graphitic Nanoplates via the Reduction of Exfoliated Graphite Oxide in the Presence of Poly (sodium 4-styrenesulfonate), *Journal of Materials Chemistry*, 2006, 16, 155-158.

[51] Stankovich S., Dikin DA., Piner RD., Kohlhaas KA., Lleinhammes A., Jia Y., Wu Y., Nguyen ST., Ruoff RS., Synthesis of Graphene-based Nanosheets via Chemical Reduction of Exfoliated Graphite Oxide, *Carbon*, 2007, 45, 1558-1565.

[52] Kwon SY., Ciobanu CV., Petrova V., Shenoy VB., Bareno J., Gambin V., Kodambaka S., Growth of TEMiconducting Graphene on Palladium, *Nano Letters*, 2009, **9**(12), 3985-3990.

[53] Coraux J., N'Diaye AT., Busse C., Michely T., Structural Coherency of Graphene on Ir (111), *Nano Letters*, 2008, **8**(2), 565-570.

[54] Bedeloğlu A., Taş M., Grafen ve Grafen Üretim Yöntemleri, *Afyon Kocaetepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16, 2016, doi:10.5578/fmbd.32173.

[55] Tiyek İ., Dönmez U., Yıldırım B., Alma HM., Ersoy SM., Karataş Ş., Yazıcı M., Kimyasal Yöntem İle İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi ve Karakterizasyonu, *SAÜ Fen Bil Der*, 2016, **20**(2), 349-357.

[56] Çuhadaroğlu A., D., Kara E., Grafit: Genel Değerlendirme, *SDU Teknik Bilimler Dergisi*, 2018, **8**(1), 15-33.

[57] Falkovsky LA., Optical Properties of Graphene, *Journal of Physics: Conference Series*, 2008,129,1-7.

[58] Ruoff RS., Qian D., Liu KW., Mechanical Properties of Carbon Nanotubes: Theoretical Predictions and Experimental Measurements, *Published by Elsevier SAS Comptes Rendus Physique*, 2003, 4, 993–1008.

[59] Montazeri A., Javadpour J., Khavandi A., Tcharkhtchi A., Mohajeri A., Mechanical Properties of Multi-walled Carbon Nanotube/Epoxy Composites, *Mater Design*, 2010, **31**(9), 4202–4208.

[60] Ziebro JI., Lukasiewicz B., Grzmil E., Borowiak-Palen B., Michalkiewicz., Synthesis of Nickel Nanocapsules and Carbon Nanotubes via Methane CVD, 2009, *Journal of Alloys and Compounds*, 485, 695-700.

[61] Can S., Farklı Zincir Uzatıcılar Kullanılarak Geri Kazanılmış PET/PEN Karışımlarının Özelliklerinin İyileştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2014, 372713.

[62] Tuna B., Geri Dönüştürülmüş PLA'nın Özelliklerinin Reaktif Harmanlama ile Zincir Uzatıcılar Kullanılarak Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2013, 335448.

[63] Maımaıtıtuersun M., Physical Properties of Poly (methyl methacrylate) /Graphene Nanoplatelets Nanocomposites, Master Science, İstanbul Technical University, İstanbul, 2017, 7419.

[64] Rauwendaal C., *Polymer Extrusion*., 4th ed., Hanser Gardner Publications Inc, 2001.

[65] Levy S., Carley J., *Plastics Extrusion Technology Handbook*, 2nd ed., Industrial Press, New York, 1989

[66] Mark H., F., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley &Sons, Inc., 497-508, 2004.

[67] Baird D., G., *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, 3rd ed., Elsevier Science Ltd., 621-640, 2001.

[68] Vegt A., K., *From Polymers to Plastics*, Delft University Press, 205-213, 2002.

[69] Strong AB., *Plastics, Materials & Processing*, New York: Prentice Hall, 2000.

[70] Kroschwitz JI., Hoboken NJ., Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 3rd ed., 2003, Wiley Interscience.

[71] Rauwendaal C., *Polymer Extrusion*, New York: Hanser Gardner Publications, 1990.

[72] Chung CL., *Extrusion of Polymers: Theory and Practice*, 1st ed., Carl Hanser Verlag, Munich, 2010.

[73] Yılmaz NGK., Karbon Elyaf Takviyeli Termoplastik Karmaların Üretimi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2011, 283046.

[74] White JL., Kim EK., Twin screw extrusion: Technology and principles, 2nd ed., Munich, 2010.

[75] Nairn JA., *Polymer characterization, Material Science and Engineering*, 1st ed., University of Utah, Utah, 5473, 2003

[76] Can S., Farklı Zincir Uzatıcılar Kullanılarak Geri Kazanılmış PET/PEN Karışımlarının Özelliklerinin İyileştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2014, 372713.

[77] Friedrich K., Voss A., Sliding and Abrasive Wear of Short Glass Fibre Reinforced PTFE Composites, *Journal of materials science letters*, 1986, 5, 1111-1114.

[78] J. R. Davis, Tensile Testing, A S M International, 2004, **1**(4),82.

[79] Yılmaz F., Sürtünme ve Aşınma, *9. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi*, İstanbul, 1997.

[80] Efeoğlu Ġ., Sürtünme ve Aşınma Ders Notları, Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Erzurum, 2006.

[81] Kato K., Adachi K., *Wear mechanisms, Modern Tribology Handbook: Principles of Tribology*, 2nd ed., CRC Press, 1(7), 2001.

[82] Oğuz B., *Aşınma sorunları ve dolgu kaynakları*, Oerlikon Yayını, İstanbul,1993.

[83] McKeen WL., Fatique and Tribological Properties of Plastics and Elastomers, William Andrew Applied Science Publishers, 2010, 25-38, https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096450-8.00002-8.

[84] Çoban O., Polimer Matrisli Kompozitlerde Partikül Takviyesinin Malzeme İç Yapısına, Mekanik ve Tribolojik Özelliklere Etkisi, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2011, 301643.

[85] Schick C., Differential Scanning Calorimetry (DSC) of TEMicrystalline polymers, *Anal Bional Chem*, 2009, **395**(6), 1589-611.

[86] Crompton TR., *Thermal Methods of Polymer Analysis*, iSmithers Rapra Publishing, 2013, chapter 7, 87.

[87] Brandon D., WD. Kaplan, *Scanning Electron Microscopy in Microstructural Characterization of Materials*, 2nd ed., John Wiley & Sons Ltd., Israel, 2008.

[88] Karsli NG., Yesil S., Aytac A., Effect of Hybrid Carbon Nanotube/Short Glass Elyaf Reinforcement on the Properties of Polypropylene Composites, *Composite B Eng*, 2014, 63, 154-160.

[89] Chen L., Jin H., Xu Z., Li J., Guo Q., Shan M., Yang C., Wang Z., Mai W., Cheng B., Role of A Gradient Interface Layer In Interfacial Enhancement of Carbon Elyaf/Epoxy Hierarchical Composites, *J Mater Sci*, 2015, 50, 112–121, DOI 10.1007/s10853-014-8571-y.

[90] Koyunbakan M., Yetgin HS., Yıldırım F., Eskizeybek V., Kuş G., Genç A., Karbon Elyaf Katkılı Poliamid 6 Polimerinin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi, *International Advanced Researchers &Engineering Congress,* Osmaniye, 2017.

[91] Khanam PN., AlMaadeed MA, Ouederni M., Harkin-Jones E., Mayoral B., Hamilton A., Sun D., Melt Processing and Properties of Linear Low Density Polyethylene-Graphene Nanoplatelet Composites, *Vacuum*, 2016, 130, 63-71, doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.04.022.

[92] Yang X., Wang Z., Xu M., Zhao R., Liu X., Dramatic Mechanical and Thermal Increments of Thermoplastic Composites by Multi-scale Synergetic Reinforcement: Carbon Elyaf and Graphene Nanoplatelet, *Mater Des*, 2013, 44, 74-80.

[93] Yu K., Wang M., Wu J., Qian K., Sun J., Lu X., Modification Of the Interfacial Interaction Between Carbon Elyaf and Epoxy With Carbon Hybrid Materials, Nanomaterials, 2016, 6, 89.

[94] Kamar NT., Hossain MM., Khomenko A., Haq M., Drzal LT., Loos A., Interlaminar Reinforcement of Glass Elyaf/Epoxy Composites With Graphene Nanoplatelets, *Compos Part A-Appl S*, 2015, 70, 82-92.

[95] Hadden CM., Klimek-McDonald DR., Pineda EJ., King JA., Reichanadter AM., Miskioglu I., Gowtham S., Odegard GM., Mechanical Properties of Graphene Nanoplatelet/Carbon Elyaf/Epoxy Hybrid Composites: Multiscale Modeling and Experiments, *Carbon*, 2015, 95, 100-112.

[96] Pedrazzoli D., Pegoretti A., Kalaitzidou K., Synergistic Effect of Exfoliated Graphite Nanoplatelets and Short Glass Elyaf on The Mechanical and Interfacial Properties of Epoxy Composites, *Compos Sci Technol*, 2014, 98, 15-21.

[97] Pathak AK., Borah M., Gupta A., Yokozeki T., Dhakate SH., Improved Mechanical Properties of Carbon Elyaf/Graphene Oxide-Epoxy Hybrid Composites, *Compos Sci Technol*, 2016, 135, 28-38.

[98] Pedrazzoli D., Pegoretti A., Kalaitzidou K., Synergistic Effect of Graphite Nanoplatelets and Glass Elyafs in Polypropylene Composites, *J Appl Polym Sci*, 2015, 132, 41682.

[99] Zhang RL.,Wang CG., Liu L., Cui HZ., Gao B., Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes/Carbon Nanotube/Carbon Elyaf Multiscale Composite: Influence of A Novel Hierarchical Reinforcement On The Interfacial Properties, *Appl Surf Sci*, 2015, 353, 224-231.

[100] Yang SY., Lin WN., Huang YL., Tien HW., Wang JY., Ma CCM., Li SM., Wang YS., Synergetic Effects Of Graphene Platelets and Carbon Nanotubes On The Mechanical and Thermal Properties Of Epoxy Composites, *Carbon*, 2011, 49, 793-803.

[101] Shen MY., Chang TY., Hsieh TH., Li LY., Chiang CL., Yang H., Yip MC., Mechanical Properties and Tensile Fatigue Of Graphene Nanoplatelets Reinforced Polymer Nanocomposites, *J Nanomater*, 2013), 65401, 1-9.

[102] Lahiri F., Hec M., Thiesse A., Durygin C., Zhang A., Nanotribological Behavior Of Graphene Nanoplatelet Reinforced Ultra High Molecular Weight Polyethylene Composites, *Tribol Int*, 2014, 70, 165-169.

[103] Kukureka SN., Hooke CJ., Rao M., Liao P., Chen YK. The Effect Of Fibre Reinforcement On The Friction and Wear Of Polyamide 66 Under Dry Rolling–sliding Contact, *Tribol Int*, 1999, 32, 107-116.

[104] Karsli NG., Demirkol S., Yilmaz T., Thermal Aging and Reinforcement Type Effects On The Tribological, Thermal, Thermomechanical, Physical and Morphological Properties of Poly (ether ether ketone) Composites, *Compos B Eng*, 2016, 88, 253-263.

[105] Karsli NG., Yilmaz T., Gul O., Effects Of Coupling Agent Addition On The Adhesive Wear, Frictional and Thermal Properties of Glass Fiber-Reinforced Polyamide 6,6 Composites, *Polym Bull*, https://doi.org/10.1007/s00289-018-.

[106] Karsli NG., Enhancing The Fracture Toughness of Glass Fiber Reinforced Polyamide 6,6 Composites With The Addition of Chain Extender, *Polym Compos*, 2017, 38, 2228–36.

[107] Karsli NG., Farklı Kaplama Malzemeleri ile Kaplanmış Karbon Elyaf Takviyeli Poliamit 6,6 ve Poli (bütilen teraftalat) Karmaların Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2014, 360885.

[108] Zhao Z., Teng K., Li N., Li X., Xu Z., Chen L., Niu J., Fu H., Zhao L., Liu Y., Mechanical, Thermal and Interfacial Performances of Carbon Elyaf Reinforced Composites Flavored By Carbon Nanotube In Matrix/interface, *Compos Struct*, 2017, 159, 761-772.

[109] Ren G., Zhang Z., Zhu X., Ge B., Guo F., Men X., Liu W., Influence Of Functional Graphene as Filler on the Tribological Behaviors of Nomex Fabric/Phenolic Composite, *Compos Part Appl S*, 2013, 49, 157–64.

[111] Li C., Xiang M., Ye L., Intercalation Structure and Highly Enhancing Tribological Performance of Monomer Casting Nylon-6/Graphene Nano-composites, *Compos Part A-Appl S*, 2017, 95, 274–85.

[112] Kandanur SS., Rafiee MA., Yavari F., Schrameyer M., Yu ZZ., Blanchet TA., Koratkar N., Suppression of Wear in Graphene Polymer Composites, *Carbon,* 2012, 50, 3178–83.

[113] Zang CG., Zhu XD., Jiao QJ., Enhanced Mechanical and Electrical Properties of Nylon-6 Composite by Using Carbon Fiber/Graphene Multiscale Structure as Additive, *J Appl Polym Sci*, 2015, 132, 41968

[114] Zhou S., Zhang Q., Wu C., Huang J., Effect of Carbon Fiber Reinforcement on the Mechanical and Tribological Properties of Polyamide 6/Polyphenylene Sulfide Composites, *Mater Des*, 2013, 44, 493–9.

[115] http://www.dowaksa.com/wp-content/uploads/2017/08/Chopped-fiber-AC-0101.pdf, (Ziyaret Tarihi: 15.05.2019).

[116] https://nanografi.com/graphene/graphene-nanoplatelet-99-9-3-nm-s-a-800-m2-gdia-1-5/, (Ziyaret Tarihi: 15.05.2019).

[117] Scheirs J., Long TE., Additives for the Modification of Poly (ethylene terephthalate) to Produce Engineering-grade Polymers., *Scheirs J. Modern polyesters: chemistry and technology of polyesters and copolyesters.* 3th ed., England, Wiley, 2003, 494–537.

[118] Mukherjee M., Das CK., Kharitonov AP., Fluorinated and Oxyfluorinated Short Kevlar Fiber Reinforced Ethylene Propylene Polymer., *Polym Compos*, 2006, 27, 205–20.

[119] Mukherjee M., Das T., Rajasekar R., Bose S., Kumar S., Das CK., Improvement Of The Properties Of PC/LCP Blends In The Presence Of Carbon Nanotubes, *Compos Part AAppl S*, 2009, 40, 1291–8.

[120] Chen Z., Liu X., Lu R., Li T., Fraction and Wear Mechanism Of PA6,6/PPS Blend, *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 602-608, doi.org/10.1002/app.25999.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Karatas E., Karsli NG., Yilmaz T., Effect of Chain Extender and Impact Modifier Addition on Adhezife Wear and Thermal Properties of Recycled Polycarbonate, 7th International Advances in Applied Physics and Materials Science Congress & Exhibition (APMAS 2017)

Karatas E., Karsli NG., Yilmaz T., Simultaneously Improvement of the Mechanical Strength and Fractural Toughness Properties of Recycled Polycarbonate in the Presence of Diisocyanate Based Chain Extender and Glycidyl Methacrylate Terpolymer Based Impact Modifier, 7th International Advances in Applied Physics and Materials Science Congress & Exhibition (APMAS 2017)

Gul O., **Karatas E**., Karsli N.G., Yilmaz T., Investigation the Effect of Chain Extender Addition on the Adhezife Wear, Thermal and Thermomechanical Properties of Glass Elyaf Reinforced Polyamide 6,6 Composites, 9th International Conference on Tribology, BALKANTRIB'17,13-15 September, Cappadocia, TURKEY

Karatas E., Gul O., Karsli NG., Yilmaz T., Investigation Effect of GrapheneNanoplatelet and 1,4-phenylene-bis- oxazoline Chain Extender Addition on Adhezife Wear and Thermomechanical Properties of Carbon Elyaf Reinforced PA6,6 Composites 9th International Conference on Tribology, BALKANTRIB'17, 13-15 September, Cappadocia, TURKEY (2017)

Karatas E., Gul O., Karsli N.G., Yilmaz T., Investigation Adhezife Wear and Thermomechanical Properties of Carbon Elyaf Reinforced Poly (PhenyleneSulphide) Composites In The Presence Of GrapheneNanoplatelet and Glycdyl Metachrylate Terpolymer, 9th International Conference on Tribology, BALKANTRIB'17, 13-15 September, Cappadocia, TURKEY (2017)

Gul O., **Karatas E**., Karsli NG., Yilmaz T., Investigation the Adhesive Wear, Mechanical and Thermal Properties of Polyamide 6,6 in the Presence of PBO, CBC and POSS Chain Extender, 2nd International Academic Research Congress 2017, INES, 18-21 October, Alanya, TURKEY (2017)

Karatas E., Gul O., Karsli NG., Yilmaz T., Mechanical, Thermal and Morphological Properties of Carbon Elyaf and GrapheneNanoplatelet Reinforced Polyamide 6,6 Hybrid Composites: Effect of Chain Extender Addition, 2nd International Academic Research Congress 2017, INES, 18- 21 October, Alanya, TURKEY (2017)

Gul O., **Karatas E**., Karsli N.G., Yilmaz T., Effects of Coupling Agent Addition on the Fracture Toughness, Mechanical, Thermal and Morphological Properties of Glass Elyaf Reinforced Polyamide 6,6 Matrix Composites, 4th International Conference on Computational Experimental Science and Engineering 2017, ICCESEN, 4-8 October, Side/Antalya, TURKEY (2017)

Gul O., **Karatas E**., Karsli NG., Yilmaz T., Mechanical, Thermal and Morphological Properties of GrapheneNanoplatelet and Carbon Elyaf Reinforced Poly (PhenyleneSulphide) Composites In The Presence Of Glycidyl Methacrylate Terpolymer as Matrix Modifier, 4th International Conference on Computational Experimental Science and Engineering 2017, ICCESEN, 4-8 October, Side/Antalya, TURKEY (2017)

Karatas E., Karsli NG., Yilmaz T., Gül O., Synergetic Effect Of Graphene Nanoplatelet, Carbon Fibre and Coupling Agent Addition On The Tribological, Mechanical and Thermal Properties Of Polyamide 6,6 Composites, Composites Part B-Engineering, 2019, 730-739.

ÖZGEÇMİŞ

1992 yılında İstanbul'da doğdu. 2009 yılında Avcılar Sabancı 50. Yıl Lisesi'nden mezun olduktan sonra, 2010 yılında Kocaeli Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümünde lisans eğitimine başladı. 2016 yılında Kocaeli Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümün'den mezun oldu ve aynı yıl Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Birden fazla bildiri ve makalenin hazırlanmasında görev aldı ve birçok uluslararası kongreye katılarak ilgili bildirilerin sunumunu yaptı. 2018 yılı şubat ayı itibari ile otomotiv yan sanayiye plastik parça tedarik eden A Grup'a bağlı Akplas Plastik Kalıp San. ve Tic. A.Ş.'de Proje Mühendisi olarak görev yapmaktadır.