T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

NANOJELKOT KAPLAMALI CAM ELYAF TAKVİYELİ POLİMER KOMPOZİTLERİN YAŞLANDIRMA SONRASI MEKANİK, TERMAL VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ VE İSTATİSTİKSEL ANALİZİ

Gökhan DEMİRCAN

MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2023

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
ÇİZELGELER DİZİNİ v
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ vi
1. GİRİŞ 1
1.1. Tezin Önemi ve Amacı 1
1.2. Tezin Katkısı ve Getireceği Yenilikler 2
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 3
3. MATERYAL ve YÖNTEM 12
3.1. Materyal 12
3.2. Yöntem 13
3.3. Yaşlandırma Uygulaması 17
3.4. Testler 19
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA 22
4.1. Su Emilim Testi 22
4.2. Donma/çözülme Yaşlandırma Testleri 28
4.2.1. Mekanik testler 28
4.2.2. SEM görüntü analizleri 34
4.2.3. Termal testler 36
4.2.4. ANOVA analizi 41
4.3. Hidrotermal Yaşlandırma Testleri 45
4.3.1. Mekanik testler 45
4.3.2. SEM görüntü analizleri 50
4.3.3. Termal testler 54
4.3.4. ANOVA analizi 59
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER 63
KAYNAKLAR 66

ÖZET

Doktora Tezi

NANOJELKOT KAPLAMALI CAM ELYAF TAKVİYELİ POLİMER KOMPOZİTLERİN YAŞLANDIRMA SONRASI MEKANİK, TERMAL VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ VE İSTATİSTİKSEL ANALİZİ

Gökhan DEMİRCAN

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Makina Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Murat KISA
Yıl: 2023, Sayfa: 72

Lif takviyeli polimer kompozitler sahip oldukları yüksek mukavemet ve hafiflik özelliklerinden dolayı klasik kompozitlere göre daha çok tercih edilirler. Montaj, tamirat ve üretim kolaylığından dolayı denizcilik alanlarında tercih edilen bu kompozitler çevresel şartlara maruz kalırlar. Olağanüstü özelliklere sahip olmalarına rağmen, ultraviyole radyasyona (UV), donma/çözülme döngülerine veya değişken hidrotermal koşullar gibi çevresel şartlara maruz kaldıklarında kullanım ömürleri azalır. Bu etkileri minimuma düşürüp kullanım ömürlerini optimum hale getirebilmek için lif takviyeli polimer kompozitlere jelkot kaplama uygulaması yapılır. Jelkotlar özellikle cam elyaf takviyeli polimer (CTP) kompozitler için yüzey görüntü kalitesi ve dış etkilere karşı performansı arttırmak maksadı ile kullanılır. En yaygın kullanılan jelkotlar, epoksi veya doymamış polyester bazlı termoset polimerlerdir. Literatürde CTP'lerin klasik jelkotlar ile kaplanarak çevresel şartlara karşı dayanım özelliklerini arttırma konusu üzerine çalışmalar mevcuttur. CTP'lerin kullanım ömürleri bu yöntem ile arttırılsa da daha uzun kullanım ömürlerine sahip kompozitlere ihtiyaç duyulmaktadır. Geleneksel olarak kullanılan jelkotlara kıyasla nanopartikül katkılı jelkotların mekanik ve bariyer özelliklerinin daha iyi olduğu bilinmektedir. Fakat nanopartikül katkılı jelkotların kompozitler için özellikle denizcilik alanlarında kullanılan CTP'ler için, kaplama uygulamalarında kullanılması ve bu kaplamanın kompozit malzemeyi çevresel şartlardan nasıl koruyacağı ile ilgili çalışmalar yok denilecek kadar azdır. Bu çalışmada cam elyaf takviyeli epoksi kompozitlerin yüzeyleri nanopartikül katkılı jelkotlar ile kaplanmış ve zorlu çevresel şartlara dayanıklılıkları test edilmiştir. Çalışma için cam elyaf seçilmesinin sebebi malzeme ve üretim maliyetinin düşük olması ve denizcilik alanında oldukça fazla kullanılmasıdır. Nanopartikül olarak literatürde de jelkot için olumlu katkıları olduğu bilinen titanyum dioksit (TiO_2) ve nanokil kullanılmıştır. Kaplama yöntemi olarak püskürtme kaplama yöntemi tercih edilmiştir. Kompozitler donma/çözülme döngüsü ve değişken hidrotermal koşullara maruz bırakılmış ve ardından bu faktörlerin kompozit malzemenin mekanik ve termal özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Mekanik testler; çekme testi, eğilme testi, basma testi ve tabakalar arası kayma testleridir. Termal testler Diferansiyel termal analiz (DTA) ve Termogravimetrik analiz (TGA) testleridir. Testlerden sonra deneysel sonuçların birbirleri arasındaki ilişkileri ve anlam bağıntıları ANOVA analizi ile istatiksel olarak değerlendirilmiştir. Sonuç olarak nano TiO_2'nin kompozit malzemenin hem mekanik hem de termal açıdan koruyucu özelliğini arttırdığı fakat nanokilin düşürdüğü tespit edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Cam elyaf, Nanojelkot, Kaplama, Hızlandırılmış yaşlandırma, Mekanik Özellikler

ABSTRACT

PhD Thesis

INVESTIGATION AND STATISTICAL ANALYSIS OF THE MECHANICAL, THERMAL AND PHYSICAL PROPERTIES OF NANOGELCOAT COATED GLASS FIBER REINFORCED POLYMER COMPOSITES AFTER AGING

Gökhan DEMİRCAN

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

Supervisor: Prof. Dr. Murat KISA
Year: 2023, Page: 72

Fiber-reinforced polymer composites are more preferred than conventional composites due to their high strength and lightness properties. These composites, which are preferred in marine applications due to their ease of assembly, repair and production, are exposed to environmental conditions. Despite having exceptional properties, their expected lifetime is reduced when exposed to environmental conditions such as ultraviolet radiation (UV), freeze/thaw cycles, or variable hydrothermal conditions. In order to minimize these effects and optimize their lifetime, gelcoat coating is applied to fiber-reinforced polymer composites. Gelcoats are especially used for glass fiber reinforced polymer (GRP) composites to improve surface quality and performance against environmental conditions. The most commonly used gelcoats are thermoset polymers based on epoxy or unsaturated polyester. In the literature, there are studies on the subject of increasing the resistance properties of GRPs against environmental conditions by coating them with classical gelcoats. Although the expected lifetime of FRPs is increased with this method, composites with longer lifetimes are needed. It is known that the mechanical and barrier properties of nanoparticle-doped gelcoats are better than traditionally used gelcoats. However, there are very few studies on the use of nanoparticle-doped gelcoats in coating applications for composites, especially for GRPs used in maritime areas, and how this coating will protect the composite material from environmental conditions.In this study, the surfaces of glass fiber reinforced epoxy composites were coated with nanoparticle-doped gelcoats and their resistance to harsh environmental conditions was tested. The reason for choosing glass fiber for the study is that the material and production cost is low and it is widely used in the marine applications. Titanium dioxide (TiO_2) and nanoclay, which are known to have positive contributions to gelcoat in the literature, were used as nanoparticles. Spray coating method was preferred as the coating method. Composites were exposed to freeze/thaw cycle and variable hydrothermal conditions, and then the effects of these factors on the mechanical properties of the composite material were investigated. Mechanical tests are tensile test, bending test, compression test and interlayer shear tests. Thermal tests are Differential thermal analysis (DTA) and Thermogravimetric analysis (TGA) tests. After the tests, the relations between the experimental results and the meaning relations were evaluated statistically by ANOVA analysis. As a result, it was determined that nano TiO_2 increased both the mechanical and thermal protective properties of the composite material, but the nanoclay decreased it.

KEY WORDS: Glass fiber, Nano gelcoat, Coating, Accelerated aging, Mechanical Properties

TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışması boyunca konu seçiminden yazım aşamasına kadar bilgi birikimi ve tecrübeleri ile beni yönlendiren, değerli bilgilerini benden esirgemeyen, danışman hocam, Harran Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Murat KISA'ya en içten teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışması boyunca, özellikle laboratuvar çalışmalarında sahip olduğu tecrübeleri ve engin bilgileriyle beni yönlendiren saygıdeğer hocam, Harran Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Doç. Dr. Mustafa ÖZEN'e verdiği emeklerinden dolayı en içten duygularımla minnettarım.

Çalışmalarım boyunca bana yardımcı olan Arş. Gör. Abuzer AÇIKGÖZ'e teşekkür ederim. Çalışmanın yapılabilmesi için gerekli maddi desteği sağlayan HÜBAK birimine teşekkür ederim.

Tüm çalışmam boyunca her zaman yanımda olup manevi desteğini benden esirgemeyen sevgili eşime teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Vakum destekli reçine infüzyon yöntemi 4
Şekil 2.2. Karbon elyaf/epoksi matris arayüzeyi 7
Şekil 2.3. Vinilester ve polyester jelkotların kabarma hasarları 10
Şekil 3.1. G100 jelkot püskürtme tabancası 13
Şekil 3.2. VARTM yönteminde kullanılan malzemeler 14
Şekil 3.3. VARTM yöntemi infüzyon aşaması 15
Şekil 3.4. CNC kesim işlemi 16
Şekil 3.5. Numunelerin çapak temizleme işlemi 16
Şekil 3.6. Jelkot kaplama işlemi 17
Şekil 3.7. Donma/çözülme ve hidrotermal yaşlandırma döngüleri 18
Şekil 3.8. Yaşlandırma kabinleri ve mekanik testler. 19
Şekil 3.9. ANOVA testi akış diyagramı 21
Şekil 4.1. Su emilim mekanizması 22
Şekil 4.2. Hidrotermal yaşlandırma altında kütle değişim grafiği 23
Şekil 4.3. Polyester reçinesinin hidroliz mekanizması 25
Şekil 4.4. En boy oranı yüksek bazı nanokil çeşitleri 27
Şekil 4.5. Nanokil SEM görüntüsü 27
Şekil 4.6. Mekanik test sonuçları sütun grafiği (DÇ) 30
Şekil 4.7. Çekme testi gerilme-birim şekil değiştirme grafiği (DÇ) 31
Şekil 4.8. Eğilme testi gerilme-birim şekil değiştirme grafiği (DÇ) 32
Şekil 4.9. TAK testi gerilme-uzama grafiği (DÇ) 33
Şekil 4.10. Basma testi gerilme-birim şekil değiştirme grafiği (DÇ) 33
Şekil 4.11. Donma/çözülme testi sonrası yüzey SEM görüntüleri 34
Şekil 4.12. Donma/çözülme testi sonrası kesit SEM görüntüleri 35
Şekil 4.13. Kaplamaların TGA eğimleri (DÇ) 37
Şekil 4.14. Kaplamaların DTA eğimleri (DÇ) 39
Şekil 4.15. Kaplamaların DTG eğimleri (DÇ) 41
Şekil 4.16. Mekanik test sonuçları sütun grafiği (Hid) 46
Şekil 4.17. Çekme testi gerilme-birim şekil değiştirme grafiği (Hid) 48
Şekil 4.18. Eğilme testi gerilme-birim şekil değiştirme grafiği (Hid) 48
Şekil 4.19. TAK testi gerilme-uzama grafiği (Hid) 49
Şekil 4.20. Basma testi gerilme-birim şekil değiştirme grafiği (Hid) 49
Şekil 4.21. Hidrotermal test sonrası yüzey SEM görüntüleri 50
Şekil 4.22. Hidrotermal test sonrası yüzey mikro görüntüler 52
Şekil 4.23. Hidrotermal test sonrası yüzey çatlak görüntüleri 53
Şekil 4.24. Hidrotermal test sonrası kesit alanı görüntüleri 53
Şekil 4.25. Kaplamaların TGA eğimleri (Hid) 55
Şekil 4.26. Kaplamaların DTA eğimleri (Hid) 56
Şekil 4.27. Kaplamaların DTG eğimleri (Hid) 58

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 2.1. Bazı elyaf takviyeli polimer kompozitler için donma/çözülme etkisi ile ilgili çalışmalar . 6
Çizelge 2.2. Elyaf takviyeli kompozitler için hidrotermal yaşlandırmayı inceleyen bazı çalışmalar 8
Çizelge 3.1. Polijel 211 jelkotunun özellikleri 12
Çizelge 3.2. Katkı malzemelerinin özellikleri 13
Çizelge 3.3. Üretilen kompozit malzemeler ve deney numune sayıları 18
Çizelge 3.4. Yapılan deneylerin standartları 20
Çizelge 4.1. Hidrotermal yaşlandırma altında kütle değişim değerleri (%) 23
Çizelge 4.2. Donma/çözülme mekanik test sonuçları 29
Çizelge 4.3. Kaplamaların DTA sıcaklık sonuçları (DÇ) 38
Çizelge 4.4. Çekme gerilmesi için 90 günlük değişim oranları (DÇ) 42
Çizelge 4.5. Varyansların homojenliği testi (DÇ) 42
Çizelge 4.6. ANOVA testi (DÇ) 43
Çizelge 4.7. Çekme testi için çoklu karşılaştırma TUKEY testi (DÇ) 43
Çizelge 4.8. Eğilme testi için çoklu karşılaştırma TUKEY testi (DÇ) 44
Çizelge 4.9. TAK testi için çoklu karşılaştırma TUKEY testi (DÇ) 44
Çizelge 4.10. Basma testi için çoklu karşılaştırma TUKEY testi (DÇ) 45
Çizelge 4.11. Hidrotermal mekanik test sonuçları 46
Çizelge 4.12. Kaplamaların DTA sıcaklık sonuçları (Hid) 57
Çizelge 4.13. Çekme gerilmesi için 90 günlük değişim oranları (Hid) 59
Çizelge 4.14. Varyansların homojenliği testi (Hid) 59
Çizelge 4.15. ANOVA testi (Hid) 60
Çizelge 4.16. Çekme testi için çoklu karşılaştırma TUKEY testi (Hid) 60
Çizelge 4.17. Eğilme testi için çoklu karşılaştırma TUKEY testi (Hid) 61
Çizelge 4.18. TAK testi için çoklu karşılaştırma TUKEY testi (Hid) 61
Çizelge 4.19. Basma testi için çoklu karşılaştırma TUKEY testi (Hid) 62

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Al_2O_3	Alüminyum oksit
ASTM	Amerikan test ve malzeme kurumu
CNC	Bilgisayarlı sayısal kontrol
CTP	Cam elyaf takviyeli polimerik kompozitler
DÇ	Don-Çöz
DTA	Diferansiyel termal analiz
DTG	Türev termogravimetrisi
Hid	Hidrotermal
ISO	Uluslararası Standartlar Teşkilatı
MMT	Nano montmorillonit kil
NaCI	Sodyum Klorür
PBAT	Polibütilen adipat tereftalat
PET	Polietilen tereftalat
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SiO_2	Silisyum dioksit
TAK	Tabakalar arası kayma
TGA	Termogravimetrik analiz
TiO_2	Titanyum dioksit
VARIM	Vakum destekli reçine infüzyon yöntemi
VARTM	Vakum destekli reçine transfer yöntemi
UV	Ultraviyole radyasyonu

1. GİRİŞ

1.1. Tezin Önemi ve Amacı

Cam elyaf takviyeli polimerik (CTP) kompozitler, kompozit malzeme yapımında en çok kullanılan malzemelerdir. Gerek uygun maliyetli olması gerek üretim kolaylığı ve dayanıklığından dolayı özellikle denizcilik sektöründe sıklıkla tercih edilirler. Elyaflarla güçlendirilmiş bu kompozitlerin mekanik davranışı temel olarak lif mukavemetine ve modülüne, kimyasal stabiliteye, matris mukavemetine ve gerilme transferini sağlamak için lif/matris arasındaki arayüz bağlanmasına bağlıdır. Mekanik özellikleri belirleyen bu etmenler, kompozitlerin sert çevresel şartlara maruz kalmasıyla zayıflar ve böylece kullanım ömürleri azalır. Bunu engellemek ve kullanım ömürlerini arttırmak için kompozitlere klasik olarak jelkot kaplaması yapılır.

Bu çalışmanın amacı jelkot kaplamalara nanopartikül ekleyerek nano jelkot üretip bunların çevresel şartlara karşı dayanım özelliklerini incelemektir. Böylece cam elyaf takviyeli polimer kompozitlerin kullanım ömürlerinin arttırılması hedeflenmektedir. Bu kapsamda bu çalışmada çevresel şartlara karşı dayanımı genel olarak arttırdığı bilinen nano TiO_2 ve nanokil partikülleri kullanılmıştır. Ayrıca ana hedeften ayrı olarak hangi nanopartikülün çevresel şartlara karşı daha dayanıklı olduğu tespit etmek diğer bir hedeftir. Bu işlem sırasında nanopartikül ilave oranları ağırlıkça %1, 2, 3 oranlarında seçilmiştir. Sonuçların ölçülebilir ve ulaşılabilir nitelikte olması için nano jelkot ile kaplanan kompozitler donma/çözülme döngülerine ve değişken hidrotermal koşullar gibi çevresel şartlara maruz bırakılmış ve ardından mekanik özellikleri incelenmiştir. Mekanik olarak önemli testlerden olan çekme testi, eğilme testi, basma testi ve tabakalar arası kayma testi yapılmış ve kompozitlerin mekanik özelliklerinin ne kadar korunduğu sayısal verilerle tespit edilmiştir. Kaplamaların termal stabilitesi de termal testlerle tespit edilmiştir. Son olarak elde edilen deneysel sonuçların birbirleri arasındaki ilişki ANOVA testi uygulanarak istatiksel açıdan değerlendirilmiştir.

1.2. Tezin Katkısı ve Getireceği Yenilikler

Yapılan çalışmanın katkısı ve literatüre getireceği yenilikler aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

- Klasik jelkot üretimi bir adım ileri götürülmüş ve çevresel şartlara karşı dayanım özelliği daha yüksek olan nano jelkotlar üretilmiştir.

- Denizcilik sektöründe sıklıkla kullanılan cam elyaf takviyeli polimer kompozitler (CTP) nano jelkolar ile kaplanmış ve çevresel şartlara karşı dayanım değerleri klasik jelkotlar göre daha da arttırılmıştır.

- Nano TiO_2 ve nanokil'in jelkotlar üzerindeki etkisi incelenmiş ve çevresel şartlara karşı en duyarlı olan nanopartikül tespit edilmiştir.

- Literatürde henüz çalışılmamış hızlandırılmış çevresel şartların nano jelkot kaplanmış CTP'lerin mekanik özelliklerini nasıl koruduğu, hasar mekanizmaları ile beraber tespit edilmiş ve kaplamaların termal stabiliteleri incelenmiştir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Kompozitler bu yüzyılın mevcut en umut verici ve geleceği parlak malzemeleridir. Özellikle sentetik veya doğal malzemelerin elyaflarıyla takviye edilmiş polimer kompozitler, sahip oldukları yüksek mukavemet ve hafifliklerinden dolayı bilim adamlarının ilgisini oldukça fazla çekmektedir (Sherif ve ark., 2019; Yashas ve ark., 2018). Elyaf takviyeli polimer kompozitler, yüksek mukavemet/ağırlık oranının yanı sıra yüksek dayanıklılık, sertlik, enerji sönümleme, korozyon ve aşınma özelliklerine de sahiptirler. Bu gibi çeşitli özellikler, kompozit malzemelerin mekanik, inşaat, havacılık, otomobil, biyomedikal, denizcilik ve diğer birçok sektörde kullanılmasına olanak sağlar (Ghobarah ve ark., 2002; Zindani ve Kumar, 2019).

Elyaf takviyeli polimer kompozitlerin arasından en çok tercih edileni cam elyaf takviyeli polimer kompozitlerdir (Sathishkumar ve ark., 2014). İlk kullanılışları eski mısırlılara kadar dayanan cam elyaf kompozitler sergiledikleri yüksek mukavemet, esneklik, ucuzluk ve kimyasallara karşı direnç özelliklerinden dolayı başta denizcilik sektörü olmak üzere otomotiv, havacılık ve elektronik alanlarda kullanılmaktadırlar.

Cam elyaf takviyeli polimer kompozitlerin çeşitli üretim yöntemleri mevcuttur. Aralarında en yaygın olarak kullanılanları; el yatırma, sıcak pres ve vakum destekli reçine infüzyon (VARIM) yöntemleridir (Hennigan ve Beavers, 2010). En çok tercih edilen yöntem basitliğinden dolayı el yatırma yöntemi olsa da yüksek dayanım ve kompleks şekillere sahip büyük boyutlu kompozitlerin arzu edildiği yerlerde VARIM yöntemi tercih edilmektedir (Abusrea ve ark., 2019).

Klasik bir VARIM yönteminin aşamaları aşağıdaki gibidir;

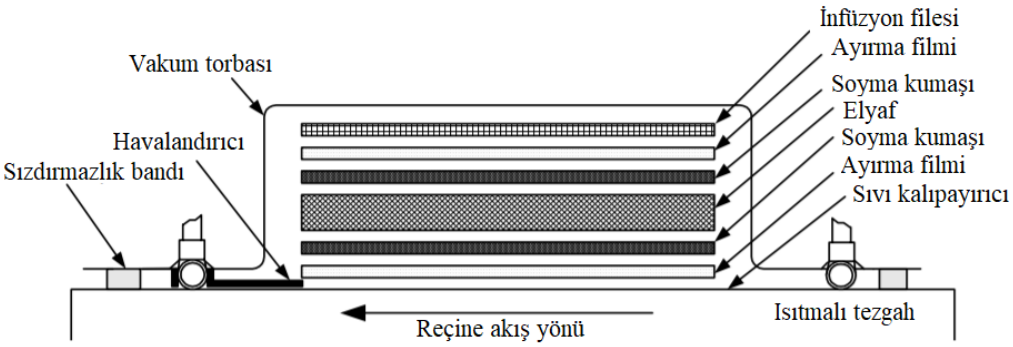
a. Tezgâh yüzeyine elyaf tipi bir kumaş ile birlikte ayırma filmleri ve soyma kumaşları yerleştirilir.

b. Sistem bir vakum torbasıyla kapatılır ve içerideki hava bir vakum pompası ile boşaltılır.

c. Harici bir hattan sertleştiricisi eklenmiş sıvı reçine, vakum yardımı ile sisteme infüze edilir.

d. Son adım olarak kürleme işlemi gerçekleştirilir ve kompozit plaka tezgâhtan sökülür (Goren ve Atas, 2008).

Kürleme işlemi, optimum mekanik özelliklere sahip kompozit parçalar üretmek için çok önemlidir. Kompozit plakanın tüm bölgelerinde neredeyse aynı sertleştirme koşullarının oluşması beklenir. Bu nedenle, ısıtma tezgâhı yüzeyi boyunca düzgün bir sıcaklık dağılımı büyük önem taşımaktadır. VARIM yönteminin şematik gösterimi Şekil 2.1.'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Vakum destekli reçine infüzyon yöntemi

Cam elyaf takviyeli polimer kompozitler (CTP) hafifliği ve korozyona dayanıklılığından dolayı denizcilik alanında oldukça fazla kullanılmaktadır (Rubino ve ark., 2020). İlk olarak 1940'larda donanma personel teknelerinde kullanılan CTP'ler zamanla yatlarda, hobi araçlarında ve performans teknelerinde de kullanılmaya başlanmıştır (Ertuğ, 2013).

Denizcilik alanındaki yapılar için, mukavemet ve işlenebilirlik özellikleri nedeniyle özellikle E-cam elyaf kullanılmaktadır. Nispeten ucuz, su bozulmasına karşı dirençli E-cam elyafların denizcilik laminatlarında kullanımı her geçen gün artmaktadır.

CTP'ler olağanüstü özellikler sergilemelerine rağmen başta denizcilik sektöründe olmak üzere çeşitli çevresel şartlara maruz kalırlar. Aşırı sıcaklıklara karşı

hassasiyetleri artar ve alkalin koşullara maruz kaldığında zayıf dayanıklılık özellikler gösterirler. Ayrıca ultraviyole (UV) radyasyonu, donma/çözülme döngüleri veya değişken hidrotermal koşullara maruz kaldıklarında performansları ve kullanım ömürleri azalır (Bazli ve ark., 2019). Bu kompozitlerin yapısal olmayan elemanlarda, ikincil yapılarda ve mevcut yapıların rehabilitasyonu ve güçlendirilmesi alanlarında, özellikle taşıma ve depolama gibi faaliyetlerin gerçekleştirildiği alanlarda maruz kaldıkları sert çevresel koşullardan dolayı kullanım ömürleri sınırlıdır (Ma ve ark., 2018).

Düşük sıcaklıklarda donma/çözülme döngüsüne maruz kalan CTP'lerde su emiliminin de etkisi ile matris çatlamaları meydana gelir ve böylece kompozitlerin dayanım değerleri azalır. Bunun sebebi reçine ve elyaf arasındaki termal genleşme katsayısının farklı olmasıdır (Koller ve ark., 2007). Termal genleşmelerin farklı olması kompozitlerin matris elyaf arayüzlerindeki gerilmeleri arttırır ve elyaf/reçine ayrışmasına sebep olur. Bu yüzden donma/çözülme döngüsünün etkisi belirli bir düşük sabit sıcaklığın etkisinden daha fazladır (Karbhari ve ark., 2003). Ayrıca, sıfır altı sıcaklıklar nedeniyle oluşabilecek mikro çatlaklar reçine hidrolizini, plastikleşmeyi ve reçine matrisine nem girişini artırabilir, böylece CTP'lerin mekanik özelliklerinin daha da düşmesine sebep olabilir. Başka bir deyişle, döngü sıcaklık evresinde (ıslak döngü) iken nemin reçine çatlakları tarafından emilmesine ve sıkışmasına neden olurken, sıcaklık düşürüldüğünde donma gerçekleşerek genleşmeye sebep olur ve çatlak büyüyerek elyaf/reçine arayüzüne zarar verir (Karbhari ve ark., 2002).

Lif takviyeli polimer kompozitlerin donma/çözülme etkisi altında hasara uğrama mekanizmaları aşağıdaki gibi yazılabilir;

• Sıfırın altında sıcaklığa maruz kalan kompozitte matris sertleşmesi, matris mikro çatlaması ve elyaf-reçine ara yüzey bozulması meydana gelebilir.

• Tuz varlığında donma-çözülme etkisi hızlanabilir, tuz birikintilerinin oluşumu ve genişlemesi nedeniyle bozulma ve neme bağlı şişme meydana gelebilir. Tuzun varlığı suyun donma derecesini düşürür ve daha düşük sıcaklıklarda sıvı halde kalabilen su daha sık donma-çözülme döngülerine yol açar.

• Reçinenin çalışma sıcaklığından daha yüksek sıcaklılarda yeniden kürlenme meydana gelebilir ve sıcaklığın etkisi ile beraber termal bozunma oluşabilir.

• Elyaf/reçine arasındaki termal genleşme katsayısındaki farklılıklar yüksek olursa tabakalar arası kayma meydana gelebilir (Karbhari ve ark., 2003).

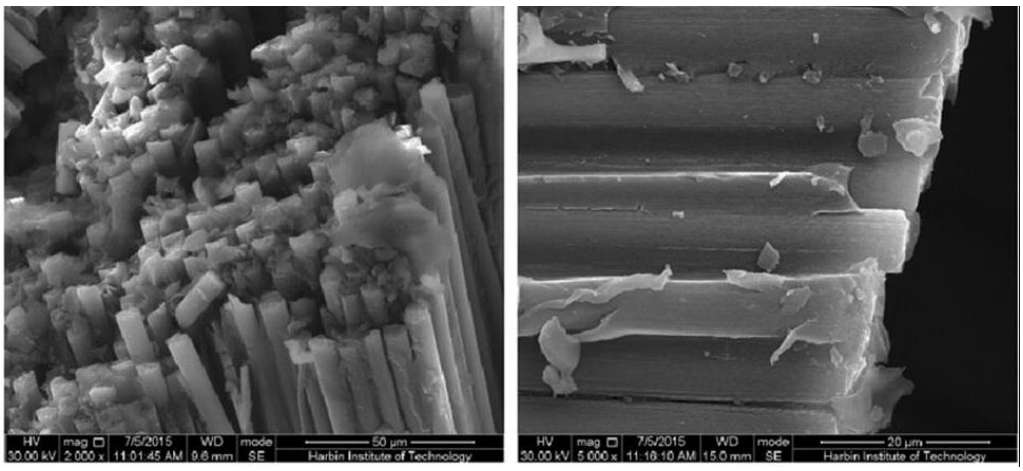
CTP'lerin ömürleri boyunca yaşayabilecekleri termal döngü sayısı için belli bir standart bulunmamaktadır. Bundan dolayı donma/çözülme döngü sayısını belirlemek için, ASTM D6944-15 veya ASTM D7792/D7792M-15 standardı baz alınabilir. Bu standartlara göre 25 yıllık bir ömür için 50 döngü ön görülmektedir. Bununla birlikte literatürde farklı döngüler de kullanılmıştır. Çizelge 2.1.'de literatürde kullanılan çeşitli döngüler ve özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.1. Bazı elyaf takviyeli polimer kompozitler için donma/çözülme etkisi ile ilgili çalışmalar

Yazarlar	Matris Tipi	Elyaf	Yaşlandırma Koşulu	Süre (Saat)	Sıcaklık	Döngü
Bazli ve ark. (2019)	Epoksi	Cam	Su	2000	-20 ºC (14 saat) 20 ºC (8 saat)	90 Döngü
Lopez-Anido ve ark. (2004)	Vinilester	Cam	Kuru+Su	480	-18 ºC (8 saat) 38 ºC (16 saat)	20 Döngü
Karbhari ve ark. (2002)	Vinilester	Cam	Su	2400	-10 ºC (8 saat) 22.5 ºC (8 saat)	150 Döngü
Alkhader ve ark. (2018)	Vinilester	Karbon	Kuru	---	-23 ºC (4 saat) 19 ºC (6 saat)	25, 50, 75, 100 Döngü
Koller ve ark. (2007)	Vinilester	Karbon ve Cam	Kuru	750	-29 ºC (1 saat) 20 ºC (20 dk)	250 Döngü

CTP'ler kullanım alanlarının geniş olmasından dolayı farklı çevresel şartlara maruz kalabilirler. Değişken hidrotermal koşullar da bunlardan biridir. Hidrotermal koşullar; nem, sıcaklık ve suyun eşzamanlı etkilerinin görüldüğü koşullardır (Xian ve Karbhari, 2007; Yilmaz ve Sinmazcelik, 2010). Bu çevresel koşulun en çok etkilediği özellik elyaf/matris arayüzüdür. Çevresel şartlara karşı genellikle kompozitlerin en zayıf bölgesi elyaf/matris arayüzü olarak bilinir, bu da emilen su ile birlikte elyaf/matris içerisindeki nemin daha da kolay yayılmasına sebep olur (Hong, 2012).

Çok sayıda deneysel çalışma ve günlük hayattaki deneyimler, yüksek sıcaklıklara ve yüksek neme uzun süre maruz kalmanın kaçınılmaz bir şekilde lokal gerilmelere yol açtığını göstermiştir (Han ve Nairn, 2003). Düzgün olmayan gerilme dağılımları, mikro çatlakların başlamasını kolaylaştırır ve yayılmasını büyük ölçüde etkiler ve böylece CTP'lerin çalışma performanslarında düşüş meydana gelir (Tsai ve ark., 2009). CTP'ler için hidrotermal yaşlanma bozulmasında iki ayrı ana mekanizma söz konusudur (Zhang ve Mi, 2020). Birincisi, suyun emilmesinden kaynaklı şişme ve bazı durumlarda plastikleşme (plasticization) gibi geri dönüşümlü fiziksel süreçleri kapsar. İkincisi, tamamen kuruma (desiccation) olayı gerçekleştikten sonra bile kalan geri dönüşü olmayan bozulma davranışıdır. Bu geri dönüşümsüz bozulmanın sebebi reçinelerin kimyasal hidrolizinden kaynaklanan çatlaklar ve kavitasyonlardır (Lu ve ark., 2015). Her iki bozulma mekanizmasında da yüksek sıcaklık ve nem, kompozitlerin yaşlanmasını hızlandırır ve kullanım süresinin azalmasına sebep olur. Sıcaklık ne kadar yüksek olursa su difüzyonu o kadar hızlı gerçekleşir ve elyaf/matris ara yüzeyi çabuk hasara uğrar. Klasik bir elyaf/matris ara yüzeyi Şekil 2.2.'de gösterilmiştir (Wang ve ark., 2018).



Şekil 2.2. Karbon elyaf/epoksi matris arayüzeyi

Çizelge 2.2.'de hidrotermal yaşlandırma etkisinin elyaf takviyeli polimer kompozitler üzerinde etkisini inceleyen bazı çalışmalar verilmiştir.

Literatür taramalarından görüldüğü gibi CTP'ler birçok farklı çeşit çevresel şartlara maruz kalmaktadır. Bilim adamları çevresel şartların etkilerini minimuma

düşürebilmek için kompozit malzemelere jelkot kaplama uygulaması yapmaktadır. Jelkotlar genellikle stiren veya diğer organik çözücüler içinde çözülmüş reçine sistemleridir. Bu jelkotların ana işlevi kompozit malzemelerin yüzeyini korumak ve estetik bir görünüm kazandırmaktır (Summerscales, 2016). Jelkotlar organik bir çözelti formunda saf reçinelerdir (doymamış polyester reçineleri, epoksi reçineleri, vinil ester reçineleri vb.). Moleküller arasında güçlü bir bağ elde etmek ve böylece dayanıklı bir jelkot üretmek için genellikle jelkot ve kompozitin matrisi aynı reçine tipinden seçilir (Pomázi ve Toldy, 2019). Saf reçinelerin yanı sıra, jelkot sistemleri genellikle reaktif seyrelticiler (jelkotun viskozitesini ayarlamak için) ve katkı maddeleri veya dolgu maddeleri (mevcut olanı geliştirmek veya yeni özellikler sağlamak için) içerir.

Çizelge 2.2. Elyaf takviyeli kompozitler için hidrotermal yaşlandırmayı inceleyen bazı çalışmalar

Yazarlar	Matris Tipi	Elyaf	Yaşlandırma Koşulu	Süre (Saat)	Sıcaklık (ºC)
Fitriah ve ark. (2017)	Epoksi	Cam	Musluk Suyu	500, 1000, 1500	80
Nayak ve ark. (2018)	Epoksi	Cam	Su (Ph: 5.65)	720	70
Wang ve ark. (2018)	Epoksi	Karbon	Saf Su	240, 720, 1440, 2160, 2880	60
Zhang ve Mi (2020)	Epoksi	Cam	Saf Su	1080, 2160	30, 60, 90
Nayak (2019)	Epoksi	Cam	Musluk Suyu	720	70

Jelkot kaplama işlemi sırasında en önemli adımlardan biri jelkotun kürlenmesidir. Termoset reçineler kürlenme işlemi sırasında, düşük molekül ağırlıklı bir sıvıdan veya oligomerik bileşiklerden, tamamen geliştirilmiş üç boyutlu çapraz bağlı ağlara sahip katılara dönüşür. Çapraz bağ yapıları genellikle sertleştirici maddeler, sıcaklık, basınç veya radyasyon tarafından başlatılan kimyasal reaksiyonlar aracılığı ile oluşur. İki bileşenli polimer jelkotlar için sertleştirme işlemini kolaylaştırmak adına yaklaşık 12 saat kürlenme süresine ve 60 ºC ile 160 ºC 'de ekstra ısıtmaya ihtiyaç duyulur (Burton, 2006). Ayrıca, yüksek oranda çapraz bağlanmış bir yapıya ulaşmak için kürlenme sonrası işlem de gereklidir (Ren ve ark., 2006).

Dogan ve ark. (2018) vakum destekli reçine infüzyon yöntemini kullanarak tek eksenli cam elyaf takviyeli epoksi kompozitler üretmiş ve bunları Polijel P-211 tipi

jelkot ile kaplamışlardır. Farklı renk jelkot kullanarak kapladıkları kompozitleri nem ile beraber Ultraviyole ışın yaşlandırmasına maruz bırakmış ve bunların mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Sonuç olarak yaşlandırma etkisinin çekme ve darbe dayanımı özelliklerini azalttığını ve jelkot kaplamanın bu azalmayı olumlu manada etkilediğini tespit etmişlerdir. Ayrıca sarı renk kaplamanın siyah renk kaplamaya göre daha çok koruduğunu gözlemlemişlerdir. Ahmad ve ark. (2015) cam elyaf takviyeli polyester kompozitleri pres yöntemi ile üretmiş ve bunları farklı kompozisyonlara sahip jelkot ile kaplamışlardır. Üretilen kompozitleri 1 ve 6 aylık sürelerle deniz ve nehir suyuna maruz bırakmış ve bunların mekanik özelliklerindeki değişimleri incelemişlerdir. Sonuç olarak maruziyet süresi arttıkça kompozitlerin dayanım değerlerinin azaldığını ve en iyi korumayı sağlayan kompozisyonun K2 kompozisyonu olduğunu tespit etmişlerdir. Fraisse ve ark. (2018) jelkot kaplanmış cam elyaf takviyeli polimer laminatların üzerinde darbe yorulması deneyleri yapmış ve hasar mekanizmalarını araştırılmışlardır. Darbe yorulma hasarı oluşturmak için tek noktalı darbe yorulması test cihazı geliştirmişlerdir. Sonuç olarak sundukları tekniğin, yüksek hızlı darbe hasarlarını, özellikle rüzgâr türbini kanatlarının erozyonunu incelemek için kullanılabilir olduğunu tespit etmişlerdir. Klasztorny ve ark. (2017) cam elyaf takviyeli vinilester kompozitleri reçine infüzyon yöntemi ile üretmiş ve bunları fırça yöntemini kullanarak jelkot ile kaplamışlardır. Bu kompozitleri 35 ºC'de 5 ay süre ile Ultraviyole ışınlarına maruz bırakmışlardır. Sonuç olarak Ultraviyole ışınlarının kompozitin dayanım değerlerini azalttığını ve jelkot uygulamasının bu oranı düşürdüğünü gözlemlemişlerdir.

Görüldüğü gibi geleneksel jelkotlar kompozit malzemeleri çevresel şartlara karşı genel olarak korumak için kullanılmıştır. Fakat jelkotların içerisine nanopartikül ilave ederek bu koruma seviyesini arttırmak mümkündür. Firdosh ve ark. (2018) denizcilik uygulamaları için vinilester ve izoftalik polyester tabanlı jelkotların içerisine nano montmorillonit kil (MMT) ilave ederek (kütlece %1 ev %2) nano jelkot üretmiş ve bunların su emme karakteristiklerini incelemişlerdir. Homojen bir karışım oluşturabilmek için ultrasonik karıştırıcı ve vidalı ekstrüder kullanmış ve ürettikleri nanojelkotları 30 ºC ve 50 ºC'lerde 1400 saat boyunca higrotermal yaşlandırmaya maruz bırakmışlardır. Sonuç olarak ağırlıkça %1 nanokil ilavesinin, nem yayılımını ve

geçirgenliğini azalttığını tespit etmişlerdir. Ayrıca iki reçine arasında, saf vinilesterin saf polyestere göre; nanokil katkılı vinilesterin nanokil katkılı polyestere göre her iki sıcaklıkta da üstün nem direnci gösterdiği tespit edilmiştir. Şekil 2.3.'te vinilester (P222) ve polyester (P444) jelkotların kabarma hasarları gösterilmektedir.



Şekil 2.3. Vinilester ve polyester jelkotların kabarma hasarları

Scholz ve ark. (2014) SiO_2, Al_2O_3 ve TiO_2 nanopartiküllerini hacimce %0.5, 1, 2, 4, 6 oranlarında kullanarak epoksi bazlı nano jelkotlar üretmiş ve bunlarla tek eksenli karbon elyaf takviyeli epoksi kompozitleri kaplamışlardır. Kapladıkları kompozitlerin mekanik, aşınma ve difüzyon özelliklerini incelemişlerdir. Bu çalışmada kompozit numuneler herhangi bir yaşlandırmaya maruz bırakılmamıştır. Mekanik özellikler incelenirken yalnızca epoksi jelkot ile nanopartikül katkılı epoksi jelkotların özellikleri incelenmiş ve nanopartikül katkılı olanların dayanım değerlerinin daha yüksek çıktığı tespit edilmiştir. Ayrıca Al_2O_3 katkısında sürtünme özelliklerinde iyileşme gözlemlenirken, TiO_2 katkısında en iyi bariyer özelliği tespit edilmiştir. Başka bir çalışmada Zhang ve ark. (2009), izoftalik polyester jelkotuna nanokil ekleyerek nano jelkot üretmiş ve kırpık cam elyaf kullanarak kompozitlerin yüzeyini kaplamışlardır. Kompozit plakaları 140 gün boyunca 65 ºC'deki sıcak suya maruz bırakmış ve plakaların kabarma özelliklerini incelemişlerdir. Sonuç olarak nanokil katkısının kabarma özelliğini olumlu manada arttırdığını tespit etmişlerdir. Bu çalışmada herhangi bir şekilde mekanik özelliklerdeki değişim incelenmemiştir.

Literatür taramalarından görüldüğü gibi cam elyaf takviyeli polimer kompozitlerin çeşitli çevresel şartlara karşı dayanımını arttırmak için kaplama çalışmaları olmasına rağmen bu çalışmalar klasik jelkot ile sınırlı kalmıştır. Aynı zamanda literatürde nano jelkotlar ile ilgili çalışmalar yapılmış fakat bunların çevresel şartlara karşı kompozit plakaların mekanik özelliklerini nasıl koruduğu ile ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Bu çalışmada kaplama olarak klasik jelkotların koruyuculuk özelliklerini arttırmak için nanojelkotlar üretilmiş ve cam elyaf takviyeli polimer kompozitler püskürtme yöntemi ile kaplanmıştır. Kaplamaların termal stabiliteleri ile kaplandıkları kompozitin mekanik özelliklerini ne kadar korudukları tespit edilmiştir.

Nanojelkot kaplamaların kullanım ömürleri boyunca termal özelliklerindeki değişimlerini tespit etmek oldukça önemlidir. Bu kaplamaların termal özelliklerindeki azalmalar, kaplamaların koruyucu özelliğini düşürmekte ve kullanım ömürlerini azaltmaktadır. Bu da jelkotların kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. Bu çalışmanın diğer bir özgün yanı nanojelkotların termal özelliklerindeki değişimleri gerçek zamanlı bir uygulama sırasında tespit etmektedir. Literatürde termal özelliklerin direk tespit edildiği çalışmalar olmasına rağmen gerçek zamanlı bir kaplama uygulamasında kullanımları ile ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Ayrıca bu çalışma ile nanojelkotların yaşlandırma uygulaması sonrası lif takviyeli polimer kompozitlerin mekanik özelliklerindeki değişimlerin anlamlı olup olmadığı ANOVA analizi ile tespit edilmiştir. Nanojelkotların mekanik açıdan koruyuculuğunun istatiksel olarak tespit edildiği bir çalışmaya literatürde rastlanmamıştır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Tez çalışması kapsamında kaplanacak olan cam elyaf takviyeli epoksi kompozitlerin üretimi için kullanılan malzemeler 300 g/m^2 alan ağırlığına sahip Twill örgü cam elyaf ve 600-900 mPas viskozite değerine sahip Propox LR300/LH300 Laminasyon epoksi setleridir. LR300 reçinesinin yoğunluğu 1.15 g/cm^3 iken LH300 sertleştiricisinin yoğunluğu 1.05 g/cm^3'dür. Laminasyon Reçinesi LR300 ve Sertleştirici LH300 karışım oranı 100:50 ± 2 g'dır.

Kaplama malzemesi olarak Püskürtme Tipi Polijel 211 jelkotu kullanılmıştır. Sertleştirici olarak Mek Peroksit tercih edilmiştir. Bu jelkot orto/NPG esaslı, tiksotropik, hızlandırıcı ihtiva eden, performans jelkotudur. 1300-2000 mPas aralığında bir viskozite değerine sahiptir. Jelleşme süresi 10-16 dk arasındadır. Firma tarafından verilen saf kaplamanın özellikleri Çizelge 3.1.'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Polijel 211 jelkotunun özellikleri

Özellik	Değer	Birim	Test Metodu
Yük Altında Eğilme Sıcaklığı	83	°C	ISO 75-A
Yük Altında Eğilme Sıcaklığı	96	°C	ISO 75-B
Su Absorpsiyonu	0.172	%	ISO 0062
Barkol Sertliği (Barcol 934-1)	43	-	ASTM-D 2583
Eğilme Dayanımı	118	MPa	ISO 0178
Kopmadaki Uzama, Eğilme	4.1	%	ISO 0178
Çekme Dayanımı	58	MPa	ISO 0527
Kopmadaki Uzama, Çekme	2.2	%	ISO 0527

Kaplama polimeri için tercih edilen katkı malzemeleri olan nano TiO_2 ve nanokilin özellikleri Çizelge 3.2.'de verilmiştir. Nanopartiküller Nanografi Nano Technoloji'den satın alınmıştır.

Jelkot püskürtme için G100 püskürtme tabancası kullanılmıştır. Püskürtme başlığı olarak üreticinin jelkotlar için önerdiği 4.7 mm çapında FN 6 başlığı tercih edilmiştir. Tabancanın görseli Şekil 3.1.'de verilmiştir. Püskürtme işlemi için

KULETAŞ'ın 100 lt kapasiteli, 495 lt/dk hava emişine sahip, 3 Hp gücünde, 8 bara kadar ayarlanabilen kompresörü kullanılmıştır.

Çizelge 3.2. Katkı malzemelerinin özellikleri

	TiO_2	Kil
Boyut	38 nm	800 nm
Saflık	99.55%	99.9%
Tip	Anataz	-



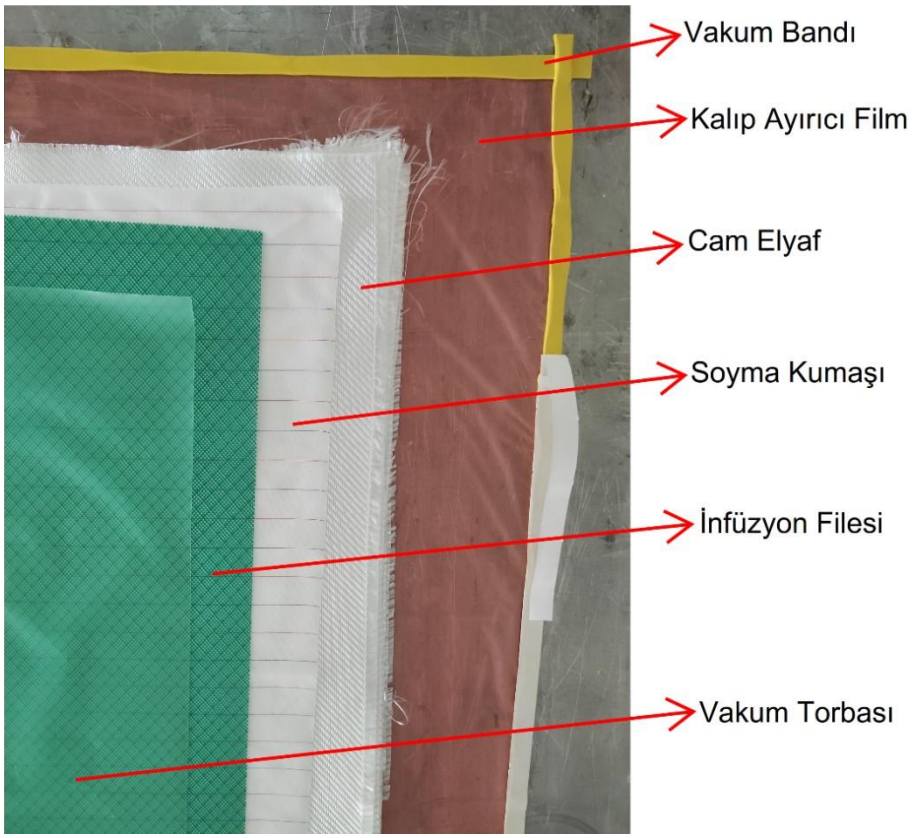
Şekil 3.1. G100 jelkot püskürtme tabancası

3.2. Yöntem

İlk aşamada kaplanacak cam elyaf takviyeli epoksi kompozit plakalar üretilmiştir. Bu üretim için takviye malzemesi olarak alan ağırlığı 300 g/m^2 olan Twill dokuma tipine sahip Cam elyaf kullanılmıştır. Matris malzemesi olarak Vakum üretim yöntemine uygun Propox LR300 epoksi reçinesi ile Propox LH300 epoksi sertleştirici kullanılmıştır. Üretim aşaması aşağıdaki gibidir.

- İlk aşamada plakanın üretileceği tezgâh temizlenmiştir.
- Temizlenen tezgâhın üzerine uygun boyutta kalıp ayırıcı film serilmiş ve vakum sızdırmazlığını sağlamak için vakum bandı ile etrafı kapatılmıştır.

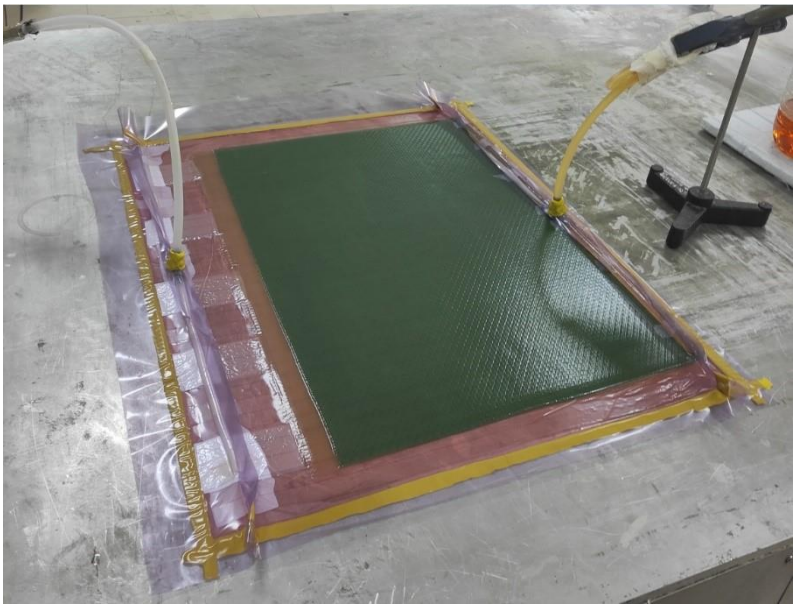
- Ayırıcı film üzerine uygun ebatlarda kesilmiş cam elyaflar (11 kat çekme ve eğilme numunesi için, 27 kat tabakalar arası kayma ve basma numunesi için) serilmiştir.
- Cam elyafların üzerine kompozit plakayı sistemden rahat sökebilmek için soyma kumaşı serilmiştir.



Şekil 3.2. VARTM yönteminde kullanılan malzemeler

- Epoksi reçinesinin plaka boyunca infüze edilmesini kolaylaştırmak için soyma kumaşının üzerine infüzyon filesi serilmiştir.
- Bu filenin üzerine reçinenin akışını sağlamak için infüzyon hortumları hem girişe hem de çıkışa yerleştirilmiştir.
- Son katmanda sistemi kapalı bir sisteme dönüştürmek için en üstte vakum poşeti serilmiş ve sızdırmazlık sağlanmıştır. Vakum infüzyon malzemeleri ve sıralanışları Şekil 3.2.'de gösterilmiştir.

Sistem kapatılıp sızdırmazlıktan emin olunduktan sonra reçine hazırlanmıştır. Laminasyon Reçinesi LR300 ve Sertleştirici LH300 karışım oranı 100:50 g'dır. Reçine hazırlandıktan sonra sisteme infüze işlemi Şekil 3.3.'deki gibi gerçekleştirmiştir. Ardından plaka 80 °C'de 2 saat boyunca kürlenmeye bırakılmıştır.

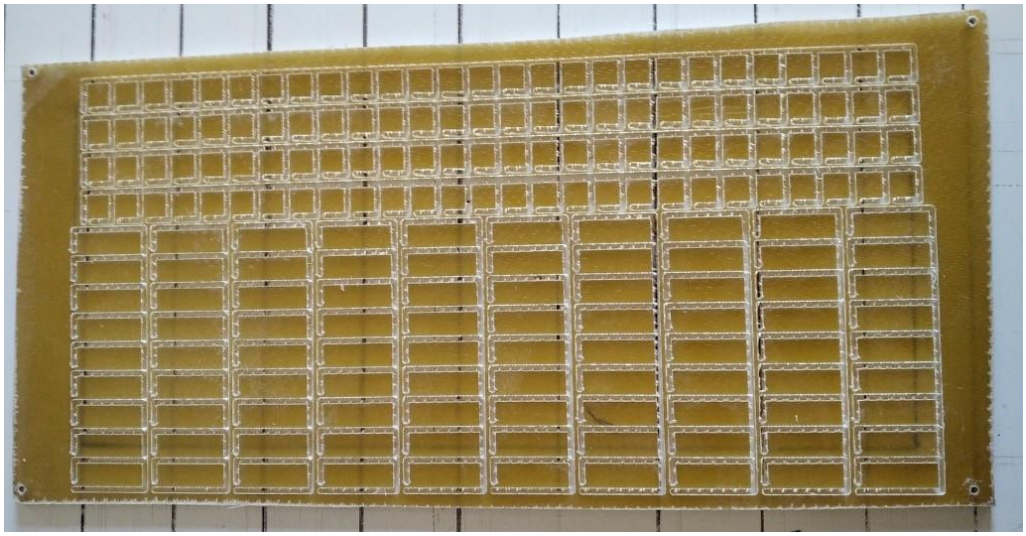


Şekil 3.3. VARTM yöntemi infüzyon aşaması

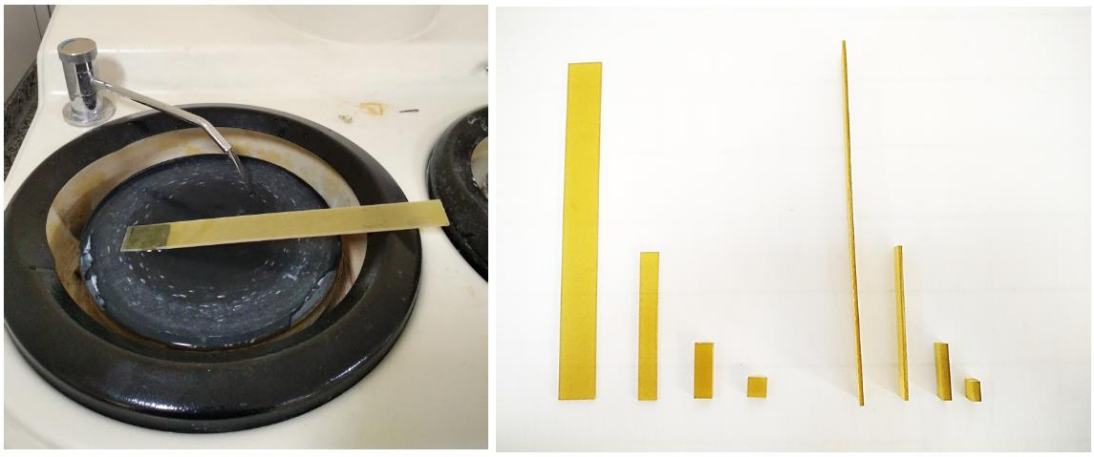
Daha sonra kürlenen plakalar tezgâhtan sökülmüş ve ASTM standartlarına göre belirlenmiş ölçülerde CNC Router tezgâhta Şekil 3.4.'deki gibi kesilmiştir. Standartlara göre kesilen numuneler kaplama işleminin stabil olabilmesi için zımpara makinasında Şekil 3.5.'deki gibi çapaklarından temizlenmiş ve kaplama işlemine hazır hale getirilmiştir. Kaplama işlemi için uygun miktardaki jelkota kütlece %1, 2, 3 oranlarında nano TiO_2 ve Nanokil eklenmiştir. Genel olarak nanopartiküllerde %3 katkı oranından sonra topaklanma meydana geldiği için bu oranlar seçilmiştir (Ozen ve ark., 2022). Nano partiküllerin homojen karışımını sağlamak için eş zamanlı karışım yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde karışım mekanik olarak manyetik karıştırıcı ile karışırken aynı zamanda ultrasonik olarak da karışmaktadır.

Eş zamanlı karışım yönteminde manyetik karıştırıcı 400 dev/dk hızda karıştırılırken, ultrasonik karıştırıcı da 2 sn açık 3 sn kapalı modda %60 genlik değerinde çalışmıştır. Karışım sırasında sıcaklık kontrolü buz banyosu ile yapılmış ve

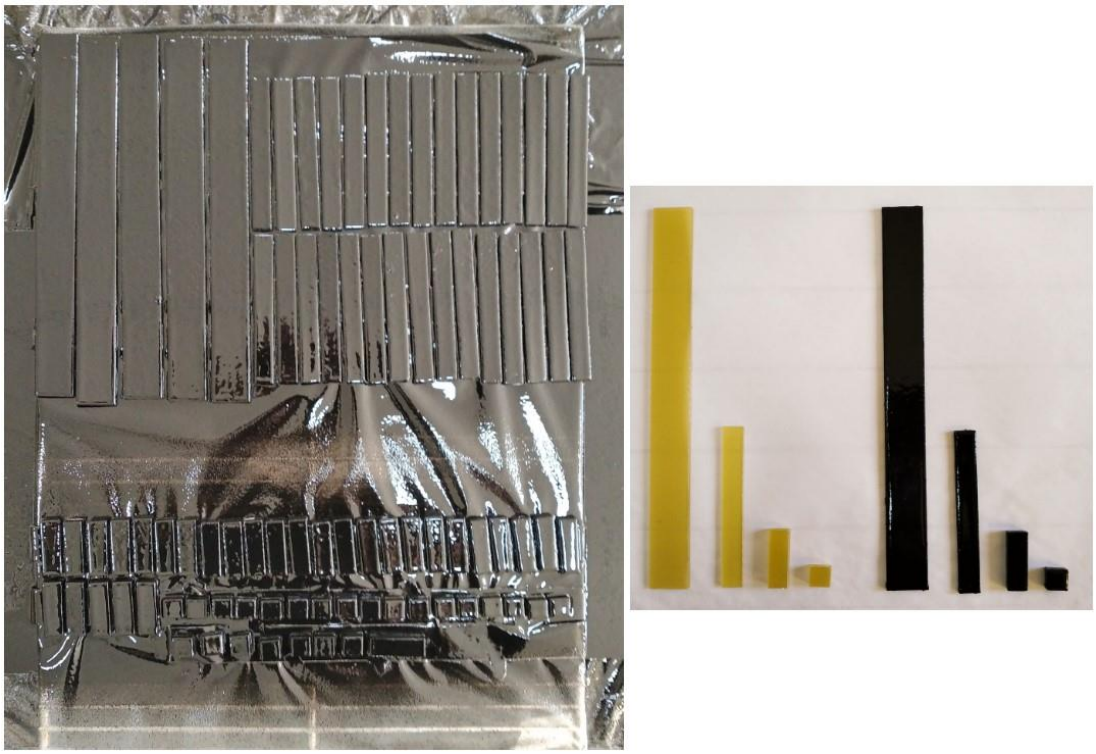
sıcaklığın 50 °C'yi geçmemesi sağlanmıştır. 50 °C sıcaklık jelkota zarar vermediği gibi jelkotun vizkositesini düşürerek nanopartiküllerin daha homojen karışmasını sağlamıştır. Hazırlanan nanopartikül katkılı jelkotlar püskürtme tabancasına alınmış ve kompresör, jelkot üreticisi firmanın uygun gördüğü 4-5 bar basınç aralığına ayarlanmıştır. Yaklaşık 50 cm mesafeden püskürtme işlemi gerçekleştirilmiştir. Kaplama kalınlıklarının homojen olması için mesafe sabit tutulmuş ve püskürtme süresi bütün kaplama işlemleri için aynı uygulanmıştır. Her kaplamadan sonra kaplama kalınlıkları yaş film kalınlığı ölçüm tarağı ile ölçülmüştür. Kaplama kalınlıkları ortalama olarak 300-400 µm aralığında ölçülmüştür. Kaplama işlemi ve kaplanmış numuneler Şekil 3.6.'da gösterilmiştir.



Şekil 3.4. CNC kesim işlemi



Şekil 3.5. Numunelerin çapak temizleme işlemi

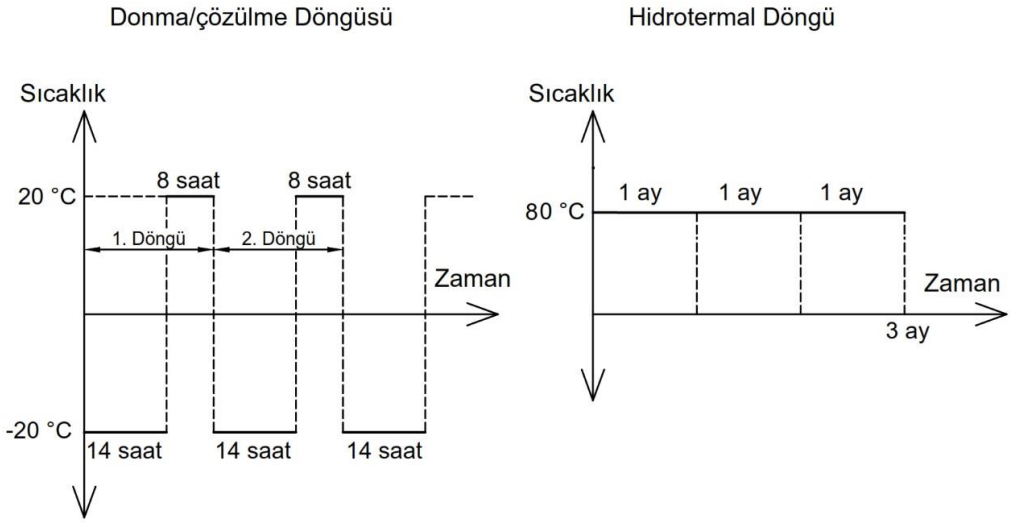


Şekil 3.6. Jelkot kaplama işlemi

3.3. Yaşlandırma Uygulaması

Hızlandırılmış yaşlandırma olarak donma/çözülme ve hidrotermal yaşlandırma uygulamaları yapılmıştır. Donma/çözülme yaşlandırma uygulaması inşaat mühendisliği bölümünde bulunulan donma/çözülme kabininde ve hidrotermal yaşlandırma makine mühendisliği bölümünde bulunun ısı kontrollü kabinde yapılmıştır. Donma/çözülme döngüsü toplamda 45 ve 90 döngü olacak şekilde uygulanmıştır. Bir adet döngü 14 saat -20 ºC'de, 8 saat 20 ºC'de olacak şekilde ASTM D6944-15 standardı baz alınarak uygulanmıştır. Çok soğuk iklim şartlarında 25 ve 50 yıllık bir ömrü taklit edebilmek için toplamda yaklaşık 1000 (45 döngü) ve 2000 (90 döngü) saatlik yaşlandırma uygulamaları yapılmıştır. Hidrotermal yaşlandırma toplam 3 ay olacak şekilde 80 ºC sıcaklıkta yapay deniz suyu içerisinde gerçekleştirilmiştir. Yapay deniz suyu oluşturmak için musluk suyuna ağırlıkça %3.5 oranında kaya tuzu eklenmiştir. 3 aylık periyod boyunca her 1 ayda bir numuneler test edilmiş ve yaşlandırma süresinin etkisi incelenmiştir. Sıcaklık değeri seçilirken kullanılan matris malzemesinin camsı geçiş sıcaklığına yakın bir sıcaklık tercih edilmiştir. Bunun sebebi camsı geçiş sıcaklığına yakın sıcaklık değerlerinde lif takviyeli polimer kompozitlerin

daha çok etkilenmesidir. İlgili yaşlandırma döngüleri Şekil 3.7.'de şematik olarak gösterilmiştir. Üretilen kompozit malzemeler ve yaşlandırmaya maruz bırakılan toplam numune sayısı Çizelge 3.3.'de gösterilmiştir. Her bir parametre için dört adet deney (çekme, eğilme, tabakalar arası kayma, basma) ve beşer numuneden toplam 20 adet numune vardır.



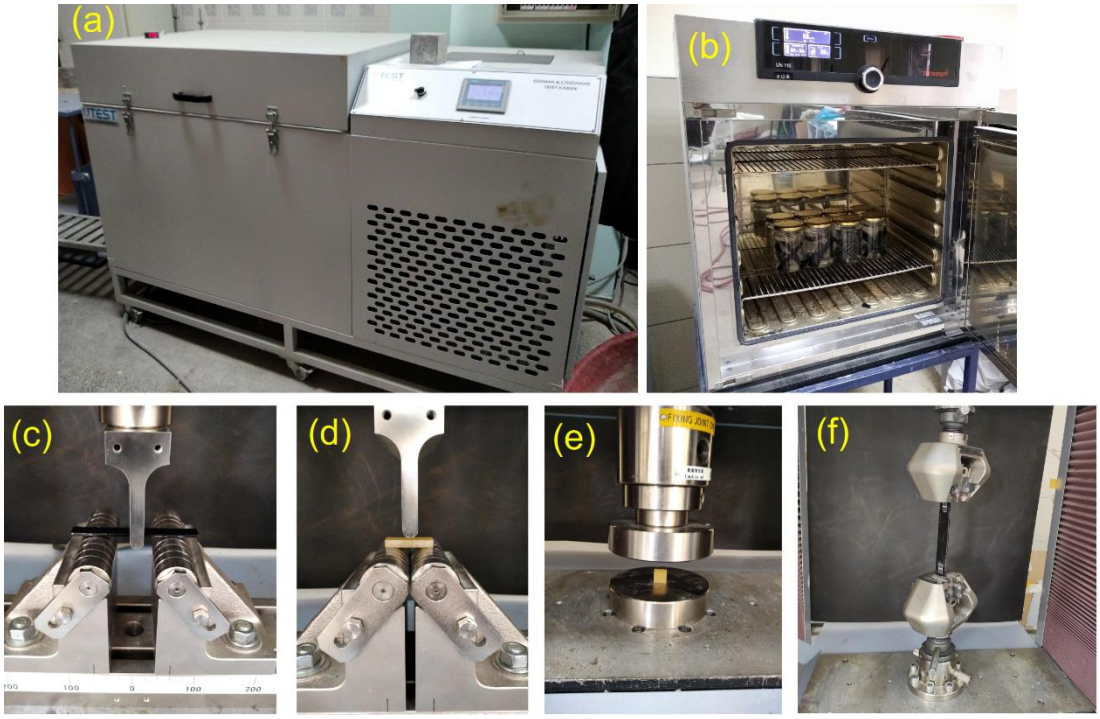
Şekil 3.7. Donma/çözülme ve hidrotermal yaşlandırma döngüleri

Çizelge 3.3. Üretilen kompozit malzemeler ve deney numune sayıları

Numune Kodu	Numune Adı	Yaşlandırmasız	D/Ç45	D/Ç90	H80-1	H80-2	H80-3
KA	Kaplamasız	20	20	20	20	20	20
SK	Saf Jelkot	20	20	20	20	20	20
K1	%1 Nanokil	20	20	20	20	20	20
K2	%2 Nanokil	20	20	20	20	20	20
K3	%3 Nanokil	20	20	20	20	20	20
T1	%1 Nano TiO_2	20	20	20	20	20	20
T2	%2 Nano TiO_2	20	20	20	20	20	20
T3	%3 Nano TiO_2	20	20	20	20	20	20

Bu çizelgede D/Ç45: Donma/çözülme 45 döngü, D/Ç90: Donma/çözülme 90 döngü, H80-1: Hidrotermal 80 ºC 1 ay, H80-2: Hidrotermal 80 ºC 2 ay, H80-3: Hidrotermal 80 ºC 3 ay yaşlandırmayı ifade etmektedir. Her bir deney için 5 adet numune her bir parametre için 20 adet numuneye denk gelmektedir. Toplamda test edilen 960 tane numune vardır. Yaşlandırma için kullanılan donma/çözülme kabini, ısı kontrollü kabin ve yapılan mekanik testler Şekil 3.8.'de gösterilmiştir. Şekil 3.8 a, b,

c, d, e ve f'de sırası ile donma/çözülme kabini, hidrotermal kabin, eğilme testi, tabakalar arası kayma testi, basma testi ve çekme testi gösterilmektedir.



Şekil 3.8. Yaşlandırma kabinleri ve mekanik testler.

3.4. Testler

Kompozit numuneler jelkot ile kaplandıktan sonra test aşamasına geçilmiştir. Mekanik testler için çekme testi, eğilme testi, tabakalar arası kayma testi ve basma testi uygulanmıştır. Çizelge 3.4.'de deney standartları ve kullanılan parametreler gösterilmiştir.

Çekme testi, bir numunenin hasara uğrayana kadar kontrollü bir gerilmeye tabi tutulduğu temel bir malzeme bilimi ve mühendislik testidir. Bir çekme testi ile doğrudan ölçülen özellikler maksimum gerilme, kopma gerilmesi, maksimum uzama ve elastisite modülüdür. Basma testi, bir malzemenin düzleştirilmiş karşıt kuvvetler yardımı ile sıkıştırılması veya ezilmesi şeklinde uygulanır. Basma testinin amacı, bir malzemenin basınç yükü altında gerilme ve deformasyon gibi temel değişkenlerini ölçerek tepkisini belirlemektir. Eğilme testi bir malzemenin eğilme yükleri altında

nasıl bir davranış sergileyeceğini belirlemek için yapılır. Bu test ile malzemenin eğilme dayanımı ve eğilme rijitliği tespit edilir. Tabakalar arası kayma testi tabakalardaki kesme gerilmesi özelliğini belirlemek için yapılır. Lif takviyeli polimer kompozitlerin matris/elyaf bağının sağlamlığını ölçmek için önemli bir testtir.

Çizelge 3.4. Yapılan deneylerin standartları

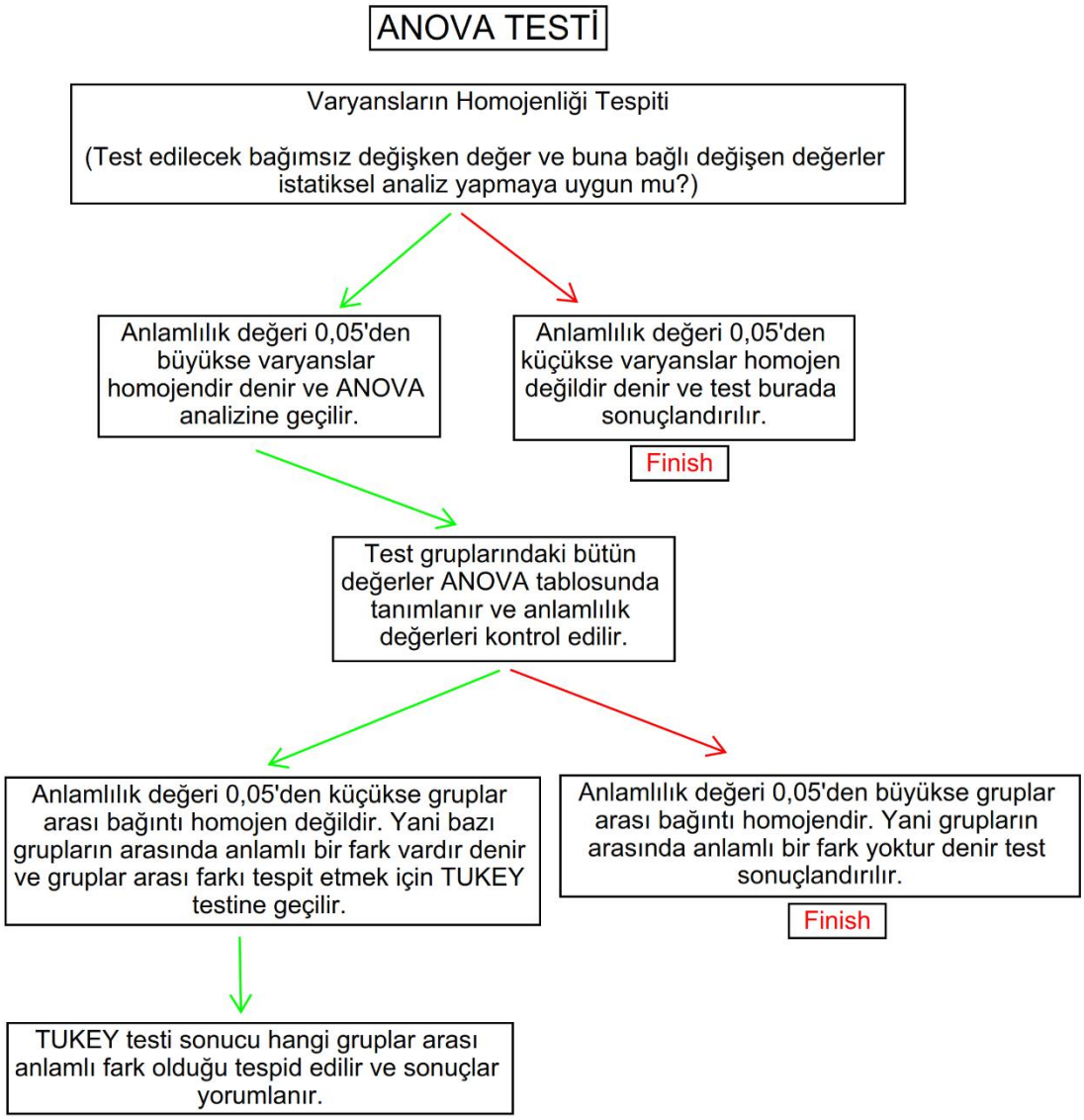
Deney Adı	Deney Standartları	Numune Boyutları (mm)	Açıklık Mesafesi (mm)	Hız (mm/dk)
Çekme Deneyi	ASTM D3039	250 x 25 x 3.2	----------	2
Basma Deneyi	ASTM D695	12.7 x 12.7 x 6	---	1.3
Üç Nokta Eğme Deneyi	ASTM D790	100 x 12.7 x 2.5	80	1
Tabakalar arası kayma testi	ASTM D2344	36 x 12 x 6	24	1

Su emilim testi için eğilme testinde kullanılan numune boyutları baz alınmıştır. Bu test için her bir parametreden 5 adet numune, deniz suyu taklit edilmiş tuzlu su barındıran cam kavanozlara konulmuş ve 80 °C'de 3 ay boyunca su emilimleri takip edilmiştir.

Termal testler Diferansiyel termal analiz (DTA) ve Termogravimetrik analiz (TGA) testleridir. Bu testler numunenin sıcaklığa bağlı olarak kimyasal değişimlerini, faz dönüşümlerini, hasar mekanizmalarını ve sıcaklığa bağlı kütle değişimlerini ortaya koyan testlerdir.

ANOVA analizi, tek yönlü varyans analizinin kısaltılmış ifadesidir. Bu analiz deney sonuçlarının istatiksel olarak önemli olup olmadığını göstermek için kullanılır (Prasad ve ark., 2014). Temel olarak test gruplarındaki parametrelerin aralarında bir fark olup olmadığını görmek ve tespit etmek için tercih edilir. Lakin hangi parametrelerin birbirinden farklı olduğunu görebilmek için Post-Hoc karşılaştırmaları yapmak gerekir (Alshabib ve ark., 2019). Ancak tercih edilebilecek çok sayıda post hoc teknik bulunur. Hangisinin kullanılacağına karar vermek için belirleyici bir faktör olan varyansların homojenliğine bakılır. Varyansların homojen bulunmasına veya bulunmamasına bağlı olarak farklı teknikler tercih edilir (Özakın ve Kaya, 2020). Bu çalışma için kaplamasız numune (KA) parametreleri bağımsız değişken olarak belirlenmiş ve kaplamalı parametreler için deneysel sonuçların istatiksel olarak anlamlı olup olmadığı tespit edilmiştir. Analizlerin gerçekleştirilmesi için "IBM SPSS

Statistics" programı kullanılmıştır. Bu çalışma için kullanılan ANOVA akış diyagramı Şekil 3.9'da gösterilmiştir.

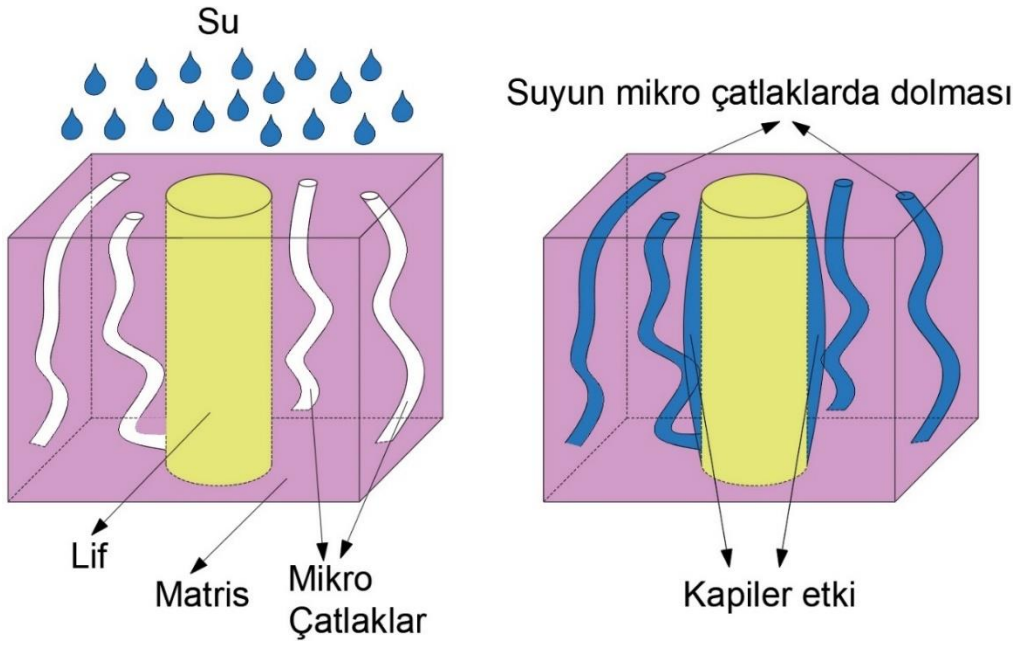


Şekil 3.9. ANOVA testi akış diyagramı

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

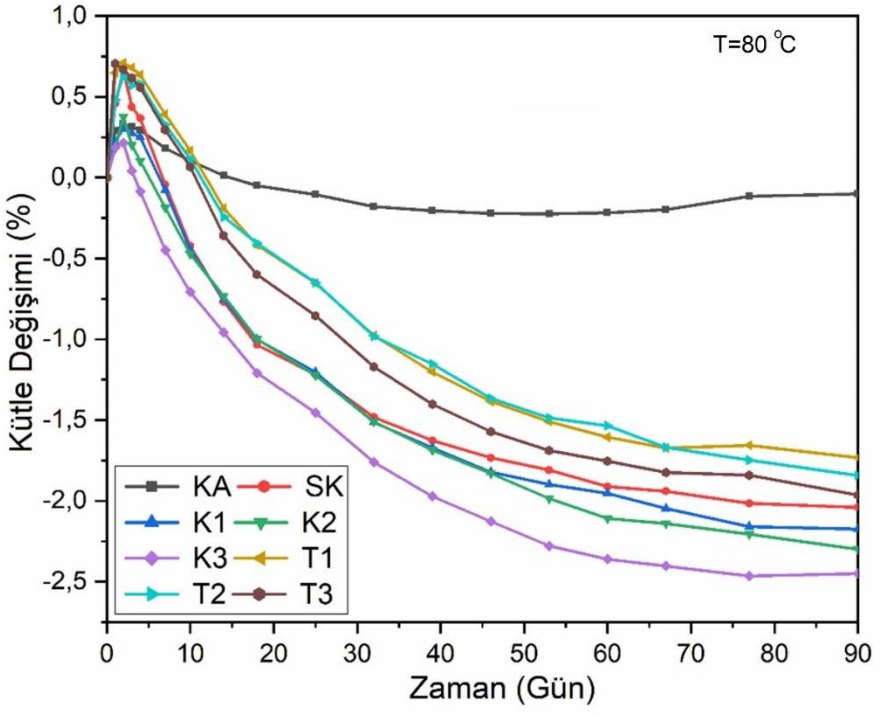
4.1. Su Emilim Testi

Su ortamında bekletilen lif takviyeli polimer kompozitlerin su emiliminden dolayı mekanik özelliklerinde bozulmalar meydana gelir. Bu bozulmanın sebebi matris ve lif-matris arayüzeyine su difüzyonu olmasıdır. Su, matrise mikro çatlaklardan nufüz eder ve bu çatlakları doldurur. Kapiler etkiden dolayı lif-matris arayüzeyi de su emer ve buradaki su, lif-matris arayüzeyine zarar verir. Bu da mekanik özelliklerde düşme meydana getirir (Nayak ve ark., 2016). Su absorpsiyonu ayrıca elyafların şişmesine neden olur. Şişme fenomeni su moleküllerinin elyaf molekülleri arasındaki boşluğu doldurması ve elyafları genişletmesi prensibine dayanır. Şişen elyaflarda lif-matris arayüzeyinde gerilmelere sebep olur ve arayüzeyde mikro çatlaklar meydana getirir. Gelişen çatlaklar daha fazla su emerek tekrar arayüz bölgesine saldırır ve nihayetinde kompozit malzeme özelliklerinin bozulmasına neden olur (Prasad ve ark., 2021). Lif takviyeli polimer kompozitlerin su emilim mekanizmaları Şekil 4.1.'de gösterilmiştir



Şekil 4.1. Su emilim mekanizması

Bu çalışma için nano jelkot kaplamalı ve kaplamasız numunelerin (KA) su emilim oranları 90 gün boyunca takip edilmiştir. Elde edilen kütle değişim oranları Şekil 4.2.'de grafik, Çizelge 4.1.'de sayısal değer olarak verilmiştir.



Şekil 4.2. Hidrotermal yaşlandırma altında kütle değişim grafiği

Çizelge 4.1. Hidrotermal yaşlandırma altında kütle değişim değerleri (%)

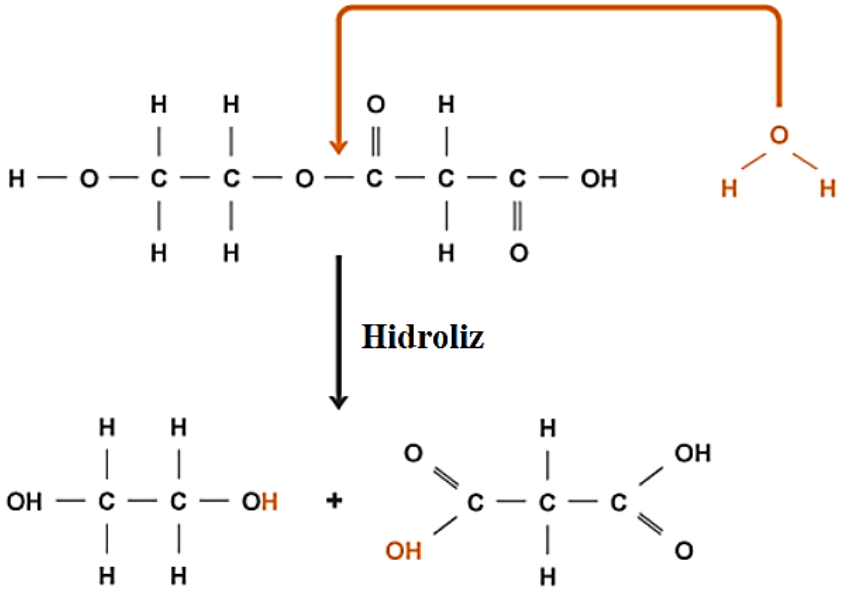
Gün	KA	SK	K1	K2	K3	T1	T2	T3
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1	0.289	0.458	0.221	0.181	0.186	0.649	0.480	0.705
2	0.330	0.659	0.303	0.376	0.215	0.709	0.627	0.669
3	0.313	0.438	0.273	0.200	0.042	0.680	0.570	0.617
4	0.295	0.367	0.250	0.104	-0.086	0.635	0.581	0.557
7	0.182	-0.044	-0.078	-0.185	-0.448	0.391	0.329	0.296
10	0.106	-0.423	-0.448	-0.473	-0.708	0.166	0.115	0.067
14	0.012	-0.767	-0.753	-0.733	-0.958	-0.189	-0.244	-0.359
18	-0.049	-1.034	-1.000	-0.999	-1.209	-0.418	-0.407	-0.600
25	-0.106	-1.218	-1.205	-1.223	-1.455	-0.652	-0.650	-0.854
32	-0.179	-1.482	-1.513	-1.511	-1.761	-0.978	-0.982	-1.171
39	-0.205	-1.627	-1.672	-1.686	-1.973	-1.202	-1.153	-1.403
46	-0.221	-1.734	-1.821	-1.830	-2.127	-1.386	-1.366	-1.572
53	-0.225	-1.810	-1.899	-1.986	-2.279	-1.509	-1.487	-1.689
60	-0.217	-1.912	-1.954	-2.109	-2.360	-1.606	-1.535	-1.754
67	-0.199	-1.941	-2.047	-2.141	-2.403	-1.673	-1.670	-1.825
77	-0.116	-2.016	-2.160	-2.207	-2.465	-1.656	-1.748	-1.841
90	-0.102	-2.040	-2.174	-2.300	-2.450	-1.732	-1.843	-1.965

Grafikten ve çizelgeden görüldüğü üzere ilk birkaç gün içerisinde numunelerin kütlesi artarken daha sonra düşmeye başlamıştır. Tuzlu su ve yüksek sıcaklık numunelerin su emilim hızını arttırmış ve numuneler hızlıca emilim doygunluğuna ulaşmıştır. Daha sonra kütle kaybı meydana gelmiştir. Kaplamaların hasara uğrayıp numunenin yüzeyinden ayrılması şeklinde oluşan kütle kaybı sıvı içerisinde gözlemlenmiştir. Kütle kaybının sebebi jelkotun camsı geçiş sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta (80 °C) yaşlandırılmasından dolayı meydana gelen termal bozunmadır. Jelkotlar yaklaşık 50 °C'den 180 °C'lere kadar geniş camsı geçiş sıcaklıklarına sahiptirler. Bu çalışma için kullanılan Polijel 211 marka jelkotu için üretici firmadan elde edinilen camsı geçiş sıcaklığı değeri yaklaşık 110 °C'dir. Camsı geçiş sıcaklığı polimerin katı halini koruyamadığı ve viskoz bir camsı yapıya büründüğü bir sıcaklıktır. Bu sıcaklıkta amorf bölgeler katı halden daha esnek hale geçer ve kauçuksu bir hale bürünür. Aynı zamanda moleküler arası boşluk 2.5 katına çıkar (Shrivastava, 2018).

80 °C ve üzerindeki yaşlandırma şartlarında termal bozunma mekanizmasının agresif olduğu ve bunun da kütle kaybına sebep olduğu literatürde bilinmektedir (Grammatikos ve ark., 2015). Pegoretti ve Migliaresi (2002) diş protez malzemesi olarak kullandıkları akrilat polimeri 70 °C'de hidrotermal yaşlandırmaya maruz bırakmış ve su emilimi ile kütle kaybı mekanizmasının eş zamanlı oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Doğan (2019), Polijel 211 marka kaplama ile yaptığı tez çalışmasında difüzyon, hidroliz ve çözünme olaylarını eş zamanlı olarak gözlemlemiş ve yaşlandırma sonucunda numunelerde kütle kaybının olduğunu tespit etmiştir.

Fiziksel değişime sebep olan mekanizmalar şişme (swelling) ve plastikleşme (plasticization) fenomenleri iken, kimyasal değişim dolayısı ile kütle kaybına sebep olan mekanizmalar ise hidroliz (hydrolysis) ve zincir parçalanması (chain scission) fenomenleridir (Nayak ve ark., 2016). Hidroliz, polimer zincirlerinin su ile reaksiyona girerek kırılması ve monomerlere dönüşerek molekül ağırlığını kaybetmesi mekanizmasıdır. Polyesterler, polianhidritler, poliamidler, polieterler ve polikarbonatlar gibi karbonil gruplara sahip polimerler su emilimine maruz kaldıklarında hidrolize uğrar ve bozunurlar (Gewert ve ark., 2015). Tipik bir polyester

reçinesinin hidroliz mekanizmasına maruz kalarak bozunması Şekil 4.3.'de ("Hidroliz reaksiyonu", 2022) gösterilmiştir. Hidroliz sırasında yüksek sıcaklık da varsa termal stresten dolayı zincir parçalanması mekanizması gelişir ve polimerin bozunmasını hızlandırarak kütle kaybını arttırır (Azura ve Thomas, 2006).



Şekil 4.3. Polyester reçinesinin hidroliz mekanizması

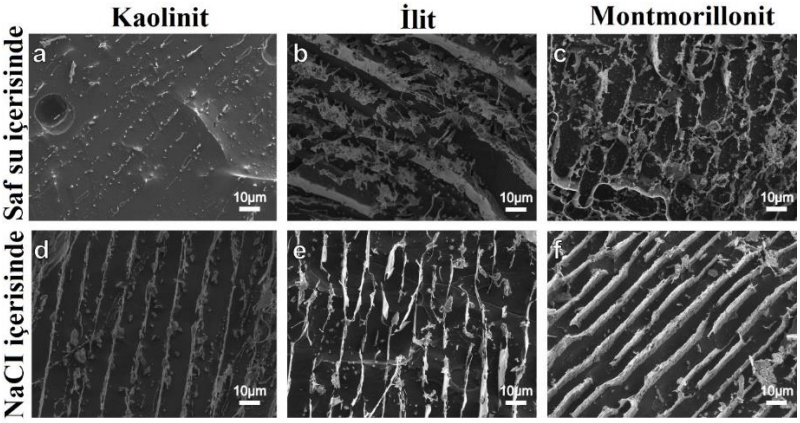
Çizelge 4.1 incelendiğinde en düşük kütle kaybı yaşayan kompozitin kaplamasız kompozit (KA) olduğu görülmektedir. Bunun sebebi kaplamasız kompozitin elyafla birlikte doğrudan hidrotermal yaşlandırmaya maruz kalmasıdır. Ayrıca bu kompozitte doğrudan su emilimine maruz kalan polimer jelkot (polyester bazlı) değil epoksi reçinesidir. Polyester reçinesinin su emilim ve kütle kaybı oranı bir aylık bir süre baz alındığında epoksi reçinesine göre 2 kat fazla olduğu bilinmektedir (Swarnalatha ve ark., 2020). Kaplamasız kompozit diğer kompozitlere göre belli bir süre sonra kütle kaybının kütle kazanıma döndüğü tek kompozittir. Burada 53. günden sonra kaplamasız kompozitin kütlesinin yeniden arttığı görülmektedir. Bu da su emilim oranının termal bozunmadan kaynaklı kütle kaybını 53. günden sonra geçtiğini gösterir. Bozunma yüzeydeki matristen içteki elyafa doğru gittikçe elyaflar suya daha çok maruz kalır ve elyafların su emilimi belli bir bozunmadan sonra artar. Bu da su emilim hızını kütle kaybı hızının üzerine çıkartır.

Kaplamasız numuneden sonra en az kütle kaybı yaşayan TiO_2 katkılı jelkot kaplamalı numunelerdir. Saf jelkot kaplamalı numuneler (SK), TiO_2 katkılı olanlardan daha çok kütle kaybına uğramışlardır. Bu da TiO_2 katkısının kaplamaya olumlu etki ettiğini ve bozunma oranını düşürdüğünü göstermektedir. Bunun sebebi TiO_2 nanopartiküllerinin hidrofobik bir özelliğe sahip olmasıdır (Qi ve ark., 2017). Hidrofobik malzemeler sahip oldukları apolar moleküller sayesinde polar molekülleri olan suyun içerisinde çözünmezler. Bu malzemeler sudaki hidrojenler ile bağ oluşturamayacağı için suyu iterler. TiO_2'nin suyu itme özelliği sayesinde kaplamaların neme maruz kalma seviyesi azalmıştır. Neme daha az maruz kaldıklarından dolayı da kütle kaybı daha az olmuştur. TiO_2 miktarı arttıkça kütle kaybı artmıştır. T1 kaplamasında kütle kaybı %1.732 iken, T3 kaplamasında bu kayıp %1.965 olarak ölçülmüştür. Bunun sebebi nanopartikülün %1 katkı oranından sonra topaklanmaya sebep olmasıdır. Topaklanmadan dolayı matris malzemesi içerisinde homojen olarak dağılamamış ve boşlukları istenen seviyede kapatamamıştır. Ayrıca topaklanma kaplamanın kararlı yapısını bozmuş ve daha fazla kütle kaybına sebep olmuştur. Benzer şekilde Xu ve ark., (2022) nano TiO_2 partiküllerini yumurta kabuğu tozu ile PBAT polimerinin içerisine katmış ve %0.8 katkı oranından sonra polimerin su emilim yüzdesinin topaklanmadan kaynaklı arttığını tespit etmiştir.

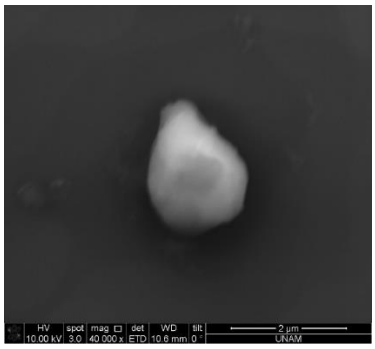
TiO_2 katkılı kaplamalardan sonra en çok kütle kaybı partikül katkısız kaplamalarda meydana gelmiştir. Partikül katkısız kaplama (SK) için ölçülen kütle kaybı miktarı %2.04 olarak tespit edilmiştir. Bu da TiO_2 katkısının, jelkot kaplamasının tuzlu su ortamında koruma özelliğini yaklaşık %15.09 oranında arttırdığını göstermektedir. Buradaki %15.09 oranı saf kaplamanın kütle kaybı oranı baz alınarak hesaplanmıştır. Saf kaplamada %2.04 kütle kaybı meydana gelmişken TiO_2 katkılı T1 kaplamasında %1.732 oranında kütle kaybı meydana gelmiştir. Diğer bir değişle %1 TiO_2 katkısı, kütle kaybı oranını %2.04'den %1.732'ye düşürmüş ve %15.09'luk bir iyileşme sağlamıştır.

Katkısız kaplamadan sonra en çok kütle kaybı nanokil katkılı kaplamalarda meydana gelmiştir. Sırası ile K1, K2 ve K3 kaplamalarında kütle kayıp oranları %2.174, %2.3, %2,45 olarak ölçülmüştür. Bu da nanokilin, kaplamanın tuzlu su

ortamında koruyucu özelliğini düşürdüğünü göstermektedir. Normalde literatürde nanokil kullanımının kaplamada koruyucu özelliği arttırdığı bildirilmiştir (Wang ve ark., 2006). Fakat literatürde koruyuculuğu olduğu ileri sürülen nanokillerin yüksek en boy oranına sahip olduğu bildirilmektedir (Dor ve ark., 2020). Yüksek en-boy oranlı nanokil maddelerinin varlığı zincirler arası boşluğu doldurup su moleküllerinin kompozitlere yayılması için dolambaçlı bir yol oluşturur. Bu da kompozitin su emilimini azaltır. En-boy oranı yüksek bazı nanokil çeşitleri Şekil 4.4.'de su ve NaCI çözeltisi içerisinde gösterilmiştir. Bu tez çalışmasında kullanılan nanokilin boyutu da sonucu etkileyen diğer bir faktördür. 800 nm boyutuna sahip bir partikül, nano boyutun getirebileceği fiziksel avantajları barındırmaz. Genel olarak 1-100 nm arası partiküller nano boyutun avantajlarını da beraberinde getirir. 100-2 500 nm arası partiküller ince partiküller olarak adlandırılır. 2 500-10 000 nm arası partiküller de kaba partiküllerdir (Akbari ve ark., 2011). Bu çalışmada kullanılan 800 nm boyutundaki nanokilin SEM görüntüsü Şekil 4.5.'de ("Nanokil SEM görüntüsü", 2023) verilmiştir.



Şekil 4.4. En boy oranı yüksek bazı nanokil çeşitleri



Şekil 4.5. Nanokil SEM görüntüsü

Su emilim sonuçlarını özetleyecek olursak kütle kaybının en yüksekten en düşüğe olduğu sıralama şu şekildedir; K3>K2>K1>SK>T3>T2>T1>KA. Sonuç olarak nano TiO_2'nin jelkot kaplama için bariyer özelliğini arttırdığı, nanokilin ise azalttığı tespit edilmiştir. Nano TiO_2 bu özelliği %15.09 oranında arttırırken nanokil %20.09 oranında azaltmıştır.

4.2. Donma/çözülme Yaşlandırma Testleri

4.2.1. Mekanik testler

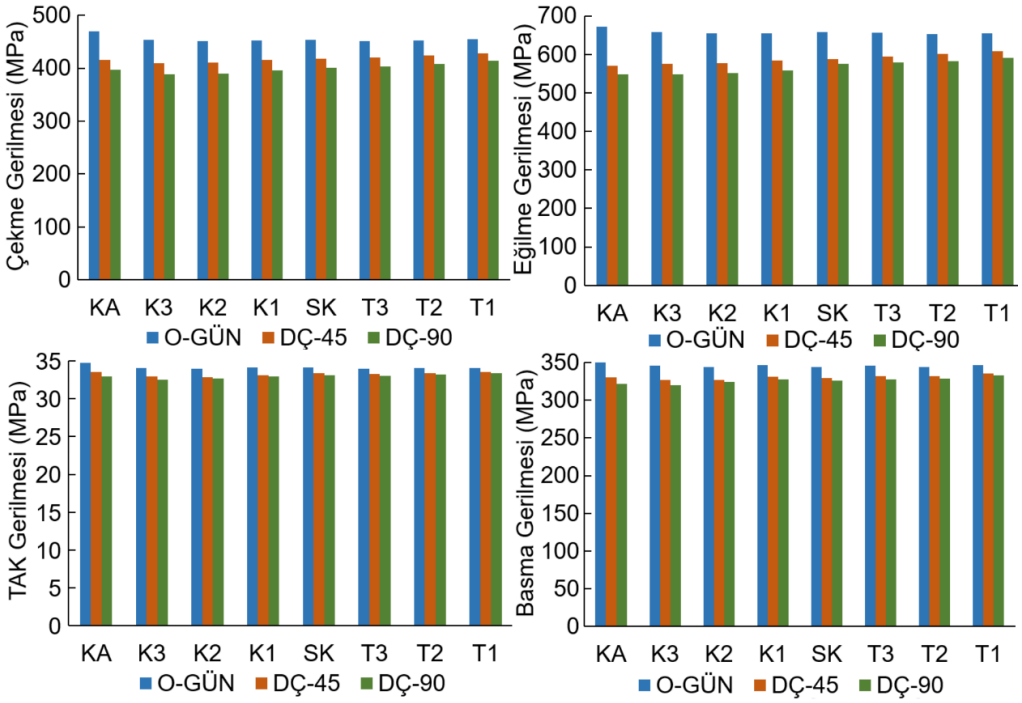
Mekanik testler olarak çekme, eğilme, tabakalar arası kayma ve basma testi yapılmıştır. Bu testler sonucunda elde edilen bütün maksimum gerilme değerleri Çizelge 4.2.'de verilmiştir. Çizelge ait sütun grafiği de Şekil 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.2.'de verilen maksimum gerilme değerlerindeki donma/çözülme yaşlandırması sonrası düşüşler yüzde değişim cinsinden verilmiştir. Gerilme değerlerindeki yüzde değişim oranları incelendiğinde bütün testlerde yaşlandırmaya karşı mekanik özelliğin düştüğü gözlemlenmektedir. Burada en çok etkilenen mekanik özellik %18.55'lik bir maksimum düşme ile eğilme gerilmesinde meydana gelmiştir. Bunun sebebi üç nokta eğilme testinde maksimum gerilme değerinin maksimum momentin oluştuğu en dış yüzeyden hesaplanmasıdır. En dış yüzey de sıvıya ilk temas eden yaşlandırmadan en çok etkilenen yüzeydir. Eğilme gerilmesinden sonra en çok etkilenen mekanik özellik çekme gerilmesi olmuştur. Çekme gerilmesinden sonra basma gerilmesi ondan sonra da tabakalar arası kayma gerilmesi olmuştur. Burada en az etkilenen mekanik özelliğin tabakalar arası kayma testinin olmasının sebebi maksimum kayma gerilmesinin numunenin nötr ekseninde meydana gelmesidir. Nötr eksen ortada olduğu için su emilimi nötr eksene kadar ulaşamamakta ve numunenin kayma gerilme değerine etkisi çok düşük olmaktadır. Basma gerilmesinde düşük olmasının sebebi ise basma yönünde yükün elyafların üzerinde değil polimer matrisin üzerinde olmasıdır. Elyafların mekanik özelliği azalsa bile basma yönünde herhangi bir kuvvet oluşmadığı için etkisi olmamıştır.

Çizelge 4.2. Donma/çözülme mekanik test sonuçları

		KA	K3	K2	K1	SK	T3	T2	T1
Çekme Gerilmesi (MPa)	O GÜN	469.43	452.86	451.43	452.37	453.00	451.15	452.66	454.50
	DÇ 45	415.88	408.98	410.59	415.97	418.28	420.15	423.47	427.76
	DÇ 90	397.19	388.39	389.91	395.14	400.31	403.22	408.62	414.51
Yüzde Değişim	DÇ 45	-11.41	-9.69	-9.05	-8.05	-7.66	-6.87	-6.45	-5.88
	DÇ 90	-15.39	-14.24	-13.63	-12.65	-11.63	-10.62	-9.73	-8.80
Eğilme Gerilmesi (MPa)	O GÜN	672.35	657.84	654.19	655.36	657.57	656.15	652.20	654.26
	DÇ 45	570.33	575.95	578.04	583.30	587.66	595.06	601.26	608.28
	DÇ 90	547.64	548.84	552.02	557.80	576.39	579.30	582.79	590.54
Yüzde Değişim	DÇ 45	-15.17	-12.45	-11.64	-11.00	-10.63	-9.31	-7.81	-7.03
	DÇ 90	-18.55	-16.57	-15.62	-14.89	-12.35	-11.71	-10.64	-9.74
Tabakalar Arası Kayma Gerilmesi (MPa)	O GÜN	34.73	34.05	33.94	34.13	34.13	33.96	34.04	34.07
	DÇ 45	33.52	32.96	32.87	33.10	33.40	33.32	33.41	33.53
	DÇ 90	32.95	32.48	32.67	32.95	33.08	33.05	33.19	33.34
Yüzde Değişim	DÇ 45	-3.47	-3.22	-3.15	-3.02	-2.16	-1.88	-1.86	-1.57
	DÇ 90	-5.11	-4.62	-3.76	-3.47	-3.07	-2.67	-2.52	-2.14
Basma Gerilmesi (MPa)	O GÜN	350.76	345.74	344.48	346.54	344.21	345.42	344.04	346.37
	DÇ 45	330.63	326.83	327.27	331.17	329.28	331.74	332.19	335.33
	DÇ 90	321.97	320.02	324.02	327.99	326.41	328.17	328.54	332.89
Yüzde Değişim	DÇ 45	-5.74	-5.47	-4.99	-4.43	-4.34	-3.96	-3.45	-3.19
	DÇ 90	-8.21	-7.44	-5.94	-5.35	-5.17	-4.99	-4.51	-3.89

Sonuçlar kaplama açısından değerlendirilecek olursa en çok mekanik özellik kaybı kaplamasız numunede (KA) gözlemlenmiştir. Kaplamasız numunenin yüzeyi yaşlandırmaya direk maruz kaldığı için en yüksek düşüş bütün testlerde bu numunede meydana gelmiştir. Daha sonra koruyuculuğu en az olan nanokil kaplamalı numunelerde en çok mekanik özellik kaybı olmuştur. Bu çalışmada kullanılan nanokilin su emilimi açısından bariyer özelliğinin düşük olduğu su emilim testinde ispatlanmıştır. Bariyer özelliği nano TiO_2'den düşük olduğu için mekanik özellikler açısından koruyuculuğu daha düşük olmuştur. Nanokil'den sonra koruyuculuğu en düşük olan katkısız jelkot kaplamalı (SK) numunelerdir. Bu da nanokilin jelkot kaplamanın koruyuculuk özelliğini düşürdüğü manasına gelir. Katkısız jelkot kaplamadan sonra koruyuculuğu en yüksek olan TiO_2 katkılı kaplamalar olmuştur. Sonuçlar su emilim özelliğindeki koruyuculuk ile uyumludur. Nano partikül katkısız jelkot kaplamanın (SK) cam elyaf katkılı epoksi kompozitlerin mekanik özelliklerini donma/çözülme yaşlandırmasına karşı %6.2 daha fazla koruduğu, nano TiO_2 katkılı jelkot kaplamanın ise bu korumayı %8.81'e kadar çıkardığı tespit edilmiştir. Testlere ait gerilme-birim şekil değiştirme grafikleri sırası ile Şekil 4.7., Şekil 4.8., Şekil 4.9. ve Şekil 4.10.'da verilmiştir.



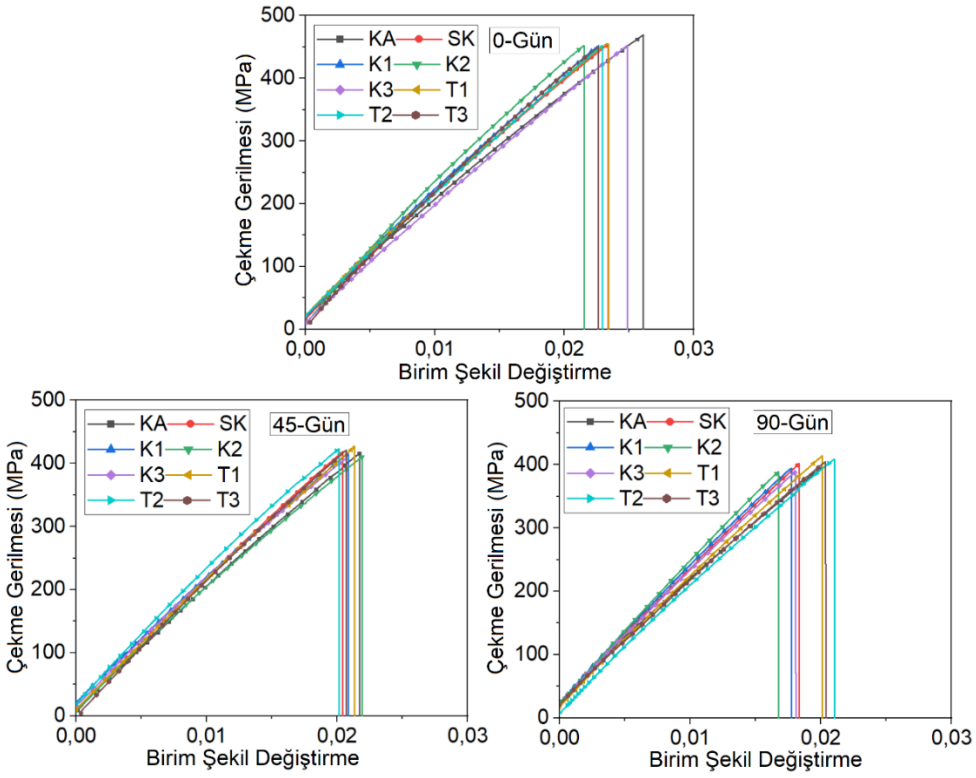
Şekil 4.6. Mekanik test sonuçları sütun grafiği (DÇ)

Şekil 4.7' deki çekme testi için verilen gerilme birim şekil değiştirme grafikleri incelendiğinde eğimlerin doğrusal bir çizgi oluşturduğu gözlemlenmiştir. Bu klasik bir lif takviyeli polimer kompozit için beklenen bir eğilimdir. Elyaf takviyeli bir polimer kompozit için gerilme-birim şekil değiştirme eğrisi; liflerin tipi, liflerin yönü, polimer matrisin mukavemeti ve sertliği ve üretim yöntemi gibi koşullar dahil olmak üzere çeşitli faktörlere bağlıdır. Bu çalışmada donma/çözülme testinin bu eğilime zarar vermediği görülmektedir.

Eğilme gerilmesi, bir malzeme eğilmeye maruz kaldığında oluşan gerilmedir ve eğilme yüklerine maruz kalan yapı elemanlarının tasarımında önemli bir hususdur. Şekil 4.8'daki eğilme testi için verilen gerilme birim şekil değiştirme grafikleri incelendiğinde eğimlerin çekme testindeki gibi oluştuğu görülmektedir. Ancak maksimum eğilme gerilmesi noktası aşıldığında yük direk olarak düşmemekte, kademeli olarak düşmektedir. Bunu sebebi eğilmeye maruz kalan bir kirişte maksimum momentin yüzeyde olmasından kaynaklı ilk önce yüzeye yakın yerdeki elyafların kopması ve bu kopmanın kademe kademe nötr eksene doğru ilerlemesidir.

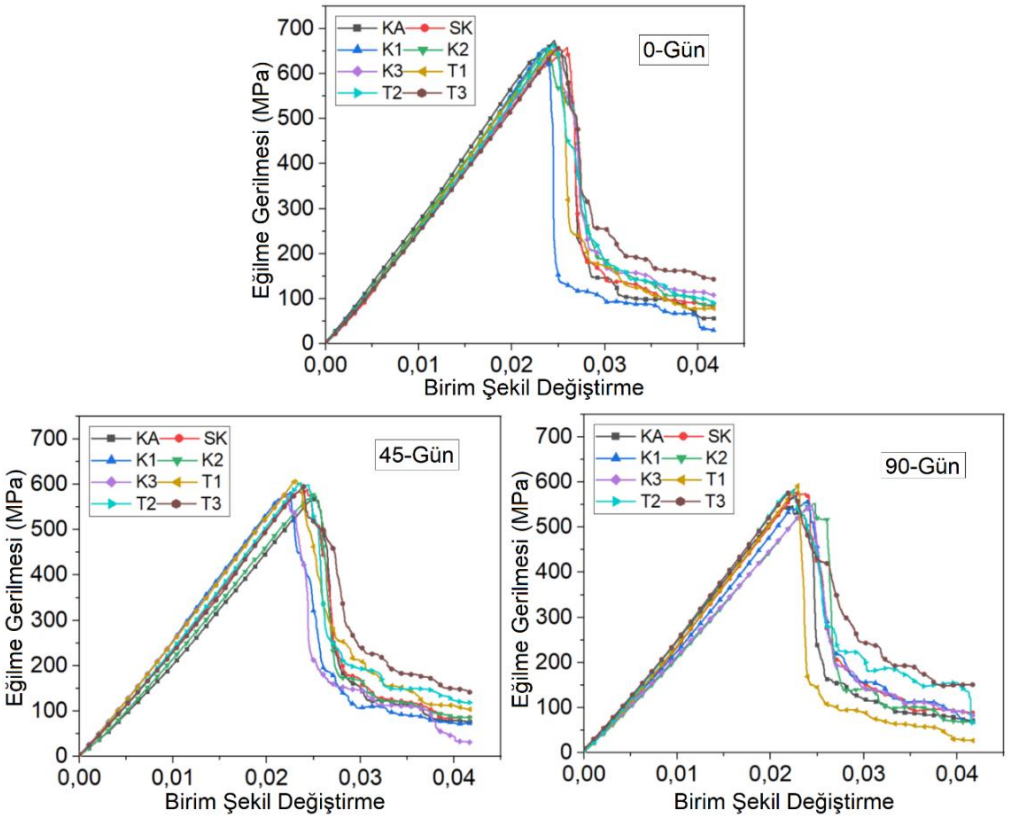
Donma çözülme testi sonrası bu eğimlerde herhangi bir bozulma meydana gelmediği ve bu testin kırılma mekanizmasına zarar vermediği anlaşılmıştır.

Kısa kiriş kayma testi olarak da adlandırılan tabakalar arası kayma testi, kayma gerilmesini belirlemek için kullanılan bir yöntemdir. Kompozit malzemeden küçük, dikdörtgen bir numunenin enine bir yüke tabi tutulmasını ve numunede ortaya çıkan kayma gerilmesinin ölçülmesini içerir. Numune uzunluğunun kalınlığın 6 katı, genişliğinin ise kalınlığın 2 katı olması gerekmektedir.



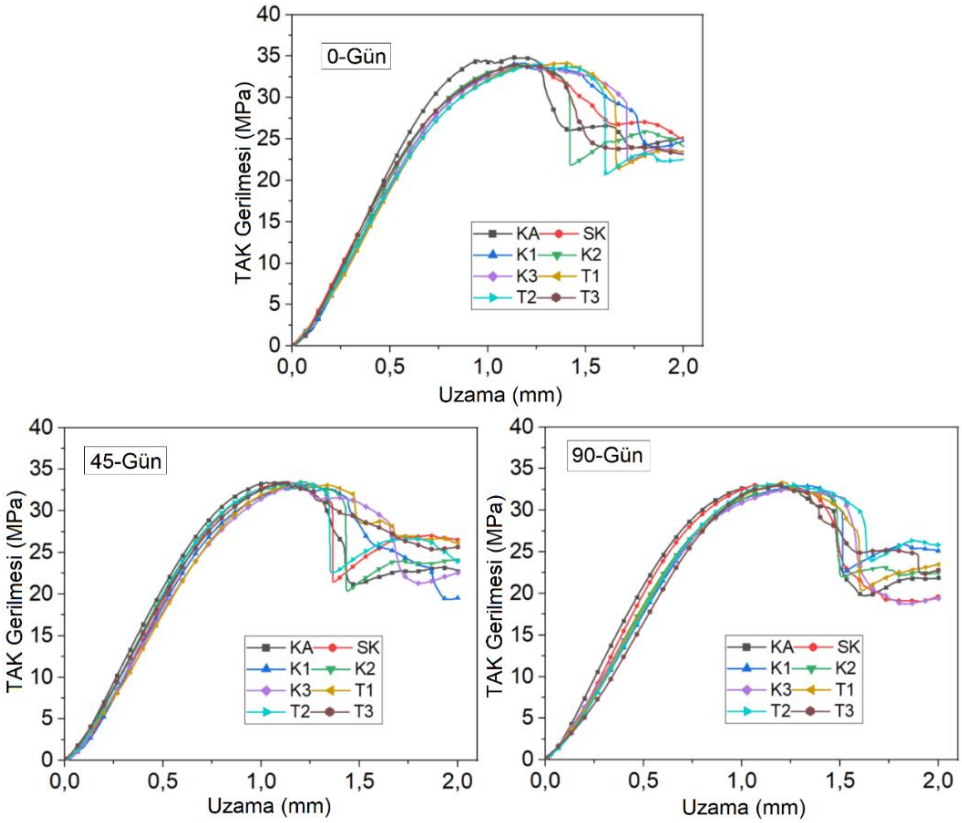
Şekil 4.7. Çekme testi gerilme-birim şekil değiştirme grafiği (DÇ)

Tabakalar arası kayma testinde hasar modu; liflerin türü ve yönü, matris malzemesi, yükleme koşulları ve numune boyutu dahil olmak üzere çeşitli faktörlerden etkilenir. Fakat standarda göre hasarın, liflerin birbirleri üzerinde kayması ve buna bağlı olarak kompozitteki tabakaların ayrılması şeklinde olması gerekir. Bu çalışmada elde edilen hasar mekanizması tabakaların birbirleri üzerinde kayması şeklinde meydana gelmiş ve donma/çözülme testi sonrası bu hasar mekanizması değişmemiştir.

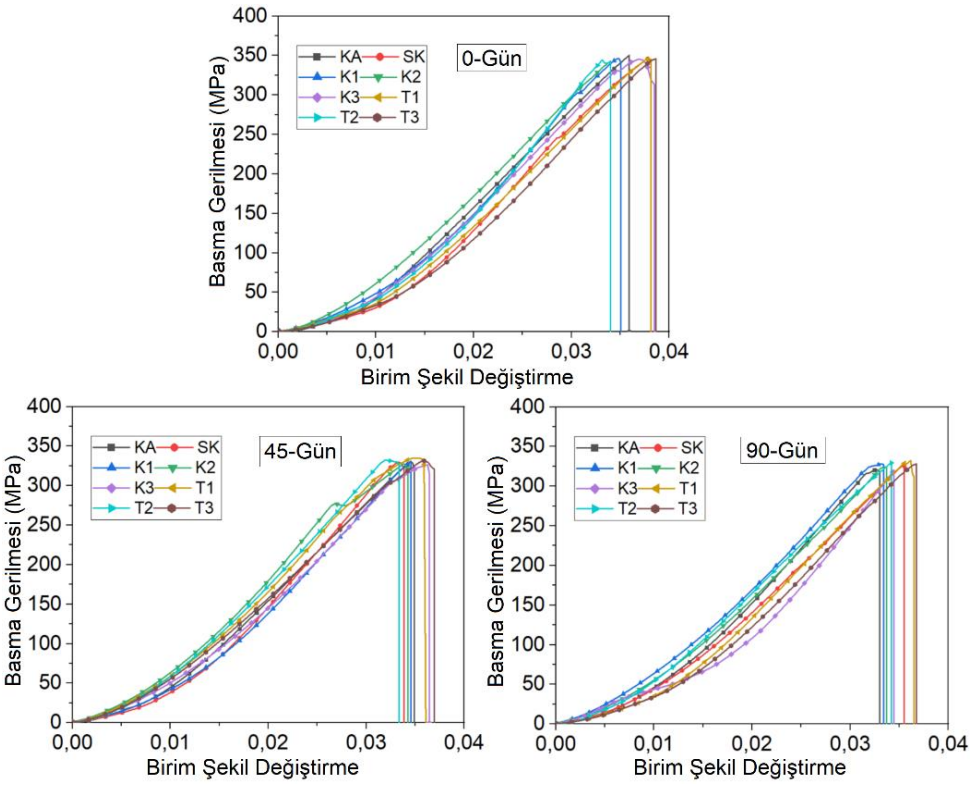


Şekil 4.8. Eğilme testi gerilme-birim şekil değiştirme grafiği (DÇ)

Basma testi, elyaf takviyeli polimer (FRP) kompozitlerin basma gerilmesini belirlemek için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Basma testi, havacılık, otomotiv ve inşaat mühendisliği dahil olmak üzere çeşitli uygulamalarda CTP kompozitlerinin basma özelliklerini değerlendirmek için yaygın olarak kullanılır. Bu malzemelerin mekanik davranışını karakterize etmek ve gerçek dünyadaki performanslarını tahmin etmek için önemli bir araçtır. Basma testinde numune tipik olarak dairesel veya kare kesitli küçük, silindirik veya dikdörtgen geometriye sahiptir. Numune iki paralel plaka arasına yerleştirilir ve hidrolik veya mekanik bir yükleme sistemi kullanılarak üst plakaya bir sıkıştırma yükü uygulanır. Bu çalışma için dikdörtgen bir geometri tercih edilmiştir. Basma testindeki gerilme-birim şekil değiştirme grafiği çekme testindeki grafiklerdeki gibi numune üzerine gelen maksimum gerilmeden sonra yükün aniden düşmesi şeklinde gerçekleşmiştir. Donma/çözülme testinin ise elde edilen Şekil 4.10'daki gerilme-birim şekil değiştirme eğrilerindeki eğilimi etkilemediği tespit edilmiştir.



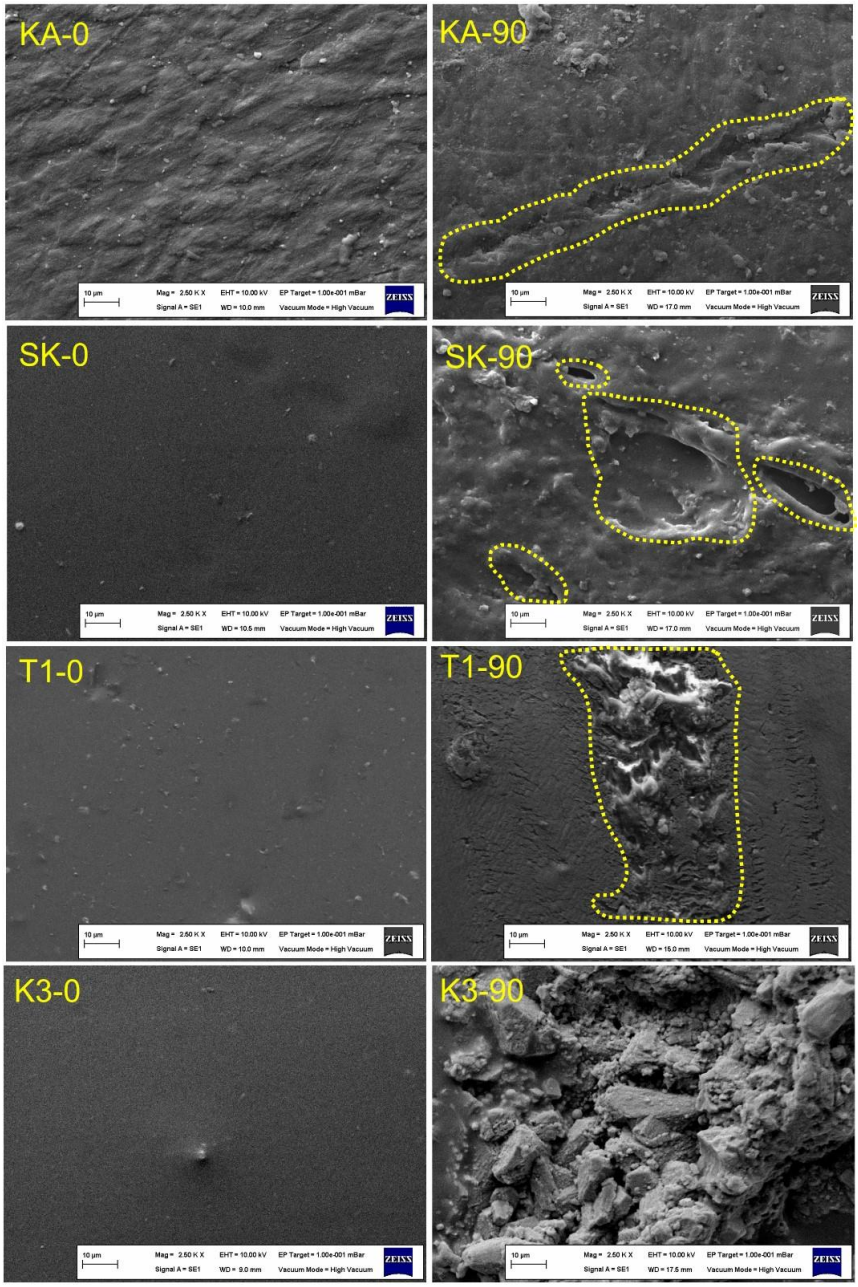
Şekil 4.9. TAK testi gerilme-uzama grafiği (DÇ)



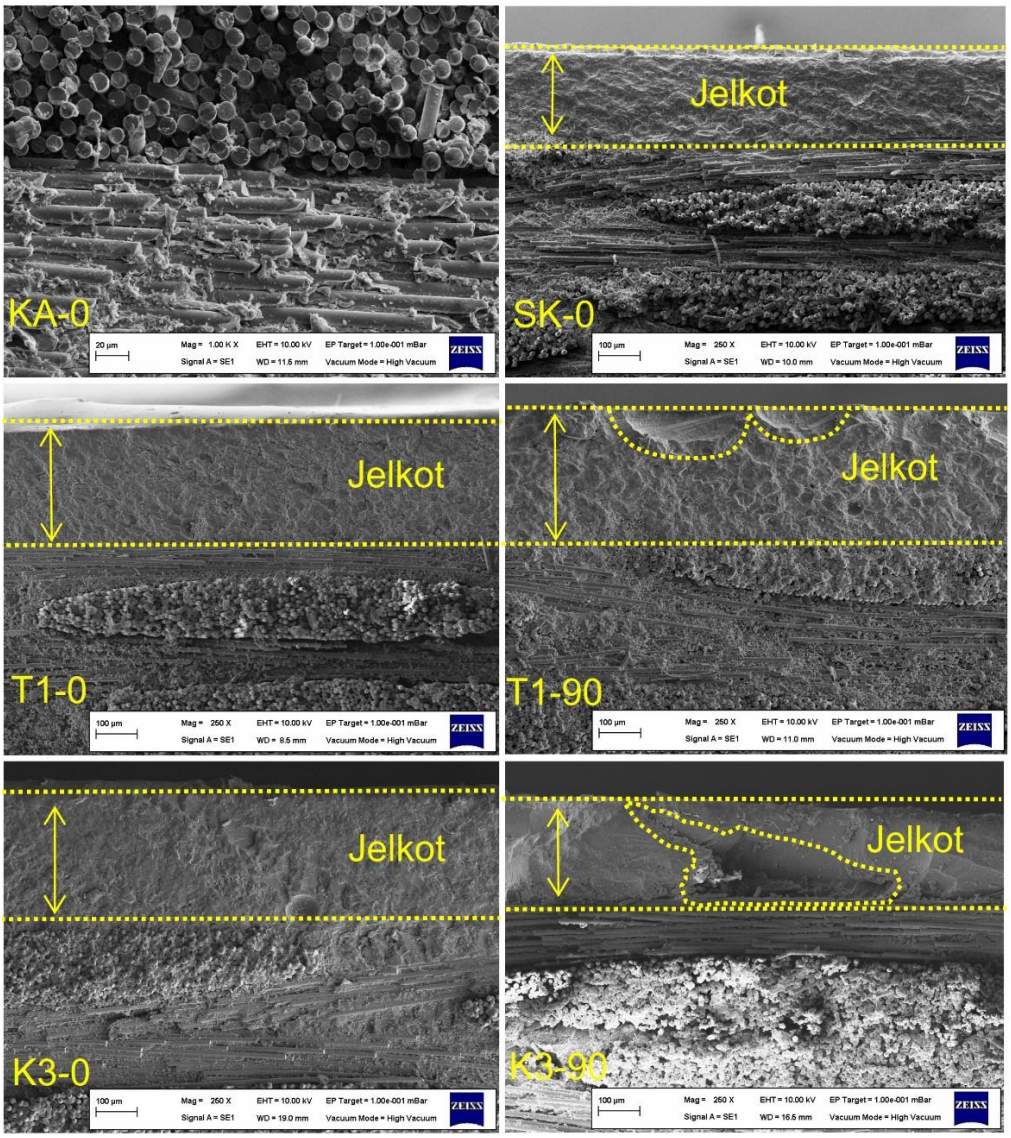
Şekil 4.10. Basma testi gerilme-birim şekil değiştirme grafiği (DÇ)

4.2.2. SEM görüntü analizleri

90 günlük donma/çözülme testi sonrası numunelerin yüzey ve kesit görüntülerinin analizi Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır. Yüzey görüntülerinin analizi Şekil 4.11.'de verilmiştir. Kaplama kalınlıkları ölçümü ve kesitteki hasar mekanizmalarını incelemek için alınan kesit görüntüleri Şekil 4.12.'de verilmiştir.



Şekil 4.11. Donma/çözülme testi sonrası yüzey SEM görüntüleri



Şekil 4.12. Donma/çözülme testi sonrası kesit SEM görüntüleri

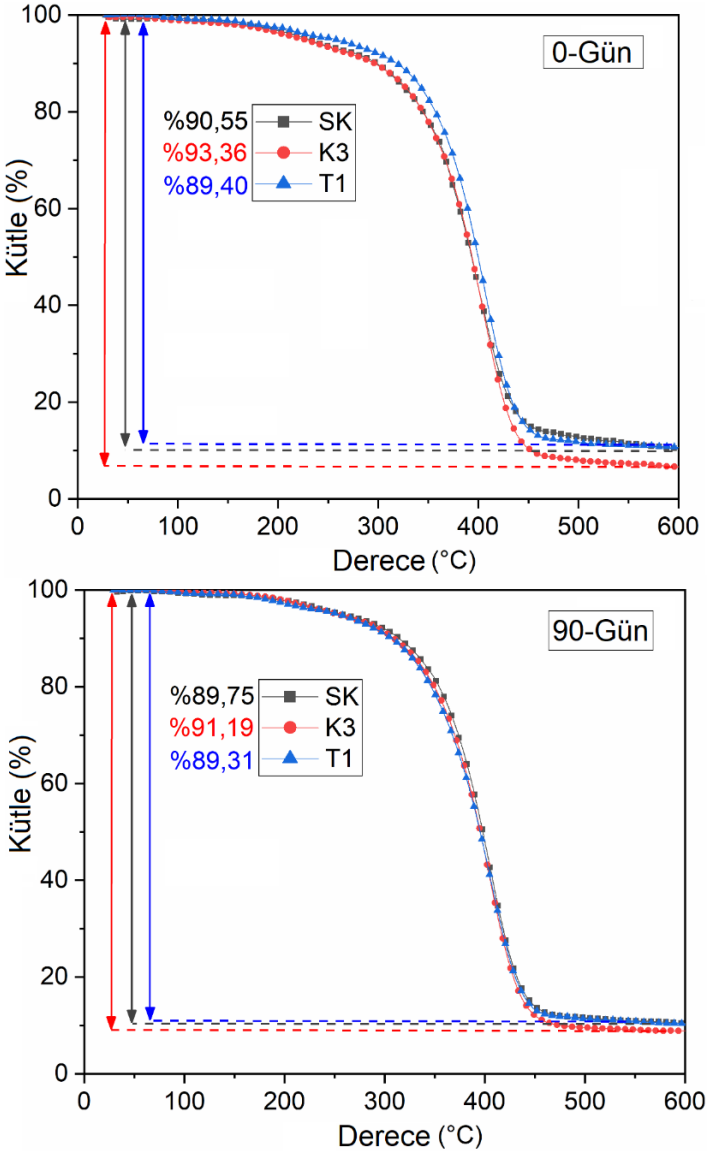
Yaşlandırılmamış numunelerin görüntüleri "0" kodu ile yaşlandırılmış numunelerin kodu ise "90" kodu ile verilmiştir. Şekil 4.11'de kaplamasız (KA), saf jelkot kaplamalı (SK) numuneler ile en iyi koruma sağlayan %1 TiO_2 katkılı jelkot numuneler (T1) ve en kötü koruma sağlayan %3 nanokil katkılı (K3) numunelerin görüntülerine yer verilmiştir. KA numunesinde kaplama olmadığından dolayı yüzey direk suya maruz kalmış ve 90 günün sonunda yüzeyde görülen çatlaklardan dolayı su emilimi meydana gelmiştir. T1 kaplaması 90 günün sonunda yüzey hasarı en az olan numune olmuştur. Bu da su emilim oranının en düşük olmasını kanıtlar niteliktedir. SK kaplamasındaki hasar daha fazladır. Yüzeyde görülen kopmalar kütle kaybı

mekanizmasını açıklar niteliktedir. K3 kaplamasında yüzeydeki hasar maksimum orandadır. Bu hasardan dolayı oluşan kütle kaybı diğerlerine göre daha fazla olmuştur. Ayrıca boşluk miktarı daha fazla olduğu için kaplamasız numuneden sonra su emilimi maksimum miktarda meydana gelmiş ve mekanik özelliklerdeki düşüş en çok K3 kaplamasında meydana gelmiştir.

Şekil 4.12'de KA numunesinde kaplama olmadığı için kesit görüntüsünde dik ve paralel elyaf görüntüleri ile matris çatlakları görülmektedir. Çalışmada kullanılan E-cam elyaf düz örgü (plain weave) olduğu için kesit görüntülerinde dik ve paralel elyaflar görülmektedir. Düz örgüde atkı ve çözgü iplikleri vardır. Bu iplikler doksan derece açı ile birbirleri üzerinden geçerek çaprazlanırlar. Bu çaprazlanma yatay ve dikey elyaf yönlerini meydana getirir. Şekil 4.12'de görülen elyaf görüntülerinin sebebi budur. T1 kaplaması incelendiğinde 90 gün sonunda elde edilen kesit görüntüsünde kaplama kırıkları mevcuttur. Bu hasarlar kaplama boyunca mevcuttur. K3 kaplaması incelendiğinde kesit boyunca görülen kırıklar ve çatlaklar daha fazladır. Bu da K3 kaplamasının daha fazla su emerek mekanik özelliklerdeki maksimum düşüşe sebep olmasını açıklar niteliktedir.

4.2.3. Termal testler

Jelkotların termal davranışı, Diferansiyel termal analiz (DTA) ve Termogravimetrik analiz (TGA) kullanılarak belirlenmiştir. DTA, sıcaklık veya zamanın bir fonksiyonu olarak numune ile bir referans malzeme arasındaki sıcaklık farkını ölçerken, TGA bir numunenin kütlesindeki değişimi sıcaklık veya zamanın bir fonksiyonu olarak ölçer. Numunelerin bir sıcaklık aralığı boyunca ağırlık değişimi, TGA kullanılarak Şekil 4.13.'de gösterildiği gibi ölçülmüştür. 45 günlük sonuçlardaki değişiklikler ihmal edilebilir olduğundan, sadece 0 günlük ve 90 günlük sonuçlar verilmiştir. Şekil 4.13.'de gösterilen TGA eğimleri incelendiğinde termal bozunmanın iki aşamada gerçekleştiği görülmektedir. Termal bozunma eğrileri, her üç jelkot için de aynı şablonu takip etmiştir. Bu, nanokil ve nano TiO_2 ilavesinin bozunma yapısına zarar vermediği anlamına gelir.



Şekil 4.13. Kaplamaların TGA eğimleri (DÇ)

50°C ile 150°C arasındaki kütle kaybı uçucu maddelerden kaynaklanmaktadır. Bu malzemeler kaplamada bulunan safsızlıklar ve nem olabilir (Ozen ve ark., 2022). Ana bozunma, yani polimerik bağların bozunması, yaklaşık 250 °C'de başlamış ve 500 °C'ye kadar ilerlemiştir. Maksimum kütle kayıpları K3 kaplamasında, minimum kayıplar ise T1 kaplamasında meydana gelmiştir. Ortalama %90'lık bir bozulma meydana gelirken, kalan %10'luk kısım polimerik kalıntı ve nanopartiküllerden oluşmaktadır. Ana bozunma olan termal bozunmadaki kütle kaybı, ana zincir pirolizinden ve stiren bozunması sırasında aromatik yapıların bozulmasından kaynaklanmaktadır (Ansari ve Akhtar, 2016). 0 günlük ve 90 günlük sonuçlar

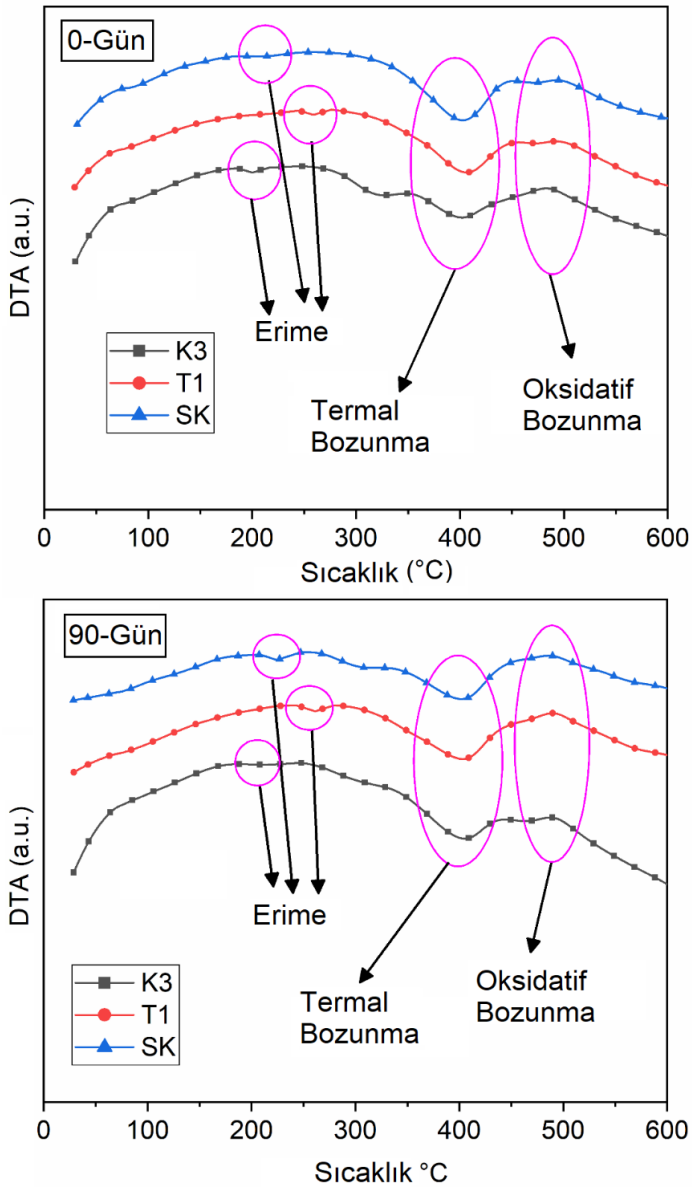
karşılaştırıldığında 90 günlük bozunma oranlarında %2.17'ye kadar bir düşme gözlemlenmiştir. Bunun nedeni, kaplamaların Donma/çözülme yaşlandırması sırasında bozunma mekanizmalarının aktif hale gelmesi ve termal analizden önce az miktarda kaplamalar üzerinde bozunma meydana gelmesidir. Sonuçlar, nanokilin saf jelkotun bozunma oranını %2.81 kadar arttırdığını ve nano TiO_2'nin ise %1.15 oranında azalttığını göstermektedir.

Faz dönüşümü ve bozunmalar ayrıca DTA ile doğrulanmıştır. DTA eğrilerinde tespit edilen üç ana tepe, Şekil 4.14.'de gösterilmektedir. İki endotermik tepe noktası (ısı emen kimyasal reaksiyon), erime ve termal bozunmayı gösterirken, ekzotermik tepe noktası (ısı veren kimyasal reaksiyon), oksidatif bozunmayı göstermektedir. Sıcaklık değerleri Çizelge 4.3.'de verilmiştir. T_m erime sıcaklığını göstermektedir. Maksimum bozunma sıcaklığı ve oksidatif bozunma sıcaklıkları sırasıyla T_d ve T_o ile gösterilmektedir. Nanokil, hem 0-gün hem de 90-günde T_m sıcaklığını düşürürken, nano TiO_2 arttırmıştır. Ayrıca Donma/çözülme yaşlandırma testinden sonra erime sıcaklığı artmıştır. Artışın nedeni polikondenzasyon veya ikincil kristalizasyon olarak açıklanabilir (Sanders ve ark., 2022). Polikondenzasyon polimerleri neme karşı hassastır. Polyester kaplamalarda polikondenzasyon polimeridir ve donma/çözülme yaşlanması sırasında maruz kaldıkları nem erime sıcaklığında artışa neden olmuş olabilir.

Polietilen tereftalat (PET) ve Dakron lifleri içeren polyesterler, omurga zincirlerinde -(RC=OOR0)- benzersiz bir ester bağlantısına sahip olduklarından 265 °C'ye kadar erime sıcaklığına sahiptirler (Acierno ve ark., 1982). Bu çalışmada nano TiO_2 ilavesi, erime sıcaklığını 224.46 °C'den 261.59 °C'ye yükseltmiş ve 90 günlük yaşlanmada %16.54 iyileşme sağlamıştır.

Çizelge 4.3. Kaplamaların DTA sıcaklık sonuçları (DÇ)

	T_m-0Gün (ºC)	**T_m-90Gün (ºC)**	**T_d-0Gün (ºC)**	**T_d-90Gün (ºC)**	**T_o-0Gün (ºC)**	**T_o-90Gün (ºC)**
SK	206.36	224.46	404.46	403.96	493.51	485.70
K3	200.92	212.08	402.43	403.25	483.25	487.38
T1	258.81	261.59	405.35	405.81	492.28	489.70



Şekil 4.14. Kaplamaların DTA eğimleri (DÇ)

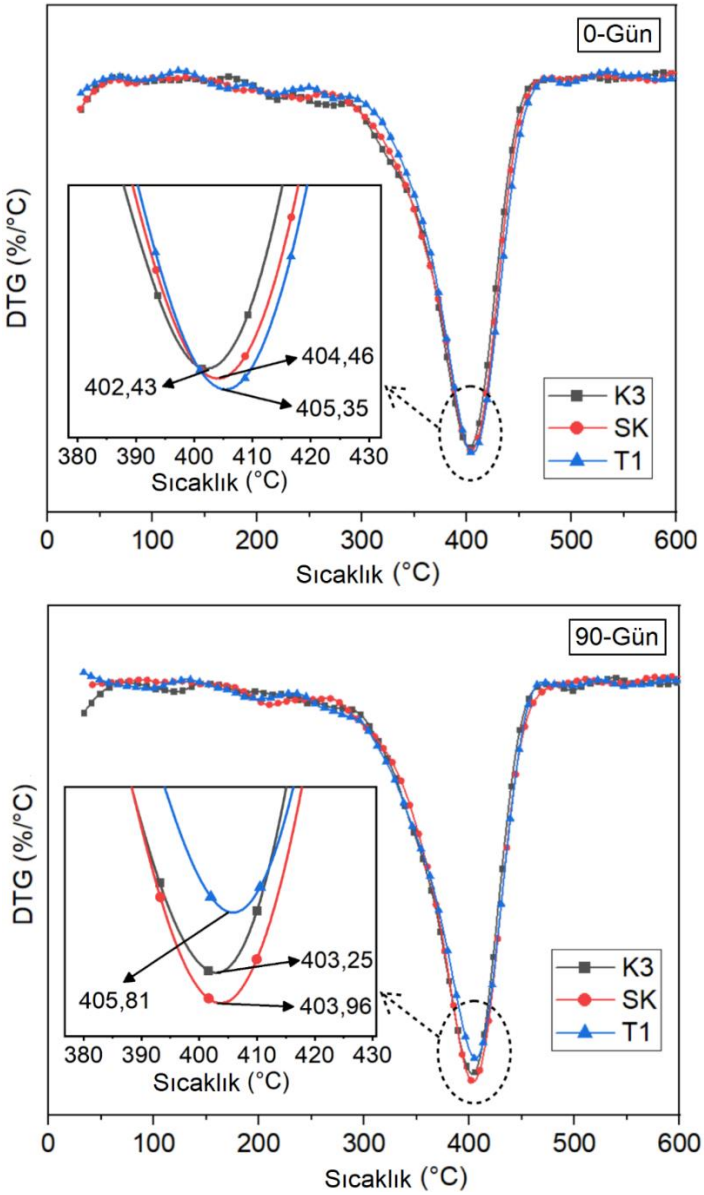
Polyesterlerin termal bozunması, uçucu bileşikler üreten bir dizi ekzo/endotermik süreci içeren karmaşık, heterojen bir mekanizmadır. Bu çalışmada iki farklı bozunma olayı gözlemlenmiştir. Biri endotermik olan ve hidroliz ve depolimerizasyon ile ilgili olan termal bozunmadır. Diğeri ise ekzotermik olan oksidatif bozunmadır. Polyesterler de dahil olmak üzere birçok polimerler hidrolize karşı hassastır ve bu da malzeme özelliklerinin bozulmasına neden olur. Bunun nedeni, omurgadaki ester gruplarının hidrolizidir, bu da zincir kırılmalarına neden olur (Viretto ve ark., 2016). Nanopartiküllerin kullanımı, polyesterin hidrolitik

bozunmasını en aza indirirken alev geciktirici olarak da işlev görebilir. Çizelge 4.3.'de T_d değerleri incelendiğinde nano TiO_2'nin kaplamanın bozunma sıcaklığını biraz artırarak termal bariyer özelliği gösterdiği görülmektedir. Bu bariyer, yanmadan yoğuşma durumuna ısı geçişini ve malzemeden aleve kütle transferini azaltır. Ancak nanokil için durum tam tersidir.

Depolimerizasyon da termal bozunmayı etkileyen önemli faktörlerden biridir. Bir polimeri bir monomere veya bir monomer kombinasyonuna dönüştürme işlemi depolimerizasyon olarak bilinir. Termal etkilere maruz kalan polimerde zincirin uç kısımları bozunmaya uğrar ve düşük aktiviteli serbest radikallere neden olur. Polimer daha sonra zincirleme reaksiyon sürecinin bir sonucu olarak monomerleri birer birer kaybeder. Depolimerizasyon, polyester polimerlerinde zincir kırılmasına neden olur ve bu da moleküler ağırlıkta bir azalmaya neden olur (Moiseev ve ark., 1961). Bu, su emme testinde kütledeki azalmayı da açıklar.

Son bozunma mekanizması oksidatif bozunmadır. Bu bozunma oksijen varlığında meydana gelir ve ekzotermik piklere neden olur (Bautista ve ark., 2017). Bu çalışmada DTA testi nitrojen atmosferinde gerçekleştirilmiş olmasına rağmen polyester reçinenin neme karşı duyarlılığından dolayı kaplamada oksidatif bozunma meydana gelmiştir. Oksijenin malzeme üzerindeki aktivitesi ile makromoleküllerin parçalanması oksidatif bozunma olarak adlandırılır (Iannuzzi ve ark., 2013). Oksijen üreten oksi ve peroksi radikallerle birleşen serbest radikaller bozunma mekanizmasını tetikler. Bu radikaller birbirleriyle reaksiyona girme veya polimer zincirlerinden hidrojen salma potansiyeline sahiptirler. Çizelge 4.3.'deki T_o değerleri incelendiğinde, yüksek sıcaklıklarda oksidatif bozunmanın meydana geldiği ve bu dalgalı sıcaklıklar için anlamlı bir korelasyon bulunmadığı görülmektedir.

Ana bozunma sıcaklığı T_d, türev termogravimetri (DTG) ile de doğrulanmıştır. DTG, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak numune ağırlığı değişim miktarının sıcaklığa karşı temsil edildiği ve ağırlık-sıcaklık tepe noktalarının yorumlanmasını kolaylaştırmak için kullanıldığı bir tür termal araştırmadır. Şekil 4.15., kaplamaların DTG eğrilerini göstermektedir.



Şekil 4.15. Kaplamaların DTG eğimleri (DÇ)

4.2.4. ANOVA analizi

ANOVA analizi için 90 günlük donma/çözülme sonuçları baz alınmıştır. Buna göre 90 günün sonunda mekanik özelliklerdeki değişim oranlarının birbirleri ile kıyaslaması yapılmıştır. Bir başka ifade ile kaplamalı numunelerdeki mekanik özelliklerin değişimi kaplamasız numunedeki değişim ile kıyaslanmış ve arada istatiksel olarak anlamlı bir fark olup olmadığı ortaya koyulmuştur.

Çizelge 4.4.'de ANOVA analizinde kullanılan 90 günün sonunda elde edilmiş çekme gerilmesindeki her bir numunedeki yüzde değişim oranları örnek olarak verilmiştir.

Çizelge 4.4. Çekme gerilmesi için 90 günlük değişim oranları (DÇ)

	KA	K3	K2	K1	SK	T3	T2	T1
1. Numune	16.78	15.80	14.70	13.70	12.78	11.75	8.50	9.50
2. Numune	14.10	13.20	12.20	12.10	10.52	9.20	10.6	8.20
3. Numune	15.80	12.70	13.40	11.20	12.30	11.20	10.2	8.60
4. Numune	13.70	15.50	13.90	13.40	10.30	9.50	9.10	9.40
5. Numune	16.57	14.00	13.95	12.85	12.25	11.45	10.25	8.30
Ortalama	15.39	14.24	13.63	12.65	11.63	10.62	9.73	8.8

Analiz için her bir parametreye ait 5 adet değişim oranı kullanılmış ve KA değerleri bağımsız değişken olarak seçilmiştir. Test gruplarındaki parametrelerin aralarında anlamlı bir fark olup olmadığını tespit edebilmek için öncelikle varyansların homojenliğinin tespit edilmesi gerekmektedir. Varyansların homojenliği her gruptaki sonuçların dağılımlarının karşılaştırılabilir olmasını sağlar. Çizelge 4.5.'de çekme, eğilme, TAK ve basma gerilmelerindeki varyansların homojenliği Levene testi ile belirlenmiştir. Burada df1 bağımlı test grubu sayısını, df2 ise gruplar arası karşılaştırma sayısını göstermektedir. Bu tablodaki en önemli veri "Anlamlılık" değeridir. Bu değer 0,05'den büyük olursa varyanslar arasında fark yoktur, varyanslar homojendir denir. Test %95 güven aralığına göre yapıldığı için "Anlamlılık" değeri 0.05'e göre tespit edilir. Çizelge 4.5. incelendiğinde bütün "Anlamlılık" değerleri 0.05'den büyük geldiği için bütün testler için varyanslar homojendir. Böylece ANOVA Analizi için ön şart olan varyansların homojenliği sağlanmıştır.

Çizelge 4.5. Varyansların homojenliği testi (DÇ)

	Levene İstatistiği	df1	df2	Anlamlılık
Çekme Testi	1.598	7	32	.172
Eğilme Testi	.729	7	32	.649
TAK Testi	1.275	7	32	.294
Basma Testi	.663	7	32	.701

Gruplar arasında gerilme değerlerindeki düşüşte ortalamalar açısından fark olup olmadığını tespit edebilmek için tek yönlü ANOVA analizi yapılmıştır. Çizelge 4.6.'da her bir teste ait gruplar arası "Anlamlılık" değerleri verilmiştir. Burada df bağımsız

değişken sayısını, F teorik dağılımı göstermektedir. Bu çizelge incelendiğinde bütün "Anlamlılık" değerleri 0,05'in altında olduğu görülmektedir. Bu da gruplar arasında ortalamalar açısından fark yoktur hipotezinin doğru olmadığını ortaya koyar. Yani gruplar arasında istatiksel olarak anlamlı bir fark vardır denilir. Hangi gruplar arasında anlamlı bir fark olduğunu tespit edebilmek için de Post-Hoc karşılaştırmaları yapmak gerekir.

Çizelge 4.6. ANOVA testi (DÇ)

	Kareler Toplamı	df	Ortalama Kare	F	Anlamlılık
Çekme Testi	184.819	7	26.403	21.968	.000
Eğilme Testi	338.310	7	48.330	48.766	.000
TAK Testi	37.738	7	5.391	124.849	.000
Basma Testi	74.919	7	10.703	17.297	.000

Varyanslar homojen olduğu için Post-Hoc karşılaştırmalarından TUKEY testi kullanılarak gruplar arası karşılaştırma yapılmıştır. Çizelge 4.7.'de çekme testinin 90 günlük donma/çözülme sonuçları için gruplar arası karşılaştırma sonuçları verilmiştir. KA'nın K3, K2 ve K1 ile arasında anlamlılık değeri 0.05'den büyüktür. Bunlar arasında anlamlı bir fark yoktur. Yani %3, %2 ve %1 kil eklemek saf kaplamaya göre 90 günün sonunda çekme testi için anlamlı bir değişiklik oluşturmamıştır. Diğer bütün anlamlılık değerleri 0.05'den küçüktür. Ortalama çekme testi değerleri açısından anlamlı bir fark vardır ve bu anlamlılık en yüksek T1'dedir. Yani saf kaplamaya nanopartikül katkısının etkisi olumlu manada istatiksel olarak en çok %1 TiO_2 katkılı olan kaplamada meydana gelmiştir.

Çizelge 4.7. Çekme testi için çoklu karşılaştırma TUKEY testi (DÇ)

(I) Gruplar		Ortalama Farklar (I-J)	Standart Sapma	Anlamlılık	95% Güven Aralığı	
					Alt Sınır	Üst Sınır
KA	K3	1.15000	.69337	.712	-1.0960	3.3960
	K2	1.76000	.69337	.216	-.4860	4.0060
	K1	2.74000*	.69337	.008	.4940	4.9860
	SK	3.76000*	.69337	.000	1.5140	6.0060
	T3	4.77000*	.69337	.000	2.5240	7.0160
	T2	5.66000*	.69337	.000	3.4140	7.9060
	T1	6.59000*	.69337	.000	4.3440	8.8360

Çizelge 4.8.'de eğilme testinin 90 günlük donma/çözülme sonuçları için gruplar arası karşılaştırma sonuçları verilmiştir. KA'nın K3 ile arasında anlamlılık değeri

0.05'den büyüktür. Bunlar arasında anlamlı bir fark yoktur. Yani %3 kil eklemek saf kaplamaya göre 90 günün sonunda eğilme testi için anlamlı bir değişiklik oluşturmamıştır. Diğer bütün anlamlılık değerleri 0.05'den küçüktür. Yani ortalama eğilme değerleri açısından anlamlı bir fark vardır ve bu anlamlılık en yüksek T1'dedir.

Çizelge 4.8. Eğilme testi için çoklu karşılaştırma TUKEY testi (DÇ)

(I) Gruplar		Ortalama Farklar (I-J)	Standart Sapma	Anlamlılık	95% Güven Aralığı	
					Alt Sınır	Üst Sınır
KA	K3	1.98000	.62962	.062	-.0595	4.0195
	K2	2.93000*	.62962	.001	.8905	4.9695
	K1	3.66000*	.62962	.000	1.6205	5.6995
	SK	6.20000*	.62962	.000	4.1605	8.2395
	T3	6.84000*	.62962	.000	4.8005	8.8795
	T2	7.91000*	.62962	.000	5.8705	9.9495
	T1	8.81000*	.62962	.000	6.7705	10.8495

Çizelge 4.9.'da TAK testinin 90 günlük donma/çözülme sonuçları için gruplar arası karşılaştırma sonuçları verilmiştir. KA'nın K3 ile arasında anlamlılık değeri 0.05'den büyüktür. Bunlar arasında anlamlı bir fark yoktur. Diğer bütün anlamlılık değerleri 0.05'den küçüktür. Yani ortalama TAK testi değerleri açısından gruplar arası anlamlı bir fark vardır ve bu anlamlılık en yüksek T1'dedir.

Çizelge 4.9. TAK testi için çoklu karşılaştırma TUKEY testi (DÇ)

(I) Gruplar		Ortalama Farklar (I-J)	Standart Sapma	Anlamlılık	95% Güven Aralığı	
					Alt Sınır	Üst Sınır
KA	K3	.49000*	.13142	.015	.0643	.9157
	K2	1.35000*	.13142	.000	.9243	1.7757
	K1	1.64000*	.13142	.000	1.2143	2.0657
	SK	2.04000*	.13142	.000	1.6143	2.4657
	T3	2.44000*	.13142	.000	2.0143	2.8657
	T2	2.59000*	.13142	.000	2.1643	3.0157
	T1	2.97000*	.13142	.000	2.5443	3.3957

Çizelge 4.10.'da basma testinin 90 günlük donma/çözülme sonuçları için gruplar arası karşılaştırma sonuçları verilmiştir. KA nın K3 ile arasında anlamlılık değeri 0.05'den büyüktür. Bunlar arasında anlamlı bir fark yoktur. Yani %3 kil eklemek saf kompozite göre 90 günün sonunda anlamlı bir değişiklik oluşturmamıştır. Diğer bütün anlamlılık değerleri 0.05'den küçüktür. Yani ortalama basma testi değerleri açısından anlamlı bir fark vardır ve bu anlamlılık en yüksek T1'dedir.

Çizelge 4.10. Basma testi için çoklu karşılaştırma TUKEY testi (DÇ)

(I) Gruplar		Ortalama Farklar (I-J)	Standart Sapma	Anlamlılık	95% Güven Aralığı	
					Alt Sınır	Üst Sınır
KA	K3	.77000	.49749	.776	-.8415	2.3815
	K2	2.27000*	.49749	.002	.6585	3.8815
	K1	2.86000*	.49749	.000	1.2485	4.4715
	SK	3.04000*	.49749	.000	1.4285	4.6515
	T3	3.22000*	.49749	.000	1.6085	4.8315
	T2	3.70000*	.49749	.000	2.0885	5.3115
	T1	4.32000*	.49749	.000	2.7085	5.9315

4.3. Hidrotermal Yaşlandırma Testleri

4.3.1. Mekanik testler

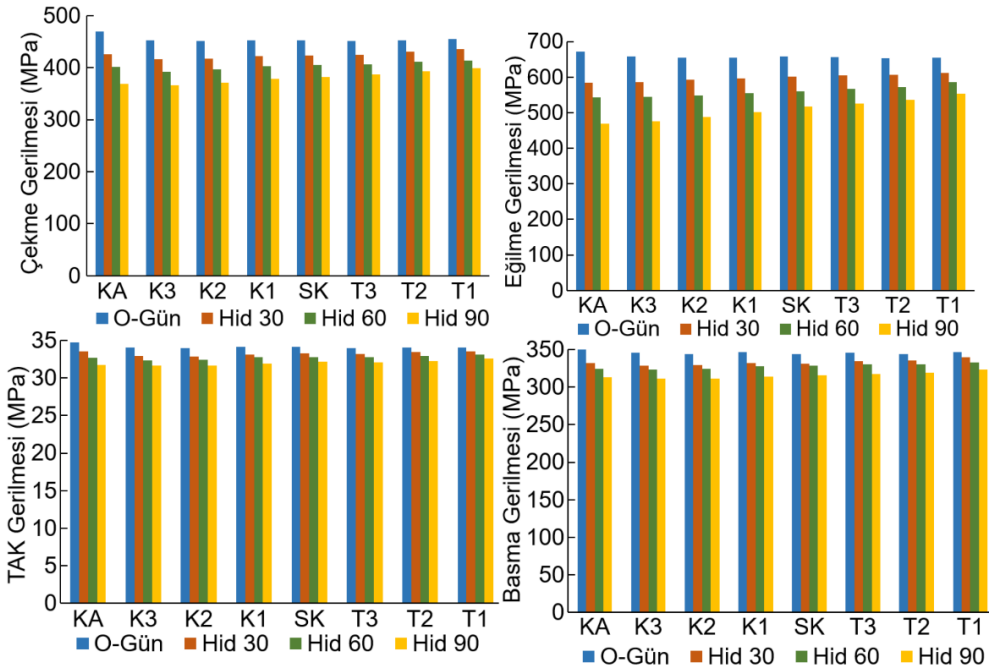
Mekanik testler olarak çekme, eğilme, tabakalar arası kayma ve basma testi yapılmıştır. Bu testler sonucunda elde edilen bütün maksimum gerilme değerleri Çizelge 4.11.'de verilmiştir. Çizelge ait sütun grafiği de Şekil 4.16'da verilmiştir.

30, 60 ve 90 günlük yaşlandırma sonucunda beklenildiği gibi mekanik özelliğin en çok düştüğü periyod 90 gün olarak tespit edilmiştir. Gerilme değerlerindeki yüzde değişim oranları incelendiğinde bütün testlerde yaşlandırmaya karşı mekanik özelliğin düştüğü gözlemlenmektedir. Burada en çok etkilenen mekanik özellik %30.13'lik bir maksimum düşme ile eğilme gerilmesinde meydana gelmiştir. Bunun sebebi üç nokta eğilme testinde maksimum gerilme değerinin maksimum momentin oluştuğu en dış yüzeyden hesaplanmasıdır. Numunenin en dış yüzeyi en çok yaşlandırmaya maruz kaldığı için bozunma en çok dış yüzeyde meydana gelmektedir. En çok etkilenen mekanik özellikler sırası ile şöyledir: eğilme gerilmesi (%30.13), çekme gerilmesi (%21.56), basma gerilmesi (10.85%) ve tabakalar arası kayma gerilmesi (%8.63).

90 günlük hidrotermal yaşlandırma ve 90 günlük donma/çözülme yaşlandırması karşılaştırıldığında mekanik özelliklerin hepsinde en çok düşüş hidrotermal yaşlandırmada elde edilmiştir.

Çizelge 4.11. Hidrotermal mekanik test sonuçları

		KA	K3	K2	K1	SK	T3	T2	T1
Çekme Gerilmesi (MPa)	0 Gün	469.43	452.86	451.43	452.37	453.00	451.15	452.66	454.50
	Hid 30	425.56	415.55	417.62	421.85	422.73	425.03	430.94	435.62
	Hid 60	401.69	391.59	396.14	402.19	404.68	406.16	410.85	414.05
	Hid 90	368.24	365.75	371.46	378.88	382.54	386.32	392.72	399.29
Yüzde Değişim	Hid 30	-9.35	-8.24	-7.49	-6.75	-6.68	-5.79	-4.80	-4.15
	Hid 60	-14.43	-13.53	-12.25	-11.09	-10.67	-9.97	-9.24	-8.90
	Hid 90	-21.56	-19.23	-17.71	-16.25	-15.55	-14.37	-13.24	-12.15
Eğilme Gerilmesi (MPa)	0 Gün	672.35	657.84	654.19	655.36	657.57	656.15	652.20	654.26
	Hid 30	584.62	586.46	592.21	595.50	601.40	605.04	605.78	610.92
	Hid 60	542.37	543.74	547.88	555.01	560.21	566.32	572.49	585.18
	Hid 90	469.74	475.59	487.87	501.52	517.67	525.82	536.50	553.03
Yüzde Değişim	Hid 30	-13.05	-10.85	-9.47	-9.13	-8.54	-7.79	-7.12	-6.62
	Hid 60	-19.33	-17.34	-16.25	-15.31	-14.81	-13.69	-12.22	-10.56
	Hid 90	-30.13	-27.70	-25.42	-23.47	-21.27	-19.86	-17.74	-15.47
Tabakalar Arası Kayma Gerilmesi (MPa)	0 Gün	34.73	34.05	33.94	34.13	34.13	33.96	34.04	34.07
	Hid 30	33.51	32.95	32.89	33.16	33.29	33.18	33.42	33.56
	Hid 60	32.72	32.35	32.45	32.75	32.77	32.75	32.91	33.11
	Hid 90	31.73	31.65	31.68	31.95	32.13	32.12	32.27	32.58
Yüzde Değişim	Hid 30	-3.51	-3.23	-3.10	-2.86	-2.47	-2.29	-1.84	-1.49
	Hid 60	-5.78	-5.00	-4.40	-4.06	-3.99	-3.56	-3.33	-2.81
	Hid 90	-8.63	-7.05	-6.67	-6.40	-5.87	-5.41	-5.21	-4.37
Basma Gerilmesi (MPa)	0 Gün	350.76	345.74	344.48	346.54	344.21	345.42	344.04	346.37
	Hid 30	332.29	328.81	329.18	332.43	331.01	334.20	335.39	339.45
	Hid 60	324.04	323.05	324.33	327.93	328.69	329.96	330.03	332.90
	Hid 90	312.71	311.34	311.52	314.41	315.69	317.34	319.39	323.08
Yüzde Değişim	Hid 30	-5.26	-4.90	-4.44	-4.07	-3.83	-3.25	-2.52	-2.00
	Hid 60	-7.62	-6.56	-5.85	-5.37	-4.51	-4.47	-4.07	-3.89
	Hid 90	-10.85	-9.95	-9.57	-9.27	-8.28	-8.13	-7.17	-6.72

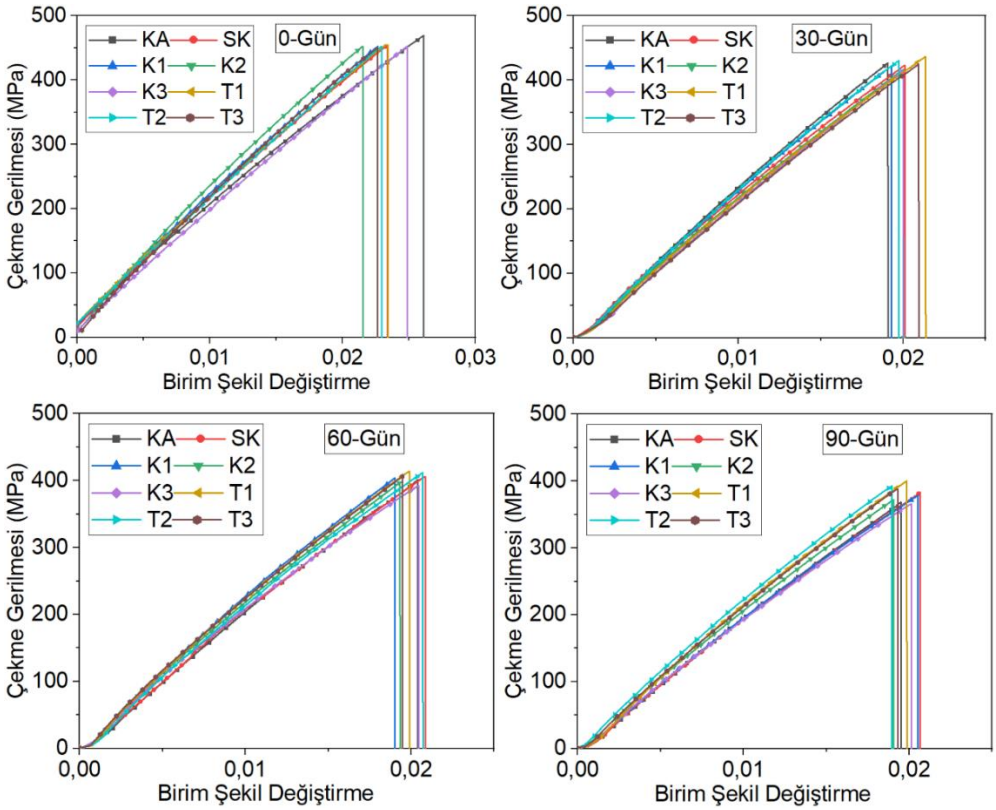


Şekil 4.16. Mekanik test sonuçları sütun grafiği (Hid)

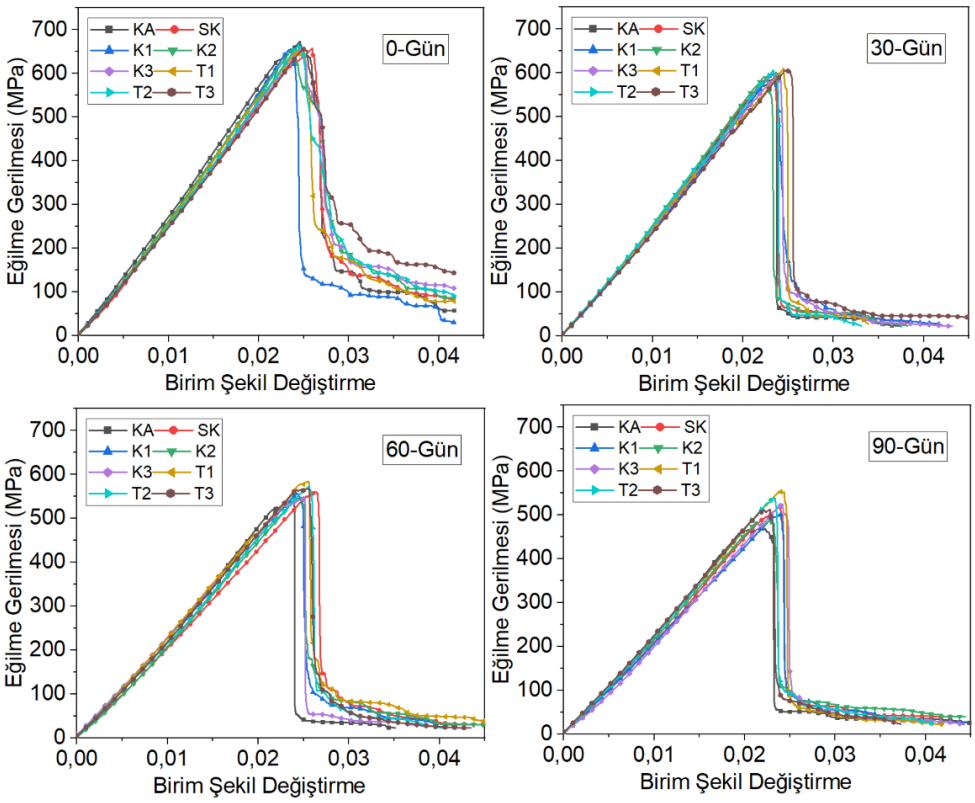
Bozunmada hidrotermal yaşlandırmanın mekanik özelliklere daha çok zarar vermesinin sebebi yüksek sıcaklıktaki ortamlarda nemin difüzyon hızının arttırması ve lif takviyeli polimerlerin plastikleşmesine neden olmasıdır (Fang ve ark., 2020). Ayrıca yüksek sıcaklık su moleküllerinin matris içerisindeki hareketini kolaylaştırarak matris-lif ara yüzeyinin daha fazla bozunmasına sebep olur (Li ve ark., 2016). Ara yüzeydeki su moleküllerinin varlığı artık veya hidrotermal gerilmelere sebep olur ve bozunma derecesini hızlandırır (Meng ve ark., 2015).

Sonuçlar kaplamalar açısından değerlendirildiğinde donma/çözülme testindeki sonuçlara benzer sonuçlar elde edildiği tespit edilmiştir. En iyi sonuçlar nano TiO_2 katkılı T1 kaplamalarında gerçekleşirken en kötü sonuçlar nanokil katkılı K3 kaplamalarında meydana gelmiştir. 90 günün sonunda çekme gerilmesi, eğilme gerilmesi, TAK gerilmesi ve basma gerilmesi için kaplamasız numuneye göre T1 kaplamasında koruma sırasıyla %9.41, %14.66, %4.26 ve %4.13 seviyesinde meydana gelmiştir. K3 kaplamasındaki koruma saf kaplamalı numuneler ile kıyaslandığında ise sırasıyla %3.68, %6.43, %1.18 ve %1.67 seviyesinde azalma olarak tespit edilmiştir. Bu da Nano TiO_2'nin kaplamanın koruma özelliğini arttırırken nanokil'in bu özelliği azalttığı anlamına gelmektedir. Testlere ait gerilme-birim şekil değiştirme grafikleri sırası ile Şekil 4.17., Şekil 4.18., Şekil 4.19. ve Şekil 4.20.'de verilmiştir.

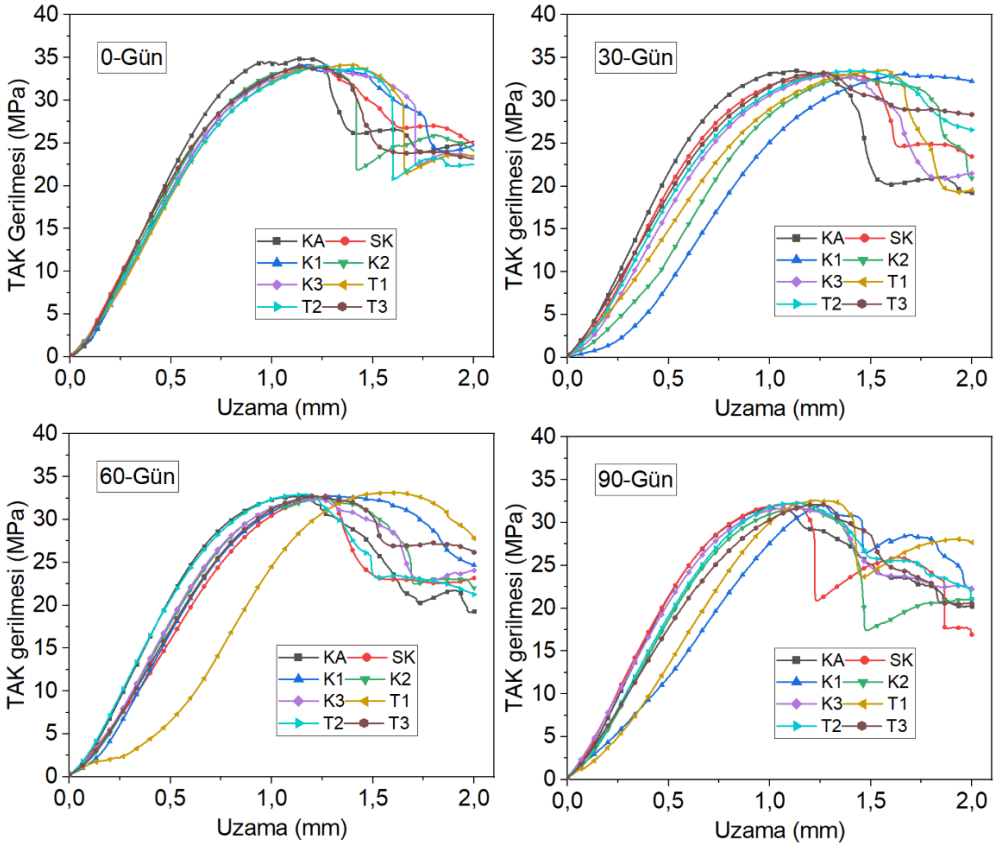
Şekiller sırası ile incelendiğinde elde edilen grafiklerdeki gerilme-birim şekil değiştirme eğimlerinin donma/çözülme testindeki gibi hidrotermal yaşlandırmadan da etkilenmediği görülmektedir. Bu da mekanik testlerin stabil bir şekilde gerçekleştirildiği ve elde edilen sonuçların güvenilir olduğunu ortaya koymaktadır. Mekanik testlerin stabil bir şekilde gerçekleştirilmesi önemlidir. Her şeyden önce, doğru ve güvenilir sonuçlar elde etmek için kararlı test koşulları gereklidir. Test koşullarının istikrarsız olması, ölçülen değerlerde, sonuçların yorumlanmasını zorlaştırabilir ve bunlardan çıkarılan sonuçları etkileyebilecek değişikliklere yol açabilir. Bu da malzemenin mekanik özellikleri hakkında yanlış veya yanıltıcı sonuçlara yol açabilir.



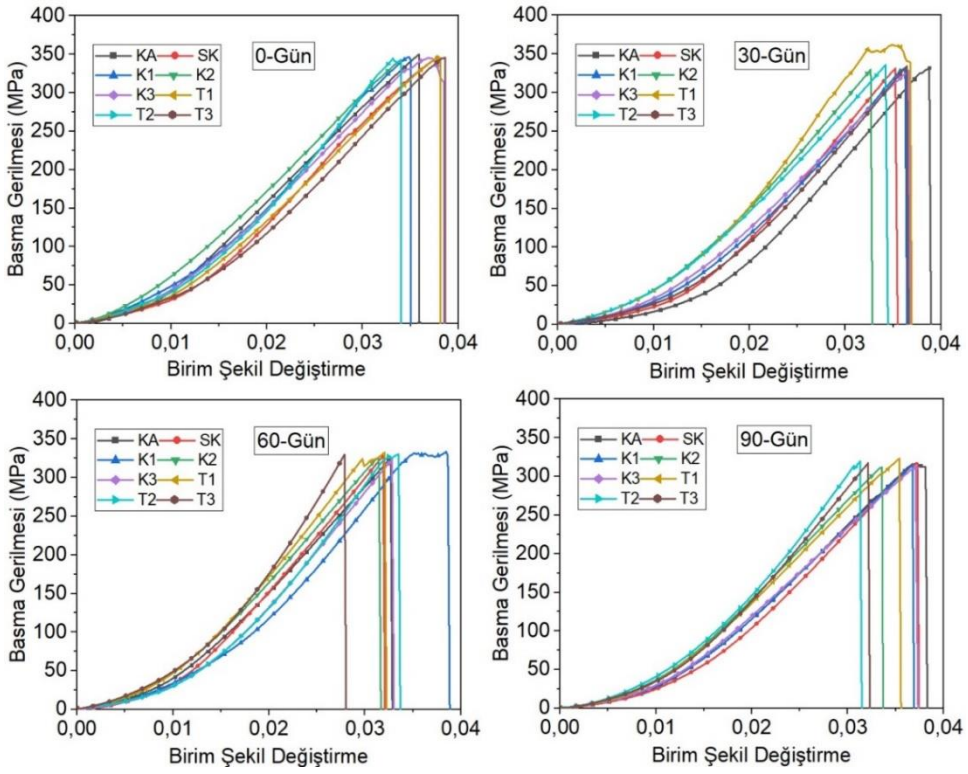
Şekil 4.17. Çekme testi gerilme-birim şekil değiştirme grafiği (Hid)



Şekil 4.18. Eğilme testi gerilme-birim şekil değiştirme grafiği (Hid)



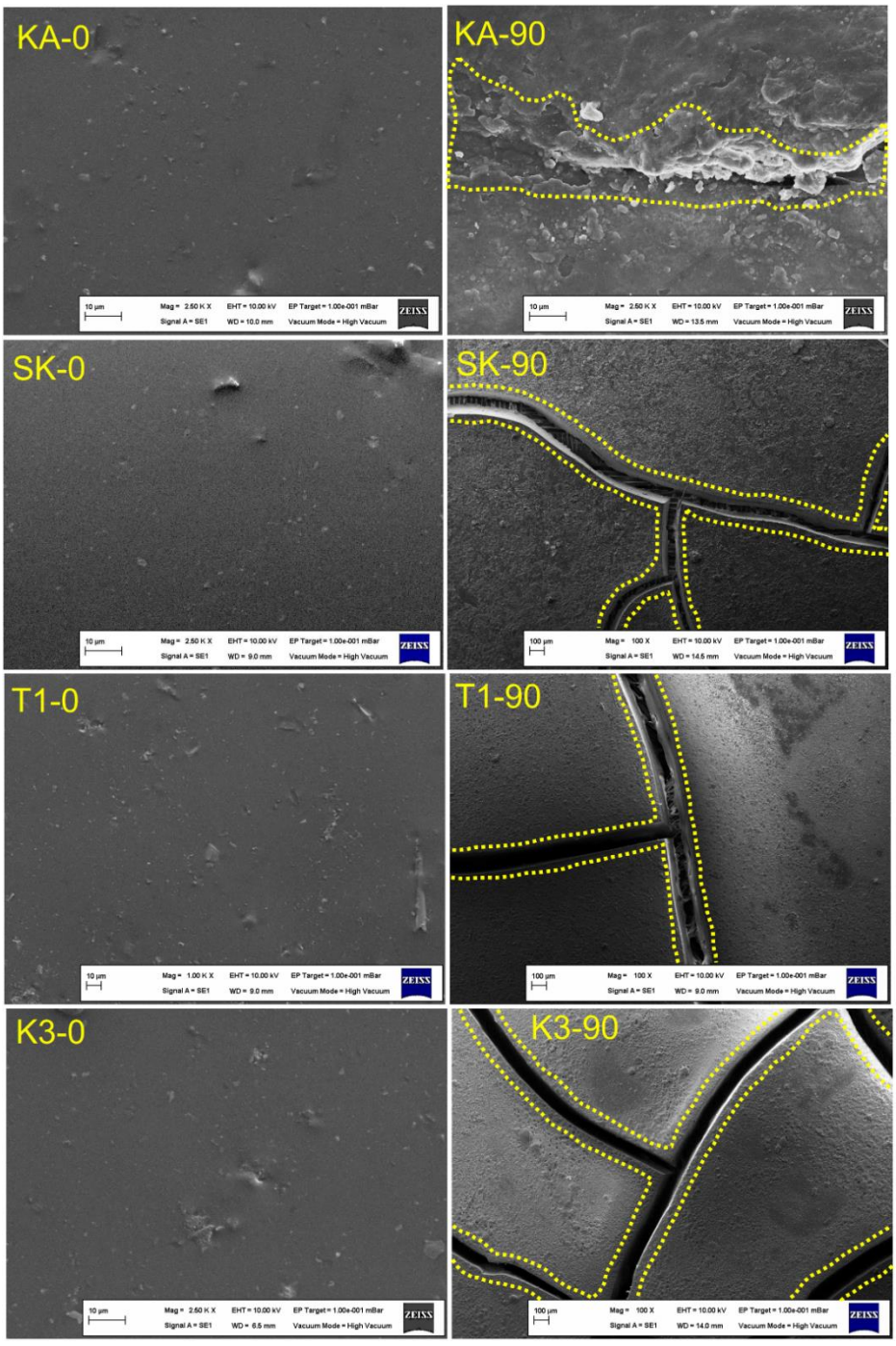
Şekil 4.19. TAK testi gerilme-uzama grafiği (Hid)



Şekil 4.20. Basma testi gerilme-birim şekil değiştirme grafiği (Hid)

4.3.2. SEM görüntü analizleri

90 günlük hidrotermal test sonrası numunelerin yüzey ve kesit görüntülerinin analizi Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır. Yüzey görüntülerinin analizi Şekil 4.21.'da verilmiştir.

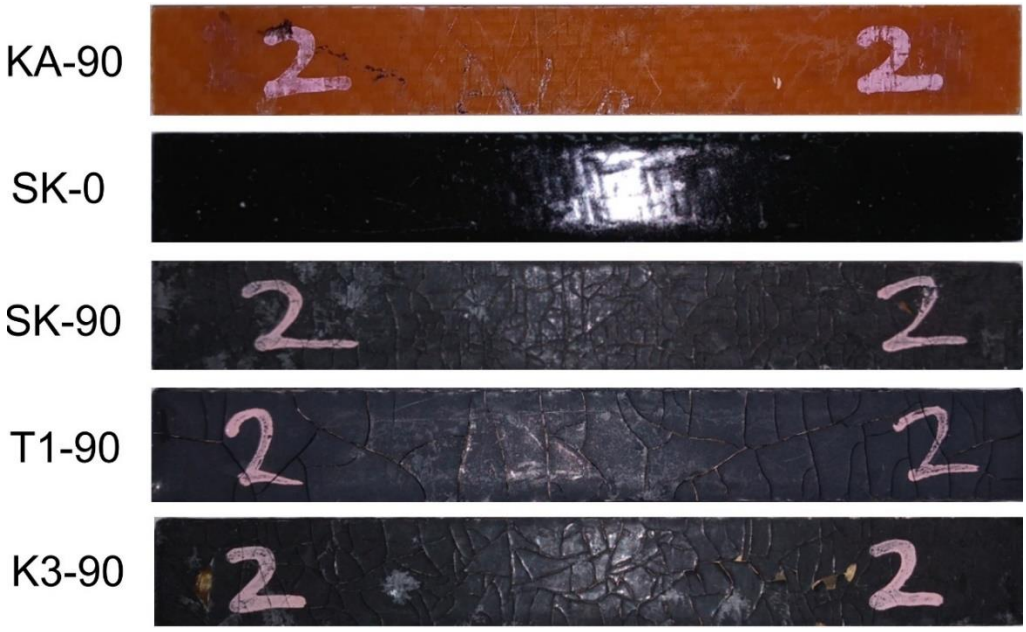


Şekil 4.21. Hidrotermal test sonrası yüzey SEM görüntüleri

Yüzey görüntüleri incelendiğinde kaplamasız numune direk suya maruz kaldığı için üst yüzeydeki bozulmalar kaplamalı numunelerin yüzeylerinde görülen çatlaklar gibi olmamıştır. Burada lif-matris malzemesi doğrudan hidrotermal yaşlandırmaya maruz kalmıştır. Kaplamalı numuneler incelendiğinde bütün kaplamaların yüzeyindeki bozulmaların çatlaklar şeklinde olduğu gözlemlenmektedir. Mekanik özelliklerin en çok korunduğu T1 numunesinde çatlakların miktarı ve kalınlığı daha az, mekanik özelliklerin en az korunduğu K3 numunesinde çatlakların daha kalın ve daha çok olduğu görülmektedir. Bu da mekanik özelliklerdeki değişimi ve su emilim sonuçlarını doğrular niteliktedir.

Hidrotermal testlerde elde edilen SEM görüntüleri donma/çözülme testlerinde elde edilen SEM görüntüleri ile karşılaştırıldığında hidrotermal etkinin seviyesi daha iyi anlaşılmaktadır. Donma/çözülmede lokal çatlaklar meydana gelmişken hidrotermaldeki çatlakların kaplama boyunca yol aldığı ve kalın oldukları gözlemlenmektedir. Bu da cam elyaf takviyeli polimer kompozitin su emiliminin çatlakların kalın ve çok olmasından dolayı hidrotermal numunelerde daha çok oluştuğunu ortaya koymaktadır. Bu çatlakların bu formda oluşmasının nedeni ise yüksek sıcaklığın polimerdeki bozulmalara sebep olmasının yanı sıra termal gerilmelere de neden olmasıdır. Termal gerilmeler çatlakların oluşum hızını arttırır ve ilerlemesini ve büyümesini hızlandırır (Afzal ve ark., 2019). Bu çatlaklardan emilen su da elyaf takviyeli polimer kompozitin bozunma mekanizmasını hızlandırır. Adamson (1980) camsı geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklılarda su emilim mekanizmasını üç aşamada anlatmıştır. İlk aşamada su, var olan mikro boşluk ve mikro deliklere nüfuz eder. İkinci aşamada absorbe edilen su polimer ağlarına saldırır ve şişmeye (swelling) sebep olarak polimer ağlarının genişlemesine yol açar. Üçüncü aşamada ise su nihayet çapraz zincir bağlarına saldırır ve zarar verir. Polimerdeki liflerin varlığı da kapiler etki sayesinde bu mekanizmayı hızlandırır (Fulmali ve ark., 2021). Bu da kompoziti hem mekanik hem de termal açıdan etkiler.

Nanopartikül katkısının hidrotermal yaşlandırmaya etkisini daha iyi incelemek için hidrotermal yaşlandırmaya maruz bırakılmış numunelerin mikro görüntüleri de incelenmiştir (Şekil 4.22.).

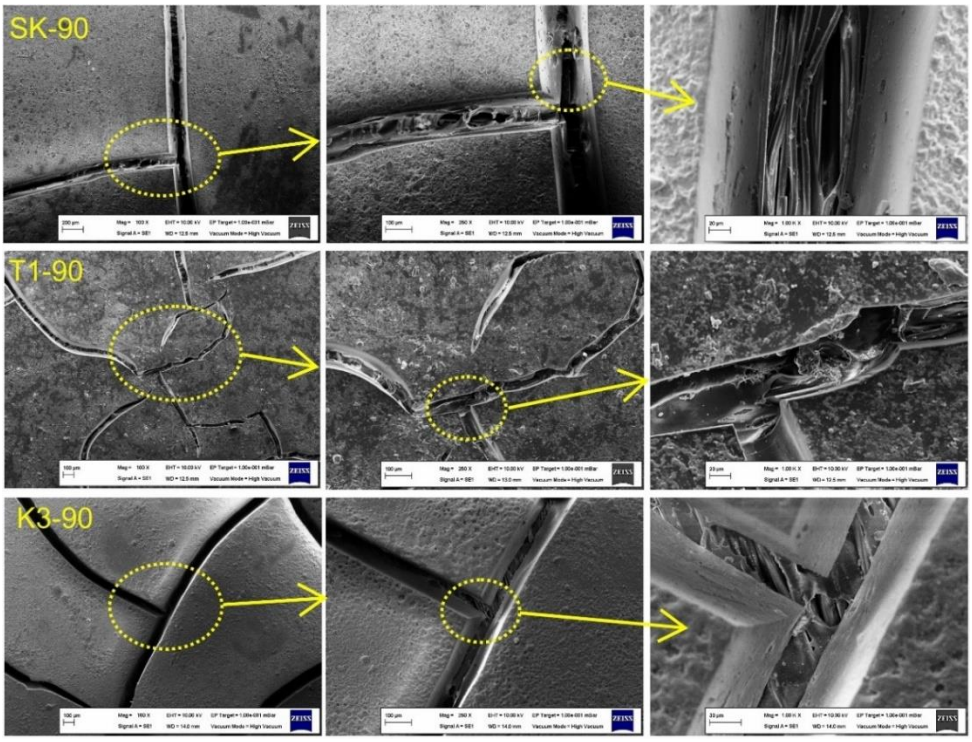


Şekil 4.22. Hidrotermal test sonrası yüzey mikro görüntüler

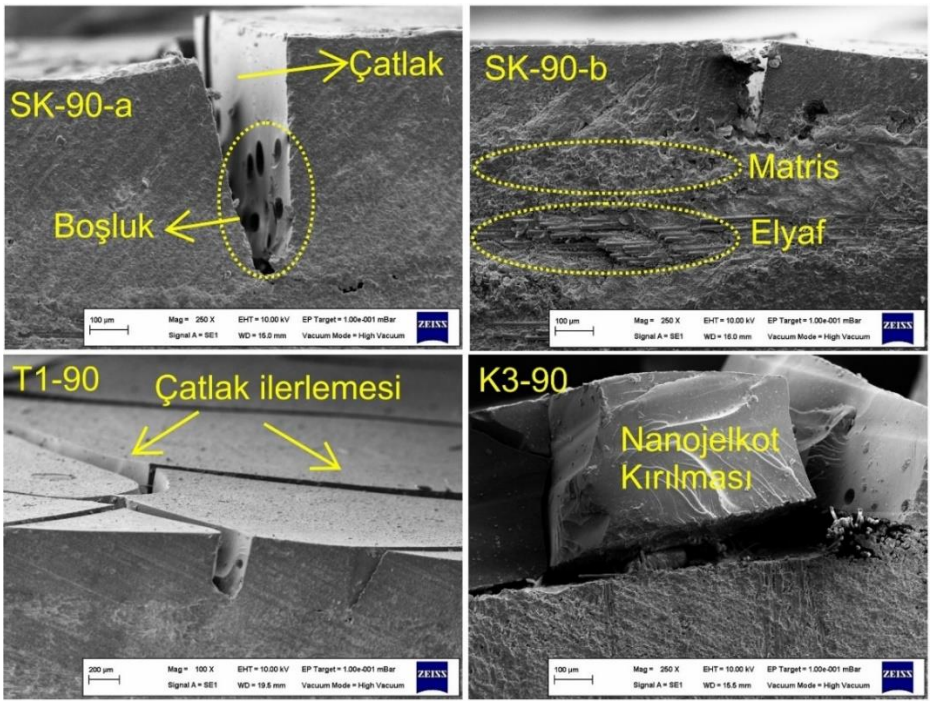
Şekil 4.22.'de 90 günlük yaşlandırmaya maruz bırakılmış KA, SK, T1 ve K3 numunelerinin görüntüleri ile yaşlandırmaya maruz bırakılmamış SK numunesinin görüntüsü paylaşılmıştır. KA numunesinde herhangi bir kaplama bulunmadığı için yüzey direk suya maruz kalmış ve hasar yüzeydeki epoksi tabakasında meydana gelmiştir. Kaplamalı numenlerde ise yaşlandırma sonrası kaplamaların çatladıkları ve yer yer döküldükleri gözlemlenmektedir. SK numunesindeki çatlakların sık ve ince oldukları, T1 numunesindeki çatlakların sayısının SK numunesine göre epeyce azaldığı fakat K3 numunesinde çatlakların miktarı nerede ise aynı olmasına rağmen kalınlıklarının arttığı gözlemlenmektedir. Bu da SEM görüntülerdeki analizleri destekler niteliktedir.

Kaplama çatlaklarındaki kalınlıkların daha iyi anlaşılabilmesi için SEM cihazı ile daha yakın görüntüler elde edilmiş ve Şekil 4.23.'de verilmiştir. Görüntüler sırası ile 100x, 250x ve 1000x büyütmelerde verilmiştir. SK kaplamasında çatlak miktarının az fakat kalın olduğu, T1 kaplamasında çatlak kalınlıklarının oldukça azaldığı, K3 kaplamasında ise çatlakların miktarının ve kalınlıklarının arttığı gözlemlenmektedir. SK ve K3 kaplamalarının 1000x büyütme görüntülerine bakıldığında çatlakların elyaflara kadar uzandığı fakat T1 numunesinde çatlağın elyafa kadar uzanamadığı

görülmektedir. Bu da nano TiO_2'nin çatlak oluşum mekanizmasını yavaşlattığını ortaya koymaktadır.



Şekil 4.23. Hidrotermal test sonrası yüzey çatlak görüntüleri



Şekil 4.24. Hidrotermal test sonrası kesit alanı görüntüleri

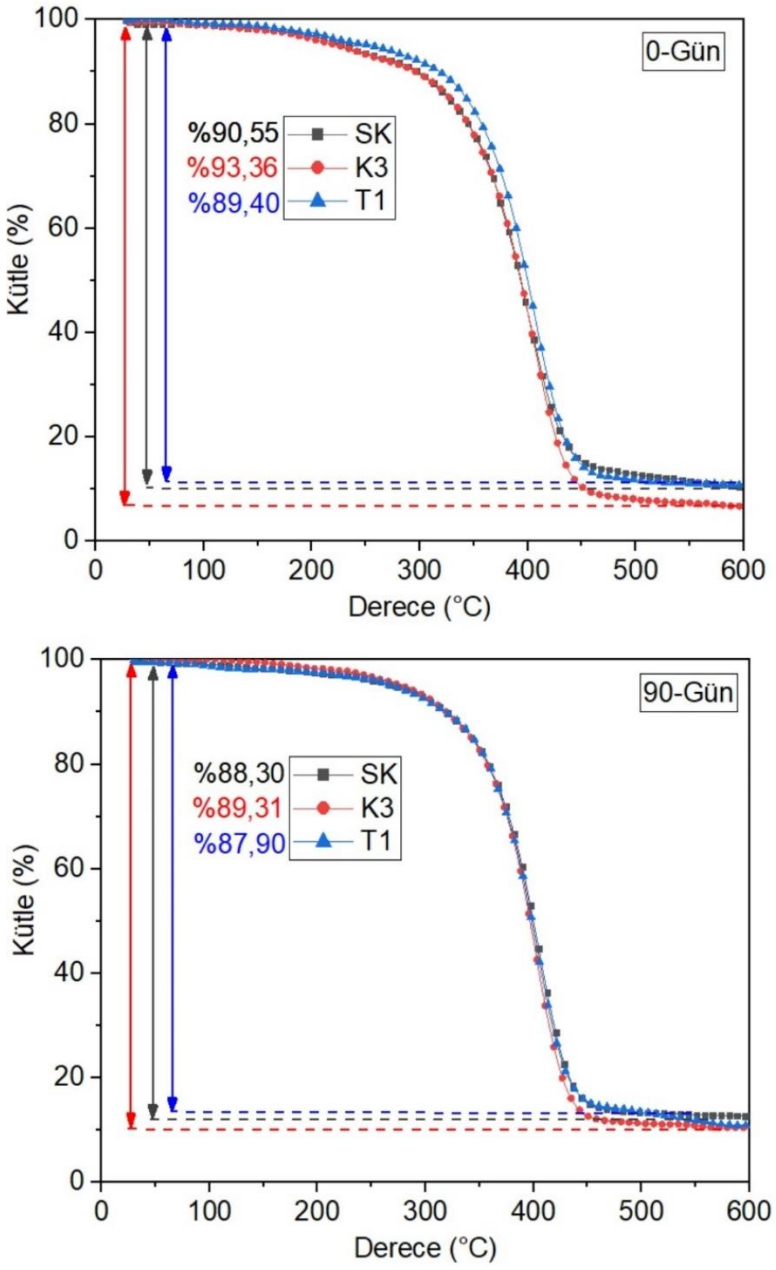
Şekil 4.24.'de kesit alanından alınmış görüntüler incelenmiştir. SK-90-a kaplamasına bakıldığında çatlak boyutu görülmektedir. Ayrıca jelkot kaplamada yer yer boşlukların oluştuğu da gözlemlenmektedir. SK-90-b kaplamasında kaplamanın altında elyafların enine ve dikine (çözgü ve atkı) doğrultuları görülmektedir. Elyafların bu şekilde görülmesinin sebebi kullanılan cam elyafın örgü elyaf olmasıdır. T1-90 kaplamasında çatlak ilerlemesinin yer yer kompozit malzemeye kadar ulaşamadığı gözlemlenmiştir. Bu da T1 kaplamasının koruyuculuğunu ortaya koymaktadır. K3-90 numunesinde nanojelkot kaplamada blok halinde büyük parçaların kopması mevcuttur. Bu da nanokilin jelkotun yapışma özelliğini azalttığı ve mekanik özellikleri düşürdüğünün ispatı niteliğindedir.

4.3.3. Termal testler

Termal bozunma mekanizması termogravimetrik analiz (TGA) ile yapılmış ve sıcaklığa bağlı kütle kaybı mekanizması Şekil 4.25.'de verilmiştir. TGA grafikleri incelendiğinde termal bozunmanın hem 0 gün hem de 90 günlük kaplamalar için aynı eğime sahip olduğu görülmektedir. Bu da yaşlandırmanın ve nanokil ile nano TiO2 ilave etmenin ana mekanizmaya zarar vermediği anlamına gelir. Termal bozunma iki aşamada gerçekleşmiştir. İlk aşama (50 ºC- 150 ºC) dehidrasyondan kaynaklı su ve uçucu maddelerin uzaklaşması aşamasıdır (Kandare ve ark., 2008). İkinci aşama (250 ºC – 500 ºC) ana bozunma aşamasıdır. Burada stirenin dönüşümü ile polyester ve polistiren zincirleri kırılır ve ana kütle kaybı meydana gelir (Gheno ve ark., 2015). 500 ºC'ye kadar olan bozunmadan sonra kalan %10'luk kütle, polimerik kalıntılardan ve nanopartiküllerden oluşmaktadır.

90 günlük yaşlandırma sonrası kaplamaların kütle kayıplarının daha az olduğu gözlemlenmiştir. Bunun sebebi 90 günlük hidrotermal yaşlandırma sırasında kaplamanın termal bozunmasının zaten başlamış olmasıdır. Bu süreç boyunca kaplama hali hazırda belli bir miktar kütle kaybına uğramıştır. Donma/çözülme testi ile hidrotermal testler birbiri ile kıyaslandığında hidrotermal testlerde elde edilen kütle kayıplarının daha az olduğu anlaşılmaktadır. Bunun sebebi hidrotermal yaşlandırmanın test sırasında malzemeyi daha çok etkileyerek ön bozunmayı

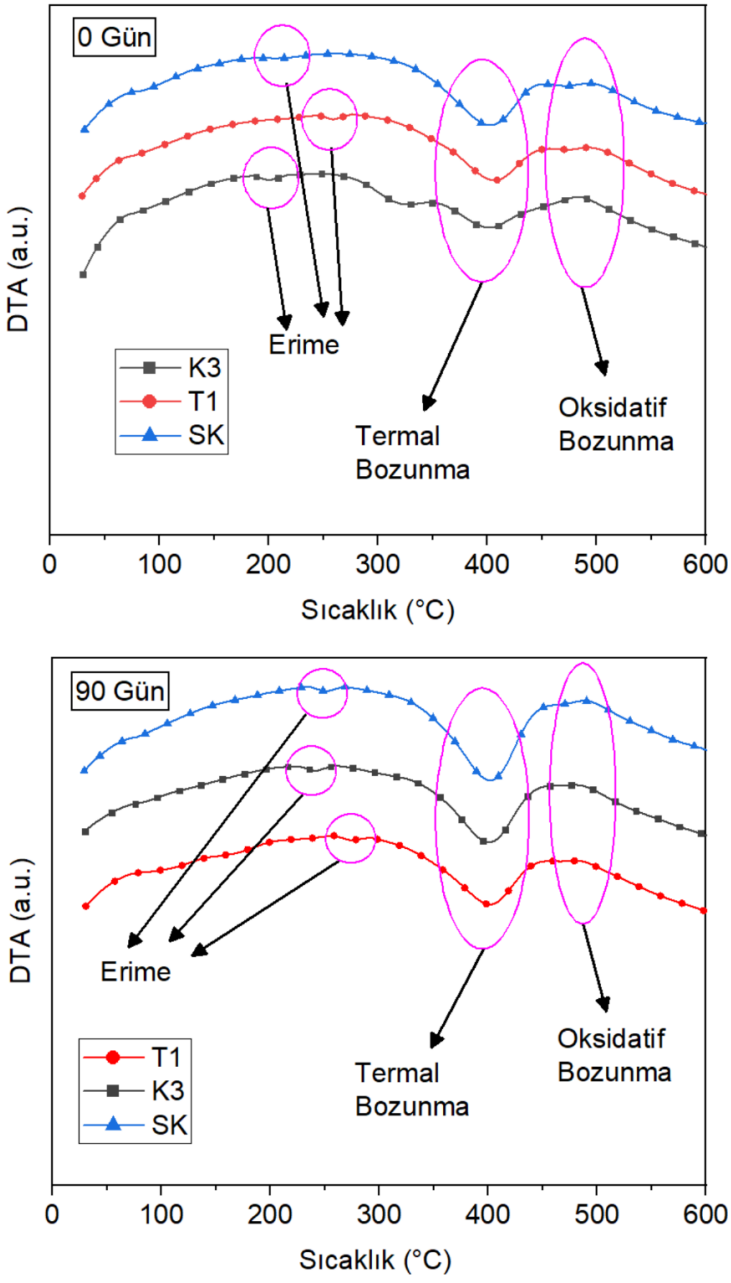
arttırmasıdır. Donma/çözülme testindeki gibi nanokil katkısının bozunma oranını arttırdığı nano TiO_2'nin de koruyarak bozunma oranını azalttığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.25. Kaplamaların TGA eğimleri (Hid)

Kaplamaların sıcaklık karşısındaki faz dönüşümleri ve termal bozunmalar DTA (Diferansiyel termal analiz) analizi ile tespit edilmiştir. Numunelerin sıcaklığı artarken gerekli olan ısı miktarının değişiminin tespit edildiği DTA eğimleri Şekil 4.26.'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde 3 ana tepe noktası oluşumu olduğu görülmektedir.

Bunlardan ikisi endotermik biri de egzotermik tepe noktalarıdır. Endotermik tepe noktaları sırası ile erime ve termal bozunmayı gösterirken, egzotermik tepe noktası oksidatif bozunmayı göstermektedir. Donma/çözülme testinde elde edilen DTA eğimleri ile hidrotermal testte edilen DTA eğimleri benzer bir şablon göstermiştir. Burada iki yaşlandırma çeşidinin faz dönüşümü ve termal bozunma mekanizmasına etkisi aynı olmuştur. Fakat sıcaklık değerlerinde değişiklik mevcuttur. Çizelge 4.12.'de hidrotermal test için elde edilen sıcaklık değerleri verilmiştir.



Şekil 4.26. Kaplamaların DTA eğimleri (Hid)

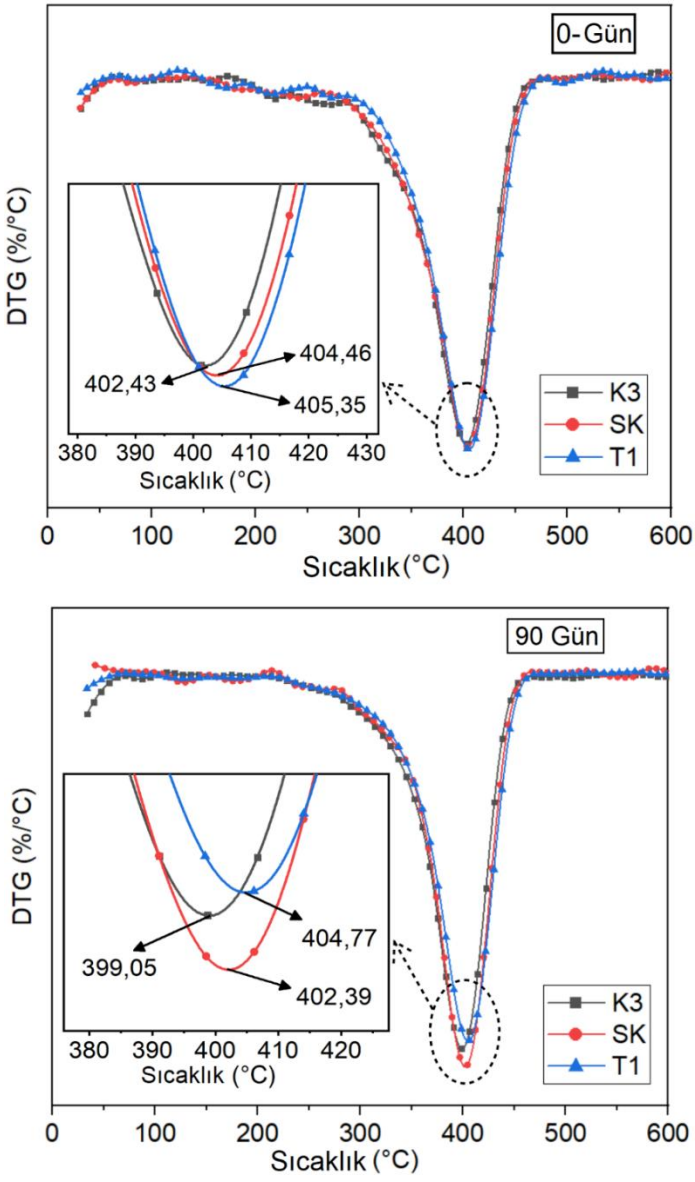
Çizelge 4.12. Kaplamaların DTA sıcaklık sonuçları (Hid)

	T_m-0Gün (ºC)	T_m-90Gün (ºC)	T_d-0Gün (ºC)	T_d-90Gün (ºC)	T_o-0Gün (ºC)	T_o-90Gün (ºC)
SK	206.36	251.15	404.46	402.39	493.51	485.08
K3	200.92	241.66	402.43	399.05	483.25	478.50
T1	258.81	273.92	405.35	404.77	492.28	479.01

Bu çizelgede T_m erime sıcaklıklarını, T_d termal bozunma sıcaklıklarını, T_o ise oksidatif bozunma sıcaklıklarını göstermektedir. Donma/çözülme testindekine benzer bir şekilde nanokil katkısı erime sıcaklıklarını düşürürken nano TiO_2 arttırmıştır. Fakat sıcaklık değerlerine bakıldığında hidrotermal yaşlandırma sonrası erime sıcaklıkları donma/çözülme testine göre daha çok artmıştır. Çizelge 4.3. ile Çizelge 4.12. karşılaştırıldığında SK kaplaması için 90 gün sonunda erime sıcaklığı donma/çözülme için 224.46 ºC iken, hidrotermal için 251.15 ºC'dir. Benzer şekilde K3 kaplaması için 90 gün sonunda erime sıcaklığı donma/çözülme için 212.08 ºC iken, hidrotermal için 241.66 ºC'dir. T1 kaplaması için 90 gün sonunda erime sıcaklığı donma/çözülme için 261.59 ºC iken, hidrotermal için 273.92 ºC'dir. Hidrotermal yaşlandırmada erime sıcaklıklarının donma/çözülme yaşlandırmasına göre daha çok artmasının nedeni sıcaklık etkisinin polikondenzasyon etkisini arttırmasıdır (Sanders ve ark., 2022). Polikondenzasyon iki monomerin reaktif grubunun bir araya gelerek yan ürün olarak makro molekül oluşturmasıdır. Sıcaklığın yüksek olması ise bu işlemi hızlandırır (Yokozawa ve Yokoyama, 2007). Polikondenzasyon polimeri olan polyesterler Dakron ve Polietilen tereftalat lifleri içerir ve sahip oldukları omurga zincirlerindeki -(RC=OOR0)- ester bağlantılarından dolayı ortalama 265 ºC'ye kadar erime sıcaklıklarına sahiptirler (Acierno ve ark., 1982). Hidrotermal yaşlandırma sonrası ise erime sıcaklıkları 273.92 ºC'ye kadar çıkmıştır.

Polyesterler için bozunma mekanizması termal bozunma ve oksidatif bozunma olarak iki ana başlık altında değerlendirilir. Termal bozunma mekanizmaları hidroliz ve depolimerizasyon ile ilgilidir. Oksidatif bozunma ise oksijenin varlığında meydana gelir. Hidrotermal yaşlandırmada da donma/çözülme testindeki gibi nano TiO_2 termal bozunma sıcaklığını arttırırken nanokil düşürmüştür. SK kaplaması için 90 gün sonunda termal bozunma sıcaklığı donma/çözülme için 403.96 ºC iken, hidrotermal için 402.39 ºC'dur. K3 kaplaması için 90 gün sonunda termal bozunma sıcaklığı

donma/çözülme için 403.25 ºC iken, hidrotermal için 399.05 ºC'dir. T1 kaplaması için 90 gün sonunda termal bozunma sıcaklığı donma/çözülme için 405.81 ºC iken, hidrotermal için 404.77 ºC'dir. Ayrıca hidrotermal yaşlandırma sonrası bozunma sıcaklıkları, donma/çözülme yaşlandırması sonrası bozunma sıcaklıkları ile karşılaştırıldığında çok az miktar azalma meydana geldiği tespit edilmiştir. Bu da hidrotermal yaşlandırmanın termal bozunma mekanizmasını daha çok etkilediğini göstermektedir. Oksidatif bozunma sıcaklıklarında ise belli bir korelsayon tespit edilememiştir. Ana bozunma sıcaklığı olan T_d sıcalıkları ayrıca türev termogravimetri (DTG) ile de doğrulanmıştır. Şekil 4.27. kaplamaların DTG eğrilerini göstermektedir.



Şekil 4.27. Kaplamaların DTG eğimleri (Hid)

4.3.4. ANOVA analizi

ANOVA analizi için 90 günlük hidrotermal yaşlandırma sonuçları baz alınmıştır. Buna göre 90 günün sonunda kaplamalı numunelerdeki mekanik özelliklerin değişimi kaplamasız numunedeki değişim ile kıyaslanmış ve arada istatiksel olarak anlamlı bir fark olup olmadığı ortaya koyulmuştur. Çizelge 4.13.'de ANOVA analizinde kullanılan 90 günün sonunda elde edilmiş çekme gerilmesindeki her bir numunedeki yüzde değişim oranları örnek olarak verilmiştir.

Çizelge 4.13. Çekme gerilmesi için 90 günlük değişim oranları (Hid)

	KA	K3	K2	K1	SK	T3	T2	T1
1. Numune	23.80	21.90	19.70	17.9	16.90	15.90	14.70	13.50
2. Numune	17.50	17.10	17.10	15.00	14.00	13.00	12.10	11.00
3. Numune	20.50	18.70	16.60	15.40	15.20	14.50	13.10	12.10
4. Numune	22.70	20.20	18.10	17.30	14.90	14.90	12.90	12.60
5. Numune	23.25	18.25	17.05	15.60	16.75	13.50	13.40	11.50
Ortalama	23.80	21.90	19.70	17.90	16.90	15.90	14.70	13.50

Analiz için her bir parametreye ait 5 adet değişim oranı kullanılmış ve KA değerleri bağımsız değişken olarak seçilmiştir. Test gruplarındaki parametrelerin aralarında anlamlı bir fark olup olmadığını tespit edebilmek için öncelikle varyansların homojenliğinin tespit edilmesi gerekmektedir. Varyansların homojenliği her gruptaki sonuçların dağılımlarının karşılaştırılabilir olmasına olanak sağlar. Çizelge 4.14.'de çekme, eğilme, TAK ve basma gerilmelerindeki varyansların homojenliği Levene testi ile belirlenmiştir. Burada df1 bağımlı test grubu sayısını, df2 ise gruplar arası karşılaştırma sayısını göstermektedir. Bu tablodaki en önemli veri "Anlamlılık" değeridir. Bu değer 0,05'den büyük olursa varyanslar arasında fark yoktur, varyanslar homojendir denir. Test %95 güven aralığına göre yapıldığı için "Anlamlılık" değeri 0.05'e göre tespit edilir. Çizelge 4.14. incelendiğinde bütün "Anlamlılık" değerleri 0.05'den büyük geldiği için bütün testler için varyanslar homojendir.

Çizelge 4.14. Varyansların homojenliği testi (Hid)

	Levene İstatistiği	df1	df2	Anlamlılık
Çekme Testi	1.987	7	32	.088
Eğilme Testi	.317	7	32	.941
TAK Testi	1.290	7	32	.287
Basma Testi	1.232	7	32	.315

Gruplar arasında gerilme değerlerindeki düşüşte ortalamalar açısından fark olup olmadığını tespit edebilmek için tek yönlü ANOVA analizi yapılmıştır. Çizelge 4.15.'de her bir teste ait gruplar arası "Anlamlılık" değerleri verilmiştir. Burada df bağımsız değişken sayısını, F teorik dağılımı göstermektedir. Bu çizelge incelendiğinde bütün "Anlamlılık" değerleri 0.05'in altında olduğu görülmektedir. Bu da gruplar arasında ortalamalar açısından fark yoktur hipotezinin doğru olmadığını ortaya koyar. Yani gruplar arasında istatiksel olarak anlamlı bir fark vardır denilir. Hangi gruplar arasında anlamlı bir fark olduğunu tespit edebilmek için de Post-Hoc karşılaştırmaları yapmak gerekir.

Çizelge 4.15. ANOVA testi (Hid)

	Kareler Toplamı	**df**	**Ortalama Kare**	**F**	**Anlamlılık**
Çekme Testi	345.582	7	49.369	21.894	.000
Eğilme Testi	858.678	7	122.668	39.718	.000
TAK Testi	59.902	7	8.557	26.130	.000
Basma Testi	69.880	7	9.983	28.702	.000

Varyanslar homojen olduğundan Post-Hoc analizlerinden TUKEY testi kullanılarak gruplar arası karşılaştırma yapılmıştır. Çizelge 4.16.'da çekme testinin 90 günlük hidrotermal sonuçları için gruplar arası karşılaştırma sonuçları verilmiştir. KA'nın K3 ve K2 ile arasında anlamlılık değeri 0.05'den büyüktür. Bunlar arasında anlamlı bir fark yoktur. Yani %3 ve %2 nanokil eklemek saf kaplamaya göre 90 günün sonunda çekme testi için anlamlı bir değişiklik oluşturmamıştır. Diğer bütün anlamlılık değerleri 0.05'den küçüktür. Ortalama çekme testi değerleri açısından anlamlı bir fark vardır ve bu anlamlılık en yüksek T1'dedir. Yani saf kaplamaya olumlu manada istatiksel olarak en çok %1 TiO_2 katkılı olan kaplamada meydana gelmiştir.

Çizelge 4.16. Çekme testi için çoklu karşılaştırma TUKEY testi (Hid)

(I) Gruplar		**Ortalama Farklar (I-J)**	**Standart Sapma**	**Anlamlılık**	**95% Güven Aralığı**	
					Alt Sınır	**Üst Sınır**
KA	K3	2.32000	.94972	.256	-.7564	5.3964
	K2	3.84000*	.94972	.007	.7636	6.9164
	K1	5.31000*	.94972	.000	2.2336	8.3864
	SK	6.00000*	.94972	.000	2.9236	9.0764
	T3	7.19000*	.94972	.000	4.1136	10.2664
	T2	8.31000*	.94972	.000	5.2336	11.3864
	T1	9.41000*	.94972	.000	6.3336	12.4864

Çizelge 4.17.'de eğilme testinin 90 günlük hidrotermal sonuçları için gruplar arası karşılaştırma sonuçları verilmiştir. KA'nın K3 ile arasında anlamlılık değeri 0.05'den büyüktür. Yani %3 kil eklemek saf kaplamaya göre eğilme testi için anlamlı bir değişiklik oluşturmamıştır. Diğer bütün anlamlılık değerleri 0.05'den küçüktür ve eğilme değerleri açısından anlamlı bir fark vardır ve bu anlamlılık en yüksek T1'dedir.

Çizelge 4.17. Eğilme testi için çoklu karşılaştırma TUKEY testi (Hid)

(I) Gruplar		Ortalama Farklar (I-J)	Standart Sapma	Anlamlılık	95% Güven Aralığı	
					Alt Sınır	Üst Sınır
KA	K3	2.43000	1.11149	.386	-1.1704	6.0304
	K2	4.71000*	1.11149	.004	1.1096	8.3104
	K1	6.66000*	1.11149	.000	3.0596	10.2604
	SK	8.86000*	1.11149	.000	5.2596	12.4604
	T3	10.27000*	1.11149	.000	6.6696	13.8704
	T2	12.03000*	1.11149	.000	8.4296	15.6304
	T1	14.66000*	1.11149	.000	11.0596	18.2604

Çizelge 4.18.'de TAK testinin 90 günlük donma/çözülme sonuçları için gruplar arası karşılaştırma sonuçları verilmiştir. Bütün anlamlılık değerleri 0.05'den küçüktür. Yani ortalama TAK testi değerleri açısından bütün gruplar arası anlamlı bir fark vardır ve bu anlamlılık en yüksek T1'dedir.

Çizelge 4.18. TAK testi için çoklu karşılaştırma TUKEY testi (Hid)

(I) Gruplar		Ortalama Farklar (I-J)	Standart Sapma	Anlamlılık	95% Güven Aralığı	
					Alt Sınır	Üst Sınır
KA	K3	1.58000*	.36194	.003	.4076	2.7524
	K2	1.97000*	.36194	.000	.7976	3.1424
	K1	2.24000*	.36194	.000	1.0676	3.4124
	SK	2.77000*	.36194	.000	1.5976	3.9424
	T3	3.22000*	.36194	.000	2.0476	4.3924
	T2	3.42000*	.36194	.000	2.2476	4.5924
	T1	4.27000*	.36194	.000	3.0976	5.4424

Çizelge 4.19.'da basma testinin 90 günlük hidrotermal sonuçları için gruplar arası karşılaştırma sonuçları verilmiştir. KA'nın K3 ve K2 ile arasında anlamlılık değeri 0.05'den büyüktür. Bunlar arasında anlamlı bir fark yoktur. Yani %3 ve %2 kil eklemek saf kompozite göre 90 günün sonunda anlamlı bir değişiklik oluşturmamıştır. Diğer bütün anlamlılık değerleri 0.05'den küçüktür. Yani ortalama basma testi değerleri açısından anlamlı bir fark vardır ve bu anlamlılık en yüksek T1'dedir.

Çizelge 4.19. Basma testi için çoklu karşılaştırma TUKEY testi (Hid)

(I) Gruplar		Ortalama Farklar (I-J)	Standart Sapma	Anlamlılık	95% Güven Aralığı	
					Alt Sınır	Üst Sınır
KA	K3	.90000	.37299	.270	-.3082	2.1082
	K2	1.28000*	.37299	.032	.0718	2.4882
	K1	1.57000*	.37299	.004	.3618	2.7782
	SK	2.56000*	.37299	.000	1.3518	3.7682
	T3	2.72000*	.37299	.000	1.5118	3.9282
	T2	3.68000*	.37299	.000	2.4718	4.8882
	T1	4.12000*	.37299	.000	2.9118	5.3282

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada gemi gövdelerinde sıklıkla kullanılan cam elyaf takviyeli polimer kompozitlerin deniz ortamında korunmasını arttırmak amacı ile nanojelkot kaplamalar üretilmiştir. Üretilen nanojelkotlar cam elyaf kompozitlerin yüzeyine, püskürtme yöntemi ile kaplanmış ve bu kaplanmış numunelere donma/çözülme ve hidrotermal yaşlandırma uygulaması yapılmıştır. Donma/çözülme yaşlandırması 45 ve 90 günlük periyodlar halinde, hidrotermal yaşlandırma ise 30, 60 ve 90 günlük periyodlar halinde uygulanmıştır. Bu testler sonucunda nanokaplamaların cam elyaf kompozitin su emme özelliklerine etkisi incelenmiş ve mekanik özelliklerini ne kadar korudukları tespit edilmiştir. Ayrıca kaplamaların termal stabiliteleri incelenmiştir. Mekanik testlerde elde edilen verilerin istatiksel açıdan anlamlı olup olmadığı da ortaya koyulmuştur. Çalışma sonucunda elde edilen çıktılar aşağıdaki gibi özetlenebilir.

- Su emilimi testi sonucunda ilk birkaç gün içerisinde numunelerin kütlesi artmış fakat yaşlandırma sıcaklığının yüksek olmasının termal bozulmaya sebep olmasından dolayı daha sonra kütle azalması meydana gelmiştir. Su emilim testi sonucunda nano TiO_2'nin suya karşı korumayı arttırdığı (pozitif, %15.09) fakat nanokilin düşürdüğü (negatif, %20.09) tespit edilmiştir. Kütle kaybının en yüksekten en düşüğe olduğu sıralama şu şekildedir; K3>K2>K1>SK>T3>T2>T1>KA.

- Mekanik özelliklerdeki değişim incelendiğinde her iki yaşlandırma türünde de beklendiği gibi mekanik özellikler zayıflamıştır. En çok etkilenen mekanik özellik eğilme gerilmesi olurken en az etkilenen mekanik özellik ise tabakalar arası kayma gerilmesi olmuştur. Sonuçlar kaplamaların koruyuculuğu açısından değerlendirildiğinde ise her iki yaşlandırma türünde de nano TiO_2 koruyuculuğu arttırmış fakat nanokil düşürmüştür. Nano TiO_2 donma/çözülme testinde saf kaplamaya göre korumayı %2.61 oranına kadar arttırırken, nanokil %4.22 oranına kadar düşürmüştür. Nano TiO_2 hidrotermal testte saf kaplamaya göre korumayı %5.48 oranına kadar arttırırken, nanokil %6,43 oranına kadar

düşürmüştür. Yaşlandırma türleri birbirleri ile kıyaslandığında ise hidrotermal yaşlandırmadaki düşüşler donma/çözülmedeki düşüşten daha çok olmuştur. Donma/çözülmedeki maksimum düşüş %18.55 iken hidrotermaldeki maksimum düşüş %30.13 olarak gözlemlenmiştir.

- Yüzey görüntülerinin analizleri mekanik özelliklerin korunma sonuçlarını desteklemiştir. Donma/çözülme testi sonrasına alınan mikro görüntülerde gözle görülür bir değişiklik meydana gelmemişken SEM görüntülerinde yüzeydeki çatlaklar ve bozulmalar net bir şekilde tespit edilmiştir. Hidrotermal test sonrasında alınan mikro görüntülerde etkiler gözle görünür boyutta olmuş ayrıca bu etkileri SEM görüntüleri desteklemiştir. Yapılan analizler sonucunda hidrotermal numunelerde bozunmanın daha fazla olduğu ve bununda donma/çözülme testine göre mekanik özelliklerdeki daha fazla düşüşü desteklediği ortaya koyulmuştur Ayrıca nanopartiküllerin kaplamalarda meydana gelen çatlak ve kırılmaları nasıl etkilediği de ortaya koyulmuştur. Buna göre nano TiO_2 çatlak oluşum mekanizmasını yavaşlatmış ve kompozitin daha çok korunmasını sağlamıştır. Nanokil ise çatlak oluşum mekanizmasını hızlandırmış ve kaplamanın daha çok zarar görmesini sağlamıştır.

- Termal testler kaplamaların termal stabilitesini tespit etmek için gerçekleştirilmiştir. Termogravimetrik analiz (TGA) sonucunda her iki yaşlandırma sonucunda da termal bozunmaya karşı kaplamlarda meydana gelen kütle kaybının nanokil ilavesinde arttığı nano TiO_2 ilavesinde ise azaldığı tespit edilmiştir. Saf kaplama için yaşlandırmaya maruz kalmadan elde edilen kütle kaybı %90.55, donma/çözülme yaşlandırma sonrası için %89.75, hidrotermal yaşlandırma için %88.3 olarak elde edilmiştir. K3 kaplaması için yaşlandırmaya maruz kalmadan elde edilen kütle kaybı %93.36, donma/çözülme yaşlandırma sonrası için %91.19, hidrotermal yaşlandırma için %89.31 olarak elde edilmiştir. T1 kaplaması için yaşlandırmaya maruz kalmadan elde edilen kütle kaybı %89.4, donma/çözülme yaşlandırma sonrası için %89.31, hidrotermal yaşlandırma için %87.9 olarak elde edilmiştir.

- Kaplamaların sıcaklık karşısındaki faz dönüşümleri ve termal bozunmaları DTA analizi ile tespit edilmiştir. Her iki yaşlandırma sonucunda da iki adet endotermik bir adet egzotermik tepe noktası tespit edilmiştir. Endotermik tepeler erime ve termal bozunmayı, ekzotermik tepe ise oksidatif bozunmayı göstermektedir. Nanokil ilavesi kaplamaların erime sıcaklıklarını düşürürken nano TiO_2 arttırmıştır. Hidrotermal yaşlandırma sonucu erime sıcaklıkları polikondenzasyona bağlı olarak donma/çözülmedeki artıştan daha çok olmuştur.

- Mekanik özelliklerdeki değişimin istatiksel olarak incelendiği ANOVA analizi sonucunda genel olarak K2 ve K3 numunelerinin KA numunesine göre istatiksel açıdan anlamlı sonuç vermediği ortaya koyulmuştur. Yani nanokil ilavesi istatiksel açıdan anlamlı çıkmamıştır. Öte yandan nano TiO_2 ilavesi bütün oranlarda istatiksel olarak anlamlı çıkmış ve en anlamlı değerler %1 katkılı T1 kaplamasında tespit edilmiştir. Başka bir ifade ile deneysel olarak elde edilen nanokilin olumsuz etkisi ve nano TiO2'nin olumlu etkisi istatiksel açıdan da tespit edilmiştir.

Tezin konusu literatür açısından değerlendirildiğinde kaplama uygulamalarının kompozit malzeme üzerinde gerçek zamanlı test edilmesinin önemi daha çok anlaşılacaktır. Bu tez çalışması konusunu genişletmek için ise farklı yaşlandırma uygulamaları yapılabilir. UV radyasyon yaşlandırması, higrotermal yaşlandırma, asidik veya bazik ortamda kimyasal yaşlandırma, elektrokimyasal yaşlandırma, iyonlaştırıcı radyasyon yaşlandırılması gibi yaşlandırma çeşitleri tercih edilebilir. Darbe testi, yarı statik kesme delme testi, yorulma testi, titreşim testi gibi farklı mekanik testler yapılarak yapısal analizler genişletilebilir. Kaplama malzemesi değiştirilerek polimer çeşidinin yaşlandırmadaki etkisi incelenebilir. Farklı tip ve boyutta nanopartiküller denenerek nano kaplamalar daha da iyileştirilebilir. Kaplama yöntemi değiştirilebilir. Farklı tip elyaf takviyeli polimer kompozitler kaplanabilir.

KAYNAKLAR

ABUSREA, M. R., HAN, S. W., ARAKAWA, K. and CHOI, N. S., 2019. Bending strength of CFRP laminated adhesive joints fabricated by vacuum-assisted resin transfer molding. Composites Part B: Engineering, 156: 8-16.

ACIERNO, D., LA MANTIA, F. P., POLIZZOTTI, G., CIFERRI, A. and VALENTI, B., 1982. Ultra-high modulus liquid crystalline polyesters. p-Hydroxybenzoic acid copolyesters. Macromolecules, 15(6): 1455-1460.

ADAMSON, M. J., 1980. Thermal expansion and swelling of cured epoxy resin used in graphite/epoxy composite materials. Journal of materials science, 15(7): 1736-1745.

AFSHAR, A., ALKHADER, M., KORACH, C. S. and CHIANG, F. P., 2015. Effect of long-term exposure to marine environments on the flexural properties of carbon fiber vinylester composites. Composite Structures, 126: 72-77.

AFZAL, F., BIBI, R., AFZAL, D. and CHAUDRY, F., 2019. Hydrothermal Ageing Impact and Damage Characterization for Polymeric Composites by means of Experimental Techniques. Modern Concepts in Material Science, 2: 1-8.

AHMAD, ABDULLAH, M. R. and ABD KADIR, A. S., 2015. Effect of the Gel Coat Composition on the Tensile Strength for Glass Fibre Reinforced Polyester Composites. Advanced Materials Research, 1125: 79–83.

AKBARI, B., TAVANDASHTI, M. P. and ZANDRAHIMI, M., 2011. Particle size characterization of nanoparticles–a practicalapproach. Iranian Journal of Materials Science and Engineering, 8(2): 48-56.

ALKHADER, M., ZHAI, X. and CHIANG, F. P., 2018. Experimental investigation of the synergistic effects of moisture and freeze-thaw cycles on carbon fiber vinyl-ester composites. Journal of Composite Materials, 52(7): 919-930.

ALSHABIB, A., SILIKAS, N. and WATTS, D. C., 2019. Hardness and fracture toughness of resin-composite materials with and without fibers. Dental Materials, 35(8): 1194-1203.

ANSARI, A. and AKHTAR, M. J., 2016. Investigation on electromagnetic characteristics, microwave absorption, thermal and mechanical properties of ferromagnetic cobalt–polystyrene composites in the X-band (8.4–12.4 GHz). RSC advances, 6(17): 13846-13857.

ASHRAFI, H., BAZLI, M., VATANI OSKOUEI, A. and BAZLI, L., 2018. Effect of sequential exposure to UV radiation and water vapor condensation and extreme temperatures on the mechanical properties of GFRP bars. Journal of Composites for Construction, 22(1): 04017047.

AZURA, A. R. and THOMAS, A. G., 2006. Effect of heat ageing on crosslinking, scission and mechanical properties. In Elastomers and Components, Woodhead Publishing, Newyork, 27-38.Tamam

BAUTISTA, Y., GOZALBO, A., MESTRE, S. and SANZ, V., 2017. Thermal degradation mechanism of a thermostable polyester stabilized with an open-cage oligomeric silsesquioxane. Materials, 11(1): 22.

BAZLI, M., ASHRAFI, H., JAFARI, A., ZHAO, X. L., RAMAN, R. K. and BAI, Y., 2019. Effect of fibers configuration and thickness on tensile behavior of GFRP laminates exposed to harsh environment. Polymers, 11(9): 1401.

BULUT, M., ERKLIĞ, A. and YETER, E., 2016. Hybridization effects on quasi-static penetration resistance in fiber reinforced hybrid composite laminates. Composites Part B: Engineering, 98: 9-22.

BURTON SR, B. L., 2006. Amine curing of epoxy resins: Options and key formulation considerations. Paint and Coatings Industry, 22(6): 68-70.

CORREIA, J., CABRAL-FONSECA, S., BRANCO, F., FERREIRA, J., EUSÉBIO, M. I. and RODRIGUES, M. P., 2005. Durability of glass fibre reinforced polyester (GFRP) pultruded profiles used in civil engineering applications. In Proceedings of the 3rd International Conference on Composites in Construction, July 11-13, pp. 11-13.

DOGAN, A., ARMAN, Y. and OZDEMIR, O., 2018. Experimental investigation of transverse loading on composite panels coated with different gelcoat colors subjected to UV radiation and hygrothermal aging. Materials Research Express, 6(2): 025301.

DOĞAN, A., 2019. Jelkot kaplamaların polimer kompozitlerdeki hidrotermal ve ultraviyole ışın yaşlanmasına etkisi. Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Izmir, 88s.

DOR, M., LEVI-KALISMAN, Y., DAY-STIRRAT, R. J., MISHAEL, Y. and EMMANUEL, S., 2020. Assembly of clay mineral platelets, tactoids, and aggregates: Effect of mineral structure and solution salinity. Journal of Colloid and Interface Science, 566: 163-170.

ERTUĞ, B., 2013. Advanced Fiber-reinforced Composite Materials for Marine Applications. In Advanced Materials Research. Trans Tech Publications Ltd., Newyork, pp. 173-177.

FANG, H., BAI, Y., LIU, W., QI, Y. and WANG, J., 2019. Connections and structural applications of fibre reinforced polymer composites for civil infrastructure in aggressive environments. Composites Part B: Engineering, 164: 129-143.

FANG, M., ZHANG, N., HUANG, M., LU, B., LAMNAWAR, K., LIU, C. and SHEN, C., 2020. Effects of hydrothermal aging of carbon fiber reinforced polycarbonate composites on mechanical performance and sand erosion resistance. Polymers, 12(11): 2453.

FIRDOSH, S., MURTHY, H. N., ANGADI, G. and RAGHAVENDRA, N., 2018. Investigation of water absorption characteristics of nano-gelcoat for marine application. Progress in Organic Coatings, 114: 173-187.

FITRIAH, S. N., MAJID, M. A., RIDZUAN, M. J. M., DAUD, R., GIBSON, A. G. and ASSALEH, T. A., 2017. Influence of hydrothermal ageing on the compressive behaviour of glass fibre/epoxy composite pipes. Composite structures, 159: 350-360.

FRAISSE, A., BECH, J. I., BORUM, K. K., FEDOROV, V., JOHANSEN, N. F. J., MCGUGAN, M., MISHNAEVSKY JR. L. and KUSANO, Y., 2018. Impact fatigue damage of coated glass fibre reinforced polymer laminate. Renewable Energy, 126: 1102-1112.

FULMALI, A. O., SEN, B., NAYAK, B. A. and PRUSTY, R. K., 2021. Effect of repeated hydrothermal cycling on the durability of glass fiber/epoxy composites with and without carbon nanotube reinforcement. Polymer Composites, 42(11):

6160-6172.
GEWERT, B., PLASSMANN, M. M. and MACLEOD, M., 2015. Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment. Environmental science: processes and impacts, 17(9): 1513-1521.
GHENO, G., GANZERLA, R., BORTOLUZZI, M. and PAGANICA, R., 2015. Determination of degradation kinetics of two polyester thermosetting powder coatings using TGA and colorimetric analysis. Progress in Organic Coatings, 78: 239-243.
GHOBARAH, A., GHORBEL, M. N. and CHIDIAC, S. E., 2002. Upgrading torsional resistance of reinforced concrete beams using fiber-reinforced polymer. Journal of composites for construction, 6(4): 257-263.
GHOSH, P. K., KUMAR, K. and CHAUDHARY, N., 2015. Influence of ultrasonic dual mixing on thermal and tensile properties of MWCNTs-epoxy composite. Composites Part B: Engineering, 77: 139-144.
GOREN, A. and ATAS, C., 2008. Manufacturing of polymer matrix composites using vacuum assisted resin infusion molding. Archives of materials Science and Engineering, 34(2): 117-120.
GRAMMATIKOS, S. A., ZAFARI, B., EVERNDEN, M. C., MOTTRAM, J. T. and MITCHELS, J. M., 2015. Moisture uptake characteristics of a pultruded fibre reinforced polymer flat sheet subjected to hot/wet aging. Polymer Degradation and Stability, 121: 407-419.
HALDER, S., GHOSH, P. K., GOYAT, M. S. and RAY, S., 2013. Ultrasonic dual mode mixing and its effect on tensile properties of SiO2-epoxy nanocomposite. Journal of Adhesion Science and Technology, 27(2): 111-124.
HAN, M. H. and NAIRN, J. A., 2003. Hygrothermal aging of polyimide matrix composite laminates. Composites Part A: Applied science and manufacturing, 34(10): 979-986.
HENNIGAN, D. J. and BEAVERS, K. D., 2010. Effect of fabrication processes on mechanical properties of glass fiber reinforced polymer composites for 49 meter (160 foot) recreational yachts. International Journal of naval architecture and ocean engineering, 2(1): 45-56.
HİDROLİZ REAKSİYONU, (2022, 26 Kasım). Erişim adresi: https://socratic.org/questions/how-does-a-hydrolysis-reaction-separate-a-polymer-into-its-monomers
HONG, B., 2012. Study on the pultrusion process of CFRP plate and its hygrothermal durability. Harbin Institute of Technology. Master thesis, China.
IANNUZZI, G., MATTSSON, B. and RIGDAHL, M., 2013. Color changes due to thermal ageing and artificial weathering of pigmented and textured ABS. Polymer Engineering and Science, 53(8): 1687-1695.
KANDARE, E., KANDOLA, B. K., PRICE, D., NAZARÉ, S. and HORROCKS, R. A., 2008. Study of the thermal decomposition of flame-retarded unsaturated polyester resins by thermogravimetric analysis and Py-GC/MS. Polymer Degradation and Stability, 93(11): 1996-2006.
KARBHARI, V. M., CHIN, J., HUNSTON, D., BENMOKRANE, B., JUSKA, T., MORGAN, R., LESKO, J. J., SORATI, U. and REYNAUD, A. D., 2003. Durability gap analysis for fiber-reinforced polymer composites in civil infrastructure. Journal of composites for construction, 7(3): 238-247.

KARBHARI, V. M., RIVERA, J. and ZHANG, J., 2002. Low-temperature hygrothermal degradation of ambient cured E-glass/vinylester composites. Journal of applied polymer science, 86(9): 2255-2260.

KIM, J. I., HWANG, Y. T., CHOI, K. H., KIM, H. J. and KIM, H. S., 2019. Prediction of the vacuum assisted resin transfer molding (VARTM) process considering the directional permeability of sheared woven fabric. Composite Structures, 211: 236-243.

KLASZTORNY, M., NYCZ, D. B., ROMANOWSKI, R. K., GOTOWICKI, P., KICZKO, A. and RUDNIK, D., 2017. Effects of operating temperatures and accelerated environmental ageing on the mechanical properties of a glass-vinylester composite. Mechanics of Composite Materials, 53(3): 335-350.

KOLLER, R., CHANG, S. and XI, Y., 2007. Fiber-reinforced polymer bars under freeze-thaw cycles and different loading rates. Journal of composite materials, 41(1): 5-25.

KUMAR, B. G., SINGH, R. P. and NAKAMURA, T., 2002. Degradation of carbon fiber-reinforced epoxy composites by ultraviolet radiation and condensation. Journal of Composite materials, 36(24): 2713-2733.

LANDOWSKI, M. and IMIELIŃSKA, K., 2013. Degradation of GFRP marine laminates with nano particle modified coatings. Advances in Materials Sciences, 13(2): 19-22.

LI, Y., LI, R., HUANG, L., WANG, K. and HUANG, X., 2016. Effect of hygrothermal aging on the damage characteristics of carbon woven fabric/epoxy laminates subjected to simulated lightning strike. Materials and Design, 99: 477-489.

LOPEZ-ANIDO, R., MICHAEL, A. P. and SANDFORD, T. C., 2004. Freeze-thaw resistance of fiber-reinforced polymer composites adhesive bonds with underwater curing epoxy. Journal of materials in civil engineering, 16(3): 283-286.

LU, Z., XIAN, G. and LI, H., 2015. Effects of exposure to elevated temperatures and subsequent immersion in water or alkaline solution on the mechanical properties of pultruded BFRP plates. Composites Part B: Engineering, 77: 421-430.

MA, G., YAN, L., SHEN, W., ZHU, D., HUANG, L. and KASAL, B., 2018. Effects of water, alkali solution and temperature ageing on water absorption, morphology and mechanical properties of natural FRP composites: Plant-based jute vs. mineral-based basalt. Composites Part B: Engineering, 153: 398-412.

MENG, M., RIZVI, M. J., GROVE, S. M. and LE, H. R., 2015. Effects of hygrothermal stress on the failure of CFRP composites. Composite Structures, 133: 1024-1035.

MOISEEV, V. D., NEIMAN, M. B. and KRIUKOVA, A. I., 1961. The thermal degradation of polypropylene. Polymer Science USSR, 2(1-2): 55-62.

NANOKİL SEM GÖRÜNTÜSÜ, (2023, 1 Aralık). Erişim adresi: https://nanografi.com/nanoparticles/compounds-nanoparticles/nanoclay-purity-99-9-size-800-nm/

NAYAK, R. K., 2019. Effect of Nano-TiO2 Particles on Mechanical Properties of Hydrothermal Aged Glass Fiber Reinforced Polymer Composites. In Advanced Research in Nanosciences for Water Technology, Springer, Newyork, pp. 69-93.

NAYAK, R. K. and RAY, B. C., 2018. Retention of mechanical and thermal properties of hydrothermal aged glass fiber-Reinforced polymer nanocomposites. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 57(16): 1676-1686.

NAYAK, R. K., MAHATO, K. K. and RAY, B. C., 2016. Water absorption behavior, mechanical and thermal properties of nano TiO2 enhanced glass fiber reinforced polymer composites. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 90: 736-747.

OZEN, M., DEMIRCAN, G., KISA, M., ACIKGOZ, A., CEYHAN, G. and IŞIKER, Y., 2022. Thermal properties of surface-modified nano-Al2O3/kevlar fiber/epoxy composites. Materials Chemistry and Physics, 278: 125689.

ÖZAKIN, A. N. and KAYA, F., 2020. Experimental thermodynamic analysis of air-based PVT system using fins in different materials: Optimization of control parameters by Taguchi method and ANOVA. Solar Energy, 197: 199-211.

SWARNALATHA, P., SRININVASA GUPTA, G. and KUMAR KAVITI, A., 2020. Degradation of Mechanical Properties of Hybrid Reinforcement with Epoxy-Polyester Matrix Under Water Absorption. International Journal of Recent Technology and Engineering, 8(5): 2277-3878.

PEGORETTI, A. and MIGLIARESI, C., 2002. Effect of hydrothermal aging on the thermo-mechanical properties of a composite dental prosthetic material. Polymer composites, 23(3): 342-351.

POMÁZI, Á. and TOLDY, A., 2019. Multifunctional gelcoats for fiber reinforced composites. Coatings, 9(3): 173.

PRASAD, V., JOY, A., VENKATACHALAM, G., NARAYANAN, S. and RAJAKUMAR, S., 2014. Finite Element analysis of jute and banana fibre reinforced hybrid polymer matrix composite and optimization of design parameters using ANOVA technique. Procedia Engineering, 97: 1116-1125.

PRASAD, V., SEKAR, K. and JOSEPH, M. A., 2021. Mechanical and water absorption properties of nano TiO2 coated flax fibre epoxy composites. Construction and Building Materials, 284: 122803.

QI, Y., XIANG, B., TAN, W. and ZHANG, J., 2017. Hydrophobic surface modification of TiO2 nanoparticles for production of acrylonitrile-styrene-acrylate terpolymer/TiO2 composited cool materials. Applied Surface Science, 419: 213-223.

REN, S. P., LAN, Y. X., ZHEN, Y. Q., LING, Y. D. and LU, M. G., 2006. Curing reaction characteristics and phase behaviors of biphenol type epoxy resins with phenol novolac resins. Thermochimica acta, 440(1): 60-67.

RUBINO, F., NISTICÒ, A., TUCCI, F. and CARLONE, P., 2020. Marine Application of Fiber Reinforced Composites: A Review. Journal of Marine Science and Engineering, 8(1): 26.

SANDERS, B., CANT, E., AMEL, H. and JENKINS, M., 2022. The Effect of Physical Aging and Degradation on the Re-Use of Polyamide 12 in Powder Bed Fusion. Polymers, 14(13): 2682.

SATHISHKUMAR, T. P., SATHEESHKUMAR, S. and NAVEEN, J., 2014. Glass fiber-reinforced polymer composites–a review. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 33(13): 1258-1275.

SCHOLZ, S., KROLL, L. and SCHETTLER, F., 2014. Nanoparticle reinforced epoxy gelcoats for fiber-plastic composites under multiple load. Progress in Organic Coatings, 77(7): 1129-1136.

SHERIF, G., CHUKOV, D., TCHERDYNTSEV, V. and TOROKHOV, V., 2019. Effect of formation route on the mechanical properties of the polyethersulfone composites reinforced with glass fibers. Polymers, 11(8), 1364.

SHOKRIEH, M. M. and BAYAT, A., 2007. Effects of ultraviolet radiation on mechanical properties of glass/polyester composites. Journal of Composite materials, 41(20): 2443-2455.

SHRIVASTAVA, A. (2018). Introduction to plastics engineering. William Andrew.

SOUSA, J. M., CORREIA, J. R. and CABRAL-FONSECA, S., 2016. Durability of glass fibre reinforced polymer pultruded profiles: comparison between QUV accelerated exposure and natural weathering in a Mediterranean climate. Experimental Techniques, 40(1): 207-219.

SUMMERSCALES, J., 2016. Composites manufacturing for marine structures. In Marine Applications of Advanced Fibre-Reinforced Composites. Woodhead Publishing. Newyork, pp. 19-55.

SUN, C. T. and POTTI, S. V., 1996. A simple model to predict residual velocities of thick composite laminates subjected to high velocity impact. International Journal of Impact Engineering, 18(3): 339-353.

TSAI, Y. I., BOSZE, E. J., BARJASTEH, E., & NUTT, S. R., 2009. Influence of hygrothermal environment on thermal and mechanical properties of carbon fiber/fiberglass hybrid composites. Composites Science and Technology, 69(3-4): 432-437.

VIRETTO, A., SONNIER, R., TAGUET, A., OTAZAGHINE, B., FERRY, L., LOPEZ-CUESTA, J. M. and LAGRÈVE, C., 2016. Thermal degradation of polyesters filled with magnesium dihydroxide and magnesium oxide. Fire and Materials, 40(3): 445-463.

WANG, L., WANG, K., CHEN, L., HE, C. and ZHANG, Y., 2006. Hydrothermal effects on the thermomechanical properties of high performance epoxy/clay nanocomposites. Polymer Engineering and Science, 46(2): 215-221.

WANG, Z., XIAN, G. and ZHAO, X. L., 2018. Effects of hydrothermal aging on carbon fibre/epoxy composites with different interfacial bonding strength. Construction and Building Materials, 161: 634-648.

XIAN, G. and KARBHARI, V. M., 2007. DMTA based investigation of hygrothermal ageing of an epoxy system used in rehabilitation. Journal of applied polymer science, 104(2): 1084-1094.

XIAO, J. R., GAMA, B. A. and GILLESPIE JR, J. W., 2007. Progressive damage and delamination in plain weave S-2 glass/SC-15 composites under quasi-static punch-shear loading. Composite structures, 78(2): 182-196.

XU, D., XIONG, Z., XIA, C. and XIONG, H., 2022. Effects of nano-TiO2 on the structure and properties of composite materials constructed from eggshell powder/poly (butyleneadipate-co-terephthalate). Journal of Applied Polymer Science, 139(22): 52251.

YASHAS GOWDA, T. G., SANJAY, M. R., SUBRAHMANYA BHAT, K., MADHU, P., SENTHAMARAIKANNAN, P. and YOGESHA, B., 2018. Polymer matrix-natural fiber composites: An overview. Cogent Engineering, 5(1): 1446667.

YILMAZ, T. and SINMAZCELIK, T., 2010. Effects of hydrothermal aging on glass–fiber/polyetherimide (PEI) composites. Journal of materials science, 45(2): 399-404.

YOKOZAWA, T. and YOKOYAMA, A., 2007. Chain-growth polycondensation: The living polymerization process in polycondensation. Progress in polymer science, 32(1): 147-172.

ZHANG, Y. and MI, C., 2020. Improved hydrothermal aging performance of glass fiber-reinforced polymer composites via silica nanoparticle coating. Journal of Applied Polymer Science, 137(19): 48652.

ZHANG, Z. Y., SEE, S. C. and RICHARDSON, M. O. W., 2009. Characterisation and evaluation of nano gelcoat degradations in marine environment. Journal of nanoscience and nanotechnology, 9(6): 3355-3363.

ZINDANI, D. and KUMAR, K., 2019. An insight into additive manufacturing of fiber reinforced polymer composite. International Journal of Lightweight Materials and Manufacture, 2(4): 267-278.