



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



TUZLU SU YAŞLANDIRMASININ
HALLOYSİT NANOTÜP-EPOKSİ/BAZALT
FİBER NANOKOMPOZİTLERİN MEKANİK
VE KIRILMA PERFORMANSINA ETKİSİ

Hasan ULUS

DOKTORA TEZİ

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Mayıs-2019
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Hasan ULUS tarafından hazırlanan “Tuzlu Su Yaşlandırmasının Halloysit Nanotüp-Epoksi/Bazalt Fiber Nanokompozitlerin Mekanik ve Kırılma Performansına Etkisi” adlı tez çalışması 09/05/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Prof. Dr. Mesut UYANER

Danışman

Prof. Dr. Ahmet AVCI

Üye

Prof. Dr. Ömer Sinan ŞAHİN

Üye

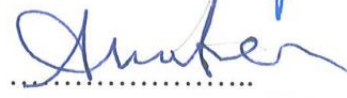
Doç. Dr. Mehmet BAĞCI

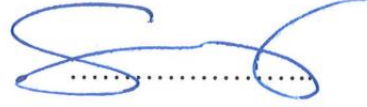
Üye

Dr. Öğr. Üyesi Gürol ÖNAL

İmza









Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Yakup KARA
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (BAP) tarafından 18101001 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.



Hasan ULUS

09.05.2019

ÖZET

DOKTORA TEZİ

TUZLU SU YAŞLANDIRMASININ HALLOYSİT NANOTÜP- EPOKSİ/BAZALT FİBER NANOKOMPOZİTLERİN MEKANİK VE KIRILMA PERFORMANSINA ETKİSİ

Hasan ULUS

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ahmet AVCI

2019, 126 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Ahmet AVCI
Prof. Dr. Mesut UYANER
Prof. Dr. Ömer Sinan ŞAHİN
Doç. Dr. Mehmet BAĞCI
Dr. Öğr. Üyesi Gürol ÖNAL

Fiber takviyeli epoksi kompozitler, sanayinin çeşitli alanlarında yaygın olarak kullanılmakta olmasına rağmen, su ve gerilme gibi çevresel faktörler, kompozitlerin matris çatlaması, plastikleşme ve delaminasyon gibi etkilerle erken bozulmalarına neden olabilmektedir. Polimer kompozitlerin nanopartiküller ile matris modifikasyonu, matris ile ilişkili özelliklerini geliştirmek için etkili bir yöntemdir. Bu çalışmada, bazalt fiberler (BF) ile güçlendirilmiş halloysit nanotüp (HNT) / epoksi nanokompozitlerin tuzlu suda yaşlandırılmasının mekanik ve kırılma performansına etkisi incelenmiştir. Bunun için öncelikle epoksi (Ep) matrisine çeşitli miktarlarda HNT katılmış ve em uygun HNT miktarı mekanik testlerle belirlenmiştir. Daha sonra, BF takviyeli HNT-Ep matrisli tabakalı nanokompozitler vakum destekli reçine infüzyon metodu (VARIM) ile üretilmiştir. Hazırlanan nanokompozitler çekme, eğilme, tek kenar çentikli eğilme, kısa kiriş kayma testi ve mod-I tabakalar arası kırılma tokluğu testlerine tabi tutulmuştur. Sonuçlar epoksi içerisine ağırlıkça %2 HNT eklenmesiyle yapılan matris modifikasyonunun epoksinin ve tabakalı kompozitlerin mekanik özelliklerini geliştirdiğini göstermiştir. Ayrıca HNT takviyesi yapılmış numunelerin tuzlu suda 6 ay yaşlandırılmış saf epoksi kompozitlere kıyasla belirgin bir şekilde daha iyi yaşlanma performansı sergilediği görülmüştür. Kompozitlerin kırılma morfolojileri mikroskopik incelemelerle araştırılarak tuzlu su yaşlandırmasına bağlı olarak gelişen hasar ve bozunma mekanizmaları ortaya çıkarılmış, tuzlu su ile kompozit yapı arasındaki kimyasal etkileşimler Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi ile incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bazalt fiber, epoksi, halloysit nanotüp, nanokompozit, mekanik test, kırılma tokluğu, tuzlu su, yaşlandırma

ABSTRACT

Ph.D THESIS

EFFECT OF SALTY WATER AGING ON MECHANICAL AND FRACTURE PERFORMANCE OF HALLOYSITE NANOTUBE-EPOXY / BASALT FIBER NANOCOMPOSITES

Hasan ULUS

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Mechanical Engineering**

Advisor: Prof. Dr. Ahmet AVCI

2019, 126 Pages

Jury

**Prof. Dr. Ahmet AVCI
Prof. Dr. Mesut UYANER
Prof. Dr. Ömer Sinan ŞAHİN
Assoc. Prof. Dr. Mehmet BAĞCI
Asst. Prof. Dr. Gürol ÖNAL**

Fiber reinforced epoxy matrix composites have been widely utilized in the different industry, however, the environmental factors such as water and stress can cause its untimely failure of composite structures by matrix cracking, plasticization and delamination. Matrix modification of polymer composites with nanoreinforcements is an effective way to enhance its matrix-dominated properties. This thesis study aimed to examine experimentally mechanical performance and salty water aging of basalt fiber (BF) reinforced halloysite nanotube (HNT) / epoxy nanocomposites. For this, different amounts of HNT nano-reinforcements were added into the epoxy (Ep) matrix, and the effective amount of HNT was determined by mechanical tests. After, modified epoxy was used as matrix materials in basalt fiber reinforced laminated composites' production via utilizing vacuum assisted resin infusion method (VARIM). The prepared composites were subjected to tensile, flexural, single edge notched bending, mod-I interlaminar fracture toughness tests and interlaminar shear strength test. The tests showed that the HNTs (percentage by weight 2%) adding was increased of mechanical performance of epoxy. Furthermore, it is revealed that the HNTs modified nanocomposites exhibited remarkably improved aging performance compared to the neat for 6 months in salty water. The SEM investigations performed to reveal failure mechanisms and micro-scale degradation mechanisms due to seawater aging of the specimens. The chemical interactions between seawater and epoxy were examined by Fourier transform infrared spectroscopy.

Keywords: Basalt fiber, epoxy, halloysite nanotube, nanocomposite, mechanical testing, fracture toughness, salty water, aging

ÖNSÖZ

Doktora tez çalışmamda ve lisansüstü tüm araştırma çalışmalarımda beni yalnız bırakmayan, hiçbir yardımını esirgmeden beni destekleyen, çalışmalarımda ne zaman bir zorlukla karşılaşsam her daim yol gösterici olan değerli bilim insanı, tez danışmanım Prof. Dr. Ahmet AVCI' ya tüm kalbimle teşekkür eder ve saygılar sunarım.

Tez çalışmalarım süresince değerli katkılarıyla öneri ve tavsiyelerini esirgemeyen Tez İzleme Komitesi üyelerim Prof. Dr. Mesut UYANER ve Dr. Öğr. Üyesi Gürol ÖNAL'a sonsuz teşekkür eder, saygılar sunarım.

Görüş ve önerileriyle farklı bakış açıları kazandıran Prof. Dr. Ömer Sinan ŞAHİN'e desteklerinden dolayı sonsuz teşekkür eder, saygılar sunarım.

Bana her zaman değerli vakitlerini ayırarak bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım ve her konuda desteklerini gördüğüm Dr. Öğr. Üyesi Volkan ESKİZEYBEK'e ilgilerinden ve yardımlarından dolayı teşekkür eder, saygılar sunarım.

Malzeme üretimlerimde, deneysel çalışmalarımda emek ve yardımlarını esirgemeyen ve bu çalışmanın tamamlanmasında büyük katkısı olan Arş. Gör. Halil Burak KAYBAL' a sonsuz teşekkür eder minnetlerimi sunarım.

Bu çalışmanın birçok kısmında yardımları bulunan Arş. Gör. Dr. Okan DEMİR, Arş. Gör. Ahmet Caner TATAR, Arş. Gör. Emine Feyza ŞÜKÜR, Öğr. Gör. Dr. Fatih ÖZCAN' a desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Mühendislik kompozitlerinin profesyonel uygulamalarını görme fırsatı sunarak bilgi ve tecrübelerini paylaşan Yüksel Kompozit Teknolojileri A.Ş yöneticilerinden Sayın Oğuz ÇAĞLAYIK ve Sayın Ali İŞCANOĞLU' na, tez çalışmasında kullanmak üzere nanomalzeme desteğinde bulunan Esan Eczacıbaşı A.Ş.' ne desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmalarım sırasında desteklerini her zaman hissettiğim Selçuk Üniversitesi Huğlu Meslek Yüksekokulu'ndan müdürümüz Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Emre ERDOĞAN'a ve mesai arkadaşlarım Öğr. Gör. Fahriye SARI, Öğr. Gör. Yusuf Çağlar KAĞITÇI, Öğr. Gör. Osman KOCAASLAN ve Öğr. Gör. Yasin AKMAN' a teşekkür ederim.

Manevi destekleri ile bugüne kadar büyük bir sabırla her zaman yanımda olan Anneme, Babama, Kardeşime ve isimlerini tek tek sayamadığım tüm aileme ve dostlarıma teşekkür ederim.

Hasan ULUS
KONYA-2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Fiber Takviyeli Polimer Kompozitler	4
2.1.1. Polimer reçineler	6
2.1.2. Fiber Takviyeler	9
2.1.3. Kompozitlerde hasar mekanizmaları	12
2.2. Nanokompozitler	16
2.2.1. Halloysit nanotüpler (HNT)	19
2.2.2. HNT-polimer nanokompozitler	20
2.2.3. Nanoparçacıkların toklaştırma mekanizmaları	24
2.2.4. Nanoparçacıkların bariyer etkisi	26
2.3. Korozif Ortamının Kompozit Yapılara Etkisi	28
2.3.1. Halloysit nanotüpler (HNT) üzerine etkisi	33
2.3.2. Polimer ve matris üzerine etkisi	34
2.3.3. Fiberler üzerine etkisi	36
2.4. Vakum Destekli Reçine Transfer Metodu ile Kompozit Üretimi	38
2.5. Polimer İçerisinde Nanoparçacıkların Dağıtılması	41
2.6. Bu Çalışmanın Literatürdeki Yeri	43
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	47
3.1. Malzemeler	47
3.2. HNT-Epoksi Nanokompozitlerin Üretimi	50
3.3. Bazalt Fiber Takviyeli Epoksi Tabakalı Kompozitlerin Üretimi	51
3.4. Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi	52
3.4.1. Çekme deneyleri	54
3.4.2. Eğilme deneyleri	55
3.4.3. Kısa kiriş kayma testleri	56
3.4.4. Tek kenar çentikli eğilme deneyleri	57
3.4.5. Mod-I tabakalar arası kırılma tokluğu deneyleri	58
3.5. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi Ölçümleri	59
3.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntü analizleri	60

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	61
4.1. Nanokompozitlerin Mekanik Performansı	61
4.1.1. Çekme ve eğilme testleri.....	61
4.1.2. Tek kenar çentikli eğilme testleri.....	63
4.2. Yaşlandırılmış Epoksi Nanokompozitlerin Mekanik Performansları	64
4.2.1. Çekme ve eğilme testleri.....	64
4.2.2. Tek kenar çentikli eğilme testleri.....	67
4.3. Yaşlandırılmış Bazalt-Epoksi Nanokompozitlerin Mekanik Performansları ..	69
4.3.1. Çekme ve eğilme testleri.....	70
4.3.2. Tek kenar çentikli eğilme testleri.....	73
4.3.3. Mod-I tabakalar arası kırılma tokluğu testleri	74
4.3.4. Kısa Kiriş Kayma Testleri	78
4.4. Hasar Analizleri ve Toklaştırma Mekanizmaları	80
4.4.1. Çekme testleri hasar görüntüleri	82
4.4.2. Eğilme testleri hasar görüntüleri.....	84
4.4.3. Tek kenar çentikli eğilme testleri hasar görüntüleri	87
4.4.4. Mod-I tabakalar arası kırılma testleri hasar görüntüleri	92
4.4.5. Kısa kiriş kayma testleri hasar görüntüleri	97
4.5. Yaşlandırmanın Etkisinin FTIR Spektroskopisi ile Araştırılması	100
4.5.1. Epoksi Nanokompozitler ile tuzlu suyun kimyasal etkileşimi.....	101
4.5.2. Bazalt-Epoksi nanokompozitler ile tuzlu suyun kimyasal etkileşimi	102
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	104
5.1. Sonuçlar	104
5.2. Öneriler	108
KAYNAKLAR	109
ÖZGEÇMİŞ	125

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

a	:	mm	Çatlak uzunluğu
a_o	:	mm	Başlangıç çatlak uzunluğu
A	:	mm ²	Ortalama kesit alanı
B	:	mm	Numune kalınlığı
C	:	mm/N	Kompliyans
δ	:	mm	Yer değiştirme
δ_i	:	mm	i 'inci yer değiştirme noktası
$\Delta\varepsilon$:	-	Seçilmiş iki şekil değiştirme noktası arasındaki fark
ε_i	:	-	i 'inci yer değiştirme noktasındaki şekil değişimi
E	:	Pa	Elastisite modülü
F^{sbs}	:	Pa	Kısa kiriş gerilmesi
G_I	:	J/m ²	Mod I durumu için şekil değiştirme enerjisi boşalma hızı
G_{IC}	:	J/m ²	Mod I durumu için kritik şekil değiştirme enerjisi boşalma hızı
h	:	mm	Numune kalınlığı
K_I	:	J/m ²	Mod I durumu için kırılma tokluğu
K_{IC}	:	J/m ²	Mod I durumu için kritik gerilme şekil değiştirme faktörü
L	:	mm	Mesnetler arası açıklık
L_g	:	mm	Ekstansometre gage uzunluğu
P	:	N	Uygulanan yük
P_i	:	N	i 'inci kuvvet
P_{max}	:	N	Maksimum yük
σ_i	:	Pa	i 'inci kuvvet anındaki gerilme
σ_{max}	:	Pa	Maksimum gerilme
$\Delta\sigma$:	Pa	Seçilmiş iki gerilme noktası arasındaki fark
σ_f	:	Pa	Numunenin orta noktasında dış yüzeyde oluşan eğilme gerilmesi
P	:	N	Numune genişliği

Kısaltmalar

ASTM	:	Amerikan Test ve Malzeme Kurumu
BF	:	Bazalt fiber
Ep	:	Epoksi reçinesi
DCB	:	Çift konsol kiriş
FT-IR	:	Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi
HNT	:	Halloysit nanotüp
SEM	:	Taramalı elektron mikroskopu
SENB	:	Tek kenar çentikli eğilme
VARIM	:	Vakum destekli reçine infüzyon metodu

1. GİRİŞ

Hızla gelişen teknolojiyle birlikte yüksek performans ve hafiflik gibi malzeme özelliklerine ilişkin artan gereklilikler, yeni malzeme türlerinin geliştirilmesine neden olmuştur. Zaman içerisinde nanobilimin ve nanoteknolojinin ilerlemesi, bilim insanlarının mühendislik uygulamalarında birden fazla malzemenin en iyi özelliklerini birleştirerek yeni fonksiyonel malzemeler tasarlamalarının gerekliliğini ortaya çıkarmış ve inorganik dolgu maddelerinin eklenmesiyle polimerlerin güçlendirilmesi geleneksel bir uygulama haline gelmiştir (Merhari, 2009). Literatürde nanoparçacık takviyeli polimerlerin geliştirilmiş mekanik özelliklerine odaklanan çok sayıda kanıtlanmış çalışmalar var olup, günümüzde bu malzemeler havacılık, uzay, savunma, otomotiv ve deniz araçları gibi endüstrinin çeşitli alanlarında uygulama alanı bulmaktadır (Okada ve ark., 1990; Savage, 2004; Hussan ve ark., 2006; Azeez ve ark., 2013).

Fiber takviyeli plastik yapılarda kullanılan kürlenmiş termoset reçinelerinin özellikleri polimerin çapraz bağlı ağ yapısı sebebiyle kırılabilirlik ve dayanıklılık bakımından dezavantaja sahip olabilmektedir. Bu dezavantajlı yönlerin bir kısmını minimize etmek için termoset nanokompozit malzemeler geliştirilmektedir (Halley, 2009). Nanokompozit malzemelerin geliştirilmiş mekanik performanslarının temelinde bulunan mekanik etkiyi (polimer matrisleri ve nanotüpler arasındaki yük transferini) tanımlamak amacıyla, polimer ve nanoparçacık etkileşimleri üzerine yoğun incelemeler yapılmıştır. Yapılan araştırmalar nanokompozitlerin özelliklerinin, parçacık büyüklüğü, şekli, en boy oranı, polimer içerisindeki dispersiyon durumu ve polimer ile etkileşimleri ile yakından ilgili olduğunu göstermiştir (Zeng ve Yu, 2010).

Genel olarak kabul edilen bir hibrit nanokompozit tanımı, inorganik nanopartiküllerin makroskopik bir organik matriste dağıtılmasıyla oluşturulan bir materyali ifade etmektedir. Hibrit nanokompozitler yapıya katılan "üçüncü" faz nedeniyle belirgin şekilde iyileştirilmiş elektriksel, termal ve optik özelliklerin yansısı malzemenin mukavemeti gibi mekanik özelliklerinde de sağladığı gelişmelerden dolayı nanoteknolojinin hızla büyüyen bir alanını oluşturmaktadır (Matějka, 2009). Polimer matris içerisindeki nanotakviye malzemesinin dispersiyonu organik ve inorganik fazlar arasında arayüzey yapışma mukavemetini ve fiber-matris sürtünme kuvvetlerini artırarak muazzam bir arayüzey etkileşimine neden olmaktadır (Satapathy ve ark., 2010). Saf polimerden tamamen farklı ve üstün özelliklere sahip olan bu arayüzey materyalinin fiber takviyeli kompozitlerde matris malzemesi olarak kullanımıyla oluşturulan hibrit kompozitler gelişmiş özellikler sağlamaktadır. Polimerler içindeki nanoparçacıkların varlığı nedeniyle elde edilen geliştirilmiş özellikler, nanoparçacığın cinsi, miktarı, boyutu, geometrisi, nanoparçacık ile polimer faz arasındaki arayüzey etkileşimi ve polimerin doğası gibi birçok farklı parametrelerin etkisiyle ortaya çıkmaktadır (Matějka, 2009).

Deniz ortamında çalışan sistemler mekanik yükler ile birlikte pH değişimi, UV radyasyonu, ozmotik şok ve kuruma gibi doğal gerilme faktörleri bir takım gerilmelere maruz kalabilmektedir. Tuzlu su ortamı, pek çok mühendislik metalini aşındırır ve ahşabın ise denizlerde bulunan gemi solucanı (*Teredo navalis*) gibi bazı deniz hayvanları tarafından tahrip edilerek hızla bozulmasına neden olur. İyi seçilmiş bileşenlerle sentetik polimer bir matris içerisine sentetik (örneğin, aramid, karbon, cam) fiberlerin dahil edilmesi ile üretilen fiber takviyeli plastikler deniz ortamında mükemmel bir performans sunarken, diğer malzemelerin maruz kaldığı biyolojik ve kimyasal saldırılara karşı da daha dirençli davranırlar (Graham-Jones ve Summerscales, 2015).

Fiber takviyeli polimer kompozitler, doksanlı yılların başlarında açık deniz petrol platformları, boru hatları ve bazı gemilerin yapımı gibi denizcilik uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bu malzemeler iyi korozyon dirençli olarak bilinmelerine rağmen, kritik deniz yapıları inşa mühendisliğinde kullanımlarını kısıtlayan bazı engeller de vardır. Uzun vadeli deniz suyu maruziyeti fiber takviyeli polimer kompozitlerin mekanik özelliklerini ve interlaminalar (tabakalar arası) kayma dayanımını bozduğu bilinmektedir. Ayrıca deniz suyunun etkileri kullanılan reçine türüne bağlı olarak farklılık göstermektedir (Garcia-Espinel ve ark., 2015).

Kullanılan kompozitlerin çoğunda, özellikle panel kenarları, düzlem içi ve düzlem dışı kayma gerilmelerine neden olan yüklere karşı hassastır. Tabakalar arasındaki bağlantının bozulması ile görülen tabakalar arası (interlaminalar) çatlama delaminasyon olarak bilinir. Bu hasar modu birçok deniz yapıları için önemlidir ve sıklıkla malzemelerin ömrünü kısıtlar. Birçok çalışmada, kompozitlerin delaminasyon direncini arttırmak amacıyla modifiye termoset matris kullanılması, kalınlık yönünde z-pinleme yapılması, fiber yüzey modifikasyonu ile geliştirilmiş fiber-matris arayüzey bağlantısı oluşturulması gibi çeşitli yöntemler açıklanmıştır (Baley ve ark., 2004). Mevcut çalışmayı gerçekleştirmenin amacı ise, bazalt fiber (BF) takviyeli epoksi (EP) matrisli polimer kompozitlere düşük oranlarda halloysit nanotüp (HNT) takviyelerinin uygulamasıyla yapıya mevcut mekanik özelliklerinin daha ötesinde yeni özellikler kazandırarak deniz uygulamalarında kullanımını sağlamaktır.

Vakum yardımcı reçine transfer kalıplama yöntemi (VARTM) kullanılarak üretilen tabakalı kompozitlere tuzlu su maruziyetinin mekanik özelliklere etkisinin belirlenebilmesi için 6 ay kadar tuzlu su içerisinde bekletilmiş numunelere çekme, üç noktadan eğilme, mod-I tabakalar arası kırılma tokluğu ve kısa kiriş kayma deneyleri tatbik edilmiştir. HNT'lerin epoksi içerisindeki varlığının, mekanik performans üzerine etkileri taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile araştırılmıştır. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) ile de tuzlu su ve kompozit yapı arasındaki kimyasal etkileşimler incelenmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Üretimin ve hatta yaşam standartlarımızın iyileştirilmesinin temelinde yer alan malzeme, insanın ilerlemesindeki kilometre taşlarındandır. Binlerce yıl boyunca malzemeleri kullanmakta olan insan uygarlığının tarihine bakıldığında, toplumların gelişimlerini, sahip oldukları teknoloji vasıtasıyla malzemeleri anlama ve dönüştürme yeteneğini kullanarak sağladığı görülmektedir. Bu nedenle, malzemeler insan uygarlığının ilerlemesinde ve insanlık tarihini dönemlere ayırmakta (Taş Devri, Tunç Çağı ve Demir Çağı) kilometre taşları haline gelmiştir. 20. yüzyılda ortaya çıkan yüksek performanslı plastikler ve kompozitler çeşitli alanlarda ekonomiye ve insanların yaşamlarına girerek çeşitli uygulamalarda yer edinmişlerdir (Wang ve ark., 2011).

Endüstrinin birçok alanında metalik ve seramik malzemelerin yerini kompozit malzemeler almaktadır. İyi özelliklere sahip metalik malzemeler hala sanayi uygulamalarında malzeme seçimi için ilk tercih olarak akla gelse de, birçok uygulamada ağırlık, korozyon ve yorulma ömrü sorunları nedeniyle, kompozitler gittikçe daha fazla önem kazanmaktadır. Ayrıca kompozit ve polimerlerin şekillendirilmesi metalik malzemelere kıyasla çok daha fazla enerji tasarrufu sağlamaktadır. Yüksek sıcaklık performansına ve iyi mukavemete sahip seramiklerde malzeme dünyasında büyük önem taşısa da ancak yine de birçok endüstriyel uygulama için kullanımı yaygın değildir.

Fiber takviyeli kompozitler, özellikle yakıt tüketiminin ve düşük karbondioksit salınımının büyük önem taşıdığı ulaştırma endüstrisinde daha fazla talep edilmekte olup havacılık ve denizcilik uygulamaları için de oldukça önemlidir. Diğer yandan yenilenebilir enerji kaynakları alanında rüzgar türbini kanatları imalatında, doğal gaz ve hidrojen gibi gazları depolayabilen depolama tankları yapımında, ağırlık tasarrufu ve daha iyi balistik performansları nedeniyle savunma alanında, deprem saldırısı riski altındaki mevcut binaların takviye edilmesinde ve spor malzemeleri imalatı gibi çeşitli alanlarda kullanımları mevcuttur. Birçok mühendislik uygulamasında bir diğer önemli husus ise hammaddelerin maliyeti, üretim hattının maliyeti ve ürünlerin nihai fiyatıdır. Yaygın olarak kullanılan karbon fiberlerin fiyatını düşürmek için pek çok yeni araştırmalar yapılırken, doğal kaynaklardan elde edilen yeni takviye edici fiberlerin kullanımı da maliyeti düşürmede iyi çözüm sunmaktadır (Seydibeyoglu ve ark., 2017).

“Kompozit” kelimesi genellikle, çeşitli mühendislik uygulamaları için yapısal bir parça oluşturmak üzere iki veya daha fazla malzemenin makroskopik ölçekte

birleştirilmesi anlamı taşır. Kompozit yapıyı oluşturan malzeme bileşenlerinin her biri, farklı termal, mekanik, elektriksel, manyetik, optik veya kimyasal özelliklere sahip olabilir. Ayrıca bu farklı bileşenlerin bir araya getirilmesiyle oluşan kompozit malzemeler, performans özellikleri bakımından kurucu malzemelerinkinden daha üstün malzeme özellikleri de sağlayabilmektedir. Malzeme bileşenlerinden genellikle süreksiz, daha rijit ve daha güçlü olanı takviye (genellikle fiber/kumaş veya parçacık/dolgu maddesi), sürekli bileşen olan dayanımı daha düşük malzemede matris olarak adlandırılır (Qin ve Ye, 2015). Fiber takviyeli kompozit malzemeler mikro yapıda fiber, matris ve ayrıca arayüzey olarak adlandırılan bir interfaz bölgesinden oluşmaktadır. Bu bölgedeki faz, ısıl ve kimyasal bir takım etkileşimlerin sonucu olarak orijinal fiber ve matrisin fiziksel, mekanik ve kimyasal özelliklerinden farklıdır. Ek olarak, bu iki temel bileşen arasındaki etkileşimin, gelişmiş mekanik performans ve yapısal bütünlüğe sahip kompozitlerin oluşturulmasında önemli bir etkisi vardır (Drzal ve Herrera-Franco, 2002).

2.1. Fiber Takviyeli Polimer Kompozitler

Polimer kompozit malzemelerin sanayi ve teknolojinin farklı sektörlerinde kullanımında belirgin bir artış gözlemlenmektedir. Kompozit malzemelerin temel takviye elemanlarından biri olan fiberler geleneksel yapı malzemelerinin yerini alarak metallerin kullanımını gün geçtikçe azaltmaktadır (Saravanan, 2006; Singha, 2012). Fiber takviyeler, kompozitlerde mukavemet, rijitlik, iletkenlik, ısı direnci veya korozyona karşı dayanım sağlamak amacıyla kullanılan, polimerik matristeki bileşenlerdir. Uygulama alanına bağlı olarak farklı kompozitlerde çeşitli takviyeler kullanılabilir (Dhand ve ark., 2015).

Kompozitler, İkinci Dünya Savaşı'ndan hemen sonra Amerika Birleşik Devletleri Deniz Kuvvetleri'ne küçük personel teknelerinin inşasında kullanılmıştır. Bu teknelerin sağlam, güçlü, dayanıklı ve onarımlarının kolay olduğu kabul görmüş ve 1940'ların ortalarından 1960'lara kadar Amerikan deniz donanmasında kompozit kullanımının hızla yaygınlaşmasına neden olmuştur. Vietnam Savaşı'nın başlangıcında, yüzlerce personel botu, nehir devriyesi botu, çıkartma gemisi ve birçok keşif gemisi ile 3000'in üzerinde kompozit yapıdaki deniz aracı hizmete girmiştir (Mouritz ve ark., 2001a).

Günümüzde fiber takviyeli polimer kompozitler kullanılarak geliştirilen geniş yelpazede deniz yapıları bulunmaktadır. Bu gelişme bir takım işlevsel performansı (örnek olarak menzildeki artış, gizli hareket etme kabiliyeti, taşıma kapasitesi) geliştirmekte olup aynı zamanda savaş gemilerinin, denizaltıların yapım, bakım ve yakıt tüketim masraflarını da düşürmektedir. Uzun yıllar boyunca kompozitler kritik olmayan birkaç gemi yapısında ve küçük teknelerde kullanılmışken, günümüzde çeşitli deniz uygulamaları için araştırmacıların ilgisini çekmektedir (Mouritz ve ark., 2001a).

Matris ve takviye materyalinden oluşan ve çok fazlı bir sistem olan kompozit malzemeler, bu birleşim sonucunda bileşenlerinin her birinden daha iyi özelliklere sahiptirler. Metalik alaşımların aksine, her malzeme kendi kimyasal, fiziksel ve mekanik özelliklerini korurlar. Geleneksel malzemelerle karşılaştırıldığında iyi mekanik performans, daha hafif veya daha düşük maliyetli olması gibi özellikler ile tercih edilmektedirler. Polimer malzeme yapıdaki sürekli faz olup, elyaf ve benzeri lif yapılar da güçlendirici bileşenler olan dağınık bir fazdır (Wang ve ark., 2011; Fragassa, 2017).

Genel olarak, fiber çapı ne kadar küçük olursa, mukavemeti o kadar yüksek olur, ancak çap azaldıkça maliyet de artar. Fiberlerin küçük çapa sahip olması, fiberlerin yapısında normalden daha az yüzey kusuru içermesine imkan sağlamakta ve bu sayede de yüksek mukavemetli kompozitlerin üretimine olanak sağlamaktadır. Fiberlerin mukavemeti ve elastikiyet modülü matris malzemesinden çok daha yüksektir. Bu sebeple kompozitte fiberler esas yük taşıyıcı bileşenlerdir. Bununla birlikte, iyi yapışkanlık özelliğine sahip matris (sürekli faz), fiberlerin uygun oryantasyonda - aralıkta tutulması, aşınması - çevreye karşı korunması ve uygulanan yükün düzgün bir şekilde fiberlere aktarılması gibi kritik fonksiyonları yerine getirme görevini de üstlenmektedir. Bu bakımdan kompozit malzemelerin bazı özellikleri esas olarak matris malzemesinin özellikleri ile ilişkilendirilebilmektedir. Ek olarak kompozit malzemelerde dayanım, fiberlerin, matrisin ve fiber-matris ara yüzey yapışmasının performansı ile doğrudan ilişkilidir (Ajayan ve ark., 2006; Wang ve ark., 2011; Fragassa, 2017).

Uygun takviye bileşenlerinin seçilmesi ve uygun parametreler ile dizilerek yönlendirilmesi sonucunda elde edilebilecek olan daha hafif ağırlık ve arzu edilen mukavemet değerlerine sahip kompozitler, gelişmiş yorulma ömrü, korozyon direnci, tasarım pratikliği ve daha düşük montaj maliyetleri ile büyük avantaj sağlamaktadır. Yüksek mukavemetli fiberlerin özgül mukavemet (mukavemet/yoğunluk) ve özgül

modül (modül/yoğunluk) değerleri diğer benzeri havacılık metal alaşımlarından daha yüksektir. Bu geliştirilmiş performans, yapılarda daha fazla ağırlık tasarrufu, ulaşım bakımından hem yakıt tasarrufu hem de daha fazla yük taşıma kapasitesi ve daha uzun menzil hedeflerine ulaşılması ile de yapısal verimlilik sağlamaktadır (Campbell, 2010).

Amerika Birleşik Devletleri Deniz Kuvvetleri Uçak Yapıları Başmühendisliği, çürüme paslanma yapmadıkları ve uzun yorulma ömürlerine sahip oldukları için havacılık uygulamalarında kompozitlerin kullanılmasının uygun olduğunu ifade etmişlerdir. Alüminyum alaşımlarının korozyonu sebebiyle hem ticari hem de askeri uçaklar da neden olduğu sürekli bakım problemleri önemli bir ek maliyet getirmekte olup, kompozitlerin sahip oldukları korozyon direnci sayesinde maliyette önemli tasarruf sağlanacağı düşünülmüştür. Ayrıca yüksek mukavemetli metallere kıyasla kompozitler makul gerinim seviyelerinde kullanıldığı sürece mükemmel yorulma direncine sahiptirler. Öte yandan gerekli bağlantı elemanlarında önemli ölçüde azaltma imkânı sunarak montaj işçiliği ve maliyette de önemli ölçüde tasarruf sağlamaktadır. Kompleks parçalar başlangıçta tek parça olarak üretilebilmekte veya ikincil yapışkanlarla birleştirilebilmektedir (Mallick, 2007; Campbell, 2010; Campbell Jr, 2011).

Kompozitlerin dezavantajları ile ilgili olarak da bazı araştırmalarda yüksek hammadde maliyetleri ve genellikle yüksek imalat ve montaj maliyetleri; hem sıcaklığın hem de nemin olumsuz etkileri; birincil yük taşıyan matrisin düzlem dışı yöndeki güçsüzlüğü; darbe ve delaminasyona duyarlılığı ve metalik yapılara kıyasla tamir edilebilme zorlukları yer almaktadır (Mazumdar, 2001; Mallick, 2007; Campbell, 2010; Campbell Jr, 2011).

2.1.1. Polimer reçineler

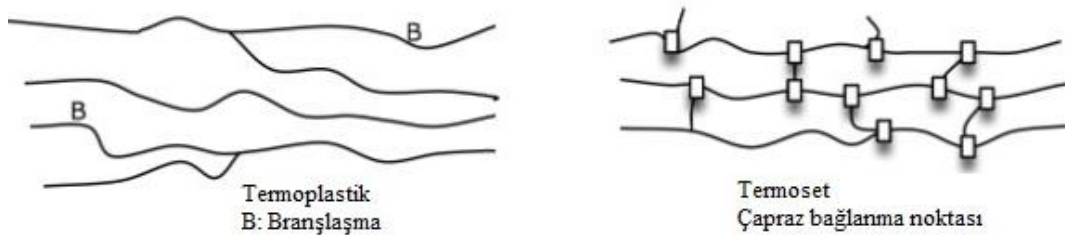
En temel anlatımla polimer molekülü, en az kalınlık derecesinden daha büyük bir uzunluğa sahip zincir oluşturmak üzere bir araya getirilmiş yüzlerce, binlerce hatta milyonlarca atomdan oluşur. Herhangi bir polimerik malzeme, monomer adı verilen küçük moleküllerin uygun koşullarda polimerizasyon tepkimesiyle birbiriyle kimyasal bağ yapmaları neticesinde oluşur (Saçak, 1998).

Polimerik bir malzemeyi oluşturan moleküllerdeki bir dizi oluşumsal değişkenler (molekül ağırlık, komşu zincirlerin hizalanması, dallanma, yapısal konfigürasyon, ara bağlantı ve muhtemel birçok türde kimyasal kusur) yapının fiziksel

ve kimyasal özelliklerini etkiler. Bir moleküler zincir oluşturmak üzere bağlanan monomer birimlerinin sayısı da, polimer özelliklerini güçlü bir şekilde etkiler. Polimerizasyon sayısı küçük olduğunda, sadece birkaç monomer bağlanır ve oligomerler olarak bilinen molekülleri meydana getirir. Polimerizasyon sayısı arttıkça, oligomerler moleküler ağırlıkta artar ve sıvı fazdan balmumu kıvamında bir yapıya veya kırılabilir katılara dönüşür. Moleküler ağırlık daha da arttıkça, zincirler birbirleriyle karışacak kadar uzarlar. Bu uzunluğa ulaşıldığında, molekül grupları tipik olarak polimerlerle ilişkilendirdiğimiz fiziksel özellikleri sergilemeye başlar.

Polimerleri oluşturan kısa zincir dalları veya uzun zincir dalları ve bu dalların sayısı, tipi, moleküllerin katı haldeki fiziksel özelliklerini doğrudan etkiler. Dallanma kavramı zincirlerin üç boyutlu bir ağ oluşturmak üzere, bir dizi çapraz bağlantı yoluyla doğrudan veya dolaylı olarak diğer tüm zincire bağlanmasıdır. Doğrusal birleşmiş moleküllerin özellikleri, dallanmış moleküler düzene sahip olanlarından çok farklıdır (Peacock ve Calhoun, 2012).

Polimerleri genel olarak “termoplastik” ve “termosetler” olarak gruplandırmak mümkündür. Zayıf Van der Waals kuvvetleri ile bağlı hidrokarbon moleküllerinden oluşan termoplastikler kovalent bağlara nazaran oldukça zayıf bağlara sahip olması nedeniyle sıcaklık altında eriyebilirler. Sıcaklık ve basınç etkisi altında birbiri üzerinden geçebilen lineer veya hafif dallanmış zincirlerden oluşan termoplastik polimerler, sıcaklık altında kalıplanarak yeni ürünlere dönüşmeye elverişlidir. Termosetler ise uzun molekül zincirleri birbirlerine kovalent bağlar ile bağlanmış ve konumları sabitlenmiş çapraz bağlı zincir ağlarından oluştuğundan ısıtıldığında akmazlar (Şekil 2.1). Ayrıca bağ yapıları nedeniyle termoplastiklere kıyasla daha rijit, fakat daha az sünek davranış sergilerler (Sheikh-Ahmad, 2009). Ayrıca termoset polimerleri çözücüler içinde çözülmezler, fakat yumuşayabilir veya şişebilirler (Peacock ve Calhoun, 2012).



Şekil 2. 1. Termoset ve termoplastiklerin ağ yapılarının şematik gösterimi (Cavaco ve Melo, 2012)

Epoksi, polyester ve fenolik reçineler yaygın olarak kullanılan termosetlerdendir. Epoksi reçineler, sahip oldukları nispeten yüksek mekanik özellikleri, iyi yapışma özellikleri, mükemmel kimyasal ve ısıl kararlılıkları, iyi elektriksel yalıtkanlıkları sayesinde kompozit malzemelerde polimerik matris olarak yaygın kullanılmaktadırlar (Deng ve ark., 2008; Alamri ve Low, 2012b; Saif ve ark., 2016). Bununla birlikte, çoğu sertleştirilmiş epoksi sistemi, düşük darbe tokluğuna, çatlak başlaması ve çatlak ilerlemesine karşı zayıf dirence sahiptirler. Epoksilerin doğasından gelen kırılğan yapıları kompozit yapılarda uygulamalarını büyük ölçüde kısıtlamaktadır (Deng ve ark., 2008; Saif ve ark., 2016). Epoksi yerine daha tok polimerlerin kullanımı, kırılğanlığı önemli ölçüde azaltacak olsa da, bu tür polimerler özellikle sıcak ve ıslak koşullar altında düşük dayanımlara sahip olduklarından yapısal uygulamalar için genel olarak yetersizdir (Sugiman ve ark., 2016).

Epoksi reçinelerini kauçuk, termoplastikler, organik ve inorganik parçacıklar gibi katkı maddeleri ile modifiye ederek, epoksilerin kırılma tokluğunu iyileştirmek amacıyla çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Deng ve ark., 2008). Organik veya inorganik ikinci faz parçacıklarının epoksi matris içerisine eklenmesi, toklaştırma sağlamada stratejik bir yöntem olarak kabul edilmektedir (Ye ve ark., 2011a). Özellikle son yıllarda nanoteknolojinin hızlı gelişimi ile birlikte, katı nanoparçacıklarla veya nanofiberlerle oluşturulan epoksi nanokompozitlerinin, geleneksel polimer kompozitlerinkinden daha üstün özelliklere sahip olması araştırmacılara muazzam ilham kaynağı olmuş (Deng ve ark., 2008) ve polimer nanokompozitler son yirmi yılda hızla gelişen yüksek performanslı yeni bir malzeme türü haline gelmiştir (Berahman ve ark., 2016).

Epoksi reçineler, moleküler yapıları içinde iki veya daha fazla oksiran halkası veya epoksi grubunun varlığı ile karakterize edilen çok yönlü bir polimer materyal sınıfıdır. Diğer termosetler gibi aminler, anhidritler, tiyoller gibi çeşitli kürleme ajanları ile çapraz bağlı ağ yapısı oluştururlar. Epoksi reçinelere olan büyük ilgi, temelde epoksi grubunun yüksek mukavemetli olması ve sürünme, korozyon gibi ağır koşullara mükemmel dayanıklılık göstererek zorlu şartlarda bile nispeten iyi servis kabiliyeti gibi birçok avantaja sahip olmasından kaynaklanmaktadır (Ratna, 2007). Bunlara ilave olarak büzülme oranları çok düşüktür ve bu sayede diğer polimerlere kıyasla daha düşük kalıcı gerilme oluşmaktadır. Çapraz bağlanma derecesi üzerinde iyi kontrol sağlayabilecek kür ajanı seçimi ile geniş bir sıcaklık aralığında kullanılmaları

mümkündür. Ayrıca, epoksinin ağ yapısı özelliklerine göre çeşitli derecede viskoziteye sahip reçineleri de bulunabilmektedir (Samui ve ark., 2004).

Kürleme maddelerinin veya sertleştiricilerin kimyasal doğası ve miktarı, kürleme sonrasında ağların termomekanik özelliklerinde önemli bir rol oynamaktadır (d'Almeida ve Monteiro, 1997). Dolayısıyla, aynı reçine kullanılmasına rağmen sertleştirici ajanlarının türünün veya miktarının değiştirilmesi ile farklı uygulamalar için, farklı özelliklere sahip epoksi yapılar geliştirilebilmektedir. Örneğin, epoksi reçinelerden en yaygın olarak kullanılan diglisidil eter bisfenol-A (DGEBA), aromatik bir amin ile sertleştirildiğinde yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip bir ağ yapısı ile yüksek sıcaklık uygulamaları için kullanıma elverişli bir yapı oluştururken, jeffamine ile kürlenmiş aynı reçine titreşim sönümlenme uygulamaları için kullanılabilen esnek bir özellik kazanmaktadır (Ratna ve ark., 2004).

Havacılık uygulamaları için kompozit yapılarda termal kararlılığı iyi olan yüksek performanslı reçineler gereklidir. Poliimidler ve siyanat esterler bu alanda önde gelen reçinelerdir. Geleneksel epoksiler genellikle havacılık uygulamaları için uygun değildir. Bununla birlikte, uygun bir aromatik aminle sertleştirilen epoksiler, poliimidlerle kıyaslanabilir termal kararlılık sağlayabilmekte ve böylelikle geleneksel epoksi reçineleri, havacılık uygulamaları için gerek duyulan termomekanik özellikleri edinebilmektedir (Ratna, 2007).

2.1.2. Fiber Takviyeler

Kompozit yapı da matris malzemesi içerisinde kalan ve lif veya elyaf olarak da bilinen fiber takviyeler yapının önemli mukavemet elemanlarından (Taj ve ark., 2007). Fiberler küçük çapta üretilmeleri ve tane boyutlarının küçük oluşu ile yapısal hata olasılıkları en aza indirilmiş olup, üstün mikro yapısal özellikleri ile üstün mekanik özellikler sergilerler.

Doğal (bitkisel, hayvansal veya mineral bazlı) ve sentetik (naylon, akrilik, aromatik polyester, polietilen, aramid, cam, karbon, bor, silisyum karbür, paslanmaz çelik, alüminyum vb.) fiberler olarak bu malzemeleri iki grupta sınıflandırmak mümkündür. Fiber takviyelerin uygulama alanına ve üretim metoduna göre kırılmış (kısa fiberler), sürekli (uzun fiberler), değişik dokuma stillerinde örgülü kumaş veya dokuma olmayan kumaş gibi farklı uygulamalar için geliştirilmiş türleri vardır. Bu belirtilenlere ek olarak farklı fiber malzemelerini bir arada içeren melez olarak

gruplandırılabilen hibrit kumaşların kullanımı da mevcuttur. Ayrıca son dönemlerde nanoteknoloji alanındaki gelişmeler özel uygulamalar için mikron altı çaplarda nano-fiber takviyelerini de getirmiştir (Kumar, 2016).

Bu çalışmada bazalt fiberler takviye elemanı olarak kullanılmıştır. Diğer birçok takviye edici fiber arasında, bazalt fiberler, özellikle polimer kompozitler alanında, en az çalışılmış fiber türü olmuştur (Acar ve ark., 2017). Bazalt, Amerikan bilim adamları tarafından 1923'te keşfedilmesiyle, askeri araştırmalarda yerini alarak İkinci Dünya Savaşı sırasında Amerika Birleşik Devletleri, Avrupa ve Sovyetler Birliği tarafından savunma ve havacılık uygulamalarında kullanılmak üzere yaygın şekilde araştırılmıştır (Dhand ve ark., 2015). Fakat maalesef bazalt fiberler, o dönemde dünyadaki politik meselelerden dolayı sivil uygulamalar için yaygınlaşmamıştır. 1995 yılından sonra bazalt fiberleri ticari ölçekte üretilerek kullanılmaya başlanmış ve 2000 yılından sonra da kompozit araştırma ve uygulamalarına katkı sağlayarak bilimsel araştırmalarda yerini almıştır (Acar ve ark., 2017).

Bazalt temelde, volkanlardan taşan sıcak ve yarı sıvı magmanın açık havada katılaşmasıyla oluşur. Bazalt, erimiş lavın katılaşmasından sonra oluşan, gri renkli, koyu renkte, çeşitli volkanik kayalar için kullanılan yaygın bir terimdir. Bazalt fiberleri hava veya su ile toksik reaksiyon göstermez ve yanmaz. Diğer kimyasallarla temasta bulduklarında, sağlığa veya çevreye zarar verebilecek hiçbir kimyasal reaksiyon göstermezler. Ham maddesi kaya olan bazalt oldukça ucuz olup, iyi mekanik dayanım, mükemmel ses ve ısı yalıtımı, yanıcı olmama ve biyolojik olarak kararlılık gibi özelliklere sahiptir. Tek aşamalı bir proseste bazalt fiberler, bazalt kayalarının 1500 °C' de eritilmesi sonrası ekstrüzyon işlemi ile hazırlanabilmektedir. Fiberler eriyikten hidrostatik basınç altında çekildikten sonra sertleştirilmiş fiber demetlerinin elde edilmesi için soğutulurlar. Bu süreçteki soğutma hızı kristal yapıyı etkiler. Bazalt oluşumlarının mineral seviyeleri ve kimyasal bileşimi bölgeden bölgeye farklılık gösterebilir olup, doğal ürün olan bazaltın kimyasal yapısı; % 52.8 SiO₂ (silika), % 17.5 Al₂O₃ (alumina), % 10.3 Fe₂O₃ (demir oksit), % 4.63 MgO (magnezyum oksit), % 8.59 CaO (kalsiyum oksit), % 3.34 Na₂O (sodyum oksit), % 1.46 K₂O (potasyum oksit), % 1.38 TiO₂ (titanyum dioksit), % 0.28 P₂O₅ (fosforpentaoksit), % 0.16 MnO (mangan oksit) ve % 0.06 Cr₂O₃ (krom oksit) gibi minerallerden oluşmaktadır (Saravanan, 2006; Singha, 2012). Doğal kaynaklardan üretildiklerinden bio bazlı fiberler olarak da kabul edilmektedirler.

Taş yünü lifleri, asidik ve bazik oksit oranını tanımlayan asidik modülleri (m_s) ile karakterize edilebilir. Bu oran $m_s < 1.2$ ise, elyaf cüruf yünü olarak adlandırılır ve bunun temel malzemesi küldür. Bu yapı çok gevrek ve kimyasallara karşı zayıf direnç gösterirler. Eğer $m_s = 1.2-1.5$ ise, fiberin temel malzemesi volkanik kaya-cüruftur ve mineral yün olarak kabul edilir. Bu lifler gevrek olup yalıtım özellikleri sayesinde inşaat endüstrisinde kullanılırlar. Eğer $m_s > 1.5$ ise, bazalt yünü (bazalt fiber) olarak adlandırılır ve oluşum koşulları nedeniyle yüksek elastikiyet modülü, mükemmel ısı direnci, iyi ısı ve akustik sönüm kabiliyeti, olağanüstü titreşim yalıtıcılığı gibi bazı mükemmel özellikleri de beraberinde getirmektedir (Czigány, 2005). Bazalt fiberlerinin ana avantajı, kuvvetli asitlere ve bazik ortamlara (ph 13-14) kadar dayanabilmesidir. Sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisinde özelliklerinin % 92'si ve hidroklorik asit (HCl) ortamında özelliklerinin % 75'i kadarını koruyabilirler (Singha, 2012).

Cam fiberler kompozitlerde yaygın olarak kullanılmakta olup karbon fiberlere kıyasla daha düşük dayanıma sahiptirler. Daha yüksek dayanımlı karbon fiberler kompozit uygulamalar açısından ümit verici olsa da, yüksek üretim maliyetlerinden dolayı seri üretimde kullanımı kısıtlanmaktadır. Nitekim bazalt fiberler, cam ve karbon elyaflarına kıyasla kalite ve fiyat oranı açısından daha avantajlı olmasıyla daha çok tercih edilmektedir (Saravanan, 2006; Singha, 2012). Bazalt, karbon ve cam fiberlerin mekanik ve fiziksel özellikleri karşılaştırmalı olarak Çizelge 1.'de gösterilmiştir (Singha, 2012).

Çizelge 1. 1. Çeşitli fiberlerin mekanik ve fiziksel özellikleri (Singha, 2012)

Özellikler	Bazalt fiber	Cam fiber (E)	Cam fiber (S)	Karbon fiber
Kopma Dayanımı (MPa)	3000 – 4840	3100– 3800	4020–4.650	3500– 6000
Elastiklik Modülü (GPa)	79.3 – 93.1	72.5 – 75.5	83 - 86	230 - 600
Kopma Uzaması (%)	3.1	4.7	5.3	1.5 ~2.0
Fiber Çapı (µm)	6 - 21	6 - 21	6 - 21	5 - 15
Sıcaklık Dayanıklılığı (°C)	-260....+700	-50....+380	-50....+300	-50....+700

Yüksek mekanik mukavemet, yüksek aşınma direnci, darbe ve korozyon performansı, iyi termal dayanıklılık, hafiflik, nispeten düşük maliyetli olması gibi özelliklerinin yanı sıra doğal yapısıyla çevre dostu olan bazalt fiberler, havacılık ve otomotiv endüstrisi, inşaat mühendisliği, kimya endüstrisi, imalat mühendisliği, elektrik

mühendisliği gibi çeşitli alanlarda çokça tercih edilen malzemelerdendir (Jamshaid ve Mishra, 2016). Havacılık ve otomotiv endüstrilerinde bazalt fiberlerin rekabet avantajı, akustik soğurma, yüksek özgül dayanım ve iyi süneklik özelliklerden kaynaklanmaktadır. Araba tavan döşemeleri, sıkıştırılmış doğal gaz tankları, egzoz susturucuları, fren ve debriyaj balatalarında bazalt fiberlerin kullanımı giderek daha fazla yaygınlaşmaktadır. Bazalt korozif olmayan davranışı nedeniyle son zamanlarda betonarme yapılarda çelik donatıların yerini alarak inşaat endüstrisinde de geniş kabul görmüştür. Beton veya harç içerisine kırılmış bazalt fiberler katılarak, geleneksel inşaat malzemelerine kıyasla yapısal ve mekanik performansı arttırılmış alternatif birçok yenilikçi inşaat malzemesi geliştirilmiştir. Yine hafifliği, tasarım esnekliği ve endüstriyel uygulamalarda maliyetleri düşürme potansiyeli ile özellikle daha hafif araba kaportaları ve bisiklet çerçeveleri, motosiklet parçaları, golf sopaları, kayaklar, mobilyalar, konteynerler, oltalar ve spor malzemeleri gibi birçok farklı üründe kullanılmaktadır. Enerji alanında ise korozyona dayanıklılığından dolayı rüzgar türbini kanatları ve aydınlatma direklerinin üretimi, elektrik ve ısı yalıtım özellikleri nedeniyle yanmaz güç kablolarının imalatı gibi uygulamalarda yer almaktadır (Acar ve ark., 2017). Bazalt fiberlerin denizcilik alanında kullanımı, ekonomiklikleri, doğal oluşları ve işçiler için güvenli olmaları ile tekne üretiminde cam fiberlere alternatif olarak görülmektedir (Fiore ve ark., 2011).

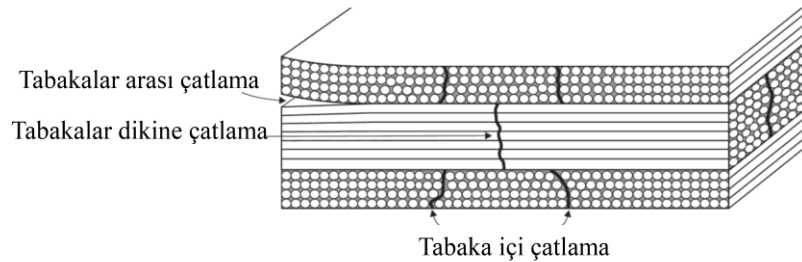
2.1.3. Kompozitlerde hasar mekanizmaları

Kompozitlerde hasar genellikle; tasarım hataları, malzeme - imalat hataları ve kullanım sırasındaki uygunsuzluklardan kaynaklanmaktadır. Fraktografi, bir bileşende meydana gelen hasar nedenlerini, hasarın başlangıç yerini ve daha sonrasında gelişen mekanizmalar hakkında önemli ipuçları sağlayabileceği gibi, birçok materyalde, çatlak başlangıcına neden olabilecek gerilme durumu hakkında önemli bilgiler sağlamaktadır. Fraktografi incelemeleri ile kompozit araştırmalarında başlıca amaçlananlar şunlardır (Greenhalgh, 2009):

- Malzeme kalitesi ve imalat bilgisi: Kompozitler üretim hatalarına ve imalattan gelen kusurlara oldukça hassastır. Genellikle hasar başlamasına neden olan bu süreksizliklerin kanıtları kırık yüzeylerinde görülebilmektedir.
- Hasar gelişiminin mikro mekaniği: Kompozitlerde hasar süreçlerinin anlaşılması ve dolayısıyla meydana gelen hasar mekanizmaları hakkında bilgi sağlanabilir.

- Deneysel gözlemler ve tahmini sonuçların ilişkilendirilmesi: Deneysel çalışmalardan kaydedilen gözlemler ile teorik olarak geliştirilen tahmini modeller arasında bir bağlantı sağlanabilmektedir.
- Test numuneleri, parça veya yapısal hasarların analizi: Bileşenlerin hasarlarını yorumlama ve belgelendirilmesine yardımcı olabilmektedir.
- Servis içi arızalar ve hasar sonrası analiz: Servis sırasında meydana gelen hasarları veya gerçekleşmiş bir kaza sonrası yapılan araştırmalarda bilgi sağlamak amacıyla kullanılmaktadır.

Tabakalı kompozitlerin hasarları Şekil 2.2.'de gösterildiği gibi genel olarak üç gruba bölünebilir (Graham-Jones ve Summerscales, 2015). Tabakalar dikine (translaminar) çatlama, fiberlerin kırıldığı kalınlık boyunca ilerleyen genellikle tabakaların yüzeylerine dik olan bir hasardır. Tabaka içi (intralaminar) çatlama da sadece kalınlık boyunca matris veya fiber/matris arayüzeylerinin kırılmasıyla ilerleyen bir hasar iken, delaminasyon olarak da bilinen tabakalar arası (interlaminar) hasar ise zayıf bölgeler olan kat arayüzeylerinde gerçekleşen bir hasardır. Tabaka içi hasar, kompozit laminantlarda çevrimli yükleme altında ilk olarak oluşan ve sonraki mekanizmaları başlatan hasar türüdür. Tabakalar dikine kırılmada, ilk tabaka içi kırılma ve tabakalar arası kırılma olaylarını takiben gelişir (Greenhalgh, 2009; Graham-Jones ve Summerscales, 2015).



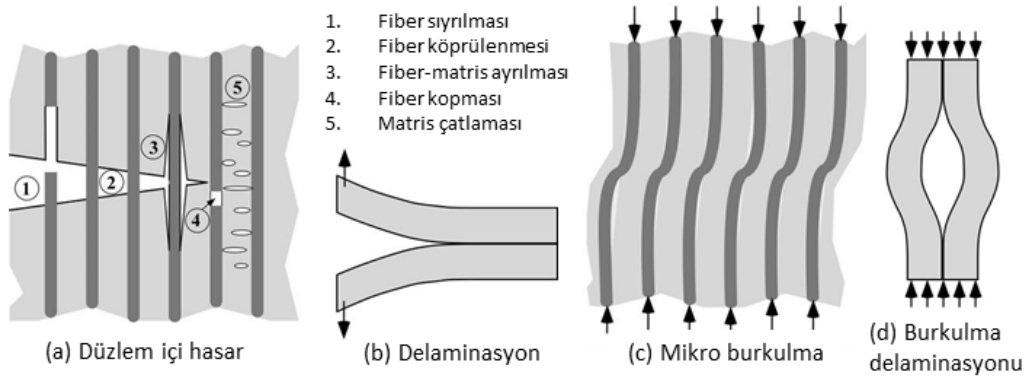
Şekil 2. 2. Tabakalı kompozitlere ait tipik hasar modları (Graham-Jones ve Summerscales, 2015)

Kompozit yapını yük taşıma kapasitesini ve servis ömrünü belirlemede muhtemel hasar başlangıcını ve gelişimini tahmin edebilmek önemlidir. Servis ömrü süresince çeşitli yükleme koşullarına maruz kalmakta olan kompozit malzemelerde hasar gelişiminin, hasarın ilk aşaması olan matris çatlama, hasarın ikinci aşaması olan çatlak büyümesi, çatlakların lokalizasyonu ile delaminasyonların oluşumu ve son

olarak kopma hasarının gerçekleşmesi şeklinde üç temel aşaması vardır (Heslehurst, 2014).

Hasar toleransı bir yapının, kalınlık doğrultusundaki bulunan çentiğiyle birlikte servis şartlarındaki yükü taşıyabilmesi açısından gereklidir. Hasar, fiber takviyeli polimer tabakalı yapıda önceden var olan bir çentik tarafından başlatılabileceği gibi kullanımdayken de zamanla, yorulma, aşınma, darbe, delinme gibi etkilerle matris çatlakları meydana gelebilir. Matris çatlama sonraki aşamalarda fiber kopması ve delaminasyonlar gibi çeşitli hasar modlarının gelişimine öncülük ederek hasar ilerler. Her hasar modu, farklı çatlak ağzı açılma aralığında gelişir. Yapısal iş görmezlik, kritik miktarda hasar biriktikten sonra gerçekleşir. Kimyasal, termal ve çevresel koşullar polimerik malzemelerde çeşitli hasarlara neden olabilmektedir. Çeşitli mekanizmalarla oluşan ve gelişen malzeme kusurları yapısal performans üzerine önemli etkilere sahiptir. Yapı içerisindeki bir çatlak, çatlak büyümesi için gereken yeni yüzey oluşturma enerjisi karşılandığında yayılır (Bergan ve ark., 2016; Naebe ve ark., 2016).

Kompozit malzemelerin bir avantajı da, kırılmanın ön uyarı vermeden katastrofik olarak ortaya çıkmasından ziyade, genellikle kademeli hasar gelişimi ile uyararak ilerleyici olma eğiliminde olmasıdır. Şekil 2.3.'de fiber takviyeli kompozitlerde genel olarak gözlenebilecek çeşitli hasar mekanizmalarını görülmektedir (Anderson, 2017).



Şekil 2.3. Fiber takviyeli kompozitlerde hasar mekanizmaları (Anderson, 2017)

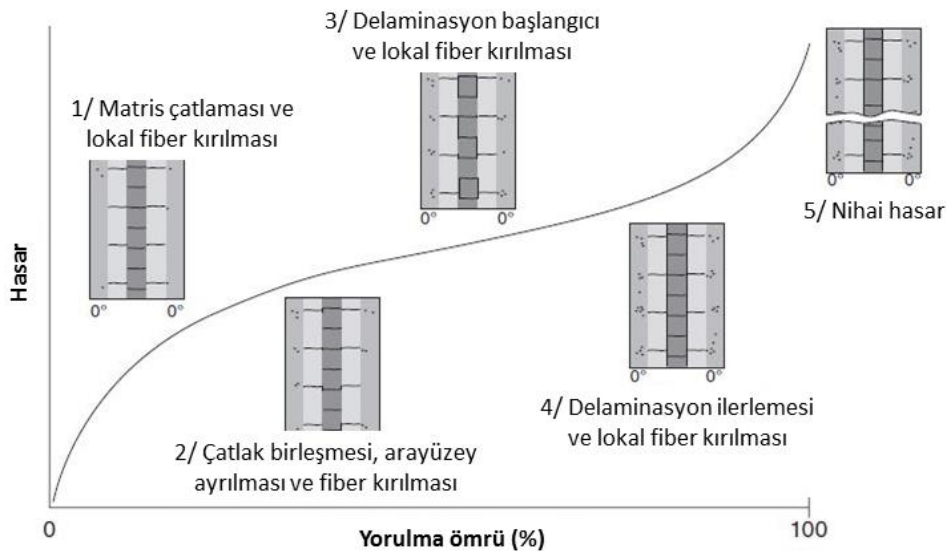
Matris çatlakları, yük taşıma kabiliyetini sinsice düşüren, yapı içerisinde oluşan gelen ilk hasar modlarındanndır. Çoklu gerilme konsantrasyon noktaları oluşturan bu çatlak tipleri, tabakalı kompozitlerin katmanları arayüzeyinde bulunur ve potansiyel

delaminasyon bölgeleri olarak hareket ederek yapının daha büyük ölçeklerde hasar görmesine neden olur.

Kompozit yapılarda yaygın olarak görülen hasar modlarından biride, tabakalar arası ayrılma veya delaminasyon hasarıdır. Delaminasyon, tokluğun ve dayanımın önemli ölçüde kaybolmasına neden olur. Malzeme üzerine uygulanan düzlem dışı gerilmeler, fiberlerin bu yöndeki kuvvetlere önemli ölçüde zayıf olmaları sebebiyle delaminasyona neden olabilmektedir.

Tabakalar arası yapışmayı gerçekleştiren arayüzey katmanı, katmanlar arası kuvvet aktarımını sağlar. Arayüzey katmanı zayıfladığında veya hasar gördüğünde, bitişik tabakaların ayrılmasına (delaminasyon) neden olur. Delaminasyon yük taşıyan katmanlarda gerilme yoğunlaşması ve bölgesel dayanım düşüşü ile ilerleyerek malzeme ömrünü sınırlar. Bu nedenle, delaminasyon, en yaygın ömür sınırlayıcı hasar büyüme modu olarak bilinir.

Bir kırılma sürecinin genel detayları Şekil 2.4.'te gösterilmiştir. Yüklemenin başlatılmasından sonra, hasar derecesinde hızlı bir artış olduğu ve tabakalarda lokalize fiber kırıkların oluştuğu görülmektedir (Reifsnider, 2012). Daha sonraki evrede komşu tabakalardaki ayrılma gerçekleşerek, lokalize ara yüzey ayrılmasının gelişmesine yol açar. Sonuç olarak, tabakalar arasındaki lokal ayrılmalardan delaminasyonlar oluşur ve tabakaların lokalize hasarları birleşerek kompozitin nihai hasarına yol açmaktadır.



Şekil 2. 4. Kompozitlerde yorulma ömrüne bağlı olarak hasar gelişimi (Reifsnider, 2012)

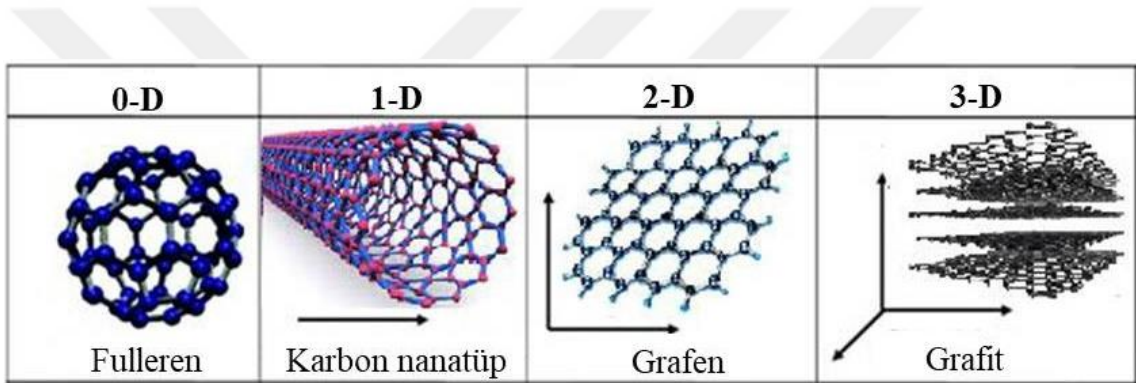
2.2. Nanokompozitler

Nanoteknoloji, nanopartiküllerin sentezi, nano malzemelerin işlenmesi ve uygulamaları ile ilgilenen ileri bir teknolojidir. En az bir boyutu 1-100 nm aralığında olan malzemeler nanoparçacık olarak adlandırılır (Commission, 2011). Bir nanometre metrenin bir milyarda birine ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ metre}$) denk uzunluk birimidir (Bandyopadhyay, 2008). Nanomalzemeler ve nanoteknoloji son zamanlarda sadece bilim insanları, mühendisler, moda tasarımcıları ve mimarlar arasında değil aynı zamanda halk arasında da iyi bilinen terimler haline gelmiş ve olağanüstü davranışları ile birçok modern ileri teknolojik uygulamalarında yer almıştır (Ajayan ve ark., 2006). Bu doğrultuda, hibrit organik-inorganik sistemler üzerine çok sayıda araştırma yapılmış ve özellikle nanopartiküllerin (tabakalı silikatlar, karbon nanotüpler, grafen veya grafit oksit ve metal oksitler olmak üzere çok çeşitli malzemelerden) bir polimer matrisinde dağıtılmasıyla oluşturulan ve yeni bir malzeme sınıfı olan polimer nanokompozitlerin sıra dışı özellikleri fark edilmiştir. Polimer içerisine ağırlıkça küçük oranlarda nanoparçacıklar eklenmesiyle oluşturulan nanokompozitlerin kullanıma girmesi daha dayanıklı ve daha sağlam polimer kompozitler tasarlamak üzere yeni fırsatlar sağlamıştır (Gorrasi ve ark., 2014).

Polimer nanokompozitlerin özelliklerinde sağlanan artış, içerisinde dağılmış parçacıkların boyutlarından ve yüksek özgül yüzey alanına sahip nanoparçacıklar ile polimer zincirleri arasındaki sinerjiden kaynaklanmaktadır (Crosby ve Lee, 2007). Bu sinerjik etki çok küçük nanoparçacıkların (1.8 nm) kullanılması durumunda polimerlerin özelliklerini büyük nanoparçacıklara (10-50 nm) kıyasla daha da fazla etkilemektedir (Cheng ve ark., 2017). İyi bir parçacık-polimer etkileşimleri olduğunda, nanoparçacıkların çevresinde ana matristen farklı özelliklere sahip bir sınır tabakası oluşturmakta ve buda meydana gelen kompozitin makroskopik özelliklerini büyük ölçüde etkilemektedir (Jouault ve ark., 2013). Polimer matrislerde muazzam özgül yüzey alanına sahip nanopartiküllerin yüzey kimyası da bu arayüzey bölgesinin karakteristiği açısından önemli bir husustur.

Mühendislik nanomalzemeleri belirli şekil, boyut ve yüzey özellikleri ile üretilmektedirler. Boyut ve şekillerine bağlı olarak sıfır boyutlu 0-B (bütün boyutları nano ölçekte olan kuantum noktalar, nanoparçacıklar), tek boyutlu 1-B (nano ölçekli iki boyuta sahip olan nanotüpler, nanorodlar ve nanoteller), iki boyutlu 2-B (bir boyutu nano ölçekli olan nanofilmler) ve üç boyutlu 3-B (nano ölçekte boyut sınırlandırması

olmayan nanokompozitler) olarak sınıflandırılmaktadır (Şekil 2.5). Genellikle nanomalzemelerin performansı, malzeme kompozisyonundan ziyade en boy oranı, hacim oranı, büyüklük ve spesifik yüzey alanı gibi karakteristiklerden etkilenir. Nanomalzemelerin yüksek yüzey enerjisine sahip olması, nanometrik malzemedeki kusurların azalması ve nanometre boyutlarında malzemelerin elektronik bant yapılarının kuantum mekanik özelliklere sahip olması onları ilgi çekici kılarak modern materyallerin cazip bir sınıfı haline getirmekle birlikte optik, elektriksel, manyetik, katalitik, biyolojik veya mekanik özelliklere dayalı çeşitli uygulamalarda kullanımını sağlamaktadır (Parameswaranpillai ve ark., 2016). Volkanik kül ve orman yangınlarından arda kalan kurumlar doğal olarak oluşan nanomalzemelere örnek olarak verilebilir (Parameswaranpillai ve ark., 2016).

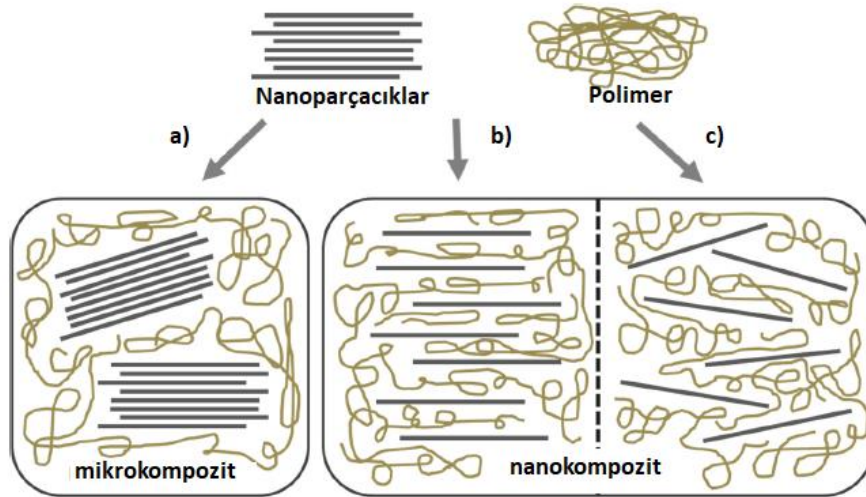


Şekil 2. 5. 0D, 1D, 2D ve 3D nano yapıları için örnekler (Mohamed, 2017)

Nanomalzemeler istisnai özelliklere sahip olduklarından, polimerik malzemelerin özelliklerini geliştirmek için polimerler ile karıştırılarak yaygın olarak kullanılırlar. Farklı fiziksel veya kimyasal özelliklere sahip bileşenlerinden en az biri nanometre ölçeğinde olan ve bileşenlerinin bireysel özelliklerine kıyasla farklılaşmış yeni özelliklere sahip, iki veya daha fazla bileşen veya fazın kombinasyonu nanokompozit sınıfını ortaya koymaktadır. Bu malzemeler esasen ilgili nanomalzemelerin boyut etkilerine bağlı olarak mikro ölçekte gelişmiş özelliklere sahiptir (Pokropivny ve ark., 2007). Nanokompozitlerde dikkate alınması gereken en önemli konu, nanoparçacıkların polimer matrisindeki dağılımıdır. Nanokompozitlerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan yöntem, nanoparçacıkların sıvı polimer reçineleri ile karıştırılmasının ardından sertleştiricinin ilave edilmesini, sonrasında da karışımın kalıplanmasını ve çapraz bağlı bir ürün elde etmek üzere sertleştirilmesini içerir. Polimer reçinedeki nanoparçacıkların iyi homojen dağılım oluşturması, gelişmiş

mekanik ve elektriksel özelliklere sahip nanokompozitlerin üretimi için en önemli faktördür (Vahedi ve ark., 2015). Bu sebeple, polimer nanokompozitlerde arayüzey alanını arttırmak için, nanoparçacıkların mümkün olduğunca ayrı olarak dispersiyonunun sağlanması gerekmektedir. Aksi halde topaklaşma daha düşük bir spesifik yüzey alanı oluşmasına ve Şekil 2.6.a'da görüldüğü gibi mikrokompzitleerin oluşmasına sebep olur.

Kil gibi tabaka halinde bulunan nanoparçacıklar ile oluşturulan polimer kompozitlerin dispersiyon derecesine bağlı olarak; aglomerli (aggregated,), katmanlı (inter-calated) ve pul pul ayrılmış (exfoliated) yapı şeklinde üç farklı morfolojisi vardır (Şekil 2.6.). Aglomer yapıda, nanoparçacıklar polimer matriste iyi dağılmış olabilir, ancak buradaki asıl kusur nanoparçacıkların tek tek ayrılmamış olmasından kaynaklanmaktadır. Katmanlı dağılımda, nanoparçacıklar bir miktar birbirinden ayrılmış olup polimer zincirleri nanoparçacıklar aralarındaki boşluklara yayılabilmektedir. Pul pul dökülmüş yapıda ise nanoparçacıklar, matriste homojen olarak dağılmış ve bütün katmanlar tamamen ayrılmıştır. Pul pul ayrılmış yapı mükemmel termal ve mekanik özellikler sağlayabileceği için en çok istenen durumdur (Tan ve Thomas, 2016).



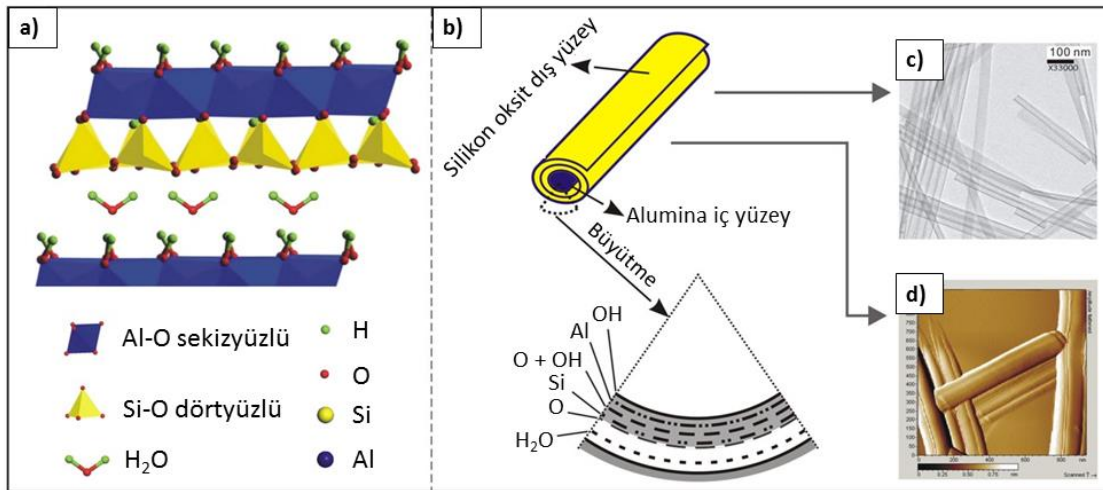
Şekil 2. 6. Tabakalar halinde bulunan nanoparçacıklar ile polimer arasındaki etkileşime bağlı olarak farklı tip kompozit oluşumları: a) aglomerasyon sonucu mikrokompzitleer oluşumu, b-c) yeterince dağıtılamamış katmanlar halinde duran nanoparçacıklar ile nanokompzitleer (Müller ve ark., 2017)

Kompozitlerin mekanik ve termal özelliklerini arttırmak için nano ve mikro boyutlu takviye materyallerinin kullanıldığı çok bileşenli kompozitler son yıllarda birçok araştırmacı tarafından ilgi çekmektedir. Bu tür kompozitlerin özellikleri,

kullanılan takviye malzemeleri ve ana matris ile olan etkileşimine bağlı olarak değişir. Bileşiğin özellikleri, takviye edilmiş malzemenin yüzey modifikasyonu yoluyla takviye elemanı ve matris malzeme arasındaki etkileşimi artırarak daha da iyileştirilebilir. Geliştirilmiş mekanik özelliklere sahip bu çok ölçekli kompozitler deniz uygulamaları için yaygın olarak kullanılmaktadır (Mittal ve ark., 2015).

2.2.1. Halloysit nanotüpler (HNT)

Halloysit 1826 yılında ilk olarak tanımlanmış olup, kimyasal bileşimi $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$ olan, büyük maden yataklarında çeşitli kaya yapılarında doğal olarak bulunan nanotüp yapıya sahip alüminyum silikat killeri türüdür (Hanid ve ark., 2014; Yuan ve ark., 2015). Halloysit nanotüpler (HNT'ler), polimerlerin mekanik, termal, kristalleşme ve alev özelliklerini arttırmak için son zamanlarda yeni bir nano dolgu malzemesi olarak dikkat çekmektedir (Prashantha ve ark., 2011a; Prashantha ve ark., 2011b). Doğal olarak oluşan biyoyumlu alüminosilikat minerali belirli özellikleri (nanotüp yapısı, nispeten yüksek boy-çap oranı, yüzeyde düşük hidroksil grup yoğunluğu vb.) sayesinde umut verici bir malzeme olup, kolay elde edilebilir ve daha az maliyetli olmasıyla da karbon nanotüplere alternatif olarak kabul edilmektedir (Deng ve ark., 2008; Hanid ve ark., 2014). HNT'lerin kristal yapısına ait şematik gösterim Şekil 2.7.'de verilmiştir (Yuan ve ark., 2015).



Şekil 2. 7. HNT'ler ile ilgili genel özellikler: (a) kristal yapısı, (b) şematik gösterimi, (c-d) TEM ve AFM görüntüleri (Yuan ve ark., 2015)

Genel olarak halloysit nanotüpler, 300-1500 nm uzunluğunda, iç ve dış çapları sırasıyla 15-100 nm ve 40-120 nm aralığında bulunan ince, boru şekilli yapılardır (Hanid ve ark., 2014). Kimyasal olarak kaolinit, dicit veya nakrite benzese de, esas olarak kristal morfolojisinde farklılık göstermektedir (Joussein ve ark., 2005). Halloysit, bir alumina oktahedron (sekizyüzlü) ve bir silika tetrahedron (dörtüzlü) tabakasından 1:1 stokiyometri oranında oluşan katmanlı bir kil mineralidir (Joussein ve ark., 2005). Kristal yapısı ile en-boy oranı açısından karbon nanotüplere benzeyen ve üretilmesi kolay olan halloysit nanotüplerin en önemli avantajlarından biride aslında karbon nanotüpler gibi diğer nanopartiküllerden çok daha ucuz oluşudur. Bu nedenlerle, HNT'ler nanotüp formundaki yapısı ve montmorillonitler gibi katmanlı kil minerallerine benzerlikleri ile daha pahalı olan karbon nanotüplere karşın ucuz bir potansiyel alternatif olarak görülmektedir (Liu ve ark., 2008; Deng ve ark., 2009; Hedicke-Höchstötter ve ark., 2009a).

Polimer içerisinde karıştırılan HNT takviyeleri ile diğer iki boyutlu nanokil malzemelerine kıyasla daha iyi homojen dağılım elde edilebilmesi, polimerler için dolgu maddesi olarak kullanılması bakımından avantaj sağlamaktadır (Deng ve ark., 2009; Hanid ve ark., 2014). Epoksilerin belirli miktarlarda HNT ile karıştırılmasıyla camsı geçiş sıcaklığı gibi termal mekanik özelliklerinden ödün vermeden, kırılma tokluğunu, mukavemetini ve modülünü belirgin şekilde arttırıldığı bilinmektedir (Ye ve ark., 2007; Deng ve ark., 2008).

2.2.2. HNT-polimer nanokompozitler

Nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılan nanoparçacıklar polimerin reolojik ve kürlenme özelliklerini değiştirebilmektedir. Reolojik ve kür özellikleri, polimerik nanokompozitlerin mekanik özelliklerinde önemli bir rol oynamaktadır. HNT'lerin epoksi içerisine düşük oranlarda katılması durumunda epoksi reçinesinin viskozitesi belirgin bir değişim göstermezken HNT'lerin daha yüksek oranlarda katılmasın da epoksi reçinesinin viskozitesinin önemli derecede artmaktadır. HNT oranına bağlı olarak epoksi reçinesinin hareketliliğinin kısıtlanması ve viskozitesindeki artış, nanoparçacıkların ağ oluşturmaya atfedilmektedir. Nanoparçacıkların sebep olduğu reçine viskozitesindeki artış, reçine transfer kalıplama (RTM), pultrüzyon veya diğer imalat proseslerinde nanokompozitlerin üretimini kısıtlayabilmektedir (Alamri ve Low, 2012a). Bu çalışma kapsamında literatürde sıklıkla tercih edilen ve üretim

proseslerini de kısıtlamayacak şekilde düşük oranlarda (ağırlıkça %1-3) HNT takviyesi yapılarak kompozit numuneler üretilmiştir.

Malzeme özelliklerinin geliştirilmesinde ki kilit faktör, epoksi matristeki nano materyalin bireysel tabakalara veya katmanlara tam dağılımlarının sağlanabilirliğidir. Burada esas mekanizma, epoksi moleküllerini nanoparçacıklar arasına sokma becerisidir (Liu ve ark., 2005). Bu sebeple, HNT'lerin polimer matris içerisinde iyi dağıtılabilirliği ve sağladığı mekanik performans göz önüne alındığında bu nanokompozitlerin belirli mühendislik uygulamalarında yeni alternatifler oluşturabileceği düşünülmektedir (Alamri ve Low, 2012b; Gorrasi ve ark., 2014). HNT takviyeli epoksi bazlı kompozitler ile ilgili olarak yapılan başlıca çalışmalar ve elde edilen sonuçlar şunlardır:

Ye ve ark. (2007), içerisine ağırlıkça %0.8, %1.6 ve %2.3 HNT'ler katılmış epoksi kompozitlerin termal ve mekanik özelliklerini araştırmışlardır. Sonuçlar, epoksi içerisine ağırlıkça %2.3'lük HNT ilavesinin, eğilme modülü, mukavemet ve termal kararlılığı bozmadan darbe direncinin 4 kat arttırdığını göstermiştir. Kırık yüzey incelemelerinde çatlak başlangıç bölgesinde açıkça görülen nanotüp sıyrılmasının toplam kırık yüzeyine oranla küçük olması nedeniyle, tokluk artışına etkisinin düşük olacağı düşünülmüştür. Ana kırılma yüzeylerinde nanotüp sıyrılmasının yanı sıra, çok sayıda nanotüpler tarafından köprülenmiş mikroçatlaklar gözlenmiştir. Nanotüp köprüsü sayesinde, mikro çatlakların kararlı hale geçtiği ve daha büyük zararlı çatlaklara dönüşmesini geciktirdiği düşünülmüştür. Bu gözlem ile ayrıca HNT'ler ile matris arasındaki yapışmanın oldukça güçlü olduğu da ileri sürülmüştür. Bazı bölgelerde gözlenen HNT kopması, HNT'lerin çekme dayanımının aşılması durumunda, nanotüp katmanları arasındaki Van der Waals etkileşiminin HNT-epoksi arayüzey yapışma dayanımından daha zayıf olması ile açıklanmıştır (Ye ve ark., 2007).

Deng ve ark. (2008), HNT/epoksi nanokompozitlerin mekanik özelliklerini ve kompakt çekme numuneleri ile kırılma davranışını incelemiştir. Modifiye edilmiş nanokompozit numuneler ile aynı çatlak uzunluğuna sahip saf numuneler kıyaslandığında, HNT içerenlerde maksimum yükün daha yüksek değerlerde olduğu görülmüştür. Ayrıca gerileme şiddet faktörü (K_{IC}) değeri ağırlıkça %5 halloysit katılmış epoksi için $0.92 \text{ MPa m}^{1/2}$ den $1.27 \text{ MPa m}^{1/2}$ değerine %38 artış, ağırlıkça %10 halloysit içeren epoksi için ise $1.35 \text{ MPa m}^{1/2}$ değerine %47 artış gösterdiği tespit edilmiştir (Deng ve ark., 2008).

Ye ve ark. (2011), epoksi reçineye %0 ile %3 aralığında HNT ilave ettikten sonra bu karışımı karbon fiber kumaşlara emdirerek HNT-epoksi matrisli ve karbon fiber takviyeli kompozitleri üretmişlerdir. Ağırlıkça %2 oranında HNT eklenmesiyle eğilme modülü, eğilme dayanımında ve darbe direncinde önemli bir artış sağlanmıştır. Kırık yüzeyi morfolojik incelemeleri ile meydana gelen hasar mekanizmaları, enine matris çatlaması / mikro çatlak oluşumu, delaminasyon, fiber-matris arayüzey ayrılması ve fiber kopmasının karmaşık bir hali olarak gözlenmiştir. Darbe enerjisinin öncelikle fiber sıyrılması, fiber köprülenmesi mekanizmalarıyla ve sonrasında da fiber kopması sırasında emilen enerji ile karşılandığı düşünülerek ağırlıkça %2 HNT içeren kompozitlerin darbe direncindeki %25'lik artış matris modifikasyonu ile ilişkilendirilmiştir (Ye ve ark., 2011a).

Tang ve ark.(2011), epoksi kompozitlerin kritik gerilme şiddet faktörü (K_{IC}), değerinin ağırlıkça %10 HNT ilavesiyle, $0.92 \text{ MPa m}^{1/2}$ (saf epoksi) değerinden $1.15 \text{ MPa m}^{1/2}$ değerine %25 kadar bir artışla önemli ölçüde iyileştirildiğini tespit etmişlerdir. Kırılma tokluğundaki bu artış esas olarak, çatlak köprülenmesi, çatlak sapması ve matris plastik deformasyonu, HNT sıyrılması gibi mekanizmalara dayandırılmıştır (Tang ve ark., 2011b).

Alamri ve Low (2012), selüloz fiberler ile takviye edilmiş epoksi kompozitlere ağırlıkça %1, %3 ve %5 oranlarında HNT ilavesinin termal ve mekanik özelliklere etkisini incelemişlerdir. Epoksi içerisine ağırlıkça %1 HNT katılması etkin değer olarak tespit edilmiş ve fiber takviyesiz nanokompozitlerin eğilme mukavemeti, eğilme modülü, kırılma tokluğu ve darbe tokluğu değerlerinde sırasıyla %20.8, %72.8, %56.5 ve %25.0 artış elde edilmiştir. Kırık yüzeyi incelemelerinde saf epoksinin kırılma yüzeyinin çok pürüzsüz oluşuyla gevrek kırılma davranışı sergilediği ve önemli tokluk mekanizmalarının gerçekleşmediği fakat HNT içeren nanokompozitlerde ise nanopartiküllerin çatlak saptırarak çatlak ilerleme mesafesini ve ilerleme düzlemini uzatması neticesinde daha pürüzlü bir kırılma yüzeyi sergilediğini gözlemlemişlerdir (Alamri ve Low, 2012b).

Alamri ve Low (2012), ağırlıkça %1, %3 ve %5 HNT katkısının epoksinin mekanik özelliklerine ve su emilimine olan etkisini araştırmışlardır. Sonuçlar HNT'lerin epoksinin su alımını ve suyun difüzyonu azalttığını göstermiş olup, ağırlıkça %1, %3 ve %5 HNT içeren nanokompozitlerin su emilimindeki azalış sırasıyla %10.3, %18.8 ve %20.1 olarak kaydedilmiştir. Bununla birlikte, saf epoksi numunelerinde suda

yaşlandırma ile eğilme mukavemeti ve eğilme modülünde düşüş gözlenirken, HNT içerenlerde de düşüş olmasına rağmen yaşlandırılmamış saf epoksinin bile üst seviyelerinde kaldığı tespit edilmiştir. Saf epoksinin kırık yüzeyinde görülen dalgalı yüzey görünümü (river markings) düşük darbe enerjisine sahip olmasına atfedilirken, HNT/epoksi'lerde görülen (crack pinning) veya çatlak köprülenmesi (crack bridging) gibi toklaştırma mekanizmaları da tokluk artışı ile ilişkilendirilmiştir (Alamri ve Low, 2012a).

Han ve Chung (2013), ağırlıkça %2 kadar HNT katarak takviye ettikleri epoksi reçinesi ile ürettikleri karbon fiber takviyeli kompozitlerin eğilme dayanımının 789 MPa' dan 958 MPa, eğilme elastiklik modülünün 123 GPa' dan 141 GPa değerine ulaştığını tespit etmişler ve kompozitlerin mekanik özelliklerindeki artışı fiber-matris arayüzeyleri arasındaki yük aktarımının iyileştiğine iyileşmesiyle ilişkilendirmişlerdir (Han ve Chung, 2013).

Liu ve ark. (2018), ağırlıkça %4, %8 ve %12 silan modifiye edilmiş HNT katkılı epoksi nanokompozitlerden %8 HNT'ye sahip olanlarda eğilme modülünde saf epoksiye göre %18.2 artış yakalamışlardır (Liu ve ark., 2008).

Hanid ve ark. (2014), ağırlıkça %1, %3 ve %5 HNT ilave ettikleri epoksi reçinesini matris olarak kullanarak selüloz fiber takviyeli nanokompozitleri üretmişler ve HNT'lerin malzeme özelliklerine etkisini araştırmışlardır. Deney sonuçlarında ağırlıkça %5'e kadar HNT içeren numunelerde artan termal kararlılık ve su direnci ile birlikte çekme dayanımı ve Young modüllerinde kayda değer bir iyileşme görülmüştür. Çekme dayanımları %3 HNT katkılı numune için %44.4, %2 katkı için %59.8 ve %5 katkı için %67.3, Young modülleri %3 HNT için %12.5, %2 için %24.7 ve %5 için %54.8 artış göstermiştir. Bu değerlerin üzerindeki HNT ilavelerinde, nanotüpler arası çekim kuvvetinin artmasıyla aglomerasyon meydana geldiğini ve bununda gerilme transferi için yüzey alanı azaltarak dezavantaj oluşturduğunu ifade etmişlerdir. Bununla birlikte, kopma uzaması HNT katkısındaki artışla birlikte azalmıştır. Ağırlıkça %1'lik HNT katkısı ile kopma uzaması %10.07'den %4.84'e düşmüştür. Bu durum malzemenin HNT ilavesiyle daha sert olması nedeniyle gerçekleştiği şeklinde açıklanmıştır (Hanid ve ark., 2014).

Albdiry ve Yousif (2014), ağırlıkça %1-%9 saf haloysite (HNT) ve vinil trimetoksisilan ile işlenmiş haloysit nanotüpler (s-HNT) kullanılarak takviye edilmiş polyester nanokompozitlerin tokluklarındaki değişimi araştırmak amacıyla numunelerin

gerilme şiddet faktörü (K_{IC}) değerlerini, tek kenarlı çentikli eğme testleri ile ölçmüşlerdir. Polyester içerisindeki HNT miktarı %5'e kadar arttıkça, nanokompozitlerinin çekme dayanımı ve modülü yükselmiştir. Ağırlıkça % 3 HNT veya ağırlıkça %3 s-HNT katılması durumunda çekme dayanımında %7 ve %10, çekme modülünde %7 ve %12 oranında en fazla artış sağlanmıştır. Ayrıca kırılma tokluğunda ise %3 HNT ve %3 s-HNT eklenmesiyle saf polyestere kıyasla sırasıyla %12 ve %63 oranında artış sağlandığını ifade etmişlerdir (Albdiry ve Yousif, 2014).

Gorrasi ve ark. (2014), biyolojik bozunabilir olan polilaktik asit (PLA) termoplastiği içerisine, ağırlıkça %12'ye kadar HNT katarak, mekanik ve bariyer özelliklere etkisini incelemişlerdir. PLA içindeki iyi dağılmış nanoparçacıkların su buharı moleküllerinin yapı içerisinde ilerlemesine engel oluşturduğunu kabul etmişlerdir. HNT'lerin eklenmesi ile Young modülünde saf PLA'nın sahip olduğu 1500 MPa değerinden 1550-1770 MPa aralığına hafif bir artış olduğunu tespit etmişlerdir. Kırılma tokluğunda ve çekme mukavemetindeki gelişmeler, HNT'lerin sahip oldukları yüksek en-boy oranı sayesinde oluşan çatlak durdurma (crack pinning) veya çatlak köprülenmesi (crack bridging) gibi toklaştırma mekanizmalarıyla ve çatlak sapması (crack deflection), çatlak dolanması (crack twisting) gibi diğer tokluk mekanizmaları ile ilişkilendirilmiştir.

2.2.3. Nanoparçacıkların toklaştırma mekanizmaları

Nanoparçacıklar ile modifiye edilmiş termoset polimerlerin kırılma tokluklarının artırılmasında rol alan çatlak pinleme, çatlak yolu sapması, parçacık sıyrılması, boşluk oluşumu ve plastik deformasyon gibi çeşitli mekanizmalar vardır (Wetzel ve ark., 2006; Zamanian ve ark., 2013).

Bir çatlağın matris içerisindeki nanoparçacık ile karşılaşınca çatlağın ilerlediği yayılım düzleminin dışına çıkmasına sebep olan çatlak yolu saptırma (crack path deflection) mekanizması, tokluk artışında önemli bir mekanizmadır. Bu tür bir sapma, duruma göre malzeme içerisindeki kırılma modunda değişime neden olabilir. Çatlak sapmasıyla kırılma yüzeyi alanındaki artış, kritik enerji salınım oranı G_{IC} ile ilişkilidir. Bu sebeple tokluk artışı ikinci faz parçacıkları etrafındaki çatlakların sapmasına bağlı olarak kırılma yüzey alanındaki artışla ilişkilendirilmektedir. Tokluk artışında önemli olan özellikler arasında ikinci faz parçacıklarının hacim oranı, parçacık morfolojisi, en-boy oranı ve parçacıklar arası boşluk dağılımı yer almaktadır (Faber ve Evans, 1983).

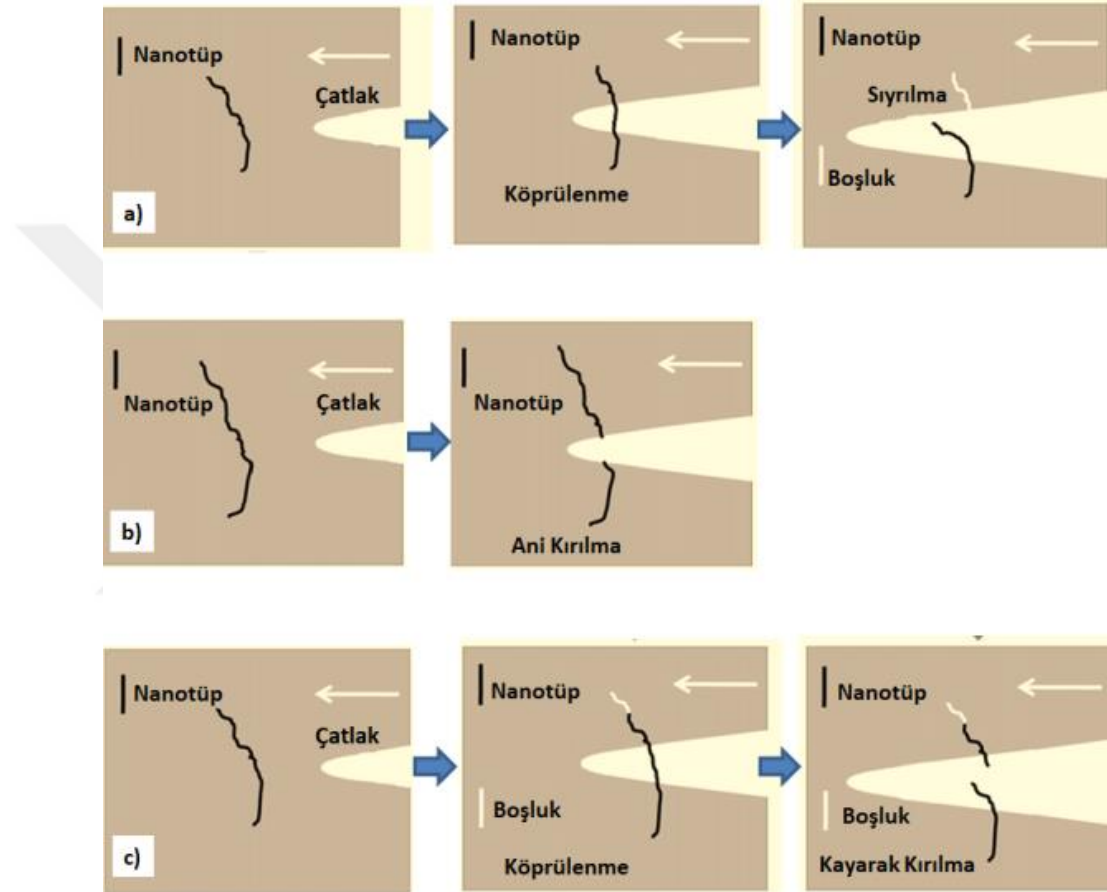
Matris plastik deformasyonu veya plastik kayma akması (plastic shear yielding) termosetlerde de meydana gelebilen, saf ve parçacık dolu kompozitlerde önemli bir tokluk mekanizmasını temsil etmektedir. Termoset polimerler, moleküler çapraz bağlı ağ yapısı nedeniyle plastik deformasyona karşı yüksek dirence sahiptirler. Sert veya yumuşak parçacıklar gerilme altında epoksi matriste kayma deformasyonunu tetikleyerek karakteristik "plastik bölge" oluşumuna sebep olabilmektedir. Kayma akması, akmanın hemen ardından kayma bantları şeklinde gözlenen plastik deformasyondur. Deformasyona devam edildikçe, moleküler dizilimine bağlı olarak malzeme sertleşir ve kayma bantlarının yayılarak çoğalmasına yol açar. Lokal plastik deformasyon sonucu meydana gelen yüzey çatlama (crazing), gerilme yoğunlaşmalarının bulunduğu bölgelerdeki mikroboşlukların çekirdeklenmesinden kaynaklanmaktadır (Estevez ve ark., 2000).

Çatlak pinleme (crack pinning) mekanizması gevrek kompozit yapı içerisinde ilerlemekte olan bir çatlağın, geçilemeyen bir engel ile etkileşimi esasına dayanmakta olup çatlak ve parçacık etkileşimleri neticesinde çatlağın sabitlenerek veya bu etkileşim sonucunda yön değiştirerek daha yüksek tokluğa neden olmasını sağlamaktadır (Norman ve Robertson, 2003; Zhang ve ark., 2006).

Nanoparçacık sıyırılması (pull-out), plastik boşluk oluşumunda temel mekanizmadır. Plastik boşluk oluşumu yapı içerisinde var olan kaviteleşimin gelişmesi veya parçacıkların sıyırılması ile başlatılır (Dittanet ve Pearson, 2012). Genellikle tüp formundaki nanoparçacıklarda gözlenen sıyırılma, nanotüp ve matris ara yüzey yapışma dayanımı aşıldığında meydana gelir. Dolayısıyla bu ara yüzey yapışması ne kadar kuvvetliyse hasar sırasında o kadar fazla enerji emilimi gerçekleşir. Nanotüp yapıların boyutuna ve polimer ara yüzey yapışma mukavemetine bağlı olarak nanotübün sıyırılması veya nanotübün ani kırılması gibi farklı mekanizmalarla tokluk artışı gerçekleşebilir (Tang ve ark., 2011a).

Nanotüp yapıların boyut ve polimer ile ara yüzey yapışma mukavemetine bağlı olarak epoksi polimer içerisinde sağladığı tokluk artışı ile ilgili olarak bilinen temel iki yaklaşım (nanotüp sıyırılması ve nanotüp kırılması) üç farklı modda Şekil 2.8.' de gösterildiği gibi ifade edilmektedir (Tang ve ark., 2011a). Sıyırılma modunda çatlağın oluşmasıyla başlangıçta nanotübün çatlak ucunu köprülediği ve çatlağın daha da ilerlemesi sonrasında ise nanotübün bir ucunun tamamen polimer matrisden dışarı çekildiği görülmektedir (Şekil 2.8.a). Nanotübün ani kırılması modunda ise, yükleme

sırasında ilerleyen çatlakın önündeki bir nanotüpü geçtikten hemen sonra kırıldığı ifade edilmektedir. Bu mekanizmada nanotüp ve polimer matrisi arasında hiçbir bağlı hareket oluşmamaktadır (Şekil 2.8.b). Son olarak gösterilen kaydıktan sonra kopma (kayarak kopma) modunda ise uzun yapıdaki nanotüpün kısmen bir miktar polimer matristen sıyrıldıktan sonra nanotüp kırılmasının gerçekleştiğini öngörmektedir (Şekil 2.8.c). (Uzun beyaz oklar çatlak ilerleme yönünü göstermektedir.)



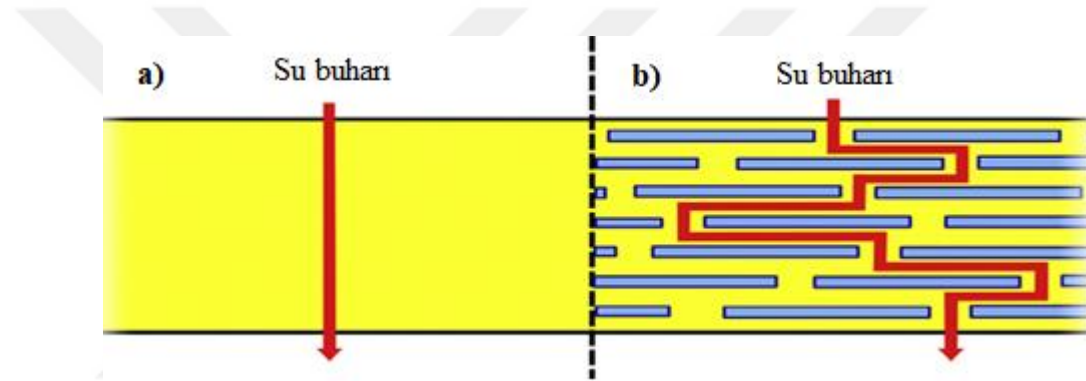
Şekil 2. 8. Epoksi matris içerisindeki nanotüplerin olası hasar modlarına ait şematik gösterim: (a) sıyrılarak çekilme modu, (b) ani kopma modu ve (c) kayarak kopma modu (Tang ve ark., 2011a)

2.2.4. Nanoparçacıkların bariyer etkisi

Polimer malzemelerde su ve su buharının emiliminin incelenmesi birçok endüstri sektöründe büyük önem taşır. Bunlar arasında, paketlenme malzemelerinden, nem geçirmez malzemeler ve korozyon bariyer filmlerine kadar değişen çeşitli uygulamalar bulunmaktadır. Polimer ambalaj endüstrisinde özellikle gıda sektöründe, polimer filmlerin sağladığı su buharı bariyerliği, bu türden uygulamalarda performans açısından önemli bir faktördür (Tan ve Thomas, 2016). Son yıllarda polimer filmlerin

bariyer özelliklerini arttırmak için bir takım yeni çalışmalar ortaya çıkmıştır. Bunlardan biri de dolgu maddesi olarak nispeten küçük miktarlarda ve nanometre boyutta parçacıklar içeren polimer nanokompozitlerdir. Nanoparçacıkların uygun şekilde dağılımı sağlandığı zaman hem gaz hem de su buharı geçirgenliğinde önemli miktarda azalmalara neden olabilmektedir (Yano ve ark., 1997; Ray ve Okamoto, 2003).

Farklı morfolojilere (tabaka, nanotüp vb.) sahip nanoparçacıklar, malzeme içerisine difüzyon ile giren su buharı moleküllerinin kıvrımlı ve daha uzun bir yolda ilerleyerek yapının kendine özgü geçirgenlik özelliklerinin meydana getirmektedir. Geçirgen olmayan nanoparçacıklar sayesinde yapı içerisine giren moleküllerin daha uzun bir difüzyon yoluna sahip olduğu bu model "dolambaçlı yol" (tortuous pathway) olarak adlandırılmaktadır (Şekil 2.9.) (Nielsen, 1967).



Şekil 2. 9. Polimer içerisinde su buharı geçişinin şematik gösterimi: a) nanoparçacık içermeyen saf polimerde difüzyon, b) nanoparçacıkların katıldığı polimer matriste kıvrımlı yol oluşturarak difüzyon (Duncan, 2011)

Tabaka benzeri bir morfoloji, yüksek en/boy oranı sebebiyle difüzyon yolu uzunluğunu maksimize etmekte olup küre, küp be benzeri gibi diğer nanoparçacıklara kıyasla daha etkilidir. Su moleküllerinin geçirgenlik özelliklerini nanoparçacıkların morfolojisi dışında etkileyen diğer faktörler polimer içerisindeki ağırlıkça yüzdesi, yönelmesi, dağılım durumu ve uygulanan yüzey işlemleridir (Gorrasi ve ark., 2014). Ayrıca dolgulu polimerde aglomerasyonların nanoparçacık-polimer ara yüzey bölgelerinde su difüzyonu için yeni yollar oluşturarak su geçirgenliğini artırması da söz konusudur (Picard ve ark., 2007).

Su difüzyon prosesi ile çevre sıcaklığı, bağıl rutubet, polimerin mikro yapısı ve numunenin kalınlığına bağlı olarak polimer içerisine girer. Birçok çalışma su emiliminin, polimeri plastikleştirme etkisi (plasticization effect) ile çekme mukavemeti, elastik modülü ve camsı geçiş sıcaklığı gibi özelliklerini düşürdüğünü ortaya koymuştur

(Sugiman ve ark., 2016). Polimerlerde su emiliminin deneysel olarak karakterizasyonu, mekanik özelliklerdeki bozulmanın yansısı; ağırlık artışı ve yüzebilirlik gibi parametrelerle tanımlanabilmektedir (Sadler ve ark., 2009; Avilés ve Aguilar-Montero, 2010; Tagliavia ve ark., 2012).

2.3. Korozi Ortamının Kompozit Yapılara Etkisi

Deniz suyu ile yakın temasta bulunan denizel kompozitlerde, bu etkileşimin bir sonucu olarak, su gözenekli polimer malzeme içerisine difüzyonla girebilmektedir. Bu absorpsiyon işlemi, polimer matris içerisindeki doymamış grupların hidroliz reaksiyonuna sebep olarak kompozitlerin performansını düşürdüğü bilinmektedir (Baley ve ark., 2004). Fakat bununla birlikte, deniz suyuna maruz denizel kompozitlerin belirgin bir şekilde bozulmamasını sağlamak önemlidir.

Kullanılan epoksi reçinesinin kimyasal yapısına, kütleme derecesine, içerisindeki takviyeye ve yaşlandırma parametrelerine bağlı olarak su emilimi kırılma tokluğunu arttırabilmekte (Buehler ve Seferis, 2000; Alamri ve Low, 2012a) veya azaltabilmektedir (Salazar ve ark., 2010; Quino ve ark., 2014; Han ve ark., 2016). Bu nedenle, kompozitlerin sulu ortamlarda kullanılacağı yapısal uygulamalarının geliştirilmesi için bu alanda yapılacak çalışmalar dikkat çekici bir araştırma konusu niteliği taşımaktadır (Sugiman ve ark., 2016).

Korozyon ortamının kompozit yapıları bozma etkisi ortamın malzeme tarafından absorbe edilebilirliği ile ilişkilidir. Son yıllarda farklı ortamlar üzerine yapılan araştırmalar, deniz suyuna daldırma ile gerçekleşen su absorpsiyonunun damıtılmış sudakinden daha düşük olduğunu göstermiştir (Reuvers ve ark., 2013; Deroiné ve ark., 2014; Bal ve Saha, 2017). Deniz suyunda çözünmüş halde bulunan tuz iyonları su moleküllerine göre daha kolay emileceği için su moleküllerinin aktivitesini düşürür. Fakat bir süre sonra numunenin yüzeyinde tuz parçacıklarının birikmesi su emilimini daha da yavaşlatır. Bunun sonucunda numune içerisindeki deniz suyundaki tuz konsantrasyonu, dış ortam konsantrasyondan daha azdır. Bu durum su emilimine karşı bir ozmotik basınç yaratarak su emiliminin sürekliliğini sağlar. Diğer yandan, yüksek pH'lı solüsyonun penetrasyonunun daha fazla mikro çatlak oluşturmasından dolayı, NaOH çözeltisinde ağırlık artışı sudaki numunelere kıyasla daha fazla gerçekleşir (Yan ve Chouw, 2015).

Bazalt fiber takviyeli epoksi polimerik kompozitlerin çeşitli ortamlarda yaşlandırılmasıyla ilgili olarak yapılan başlıca çalışmalar ve elde edilen sonuçlar şunlardır:

Ma ve ark. (2018), su ve alkali çözeltilerinde yaşlandırılmış bazalt fiber takviyeli epoksi kompozitlerin çekme dayanımlarındaki değişimleri araştırılmışlardır. Farklı koşullara maruz bırakılan kompozitlerde yaşlanma süresine bağlı olarak ağırlık artışı (% 1.1 ile %8 arasında) gözlenmiş ve maruz bırakılan su veya alkali çözeltilerin sıcaklığının artması, çekme dayanımlarında daha fazla düşüşe neden olmuştur. Ayrıca alkali çözeltide yaşlandırılan numunelerde, su çözeltisindekinden daha fazla mukavemet düşüşü gözlenmiş ve çekme gerilmelerinde, Young modüllerine göre daha belirgin azalma tespit edilmiştir. 20 °C su da yaşlandırılan, bazalt fiber takviyeli epoksi kompozitlerin çekme dayanımı değerleri 45, 90 ve 180 gün sonrasında sırasıyla %18, %24 ve % 37 azalmıştır. 40 °C suda yaşlandırılması durumunda ise çekme dayanımları, 45, 90 ve 180 günlük yaşlandırma işlemlerinden sonra sırasıyla %38, %36 ve %34 oranında azalmıştır. 20 °C sıcaklığındaki alkali çözeltide çekme mukavemeti, 45, 90 ve 180 gün yaşlandırma işleminden sonra sırasıyla %43, % 59 ve %67 azalırken, 40 °C sıcaklığındaki alkali çözeltide, çekme mukavemeti 45, 90 ve 180 gün yaşlandırıldıktan sonra sırasıyla %88, %89 ve %90 kadar azalmıştır (Ma ve ark., 2018).

Davies ve Verbouwe (2018), farklı sıcaklıklardaki doğal deniz suyunda yaşlandırdıkları bazalt fiber takviyeli ve cam fiber (E-camı) takviyeli epoksi kompozitlerin tabakalar arası kayma dayanımını ve statik, dinamik eğilme davranışlarını incelemişleridir. Sonuçlar deniz suyu maruziyetinden önce ve sonra her iki malzemenin de benzer mekanik performans sergilediğini göstermiştir. Yaşlanmadan önce her iki malzeme için sonuçların çok benzer olması numunelerin arayüzey kalitesinin benzer olmasıyla ilişkilendirilmiştir. Her iki malzeme için de yakın olan eğilme rijitliği değerleri deniz suyu maruziyetinden sonra benzer şekilde hafifçe düşmüştür. Deniz suyu emilimi doygunluk sınırına ulaştıktan sonra tabakalar arası kayma özelliklerinde düşme her iki kompozit için de %20 civarında tespit edilmiştir (Davies ve Verbouwe, 2018).

Wang ve ark. (2017), deniz suyu çözeltisinde yaşlandırdıkları bazalt, cam ve karbon fiber takviyeli polimer çubukların tabakalar arası kayma davranışını araştırdıklarında tüm kompozit çubuklarda deniz suyuna maruz kalma süreleri ve maruz kalma sıcaklığı arttıkça, kayma dayanımlarının bozunma oranlarında o kadar yüksek

olduğu tespit etmişlerdir. Kırılma yüzeylerinde yapılan mikroskopik incelemelerle, tabakalar arası kayma dayanımındaki azalmayı, fiberler üzerinde bulunan ve fiber-matris arasında iyi yapışma olduğuna işaret eden epoksi kalıntılarının yaşlandırmadan sonra ciddi bir şekilde azalmasıyla ilişkilendirmişlerdir (Wang ve ark., 2017).

Wu ve ark. (2015), bazalt fiber takviyeli epoksi kompozitlerin çekme özelliklerinin alkali, asit, tuz ve su çözeltileri gibi korozyon ortamlarında bozulmasını araştırmışlardır. Test sonuçları bazalt fiberlerinin su ve tuz korozyonuna karşı nispeten iyi bir dirence, asit korozyonuna karşı orta derecede bir dirence sahip olduğunu göstermiş olsa da alkali çözelti içerisinde ciddi bir bozulma olduğunu göstermiştir. Bazalt fiberlerin çekme mukavemetlerinin düşmesinin, fiberlerin bölgesel olarak aşınması ve oyuklanmasıyla meydana geldiğini mikroskopik incelemelerle açıklamışlardır (Wu ve ark., 2015b).

Elgabbas ve ark. (2015), bazalt fiber takviyeli epoksi kompozit çubuklarını 60 °C'de 3000 saate kadar bir alkali çözeltide yaşlandırarak testlere tabi tutmuşlardır. Test sonuçları, bazalt kompozit çubuklarının iyi mekanik davranışa sahip olduğunu, ikinci ve üçüncü sınıf cam fiber takviyeli kompozit çubuklarla aynı kategoriye yerleştirilebileceğini göstermiştir. Öte yandan, bazalt fiber takviyeli çubuklarının zayıf alkali ortam direnci göstererek mekanik özelliklerde kayda değer bir azalma sergilediğini ve daha iyi dayanıklılık özellikleri elde etmek için fiber-matris arayüzey mukavemetinin geliştirilmesinin gerekli olduğunu ifade etmişlerdir (Fareed Elgabbas, 2015).

Lu ve ark. (2014), 135 °C ve 300 °C'de 4 saat boyunca termal olarak yaşlandırılmış bazalt fiber takviyeli epoksi kompozitleri damıtılmış su ve alkali çözeltide (pH = 13.5) altı ay boyunca 20, 40 ve 60 °C sıcaklıklarda yaşlandırarak ısıl yaşlanmaya bağlı nem alma davranışları incelenmiştir. 300 °C'de ısıl yaşlandırma yapı içerisinde birçok boşluk oluşumuna ve epoksi matrisin çapraz bağlı ağ yapısı yoğunluğunda belirgin bir şekilde düşüşe neden olmuştur. Alkali çözeltiye daldırma, ek çatlaklara ve matrisin daha ciddi hidrolizine yol açmıştır. 135 °C'de yaşlanma, matrisin sertleşmesine sebep olmuş ancak fiber ve matris arasındaki bağlanmayı kötüleştirmiştir. Isıl yaşlanma nedeniyle fiber ve reçine arasında oluşan arayüzey çatlakları ve boşlukları, matrisin su alımını ve hidrolizini hızlandırmıştır. Kırılma yüzeyi morfolojileri alkali çözeltilerine daldırılmış numunede fiber-matris arayüzeyinin suya daldırılan numuneden daha zayıf hale geldiğini göstermiş ve farklı sıvıya daldırılmış

numunelerin farklı mekanik davranış sergilemesinin ana nedenini morfolojik incelemelerle açıklamışlardır (Lu ve ark., 2014).

Kim ve ark. (2014), deniz suyu yaşlandırmasının karbon nanotüp ile modifiye edilmiş epoksi matrisli bazalt fiber takviyeli kompozitlerin sönümleme ve kırılma davranışları üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Sonuçlar, titreşim sönümleme katsayısının deniz suyu emilimiyle yaklaşık %50 arttığını göstermiştir. Kompozitlerin kırılma davranışları da önemli ölçüde deniz suyundan etkilenmiştir. Deniz suyunda yaşlandırılmış numunelerin ortalama kırılma tokluğu, kuru numunelere kıyasla yaklaşık %20 daha düşük tespit edilmiştir. Kırılma yüzeylerinde yapılan SEM incelemeleri ile, epoksi matrisinin şişerek arayüzey yapışmasını zayıflattığını ve bu sebeple deniz suyuna maruz bırakılan numunelerde kırılma tokluğunun azaldığını ortaya koyulmuştur (Kim ve ark., 2014).

Xin ve ark. (2014), tuz çözeltisi ile yaşlandırılmış bazalt ve karbon fiber takviyeli polimerik kirişlerin çekme özelliklerinin bozulmasını ve uygulanan ön gerilmenin çekme özellikleri üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Sonuçlar, bazalt fiber takviyeli polimerlerin tuzlu su korozyonuna karşı gösterdikleri üstün direncinin ve çekme dayanımlarının ön gerilim oranları ile doğrusal olmayan bir orantıda azaldığını göstermiştir. Her ne kadar kirişlere uygulanan ön gerilme mekanik bozulmayı hızlandırsa da, bazalt ve karbon fiberlerin hibritlenmesi ile bozulma oranının düşürülebileceği tespit edilmiştir. Çekme özelliklerindeki düşüşü esas olarak fiberlerin kendilerinin bozulmasından daha çok fiber-matris ara yüzeylerinin bozulmasına dayandırmışlardır (Wang ve ark., 2014).

Wei ve ark. (2011), bazalt fiber ve cam fiberler ile takviye edilmiş epoksi kompozitleri farklı sürelerle deniz suyu çözeltisi ile muamele ettikten sonra hem kütle artış oranlarını hem de kompozitlerin mukavemet değerlerindeki değişimleri incelemişlerdir. Deniz suyu ile muamele edilmiş numunelerin çekme ve eğilme dayanımları, malzemedeki fiziksel hasar ve/veya geri dönüşü olmayan kimyasal bozunmalarla yaşlandırma süresi bağlı olarak azalan bir eğilim göstermiştir. Genel olarak, bazalt fiber takviyeli kompozitler deniz suyu korozyonunda, cam fiber takviyeli olanlara hemen hemen benzer özellik sergilemiştir. Grafiklerden bazalt fiber takviyeli kompozit için 30 gün, 60 gün ve 90 gün sonunda çekme dayanımlarının yaklaşık %23.5, %26.5 ve %28 kadar, eğilme dayanımlarının ise yaklaşık %27.7, %38.8, ve %41.6 kadar azaldığı ölçülebilmektedir (Wei ve ark., 2011).

Xiao ve ark. (2011), bazalt fiber takviyeli epoksi kompozitlerin olası bozunma mekanizmalarını ortaya koymak amacıyla çeşitli sıcaklıklarda su ve alkali çözeltiliye daldırarak yaşlanma süresi ile birlikte mekanik özelliklerindeki değişimi incelenmişlerdir. Kompozitlerin çekme mukavemeti, su ve alkali çözeltisine daldırma nedeniyle ciddi bir şekilde bozulma gösterirken elastikiyet modülünde daha az bir düşüş gözlenmiştir. Ayrıca sudaki mekanik özellik bozulmasının alkali çözeltidekinden çok daha az gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Sonuçlar, gelişmiş dayanıklılık performansı için çeşitli modifikasyon işlemlerinin gerektiğini göstermiştir (Xiao ve ark., 2011).

Shokrieh ve Memar (2010), bazalt fiber takviyeli epoksi kompozitleri %5 sülfürik asit içerisinde eğilme yükü altında ön gerilme uygulayarak yaşlandırmışlar ve kompozitlerin gerilmeli korozyon durumunda mekanik özelliklerinin bozulmasını araştırmışlardır. Bu araştırma sonucunda, bazalt kompozitlerin dayanımının, gerilmeli korozyon altında zamanla azaldığını hatta yüksek değerlerde ön gerilme uygulanması halinde mekanik dayanımdaki bozulmanın daha da hızla gerçekleştiğini ifade etmişlerdir. Ayrıca numunelerin kırılma kesitlerine yapılan mikroskobik gözlemler ile gerilmeli korozyonun nihai hasar modunu değiştirdiğini ve yaşlandırmanın malzeme içerisinde sebep olduğu plastikleşme etkilerini ortaya çıkarmıştır. Korozif ortama maruz bırakılmayan numune düz bir kırılma çizgisi oluştururken gerilmeli korozyon altındaki numunelerin fırçamsı bir kırılma kesit oluşumu görülmüştür. Uygulanan ön gerilme veya asite maruz kalma süresi arttıkça, fiber-matris arayüzey bağının zayıflayarak fiber sıyrılmalarının arttığını gözlemlemişlerdir (Shokrieh ve Memar, 2010).

Scheffler ve ark. (2009), sodyum hidroksit ($\text{pH} > 14$) ve çimento çözeltisi ($\text{pH} = 12.8-12.9$) gibi farklı alkali ortamlarda 15 gün kadar yaşlandırdıkları bazalt ve cam fiber demetlerine çekme testi uygulayarak tek bir fiberdeki çekme mukavemeti değişimlerini ve bu değişimlere neden olan korozyon mekanizmalarını araştırmışlardır. Alkali çözeltilerde hidroksil iyonlarının fiber yapısındaki Si-Si-grupları ile reaksiyona girerek fiberler üzerinde hidratlanmış yüzeylerin oluştuğunu, bu oluşan hidrat kabuğunun soyulması sonrasında fiber çaplarının azaldığını ve bunun neticesinde de fiber mukavemetlerinin düştüğünü açıklamışlardır (Scheffler ve ark., 2009a).

Mingchao ve ark. (2008), bazalt fiber takviyeli epoksi matrisli kompozitlerin kimyasal dayanıklılığı ve mekanik özelliklerini araştırmışlardır. Kompozitlerin 15, 30 ve 90 gün asit ve alkali ortam maruziyetinden sonra eğilme özellikleri ve yüzey morfolojileri incelenmiştir. Bazalt fiberlerin asit ve alkali ortama dayanıklılıkları

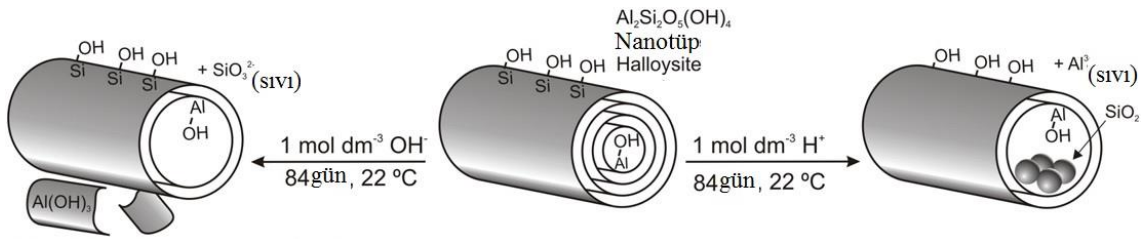
farklılık gösterdiği için, kompozitlerinde korozyon davranışları asit ve alkali reaksiyonlarında büyük farklılıklar göstermiştir. Alkali ortamlarda, eğilme modülü orijinal değere yakın dururken eğilme dayanımında artan yaşlandırma süresiyle birlikte kademeli olarak azalma görülmüştür. Asidik ortamlarda hem eğilme modüllerinde hem de eğilme dayanımlarında ciddi düşüşler ölçülmüştür. Ek olarak, bazalt fiber takviyeli polimerin ve S-2 cam fiber takviyeli polimerin mekanik özellikleri karşılaştırıldığında bazalt fiber ve epoksi reçinesi arasında oluşan ara yüzeyin, cam fiber ve epoksi reçinesinde oluşan arayüzey katmanından daha iyi olduğunu ifade etmişlerdir (Mingchao ve ark., 2008).

Liu ve ark. (2006), bazalt ve cam fiber takviyeli epoksi kompozitleri farklı sıcaklıklardaki tuzlu suda 240 gün boyunca yaşlandırmış ve nem emiliminin çekme özellikleri ve kısa kiriş kayma dayanımı üzerine etkisini araştırmışlardır. Oda sıcaklığındaki tuzlu su yaşlandırmasının bazalt kompozitlerin çekme dayanımını hafif bir şekilde fakat Young modülünü daha önemli ölçüde azalttığını ifade etmişlerdir. Oda sıcaklığının üzeri sıcaklıklarda yaşlandırılan bazalt fiber takviyeli kompozitlerde ise genel olarak hem çekme dayanımlarında hem de kısa kiriş kayma mukavemetlerinde ciddi düşüşler olduğu tespit edilmiştir. Sonuçlar fiber-matris veya tabakalar arası arayüzey bölgesinin yaşlandırmadan etkilendiğini ve bu bölgelerin hasara karşı daha savunmasız olabileceğini göstermiştir (Liu ve ark., 2006b).

2.3.1. Hallosit nanotüpler (HNT) üzerine etkisi

Nispeten yumuşak asit veya alkali muameleden sonra kimyasal yapısını muhafaza edebilen HNT'ler (Joo ve ark., 2013), kuvvetli asit ve alkali koşullar altında ise HNT yapısında meydana gelen dealüminasyon ve desilikasyon sebebiyle zarar görebilmektedir (Yuan ve ark., 2015). Asit muamelesinden kaynaklanan duvar kalınlığındaki azalmaya bağlı olarak eğilme rijitliği ve çekme mukavemetinin düştüğü tahmin edilmektedir (Abdullayev ve ark., 2012). Uzun vadeli asit muamelesinde, öncelikle HNT iç oktahedral yüzeyi (AlO_6) asit tarafından kopartılır ve solüsyona Al^{3+} salınmasına neden olur. Daha sonra çözülme, nanotüplerin iç yüzeyi üzerinde baskın olarak devam ederek Si^{4+} 'lerin serbest kalmasına yol açar. Son olarak doymuş konsantrasyona ulaşmasıyla yavaş yavaş, nanotüplerin iç cidarında amorf SiO_2 çökelmeleri oluşur (White ve ark., 2012).

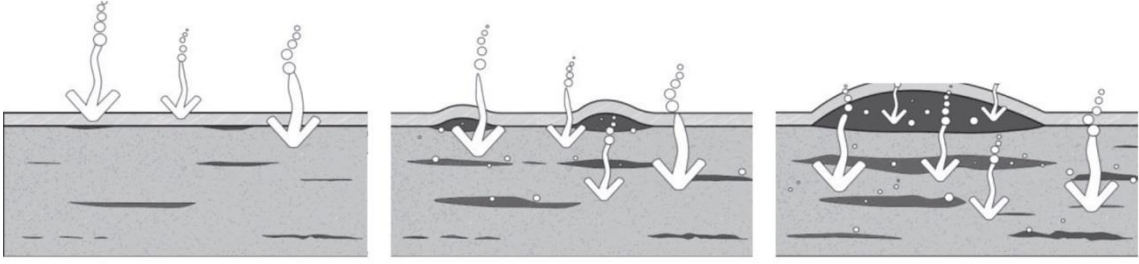
Sodyum hidroksit çözeltisi içindeki halloysit için ayrışma mekanizması, nanotüplerin iç yüzeyinde başlamakta olup, çözelti içine Si^{4+} salınmasına neden olmaktadır. Asit ortamında meydana gelen korozyondan farklı olarak, doymuş Al^{3+} kristalizasyonu büyük ölçüde nanotüplerin dışında meydana gelir. Kısmen çözünmüş, AlO_6 oktahedral'dan oluşan HNT duvarları $\text{Al}(\text{OH})_3$ tabakalı nanolevhaların kristalizasyonu için çekirdeklenme sağlar. Daha fazla çözünme, Şekil 2.10.'da görüldüğü gibi duvar kalınlığında bir azalma ve nano tüplerin iç çapında bir artışa neden olmaktadır (White ve ark., 2012).



Şekil 2. 10. Kuvvetli asit ve alkali çözeltilerin HNT yapılarına etkisi (White ve ark., 2012)

2.3.2. Polimer ve matris üzerine etkisi

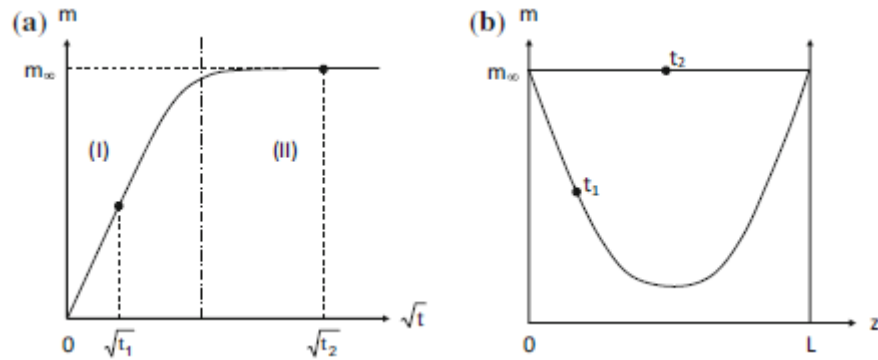
Polimer reçinelerin servis koşullarında çevre ortamdaki suyu emmesi ile yapının fiziksel ve mekanik performansının etkilenebileceği iyi bilinmekte olup bu da mühendislik yapılarında kullanımında son derece önem oluşturmaktadır (Picard ve ark., 2007; Zhao ve Li, 2008; Maurin ve ark., 2009; May-Pat ve Avilés, 2014; Mittal ve ark., 2015; Sugiman ve ark., 2016). Su emme özelliğinden dolayı deniz kompozitlerinde meydana gelen ortak bir bozulma modu kabarcıklanmadır. Kompozit yapı suya daldırıldığında, nem jelkottan kompozit malzeme boşluklarına emilir. Kompozit içindeki çözünür malzemeler boşluklarda barındırılan emilen suda çözünebilir ve higroskopik (su emici) veya hidrofilik (su seven) çözelti haline gelir. Bu konsantre çözeltiler bir ozmotik hücre oluşturduktan sonra boşluklardaki emilen su kendisini seyreltmek için materyalin içine daha fazla su çekerek boşlukların içerisinde birikir. Boşluk içindeki çözelti daha da seyreltikçe hacmi artar ve boşluk sınırlarına iç basınç uygular. İç basıncın bir sonucu olarak yapının yüzeyinde Şekil. 2.11.'de gösterildiği gibi kabarmalar ve delaminasyonlar başlar. Ayrıca derin suda etkili olan yüksek hidrostatik basınç, su girişi için itici gücü artırmasıyla, suyun difüzyonunu hızlandıracağı için bu mekanizma da hızlanır (Graham-Jones ve Summerscales, 2015; Oterkus ve ark., 2016).



Şekil 2. 11. Tabakalı kompozitlerde kabarma hasarının kademeli olarak gelişimi (Graham-Jones ve Summerscales, 2015)

Epoksi-amin ağları, su ile reaktif olduğu bilinen belirli kimyasal grupları içerdiği için hidroliz reaksiyonuna maruz kalabilirler. Bununla birlikte, çalışma koşulları altında bazı faktörler (örneğin, sıcaklık artışı, ultraviyole veya iyonlaştırıcı radyasyon veya kimyasal reaktifler) tarafından aktive edilen bir radikal zincir oksidasyon reaksiyonu oluşabilir. Hidroliz, yeni hidroksil gruplarının (alkoller ve asitlerin) oluşumuna ve dolayısıyla epoksi-amin ağlarındaki su taşıma özelliklerinde önemli değişikliklere neden olmaktadır (Tcharkhtchi ve ark., 2000; Abdelkader ve White, 2005).

Epoksi-amin ağlarında hidroliz edilebilir grupların yokluğunda, su emme davranışı Fick yasasına uygun olarak gerçekleşir (Davies ve Rajapakse, 2014). Şekil 2.12.a'da zamanın kareköküne karşı tipik bir su emme kinetik eğrisi çizilmiştir. Eğri üzerinde görülen zaman diliminin birincisinde su alımının (% ağırlıkça) zamanın kareköküne bağlı olarak lineer arttığı görülmektedir. Bu düz çizginin eğimi, su difüzyon katsayısının bir ölçütü olup bu süre zarfında, su Şekil 2.12.b'de şematize edildiği gibi numune kalınlığında heterojen olarak dağılmaktadır. İkinci zaman dilimi ise kütle artışının maksimum değerine ulaştığı son doygunluk platosunu temsil etmektedir. Bundan sonra su numune içerisinde kalınlık boyunca homojen olarak dağılmaktadır.



Şekil 2. 12. a) Difüzyon prosesinde su absorpsiyonunun miktarının zamana göre değişim eğrisi, b) numune kalınlığı boyunca oluşan su gradyanı (Davies ve Rajapakse, 2014)

Epoksi reçineler genel olarak tuzlu su ortamına inert olarak bilinse de, reçine de bulunan boşluk ve çatlaklar nemin kompozit yapı içerisine nüfuz etmesine ve matris yapısının bozulmasına yol açabilmektedir. Çözünmüş haldeyken, sodyum klorür (NaCl) kationlar ve anyonlar olarak bulunur. İyonlar, su molekülleri ile kompozit içine nüfuz ettikten sonra matrise, fiberlere ve fiber-matris arayüzeyine zarar vererek malzemenin bozulmasına ve çekme dayanımının azalmasına neden olmaktadır (Wei ve ark., 2011).

2.3.3. Fiberler üzerine etkisi

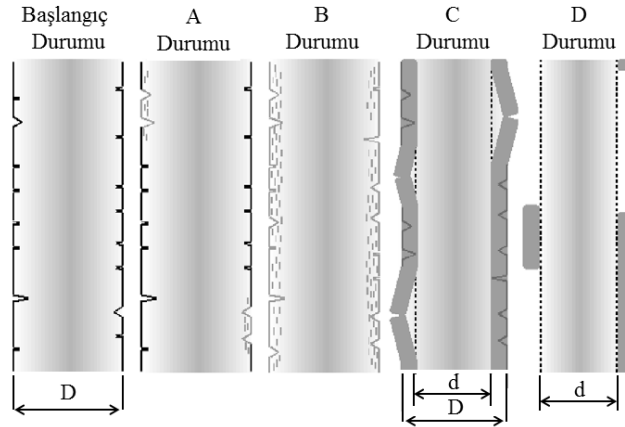
Kompozitlerin sahip oldukları iyi dayanım, fiber takviyeler ile fiberlere kıyasla daha düşük dayanıma sahip matrisin birleşmesiyle meydana gelen sinerjik etki sayesinde elde edilir. Esas yük taşıyıcı olan fiber takviyeler servis sırasında dışardan gelen yükü karşılamakta önemli bir role sahip olması nedeniyle fiberlerin korozif ortamlardaki davranışlarının bilinmesi de önemlidir. Fiber takviyeli kompozitlerde suyun emilimi, polimerlerden daha karmaşık olup, polimer matris içine dağılmış mevcut fiberlerin hacim oranına, dizilimine, polimerin kimyasına ve absorpsiyon derecesi gibi çeşitli faktörlere bağlıdır (Graham-Jones ve Summerscales, 2015).

Fiberlerin korozyon direnci de esas olarak kendini dış etkilere koruyan reçinenin korozyon direncine bağlıdır ve korozyon çatlak ilerlemesi reçine kararlılığı ile ilişkilidir. Fiberlerin korozif ortamda hasar ve bozulma mekanizmaları tam olarak anlaşılmış olmasa da, bu ortamlarda uzun süre maruz kaldıktan sonra fiber yüzeyindeki hasarlar fark edilebilmektedir (Wei ve ark., 2010c).

Mingchao ve ark. (2008), bazalt fiberleri damıtılmış su (H_2O), sodyum hidroksit (NaOH) ve hidroklorik asit (HCl) içinde kaynatarak fiberlerin kütle kaybı ve mukavemet değişimini incelediklerinde, bazalt fiberlerin bazik direncinin alkali ortam direncinden daha iyi olduğunu tespit etmişlerdir. H_2O , NaOH ve HCl'de 3 saat süresince kaynatılan bazalt fiberlerin kütle kaybı sırasıyla % 0.4, 4.3 ve 8.1 olarak ölçülmüş ve element içeriğinin orijinal fibere kıyasla hemen hemen aynı kaldığı görülmüştür. Bu durum H_2O ortamında kalan numunelerin yüksek mukavemete sahip olmasıyla ilişkilendirilerek, bazalt fiberlerin suya karşı direncinin iyi olduğunu göstermiştir. Asit ve alkali ortamlarda element içeriğinin değiştiği, özellikle asit (HCl) ortamında Na, Mg, Al, K, Ca ve Fe metal elementlerinin hızlı bir şekilde azaldığı tespit edilmiştir. Bazalt fiberlerin yapısında ağırlıkça % 30'dan fazla metal elementi olduğu için, metal atomlarının fiber yapıdan ayrılmasının fiberin yapısını bozarak ciddi oranda mekanik

dayanımı azaltacağı ile ilişkilendirilmiştir. NaOH çözeltisinde bekletilmesi durumunda ise fiber yapısında bulunan Si elementinin OH iyonları tarafından tahrip edilerek azaltılması ve çözelti içerisinde Na elementi birikimine sebep olduğu açıklanmıştır (Mingchao ve ark., 2008).

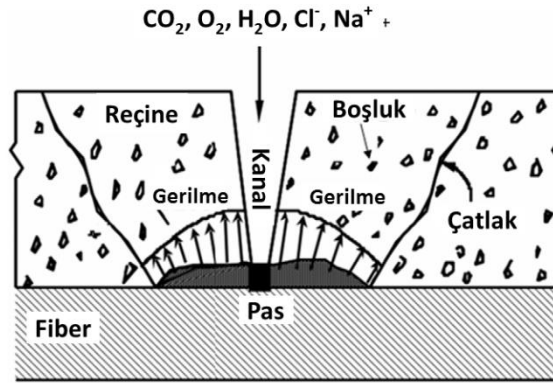
Scheffler ve ark. (2009), NaOH solüsyonunda meydana gelen fiber korozyonunu Şekil.2.13.'deki gibi şematize etmişlerdir. Başlangıçta çapı D kadar olan ve farklı derinliklerde yüzey kusurları barındıran bir fiber görülmektedir. Durum A'da OH⁻ iyonları fiber yüzeyindeki Si-O-Si-ağı üzerine saldırıda bulunarak geniş kusurlara yol açmaktadır. Bu aşamada yüksek gerilmeler altında çok sayıda fiberin kopabilmesi ancak düşük gerilmeler altında bazılarının kırılabilmesi muhtemeldir. B aşamasında ilerleyen korozyf saldırı, fiber yüzeyini örten ince fakat sürekli büyüyen bir korozyon kabuğunun oluşumuna neden olur. Korozyon esnasında su molekülleri, nüfuz ederek hacmin artmasına ve kabuğun şişmesine neden olur. Durum C'de, korozyon kabuğunun bazı alanlarda fiber yüzeyinden soyulmaya başlamaktadır. Bu aşama da kabuğun altındaki fiber yüzeyi sağlamdır ve fiber çapı daha küçülerek orijinal D değerinden d değerine düşer. Son evre olan D durumunda ise bazı alanlarda korozyon kabuğunun bağlandığı, bazı kısımlarda fiberin tamamen soyulduğu görülmektedir. D durumundan sonra korozyon tekrar A durumundan başlayarak aynı döngü ile ilerler (Scheffler ve ark., 2009b).



Şekil 2. 13. Bazalt fiberlerde korozyon oluşumunun şematik gösterimi (Scheffler ve ark., 2009b)

Wei ve ark. (2011), bazalt fiber takviyeli epoksi kompozitin deniz suyundaki korozyon mekanizmasını Şekil 2.14.'te gösterilen model üzerinden açıklamışlardır. Burada, deniz suyundaki H₂O, O₂, CO₂ molekülleri ve Cl⁻, Na⁺ iyonları matris içerisindeki boşluklardan veya kanallardan geçerek reçine ve fiberler ile reaksiyon verir.

Bu sırada, fiberden Ca, Mg, Al, ve K gibi bileşenler sızar ve bu elementler fiber yüzeyinde hidrat tabakası oluşturur. Fiber yapısındaki metallerin (Si ve Ti hariç), fiberden deniz suyuna difüze olması sebebiyle oranlarında düşme olduğu gözlenmiş ve deniz suyundaki ph artışıda bununla ilişkilendirilmiştir. Sonuç olarak, kompozitin mikroyapısının değiştiği, yapıda çatlakların oluştuğu ve matrisin fiberler üzerindeki yapışma etkisinin büyük ölçüde azaldığını ifade etmişlerdir.



Şekil 2. 14. Epoksi-BF kompozitlerin deniz suyu korozyon mekanizması (Wei ve ark., 2011)

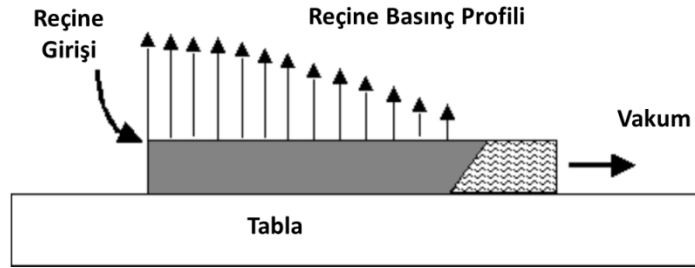
2.4. Vakum Destekli Reçine Transfer Metodu ile Kompozit Üretimi

Kompozitlerin yaygınlığını arttırmada ki temel ilkelerden biride, mekanik özelliklerini verimli imalat yöntemleri ile uygun maliyet altında iyileştirmektir. Düşük maliyetli, yüksek kaliteli ve otoklav kullanılmayan kompozit imalat teknolojileri, son yıllarda fiber takviyeli kompozit uygulamalarında, kompozitlerin daha fazla ve daha rekabetçi kullanımını teşvik etmektedir. Otoklava dayalı yöntemlere alternatif olarak, reçine transfer kalıplama metodu (RTM- Resin Transfer Molding), nispeten düşük maliyetli olup yüksek fiber hacmi oranlarıyla karmaşık yapılar üretme olanağı sunmaktadır. Fakat RTM' de iki taraflı kalıplara ihtiyaç duyulması ve bu sebeple, özellikle büyük parçalar üretmek için takım maliyetinin artması dezavantajları arasındadır. Yüksek takım maliyeti, vakum yardımcı reçine transfer kalıplama (VARTM- Vacuum Assisted Resin Transfer Molding) işleminde yarı yarıya azaltılabilmektedir. VARTM, fiber katmanlarına reçine emdirmek için vakum basıncını kullanan RTM prosesinin farklı bir uyarlanmasıdır. Sadece tek taraflı bir kalıp kullanılan VARTM prosesinde karşı kalıp olarak vakum torbası kullanılması genel maliyetin düşürülmesinde asıl etkidir (Rachmadini ve ark., 2010).

Bununla birlikte VARTM prosesinin, kalıp dolumu esnasında düşük emdirme hızı sebebiyle uzun çevrim süresi gerektirmesi, bitmiş parçalarda boşluk oluşma olasılığı, fiberlerde düzgün olmayan sınırlı sıkıştırma basıncı, otoklav kalıplama (% 60-70) ile karşılaştırıldığında daha düşük fiber hacmine (% 40-50) sahip olması ve parçanın vakum torbası tarafında daha fazla yüzey pürüzlülüğü oluşması gibi dezavantajları da vardır. Ayrıca boşluklar, kompozitlerin çevresel yaşlanmasına ve mekanik özelliklerinin zamanla bozulmasına neden olan nem emilimini artırmaktadır. VARTM' in diğer bir dezavantajı da reçine akışı boyunca farklı basma basıncına bağlı olarak fiber hacim oranının bölgesel olarak farklılık göstermesi ve dolayısıyla tabakalı kompozitin kalınlığının da farklılık gösterebilmesidir. Büyük parçaların üretiminde reçine emdirilmiş fiber tabakaları, girişte en kalın olup, çıkışta oluşan daha yüksek sıkıştırma basıncı sebebiyle çıkış tarafına doğru kalınlığı yavaş yavaş azalabilmektedir (Yalcinkaya ve ark., 2017).

Önceden reçine emdirilmiş fiberlerin (prepreglerin) yerine kuru fiber kumaşların (preformların) kullanımı, nispeten yüksek fiber hacim oranlarını muhafaza ederken maliyeti de önemli ölçüde düşürür. Preformlar, kalıp içinde birleşik parçalar oluşturmak üzere istiflenir. Bu yöntemde tama yakın ölçülerde parça imalatı ile hurdanın en aza indirgenmesi ve maddi tasarruf sağlanır. Ayrıca düşük enerji gereksinimi de ek maliyet tasarrufu getirmektedir. Çünkü genel olarak VARTM kür işlemi için yüksek basınç veya yüksek sıcaklık gerektirmemektedir (Rachmadini ve ark., 2010).

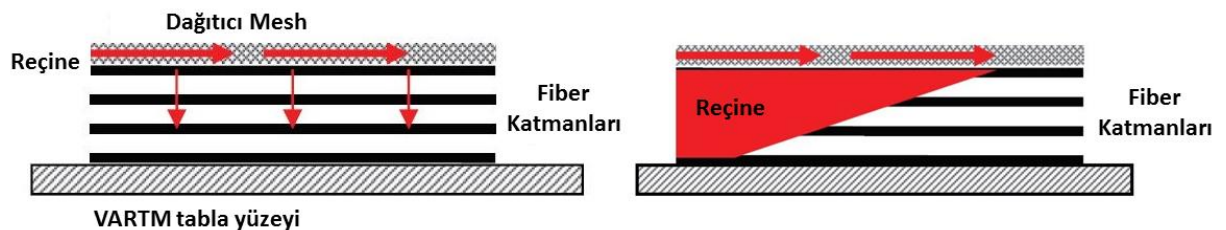
Parçanın VARTM tezgahından kolaylıkla çıkarılması için tabla yüzeyi ayırma maddesi ile kaplanır. Tabla üzerine üst üste dizilen fiber katmanlarından sonra bir ayırıcı kumaş katı atılır. Bu soyma katının üzerine, yanal doğrultuda reçine akışını kolaylaştıran reçine akış dağıtıcı filesi koyulur. Dağıtıcı file, fiber donatıya kıyasla oldukça gözenekli olup, yakınındaki reçinenin hareketinin hızlanmasına neden olur. Katmanların sağ ve sol iki köşesi boyunca hava kanalı görevi gören spiral bir sargı takıldıktan sonra reçine ve vakum hatlarına bağlanır. Bu yatırma daha sonra sıkıca sızdırmaz bir vakum torbası tarafından örtülür. Hava vakum pompası ile boşaltıldıktan sonra reçine preformu ıslatmak için vakum yardımıyla emdirilir. Vakum, reçinenin fiberlere emdirilmek üzere harekete geçmesini ve fiber donatının sıkışmasını sağlamak için basınç farkı sağlar. VARTM işlemi sadece vakum altında yapıldığından, reçine infüzyonu ve fiberlerin sıkıştırılması eşzamanlı olarak gerçekleştirilir. Reçine infüzyonu ve reçinenin akış profili Şekil.2.15.'de gösterildiği gibidir (Tackitt ve Walsh, 2005).



Şekil 2.15. VARTM prosesinde reçine emdirme ve basınç altında sıkıştırma (Tackitt ve Walsh, 2005)

VARTM prosesinde fiberlere reçine emdirme, vakum altında sıkıştırma ve kürlenme üç temel işlemdir. İlk aşama da reçine yaklaşık 1 atmosferlik basınç farkı ile fiber katmanları arasından akar. Tüm katmanlar reçine ile tamamen ıslatıldığından emin olunduktan sonra vakum altında sıkıştırma gerçekleşir. Yüksek kalitede parçalar oluşturmak için tüm katmanların birbiriyle temas etmesini sağlayan bu adım VARTM için oldukça önemlidir. Zayıf sıkıştırma, nihai ürününün mekanik özelliklerini düşüren boşlukların oluşmasına ve yeterince ıslanmayan fiberlerde kompozit içerisinde bazı bölgelerin kuru kalmasına neden olarak imalat kusurlarına sebep olabilmektedir. Vakum, katılma tamamlanıncaya kadar kürlenme safhasında muhafaza edilir (Miravete, 2007).

VARTM tekniğinde reçine akışı Şekil 2.16.'da şematize edildiği gibidir. Dağıtıcı mesh sayesinde, reçine ilk olarak Şekil 2.16.a'da gösterildiği gibi ortam boyunca uzunlamasına akar, daha sonra fiber katmanlarının kalınlığı boyunca enine akış vasıtasıyla preformları ıslatır. Bu şekilde preformun kalınlığı boyunca gelişen çapraz reçine akış profili Şekil 2.16.b'de gösterildiği gibi oluşur. Burada alt katmandaki akış cephesi üst katmanda öne doğru uzanmaktadır (Rachmadini ve ark., 2010).



Şekil 2.16. a) VARTM' de reçinenin fiberler boyunca ve katmanlar arasında ilerleyişi, b) Katmanlar arasında meydana gelen nihai akış profili (Rachmadini ve ark., 2010).

VARTM'de, reçinenin fiberlere emdirilmesi, fiber geçirgenliği, reçine viskozitesi, vakum basıncı, fiber oryantasyonu, kalıp sıcaklığı ve parçanın karmaşıklığı gibi faktörlere bağlıdır. Viskozite ne kadar yüksekse, reçinenin fiberleri ıslatması da o kadar zor olur (Morey, 2007). Polimer matrisli kompozitin, istenen ürün özelliklerinde elde edilebilmesi için eşzamanlı ve uygun sırayla gerçekleşmesi gereken çok sayıda fiziksel ve kimyasal olgu vardır. Yapı içerisindeki boşluğu en aza indirmek ve yüksek fiber hacim oranına sahip nihai ürün elde etmek için iyi sıkıştırma sağlanmalıdır. Teorik olarak, VARTM yöntemi ile kalıp boyutunda sınırlama olmaksızın çok büyük parçalar üretilmesi mümkündür. Fakat uygulamada, reçinenin viskozite etkisi ve sertleşme süresi gibi kısıtlamalar vardır. Kür işlemi, kalıba reçine enjeksiyonu gerçekleştiği andan itibaren başlamaktadır. İşlem sırasında bir ekzotermik reaksiyon meydana gelir ve oluşan ısı sebebiyle de çapraz bağlanma ağı hızla büyür. Reçine sonlara doğru, bir jelasyon (katılaşmadan önce viskozitesi artmış reçine fazı) içinden geçer. Reçine eğer kalıp tamamen doldurulmadan jelleşecek veya katılaşacak olursa fiberler tamamen reçine tarafından ıslatılamaz. Dolayısıyla, reçine enjeksiyon işlemi için, özellikle kompleks yapılarda fiberlerin tamamını ıslatmasını sağlamak için iyi düşünülmüş bir strateji gereklidir. Kurulum sırasında vakum yapılacak girişler arttırılarak aynı anda birden fazla vakum pompası kullanılabilir. Daha fazla reçine kapısı ve akış dağıtım hatları oluşturmak, reçinenin jelleşmeden önce preformların tamamen emdirilmesine olanak sağlayacaktır (Morey, 2007; Carlsson ve ark., 2014).

2.5. Polimer İçerisinde Nanoparçacıkların Dağıtılması

Geniş yüzey alanına sahip nanoparçacıkların çok düşük konsantrasyonlarda matris içerisine eklenmesi sayesinde gelişen arayüzey etkileşimleri, polimerlerde gelişmiş özellikler elde edilmesinde etkili bir teknik olmuştur (Zare, 2016a). Nanoparçacıkların polimer içerisindeki dağılımı, elektrik iletkenlik, mekanik özellikler, optik özellikler, ısı transferi ve kırılma tokluğu gibi seçkin özelliklerin kontrolünde kritik bir husustur. Moleküler düzeyde bakıldığında, nanoparçacıkların dağılımı, polimer zinciri biçimini, hareket kabiliyetini ve kompozit boyunca gerilmenin nasıl iletildiğini büyük ölçüde etkiler (You ve ark., 2017). Bununla birlikte, parçacıklar arasındaki etkileşim kuvvetleri (özellikle de Van der Waals kuvvetleri veya kimyasal bağlar), parçacıkların boyutu azaldığında artmaktadır (Zare, 2016b). Bu sebep ile nanoparçacıklar polimer matrise ilave edildiğinde kolaylıkla bir araya toplanabilir ve

aglomere olabilirler. Aglomerasyon, nanoparçacıkların sentez işlemleri, sentez sonrası işlemler sırasında veya polimer içine katılmasından sonra oluşabilir. Yoğun parçacık topluluklarının birleşimi olan ve birinci birleşenlerine ayrılabilir gevrek yapı anlamı taşıyan aglomerasyon, aynı zamanda parçacıkların gevşek şekilde birleştiği ve mekanik kuvvetlerle kolayca kırılabilceği bir yapıdır (Rouxel ve Vincent, 2014; Zare, 2016a). Aglomerlerin kırılması ağırlıklı olarak spesifik enerji girişi (güç, zaman ve dağılma hacmi) ile kontrol edilmektedir (Mandzy ve ark., 2005).

Bilyalı öğütme, yüksek kesmeli karıştırma veya ultrasonikasyon aglomer nanoparçacıkların parçalanması için sıklıkla kullanılan yöntemlerdendir. Bilyalı öğütme sırasında mekanik etkilerden dolayı parçacıklarda kırılma meydana gelir. Bu sebeple de üretilen parçacıkların şekli düzensiz ve kusurludur. Ayrıca öğütme ortamından kirlilik bulaşması da muhtemeldir (Mandzy ve ark., 2005). Ultrasonikasyon yönteminin parçacıkları homojen bir şekilde sıvı ortam içerisinde dağıtmak için uygun bir yöntem olduğu bazı çalışmalarla kanıtlanmıştır. Bu yöntem temelde ultrasonik ses dalgalarının sıvı ortamda yayılması sırasında meydana gelen bir dizi olaylar tarafından gelişir. Ultrasonik dalgaların oluşturduğu akustik kaviteasyon (kabarık oluşumu, büyümesi ve kabarcıkların parçalanması), mikro türbülans ve sıvı jetleri oluşumuyla yüksek basınç farklılıklarına sebep olur. Bu oluşan sıvı jet akımları yeteri kadar enerjiye sahip oldukları takdirde aglomerasyonların dağılmalarını sağlayacak kuvvetleri oluşturur (Sauter ve ark., 2008).

HNT-polimer nanokompozitler, karbon nanotüp-polimer nanokompozitleri ile karşılaştırıldığında üretilirliği daha rahattır. Bunun sebeplerinden ilki, HNT'lerin tüp-tüp etkileşimleri nispeten zayıf olması sebebiyle karıştırma işlemi sırasında kayma gerilmeleri uygulanmasıyla daha iyi bir dağılım elde edilmesidir. Nispeten zayıf tüp-tüp etkileşimleri ve diğer yapısal özellikler, HNT'leri polar çözücüler içinde karıştırılarak kolayca dağılabilir hale getirir. Diğer bir üretim rahatlığı ise, polimer nanokompozitler oluşturulurken HNT'ler için yüzey ön işlemesi gerekli değildir. HNT'lerin mekanik karıştırma veya ultrasonik işlem yoluyla suda dağılmaları rahattır. Nanokompozitler hazırlanırken HNT'ler sulu çözeltiler içinde dağıtıldıktan sonra suda çözünür polimerler ile doğrudan karıştırılabilirler. Ayrıca, polimerlerin çözelti viskozitesi, yüksek oranlarda HNT katkısında bile, sadece orta derecede etkilenmektedir (Tang ve ark., 2011b; Liu ve ark., 2014). Epoksi modifikasyonu gerçekleştirmek üzere HNT'lerin dispersiyonunda literatürde çeşitli yöntemler mevcuttur.

Ye ve ark. (2011), HNT'leri (ağırlıkça %1-5) öncelikle aseton içinde oda sıcaklığında 30 dakika mekanik olarak karıştırarak bir süspansiyon oluşturmuşlardır. Hazırlanan süspansiyon daha sonra epoksi reçinesi ile birleştirilerek 2 saat 75 °C'de karıştırılmıştır. Gaz giderme ve aseton giderme işleminden sonra, kürleştirici ekleyerek 20 dakika boyunca tekrar karıştırılmıştır (Ye ve ark., 2011a). Deng ve ark. (2009), HNT (ağırlıkça %5-20) modifiye edilmiş epoksi nanokompozitleri hazırlamak için çırpıcıyla mekanik karıştırma yöntemini kullanarak, HNT'ler önce aseton da dağıtılmış ve daha sonra hazırlanan bu süspansiyon epoksi ile 80 °C'de 5 saat mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır (Deng ve ark., 2009). Alamri ve Low (2012), HNT'lere öncelikle 70 °C'de 60 dakika süre ile kurutma işlemi uyguladıktan sonra farklı ağırlık yüzdelerinde (%1, %3 ve %5) olacak şekilde epoksi içeresine ilave ederek 10 dakika boyunca 1200 rpm'lik bir dönme hızı ile yüksek hızlı mekanik karıştırıcı kullanılarak karıştırılmışlardır. Bu aşamadan sonra sertleştirici ilavesi yaparak kabarcık oluşumunu en aza indirmek için yavaşça karıştırılmıştır (Alamri ve Low, 2012a). Brantseva ve ark. (2016), HNT'leri (ağırlıkça %2-5) 15 dakika boyunca mekanik karıştırıcı kullanılarak oda sıcaklığında epoksi ile karıştırdıktan sonra, 6 dakika boyunca 1.5 cm çapında prob ucuna sahip bir ultrasonik dağıtıcı vasıtasıyla, 22.4 kHz frekans, 100 W kapasiteli bir dalga kılavuzu kullanarak karıştırılmıştır (Brantseva ve ark., 2016). Zeng ve ark. (2014), 1 gr HNT için 100 ml aseton olacak şekilde süspansiyon hazırlamışlar ve 20 dakika süreyle ultrasonik karıştırıcı ile dağıtmışlardır. Aseton içindeki HNT'ler daha sonra epoksi reçinesine ağırlıkça %1 ve %4.8 oranlarında olacak şekilde ilave edilmiştir. Tekrardan karışıma uygulanan dispersiyon ardından, karışımdan aseton uzaklaştırmak üzere bir döner buharlaştırıcıya bırakmışlardır (Zeng ve ark., 2014).

2.6. Bu Çalışmanın Literatürdeki Yeri

Kompozit malzemeler, uçak ve teknelerden kriyojenik ekipmanlara kadar birçok alanda geniş uygulamaya sahip modern mühendislik malzemelerindedir (Shindo ve ark., 2005). Özellikle fiber takviyeli polimer kompozitlere, sahip oldukları mükemmel korozyon dirençleri, hafiflikleri, tamir edilebilirliği, titreşim absorbe etme yetenekleri, tasarım esnekliği ve üretimde sağladıkları kolaylıklar nedeniyle denizcilik endüstrisi uygulamalarında artan bir ilgi vardır (Mouritz ve ark., 2001b; Karbhari ve Xian, 2009).

Deniz kompozitleri endüstrisinde 50 yılı aşkın süredir makul maliyetle mükemmel özellikler sağlayabilen cam fiber takviyeli malzemeler kullanılmaktadır.

Ancak yüksek performanslı uygulamalar için karbon ve aramid fiberlerin kullanımı da mevcuttur. Bununla birlikte, son yıllarda kompozit yapılarda takviye elemanı olarak kullanılan ve doğal bir malzeme olan bazalt fiberlere (BF) ilgi artmaktadır (Artemenko, 2003; Fiore ve ark., 2015). Geçmişte birçok araştırmacı, bazalt fiberlerinin iyi kimyasal dayanıklılık ve korozyon direncine sahip olduğunu bildirmiştir (Scheffler ve ark., 2009a; Wei ve ark., 2010b; 2010a). Düşük enerji ve maliyetle üretilebilirliği (Sim ve Park, 2005), E-cam fiberine kıyasla daha iyi çekme dayanımı (Artemenko, 2003), iyi korozyon direnci (Nasir ve ark., 2012) ve sıcaklık kararlılığı (Hao ve Yu, 2009) gibi özelliklere sahip olması, cam fiberler yerine takviye elemanı olarak benimsenmesinin çeşitli nedenleri arasında yer almaktadır. Bazalt fiberler yüksek mukavemet, mükemmel fiber-matris arayüzey yapışması ve kimyasal kararlılık özelliklerinin yanı sıra toksik ve yanıcı olmaması ile denizcilik endüstrisi uygulamaları için iyi bir adaydır (Berozashvili, 2001).

Deniz ortamındaki tuz, yüksek basınç, yüksek nem ve alkali korozyon gibi karmaşık koşullar polimerin bozulmasını hızlandırmakta ve malzemelerin ömrünü önemli ölçüde azaltmaktadır. Yine deniz ortamındaki dalga erozyonu, yüzen diğer parçaların çarpması ve denizdeki bakteriler ile etkileşim, deniz araçlarının farklı derecelerde korozyona uğramasına neden olan diğer etkenler arasındadır (Le Gac ve ark., 2012; Akbarinezhad ve ark., 2014). Deniz suyu polimer matrisin şişmesine, plastikleşmesine ve fiber/matris arayüzeyinde mekanik özellikleri azaltacak şekilde hidroliz reaksiyonu (bağ çözülmesine) gerçekleşmesine sebep olabilen bir ortamdır (Kootsookos ve Mouritz, 2004; Mahesh ve ark., 2013). Polimer kompozitlerinin ise yüksek nem, asidik veya baziklik derecesine sahip ortamlara ve sıcaklığa maruz kalmaları ile mekanik özelliklerin bozulması temel dezavantajlarından (Kim ve ark., 2014). Dinamik gelgit yüklemelerine ek olarak sürekli nem maruziyeti göz önünde bulundurulduğunda deniz ortamının benzersiz oluşu, kompozitlerin dayanıklılık ve dinamik yükleme özelliklerini kritik yaparak, denizel yapıların tasarımını zorlaştırmaktadır (Siriruk ve ark., 2009).

Çoğunlukla koroziv ortamlarla, yüksek sıcaklık ve değişken koşulların birleşimi sert çevre şartları olarak adlandırılır (Sugiman ve ark., 2016). Kompozitlerin böyle kritik ortamlarda performans ve dayanıklılığını uzun süre devam ettirebilmesi zorlu bir engeldir (Dhand ve ark., 2015). Bazı uygulamalarda (örnek olarak deniz uygulamalarında kullanılan bazı kaplar, borular, kıyıda uzakdaki platformlar ve

ekipmanlar vs.) kompozitlerin deniz suyu ortamında uzun süreli kullanılmasından sonra özelliklerinin bozulması kaçınılmazdır. Kompozitlerin yaygın kullanımını kısıtlayan engellerden biri de, bu ortamlarda servis sağlarken, uzun süreli dayanıklılığının ve performansının yetersiz oluşudur. Zorlu ortamlardaki uygulamalarında malzemelerin nasıl davrandığını anlamak bu yapıların deniz suyu ortamında fiziksel ve kimyasal özelliklerini muhafaza etmeleri bakımından önemli bir husustur (Wei ve ark., 2011).

Her ne kadar fiber takviyeli polimer kompozitler tekne yapımı ve açık deniz endüstrisi gibi sert deniz koşullarında diğer mühendislik malzemelerine kıyasla nispeten iyi performans sergiledikleri için yaygınca kullanılmakta olsa da, değişen çevresel koşullar altında malzeme özelliklerinin nem emilimi nedeniyle zamanla bozulduğu bilinmektedir. Tüm bu bahsi geçen zayıflıklarına rağmen, kompozitler iyi seçilmiş bileşenlerle deniz ortamında maruz kaldığı biyolojik ve kimyasal saldırılara karşı dirençli hale getirilerek mükemmel performans sağlayabilirler (Kim ve ark., 2014; Mittal ve ark., 2015).

Deniz suyundaki alkali nem, polimer matris tarafından emilir ve/veya fiber-matris arayüzü içinden yayılarak oyuklanma, hidroksilasyon (yapının moleküler zincirlerine hidroksil – OH iyonlarının bağlanması), hidroliz (su emilimi ile kimyasal bağların bölünmesi), plastikleşme etkilerinden oluşan mekanizmaların bir kombinasyonu (Hollaway, 2010) ve matris çatlaması, fiber kopması, fiber sıyrılması, delaminasyon gibi geleneksel hasar modları (Hossain ve ark., 2014) ile kompozit yapının erken hasarına yol açmaktadır. Ayrıca, kompozit bileşenlerinin nem emilimindeki farklılık, kompozit yapı içerisinde bölgesel gerilme alanı oluşmasına yol açabilmektedir (Lee ve Peppas, 1993). Bu nedenle, deniz suyunda uzun süreli yaşlanmaya bağlı hasar oluşumunun nedenlerinin anlaşılması ve fiber takviyeli kompozitlerin hasar direnci özelliklerinin iyileştirilmesi gerekmektedir.

Epoksi (Ep) reçineleri iyi mekanik özellikleri, düşük büzülme oranları, kimyasal dayanıklılık ve iyi yapışma özellikleri nedeniyle fiber takviyeli polimerik kompozitler de matris malzemesi olarak yaygın kullanılmaktadır (Ashcroft ve ark., 2001; Tan ve Thomas, 2016). Çok sayıda araştırmada, iyi mekanik özelliklere sahip epoksi kompozitlerin fiber-matris etkileşimi ve tokluk gibi mekanik özelliklerini daha da iyileştirmek için çeşitli nanotakviyeler ile melezleştirilmesine odaklanılmıştır (Ulus ve ark., 2014; Ulus ve ark., 2015; Ulus ve ark., 2016; Üstün ve ark., 2016; Eskizeybek ve ark., 2018). Öte yandan, epoksinin deniz suyu ortamındaki nemi emerek kompozitlerin

yapısal özelliklerinin bozulmasına yol açtığı da bilinmektedir. Bu nedenle, epoksilerin deniz yapılarında etkili bir şekilde kullanılabilmesi için nem emilimlerinin azaltılması gereklidir. Nanoparçacıkların polimer matrise eklenmesi, mekanik özellikleri iyileştirmenin yanı sıra, polimerin geçirgenliğini azaltarak su emilimine karşı bariyerlik özelliğini iyileştirmek için de etkin bir yöntemdir. Nanoparçacıklar su moleküllerinin difüzyon yolunda artış sağlayarak daha uzun süre de su geçirgenliğine neden olabilmekte ve bu sayede nem emilim oranlarında ciddi bir düşüş sağlayabilmektedir (Marney ve ark., 2008; Mohan ve Kanny, 2011; Alamri ve Low, 2012a).

Halloysit nanotüpler (HNT'ler) son zamanlarda polimerlerin (Du ve ark., 2006; Liu ve ark., 2007; Ning ve ark., 2007; Ye ve ark., 2007; Du ve ark., 2008; Ismail ve ark., 2008; Marney ve ark., 2008; Guo ve ark., 2009; Hedicke-Höchstötter ve ark., 2009b) ve özellikle epoksilerin (Liu ve ark., 2007; Ye ve ark., 2007; Deng ve ark., 2008; Ye ve ark., 2011b; Alamri ve Low, 2012b; Vahedi ve Pasbakhsh, 2014) mekanik performanslarını arttırmak için yeni ve ucuz bir nanoparçacık türü olarak araştırmalara konu olmuştur. Epoksi reçinelerin mekanik performansının ve su bariyerliğinin, ısı kararlılık ve camsı geçiş sıcaklığı gibi diğer özelliklerden ödün vermeden, az miktarda HNT ilavesiyle arttırıldığı birçok araştırmacı tarafından rapor edilmiştir (Deng ve ark., 2008; Tang ve ark., 2011b; Ye ve ark., 2011a; Alamri ve Low, 2012b; Vahedi ve Pasbakhsh, 2014; Berahman ve ark., 2016).

HNT'ler ile modifiye edilmiş polimer kompozitlerin karakterizasyonu üzerine yayınlanan geniş bibliyografyaya rağmen, HNT katkılı edilmiş fiber takviyeli polimer kompozitlerin deniz suyunda yaşlandırılmasına yönelik hiçbir çalışma yapılmamıştır. HNT, Ep veya BF'ler ile ilgili olarak yukarıda bahsedilen tüm bu avantajlar tartışmaya açık olmakla birlikte, deniz endüstrisinde birçok hususta yarar sağlayacağı düşünülen HNT-Ep/BF kompozit yapıların kullanılması durumunda, bu malzemelerin deniz suyu yaşlandırılmasına nasıl tepki verdiklerini bilmek önemlidir. Bu tez çalışması kapsamında, tuzlu su ortamında yaşlandırmanın HNT'ler ile modifiye edilmiş bazalt fiber takviyeli epoksi kompozitlerin mekanik ve kırılma performansı üzerindeki etkilerine odaklanılmıştır. HNT'lerin mikro/nano toklaştırma mekanizmalarındaki etkinliği, kırılma yüzeyleri üzerinde SEM analizleri yapılarak açıklanmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

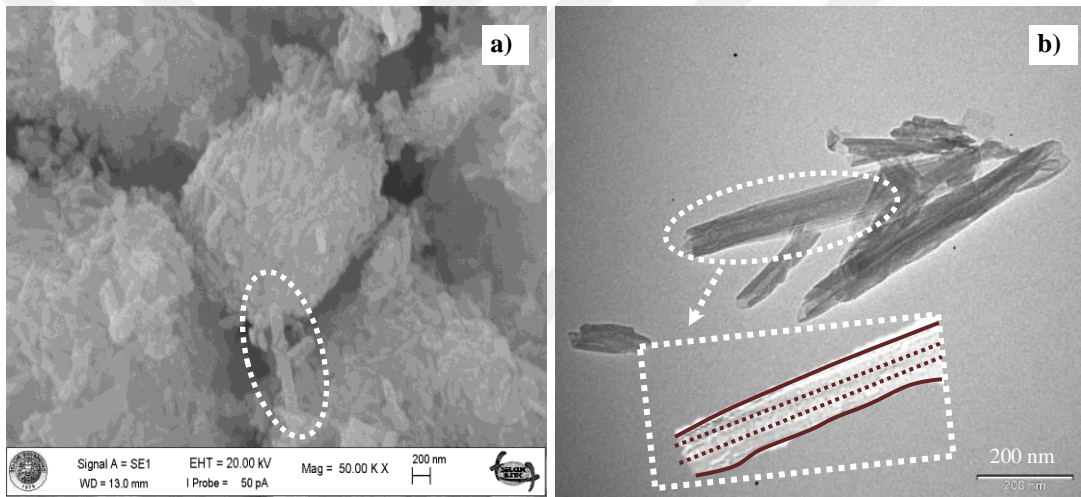
Bu tez çalışmasında ilk olarak epoksi reçinesine halloysit nanotüpler eklenerek epoksi reçinesinin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenmiş ve daha sonra halloysitlerin eklenmesiyle iyileştirilen (modifiye edilmiş) epoksinin bazalt fiber takviyeli tabakalı kompozitlerde matris olarak kullanılması durumunda mekanik özelliklere etkisi araştırılmıştır. Bunun yanı sıra, üretilen malzemelerin tuzlu su ortamında yaşlandırılmasının mekanik performansa etkisi de yapılan testlerle araştırılmıştır. Test numunelerinin yaşlandırılması, ağırlıkça %6 deniz tuzu içeren tuzlu su karışımına (bir okyanusun ortalama tuz konsantrasyonunun iki katı (Wei ve ark., 2011)) oda sıcaklığında daldırılarak gerçekleştirilmiştir (Zhao ve Li, 2008). Tuzlu su karışımı içerisinde homojen tuz dağılımı elde etmek için periyodik olarak mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır (Deniz ve ark., 2013). Yaşlandırmanın malzeme özelliklerine etkisini araştırmak için, numuneler belirli aralıklarla, tuzlu sudan çıkarılarak mekanik testlere tabi tutulmuşlardır. Mekanik deneylerin ardından numunelerin kırılma yüzey morfolojileri mikroskopik incelemelerle görüntülenerek nanoparçacıkların toklaştırma mekanizmaları ve malzemede meydana gelen hasar mekanizmaları incelenmiştir.

Kompozit numunelerin üretiminde kullanılan malzemeler, üretim yöntemleri, yaşlandırma prosesi ve mekanik özelliklerin belirlenmesinde referans alınan standartlar ile ilgili bilgiler bu bölümde yer almaktadır. Fiber takviyesiz polimerik numunelerin üretim yöntemi temelde epoksi karışımının paslanmaz çelik bir kalıba dökülerek katılaştırılmasından oluşmakta olup bazalt fiber takviyeli tabakalı kompozit numunelerin üretiminde ise vakum infüzyon yönteminden yararlanılmıştır.

3.1. Malzemeler

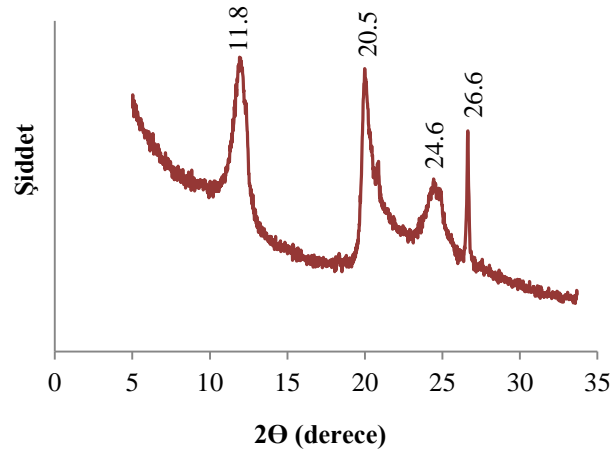
Bu çalışmada Momentive Hexion firması tarafından tedarik edilen epoksi reçine ve sertleştiricisi (MGS® L 160 ve MGS® H 160) kullanılmıştır. Bu epoksi türü, laminasyon reçinesi olarak geçmekte olup, vakum infüzyon yöntemi ile tabakalı kompozitlerin üretimine uygun hale getirilmiş düşük viskoziteli bir reçine türü olması sebebiyle tercih edilmiştir. Halloysit nanotüpler (~20–40 nm çap ve 200-600 nm boy) Esan Eczacıbaşı Endüstriyel Hammaddeler San. ve Tic. AŞ. tarafından tedarik edilmiş olup, bazalt dokuma kumaşlar (13-18 µm çap ve 300 gr /m² birim alana bağlı ağırlık) ise Tila Kompozit Temsilcilik İç ve Dış Tic. Ltd. Şti'den satın alınmıştır.

Kullanılan HNT'ler hakkında daha detaylı bilgiye sahip olunabilmesi açısından ilgili firmadan temin edilen HNT tozları hiçbir fiziksel veya kimyasal işlem uygulamadan önce taramalı elektron mikroskobu (SEM - Scanning Electron Microscope), geçirimli elektron mikroskobu (TEM - Transmission Electron Microscope) ve X-ışını kırınım (XRD - X Ray Diffraction) yöntemi ile incelenmiştir. Şekil 3.1.a'da verilen SEM görüntüsü kullandığımız nanoyapı hakkında üç boyutlu görünüm sağlayarak, ilk bakışta morfolojik olarak silindirik formda olduğunu göstermektedir. Bu silindirik yapıların içi dolu nanoçubuk (nanorod) veya içi boş nanotüp (nanotube) formlarından hangisine sahip olduğunu görebilmek açısından TEM incelemeleri yapılmıştır. Şekil 3.1.b'de görülen TEM resmi nanoyapıların içi boş yani tüp formunda olduğunu ortaya koymaktadır.



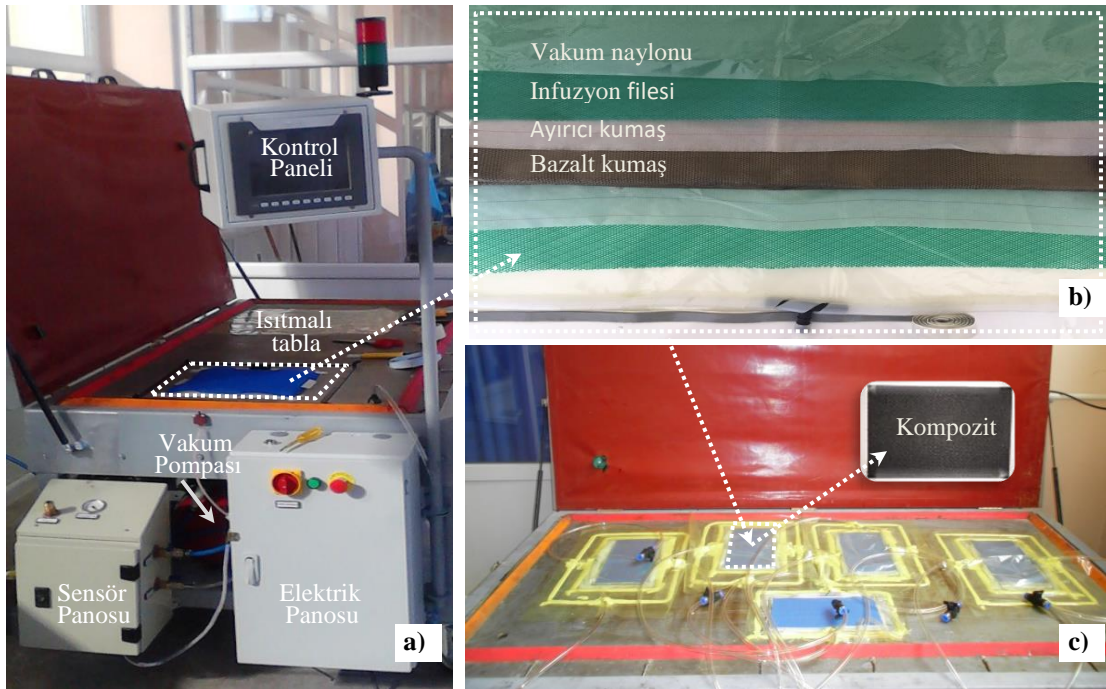
Şekil 3. 1. Kullanılan HNT'lerin mikroskopik incelemeleri: a) SEM görüntüsü, b) TEM görüntüsü

Malzemelerin kristalografik özelliklerini belirlemek için kullanılan XRD yöntemi temelde malzemeleri oluşturan her bir kristal fazın kendilerine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarını kırması esasına dayanır. Her bir faz tarafından oluşturulan kendine özgü kırınım deseni bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. Şekil 3.2.'de görülen XRD şablonu sırasıyla $2\theta = 11.8, 20.5, 24.6^\circ$ kırınım açısında HNT kristal yapısının 001, 002 ve 020/110 bazal düzlem yansıması ile ilişkili pikleri (Hemmatpour ve ark., 2015) ve $2\theta = 26.6^\circ$ 'de kuvarsın karakteristik tepe noktasına ait piki göstermektedir (Paran ve ark., 2017).



Şekil 3. 2. Çalışmada kullanılan HNT'lere ait XRD deseni

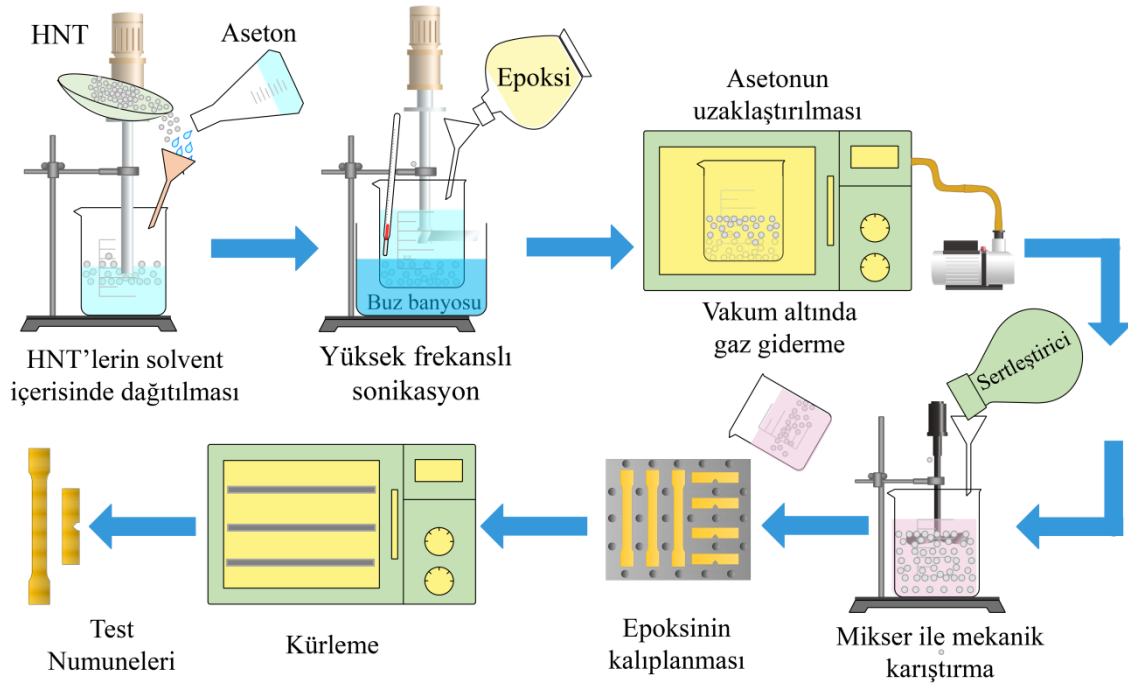
Fiber takviyeli kompozitlerin üretiminde kullanılan kademeli ayarlanabilir sıcaklık ve basınç kontrollü vakum infüzyon ünitesinin genel görünümü Şekil.3.3.a'da verilmiştir. Vakum infüzyon ünitesinin paslanmaz çelik tablasının ısıtılması, üzerine eşit aralıklarla yerleştirilmiş çubuk rezistanslar ile sağlanmaktadır. Reçine infüzyonu için gereken vakum ise vakum pompası tarafından oluşturulmaktadır. Sensör panosu içerisinde bulunan termostat ve basınç sensörleri sayesinde sıcaklık ve basınç parametreleri istenilen aralıkta ayarlanabilmektedir. Üretimde kullanılan vakum malzemeleri Şekil.3.3.b'de görülmektedir. Reçine infüzyonuna başlanılmadan önceki son görüntü Şekil.3.3.c'deki gibidir (detaylı bilgi için bkz: başlık 3.3).



Şekil 3. 3. Fiber takviyeli tabakalı kompozit üretimi: a) Üretimde kullanılan vakum infüzyon ünitesi (Eskizeybek, 2012), b) Kullanılan malzemeler ve dizilimi, c) Reçine infüzyonu öncesi görüntüm

3.2. HNT-Epoksi Nanokompozitlerin Üretimi

Nanoparçacık takviyeli epoksi numuneleri, ağırlıkça %1.0, 2.0 ve 3.0 kadar HNT'lerin epoksi reçinesine katılmasından sonra, daha önceki çalışmalarımızda tecrübe ettiğimiz parametreler ile hazırlanarak üretilmiştir (Eskizeybek ve ark., 2018). Üretim prosedürü, Şekil 3.4.'te şematik olarak gösterilmektedir. Uygun miktarlarda tartılan HNT'ler, başlangıçta 15 dakika süreyle aseton içerisinde uçlu sonikasyon ile dağıtılmıştır (sonikasyon frekansı 20 kHz). Daha sonrasında bu hazırlanan dispersiyon içerisine epoksi reçinesi eklenerek çözelti 15 dakikalık 4 periyot süresince toplam da 1 saat olacak şekilde bir buz banyosu içerisinde sonikasyon frekansı 30 kHz ile karıştırılmıştır. Burada karıştırma işleminin buz banyosu içerisinde yapılmasıyla karıştırma sırasında sıcaklığın yüksek değerlere çıkmasını önleyerek hem epoksinin kimyasal yapısının zarar görmesi engellenmiş hem de asetonun kontrolsüz bir şekilde hızla uçmasının önüne geçilmiştir. Karıştırma işleminin tamamlanmasının ardından asetonun epoksi içerisinden ayrılması için nihai karışım 70 °C'de vakum fırınında 24 saat kadar tutulmuştur. Aseton uçurularak karışım içerisinden uzaklaştırıldıktan sonra, başlangıçta tartılan epoksi miktarının ağırlıkça %20'si kadar sertleştirme maddesi HNT-epoksi karışımına ilave edilmiş ve 5 dakika hafifçe mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Bu aşamada ki karıştırma işleminin yapı içerisinde kabarcık oluşturmada ve köpürtülmeden yapılmasına özen gösterilmiştir. Tekrardan karışım 15 dakika boyunca 35 °C'de 0.6 bar vakum altında fırın içerisinde tutularak gazdan arındırma (degassing) işlemi uygulanmıştır. 35 °C kadar düşük bir sıcaklıkta ve 15 dakika kadar nispeten kısa bir sürede son vakumlanmanın yapılmasının sebebi, aksi takdirde artık içerisinde sertleştiricisi de bulunan HNT-epoksi-kürleştirici karışımının fırın içerisinde aniden katılaşmasından kaynaklanmaktadır. Bu aşamadan sonra, bazalt fiber takviyesiz test numuneleri, bu karışımların paslanmaz çelik kalıplara dökülmesiyle hazırlanmıştır. Kalıplamadan sonra, numuneler 1 saat boyunca 70 °C'de ve daha sonra 4 saat boyunca 120 °C'de kürlenmiştir. Son olarak, numuneler kalıptan çıkarılarak üretimden gelen olası çentik etkilerini gidermek için 180 grid silisyum karbür zımpara kağıdı ile zımparalanmıştır.

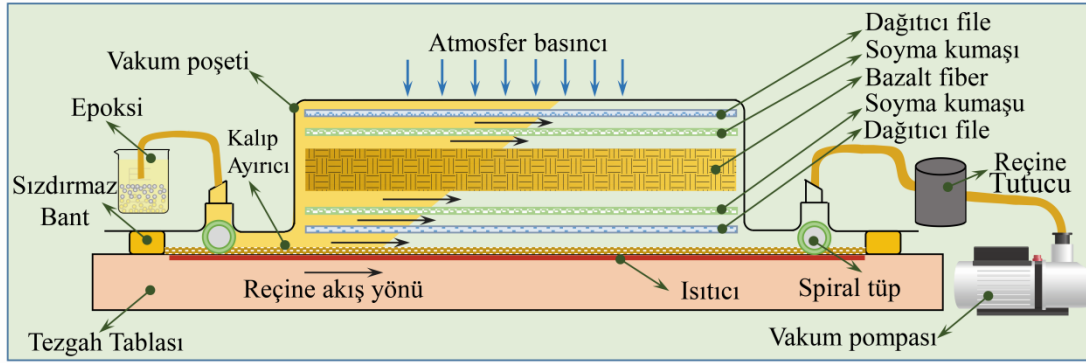


Şekil 3. 4. HNT-epoksi nanokompozit üretiminin şematik gösterimi

3.3. Bazalt Fiber Takviyeli Epoksi Tabakalı Kompozitlerin Üretimi

Vakum infüzyon prosesi, Şekil 3.5.'de şematik olarak gösterildiği gibi, bazalt kumaş takviyeli epoksi matrisli tabakalı kompozit levhaların üretiminde kullanılmıştır. Daha önceki çalışmalarımızda kullandığımız üretime yönelik parametreler ile kaliteli kompozit yapılar elde edildiği için aynı üretim basamakları tekrarlanarak bu çalışmada tabakalı kompozitler hazırlanmıştır (Ulus ve ark., 2014; Ulus ve ark., 2015; Ulus ve ark., 2016; Eskizeybek ve ark., 2018). Üretime başlanılmadan önce üretimde saflığın sağlanması ve kirliliğin önüne geçilmesi amacıyla ilk olarak vakum infüzyon sisteminin paslanmaz çelik plakası aseton ile temizlenmiştir. Bu işlemin ardından üretilmek istenilen levha boyutlarına uygun bir alan vakum sızdırmaz bantlarla çevrelenerek içerisine epoksi kalıp ayırıcı sürülmüştür. Kalıp ayırıcının kuruyarak yüzeyde ince bir film tabakası oluştuğu görüldükten sonra bu alan içerisine sığacak uygun ölçülerde kesilmiş dağıtıcı file, soyma kumaşı ve fiber katmanları Şekil 3.5.'de sıralandığı gibi istiflenmiştir. Daha sonrasında epoksi enjeksiyonun yapılacağı giriş ve vakumla fazla epoksinin çektiyeceği çıkış portlarına ait spiral hortumlarda yerleştirildikten sonra üzerleri vakum poşetiyle poşetlenmiştir. Reçinenin vakumlanmasına başlanılmadan önce vakum infüzyon sisteminin paslanmaz çelik plakası, infüzyon sırasında epoksinin

viskozitesini azaltmak için 70 °C'ye ısıtılmıştır. Son olarak saf epoksi veya HNT-epoksi karışımları istiflenen fiber katmanlarına vakumlanarak infüzyon işleminin tamamlanmasının ardından fibersiz numunelerin kürleştirilmesinde kullanılan aynı kür parametreleri ile (1 saat boyunca 70 °C'de ve 4 saat 120 ° C'de) sertleştirilmiştir.



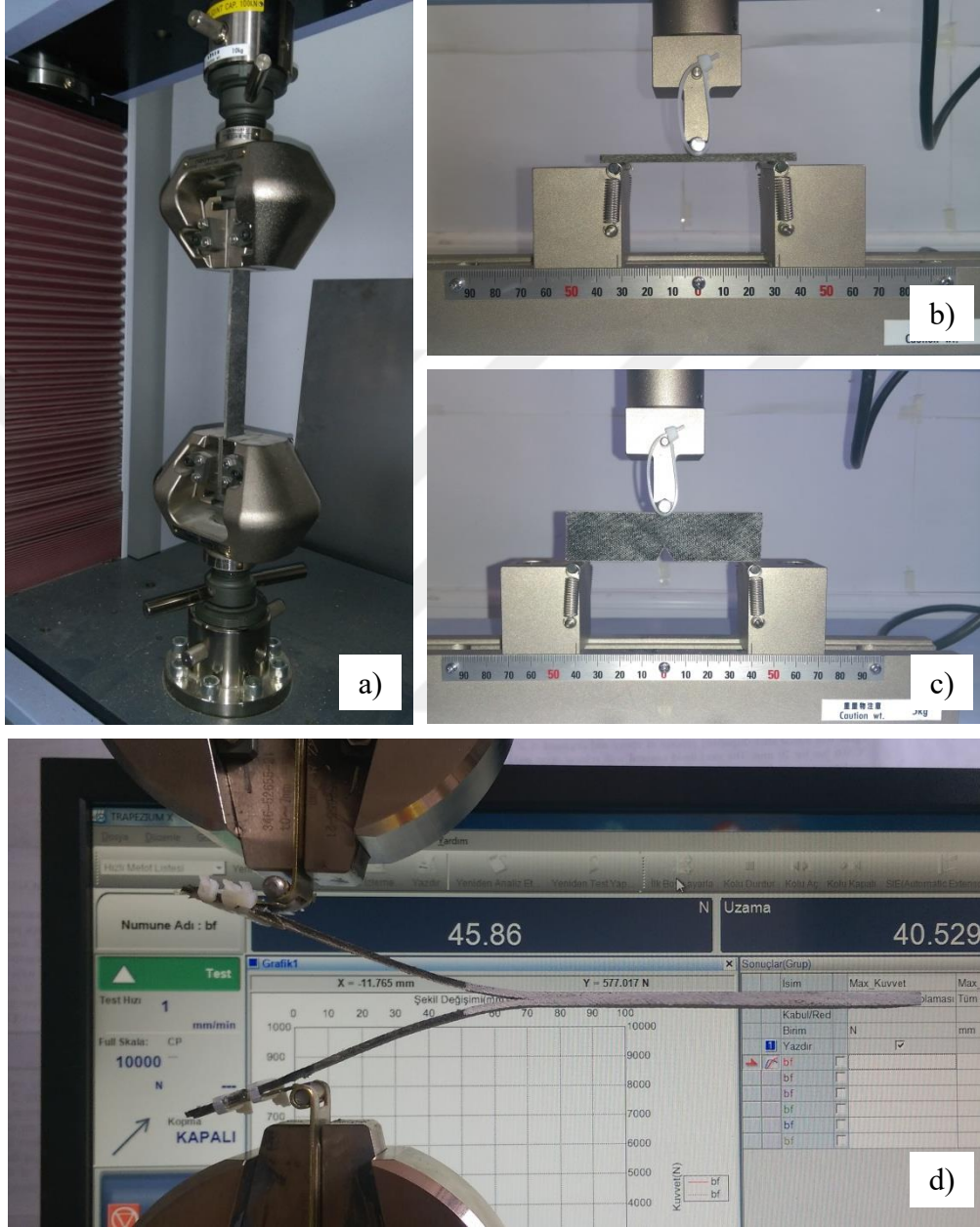
Şekil 3. 5. Bazalt fiber takviyeli tabakalı kompozitlerin üretiminin şematik gösterimi

3.4. Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi

Bir polimerin mekanik özellikleri çeşitli tiplerde deforme edici kuvvetlere karşı nasıl tepki verdiğini açıklar. Polimer yapıların amaçlanan kullanım alanına uygunluğunu kontrol etmek için standartlaştırılmış çeşitli test yöntemleri mevcuttur. Eğer sıcaklığın etkisi kontrol edilmeyecekse, mekanik özellikleri ölçerken her zaman sabit ortam sıcaklığı dikkate alınması gerekir. Yüksek sıcaklıklar kristallerin ayrışmasını ve deformasyonunu destekleyen zincir segmental hareketliliğini artırırken buna karşılık, düşük test sıcaklığı numunenin gevrek ve daha kırılğan davranmasına neden olabilmektedir. Polimerleri belirli bir uygulama için değerlendirirken, test sıcaklığını kullanım sıcaklığıyla ilişkili tutmak son derece önemlidir.

Çoğu plastik malzemeler ekonomik maliyetle arzu edilen mekanik özelliklere sahip olduğundan dolayı tercih edilmektedirler. Çoğu uygulama için mekanik özellikler polimerlerin tüm fiziksel ve kimyasal özelliklerinin en önemlisi olarak düşünülebilir. Birçok mühendislik araçlarının tasarım ve hesabında malzeme özelliklerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle, bu malzemelerin doğru servis şartlarında kullanımının sağlanabilmesi için en azından mekanik davranışları hakkında temel bilgi sahibi olunması ve bu davranışın nasıl modifiye edilebileceğinin araştırılması gerekmektedir. Plastikler için birçok mekanik test vardır ve bu testlerden bazıları Amerikan Test ve Malzemeler Derneği tarafından standartlaştırılmıştır (Landel ve Nielsen, 1993).

Bu çalışmada malzeme özelliklerinin tayini için ASTM standartlarına uygun olarak çekme testleri, eğilme testleri, tek kenar çentikli eğilme testleri, kısa kiriş kayma testleri ve mod-I tabakalar arası kırılma tokluğu testleri yapılmıştır (Şekil 3.6). Bütün mekanik testler her bir numune türü için en az beşer tekrarlı olacak şekilde yapılmıştır.



Şekil 3. 6. Test numuneleri ve bağlanma şekilleri a) çekme testi, b) eğilme testi, c) tek kenar çentikli eğilme testi, d) mod-I tabakalar arası kırılma tokluğu testi

3.4.1. Çekme deneyleri

Çekme testi sırasında malzemelerin artan yük altındaki kuvvet-şekil değiştirmeleri kayıt altına alınarak, malzemelerin çekme dayanımı, kopma uzaması, elastikiyet modülü ve çekme tokluğu gibi özellikleri elde edilebilmektedir. Üretilen fiber takviyesiz kompozitlerin çekme deney numuneleri ASTM D638 – 14 standartına uygun olarak hazırlanmıştır. Bu test yöntemi, plastik malzemelerin gerilme özelliklerinin tayinini ve kontrolü için veriler üretmek üzere tasarlanmıştır. Kompozit malzemeyi oluşturan bileşenler, imalat prosesi, tabakaların oryantasyonu, numune hazırlama safhası, numunenin şartlandırılma durumu, deneyin yapıldığı çevre şartları, numunenin uygun bağlanması, deney hızı, sıcaklık, numunenin içerdiği boşluk miktarı ve takviyenin hacimsel oranı polimer matrisli kompozitlerin çekme davranışlarını etkileyen faktörlerdendir. Yüksek modüllü fiberlerle güçlendirilmiş polimer matris tabakalı kompozit malzemelerin çekme deney numuneleri ise D3039/D3039M – 14 standartına uygun olarak hazırlanmıştır. Bu standart da fiber takviyeli polimer matris kompozitlerin tasarımı, geliştirilmesi, malzeme özelliklerinin tayini, kalite kontrolü için çekme özelliklerinin elde edilmesinde kullanılmaktadır.

Bu standartlara göre fiber takviyesiz numunelerin boyutları yaklaşık olarak 4 mm kalınlık, 13 mm genişlik ve 115 mm ölçü boyu olarak alınmıştır. Fiber takviyeli tabakalı kompozit numuneleri ise yaklaşık genişlikleri 25 mm, uzunlukları 250 mm ve kalınlıkları 3.5 mm boyutlarında hazırlanmıştır. Çekme deneyleri, Shimadzu AGS-X marka universal çekme cihazı kullanılarak, 2 mm/dk çekme hızında yapılmıştır. Deney sırasında test cihazı tarafından anlık olarak numuneye uygulanan kuvvet ve bu kuvvete karşılık malzemede meydana gelen uzama miktarları kayıt altına alınarak kuvvet-uzama eğrileri oluşturulmuştur. Fakat malzeme özelliklerinin evrensel değerlerle kıyaslanabilmesi açısından bu eğriler numune boyutlarında dikkate alındığı gerilme-birim uzama eğrilerine dönüştürülmüştür.

Bunun için herhangi bir kuvvet değerindeki gerilme değerleri Denklem 3.1 ve numunenin maksimum çekme gerilmesi ise Denklem 3.2'ye göre hesaplanmıştır. Denklem 3.1.'de verilen σ_i değişkeni numunede i'inci kuvvet olan P_i altındaki yüklemeye oluşan gerilmeyi (MPa), A test numunesinin ortalama kesit alanını (mm^2), P_{\max} numunenin dayanabildiği maksimum yük (N) miktarını ve σ_{\max} ise numunenin dayanabildiği maksimum çekme gerilmesi (MPa) değerini temsil etmektedir. Yükleme sırasında numunede gerçekleşen şekil değişimleri ise Denklem 3.3.'deki bağıntıya göre

hesaplanmıştır. Bağtıda verilen ε_i değişkeni i'inci kuvvet değerine karşılık i'inci yer değiştirme noktasında oluşan şekil değiştirme miktarını (mm/mm), δ_i yer değişimini (mm) ve L_g çeneler arasında kalan ölçü boyu uzunluğunu (mm) temsil etmektedir. Mühendislik hesaplamalarında göz önünde bulundurulan ve malzeme rijitliğinin bir ölçüsü olan E çekme elastisite modülü (MPa) ise gerilme-birim uzama eğrilerinin lineer kısmının eğimine tekabül etmekte olup, ilgili standartta Denklem 3.4.'deki bağıntıdan hesaplanabileceği formülüne edilmiştir. Burada $\Delta\sigma$ değişkeni, 0.003 mm/mm ile 0.001 mm/mm birim şekil değiştirme $\Delta\varepsilon$ değerleri arasındaki gerilme farkı (MPa) olarak tanımlanmaktadır.

$$\sigma_i = P_i/A \quad (3.1)$$

$$\sigma_{max} = P_{max}/A \quad (3.2)$$

$$\varepsilon_i = \delta_i/L_g \quad (3.3)$$

$$E = \Delta\sigma/\Delta\varepsilon \quad (3.4)$$

3.4.2. Eğilme deneyleri

Malzemelerin eğilme yüklemesi altındaki mekanik özelliklerini karakterize etmek amacıyla eğilme testleri yapılmıştır. Eğilme dayanımları ve eğilme elastisite modülleri üç noktadan eğilme deneyleri uygulanarak araştırılmıştır. Test numuneleri ASTM D7264/D7264M – 07 standardına uygun ölçülerde hazırlanmış olup kalınlık/mesnetler arası açıklık oranı 1/16 seçilmiştir. Numuneler yaklaşık 4 mm kalınlık, 13 mm genişlikte ve boyları mesnetler arası mesafeden %20 kadar daha fazla olacak şekilde hazırlanmıştır. Deneyler 1 mm/dk hızında ve her bir numune türü için beşer tekrar ile yapılmıştır. Test cihazı tarafından numuneye uygulanan yük P ve yüklemenin sebep olduğu sehim δ değerleri anlık olarak kayıt edilmiş ve ilgili standartta belirtilen bağıntılar kullanılarak eğilme gerilmesi-birim yer değiştirme eğrileri çizilmiştir.

Numunede tarafsız eksenin altında kalan kısımda yük uygulanma noktasında oluşan ve σ ile ifade edilen eğilme gerilmesi (MPa), Denklem 3.5.'teki bağıntıdan hesaplanmıştır. Bu denklemde P uygulanan eğilme yükünü (N), L mesnetler arası mesafeyi (mm), b numune genişliğini (mm) ve h ise numune kalınlığını (mm) temsil etmektedir. Yükleme sırasında oluşan birim yer değiştirmelerin hesaplanmasında ise Denklem 3.6.'da verilen bağıntıdan yararlanılmış olup, burada ε yük uygulama

noktasındaki birim yer değiştirmeyi (mm/mm) ve δ yine yük uygulama noktasındaki sehimi (mm) temsil etmektedir. Son olarak eğilme elastisite modülü E de Denklem 3.7.'deki bağıntı kullanılarak, 0.003 mm/mm ile 0.001 mm/mm (yani $\Delta\varepsilon=0.002$) birim yer değiştirmelerine karşılık gelen $\Delta\sigma$ gerilme değerleri farkının (MPa) $\Delta\varepsilon$ değerine oranlanmasıyla hesaplanmıştır.

$$\sigma_{max} = (3P_{max}L)/(2bh^2) \quad (3.5)$$

$$\varepsilon = (6\delta h)/L^2 \quad (3.6)$$

$$E = \Delta\sigma/\Delta\varepsilon \quad (3.7)$$

3.4.3. Kısa kiriş kayma testleri

Fiber takviyeli polimerik tabakalı kompozitler birçok endüstride yaygın olarak kullanılmakta olsa da, bu malzemelerin geleneksel üretim teknikleri ile imal edilirken kalınlık yönünde yönlendirilmiş takviyelerinin bulunmaması tabakalar arası kayma mukavemetini (Interlaminar Shear Stress - ILSS) kritik bir tasarım özelliği yapmakta ve kullanımlarını sınırlandırmaktadır (Rosselli ve Santare, 1997; Seyhan ve ark., 2008). Bu sebeple ILSS'nin geliştirilmesi, fiber takviyeli kompozitlerde önemli bir hedef olmuş ve bu amaçla çeşitli yaklaşımlar (kalınlık yönünde fiberleri dokuma ya da tabakaları bağlamak için Z-pimleri kullanımı) denenmiştir (Senthil ve ark., 2017).

Tabakalı bir kompozitte enine saf kesme gerilmesi uygulandığında, uygulanan yük tabakalar arası kayma dayanımını aşınca, tabakalar arasında delaminasyon hasarı meydana gelir. Kısa kiriş kayma testleri, eğilme yüklemesi altında dolaylı olarak tabakalararası kesme gerilmesi oluşturarak fiber takviyeli kompozitlerin tabakalar arası kayma dayanımını karakterize eden en popüler yöntemdir (Fan ve ark., 2008). Bu çalışma da tabakalı kompozitlerde matris modifikasyonunun ve yaşlandırmanın tabakalar arası kayma dayanımına etkisini incelemek üzere kısa kiriş kayma testleri uygulanmıştır. Testler ASTM D2344 uygun olarak hazırlanmış 8 mm genişlik, 4 mm kalınlık ve 24 mm uzunluğunda numunelere 1 mm/dak yer değiştirme hızında yük uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

Kısa kiriş dayanımı (F^{sbs} -short beam strength (MPa)) Denklem 3.8.'de verilen bağıntıya hesaplanmıştır. P_{max} test sırasında gözlemlenen maksimum kuvvet (N), b numune genişliği (mm) ve h numune kalınlığını temsil etmektedir (mm).

$$F^{sbs} = 0.75 \frac{P_{max}}{bh} \quad (3.8)$$

3.4.4. Tek kenar çentikli eğilme deneyleri

Malzemelerin yapısında üretim sırasında veya servis koşullarından kaynaklı çentikler oluşabilmektedir. Çentikler de yük altında gerilme yığılması oluşturarak malzemenin akma gerilmesinden daha düşük gerilmelerde muhtemel çatlaklara dönüşebilmektedir. Kırılma tokluğu veya gerilme şiddet faktörü (K) çatlak civarında gerilme alanını belirleyen bir parametre olup, çatlaklı bir malzemenin yük taşıyabilme kapasitesi veya plastik deformasyon kabiliyeti ile ilişkilidir.

Malzemelerin statik yükleme altında kırılma tokluğu (K_{IC}) değerlerini elde etmek için tek kenar çentikli eğilme (Single Edge Notch Bend - SENB) testleri yapılmıştır. Deney numuneleri ASTM D5045 – 99 standartına uygun olarak hazırlanmış ve testler beşer tekrar ile 1 mm/dk yer değiştirme hızında Shimadzu AGS-X üniversal çekme cihazında gerçekleştirilmiştir. Tek kenar çentikli eğilme testi numuneleri, hem fiber takviyeli tabakalı kompozitlerde hem de fiber takviyesiz numunelerde yaklaşık 10 mm kalınlığında üretilmiştir. Fibersiz numuneler çelik kalıptan standart ölçülerinde çıkarılmış, fiber takviyeliler ise 20 mm genişlik ve 100 mm uzunlukta kesilerek standart ölçülerine getirilmiştir. Çentikler testere ile yaklaşık 10 mm çentik uzunluğunda açılmıştır. Çentik uçları daha sonrasında tıraş bıçağı kullanılarak keskinleştirilmiştir. Bu şekilde elde edilen keskin çatlak uzunluğu 0.4-0.7 mm aralığında ve toplam çatlak uzunluğu/genişlik oranı ilgili standartta belirtilen 0.45-0.55 aralığında tutulmuştur.

Gerilme şiddeti faktörü (K_Q) ilgili standartta verilen Denklem 3.9. ve 3.10'daki bağıntılarla hesaplanmıştır. Burada; P_Q , numuneye uygulanan yük (kN); B, numune kalınlığı (cm); W, numune genişliği (cm) ($W = 2B$); a, çatlak toplam uzunluğu ve $f(x)$ de $0.45 < a/W < 0.55$ aralığında seçilen $x = a/W$ değeri için Denklem 3.10'dan hesaplanarak bulunan boyutsal olmayan kalibrasyon faktörüdür. Ayrıca, K_Q hesaplamasının geçerli olabilmesi için standartta ön şart olarak görülen $P_{max} / P_Q < 1.1$ olması gerektiği standartta ifade edilmektedir. Bununla birlikte, eğer $P_{max} / P_Q > 1.1$ ise, hesaplama geçersizdir. P_Q değeri (kN) kuvvet-deplasman eğrisinin lineer kısmının eğiminin, kuvvet eksenine ile arasındaki açının % 5 kadar daha büyütülerek çizilmesi durumunda kuvvet-deplasman eğrisini kestiği noktadaki okunan kuvvet değeridir.

$$K_Q = \left(\frac{P_Q}{BW^{3/2}} \right) f(x) \quad (3.9)$$

$$f(x) = 6x^{1/2} [1.99 - x(1 - x)(2.15 - 3.93x + 2.7x^2)] / [(1 + 2x)(1 - x)^{3/2}] \quad (3.10)$$

3.4.5. Mod-I tabakalar arası kırılma tokluğu deneyleri

Tabakalar arası ayrılma (delaminasyon) hasarı, tabakalı kompozit yapılarda sıklıkla rastlanan ve servis ömürlerini önemli ölçüde kısıtlayan bir hasar türüdür (Argüelles ve ark., 2008; Brunner ve ark., 2009; Darıcık ve Çelebi, 2017). Tabakalar arası çatlak oluşumuna karşı malzeme tarafından gösterilen direnç tabakalar arası kırılma tokluğu olarak adlandırılır ve kritik şekil değiştirme enerjisi yayılım hızı (G_{IC}) ile ifade edilen bu değer malzeme özelliği olarak kabul edilir (O'Brien, 1998; Kenane ve ark., 2011; Darıcık ve Çelebi, 2017). Kompozitlerde tabakalar arası çatlağın yayılması için harcanan enerjinin bir ölçüsü olan bu değer, matris/fiber arayüzey deformasyonu ve kırılma davranışı hakkında fikir sahibi olunmasını sağlar (Zulkifli, 2009). Mod I durumu için şekil değiştirme enerjisi boşalma hızı (G_I) değerleri sabit yer değiştirme durumunda iki tabaka arasındaki çatlağın ilerlemesi sırasında sabit genişlikli bir numunedeki enerji kaybı olarak tanımlanır.

Bu çalışmada tabakalı kompozitlerin tabakalar arası kırılma tokluk değerleri ASTM D5528-13 standardına göre hazırlanmış 25 mm genişlik, 3.5 mm kalınlık ve 200 mm uzunluğunda ve ön çatlak (yapay delaminasyon) içeren çift ankastre kiriş numuneleri kullanılarak test edilmiştir. Çift konsol kiriş (Double Cantilever Beam - DCB) numunelerinin hazırlanmasında kullanılacak olan tabakalı kompozitler üretilirken, başlangıç çatlağını oluşturmak üzere 13 μ m kalınlığındaki yapışmaz politetrafloroetilen film tabakası orta katmanın uç kısmına serilmiştir.

Numunelere yük tatbik edilebilmesi için numunelerin başlangıç çatlağı içeren uç kısmına her iki tarafına 25 mm genişlikli metal menteşeler yapıştırılmıştır. Menteşeler yapıştırılmadan önce, hem kompozit hem de menteşe yüzeyleri zımpara kâğıdı ile pürüzlendirilmiş ve takiben aseton ile silinmiştir. Bu işlemin ardından, menteşelerin ve numunelerin yapışma yüzeylerine epoksi sürülerek jelleşinceye kadar beklenmiştir. Menteşeler yapıştırıldıktan sonra fırın içerisinde kütleme esnasında kayma olmaması için plastik kelepçeler ile numuneye sabitlenmiştir. Numuneler son olarak 100 °C sıcaklık altında tavlansmıştır.

Mod-I tabakalar arası kırılma tokluğu deneyleri Shimadzu AGS-X universal test cihazı kullanılarak 2.5 mm/dk yük uygulama hızı ile her bir numune türü için beşer tekrar olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Çatlak ilerlemesi, dijital kamera vasıtasıyla kayıt altına alınmış olup kayıt ve test eş zamanlı olarak başlatılmıştır. Bu sayede şekil

değiştirme enerjisi yayılım hızını (G_I) hesaplamasında kullanılacak kritik yük ve çatlak tutunma noktaları videolardan ölçüm alınarak belirlenmiştir.

Test edilen numunelerin şekil değiştirme enerjilerinin (G_{IC}) hesaplanmasında ASTM D5528-13 standardında önerilen yöntemlerden biri olan kompliyans kalibrasyon yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde ilk olarak gözlemlenen her çatlak ilerlemesine karşılık logaritmik ölçekte C ile ifade edilen kompliyans ($\log C$) değerleri belirlenir. C değeri burada Denklem 3.11.'da gösterildiği gibi a_i 'nci çatlak ilerlemesi sırasında, δ_i yük uygulanma noktası yer değiştirmesinin o an ki uygulanan P_i yüküne oranıdır. Bu aşamadan sonra $\log C$ ve $\log a$ noktalarından en küçük kareler yöntemi ile bir doğru uydurulur ve uydurulan bu doğrunun eğimi Denklem 3.12.'de n ile gösterilen parametre yerine yazılarak hesaplama yapılır. Burada ki a ve b parametreleri sırasıyla tabakalar arası ayrılma uzunluğu ve numune genişliğidir.

$$C = \delta/P \quad (3.11)$$

$$G_I = \frac{nP\delta}{2ba} \quad (3.12)$$

3.5. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi Ölçümleri

Molekülleri oluşturan atomlar ötelenme, bir eksen etrafında dönme, artan veya azalan bağ uzunluğu veya açısal konum değişikliği gibi sürekli olarak titreşim hareketi içerisindedirler. Moleküllerde oluşan bu titreşimler gerilme ve eğilme hareketlerini oluşturmaktadır. FTIR spektroskopisi kızılötesi ışığın incelenen madde tarafından soğurulması esasına dayanır. Soğurulma, moleküldeki bağların titreşme ve dönme düzeylerini uyarır. Elektronik uyarma düzeyinde olmayan kızılötesi ışımaya enerjisi moleküldeki bağları tahrip etmeye yeterli düzeyde değildir. Ancak atom kütlelerine, bağ kuvvetlerine ve molekül geometrisine bağlı olarak bağların titreşme genliklerinin artmasına sebep olur. Bu sayede titreşen enerji düzeylerinin değişmesiyle de titreşim spektrumları elde edilir ve bu spektrumların IR atlası ile karşılaştırılmasıyla da yapısal, kompozisyonel ve fonksiyonel bilgilerin elde edilmesi sağlanır.

Tuzlu su yaşlandırması neticesinde test numunelerinin yapısındaki fonksiyonel gruplara ait bağlardaki kimyasal değişimleri Perkin Elmer 1725 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR - Fourier Transform Infrared Spectrophotometer) kullanılarak $550-4000 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında ve 2 cm^{-1} çözünürlükte incelenmiştir.

3.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntü analizleri

Taramalı elektron mikroskopları (Scanning Electron Microscope - SEM), yüksek enerjili elektronların elektromıknatıslarla numune üzerine yönlendirilerek, numunelerin yüzeyinin taratılmasıyla yüksek çözünürlükte üç boyutlu görüntü almaya yarayan sistemlerdir. Yüksek ayırım gücü (resolution), odak derinliği (depth of focus) ve görüntü birleştirebilme özellikleri ile taramalı elektron mikroskopları, birçok araştırma-geliştirme çalışmalarında kullanılmalarının yanı sıra, mikro elektronikte yonga üretiminde, sanayinin değişik kollarında hata analizlerinde, biyolojik bilimlerde ve kriminal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

HNT'lerin sağlamış olduğu toklaştırma mekanizmalarının ve mekanik testler sonrasında oluşan hasar mekanizmalarının daha detaylıca açıklanabilmesi için morfolojik incelemeler ZEISS Evo LS 10 SEM cihazıyla araştırılmıştır. İncelenecek malzemeler yalıtkan olduğu için, SEM numunelerin yüzeyleri görüntülemeye önce, iletken olan altın-paladyum ile yüksek vakum altında plazma oluşturularak 5-8 nm kalınlığında homojen bir şekilde sputter kaplama (Cressington Auto 108) yapılarak kaplanmıştır.

Ayrıca epoksi içerisindeki farklı oranlarda katılan HNT'lerin dağılımını karakterize etmek amacıyla elektron mikroskobuna bağlı enerji saçınım spektrometresi (Energy Dispersive X-ray Spectrometry - EDS) dedektörü ile kırılma yüzeyinin elementel haritalaması yapılmıştır. EDS analizinde numune üzerine gönderilen yüksek enerjili elektronlar numune yüzeyine çarparak numuneden elektron koparır. Elektron kopması sonrasında atomik kararlılığı sağlamak üzere dış yörüngelerdeki bulunan elektronlar kopan elektronlardan arda kalan boşluklara sıçrama yaparlar. Bu esnada daha yüksek enerjili olan dış yörüngedeki elektron fazla enerjisini X-ışını ışıması yaparak kaybeder. Açığa çıkan X-ışının karakteristiği, yapının elementel yapısıyla ilgili bilgiler verir.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

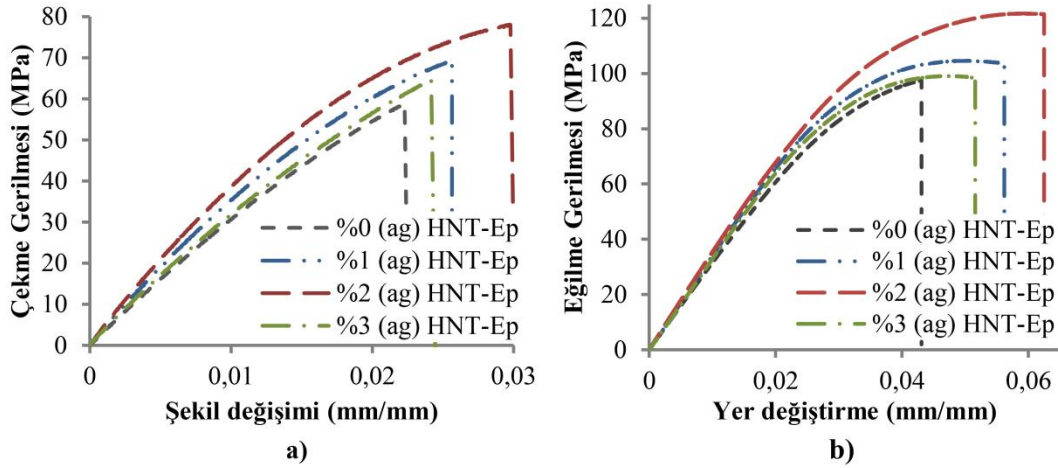
Bu bölümde mekanik testlerden elde edilen değerler grafik ve çizelgeler haline getirilmiş ve karşılaştırılarak tartışılmıştır. Test sonrası numunelerin kırılma yüzeyleri incelenerek hasar mekanizmaları araştırılmıştır.

4.1. Nanokompozitlerin Mekanik Performansı

Epoksi reçinesine ağırlıkça %1, %2 ve %3 kadar HNT eklenmesiyle üretilen fiber takviyesiz nanokompozitlerin çekme, eğilme ve kırılma tokluğu testleri bu başlık altında toplanmıştır.

4.1.1. Çekme ve eğilme testleri

Epoksi reçinesine HNT ilavesi ile gerçekleştirilen modifikasyonun epoksi reçinesinin çekme ve eğilme özelliklerine etkisini araştırmak üzere gerçekleştirilen deneylere ait çekme gerilmesi-şekil değiştirme ve eğilme gerilmesi-yer değiştirme eğrileri Şekil 4.1.'de verilmiştir. Burada farklı oranlarda HNT ilavesi yapılarak üretilen epoksi nanokompozitlerden ağırlıkça % 1 ve %2 HNT katkılı olanlarda dayanım ve şekil değiştirme miktarlarında saf epoksi numunesine kıyasla önemli bir artış görülmektedir. Nanoparçacıklar epoksi matris içerisinde çatlak oluşumunu ve yayılmasını geciktirmeye yardımcı olan bir takım mekanizmalara yol açarak süneklik ve mukavemette artış sağlayabilmektedir (Ulus ve ark., 2015; Ulus ve ark., 2016; Üstün ve ark., 2016; Eskizeybek ve ark., 2018). Fakat nanoparçacıklar arası meydana gelen çekim kuvvetleri (Van der Waals ve diğerleri) nedeniyle nanoparçacıkların aglomerasyon oluşturma eğiliminde olduğu ve polimer içerisindeki aglomerasyonun da yapılarada birçok kusur ve gerilme konsantrasyonu oluşturabileceği de bilinmektedir (Zare, 2016b; Kaybal ve ark., 2018). Ultrasonik karıştırma ile düşük oranlarda nanopartiküllerin epoksi içerisinde homojen dağıtılması mümkün olmakla birlikte, yüksek oranlarda katılması durumunda aglomerasyon oluşumu önlemek zorlaşmaktadır (Kaybal ve ark., 2018). Bu sebeple ağırlıkça %3 HNT ilavesinde, mekanik özelliklerde gözlenen düşüşün lokal aglomerasyonlardan kaynaklanabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4. 1. Epoksi numunelerinin gerilme-yer değiştirme eğrileri a) çekme testi, b) eğilme testi

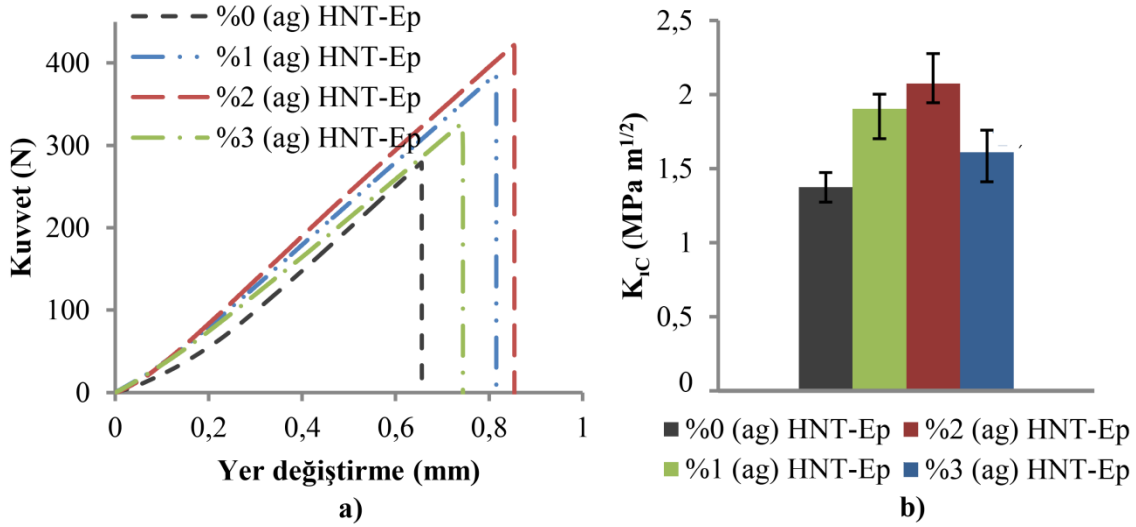
Epoksi reçinesi ve HNT'ler arasındaki fiziksel etkileşimler sayesinde, HNT'lerin ağırlıkça %2 oranında eklenmesi, kontrol grubu olan saf epoksi numunelerinin 58.8 MPa olan çekme dayanımını 78 MPa değerine yükselterek %32.6'lık bir artışla maksimum seviyeye ulaştırmıştır. Buna ilaveten ağırlıkça %2 kadar HNT eklenmesiyle hazırlanan nanokompozitlerin çekme uzaması ve elastiklik modülü de saf epoksi reçinesine kıyasla, sırasıyla %31.3 ve %26.6 artışla, 0.03 mm/mm ve 3.95 GPa olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.1.a). Benzer şekilde, epoksi reçinesine ağırlıkça %2 oranında HNT'lerin eklenmesi, 97.5 MPa eğilme dayanımına sahip saf epoksiye % 24.7'lik artış sağlayarak 121.6 MPa değerine, eğilme elastisite modüllerini de 3.06 GPa'dan %13.8 artışla 3.46 GPa değerine yükseltmiştir (Şekil 4.1.b). Tüm numunelerin çekme ve eğilme davranışı Çizelge 4.1.'de özetlenen verilerden karşılaştırılabilir.

Çizelge 4. 1. Epoksi numunelerinin çekme ve eğilme testi sonuçları

	Numune	Çekme Gerilmesi (MPa)	Gerilme Artışı (%)	Şekil Değişimi (mm/mm)	Şekil D. Artışı (%)	E-modülü (GPa)	E-modülü Artışı (%)
Çekme Testi	%0 (ag) HNT-Ep	58.84		0.0226		3.12	
	%1 (ag) HNT-Ep	69.44	18.02	0.0256	13.01	3.67	17.62
	%2 (ag) HNT-Ep	78.05	32.65	0.0301	31.29	3.95	26.61
	%3 (ag) HNT-Ep	64,65	9.88	0.0245	8.32	3.23	3.53
Eğilme Testi	%0 (ag) HNT-Ep	97.54		0.0431		3.04	
	%1 (ag) HNT-Ep	104.61	7.24	0.0562	30.39	3.27	7.56
	%2 (ag) HNT-Ep	121.68	24.74	0.0625	45.01	3.46	13.81
	%3 (ag) HNT-Ep	101.12	3.67	0.0516	19.72	3.15	3.62

4.1.2. Tek kenar çentikli eğilme testleri

Tek kenar çentikli eğilme testlerinden elde edilen dört grup epoksi numunesi için kuvvet-çatlak ağzı açılma miktarı eğrileri Şekil 4.2.a'da gösterilmiştir. Her ne kadar hem saf epoksi hem de HNT takviyeli epoksi nanokompozitler, maksimum yüke ulaşıldığında kararsız çatlak yayılımı gösterse de, epoksi nanokompozitlerin maksimum yüklerinin, saf epoksiden daha yüksek olduğu görülebilmektedir. Şekil 4.2.b'de, epoksi nanokompozitlerin kritik gerilime şiddet faktörü (K_{IC}) değerlerinin daha rahat kıyaslanabilmesi için sütun grafiği verilmektedir. Epoksi için ortalama K_{IC} değeri $1.37 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ olarak hesaplanmıştır. Kontrol numuneleri ile karşılaştırıldığında, HNT takviyeli epoksi nanokompozitler için kırılma tokluk değerlerinde önemli gelişmeler sağlanmıştır. K_{IC} değerinin, ağırlıkça %2 oranında HNT ilavesiyle %51 kadar artırılarak $2.08 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 'ye ulaştığı hesaplanmıştır. HNT'lerin eklenmesinin en önemli sonucunun, kırılma tokluğunda gözlenen açık artışın olduğunu ifade etmek mümkündür.



Şekil 4. 2. HNT'lerin epoksinin kırılma tokluğuna etkisi:
a) kuvvet-yer değiştirme eğrileri, b) kırılma tokluğu değerlerine ait sütun grafik

HNT'lerin ilavesiyle özellikle K_{IC} değerlerinde elde edilen iyileşme son derece önemlidir. Çünkü çatlak yayılmasına karşı artan direnç, kompozitlerin ana hasar mekanizmalarından biri olan matris hasarının gecikmesine yol açmaktadır (Albdiry ve Yousif, 2014; Liu ve ark., 2014). HNT'lerin eklenmesi durumunda, temel toklaştırma mekanizmalarının HNT sıyrılması ve çatlak köprülenme mekanizmaları olduğunu düşünülmektedir (Eskizeybek ve ark., 2014; Knoll ve ark., 2014; Jia ve ark., 2015). Tek kenar çentikli eğilme testi sonuçları Çizelge 4.2.'de özetlendiği gibidir.

Çizelge 4. 2. Epoksi numunelerinin tek kenar çentikli eğilme testi sonuçları

Numune	Kuvvet (N)	K_{IC} (MPa.m ^{1/2})	K_{IC} Artış (%)	Yer Değişirme (mm)	Yer Değişirme Artış (%)
%0 (ag) HNT-Ep	279.32	1.37		0.66	
%1 (ag) HNT-Ep	386.26	1.9	38.46	0.82	24.24
%2 (ag) HNT-Ep	421.48	2.08	51.03	0.97	46.97
%3 (ag) HNT-Ep	327.12	1.61	17.2	0.74	12.12

4.2. Yaşlandırılmış Epoksi Nanokompozitlerin Mekanik Performansları

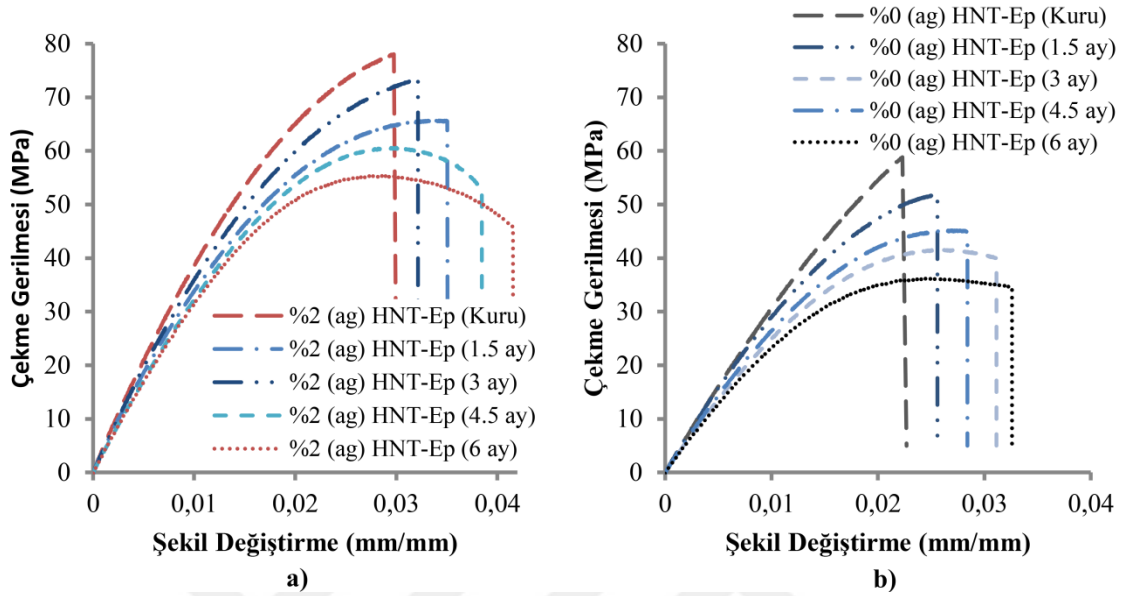
Epoksi reçinesine mekanik özelliklerin iyileştirilmesi açısından en uygun değer olan ağırlıkça %2 kadar HNT eklenmesiyle üretilen nanokompozitlerin tuzlu suda yaşlandırılması sonrasında mekanik özelliklerdeki değişimi araştırmak için yapılan test sonuçları aşağıda verilmiştir.

4.2.1. Çekme ve eğilme testleri

Epoksi reçinesine ağırlıkça %2 oranında HNT ilavesi daha iyi mekanik performans sağladığı için, tuzlu suyun mekanik performansa etkisi sadece % 2 (ag) HNT takviyeli ve saf epoksi numuneleri karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Epoksi numunelerinin tuzlu su ortamında yaşlandırılmasının çekme gerilmesi-birim uzama eğrisine etkisi Şekil 4.3.'te görüldüğü gibidir. Çekme gerilmesi ve elastiklik modülü yaşlandırma süresinin artmasıyla birlikte azalma eğilimi gösterirken, kopma uzamaları artma eğilimindedir. Çekme mukavemetindeki azalma, epoksi içerisine suyun emilimi sebebiyle gerçekleşmektedir (Alamri ve Low, 2013). Yaşlanmaya karşı hassas olan epoksiler nem emilimi ile yumuşayarak, yük taşıma kapasitesinde ve rijitliğinde geri dönüşümlü veya dönüşümsüz azalma meydana gelebilmektedir. Polimer zincirinin moleküler yapısı ve epoksi içerisindeki mikro kusur durumu, nem emme davranışı üzerinde önemli bir etmendir (Gao ve Zhou, 2019). Epoksi reçinesinin uzun yaşlandırma süresi ile süneklilikteki artışın, plastikleşme etkisi (Moy ve Karasz, 1980; Berry ve ark., 2007) ile gerçekleştiği düşünülmektedir.

Şekil 4.3.'te verilen eğilme testlerine ait eğri profilleri incelendiğinde, öncelikle ilerleyen yaşlandırma süresi ile birlikte elastik şekil değiştirme bölgesinde daha düşük eğim ile eğrilerin gelişim gösterdiği ve özellikle de üçüncü aydan itibaren malzemelerin maksimum eğilme dayanımına ulaşıktan sonra daha düşük gerilmeler altında kırılmaya uğradığı anlaşılmaktadır. Eğrilerin başlangıcındaki doğrusal kısım malzemelerin

elastisite modüllerini ve dolayısıyla uygulanan yük altında numunelerin rijitliğinin ölçüsünü ortaya koymaktadır. Epoksinin mekanik davranışının tuzlu su yaşlandırmasından etkilendiği açıktır.

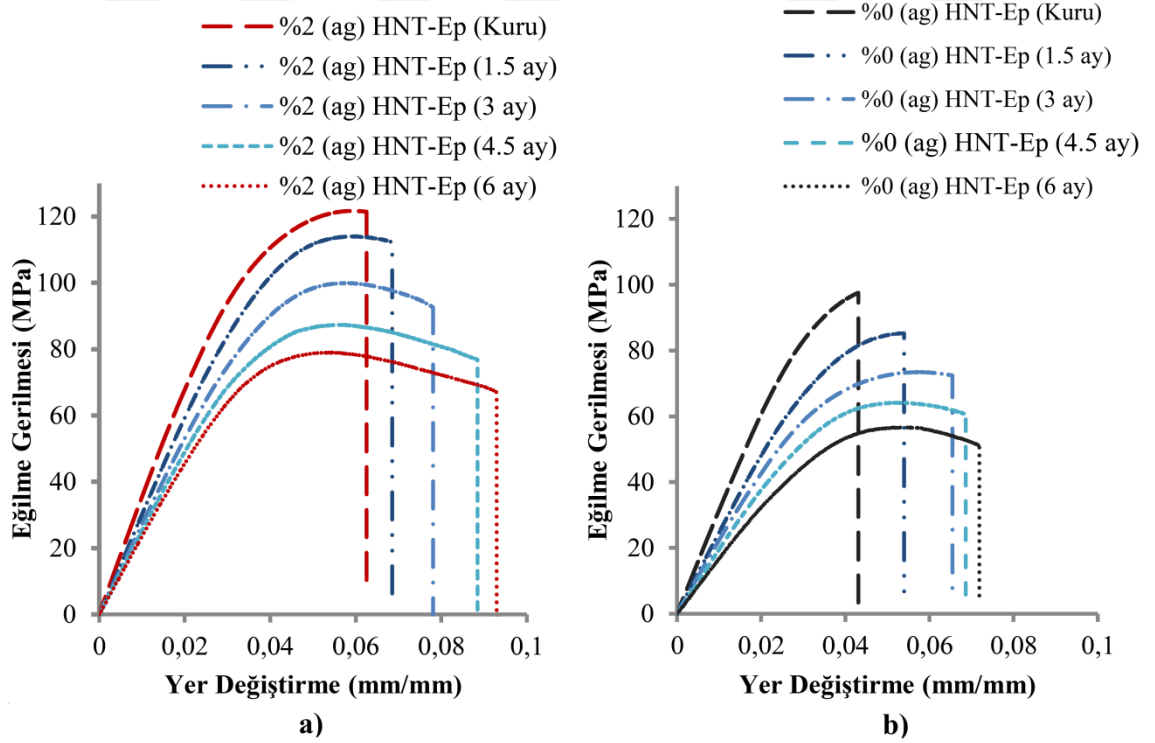


Şekil 4. 3. Tuzlu su yaşlandırmasının epoksinin çekme gerilmesi-şekil değiştirme eğrilerine etkisi: a) %2 (ag) HNT-Ep nanokompozit, b) saf epoksi

Tuzlu suda yaşlanma süresinin uzamasıyla birlikte çekme gerilmesindeki azalmanın ve/veya sünekliliğindeki artışın saf epoksidede daha belirgin olduğu açıktır. Çizelge 4.3'te özetlendiği gibi, 6 aylık tuzlu suda yaşlandırmadan sonra çekme mukavemetindeki düşme yaklaşık % 37.4 iken, %2 (ag) HNT-Ep nanokompoziti için %28 olarak ölçülmüştür. Öte yandan plastikleşme etkisinden kaynaklanan uzama artışı saf epoksi numuneler için %43.64 kadar iken, %2 (ag) HNT-Ep nanokompozitlerinde %38.32 olarak hesaplanmıştır. Bunlara ek olarak %2 (ag) HNT'lerin eklenmesiyle kuru numunelerde sağlanan yaklaşık %32.6 kadar olan gerilme artışı, yaşlandırma süresince saf epoksi numunelerinin daha hızlı bir şekilde tuzlu sudan etkilenmesi neticesinde %2 (ag) HNT-Ep nanokompozitlerin 6 ay sonrasında ise %53 kadar daha iyi çekme dayanımı göstermesini sağlamıştır. Benzer şekilde %2 (ag) HNT-Ep için 3.12 GPa ve saf epoksi için 2.42 GPa olarak hesaplanan çekme elastikiyet modülleri arasındaki fark, nanokompozitlerin 6 ay yaşlandırma sonrasında yaklaşık olarak %29 kadar daha iyi çekme rijitliği sağladığını göstermektedir. Bu sonuçlar, epoksi içerisinde su emilimini sınırlandırarak bariyerlik sağlayan HNT'lerin (Alamri ve Low, 2012a), bu sayede mekanik özellikler üzerine bozucu etkisini geciktirdiğini göstermektedir (Mohan ve Kanny, 2011).

Epoksi nanokompozitlerin tuzlu su ortamında yaşlandırılmasının eğilme gerilmesi-yer değiştirme eğrisine etkisi Şekil 4.4.'te verilmiştir. Eğilme mukavemetinde meydana gelen azalma çekme testi sonuçlarına göre biraz daha fazla olmasıyla birlikte 6 aylık yaşlandırma ardından saf epoksi için yaklaşık %41.9'a ulaşırken, %2 (ag) HNT-Ep numuneleri için %35.1 olarak ölçülmüştür. Eğilme yüklemesinde numunede tarafsız eksenin üst yüzeyinde basma gerilmesi, alt yüzeyinde çekme gerilmesi ve numunenin ortasında bir kayma gerilmesi olduğu bilinmektedir. Eğilme gerilmesinin aslında bir karma gerilme durumunu temsil etmesi, yaşlandırılmış numunelerin eğilme testlerinde daha karmaşık mekanizmaların gerçekleşmesi nedeniyle eğilme dayanımında daha belirgin azalmaya sebep olduğu düşünülmektedir (Wei ve ark., 2011).

Altı aylık yaşlandırma sonrasında %2 (ag) HNT-Ep nanokompozit için eğilme dayanımı yaklaşık olarak 79 MPa değerine ve saf epoksi içinde 56.6 MPa değerine düşmüş olsa da nanotakviyeler sayesinde nanokompozitler %39.3 kadar daha fazla eğilme dayanımı göstermektedir. Benzer şekilde %2 (ag) HNT-Ep için 2.23 GPa ve saf epoksi için 1.72 GPa olarak hesaplanan eğilme elastikiyet modülleri arasındaki fark nanokompozitlerin 6 ay yaşlandırma sonrasında yaklaşık olarak %30 kadar daha iyi eğilme rijitliğine sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4. 4. Tuzlu su yaşlandırmasının epoksinin eğilme gerilmesi-yer değiştirme eğrilerine etkisi: a) %2 (ag) HNT-Ep nanokompoziti, b) saf epoksi

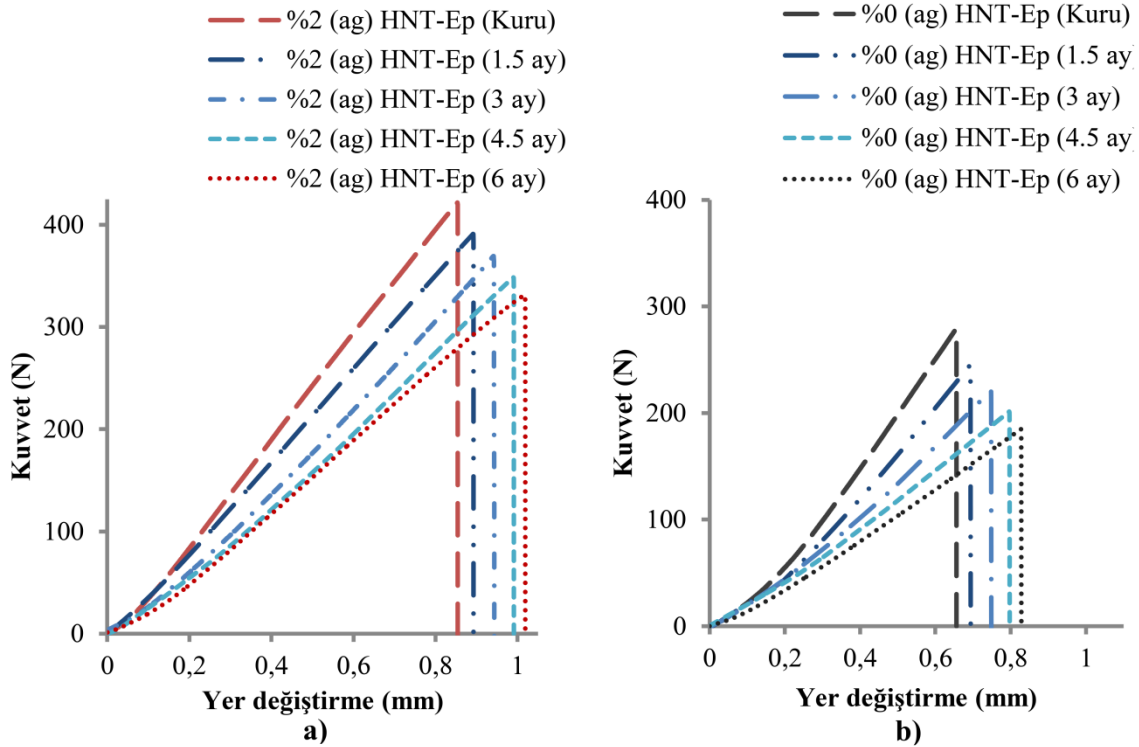
Çizelge 4. 3. Yaşlandırma süresine bağlı olarak epoksi numunelerinin çekme ve eğilme test sonuçları

	Süre (Ay)	Çekme Gerilmesi (MPa)	Gerilme Azalış (%)	Şekil Değişimi (mm/mm)	Şekil D. Artış (%)	E-modülü (GPa)	E-modülü Azalış (%)	
Çekme Testi	%2 HNT-Ep	0.0	78.05		0.0300		3.95	
		1.5	73.38	5.98	0.0321	7.01	3.65	7.59
		3.0	65.71	15.81	0.0351	16.79	3.41	13.92
		4.5	60.59	22.37	0.0385	28.05	3.22	18.42
		6.0	55.39	28.03	0.0416	38.32	3.12	21.51
	%0 HNT-Ep	0.0	58.84		0.0226		3.33	
		1.5	51.87	11.83	0.0256	12.76	2.95	11.41
		3.0	45.18	18.98	0.0271	19.22	2.71	18.91
		4.5	41.57	29.62	0.0311	37.20	2.54	23.72
		6.0	36.23	37.4	0.0326	43.64	2.42	27.92
Eğilme Testi	%2 HNT-Ep	0.0	121.68		0.0625		3.46	
		1.5	113.99	6.32	0.0693	11.02	2.89	16.48
		3.0	99.93	17.87	0.0789	26.32	2.56	26.13
		4.5	87.34	28.22	0.0884	41.54	2.34	32.29
		6.0	78.97	35.10	0.0945	51.33	2.23	36.39
	%0 HNT-Ep	0.0	97.54		0.0431		3.04	
		1.5	85.26	12.60	0.0539	24.95	2.42	20.36
		3.0	73.45	24.70	0.0655	48.02	2.13	29.91
		4.5	64.15	34.24	0.0687	55.21	1.92	36.94
		6.0	56.65	41.93	0.0725	63.78	1.72	43.34

4.2.2. Tek kenar çentikli eğilme testleri

Tuzlu suda yaşlandırılmış numuneler için tek kenar çentikli eğilme numuneleri ile yapılan kırılma tokluğu testlerinden elde edilen kuvvet-çatlak ağız yer değiştirme eğrileri Şekil 4.5.'te çizilmiştir. Tuzlu suda yaşlandırma süresinin artması ile birlikte su emilimi etkisine bağlı olarak hem saf epoksi hem de HNT-epoksi nanokompozitlerde maksimum yükün azaldığı açıkça görülmektedir. Her ne kadar genellikle literatürde tuzlu su yaşlandırmasının polimer zincirlerini bozarak epoksi de sebep olduğu plastikleşme etkisi ile gerçekleşen mekanik performans azalışına değinilse de, nanoparçacık ve epoksi matris arasındaki arayüzey yapışma mukavemetini zayıflatarak da malzemenin tokluğunu düşürebilmesi mümkündür. Yapılan bir çalışmada gerçekleştirilen EDS incelemeleri neticesinde kırılma yüzeyinde tuzlu su da bulunan sodyum (Na) ve klor (Cl) elementlerine rastlandığı ve bu elementlerin epoksi ile nanoparçacıklar arasındaki yapışmayı olumsuz etkilediği ifade edilmiştir. Uzun süreli yaşlandırma, nem emilimi sebebiyle epoksi matriste şişmeye (swelling) sebep olabilmektedir. Ayrıca şişme sırasında epoksi ve nanoparçacıklar arasındaki hareketlilik

de kayma gerilmelerinin meydana gelmesine ve arayüzeyin ayrılmasına sebep olabilmektedir. Bu durumda hem nanoparçacık-matris arası yük aktarımı azalır hem de ara yüzey ayrılmasından doğan serbest hacme veya mikro boşluklara daha fazla su emilimi gerçekleşerek kompozitte iç gerilmelere sebep olabilir (Lee ve ark., 2010).



Şekil 4. 5. Tuzlu su yaşlandırmasının epoksinin kırılma davranışına etkisi:
a) %2 (ag) HNT-Ep nanokompozit, b) saf epoksi

Saf epoksi ve %2 (ag) HNT-Ep için kırılma tokluğundaki azalma miktarları, kendilerinin kuru haldeki gösterdikleri kırılma tokluklarına kıyasla, 6 aylık tuzlu suda yaşlandırmadan sonra sırasıyla %33.7 ve %21.3 olarak görülmektedir (Çizelge 4.4). Fakat çarpıcı bir şekilde 6 aylık yaşlandırma sonrasında kırılma tokluklarının %2 (ag) HNT-Ep için $1.63 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ve saf epoksi için $0.91 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ olarak tespit edilmesiyle bu iki değer kıyaslanmasından nanokompozitin %79 kadar daha yüksek kırılma tokluğu gösterdiği hesaplanmıştır. Kırılma tokluğundaki azalış, epoksinin su emilimi nedeniyle meydana gelen mikro çatlakların oluşumuyla açıklanabilir (Dhakal ve ark., 2007; Athijayamani ve ark., 2009; Alamri ve Low, 2013). Bununla birlikte Çizelge 4.4'te özetlenen sonuçlardan, %2 (ag) HNT-Ep numunelerinde kırılma tokluğunun, saf epoksiye kıyasla nispeten daha az etkilendiği veya daha az düştüğü görülmektedir. Burada epoksiye su bariyerliği sağlayan HNT'lerin, su emilimini azaltarak kırılma tokluğundaki düşüşü geciktirdiği açıktır. Tuzlu suda yaşlandırılmış HNT modifiyeli

epoksi nanokompozitlerin iyileştirilmiş kırılma tokluğu performansı, temel olarak HNT'lerin çatlak saptırması ve epoksi içerisinde ilerleyen küçük çatlakların engelleyebilmesinin sonucudur (Dorigato ve ark., 2011; Alamri ve Low, 2013). Buna ek olarak, bir boyutlu (1-B) morfolojisi ile yüksek en-boy oranına sahip HNT'ler, nanokompozitlerde su emiliminin azaltılmasında önemli bir rol oynamaktadır. Su emiliminin, epoksi nanokompozitlerin mekanik özellikleri üzerindeki olumsuz etkilerini suyun ilerlediği yolu kıvrımlı bir yol haline getirerek uzatmakta ve nihayetinde sınırlamaktadır (Alamri ve Low, 2013).

Çizelge 4. 4. Yaşlandırma süresine bağlı olarak epoksinin tek kenar çentikli eğilme testi sonuçları

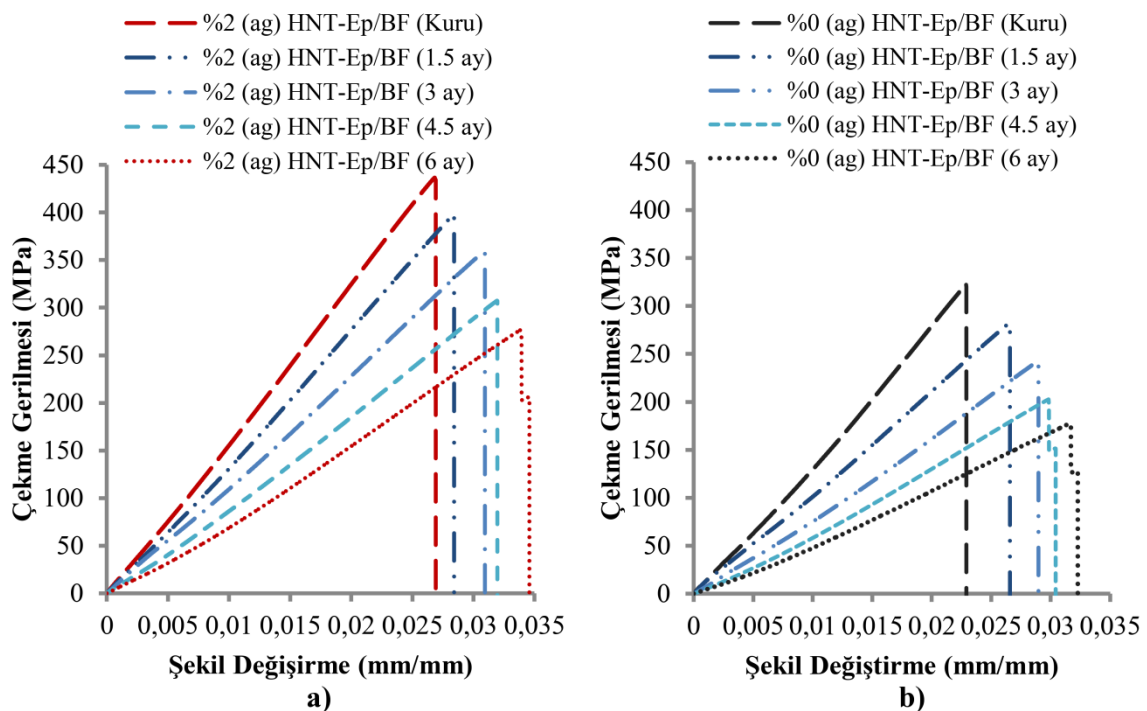
	Süre (Ay)	Kuvvet (N)	K_{IC} (MPa.m ^{1/2})	K_{IC} Azalma(%)	Yer Değişirme (mm)	Yer Değişirme Artış (%)
2 % (ağ) HNT-Ep	0.0	421.62	2.08		0.85	
	1.5	391.03	1.93	7.26	0.89	4.46
	3.0	369.48	1.82	12.37	0.94	10.38
	4.5	348.49	1.72	17.35	0.99	15.99
	6.0	331.43	1.63	21.39	1.02	19.24
0 % (ağ) HNT-Ep	0.0	279.16	1.37		0.66	
	1.5	245.05	1.21	12.22	0.69	5.74
	3.0	221.29	1.09	20.73	0.75	14.07
	4.5	201.34	0.99	27.88	0.80	21.51
	6.0	184.93	0.91	33.75	0.83	26.25

4.3. Yaşlandırılmış Bazalt-Epoksi Nanokompozitlerin Mekanik Performansları

Epoksi reçinesine ağırlıkça %2 oranında HNT takviyesi yapılmasıyla, ağırlıkça %1 veya %3 oranında HNT ilave edilmiş epoksi reçinesine kıyasla daha iyi mekanik özellikler elde edildiği için, tabakalı nanokompozitlerin üretimi de ağırlıkça %2 HNT ilavesiyle gerçekleştirilmiştir. Epoksi içerisine ağırlıkça %2 kadar HNT eklenmesiyle hazırlanan modifiye edilmiş epoksinin, tabakalı kompozitlerin üretiminde matris malzemesi olarak kullanılmasıyla oluşturulan bazalt fiber takviyeli tabakalı nanokompozitler ile saf epoksi matrisli tabakalı kompozitlere ait mekanik test sonuçları ve tuzlu su yaşlandırması sonrası mekanik performanslarında ki değişimler bu başlık altında verilmiştir.

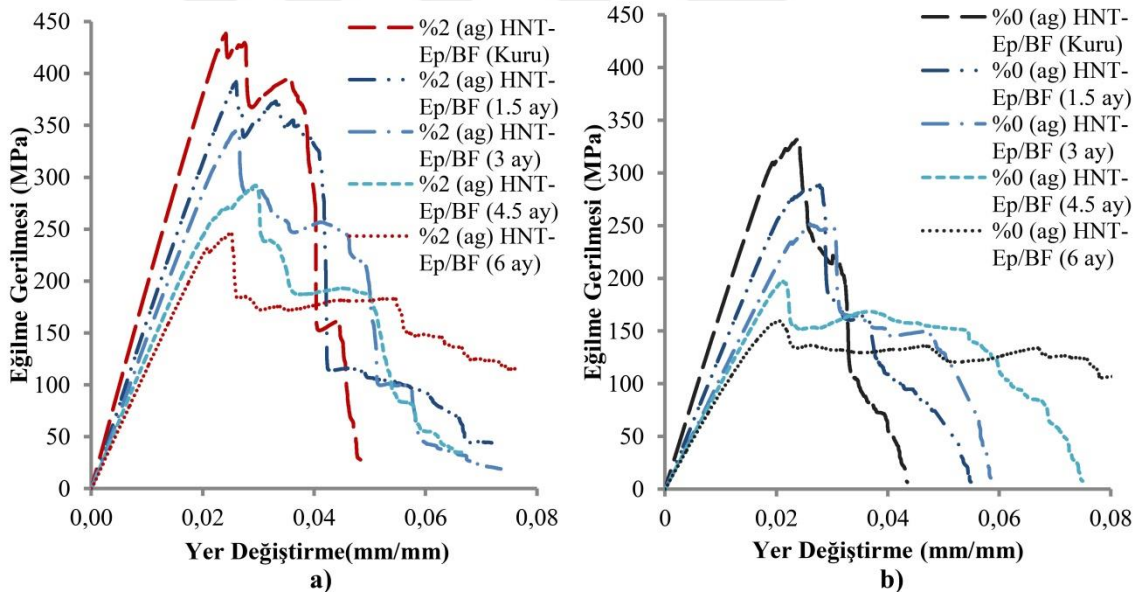
4.3.1. Çekme ve eğilme testleri

Bazalt fiber takviyeli kompozitlerin (Ep/BF) ve HNT'ler eklenmesiyle üretilen bazalt fiber takviyeli (HNT-Ep/BF) nanokompozitlerin çekme ve eğilme performansları Şekil 4.6.'da görülmektedir. Kuru numunelere ait çekme testi eğrilerinden, Ep/BF tabakalı kompozitlerde epoksi içerisine HNT ilavesinin yaklaşık 322.8 MPa olan çekme mukavemetini %35 artışla 436.6 MPa dayanımına yükselttiği ölçülmektedir (Şekil 4.6a-b). Benzer şekilde birim uzamalar da HNT ilavesiyle yaklaşık 0,0229 mm/mm'den 0,0269 mm/mm'ye %17.5 artış göstermektedir. Diğer yandan, 6 aylık yaşlandırılmış numunelere yapılan testlerde ise HNT katkılı numunelerin saf kompozitlere kıyasla yaklaşık %56 kadar daha yüksek çekme mukavemetine sahip olduğu hesaplanmıştır. Kuru numunelerde HNT ilavesi ile elde edilen yaklaşık %17.5 uzama artışının, 6 ay yaşlandırılmış numunelerde %7'ye düşerek yakınlaşması, saf numunelerde daha fazla su emilimi ile daha fazla gerçekleşen plastikleşme etkisinin sonucu olarak görülmektedir. Her iki numune grubunun da çekme gerilmesi-şekil değiştirme eğrileri kıyaslandığında, başlangıçta kuru koşullarda iki grubunda doğrusal elastik davranışı temsil ettiği fakat artan yaşlandırma süresi ile yukarıda bahsedilen plastikleşme etkisine atfedilen, lineer olmayan elastik davranışa doğru bir eğilim görülmektedir.



Şekil 4. 6. Tuzlu su yaşlandırmasının tabakalı kompozitlerin çekme gerilmesi-şekil değiştirme eğrilerine etkisi: a) %2 (ag) HNT-Ep/BF nanokompozit, b) saf epoksi/BF

Hazırlanan Ep/BF ve HNT-Ep/BF kompozitlerinin eğilme gerilmesi–birim yer değiştirme eğrileri Şekil 4.7.'de çizildiği gibidir. HNT ilavesinin bazalt fiber takviyeli tabakalı kompozitlerin eğilme yükü taşıma kapasitesini ve eğilme deformasyonu kabiliyetini arttırdığı eğrilerden açıkça görülmektedir. Saf epoksi matrisli numuneleri temsil eden eğrilerin hepsinde yükleme sırasında maksimum eğilme gerilmesi değerine ulaşıldıktan sonra keskin bir yük düşüşü gözlemlenirken, ağırlıkça %2 HNT içeren numunelerden özellikle kuru olanında daha fazla yer değiştirme altında daha geniş bir yük taşıma bölgesinin ardından gerilme düşüşü gözlenmektedir. Bu durum HNT'lerin fiber-matris etkileşimini arttırdığının açık göstergesidir. Saf numunelerde ani fiber kopması şeklinde gelişen hasarın, epoksi matrisin HNT'ler ile takviye edilmesi durumunda, oluşan daha iyi fiber-matris arayüzey etkileşimi sayesinde tabaka içi ve/veya tabakalar arası yük aktarımının daha etkin bir şekilde gerçekleştiğine işaret etmektedir.



Şekil 4. 7. Tuzlu su yaşlandırmasının tabakalı kompozitlerin eğilme gerilmesi-yer değiştirme eğrilerine etkisi: a) %2 (ag) HNT-Ep/BF nanokompoziti, b) saf epoksi/BF

Saf epoksi matrisli kompozitler için ölçülen 332.7 MPa'lık eğilme dayanımı ağırlıkça %2 HNT nanotakviyelerin eklenmesi durumunda yaklaşık olarak %32 kadar bir artışla 438.6 MPa dayanıma çıkmaktadır. Buna ilave olarak, Ep/BF örnekleri için 6 ay tuzlu su yaşlandırması sonrasında eğilme mukavemetindeki azalma yaklaşık % 53 kadar iken, HNT-Ep/BF nanokompozit numuneler için % 43 olarak hesaplanmıştır. Bu

sonuçlar, bazalt-epoksi kompozitlerin HNT nanotakviyeleri ile modifikasyonunun, tuzlu su yaşlandırılmasına karşı daha iyi direnç kazandırdığını ve korozif ortam performansında iyileşme sağladığını göstermektedir.

Yaşlandırılmış numunelerde artan yaşlandırma süresi ile hem Ep/BF hem de HNT-Ep/BF kompozitlerin çekme ve eğilme mukavemetlerinde azalan bir eğilim görülmekte olsa da ağırlıkça %2 oranında HNT ilave edilmiş HNT-Ep/BF kompozitlerin, tuzlu su yaşlandırmasından sonra daha iyi bir mekanik performans sergiledikleri açıktır.

Çizelge 4.5'te eğilme ve çekme testlerine ait sonuçlar özetlenmektedir. Bu sonuçlara dayanarak, HNT takviyelerin gerek epoksiye gerekse bazalt fiber takviyeli epoksi kompozitlerin mekanik özellikleri üzerine muazzam bir etkisi olduğu söylenebilmektedir. Öte yandan, HNT takviyeleri sayesinde numunelerin tuzlu suda yaşlandırılma performansı üzerinde de kayda değer iyileştirmeler sağlandığı görülmektedir.

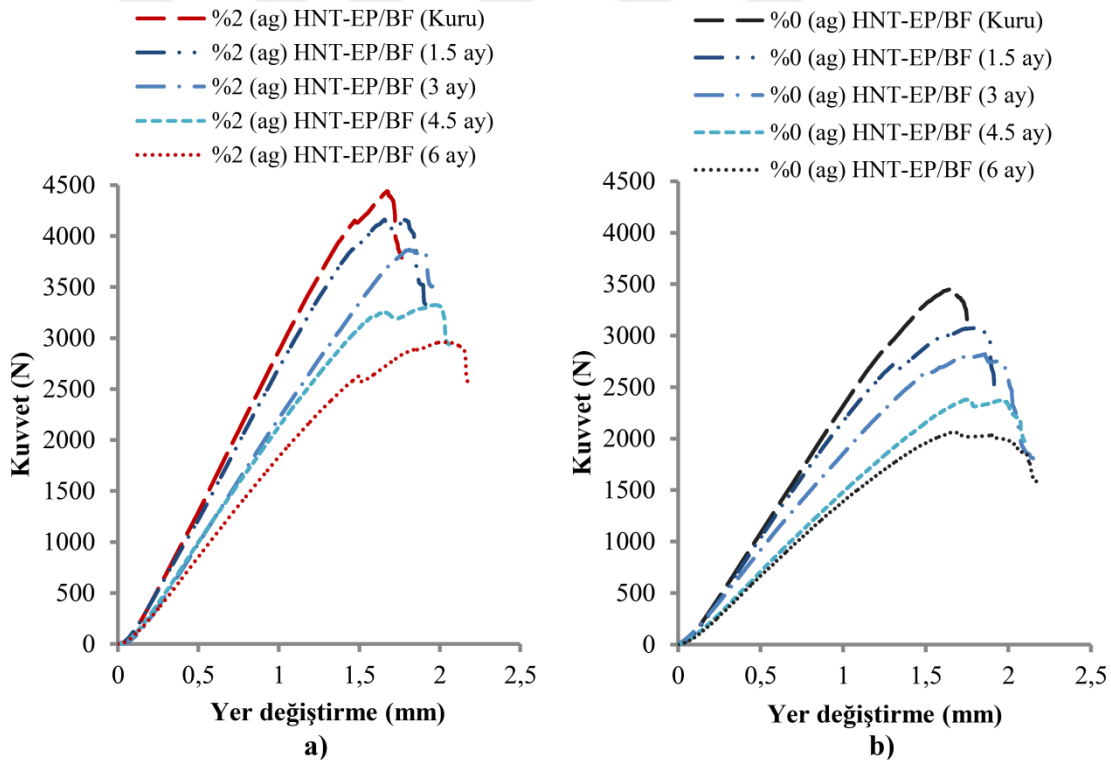
Çizelge 4. 5. Yaşlandırma süresine bağlı olarak Ep/BF kompozitlerin çekme ve eğilme test sonuçları

	Süre (Ay)	Gerilme (MPa)	Gerilme Azalışı (%)	Yer Değiştirme (mm/mm)	Yer D. Artış (%)	E-modülü (GPa)	E-modülü Azalış (%)	
Çekme Testi	%2 (ağ) HNT-Ep/BF	0.0	436.68		0.0269	15.67		
		1.5	398.04	8.85	0.0284	5.51	13.11	16.29
		3.0	357.63	18.10	0.0309	14.93	10.95	30.12
		4.5	307.32	29.62	0.0320	18.72	9.44	40.01
		6.0	276.35	36.72	0.0346	28.42	8.02	48.95
	%0 (ağ) HNT-Ep/BF	0.0	322.88		0.0229		12.84	
		1.5	282.41	12.53	0.0266	16.04	10.12	21.32
		3.0	242.46	24.91	0.0290	26.51	7.64	40.43
		4.5	202.66	37.23	0.0304	32.84	5.99	53.31
		6.0	177.12	45.14	0.0323	40.99	4.84	62.27
Eğilme Testi	%2 (ağ) HNT-Ep/BF	0.0	438.60		0.0357		19.17	
		1.5	392.21	10.58	0.0392	9.80	16.25	15.35
		3.0	344.54	21.45	0.0451	26.33	14.08	26.63
		4.5	292.14	33.39	0.0515	44.25	12.52	34.88
		6.0	246.07	43.90	-	-	11.58	39.66
	%0 (ağ) HNT-Ep/BF	0.0	332.75		0.0328		16.88	
		1.5	288.32	13.35	0.0391	19.20	12.67	24.92
		3.0	251.52	24.41	0.0471	43.59	10.42	38.31
		4.5	197.34	40.70	0.0598	82.31	9.25	45.22
		6.0	159.62	52.03	-	-	8.75	48.18

4.3.2. Tek kenar çentikli eğilme testleri

Tek kenar çentikli eğilme testlerinden elde edilen bazalt fiber takviyeli tabakalı kompozitler için yük-yer değiştirme eğrileri Şekil 4.8.'de çizilmiştir. Hem saf epoksi hem de matrisine HNT eklenmiş HNT-Ep/BF nanokompozitlerde ilerleyen yaşlanma süresi ile maksimum yükün azaldığı açıkça görülmektedir. Artan yaşlanma süresi ile birlikte dikkat çeken diğer bir husus da daha düşük maksimum yüklerin daha fazla yer değişimlerine tekabül etmesidir.

Bazalt fiber takviyeli tabakalı kompozitlere %2 (ag) HNT'lerin eklenmesiyle kırılma tokluğu değeri kuru numunelerde yaklaşık %24.5 kadar gelişmiştir. Fakat yaşlandırma süresince saf epoksi numunelerinin daha hızlı bir şekilde tuzlu sudan etkilenmesi neticesinde bu fark 1.5 aylık yaşlandırma sonrasında %28.8, 3 ay sonrasında %33 4.5 ay sonrasında %40 ve 6 ay sonrasında ise %44 olarak ölçülmüştür.



Şekil 4. 8. Tuzlu su yaşlandırmasının tabakalı kompozitlerin kuvvet-çatlak ucu yer değiştirme eğrilerine etkisi: a)%2 (ag) HNT-Ep/BF nanokompoziti, b) saf epoksi/BF

Çizelge 4.6'da özetlenen sonuçlardan, saf epoksi/BF numunelerinin kırılma tokluklarının ağırlıkça %2 HNT ilavesiyle $16.73 \text{ MPa.m}^{1/2}$ değerinden %24.5 artışla $20.83 \text{ MPa.m}^{1/2}$ değerine yükseldiği hesaplanabilmektedir. Ayrıca buradan, matris

modifikasyonunun 6 aylık tuzlu su da yaşlandırma süresi sonunda tabakalı kompozitlerin kırılma tokluğu açısından yaklaşık %10 daha iyi performans sağladığını anlaşılmaktadır.

Çizelge 4. 6. Ep/BF kompozitlerin tek kenar çentikli eğilme test sonuçları

	Süre (Ay)	Kuvvet (N) (Pmaks)	Kuvvet Azalış (%)	P _Q (N)	Pmaks/ P _Q	K _{IC} (MPa.m ^{1/2})	K _{IC} Azalış(%)
% 2 (ağ) HNT-Ep/BF	0.0	4440.87		4229.21	1.05	20.83	
	1.5	4161.64	6.29	3982.24	1.05	19.61	5.84
	3.0	3865.43	12.96	3753.34	1.03	18.49	11.25
	4.5	3323.99	25.15	3290.26	1.01	16.20	22.30
	6.0	2961.15	33.32	2880.68	1.03	14.19	31.89
% 0 (ağ) HNT-Ep/BF	0.0	3453.62		3397.89	1.02	16.73	
	1.5	3075.04	10.96	3090.21	1.00	15.22	9.06
	3.0	2820.38	18.34	2820.70	1.00	13.89	16.97
	4.5	2380.32	31.08	2350.64	1.01	11.58	30.82
	6.0	2065.13	40.20	2003.77	1.03	9.87	41.03

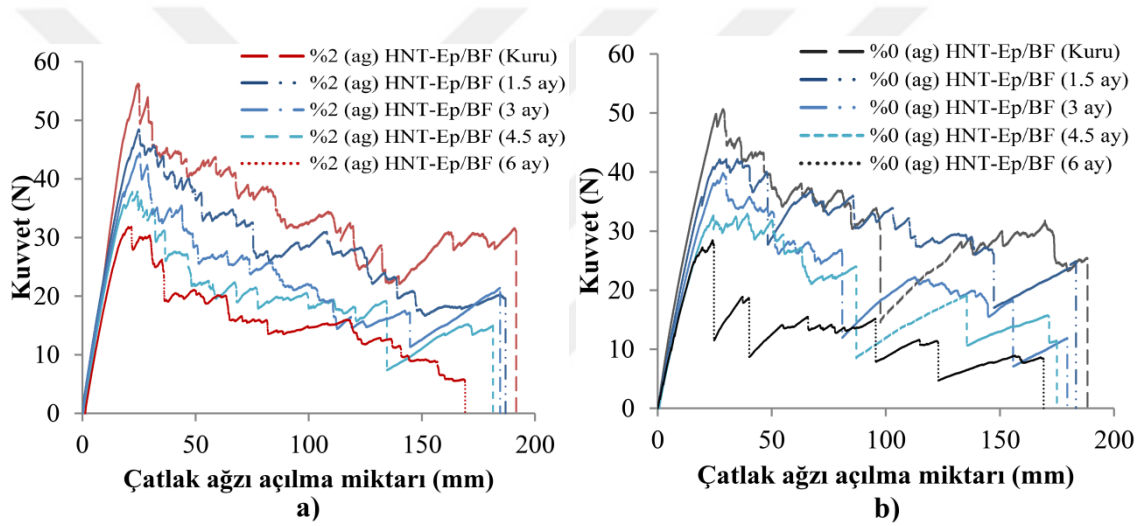
4.3.3. Mod-I tabakalar arası kırılma tokluğu testleri

Bazalt fiber takviyeli tabakalı kompozit numunelerinin mod-I kırılma testlerinden elde edilen yük (P) – yer değiştirme (δ) eğrileri Şekil 4.9.'da gösterilmiştir. P- δ eğrileri incelendiğinde tüm numunelerde yükleme sırasında, çatlak başlangıç noktasına kadar hemen hemen doğrusal bir davranış gösterdiği gözlenmektedir. Tuzlu su ortamında yaşlandırılan numunelerde ise daha düşük tepe kuvvetlerinde çatlak başlangıcı meydana gelmektedir (Zhao ve ark., 2016).

Eğrilerde görülen lineer yük artışının farklı eğimlerle gelişmesi, kiriş rijitliği ile ilişkilidir (Warrier ve ark., 2010; Darıcık ve Çelebi, 2017). Farklı yaşlanma periyotlarında test edilen numunelerde plastikleşme etkisi ve eğilme rijitliklerinden meydana gelen azalmaya bağlı olarak malzemenin rijitliğini kaybetmesinden dolayı malzemelerin kompliyansında gözle görülür değişim meydana geldiği düşünülmektedir.

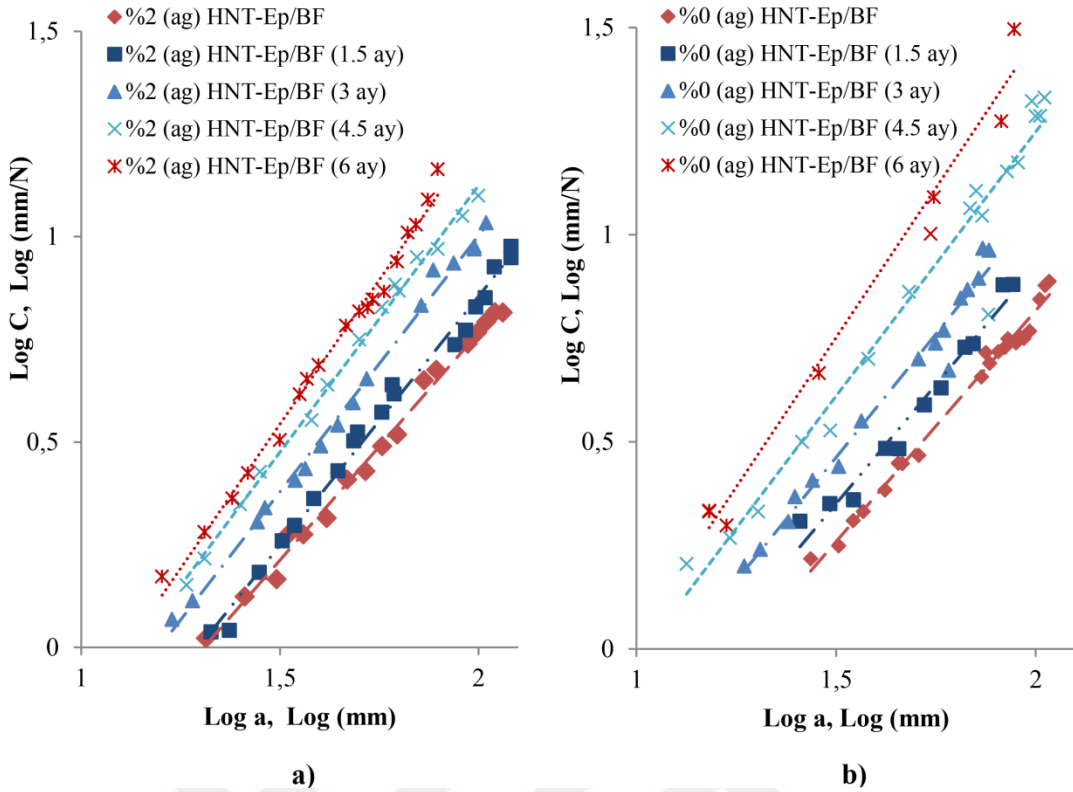
Kuru ve yaşlandırılmış HNT modifiyeli numunelerin yük-yer değiştirme eğrilerinin gelişimi incelendiğinde, bütün numunelerde kuvvet en büyük değerine ulaştıktan sonra çatlak ilerlemesinin gerçekleştiği ve bunu takiben yükte azalma meydana geldiği gözlenmektedir. Çatlak ilerlemesi sırasında yükteki bu düşüş ile yük – çatlak ağız açılma miktarı eğrilerinde gözlenen testere ağızına benzer eğri profili, örgü kumaş takviyeli plastik kompozitlerde sıklıkla karşılaşılan bir durum olup çatlağın enine

fiberler tarafından durdurulması ve çatlakın tekrardan ilerlemesi için kuvvetin bir miktar artırılması gerektiğinden oluşmaktadır (Mouritz ve ark., 1999; Paris ve ark., 2003; Thakre ve ark., 2011). Ancak saf numunelerde artan yaşlanma periyotlarında çok daha ani ve keskin yük düşüşleri görülmektedir. Bu keskin yük düşüşleri, daha geniş tabakalar arası ayrılmalarla (delaminasyon) gelişen hızlı çatlak ilerlemesinden kaynaklanmaktadır. Buna ilaveten numunelerin hepsinde genel bir davranış olarak çatlak uzunluğu arttıkça çatlak ilerletecek olan kritik yük değerleri de azalmaktadır. Tuzlu su absorbe edilen bazalt kompozitlerinin kritik yük değerleri aynı çatlak uzunluğundaki kuru bazalt kompozitlerinkinden daha küçüktür. Bu durum tuzlu su emiliminin bazalt kompozitlerin tabakaları arasındaki yapışma mukavemetini azalttığını göstermektedir (Kim ve ark., 2013; Kim ve ark., 2014).



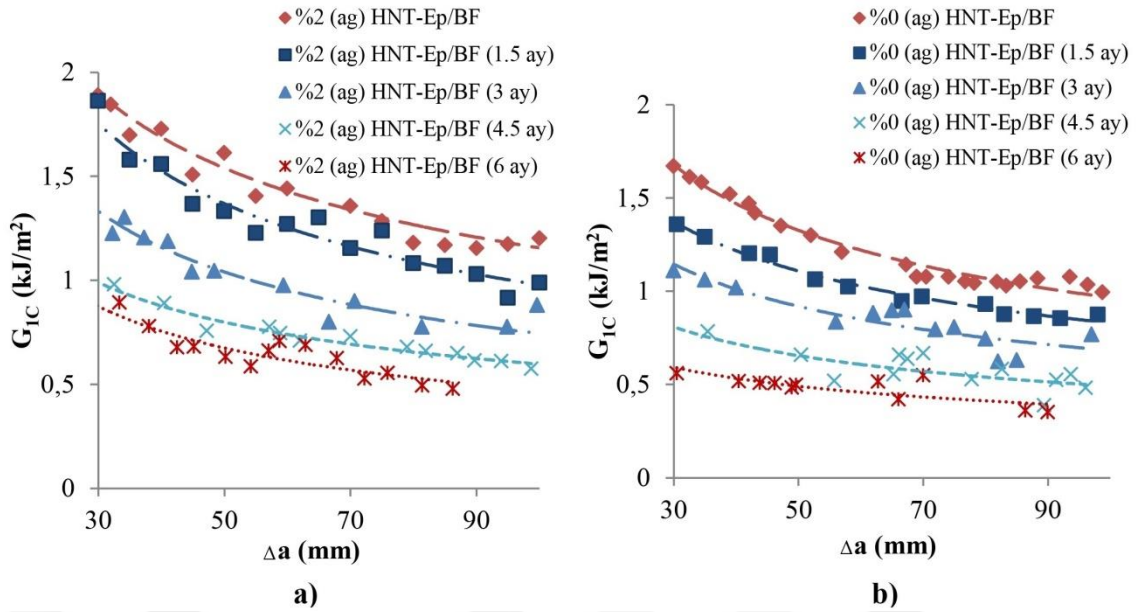
Şekil 4. 9. DCB testi uygulanmış fiber takviyeli kompozitlerin kuvvet-çatlak ağzı açılma eğrileri: a) %2 (ag) HNT-Ep/BF nanokompozit, b) saf epoksi/BF

Mod-I tabakalar arası kırılma tokluğu (G_{IC}) kompiyans kalibrasyon yöntemi kullanılarak ASTM 5528-13 standartına göre hesaplanmıştır. Kompiyans eğimini belirlemek için delaminasyon uzunluğuna karşı gelen kompiyans değerlerinin logaritmik ölçekte ($\log a - \log C$) grafikleri çizilmiştir (Şekil 4.10). Şekilden $\log a - \log C$ değerleri arasında doğrusal bir ilişki olduğu ve tuzlusu da yaşlandırılmış numunelerin kompiyanslarının, aynı çatlak uzunluğundaki kuru numunelerinkinden daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır (Kim ve ark., 2013). Bu doğruların her birinin eğimi olan n değerleri G_{IC} hesaplanmasında kullanılacak olup Çizelge 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4. 10. DCB testlerinden elde edilen Log a – Log C eğrileri:
a) %2 (ag) HNT-Ep/BF nanokompozit, b) saf epoksi/BF

Çatlak durma/ilerleme noktalarında hesaplanan G_I değerleri ile çatlak yayılma bölgeleri boyunca G_I -a grafikleri çizilerek elde edilen veriler Şekil 4.11.'de gösterilmiştir. Çatlak yayılma bölgelerindeki eğilimin anlaşılması amacıyla G_I değerlerinden geçirilerek elde edilen temsili R eğrileri incelendiğinde, G_I değerlerinin başlangıçtan çatlak ilerlemesi devamında genel olarak azalan bir eğilimin ardından plato bölgesi oluşturduğu görülmektedir. HNT'lerin eklenmesiyle matrisi modifiye edilmiş %2 (ag) HNT-Ep/BF numunelerindeki yük-yer değiştirme eğrilerinde gözlenen kuvvet düşüşleri, saf numunelere ait yük-yer değiştirme eğrilerine göre daha azdır. Sonuç olarak, %2 (ag) HNT-Ep/BF numunelerinde çatlak ilerleyişi daha kararlı bir davranış sergileyerek kuvvet değerlerinde daha yumuşak düşümlere neden olmuştur. Numunelere ait G_I değerlerindeki sürekli değişkenlik gösteren artış ve azalışlar örgü fiber kumaşı ile takviyelendirilmiş kompozitlerde, kumaş yüzeylerinin atkılar sebebiyle düzgün olmayışı neticesinde çatlağın ilerlerken sürekli matris içerisinde yön değiştirmesi ile enerji kaybetmesi ve farklı yönlerdeki fiberlerin çatlakları köprüleme etkisinden kaynaklanmaktadır (Martin, 1997).



Şekil 4. 11. Mod-I tabakalar arası kırılma tokluğu değerlerinin tuzlu su yaşlandırması ile değişimi: a) %2 (ag) HNT-Ep/BF nanokompozit, b) saf epoksi/BF

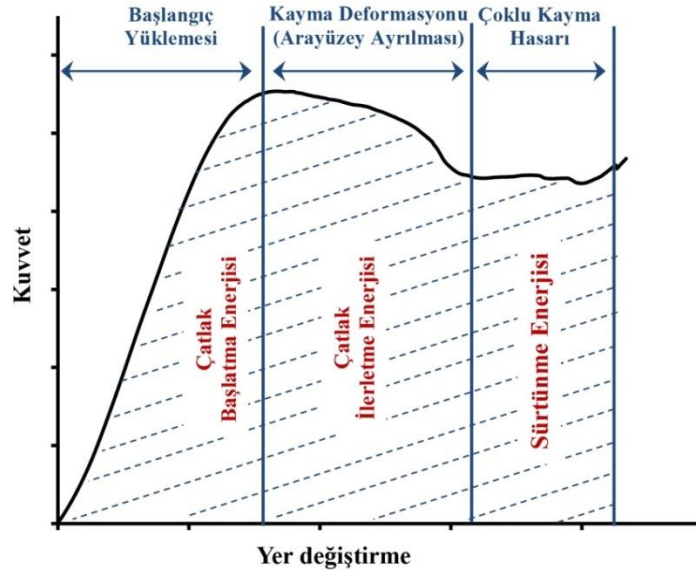
Çatlak başlangıcı için gerekli kritik yük, çatlak yayılma bölgelerindeki ortalama G_{IC} değerleri ve kompliyans eğim değerleri Çizelge 4.7'de verilmiştir. Örgü fiber kumaşlarla takviyelendirilmiş plastik kompozitlerde tabakalar arası kırılma toklukları tek yönlü fiber takviyeli kompozitlere göre daha yüksektir. Bu durum 90° ile yerleşmiş fiberlerin çatlak ilerlemesine engeller oluşturarak, çatlağın farklı yönlere ilerlemesiyle artan kırılma yüzeyinden kaynaklanmaktadır (Kim ve Sham, 2000). Saf epoksi numuneleri için 1.218 kJ/m^2 ortalama G_{IC} değeri HNT'lerin eklenmesinden sonra 1.441 kJ/m^2 olarak hesaplanarak %18 artış kaydedilmiştir. Tuzlu su yaşlandırmasının ardından 1.5, 3, 4.5 ve 6.ay süre zarfları sonunda saf epoksi matrisli numuneler ile HNT katkılı numuneler kıyaslandığında ortalama G_{IC} değerlerinin sırasıyla %22.27, 24.32, 29.09 ve 34.10 kadar daha yüksek geldiği ve HNT'ler sayesinde daha iyi delaminasyon direnci sergilediği tespit edilmiştir. Kontrol numunesi için bulunan ortalama G_{IC} değeri Kim ve ark. (2011)'de yapmış oldukları çalışma ile yakınlık göstermekte olup, diğer değerlerde literatürde bulunan verilerle yakınlık göstermektedir (Kim ve ark., 2011; Kim ve ark., 2012; Kim ve ark., 2014; Scalici ve ark., 2016). Sonuçlar göstermektedir ki, HNT'ler epoksi matris içerisine katıldığında hem kuru şartlarda hem de tuzlu su yaşlandırması yapılmış durumda önemli artışlar sağlamıştır.

Çizelge 4. 7. Mod-I tabakalar arası kırılma testi sonuçları

	Süre (Ay)	Kuvvet (N)	Kuvvet Azalma (%)	G_{1C2} (kJ/m ²)	G_{1C} Azalma (%)	$n = \Delta y/\Delta x$
$\frac{2\% (ag)}{HNT-Ep}$	0.0	56.23		1.44		1.40
	1.5	48.47	13.81	1.26	12.34	1.30
	3.0	44.48	20.89	1.06	26.61	1.25
	4.5	37.91	32.58	0.76	46.74	1.21
	6.0	32.83	41.61	0.64	55.46	1.15
$\frac{0\% (ag)}{HNT-Ep}$	0.0	50.66		1.22		1.44
	1.5	42.25	16.60	1.03	15.41	1.28
	3.0	39.85	21.33	0.85	30.34	1.19
	4.5	32.93	34.99	0.59	51.32	1.15
	6.0	26.48	47.73	0.48	60.81	1.12

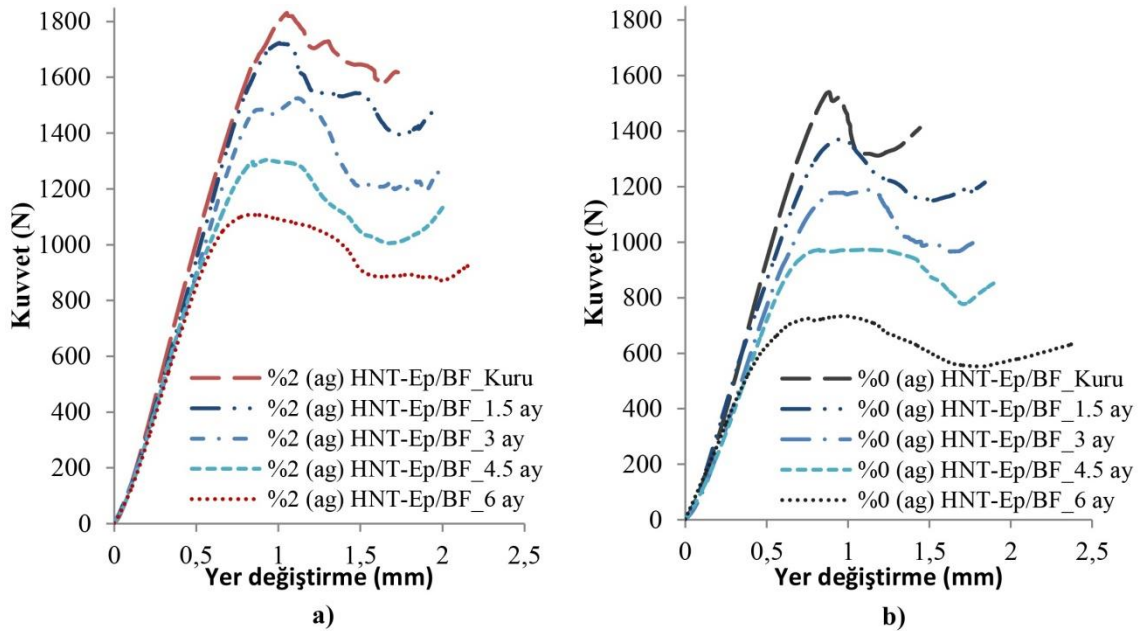
4.3.4. Kısa Kiriş Kayma Testleri

Kısa kiriş kayma testlerinden elde edilen eğrilerin ve numunede meydana gelen hasar mekanizmalarının daha rahat yorumlanabilmesi açısından tipik bir kuvvet-yer değiştirme eğrisinin farklı aşamalarına karşılık gelen üç bölge (Park ve ark., 2010) Şekil 4.12.'de gösterilmektedir. Test esnasında numune üzerine uygulanan kuvvetin başlangıç anından pik değerine çıkması süresince malzemede fiber-matris arasında delaminasyon hasarı meydana gelmemekte olup, bu sebeple eğrinin lineer kısmı altında kalan alan sadece elastik deformasyon sırasında hasar başlayıncaya kadar malzeme tarafından emilen enerjinin bir ölçütüdür. Kuvvetin pik değerine ulaşmasıyla yer değiştirme bir sonraki evreye uzanırken, matris ve fiber-matris arayüzey fazının moleküler zincir segmenti dış yük altında gevşemeye başlar. Bu aşamadan itibaren kuvvet değerinde makromoleküler segment gevşemesine atfedilen belirgin bir düşüş gözlenir. Malzeme şekil değişimine zorlandıkça, arayüzey uygulanan dış yük ile birlikte hareket edemeyerek arayüzey ayrılması ve matris çatlaması hasarlarını da tetikleyerek kayma hasarının gelişimine neden olur. Bu olayı takiben kayma hasarı, arayüzey ayrılması ve matris çatlaması ile tamamlanmış olur. Daha sonraki evrede ise hemen hemen yer değiştirme eksenine paralel ilerlemesi sırasında kaydedilen kuvvet değerleri esas olarak fiber ve fiberi çevreleyen matris arasındaki sürtünme direncinden kaynaklanır (Zhang ve ark., 2013).



Şekil 4. 12. Kısa kiriş kayma testine ait tipik bir kuvvet-yer değiştirme eğrisi

Kısa kiriş kayma testlerine ait kuvvet-yer değiştirme eğrileri Şekil 4.13.'te görülmektedir. Tuzlu su yaşlandırmasının her iki grup numunede de daha düşük kuvvetlerde kayma hasarının başlamasına sebep olduğu gözlenmektedir. Ayrıca ön yükleme sırasında oluşan lineer eğri altındaki bölgenin yaşlandırılmış numunelerde zamanla azaldığı fakat kayma deformasyon bölgesinin ise tam tersi bir şekilde arttığı görülmektedir. Bu durum hasar başlangıcı için gerekli enerjinin, yaşlandırmayla birlikte azaldığını ve daha düşük kuvvetlerde başlayan tabakalararası ayrılmanın daha geniş bir bölgeye yayıldığına bir göstergesidir.



Şekil 4. 13. Kısa kiriş kayma testi kuvvet-yer değiştirme eğrileri:
a) %2 (ag) HNT-Ep/BF nanokompozit, b) saf epoksi/BF

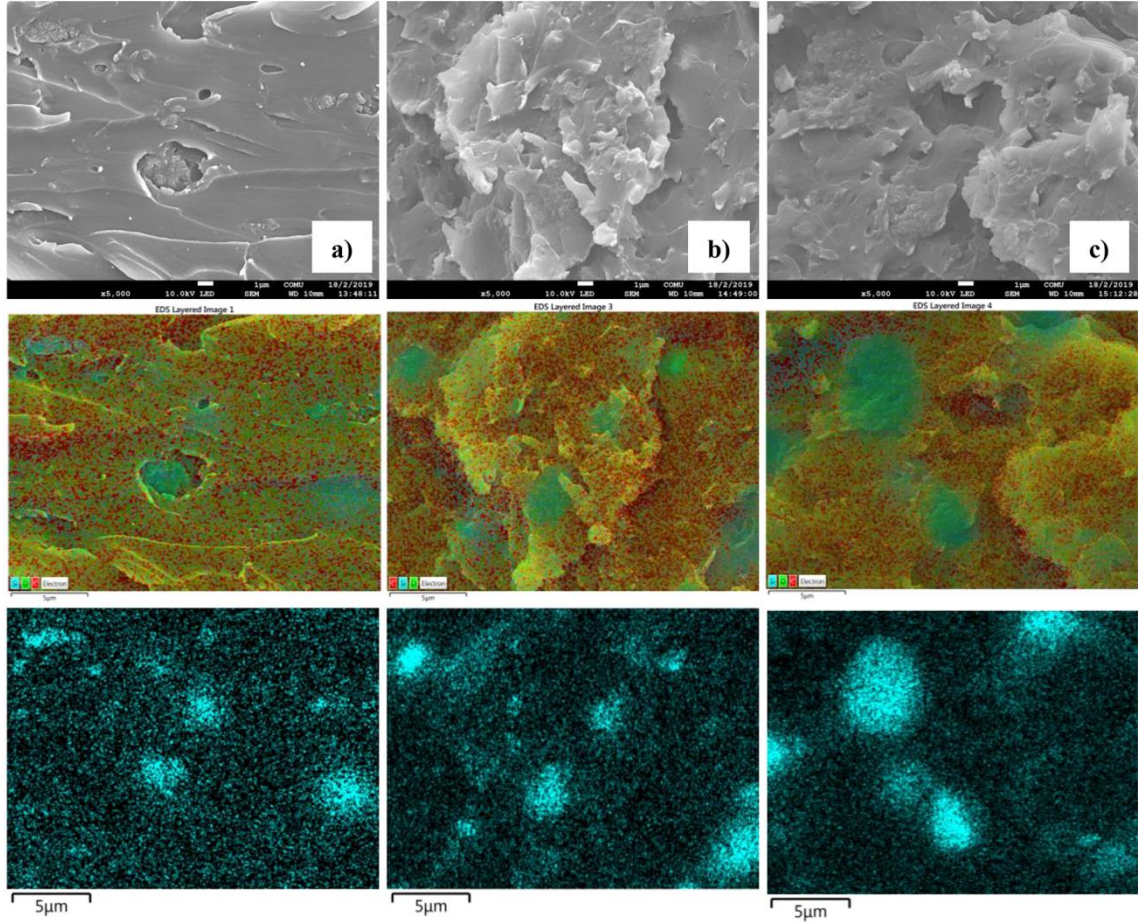
Kısa kiriş kayma testi eğrilerinden okunan pik kuvvetlerin, ilgili standartta verilen bağıntıda yerine yazılmasıyla elde edilen tabakalar arası kayma gerilmesi değerleri, HNT takviyelendirilmiş numunelerde 0 (kuru), 1.5, 3, 4.5 ve 6 ay tuzlu su yaşlandırması uygulanması durumunda sırasıyla 42.91 MPa, 40.38MPa, 35.75 MPa, 30.57 MPa, 25.96 MPa olarak hesaplanmış ve yaşlandırılmamış numuneye kıyasla % 5.9, 16.70, 28.76, 39.51 dayanımını kaybettiği tespit edilmiştir. Benzer şekilde saf epoksili numunelerde kayma gerilmeleri sırasıyla 36.11 MPa, 32.14 MPa, 27.84 MPa, 22.81 MPa, 17.20 MPa hesaplanarak yaşlandırılmamış numunelere kıyasla % 10.99, 22.89, 36.83, 52.36 azalma olduğu belirlenmiştir. Tabakalı kompozitler için elde edilen kayma gerilmesi değerleri literatür ile yakınlık göstermekte olup, yaşlandırmanın tabakalar arası kayma dayanımını zayıflattığı bilgisi yapılan çalışmalarda mevcuttur (Liu ve ark., 2006a; Lopresto ve ark., 2011; Wu ve ark., 2015a; Wang ve ark., 2016b).

Bazalt fiber takviyeli tabakalı kompozitlere %2 (ag) HNT'lerin eklenmesiyle kuru numunelerde yaklaşık %19 kadar olarak gelişmiş olan tabakalar arası kayma gerilmesi değeri, yaşlandırma süresince saf epoksi numunelerinin daha hızlı bir şekilde tuzlu sudan etkilenmesi neticesinde %2 (ag) HNT-Ep nanokompozitlere kıyasla 1.5 aylık yaşlandırma sonrasında %25, 3 ay sonrasında %29, 4.5 ay sonrasında %34 ve 6 ay sonrasında ise %51 olarak ölçülmüştür.

4.4. Hasar Analizleri ve Toklaştırma Mekanizmaları

Bu kısımda mekanik testler sonucunda malzemelerin özelliklerinde tespit edilen iyileşme veya düşme gibi değişikliklere sebep olan mekanizmaların anlaşılması için kırılma morfolojileri üzerine incelemeler yapılmıştır. Nanoparçacıkları epoksi içerisindeki dağılımını daha iyi anlayabilmek için, farklı oranlarda HNT katılarak üretilen nanokompozitlerin SEM resimleri ile hemen alt hizalarında aynı tarama bölgesine ait EDS analizleri Şekil 4.14.'te görülmektedir. EDS resimlerinde turkuaz renk ile görülen noktalar HNT'lerdeki silisyum elementini (Si), kırmızı ve yeşiller ise epoksidede bulunan karbon (C) ve oksijeni (O) elementlerini temsil etmektedir. Ağırlıkça %1 ve %2 kadar HNT içeren numunelerde önemsenecek derecede bir miktar nanoparçacığın bir araya gelerek lokal olarak 1-2 μ 'luk aglomerasyon oluşturduğu görülmektedir. Nano ölçekli tozlar, çok küçük partikül boyutları, yüksek spesifik yüzey alanları, nanotüpler arasındaki Van der Waals etkileşimleri ve yüksek kimyasal aktiviteleri gibi özel karakteristikleri nedeniyle daha büyük boyutta aglomerasyon

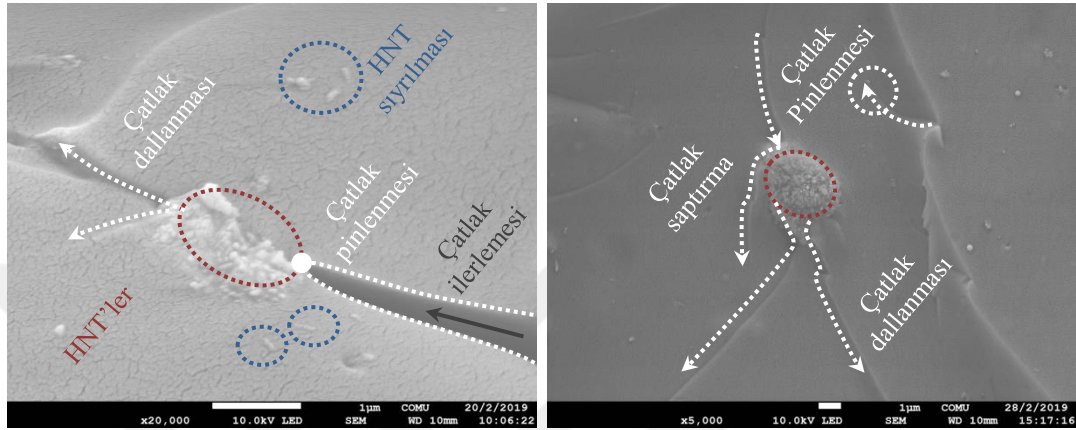
oluşturma eğilimindedir (Teng ve ark., 2007). Şekil 4.14.c'de %3 (ag) HNT içeren numuneler de aglomerasyon boyutunun artışı dikkat çekmektedir. Aglomerasyonlar gerilme konsantrasyonu oluşturarak çatlak başlangıcına sebep olabilir ve mekanik özelliklerde düşüşe neden olabilmektedir (Montazeri ve Chitsazzadeh, 2014). %3 (ag) HNT takviyesi yapılan nanokompozitlerdeki mekanik performans azalışının bu aglomerasyonlardan kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4. 14. Fiber takviyesiz nanokompozit numunelerinin SEM-EDS analizleri: a) %1 (ag) HNT-Ep, b) %2 (ag) HNT-Ep c) %3(ag) HNT-Ep

Her ne kadar genel olarak %3 (ag) HNT-Ep numunelerinin mekanik özelliklerin düştüğü görülse de, yine de saf epoksi numunelerinden daha iyi performans sağladığı görülmüştür. Nanokompozitlerin mekanik özellikleri, polimer matrisindeki nano takviyelerin dağılım durumlarıyla doğrudan ilişkilidir (Siddiqui ve ark., 2010). Nanoparçacıkların matris içerisinde dağılımı ne kadar iyi olursa hasar esnasında çatlak pinleme ve çatlak saptırma gibi tokluk mekanizmaları ile yutulan kırılma enerjisine her biri ayrı ayrı o kadar fazla katkı sağlayarak malzeme de tokluk artışına neden olacaktır

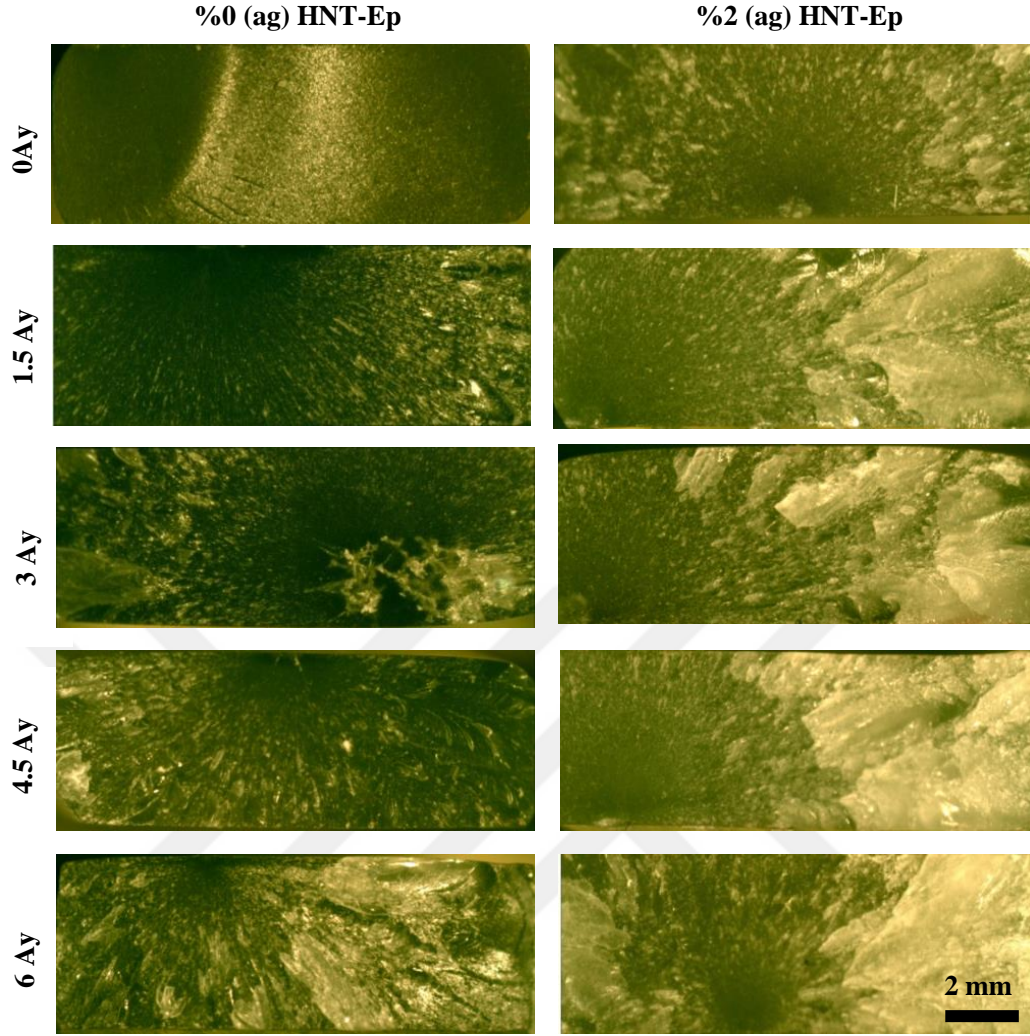
(Li ve ark., 2011; Tang ve ark., 2013a). Nanoparçacıklar aglomer olduğunda ise bu mekanizmalar daha az sayıda meydana geleceğinden malzemenin mekanik performansına daha az katkı sağlayacağı beklenen bir durumdur. Şekil 4.15.'de aglomerasyonların mikroparçacık gibi davranarak tokluk artışına yardımcı olan çatlak pinleme, çatlak dallanması ve çatlak saptırma mekanizmaları görülmektedir.



Şekil 4. 15. %3(ag) HNT-Ep numunelerinde HNT'ler tarafından gelişen tokluk mekanizmaları

4.4.1. Çekme testleri hasar görüntüleri

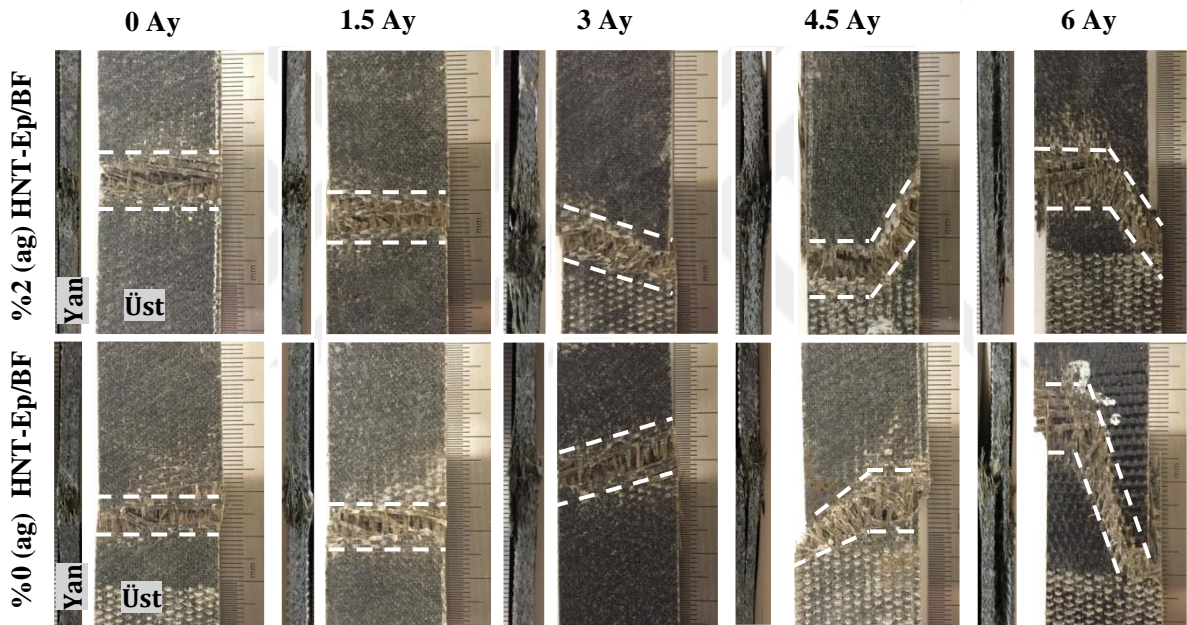
Malzemelerde HNT'lerin eklenmesiyle sağlanan mukavemet artışları veya tuzlu su yaşlandırmasıyla gözlemlenen mukavemet düşüşleri malzemelerin kırılma yüzeyi morfolojileriyle yakından ilişkilidir. Fiber takviyesiz epoksi çekme numunelerinin kırılma yüzeylerine ait optik mikroskop görüntüleri Şekil 4.16.'da sunulmuştur. Yaşlandırılmamış saf numunede gözlenen düz (Ayatollahi ve ark., 2011), pürüzsüz (Kamar ve Drzal, 2016; Liu ve ark., 2016) ve parlak (Castrillo ve ark., 2015) kırılma yüzeyleri gevrek yapılı epoksilerin bilinen morfolojik özelliklerindedir. Öte yandan, HNT eklenmesi ile kırılma yüzeyinde gözlenen pürüzlülükler de tokluğu arttırılmış nanoparçacık modifiyeli epoksilerin karakteristik morfolojik özelliklerindedir (Manjunatha ve ark., 2010; Jin ve ark., 2015). Tuzlu su yaşlandırma süresinin artmasıyla birlikte hem HNT içeren hem de saf epoksi numunelerinin kırılma kesitlerinde suyun sebep olduğu plastikleştirme etkisi görülmektedir. Plastikleştirme etkisiyle gerilme-şekil değiştirme diyagramlarındaki ciddi süneklik artışı, kırılma yüzeylerinde beyazlaşma olarak belirginleşen deformasyon bölgesi ile açıklanabilmektedir (Rahman ve ark., 2012).



Şekil 4. 16. Fiber takviyesiz epoksi numunelerinin çekme testi sonrası kırılma yüzeylerinin optik mikroskop görüntüsü

Şekil 4.17.'de, bazalt fiber takviyeli tabakalı kompozitlerin çekme testi sonrası yan ve üst yüzeylerinden alınan resimlerde, tuzlu su yaşlandırmasının kompozitlerin hasar modları üzerine etkisi gösterilmektedir. Kuru numunelerin kesitlerinde gözlenen daha az delaminasyon bölgesi ile gevrek kırılma sergilediği ve kompozitlerin hasar modunun artan yaşlanma süresi ile birlikte değiştiği görülmektedir. Üç aylık tuzlu su yaşlandırmasından sonra, kopma bölgesinde belirginleşen delaminasyon ile birlikte patlamış bir kopma görüntüsü gözlenmektedir. Altı aylık yaşlandırma periyodundan sonra delaminasyonun bölgesel olmaktan ziyade numune içerisinde tabakalar arasında ilerlemesi neticesinde numunelerin tabakalar arası boyunca yarılarak iki parça halinde ayrılması gerçekleşmektedir. Kuru numunelerde görülen yatay doğrultudaki düz kırılma, delaminasyonların sebep olduğu tabakalar arası çatlak ilerlemesi ile açılı bir

kırılma yüzeyine dönüşmektedir. Tuzlu su da yaşlandırılmış numunelerin çekme hasarının esas olarak kayma gerilmelerinin etken olduğu bir hasar mekanizması olan delaminasyon hasarından etkilendiği açıktır. Yaşlandırma sonrası numune içerisine su moleküllerinin matris-fiber arayüzeyinden difüzyonu, plastikleştirme etkisi ile malzemeyi zayıflatılmaktadır (Xu ve Rosakis, 2002). Bu nedenle, tabakalar arası kayma mukavemeti veya kırılma tokluğu, delaminasyon direnci ve dolayısıyla da servis sırasındaki dayanıklılığı için önemli bir parametredir. Diğer yandan saf Ep/BF ve HNT-Ep/BF nanokompozitleri, yaşlanma süresinin artmasıyla benzer bir hasar davranışı sergilediğinden, HNT'lerin ile yapılan epoksi modifikasyonunun makro ölçekte çekme hasar modları üzerinde belirgin bir etkisi olmadığı anlaşılmaktadır.

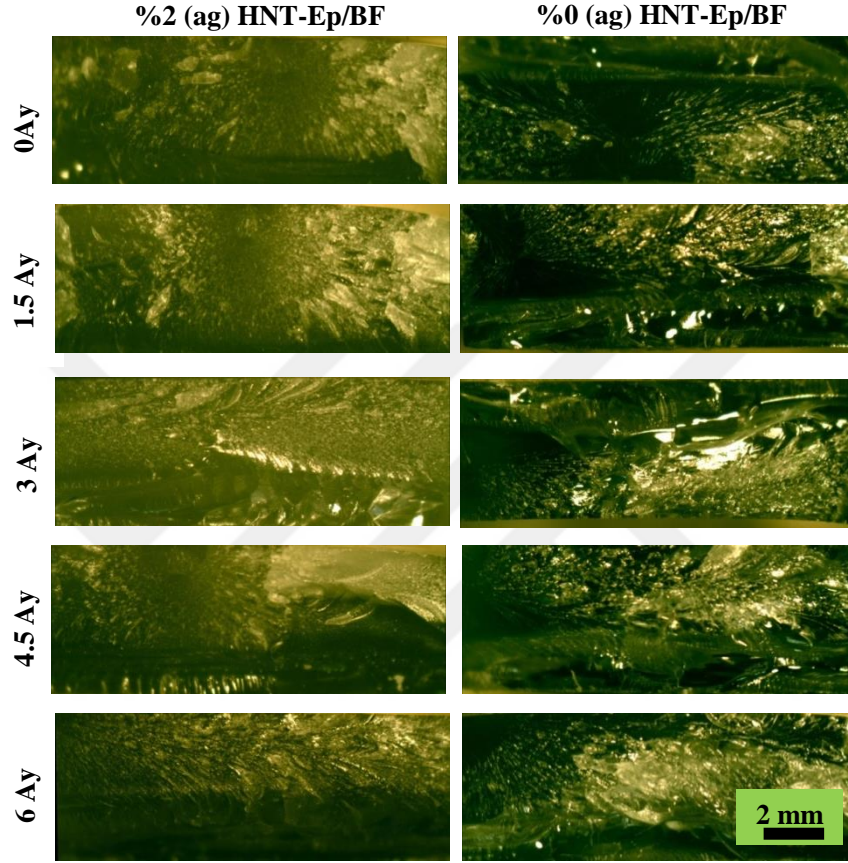


Şekil 4. 17. Fiber takviyeli tabakalı kompozit numunelerinin çekme testi sonrası hasar görüntüsü

4.4.2. Eğilme testleri hasar görüntüleri

Şekil 4.18.'de, yaşlandırılmış ve yaşlandırılmamış fiber takviyesiz epoksi numunelerinin eğilme testi sonrası kırılma yüzeylerine ait optik mikroskop görüntüleri görülmektedir. Eğilme testlerinin çekme testlerine göre hem daha düşük deformasyon hızlarında yapılmasından, hem de kırılmanın daha uzun sürede gerçekleşmesinden dolayı, çekme numuneleri kırılma yüzey morfolojisine kıyasla daha belirgin deformasyon izleri oluştuğu düşünülmektedir. Çekme numunelerinde gözlemlendiği gibi

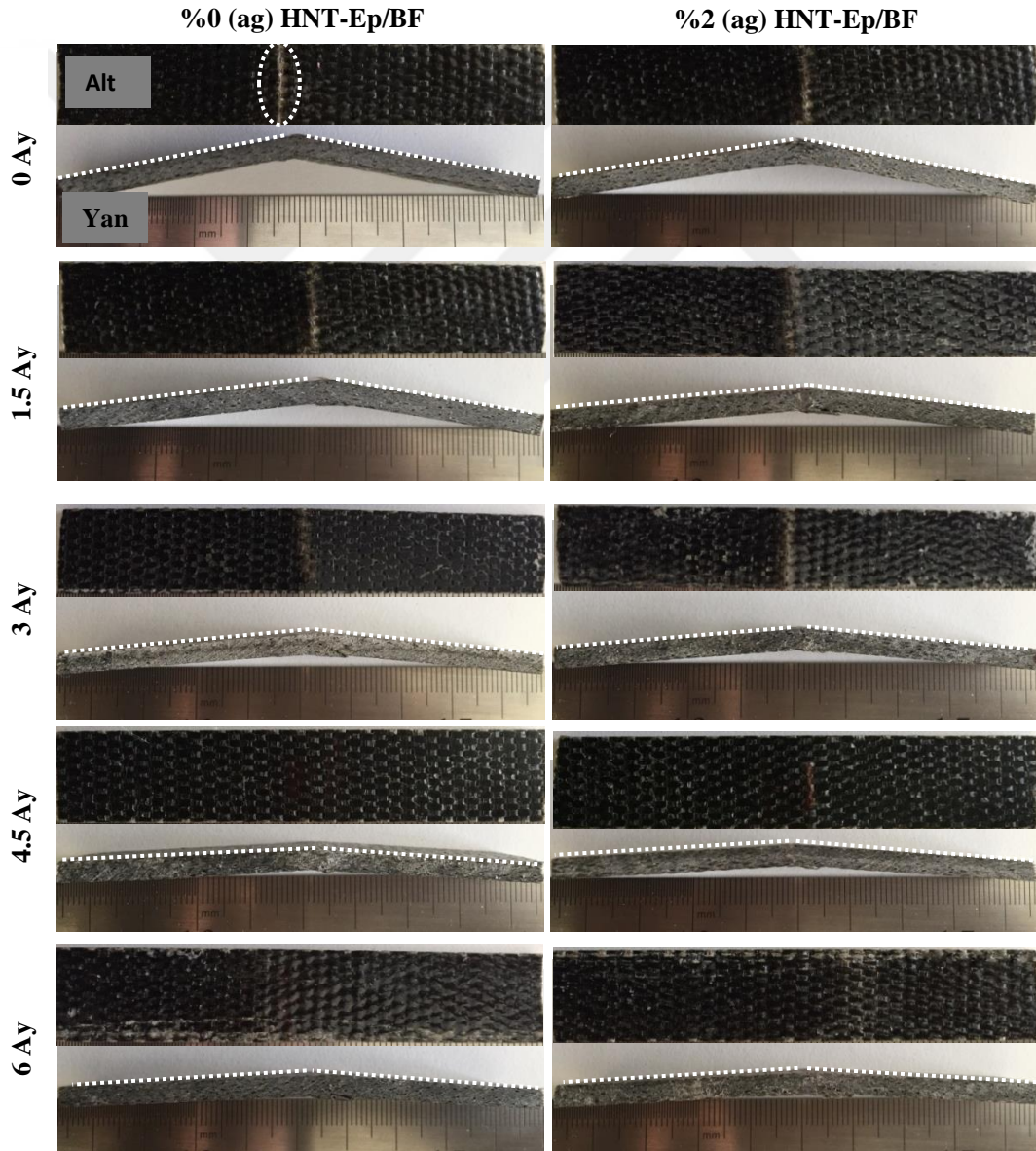
ilerleyen yaşlanma süresiyle birlikte epoksinin plastikleşme etkisinden dolayı kırılma yüzeylerinde ciddi bir pürüzlülük artışı görülmektedir. Bu durum aynı zamanda kuvvet-yer değiştirme eğrilerinde görülen, artan yaşlandırma süresiyle birlikte artan şekil değiştirme miktarlarının malzemenin kırılma yüzeyinde oluşturduğu bir etkinin sonucu olarak değerlendirilmektedir.



Şekil 4. 18. Fiber takviyesiz epoksi numunelerinin eğilme testi sonrası kırılma yüzeylerinin optik mikroskop görüntüsü

Bazalt fiber takviyeli epoksi kompozitlerin eğilme testi sonrası alt yüzey (çekme bölgesi) ve yan yüzey görüntüleri Şekil 4.19.'da görülmektedir. Eğilme deneyi sonrası en fazla kalıcı deformasyonun kuru numunelerde meydana geldiği rahatlıkla görülebilmektedir. Kompozitlerin suda yaşlandırılması esnasında, su molekülleri önce matrisin serbest hacmini işgal ederler. Yapı içerisine emilen su, Van der Waals kuvveti ve hidrojen bağları vasıtasıyla epoksi matrisle kimyasal olarak etkileşime girer ve polimer zinciri hareketliliğinin artmasına neden olur. Bu etkileşim neticesinde, malzemelerde plastikleşme (su moleküllerinin epoksinin polar grupları arasındaki bağları kırarak, ağın yapısını kısmen tahrip etmek suretiyle moleküler hareketliliği artırması), mukavemette ve elastisite modülünde düşme meydana gelir (Ramirez ve

ark., 2008; Prolongo ve ark., 2012). Eğilme testleri sonrasında numuneler üzerindeki yükün kaldırılması ile yaşlandırılmış olanların şekil değişimini daha çok salarak ilk konumlarına daha fazla yaklaştığı görülmektedir. Testler sonrasında kalıcı deformasyonun kuru numunelerde genel olarak daha fazla görülmesi hasarın tabaka kırılması ile gevrek kırılma şeklinde gerçekleştiği, yaşlandırılmış numunelerde ise tuzlu suyun sebep olduğu plastikleşme etkisiyle sünekleşen fiber-matris arayüzey bağlantısının kalıntı deformasyon (residual deflection) üzerindeki azalan etkisi olarak görülmektedir (Dehkordi ve ark., 2010). Bununla birlikte numune alt yüzeylerinde çekme gerilmesi etkisinde beyaz çizgi olarak görülen matris çatlakları ve fiber kopmalarının yaşlandırılma süresiyle birlikte azaldığı görülmektedir.

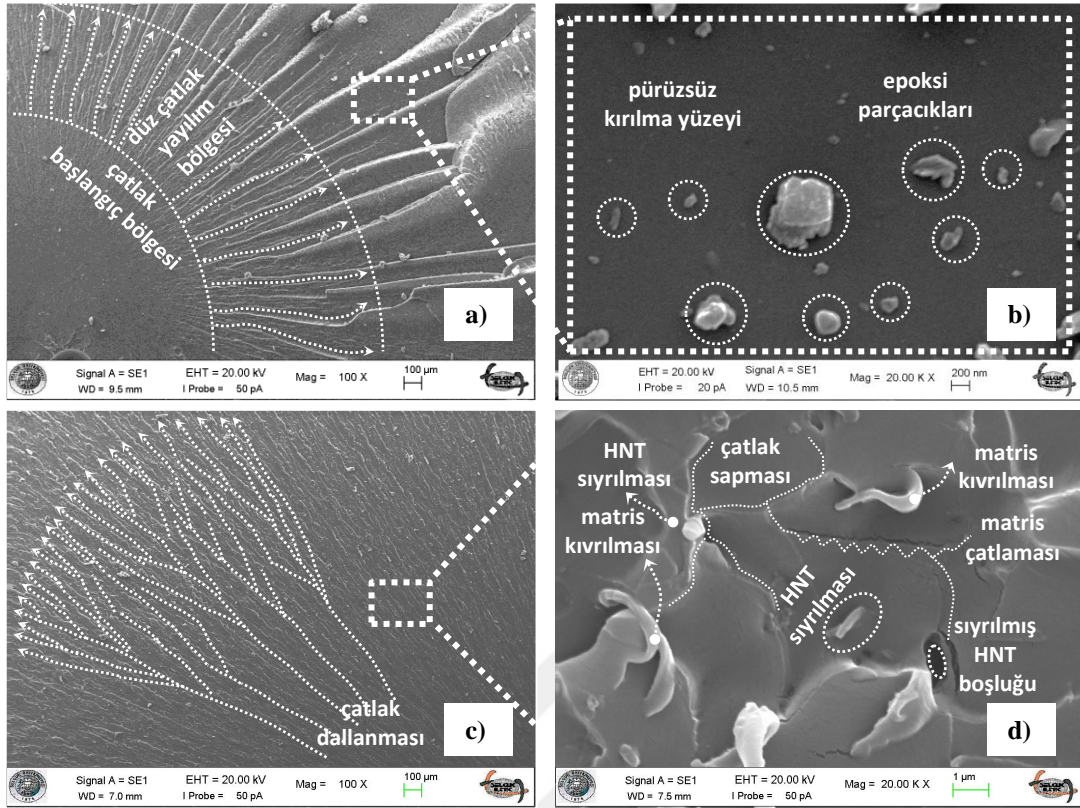


Şekil 4. 19. Fiber takviyeli tabakalı kompozitlerin eğilme testi sonrası hasar görüntüsü

4.4.3. Tek kenar çentikli eğilme testleri hasar görüntüleri

HNT ilavesi ile epoksinin mekanik özelliklerinde gözlenen artışın, temelde HNT'lerin epoksi içerisinde hasar oluşum mekanizmalarının iyileştirilmesi ile gerçekleştiği düşünülmektedir. Bu sebeple hasar mekanizmaları ve tokluk mekanizmaları SEM incelemeleri ile daha detaylı bir şekilde ele alınmıştır. Saf ve ağırlıkça % 2 oranında HNT ilavesiyle üretilen epoksi nanokompozitlerin tek kenar çentikli eğilme testleri sonrası kırılma yüzeylerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.20.'de görülmektedir. Saf epoksi numunelerinde, başlangıçta düz ve pürüzsüz bir kırılma yüzeyiyle hasarın başladığı ve daha sonrasında çatlak yayılım bölgesinde nispeten az pürüzlü kırılma yüzeyi oluşturarak hasarın devam ettiği görülmektedir (Şekil 4.20.a). Buna ilaveten daha yüksek büyütmelelerde, hasar esnasında oluşan gevrek kırılma parçacıkları görülmektedir (Şekil 4.20.b).

Şekil 4.20.c'de ağırlıkça %2 HNT ilavesi durumunda numunelerin kırılma yüzeyinde, çatlak ilerlemesinin ciddi bir şekilde dallanarak yayıldığı görülmektedir. Bu şekilde nanoparçacıkların çatlak yayılmasına karşı direnç göstermesiyle meydana gelen çatlak dallanması, kırılma tokluğunun artırılmasında etken olan önemli bir mekanizmadır (Ha ve ark., 2010; Jajam ve ark., 2014). Bu mekanizmalara ilaveten nanokompozit numunelerin mekanik performansının artırılmasına katkıda bulunan çatlak sabitleme, çatlak saptırma, HNT sıyrılması mekanizmaları da Şekil 4.20.d'de görülebilmektedir. Kıvrılmış epoksi parçacıklarının oluşumu epoksinin bir miktar plastik deformasyon sergilediğinin ve nispeten sünekleştiğinin göstergesidir (Prolongo ve ark., 2009; Saghafi ve ark., 2015). Bu tür tokluk mekanizmaları, deformasyon sırasında çatlak yayılmasına direnç göstererek absorbe edilen enerjiyi arttırabilmekte ve bu da kırılma tokluk değerlerinde artışa neden olabilmektedir (Xu ve Rosakis, 2002; Ye ve ark., 2007; Deng ve ark., 2008; Alamri ve Low, 2012a; 2012b).

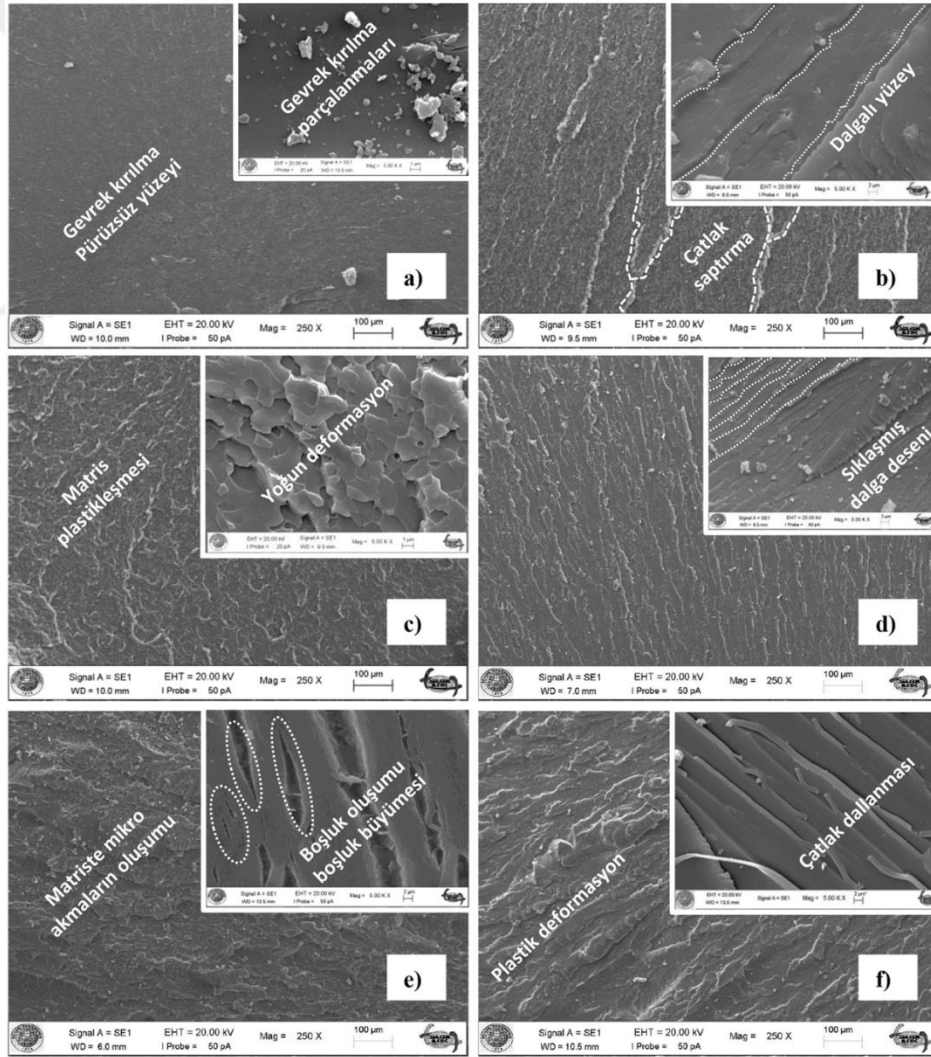


Şekil 4. 20. Yaşlandırılmamış fiber takviyesiz epoksi numunelerinin tek kenar çentikli eğilme testi sonrası kırılma yüzeylerinin SEM görüntüleri: a-b) %0 (ag) HNT-Ep, c-d) %2 (ag) HNT-Ep

Tuzlu su yaşlandırmasının mikro çatlak oluşum mekanizmaları üzerine etkisini incelemek üzere yapılan SEM analizleri Şekil 4.21.'de gösterilmiştir. İlk olarak burada, kuru numunelere ait kırılma yüzeyi morfolojilerinden HNT'lerin eklenmesiyle yüzey pürüzlülüklerinde belirgin bir artış göze çarpmaktadır. Saf epoksi kırılma yüzeyinde görülen gevrek kırılma parçalanmalarının yerini HNT modifikasyonundan sonra dalgalı bir yüzey almaktadır.

Yapı içerisinde eklenen ikinci faz nanoparçacıkları oranı düşük konsantrasyonlarda olduğunda ve/veya geniş aralıklarla dağıldığında, çatlaklar birleşmeden önce ilerler, böylece uzun nehir çizgileri (river lines) modeli olarak adlandırılan dalgalı bölgeler oluşur. Nehir çizgilerinin çarpıklığı, partikülün çatlak ilerlemesini bloke etmesi ve çatlak ilerlemesini zorlaştırmasından kaynaklanmaktadır (Thitsartarn ve ark., 2015). Tuzlu suda 3 ay süresince yaşlandırılmış saf epoksi numunelerinin kırılma yüzeylerinde, yoğun deforme olmuş kırılma (hackle fracture) modeli oluşmakta olup, kuru numunelere göre kırılma morfolojisinin değiştiği açıkça görülebilmektedir. Kırılma morfolojisinde yaygın olarak gözlenen dalgalı (hackle) veya gözenekli (dimples) yapı oluşumu esas olarak mikro çatlak birleşmesinden

kaynaklanmakta olup, tuzlu suda bekletilen saf epoksinin önemli ölçüde plastik deformasyon göstermesini açıklar niteliktedir (Seyhan ve ark., 2008; Tang ve ark., 2013b). Yaşlandırma periyodunun 6. aya ilerlemesi ile birlikte çatlakların, boşluk oluşumu ve boşlukların birleşmesi şeklinde çoğaldığı görülmektedir. Deformasyon sırasında uygulanan dış kuvvetler, yapı içerisine giren su molekülleri ve beraberindeki iyonlar malzemenin atomları arasındaki denge mesafenin artmasına neden olarak atomlar arası etkileşim enerjisinde de bir azalma yol açmaktadır. Atomlar arası denge mesafesinin değişmesi neticesinde atomik bağlar zayıflamaya ve kohezyon kuvvetleri de azalmaya başlar. Bu durum malzeme içerisinde mikro boşluk ve süreksizlik yüzeyleri meydana getirir (Usal ve ark., 2005). Yük altında bu mikro boşluklar büyüyerek Şekil 4.21.e'de görüldüğü gibi malzeme içerisindeki mevcut diğer mikro boşluklar ile birleşir ve nihai hasara neden olur (Cosar ve ark., 2005).

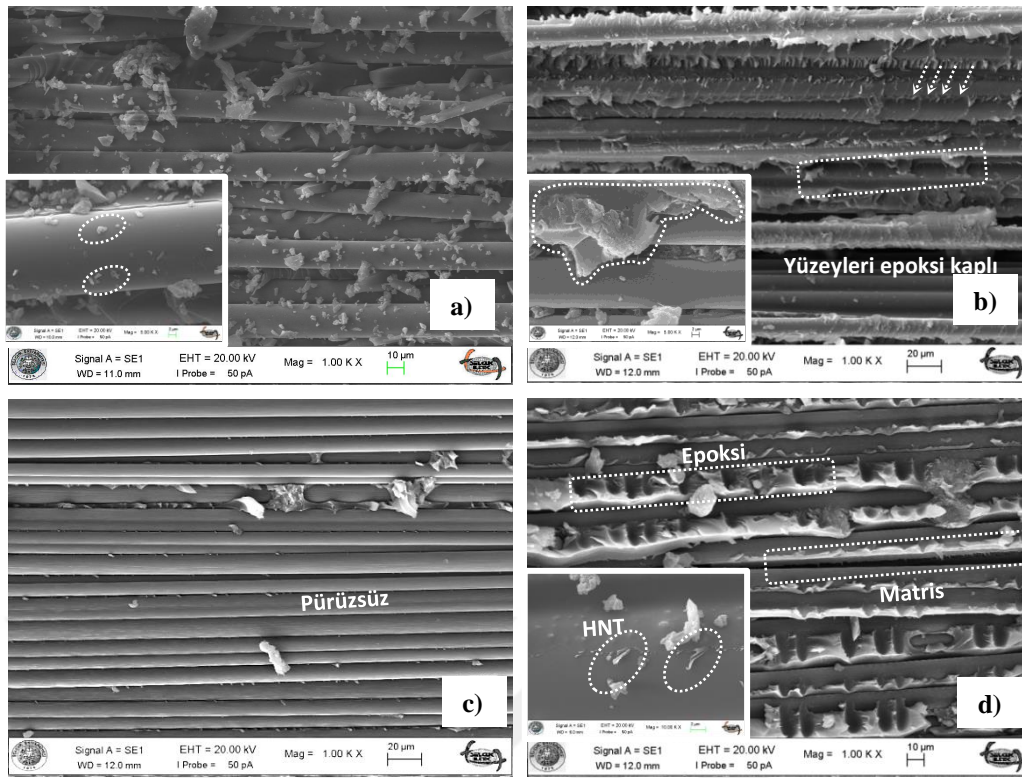


Şekil 4. 21. Fiber takviyesiz epoksi numunelerinin tek kenar çentikli eğilme testi sonrası kırılma yüzeyleri SEM görüntüleri: a) %0 (ag) HNT-Ep_kuru, b) %2 (ag) HNT-Ep_kuru, c) %0 (ag) HNT-Ep_3.ay, d) %2 (ag) HNT-Ep_3.ay, e) %0 (ag) HNT-Ep_6.ay, f) %2 (ag) HNT-Ep_6.ay

Şekil 4.22.'de, fiber takviyeli numunelerin tek kenar çentikli eğilme testleri sonrası kırılma yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri sunulmaktadır. İlk olarak yaşlandırılmamış kuru numunelerin kırılma yüzeyleri kıyaslanacak olursa, matris olarak saf epoksi kullanılması durumunda fiber yüzeylerinde az miktarda epoksi kalıntılarının olduğu, fakat HNT ilavesi yapılmış epoksi kullanılması durumunda ise fiber yüzeylerinin ciddi bir şekilde epoksi tabakası ile kaplı olduğu görülmektedir (Şekil 4.22.a-b). HNT-Ep/BF numunelerinin fiber yüzeylerinde görülen pürüzlülük artışı çatlakların fiber-matris arayüzey bölgesi yerine çevre matris içerisinde ilerlemesinden kaynaklanmakta olup arayüzey etkileşiminin HNT'ler tarafından artırıldığına işaret etmektedir. Fiberlerin hasar gelişimi esnasında saf Ep/BF numunelerinde zayıf fiber-matris arayüzey yapışması nedeniyle daha kolay sıyrılarak ayrılması fakat HNT-Ep/BF numunelerinde ise daha iyi arayüzey yapışmasının nedeniyle sıyrılırken daha fazla enerji çekmesi genel olarak HNT-Ep/BF numunelerinin mekanik özelliklerindeki iyileşmeyi açıklar niteliktedir.

Şekil 4.22.c-d'de saf EP/BF numunelerinin 6 aylık yaşlandırma sonrasında fiber yüzeylerinin oldukça temiz bir sıyırma morfolojisi sergilemesi, HNT-Ep/BF numunelerinin ise daha pürüzlü bir yüzey sergilemesi, saf numunelerin tuzlu su yaşlandırmasından daha fazla etkilendiğini ortaya koymaktadır. Su moleküllerinin mikro çatlaklar yoluyla yapı içerisine nüfuz ederek fiber-matris ara yüzeyini tahrip ettiği (Athijayamani ve ark., 2009; Alamri ve Low, 2013) ve bunun sonucunda daha düşük kırılma tokluğuna neden olduğu tahmin edilmektedir (Mohan ve Kanny, 2011). Ayrıca Şekil.4.22.d'de yüksek büyütmelelerde görülen sıyrılmış HNT yuvaları da, HNT'lerin epoksi matristen sıyrılırken ek enerji gerektirmesiyle saf numunelere kıyasla HNT-Ep/BF nanokompozitlerin daha iyi kırılma tokluğu sağladığını düşündürmektedir.

Saf EP/BF numunelerde epoksi matrisin hem çatlak ilerlemesine karşı zayıf dirençli oluşu hem de su emilimine karşı savunmasız oluşu bu numunelerin 6 aylık yaşlandırma sonrasında daha düşük mekanik özellikler göstermesinin temel nedeni olarak görülmektedir. Öte yandan matrisine HNT ilavesi yapılmış HNT-Ep/BF numunelerinin hem nano ölçekli tokluk mekanizmalarıyla çatlak ilerlemesine karşı direncinin artırılmış olması hem de su difüzyonuna karşı bariyerliğinin gelişmiş olması avantaj yaratarak 6 aylık yaşlandırma sonrasında mekanik dayanımlar arası farkın giderek büyümesini açıklar niteliktedir.



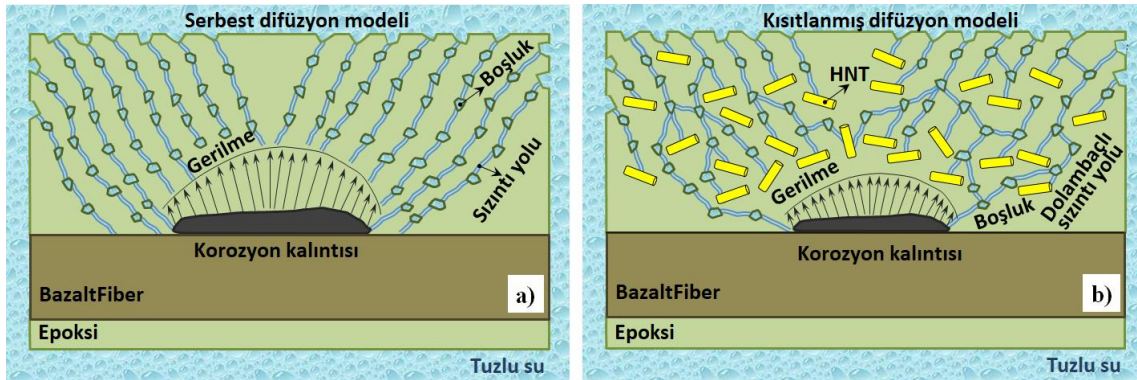
Şekil 4. 22. Fiber takviyeli tabakalı kompozitlerin tek kenar çentikli eğilme testi sonrası kırılma yüzeyi SEM görüntüleri: a) %0 (ag) HNT-Ep_kuru, b) %2 (ag) HNT-Ep_kuru, c) %0 (ag) HNT-Ep_6.ay, d) %2 (ag) HNT-Ep_6.ay

Tuzlu su ortamındaki bazalt fiber takviyeli epoksi kompozitlerin matrisine HNT ilavesinin yapılması ve yapılmaması durumu için suyun kompozit içerisindeki difüzyonuna ve su emiliminin fiber-matris arayüzeyinde sebep olduğu korozyon oluşumuna ait şematik gösterim Şekil 4.23.'te gösterildiği gibi modellenmiştir. Kompozit yapının bulunduğu ortamdaki su ve sodyum klorür moleküllerinin malzeme içerisine difüzyonu korozif bozulmanın ana sebebidir. Bu difüzyon kompozit yapısındaki, fiber, matris ve bunların ara yüzeyinin hidroliz reaksiyonuna sebep olarak moleküler zincirlerini bozabilmekte ve çapraz bağlı ağın sertleşme derecesini azaltarak malzeme performansındaki değişikliklere neden olmaktadır. Buna ilaveten fiber yapısında bulunan bazı kararlı olmayan metallerde (Si, Ti, ve Fe kararlı metalleri hariç), fiberden tuzlu suya difüze olmakta, tuzlu sudaki H_2O , O_2 , CO_2 molekülleri ve Cl , Na^+ iyonları da matris içerisindeki boşluklardan veya kanallardan yapı içerisine girerek fiberler ile reaksiyon verebilmektedir. Bu esnada fiberlerden bazı bileşenlerin (Ca, Mg, Al, ve K gibi) sızarak bu elementlerin fiber yüzeyinde korozyon tabakası oluşturması muhtemeldir. Tuzlu su ile bazalt fiberler arasındaki kimyasal etkileşimin sonucunda

fiberler üzerinde oluşan korozyon tabakası fiber-matris arayüzeyinde kalıntı gerilme oluşturarak fiber-matris arayüzey ayrılmasını tetiklemektedir (Wei ve ark., 2011).

Öte yandan, genel olarak mükemmel bariyer özellikleri sahip nanoparçacıkların malzeme içerisine katılması ile matrisi modifiye edilmiş kompozitlerde su emiliminin azaltıldığı bilinmektedir (Alamri ve Low, 2012a). Bu çalışmada HNT eklenerek matris ile ilişkili özellikleri iyileştirilmiş numunelerde geciktirilmiş veya yavaşlatılmış yaşlandırma etkisinden bahsetmek mümkündür. Bu durumun yüksek en-boy oranına sahip HNT'lerin, Şekil 4.23.b'de şematize edildiği gibi yüzeydeki kusurlardan penetre olan ve yapı içerisindeki boşluklardan sızan su moleküllerinin epoksi içerisinde yayılması sırasında dolambaçlı bir yol izlemesi sayesinde gerçekleştiği düşünülmektedir. Bu sayede HNT takviyelerinin kısıtlanmış difüzyon modelinde görüldüğü gibi kompozit yapı içerisine birim zaman da daha az miktarda tuzlu su girişine izin vererek, saf epoksiye kıyasla fiber-matris arayüzeyinde Şekil 4.23.b'de gösterildiği gibi daha küçük bir korozyon kalıntısı oluşmasını sağlayacaktır.

Epoksi matris içerisine HNT'lerin eklenmesiyle matrisin modifikasyonu durumunda, HNT'ler matrise mekanik dayanımın yanı sıra bariyer özellikte kazandırması sayesinde, fiber-matris arayüzeyinde oluşabilecek korozyon kalıntısının daha küçük boyutlarda meydana gelmesi, tuzlu su ortamında kompozitlerin daha uzun süre sürdürerek performans sergileyebileceğini göstermektedir.

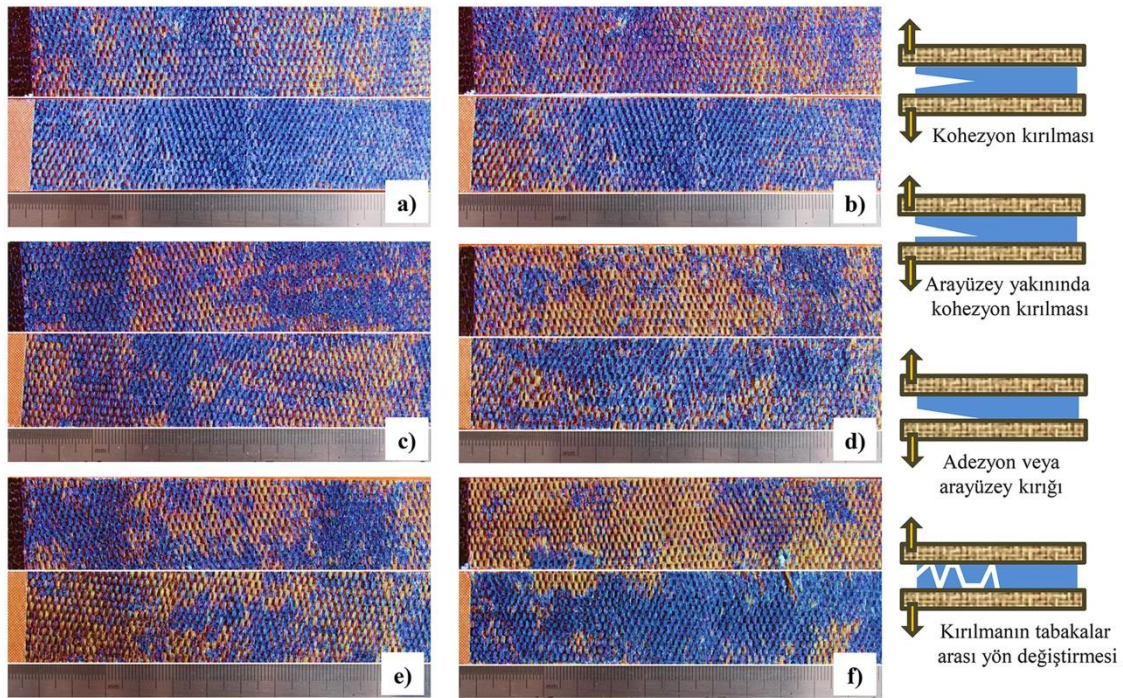


Şekil 4. 23. Tuzlu su yaşlandırmasında fiber-matris arayüzeyinde korozyon oluşumunun şematik diyagramı: a) Saf epoksi matrisli numunelerde gelişen serbest difüzyon modeli, b) HNT modifiye edilmiş epoksi matrisli numunelerde gerçekleşen kısıtlanmış difüzyon modeli

4.4.4. Mod-I tabakalar arası kırılma testleri hasar görüntüleri

Çift ankastre kiriş numunelerinin test sonrası ayrılma yüzeylerinin görüntüsü ve karşılaşılabilecek olası hasar modlarının şematik gösterimi Şekil 4.24.'te sunulmuştur.

Nem emiliminin yapıda plastikleşmeyi tetiklediği ve fiber-matris arayüzeyinde kalıntı iç gerilmelere neden olarak kırılma yüzeyi morfolojisinde değişimlere neden olduğu bilinmektedir (Thunga ve ark., 2011; Fernandes ve ark., 2016). Delaminasyon hasarının temel iki modu, bağlayıcı görevi gören epoksi matris içerisinde veya fiber-matris arayüzeyinde ilerleyen çatlak büyümesi olarak düşünülebilir. Yapıştırıcının bozulması ile fiber-matris ara yüzeyinde gelişen çatlama adezyon kırılması ve yapıştırıcı içerisinde meydana gelen çatlama kohezyon kırılması olarak bilinmektedir (Wang ve ark., 2016a; Summerscales ve ark., 2018). Fiber yüzeylerinde ki epoksi kalıntılarının mavi renkte kontrastlandırıldığı görüntülerde, yaşlandırılmamış numunelerde çatlak yayılımının baskın olarak kohezyon kırılma şeklinde geliştiği anlaşılmaktadır. 3 aylık yaşlandırma sonrasında matrisi HNT'ler ile modifiye edilmiş numunede kohezyon ve adezyon kırılması şeklinde karma bir hasar modu görülürken saf numunelerde çatlak yayılımının genel olarak fiber-epoksi arayüzeyinde ilerlediği adezyon kırılmasının hakim olduğu görülmektedir. 6 aylık yaşlandırma sonrasında ise HNT'ler ile modifiye edilen numunede çatlak yayılımının arayüzey yakınında ilerlediği zayıf kohezyon kırılması şeklinde ilerlediği görülürken saf numunede hasarın neredeyse tamamen arayüzeye taşındığı adezyon kırılmasının baskın olduğu görülmektedir. Bu durum HNT'lerin mod-I kırılma enerjisinde (G_{IC}) sebep olduğu artışı açıklar niteliktedir.

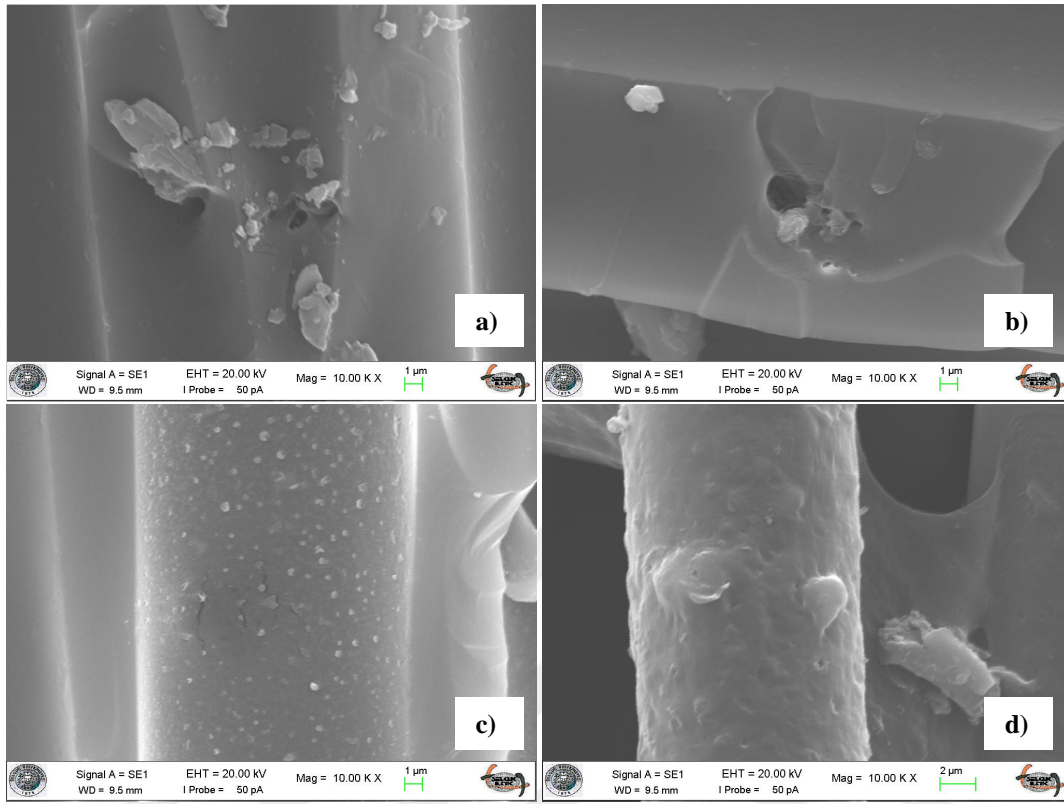


Şekil 4. 24. Tabakalı kompozitlerin mod-I tabakalar arası ayrılma testi sonrası kırılma yüzeylerinin fotoğraf görüntüsü: a) %2 (ag) HNT-Ep/BF_kuru, b) %0 (ag) HNT-Ep/BF_kuru, c) %2 (ag) HNT-Ep/BF_3.ay, d) %0 (ag) HNT-Ep/BF_3.ay, e) %2 (ag) HNT-Ep/BF_6.ay, f) %0 (ag) HNT-Ep/BF_6.ay

Matris ve fiber arasındaki yapışma, tabakalar arası çatlak ilerlemesine karşı gösterilen dirençte önemli rol oynamakta olup, kırılma tokluğu değeri çatlak büyümesinin meydana geldiği kırılma yüzeylerinin pürüzlülüğü ile doğrudan ilişkilidir (Eskizeybek ve ark., 2014). Bazalt fiber takviyeli tabakalı kompozit malzemelerin mod-I testleri ardından kırılma yüzeylerinin SEM fotoğrafları farklı büyütme oranlarında alınarak Şekil 4.25.'de verilmiştir. Tuzlu su yaşlandırması yapılmamış kuru numunelerden, saf olanda matris ile fiberler arasında zayıf yapışma durumu gözlenmekte olup, HNT'lerin eklenmesiyle hem fiber yüzeylerinde hem de fiberlerin matris içerisindeki yuvalarında yüzey pürüzlülüğünün arttığı görülmektedir (Şekil 4. 25.a-b).

Üç aylık şartlandırma periyodu sonrasında, matrisin sünekleşmesi ve HNT'lerin varlığı sayesinde daha büyük boyutlarda kırık parçacıkları oluşumu görülmekte olup, matris üzerindeki fiber yuvalarının hasarlı oluşu HNT modifiyeli numunelerin daha iyi delaminasyon direnci göstermesiyle ilişkilidir. Altı ay sonunda genel olarak iki grup numunenin fiber yüzeyleri ve fiberlerin matris içerisindeki yuvalarının pürüzlülüğünün azaldığı görülebilmektedir. Burada nanoparçacık içeren numunelerdeki tokluk artışının kırılma yüzeyleri pürüzlülüğündeki artış ile kendisini gösterdiği ve tabakalar arası kırılma davranışını doğrudan etkilediği anlaşılmaktadır (Barbezat ve ark., 2009).

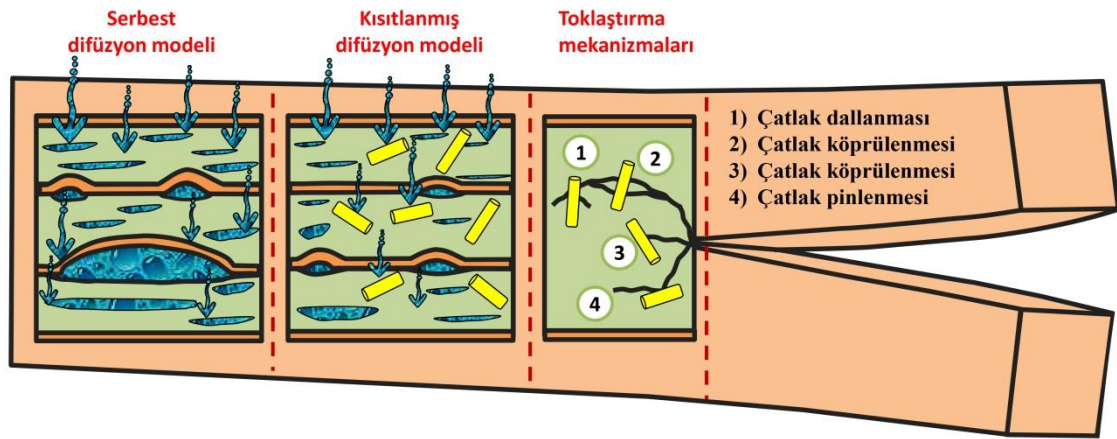
birikintileri görülmektedir. Sonuç olarak, tüm bu etkiler kompozitlerin özelliklerinin bozulma nedenlerindedir.



Şekil 4. 26. Tuzlu suda yaşlandırılmış tabakalı kompozitlere ait SEM görüntüleri: a) epoksi matriste oluşmuş muhtemel su giriş boşlukları, b) boşluk birleşmesiyle su kanalı oluşumu, c) korozyon birikintilerinin ve 3 aylık yaşlanmadan sonra fiber üzerinde mikro çatlakların oluşumu, d) 6 aylık yaşlandırmadan sonra fiber yüzeyinin görünüşü

DCB testlerinde yaşlandırılmış numunelerde tabakalar arası kırılma tokluğundaki azalmaya sebep olan mekanizmaların gelişimi, HNT'lerin bariyerlik ve toklaştırma etkileri Şekil 4.27.'de şematik olarak gösterilmiştir. Bilindiği üzere kompozit yapı suya daldırıldığında, nem ilk olarak malzeme boşluklarına emilir, daha sonra boşluk içerisinde ozmotik hücre oluşturarak, kendisini seyreltmek için boşluklar içine daha fazla su çekilmesine neden olmaktadır (Graham-Jones ve Summerscales, 2015). Bu şekilde boşluk içerisindeki çözelti hacminin artmasıyla absorbe edilen suyun boşluk sınırlarına iç basınç uygulaması neticesinde yapıda Şekil. 4.27.'de gösterildiği gibi yerel delaminasyonlar oluşmaya başlamaktadır. Bura da HNT ihtiva eden numunelerde elde edilen gelişmiş kırılma tokluğu değerlerinin, temelde farklı morfolojilere (tabaka, nanotüp vb.) sahip nanoparçacıklarının malzeme içerisine difüzyon ile giren su moleküllerinin kıvrımlı ve daha uzun bir yolda ilerlemesine sebep olarak, geçirgenlik özelliklerini azaltmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Nielsen,

1967). Öte yandan HNT'ler, yapı içerisinde çatlak saptırma, çatlak sabitleme ve çatlak köprüleme (Şekil 4.27) gibi toklaştırma mekanizmalarını gerçekleştirmesini sağlayarak mekanik performans artışına neden olmaktadır (Ye ve ark., 2007; Deng ve ark., 2008; Deng ve ark., 2009; Ye ve ark., 2011b; Alamri ve Low, 2012a). Özetle, HNT'ler ile modifiye edilmiş yaşlandırılmış numunelerde elde edilen daha yüksek tokluğun, HNT'lerin hem su molekülleri difüzyonunu kısıtlaması hem de yapı içerisinde toklaştırma mekanizmalarına sebep olması gibi iki ana etkinin bir araya gelmesinin sinerjik sonucu olarak görülmektedir.



Şekil 4. 27. Tabakalı kompozitlerde tuzlu suyun difüzyonunu, HNT'lerin bariyerlik ve toklaştırma etkileri

4.4.5. Kısa kiriş kayma testleri hasar görüntüleri

Kısa kiriş kayma testlerine maruz bırakılmış tabakalı kompozitlere ait fotoğraf görüntüleri Şekil 4.28.'de görülmektedir. Yaşlandırılmamış kuru numunelerde kompozitin nispeten gevrek yapısından dolayı hasarın fiber sıyrılması ve fiber kopması ile gelişen yırtılma benzeri bir hasar şeklinde olduğu görülmektedir. Yaşlandırılmış numunelerde artan daldırma periyodu ile birlikte kalıcı deformasyonda belirgin bir azalma görülmektedir. Bu azalışın plastikleşme etkisiyle, tabakalar arası dayanımın bozulması ve bu sayede kompozit yapının tabakalarının nispeten birbirlerinden bağımsızlaşması sayesinde kırılmaktan ziyade birbiri üzerinden kayması neticesinde gerçekleştiği düşünülmektedir. Yaşlandırma etkisiyle nispeten birbirinden bağımsızlaşmış gibi düşünülen bu tabakalar kuvvet altında kayarak kırılma olmadan deformasyona müsaade etmekte olup, kuvvet kaldırıldığında deformasyonun geri salınmasını sağlamaktadır. Bu durum kuvvet-yerdeğiştirme eğrisinde, rijitliği azalmakta

olan yaşlandırılmış numunelerde daha düşük çatlak başlatma enerjisine ihtiyaç duyularak numunelerin hasarlanması şeklinde kendisini göstermektedir.

Ayrıca kuvvet-yerdeğiştirme eğrilerinden, yaşlandırılmış numunelerde çatlak ilerleme enerjisinin belirgin bir şekilde kayma deformasyonu altında çekildiği anlaşılmaktadır. Yani hasar bilindiği üzere öncelikli olarak malzeme içerisinde bulunan muhtemel en zayıf bölgeden ilerleyeceği için, burada da sisteme verilen enerjinin büyük bir çoğunluğunun zayıflayan tabakalar arası bölgede kayma deformasyonunun gerçekleşmesi için harcadığı anlaşılmaktadır.



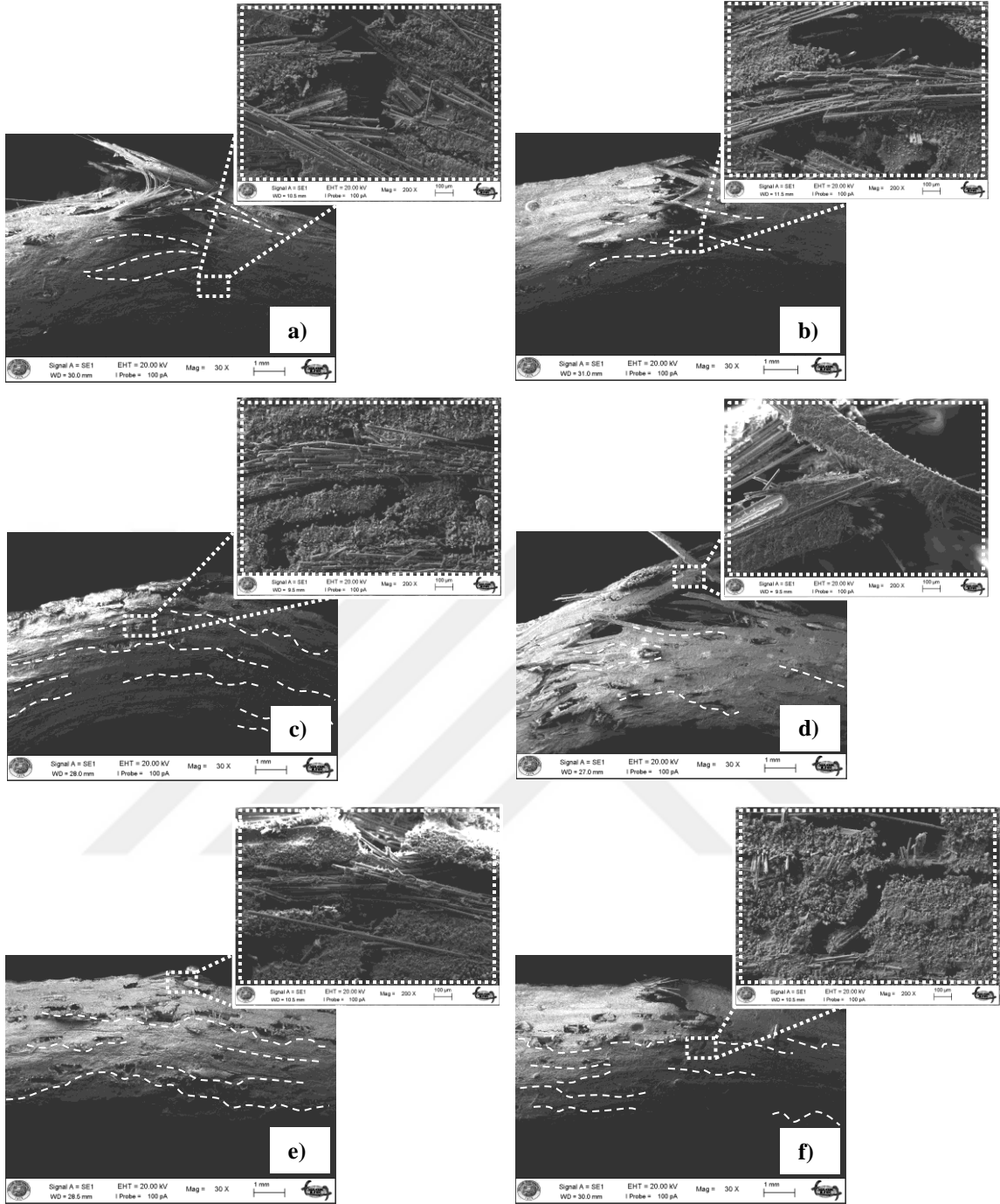
Şekil 4. 28. Kısa kiriş kayma testlerine maruz bırakılmış tabakalı kompozitlerin görüntüleri

Kısa kiriş testlerine maruz bırakılmış numunelerde hasar bölgelerinden alınmış SEM görüntüleri Şekil 4.29.'da görülmektedir. Yaşlandırma uygulanmamış kuru numunelere ait görüntüler 30 X büyütmede kıyaslandığında, hasarın delaminasyon ve fiber kopmalarının birlikte gerçekleştiği bir hasar mekanizması ile geliştiği ilk gözlemlerde kabaca anlaşılmaktadır. Saf epoksi matrisli olanda kopan fiberlerin tekil olarak gözlemlenebilmesi sebebiyle fiber sıyrılmalarının daha fazla gerçekleştiği, fakat HNT-Ep/BF nanokompozitte ise artan fiber-matris arayüzey etkileşimi (Luo ve ark., 2016) nedeniyle fiberlerin tekil olarak sıyrılmaktan ziyade tabaka kırılmaları neticesinde fiber demetleri olarak sıyrıldığı görülmektedir. Ayrıca 200 X büyütme altında saf epoksili numune de yönelimleri bozulmuş olan sıyrılmış fiberler dikkat çekerken HNT-Ep/BF nanokompozitte tabaka içerisinde oluşan çatlakta fiber köprülenmeleri görülmektedir (Şekil 4.29.a-b).

Şekil 4.29.c-d'de üç aylık yaşlandırma sonrasında kısa kiriş kayma testlerine maruz bırakılmış numunelerin hasarları kıyaslanmıştır. Bura da Şekil 4.29.c'de saf

epoksili numunenin çekme bölgesinde hasarın fiber tabakası kırılması ile başladığı görülsede, genel olarak malzeme kesitinde birçok tabaka arasında delaminasyon hasarının geliştiği dikkat çekmektedir. Şekil 4.29.d'de görülen HNT-Ep/BF nanokompozitte ise hasarın öncelikle ağırlıklı olarak küçük delaminasyonlar şeklinde gerçekleştiği ve daha sonrasında fiber kopmalarına gerçekleşmesi ile fiber sıyrılmalarının numune kesitinde görülen daha geniş delaminasyonları tetiklediği tahmin edilmektedir. Yüksek büyütme görüntülerde (200 X) ise HNT-Ep/BF olanda kırıldıktan sonra topluca sıyrılan fiber demetinin yüzeyinde bulunan matris kalıntısı malzemenin yük taşıma performansındaki gelişmişliği açıklar niteliktedir.

Tabakalı bir kompozitte delaminasyon, yükleme sırasında numuneye uygulanan enine kayma kuvvetinin, eşik değeri aştığında meydana gelmektedir. Düşük arayüzey kayma mukavemetinin delaminasyon hasarının başlatılması ve yayılmasında önemli bir etkendir (Sethi ve Ray, 2015). Numuneye yük uygulanması sırasında aktarılan deformasyon enerjisinin, öncelikli olarak yüksek dayanımlı olan fiberlerin koparılmasına harcanmasından ziyade, yaşlandırma ile dayanımı zayıflamış olan tabakalar arasında delaminasyonlar oluşumuna neden olarak harcanması hasar gelişiminde makul bir davranıştır. Bu sebeple 6 aylık yaşlandırma sonrasında özellikle Şekil 4.29.e'de görülen saf epoksi matrisli numune de hasarın tamamen delaminasyonlar ile tabakalar boyunca ilerlediği görülebilmektedir.



Şekil 4. 29. Kısa kiriş kayma test numunelerinin test sonrası hasar bölgelerine ait SEM görüntüleri: a) %0 (ag) HNT-Ep/BF_kuru, b) %2 (ag) HNT-Ep/BF_kuru, c) %0 (ag) HNT-Ep/BF_3.ay, d) %2 (ag) HNT-Ep/BF_3.ay, e) %0 (ag) HNT-Ep/BF_6.ay, f) 2% (ag) HNT-Ep/BF_6.ay

4.5. Yaşlandırmanın Etkisinin FTIR Spektroskopisi ile Araştırılması

Burada FTIR ölçümleri yapılarak öncelikle fiber içermeyen polimer numunelerde daha sonrasında ise fiber takviyeli kompozitlerde tuzlu su ve epoksi arasındaki kimyasal etkileşim incelenmiştir.

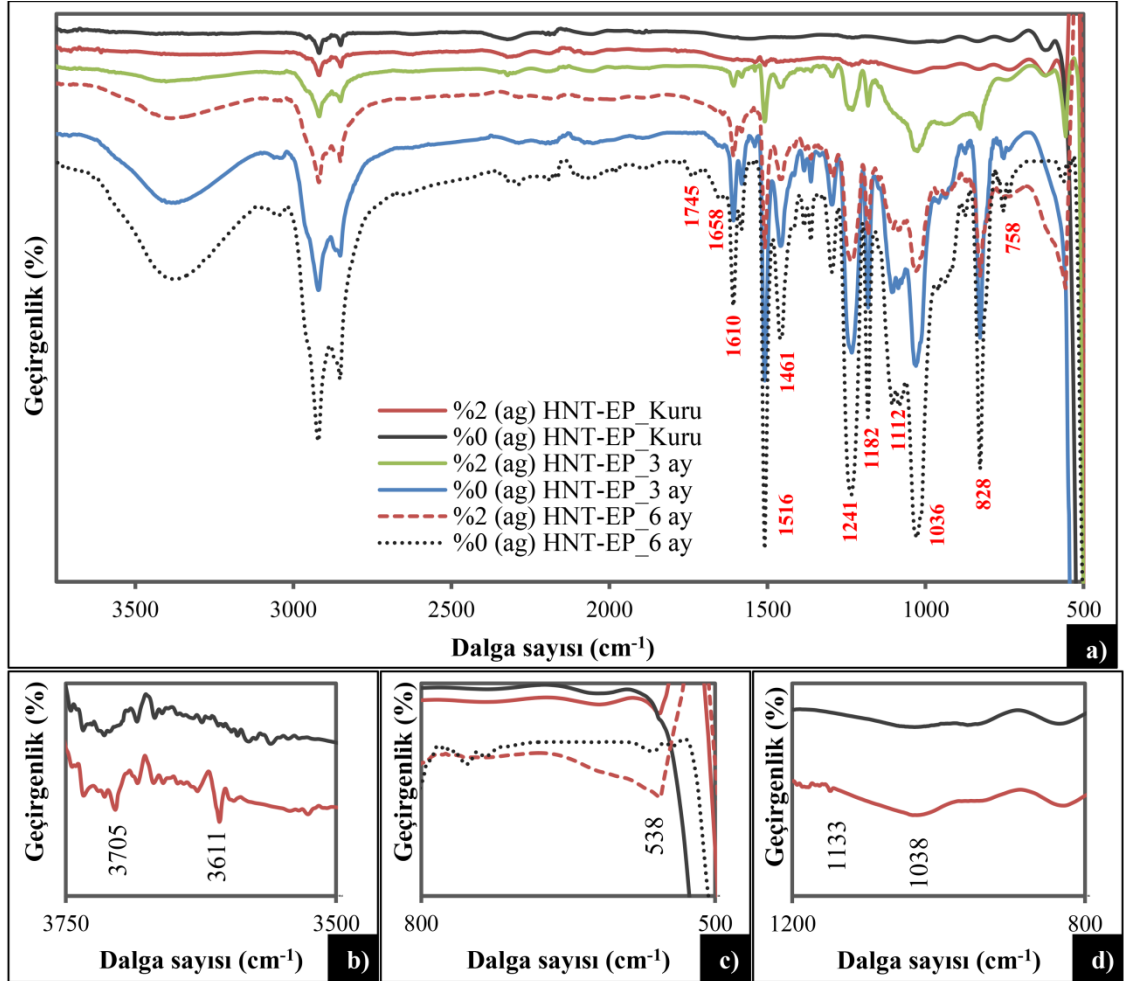
4.5.1. Epoksi Nanokompozitler ile tuzlu suyun kimyasal etkileşimi

Yapısı itibarıyla OH iyonları içermekte olan su, epoksi ağlarındaki hidrofilik (suyu seven) gruplarla reaksiyona girerek Van der Waals ve hidrojen bağları ile epoksi yapısına bağlanmakta ve bu etkileşimlerin bir sonucu olarak da, kızılötesi radyasyonun absorpsiyonu ve dolayısıyla FTIR spektrumunu etkilemektedir (Sugiman ve ark., 2016). Epoksi örnekleri tuzlu su yaşlandırmasının neden olduğu kimyasal etkileşimleri analiz etmek için FT-IR spektroskopisi ile incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.30.'da gösterilmiştir. Epoksi reçinesinin 1516 cm^{-1} ve 1610 cm^{-1} dalga sayısında benzen halkasından, 1180 cm^{-1} ve 1248 cm^{-1} dalga sayısında eter bağından (Liu ve ark., 2017), 1461 cm^{-1} 'de fenil grubundan (Ge ve ark., 2009), 1038 cm^{-1} alifatik karbon-oksijen gerilmesinden (O-CH) (Karayannidou ve ark., 2006) ve 836 cm^{-1} 'de =CH (İbrahim ve ark., 2014) gruplarına ait karakteristik absorpsiyon titreşim bantlarını sergilediği görülmektedir.

Şekil 4.30.b-d'de gösterilen 3705 cm^{-1} ve 3611 cm^{-1} 'deki Al-OH gerilme bantları, 538 cm^{-1} 'deki Al-O-Si titreşim bandı (Zhang ve ark., 2012), 1038 cm^{-1} 'deki düzlem içi Si-O gerilim bandı ve 1133 cm^{-1} 'deki dikey Si-O-Si germe bandı (Vahedi ve Pasbakhsh, 2014) karakteristik HNT bantlarından olup HNT'lerin eklenmesinin makul bir katkısını göstermektedir.

Özellikle saf epoksi gruplarına ait FTIR spektrumlarında 3408 , 1112 ve 1036 cm^{-1} dalga sayısında hidroksil gruplarının (OH) gerilme titreşimlerinde, tuzlusu da yaşlanma süresi boyunca hidroksil gruplarının oluşumunda dikkat çekici bir artış görülmektedir (Liu ve ark., 2017). Epoksinin su emiliminin, hidroksil grubu (OH) zirvesinin yoğunluğu ile ilişkili olduğu bilinmektedir (Alamri ve Low, 2012a). Şekil 4.30. genel olarak incelendiğinde, HNT'ler ile modifiye edilmiş epoksinin hidroksil grubu zirvesinin şiddetinin, saf epoksiden daha düşük olduğu görülmektedir. Bu bakımdan, HNT'lerin epoksi içindeki su alımını azaltmadaki etkisi açıkça anlaşılabilen olup, bu durum HNT'lerin eklenmesinin suyun difüzyonunu yavaşlatarak emilen su miktarını kısıtladığını onaylar niteliktedir. Ayrıca, 1658 cm^{-1} 'de bir amid pikinin oluşumu ve 1745 cm^{-1} 'de karbonil absorpsiyon pikindeki artış, alifatik yapıların oksidasyonu ile oluşan asidik ürünlerin oluşumuna işaret etmektedir (Dao ve ark., 2006; Miller ve ark., 2012). Bununla birlikte, görülen zirveler literatürle karşılaştırıldığında $0-20\text{ cm}^{-1}$ sınırları içerisinde yerel olarak farklı dalga numaralarına kaydığı görülmektedir. Bu karakteristik tepe noktalarındaki kaymalar, epoksi zincirleri ve tuzlu su arasındaki bağ enerjilerini etkileyen etkileşimlerin bir sonucu olarak

düşünülmektedir. FTIR sonuçları, ester halkalarının zamanla su ile etkileşimi neticesinde açıldığını ve ester bağlarının hidrolizinden dolayı karboksil ve hidroksil gruplarının oluşumunda artış olduğunu göstermektedir (Liu ve ark., 2017). Tüm bu FTIR sonuçları, epoksi-amin çapraz bağlı ağ yapısının tuzlu su yaşlandırmasından etkilendiğini göstermektedir.

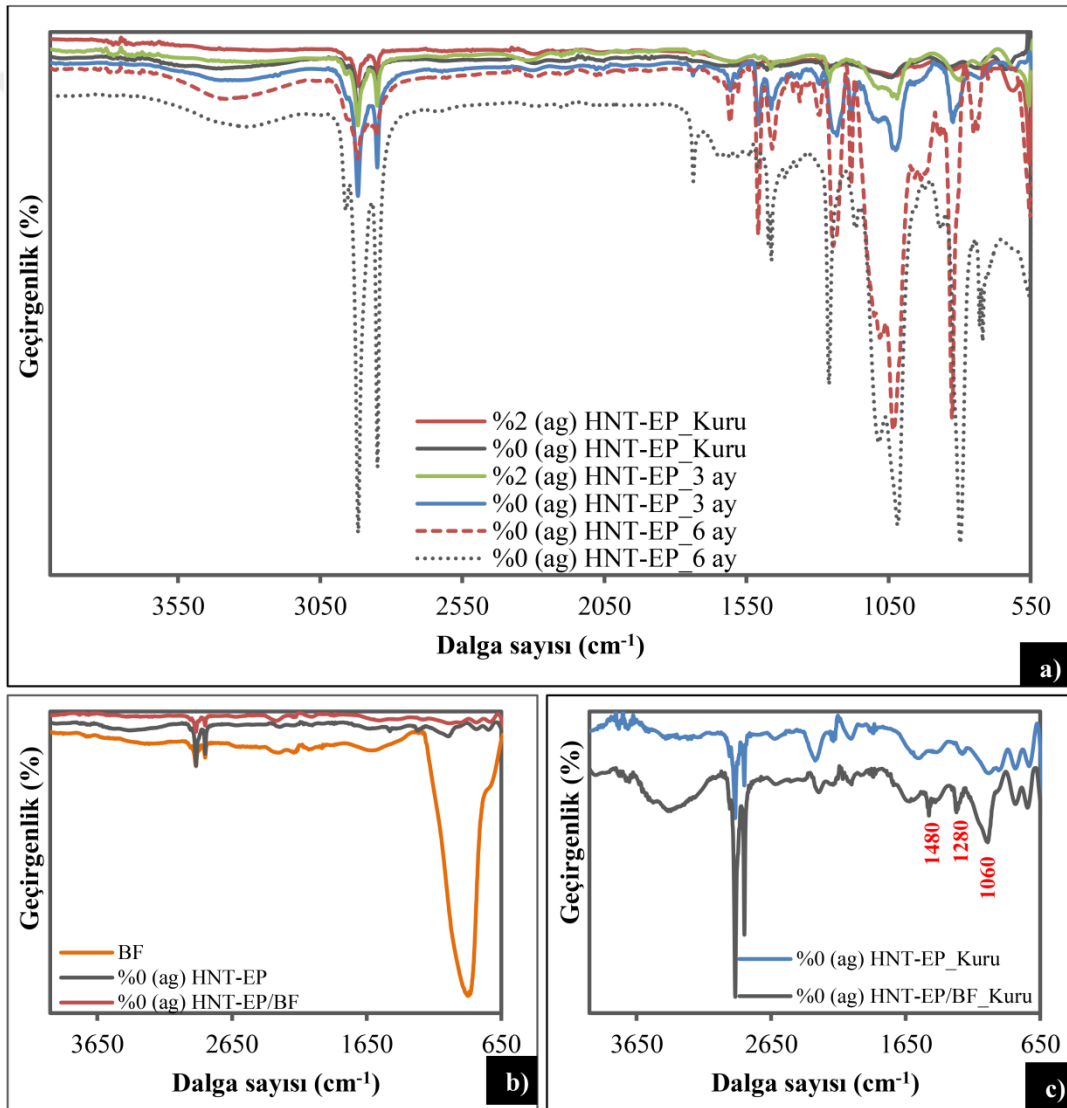


Şekil 4. 30. Epoksi numunelerin FTIR spektral analizi

4.5.2. Bazalt-Epoksi nanokompozitler ile tuzlu suyun kimyasal etkileşimi

Bazalt fiber takviyeli tabakalı kompozit numunelerinden alınan FTIR spektrumları Şekil 4.31.'de görülmektedir. Burada genel bir kıyaslama yapılacak olursa ilk olarak saf epoksi numunelerinde yaşlandırma süresinin artmasıyla birlikte 3000-3500 cm^{-1} arasındaki geniş hidroksil grupları (OH) gerilme titreşim bandı şiddetinde artış olduğunu ifade etmek mümkündür. 910 cm^{-1} de bazalt fiberin Si-O-Si grubuna atfedilen gerilme titreşim bandı Şekil 4.31.b' de görülmektedir (Angel ve ark., 2014; Liu

ve ark., 2019; Yassien ve El-Bakary, 2019). Şekil 4.31.c' de 910 cm^{-1} de bazalt fiberin Si-O-Si grubundan kaynaklanan bandın fiber-matris etkileşiminden dolayı 1060 cm^{-1} e kaydığı görülmektedir. 1480 cm^{-1} 'de gözlenen bant, epoksi-amin gruplarının fiber yapısındaki serbest silanol grupları ile hidrojen bağları vasıtasıyla (Eskizeybek ve ark., 2014) bir etkileşim olduğuna işaret etmektedir. Şekil 4.31.a' da $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ arası bölge numunelerde kıyaslanacak olursa, kuru numunelerde 1060 cm^{-1} 'de gözlenen ve fiber-matris etkileşiminden kaynaklanan bandın 1117 cm^{-1} civarında omuz oluşturduğu görülmekte olup, ara yüzey bağlantısının tuzlu su yaşlanmasından etkilendiğini kanıtlamaktadır.



Şekil 4. 31. EP/BF numunelerin FTIR spektral analizi

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Nanoparçacıkların geleneksel fiber takviyeli polimerik kompozitlere ilave edilmesiyle oluşturulan nanokompozitlerin sahip oldukları üstün özelliklerinin fark edilmesi üzerine, bu malzemelerin çeşitli sektörlerde hizmet sağlayabilmesi amacıyla son yıllarda birçok araştırma çalışması yapılmıştır. Bu tez çalışmasında da iyi fiyat-performans oranına sahip bazalt fiberler ile takviyelendirilmiş epoksi matrisli kompozitlerin, matrisi içerisine HNT'lerin ilave edilmesiyle elde edilen HNT-Ep/BF tabakalı nanokompozitlerin tuzlu su ortamında yaşlandırılması sonrası dayanım ve hasar mekanizmaları araştırılmıştır. Matris modifikasyonu için epoksi içerisine katılacak olan uygun HNT miktarı ağırlıkça farklı oranlarda HNT içeren Ep/BF nanokompozitlerin mekanik karakterizasyonu ile %2 olarak belirlenmiş ve bu aşamadan sonra vakum infüzyon yöntemi kullanılarak tabakalı HNT-Ep/BF nanokompozitlerin üretimi gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışma kapsamında aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Kullanılan üretim yöntemi ile epoksi içerisine ağırlıkça %2 oranında HNT ilavesi ile matris modifikasyonun yapılması gerekliliği, en iyi mekanik özelliklerin elde edilmesi açısından uygun değer olarak tespit edilmiştir. Daha yüksek oranda HNT'lerin kullanılması ile mekanik özelliklerdeki düşüş, SEM analizlerinde görüldüğü gibi HNT'lerin reçine içerisinde lokal olarak kümelenerek aglomer olması ve bunun neticesinde gerilme konsantrasyonlarına sebep olmasına bağlanmıştır.
- Mekanik testler sonrasında nanokompozitlerde gözlenen mekanik performans artışı, kırılma morfolojisinde gözlenen değişiklikler ile ilişkilendirilmiş ve nanotüp yapıların matristen sıyrılması veya kopması, çatlak köprülenmesi, çatlak yön değiştirmesi, çatlak durdurması ve çatlak dallanması gibi toklaştırma etkilerine atfedilmiştir.
- Tuzlu suda yaşlandırılan numunelerde mekanik bozunmanın sebebi yapılan makroskopik ve mikroskopik incelemelerde, mikro boşlukların birleşmesi ile oluşan kanallardan suyun nüfuz ederek, zamanla matrisin plastikleşmesine ve aynı zamanda tabakalar arasında gerilme konsantrasyonu yaratarak delaminasyonlara sebep olmasına bağlanmıştır.

Tuzlu suda yaşlandırılan numunelerden her iki grupta da genel olarak mekanik performansta bir azalma görülse de, nanokompozitlerde bu düşüşün daha ağırdan gerçekleşiyor olması HNT'lerin su emilimine karşı bariyerlik özellik göstermesi ile ilişkilendirilmiştir.

- Tuzlu su yaşlandırmasının epoksi reçinesinin kimyasal bağ yapısına etkisi FT-IR analizleri ile incelenmiştir. Nanokompozitlerde daha az olduğu düşünülen su emilimi, FT-IR spektrumunda gözlenen daha küçük OH pikleri ile açıklanmıştır.
- Çekme deneyi sonuçları ağırlıkça %2 oranının da HNT'lerin epoksi reçinesine eklenmesi ile sırasıyla çekme dayanımı ve çekme uzaması değerlerinde yaklaşık olarak %33 ve %31 kadar artış sağlandığını göstermiştir. Eğilme deneyi sonuçları ise aynı oranda HNT'lerin epoksi reçinesine eklenmesi ile sırasıyla eğilme dayanımı ve birim yerdeğiştirme değerlerinde yaklaşık olarak %25 ve %45 kadar artış sağlandığını göstermiştir. Tek kenar çentikli eğilme deneyi numunelerinden elde edilen gerilme şiddet faktörü değerinde ise %51 kadar artış tespit edilmiştir. Epoksi reçinesinin HNT modifikasyonu sayesinde gevrek kırılma eğiliminin azaltıldığı ve tokluğunu arttırdığı hem mekanik testlerle hem de kırılma yüzey pürüzlülüğündeki artışlarla gözlenmiştir.
- Fiber takviyesiz epoksi numunelerinin tuzlu suda 6 ay süresince yaşlandırma işlemi sonrasında çekme dayanımı ve çekme uzaması değerlerinde sırasıyla yaklaşık %28 ve %38 düşme tespit edilirken, saf epoksidede bu oranlar yaklaşık %37 ve %44 kadar tespit edilmiştir. Öte yandan 6 ay yaşlandırılmış nanokompozitlerin eğilme dayanımında yaşlandırılmamış olanlarına kıyasla %35 kadar bir düşüş ölçülürken saf epoksidede yaklaşık %42 olarak ölçülmüştür.
- Fiber takviyesiz epoksi numunelerin %2 (ag) HNT'lerin eklenmesiyle kuru numunelerde sağlanan yaklaşık %32.6 kadar olan gerilme artışı, yaşlandırma süresince saf epoksi numunelerinin daha hızlı bir şekilde tuzlu sudan etkilenmesi neticesinde %2 (ag) HNT-Ep nanokompozitlerin 6 ay sonrasında %53 kadar daha iyi çekme dayanımı göstermesini sağlamıştır.

- Fiber takviyesiz epoksi numuneler için 6 aylık yaşlandırma periyodu sonrasında %2 (ag) HNT-Ep nanokompozit için eğilme dayanımı yaklaşık olarak 79 MPa değerine ve saf epoksi içinde 56.6 MPa değerine düşmüş olsa da nanotakviyeler sayesinde nanokompozitler %39.3 kadar daha fazla eğilme dayanımı göstermektedir. Benzer şekilde %2 (ag) HNT-Ep için 2.23 GPa ve saf epoksi için 1.72 GPa olarak hesaplanan eğilme elastikiyet modülleri arasındaki fark nanokompozitlerin 6 ay yaşlandırılması sonrasında yaklaşık olarak %30 kadar daha iyi eğilme rijitliğine sahip olduğunu göstermektedir.
- Fiber takviyesiz epoksi numunelere uygulanan 6 aylık tuzlu su da yaşlandırma işleminden sonra kırılma tokluklarındaki azalma saf Ep ve HNT-Ep nanokompozit numuneleri için sırasıyla %33.5 ve %21.3 olarak hesaplanmıştır. Fakat çarpıcı bir şekilde 6 aylık yaşlandırma sonrasında saf EP ve HNT-Ep numunelerinin kırılma tokluklarının kıyaslanmasıyla nanokompozitin %79 kadar daha yüksek kırılma tokluğu gösterdiği hesaplanmıştır.
- Bazalt fiber takviyeli HNT-Ep/BF nanokompozitlerde HNT'lerin epoksi içerisine ağırlıkça %2 kadar eklenmesiyle yapılan matris modifikasyonu sayesinde çekme dayanımı, eğilme dayanımı, mod-I tabakalar arası kırılma tokluğu ve tabakalar arası kayma gerilmesi değerlerinde sırasıyla %35, %32, %18 ve %19 kadar artış sağlanmıştır.
- Bazalt fiber takviyeli kompozitlerden matrisine nanotakviyesi yapılan HNT-Ep/BF numunelerinde çekme ve eğilme dayanımları 6 ay sonunda sırasıyla yaklaşık %37 ve %44 kadar düşerken saf olanında bu oran %45 ve %52 civarında hesaplanmıştır. Mod-I tabakalar arası kırılma tokluğu değerlerindeki azalışlarda 6 ay yaşlandırma sonrasında HNT-Ep/BF nanokompozitler de yaklaşık %55 civarında hesaplanırken, saf epoksili olanlarda yaklaşık olarak %61 kadar hesaplanmıştır. İki numune gurubunun da altıncı ay kırılma tokluğu değerleri kendi arasında kıyaslandığında HNT-Ep/BF numunelerinin %34 kadar daha fazla tokluğa sahip olduğu tespit edilmiştir.
- Bazalt fiber takviyeli kompozit numunelerde 6 aylık yaşlandırma sonrası yapılan testlerde HNT modifiye edilmiş numunelerin saf epoksi

numunelerine kıyasla yaklaşık %56 kadar daha yüksek çekme mukavemetine ve yaklaşık %7 kadar daha fazla birim uzamaya sahip olduğu hesaplanmıştır. Kuru numunelerde HNT ilavesi ile elde edilen %17.5'lük uzama artışının, 6 ay yaşlandırılmış numunelerde %7'ye düşerek yaklaşması, saf numunelerde daha fazla su emilimi ile daha fazla plastikleşme etkisi olduğunu göstermektedir.

- Bazalt fiber takviyeli tabakalı kompozitlere %2 (ag) HNT'lerin eklenmesiyle kuru numunelerde yaklaşık %24.5 kadar artış gözlenen kırılma tokluğu değeri, yaşlandırma süresince saf epoksi numunelerinin daha hızlı bir şekilde tuzlu sudan etkilenmesi neticesinde 6.ay sonunda %2 (ag) HNT-Ep nanokompozitlerde %44 daha yüksek olarak ölçülmüştür.
- Bazalt fiber takviyeli tabakalı kompozitlere %2 (ag) HNT'lerin eklenmesiyle kuru numunelerde yaklaşık %19 kadar olarak gelişmiş olan tabakalar arası kayma gerilmesi değeri, 6. ay sonrasında ki sonuçların kendi arasında kıyaslanması durumunda %51 kadar daha iyi performans sağladığını ortaya koymuştur.

Fiber takviyeli kompozitlerin mekanik performansındaki azalmanın esas olarak su moleküllerinin veya iyonların kompozit içerisine nüfuz etmesi ile matrisin, fiberin veya ara yüzey hasarının katastrofik bir sonucu olarak ortaya çıktığı anlaşılmıştır. Epoksi reçinesi içindeki boşluklar ve çatlaklar, kompozit içerisine su moleküllerinin girmesine izin vererek matris yapısını bozulmaya teşvik etmektedir. Bununla birlikte, epoksi matrisin HNT'ler ile modifikasyonu sayesinde, temelde matrisin mekanik özellikleri iyileştirilmekte olup, HNT'lerin matris çatlaklarının oluşumunu sınırlayarak ve su moleküllerine karşı bariyer etki oluşturarak, fiber takviyeli tabakalı kompozitlerin korozyon direnci ve kullanım esnekliğini, hibridizasyon ile arttırılabileceği tespit edilmiştir.

5.2. Öneriler

- Bir boyutlu yapıya sahip olan HNT'ler ile matris modifikasyonun hem normal şartlarda hem de tuzlu su ortamında yaşlandırılmış malzemelerde iyi mekanik sonuçlar sağladığı açıktır. Mekanik ve su bariyerlik özelliklerinin daha da iyileştirilebilmesi açısından HNT yapılarına ilaveten nanokil gibi iki boyutlu nanolevha formundaki yapılarlada matrisin hibritlenmesi incelenebilir.
- Uygulanan statik testlere ilaveten dinamik ve dinamik termomekanik yükleme koşullarındaki davranışları incelenebilir.
- Tuzlu su yaşlandırmasına ilaveten sıcak su, soğuk su veya asidik ortam gibi farklı çevre koşullarında yaşlandırma etkileri araştırılabilir.
- HNT'lerin fonksiyonelleştirilmesi veya farklı yöntemlerle nanoparçacıkların matris içerisinde dağıtılması üzerine çalışmalar yapılarak, ağırlıkça daha yüksek oranlarda HNT'lerin epoksi içerisinde homojen bir şekilde dağıtılabirliği araştırılabilir ve matrisin daha fazla HNT içermesi durumunda yaşlandırma etkileri incelenebilir.

KAYNAKLAR

- Abdelkader, A. ve White, J., 2005, Water absorption in epoxy resins: The effects of the crosslinking agent and curing temperature, *Journal of Applied Polymer Science*, 98 (6), 2544-2549.
- Abdullayev, E., Joshi, A., Wei, W., Zhao, Y. ve Lvov, Y., 2012, Enlargement of halloysite clay nanotube lumen by selective etching of aluminum oxide, *Acs Nano*, 6 (8), 7216-7226.
- Acar, V., Cakir, F., Alyamaç, E. ve Seydibeyoğlu, M. Ö., 2017, Basalt fibers, In: *Fiber Technology for Fiber-Reinforced Composites*, Eds: Elsevier, p. 169-185.
- Ajayan, P. M., Schadler, L. S. ve Braun, P. V., 2006, *Nanocomposite science and technology*, John Wiley & Sons, p.
- Akbarinezhad, E., Ebrahimi, M., Sharif, F. ve Ghanbarzadeh, A., 2014, Evaluating protection performance of zinc rich epoxy paints modified with polyaniline and polyaniline-clay nanocomposite, *Progress in Organic Coatings*, 77 (8), 1299-1308.
- Alamri, H. ve Low, I. M., 2012a, Effect of water absorption on the mechanical properties of nano-filler reinforced epoxy nanocomposites, *Materials & Design*, 42, 214-222.
- Alamri, H. ve Low, I. M., 2012b, Microstructural, mechanical, and thermal characteristics of recycled cellulose fiber-halloysite-epoxy hybrid nanocomposites, *Polymer Composites*, 33 (4), 589-600.
- Alamri, H. ve Low, I. M., 2013, Effect of water absorption on the mechanical properties of nanoclay filled recycled cellulose fibre reinforced epoxy hybrid nanocomposites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 44, 23-31.
- Albdiry, M. ve Yousif, B., 2014, Role of silanized halloysite nanotubes on structural, mechanical properties and fracture toughness of thermoset nanocomposites, *Materials & Design*, 57, 279-288.
- Anderson, T. L., 2017, *Fracture mechanics: fundamentals and applications*, CRC press, p.
- Angel, M., Lazcano, G. ve Weidong, Y., 2014, Radiative and thermal characterization of basalt fabric as an alternative for firefighter protective clothing, *Materials Science An Indian Journal*, 10, 371-376.
- Argüelles, A., Viña, J., Canteli, A., Castrillo, M. ve Bonhomme, J., 2008, Interlaminar crack initiation and growth rate in a carbon-fibre epoxy composite under mode-I fatigue loading, *Composites Science and Technology*, 68 (12), 2325-2331.
- Artemenko, S., 2003, Polymer composite materials made from carbon, basalt, and glass fibres. Structure and properties, *Fibre Chemistry*, 35 (3), 226-229.
- Ashcroft, I., Wahab, M. A., Crocombe, A., Hughes, D. ve Shaw, S., 2001, The effect of environment on the fatigue of bonded composite joints. Part 1: testing and fractography, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 32 (1), 45-58.
- Athijayamani, A., Thiruchitrabalam, M., Natarajan, U. ve Pazhanivel, B., 2009, Effect of moisture absorption on the mechanical properties of randomly oriented natural fibers/polyester hybrid composite, *Materials Science and Engineering: A*, 517 (1-2), 344-353.

- Avilés, F. ve Aguilar-Montero, M., 2010, Mechanical degradation of foam-cored sandwich materials exposed to high moisture, *Composite structures*, 92 (1), 122-129.
- Ayatollahi, M., Shadlou, S. ve Shokrieh, M., 2011, Mixed mode brittle fracture in epoxy/multi-walled carbon nanotube nanocomposites, *Engineering Fracture Mechanics*, 78 (14), 2620-2632.
- Azeez, A. A., Rhee, K. Y., Park, S. J. ve Hui, D., 2013, Epoxy clay nanocomposites—processing, properties and applications: A review, *Composites Part B: Engineering*, 45 (1), 308-320.
- Bal, S. ve Saha, S., 2017, Effect of sea and distilled water conditioning on the overall mechanical properties of carbon nanotube/epoxy composites, *International Journal of Damage Mechanics*, 26 (5), 758-770.
- Baley, C., Davies, P., Grohens, Y. ve Dolto, G., 2004, Application of interlaminar tests to marine composites. A literature review, *Applied Composite Materials*, 11 (2), 99-126.
- Bandyopadhyay, A. K., 2008, Nano materials, New Age International, p. 2.
- Barbezat, M., Brunner, A., Neola, A., Rees, M., Gasser, P. ve Terrasi, G., 2009, Fracture behavior of GFRP laminates with nanocomposite epoxy resin matrix, *Journal of Composite Materials*, 43 (9), 959-976.
- Berahman, R., Raiati, M., Mazidi, M. M. ve Paran, S. M. R., 2016, Preparation and characterization of vulcanized silicone rubber/halloysite nanotube nanocomposites: Effect of matrix hardness and HNT content, *Materials & Design*, 104, 333-345.
- Bergan, A., Dávila, C., Leone, F., Awerbuch, J. ve Tan, T.-M., 2016, A Mode I cohesive law characterization procedure for through-the-thickness crack propagation in composite laminates, *Composites Part B: Engineering*, 94, 338-349.
- Berozashvili, M., 2001, Continuous reinforcing fibers are being offered for construction, civil engineering and other composites applications, *Adv Mater Com News, Compos Worldwide*, 6, 5-6.
- Berry, N., d'Almeida, J., Barcia, F. ve Soares, B., 2007, Effect of water absorption on the thermal–mechanical properties of HTPB modified DGEBA-based epoxy systems, *Polymer testing*, 26 (2), 262-267.
- Brantseva, T., Ilyin, S., Gorbunova, I. Y., Antonov, S., Korolev, Y. M. ve Kerber, M., 2016, Epoxy reinforcement with silicate particles: Rheological and adhesive properties-Part II: Characterization of composites with halloysite, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 68, 248-255.
- Brunner, A., Murphy, N. ve Pinter, G., 2009, Development of a standardized procedure for the characterization of interlaminar delamination propagation in advanced composites under fatigue mode I loading conditions, *Engineering Fracture Mechanics*, 76 (18), 2678-2689.
- Buehler, F. ve Seferis, J., 2000, Effect of reinforcement and solvent content on moisture absorption in epoxy composite materials, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 31 (7), 741-748.
- Campbell, F. C., 2010, Structural composite materials, ASM international, p. 1-15.
- Campbell Jr, F. C., 2011, Manufacturing technology for aerospace structural materials, Elsevier, p.
- Carlsson, L. A., Adams, D. F. ve Pipes, R. B., 2014, Experimental characterization of advanced composite materials, CRC press, p.

- Castrillo, P., Olmos, D., Sue, H.-J. ve González-Benito, J., 2015, Mechanical characterization and fractographic study of epoxy–kaolin polymer nanocomposites, *Composite structures*, 133, 70-76.
- Cavaco, L. I. ve Melo, J. A., 2012, Polyurethane: Properties, Structure, and Applications, Nova Science, p.
- Cheng, S., Xie, S.-J., Carrillo, J.-M. Y., Carroll, B., Martin, H., Cao, P.-F., Dadmun, M. D., Sumpter, B. G., Novikov, V. N. ve Schweizer, K. S., 2017, Big effect of small nanoparticles: a shift in paradigm for polymer nanocomposites, *Acs Nano*, 11 (1), 752-759.
- Commission, E. E., 2011, Commission Recommendation of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial, *Off. J. Eur. Union*, 275, 38.
- Cosar, S., Urhan, O., Erturk, S. ve Sonmazcelik, T., 2005, Image processing supported tensile test for analysis of crack propagation in polypropylene material, *Signal Processing and Communications Applications Conference, 2005. Proceedings of the IEEE 13th*, 87-90.
- Crosby, A. J. ve Lee, J. Y., 2007, Polymer nanocomposites: the “nano” effect on mechanical properties, *Polymer Reviews*, 47 (2), 217-229.
- Czigány, T., 2005, Discontinuous basalt fiber-reinforced hybrid composites, *Polymer Composites*, 309-328.
- d'Almeida, J. ve Monteiro, S., 1997, The role of the resin matrix/hardener ratio on the mechanical properties of low volume fraction epoxy composites, *Advanced Performance Materials*, 4 (3), 285-295.
- Dao, B., Hodgkin, J., Krstina, J., Mardel, J. ve Tian, W., 2006, Accelerated aging versus realistic aging in aerospace composite materials. II. Chemistry of thermal aging in a structural composite, *Journal of Applied Polymer Science*, 102 (4), 3221-3232.
- Darıcık, F. ve Çelebi, K., 2017, Karbon Lifi/Epoksi Tabakalı Kompozit Malzemelerin Farklı Ortam Şartlarındaki Mod I Kırılma Davranışı, *Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 32 (1), 223-234.
- Davies, P. ve Rajapakse, Y. D., 2014, Durability of composites in a marine environment, Springer, p.
- Davies, P. ve Verbouwe, W., 2018, Evaluation of basalt fibre composites for marine applications, *Applied Composite Materials*, 25 (2), 299-308.
- Dehkordi, M. T., Nosratty, H., Shokrieh, M. M., Minak, G. ve Ghelli, D., 2010, Low velocity impact properties of intra-ply hybrid composites based on basalt and nylon woven fabrics, *Materials & Design*, 31 (8), 3835-3844.
- Deng, S., Zhang, J., Ye, L. ve Wu, J., 2008, Toughening epoxies with halloysite nanotubes, *Polymer*, 49 (23), 5119-5127.
- Deng, S., Zhang, J. ve Ye, L., 2009, Halloysite–epoxy nanocomposites with improved particle dispersion through ball mill homogenisation and chemical treatments, *Composites Science and Technology*, 69 (14), 2497-2505.
- Deniz, M. E., Ozdemir, O., Ozen, M. ve Karakuzu, R., 2013, Failure pressure and impact response of glass–epoxy pipes exposed to seawater, *Composites Part B: Engineering*, 53, 355-361.
- Deroiné, M., Le Duigou, A., Corre, Y.-M., Le Gac, P.-Y., Davies, P., César, G. ve Bruzaud, S., 2014, Accelerated ageing of polylactide in aqueous environments: Comparative study between distilled water and seawater, *Polymer Degradation and Stability*, 108, 319-329.

- Dhokal, H., Zhang, Z. ve Richardson, M., 2007, Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites, *Composites Science and Technology*, 67 (7-8), 1674-1683.
- Dhand, V., Mittal, G., Rhee, K. Y., Park, S.-J. ve Hui, D., 2015, A short review on basalt fiber reinforced polymer composites, *Composites Part B: Engineering*, 73, 166-180.
- Dittanet, P. ve Pearson, R. A., 2012, Effect of silica nanoparticle size on toughening mechanisms of filled epoxy, *Polymer*, 53 (9), 1890-1905.
- Dorigato, A., Pegoretti, A. ve Quaresimin, M., 2011, Thermo-mechanical characterization of epoxy/clay nanocomposites as matrices for carbon/nanoclay/epoxy laminates, *Materials Science and Engineering: A*, 528 (19-20), 6324-6333.
- Drzal, L. ve Herrera-Franco, P. J., 2002, Measurement methods for fiber-matrix adhesion in composite materials, In: *Adhesion Science and Engineering*, Eds: Elsevier, p. 605-660.
- Du, M., Guo, B. ve Jia, D., 2006, Thermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly (propylene), *European Polymer Journal*, 42 (6), 1362-1369.
- Du, M., Guo, B., Lei, Y., Liu, M. ve Jia, D., 2008, Carboxylated butadiene–styrene rubber/halloysite nanotube nanocomposites: interfacial interaction and performance, *Polymer*, 49 (22), 4871-4876.
- Duncan, T. V., 2011, Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: barrier materials, antimicrobials and sensors, *Journal of colloid and interface science*, 363 (1), 1-24.
- Eskizeybek, V., 2012, Yüzeylerine kimyasal olarak karbon nanotüpler bağlanmış örgü cam fiber/epoksi nanokompozitlerin üretimi ve tabakalar arası kırılma davranışının incelenmesi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Eskizeybek, V., Avcı, A. ve Gülce, A., 2014, The Mode I interlaminar fracture toughness of chemically carbon nanotube grafted glass fabric/epoxy multi-scale composite structures, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 63, 94-102.
- Eskizeybek, V., Ulus, H., Kaybal, H. B., Şahin, Ö. S. ve Avcı, A., 2018, Static and dynamic mechanical responses of CaCO₃ nanoparticle modified epoxy/carbon fiber nanocomposites, *Composites Part B: Engineering*, 140, 223-231.
- Estevez, R., Tijssens, M. ve Van der Giessen, E., 2000, Modeling of the competition between shear yielding and crazing in glassy polymers, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 48 (12), 2585-2617.
- Faber, K. T. ve Evans, A. G., 1983, Crack deflection processes—I. Theory, *Acta Metallurgica*, 31 (4), 565-576.
- Fan, Z., Santare, M. H. ve Advani, S. G., 2008, Interlaminar shear strength of glass fiber reinforced epoxy composites enhanced with multi-walled carbon nanotubes, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39 (3), 540-554.
- Fareed Elgabbas, E. A. A., Brahim Benmokrane., 2015, Physical and mechanical characteristics of new basalt-FRP bars for reinforcing concrete structures, *Construction and Building Materials*, 95, 623-635.
- Fernandes, R., De Moura, M. ve Moreira, R., 2016, Effect of moisture on pure mode I and II fracture behaviour of composite bonded joints, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 68, 30-38.
- Fiore, V., Di Bella, G. ve Valenza, A., 2011, Glass–basalt/epoxy hybrid composites for marine applications, *Materials & Design*, 32 (4), 2091-2099.

- Fiore, V., Scalici, T., Di Bella, G. ve Valenza, A., 2015, A review on basalt fibre and its composites, *Composites Part B: Engineering*, 74, 74-94.
- Fragassa, C., 2017, Marine Applications of Natural Fibre-Reinforced Composites: A Manufacturing Case Study, In: *Advances in Applications of Industrial Biomaterials*, Eds: Springer, p. 21-47.
- Gao, C. ve Zhou, C., 2019, Moisture absorption and cyclic absorption–desorption characters of fibre-reinforced epoxy composites, *Journal of materials science*, 54 (11), 8289.
- Garcia-Espinel, J., Castro-Fresno, D., Gayo, P. P. ve Ballester-Muñoz, F., 2015, Effects of sea water environment on glass fiber reinforced plastic materials used for marine civil engineering constructions, *Materials & Design (1980-2015)*, 66, 46-50.
- Ge, D., Yang, L., Li, Y. ve Zhao, J., 2009, Hydrophobic and thermal insulation properties of silica aerogel/epoxy composite, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355 (52-54), 2610-2615.
- Gorrasi, G., Pantani, R., Murariu, M. ve Dubois, P., 2014, PLA/halloysite nanocomposite films: water vapor barrier properties and specific key characteristics, *Macromolecular Materials and Engineering*, 299 (1), 104-115.
- Graham-Jones, J. ve Summerscales, J., 2015, Marine applications of advanced fibre-reinforced composites, Woodhead Publishing, p. 86-87.
- Greenhalgh, E., 2009, Failure analysis and fractography of polymer composites, Elsevier, p.
- Guo, B., Zou, Q., Lei, Y., Du, M., Liu, M. ve Jia, D., 2009, Crystallization behavior of polyamide 6/halloysite nanotubes nanocomposites, *Thermochimica Acta*, 484 (1-2), 48-56.
- Ha, S.-R., Rhee, K.-Y., Park, S.-J. ve Lee, J. H., 2010, Temperature effects on the fracture behavior and tensile properties of silane-treated clay/epoxy nanocomposites, *Composites Part B: Engineering*, 41 (8), 602-607.
- Halley, P. J., 2009, Morphology Development in Thermoset Nanocomposites, *Optimization of Polymer Nanocomposite Properties*.
- Han, S. ve Chung, D., 2013, Strengthening and stiffening carbon fiber epoxy composites by halloysite nanotubes, carbon nanotubes and silicon carbide whiskers, *Applied clay science*, 83, 375-382.
- Han, W., Chen, S., Campbell, J., Zhang, X. ve Tang, Y., 2016, Fracture toughness and wear properties of nanosilica/epoxy composites under marine environment, *Materials Chemistry and Physics*, 177, 147-155.
- Hanid, N. A., Wahit, M. U., Guo, Q., Mahmoodian, S. ve Soheilmoghaddam, M., 2014, Development of regenerated cellulose/halloysites nanocomposites via ionic liquids, *Carbohydrate polymers*, 99, 91-97.
- Hao, L. ve Yu, W., 2009, Evaluation of thermal protective performance of basalt fiber nonwoven fabrics, *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 100 (2), 551-555.
- Hedicke-Höchstötter, K., Lim, G. T. ve Altstädt, V., 2009a, Novel polyamide nanocomposites based on silicate nanotubes of the mineral halloysite, *Composites Science and Technology*, 69 (3), 330-334.
- Hedicke-Höchstötter, K., Lim, G. T. ve Altstädt, V., 2009b, Novel polyamide nanocomposites based on silicate nanotubes of the mineral halloysite, *Composites Science and Technology*, 69 (3-4), 330-334.
- Hemmatpour, H., Haddadi-Asl, V. ve Roghani-Mamaqani, H., 2015, Synthesis of pH-sensitive poly (N, N-dimethylaminoethyl methacrylate)-grafted halloysite

- nanotubes for adsorption and controlled release of DPH and DS drugs, *Polymer*, 65, 143-153.
- Heslehurst, R. B., 2014, Defects and damage in composite materials and structures, CRC Press, p.
- Hollaway, L., 2010, A review of the present and future utilisation of FRP composites in the civil infrastructure with reference to their important in-service properties, *Construction and Building Materials*, 24 (12), 2419-2445.
- Hossain, M. K., Chowdhury, M. M. R., Imran, K. A., Salam, M. B., Tauhid, A., Hosur, M. ve Jeelani, S., 2014, Effect of low velocity impact responses on durability of conventional and nanophased CFRP composites exposed to seawater, *Polymer Degradation and Stability*, 99, 180-189.
- Hussan, F., Hojjayi, M., Okamoto, M. ve Gorga, R. E., 2006, Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing and Application, *J. comp. mat*, 40 (17).
- Ibrahim, S., Daik, R. ve Abdullah, I., 2014, Functionalization of liquid natural rubber via oxidative degradation of natural rubber. *Polymers* 6: 2928–2941.
- Ismail, H., Pasbakhsh, P., Fauzi, M. A. ve Bakar, A. A., 2008, Morphological, thermal and tensile properties of halloysite nanotubes filled ethylene propylene diene monomer (EPDM) nanocomposites, *Polymer testing*, 27 (7), 841-850.
- Jajam, K., Rahman, M., Hosur, M. ve Tippur, H., 2014, Fracture behavior of epoxy nanocomposites modified with polyol diluent and amino-functionalized multi-walled carbon nanotubes: A loading rate study, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 59, 57-69.
- Jamshaid, H. ve Mishra, R., 2016, A green material from rock: basalt fiber—a review, *The Journal of The Textile Institute*, 107 (7), 923-937.
- Jia, X., Zhu, J., Li, W., Chen, X. ve Yang, X., 2015, Compressive and tensile response of CFRP cylinders induced by multi-walled carbon nanotubes, *Composites Science and Technology*, 110, 35-44.
- Jin, H., Yang, B., Jin, F.-L. ve Park, S.-J., 2015, Fracture toughness and surface morphology of polysulfone-modified epoxy resin, *Journal of industrial and engineering chemistry*, 25, 9-11.
- Joo, Y., Sim, J. H., Jeon, Y., Lee, S. U. ve Sohn, D., 2013, Opening and blocking the inner-pores of halloysite, *Chemical Communications*, 49 (40), 4519-4521.
- Jouault, N., Moll, J. F., Meng, D., Windsor, K., Ramcharan, S., Kearney, C. ve Kumar, S. K., 2013, Bound polymer layer in nanocomposites, *ACS Macro Letters*, 2 (5), 371-374.
- Joussein, E., Petit, S., Churchman, J., Theng, B., Righi, D. ve Delvaux, B., 2005, Halloysite clay minerals—a review, *Clay minerals*, 40 (4), 383-426.
- Kamar, N. T. ve Drzal, L. T., 2016, Micron and nanostructured rubber toughened epoxy: A direct comparison of mechanical, thermomechanical and fracture properties, *Polymer*, 92, 114-124.
- Karayannidou, E. G., Achilias, D. S. ve Sideridou, I. D., 2006, Cure kinetics of epoxy–amine resins used in the restoration of works of art from glass or ceramic, *European Polymer Journal*, 42 (12), 3311-3323.
- Karbhari, V. M. ve Xian, G., 2009, Hygrothermal effects on high VF pultruded unidirectional carbon/epoxy composites: Moisture uptake, *Composites Part B: Engineering*, 40 (1), 41-49.
- Kaybal, H. B., Ulus, H., Demir, O., Şahin, Ö. S. ve Avcı, A., 2018, Effects of alumina nanoparticles on dynamic impact responses of carbon fiber reinforced epoxy

- matrix nanocomposites, *Engineering Science and Technology, an International Journal*.
- Kenane, M., Azari, Z., Benmedakhene, S. ve Benzeggagh, M., 2011, Experimental development of fatigue delamination threshold criterion, *Composites Part B: Engineering*, 42 (3), 367-375.
- Kim, J.-K. ve Sham, M.-L., 2000, Impact and delamination failure of woven-fabric composites, *Composites Science and Technology*, 60 (5), 745-761.
- Kim, M., Rhee, K., Park, S. ve Hui, D., 2012, Effects of silane-modified carbon nanotubes on flexural and fracture behaviors of carbon nanotube-modified epoxy/basalt composites, *Composites Part B: Engineering*, 43 (5), 2298-2302.
- Kim, M. T., Kim, M. H., Rhee, K. ve Park, S., 2011, Study on an oxygen plasma treatment of a basalt fiber and its effect on the interlaminar fracture property of basalt/epoxy woven composites, *Composites Part B: Engineering*, 42 (3), 499-504.
- Kim, M. T., Rhee, K. Y., Kim, H. J. ve Jung, D. H., 2013, A study on the fracture toughness of seawater-absorbed carbon nanotube/epoxy/basalt composites, *Carbon letters*, 14 (3), 190-192.
- Kim, M. T., Rhee, K. Y., Jung, I., Park, S. J. ve Hui, D., 2014, Influence of seawater absorption on the vibration damping characteristics and fracture behaviors of basalt/CNT/epoxy multiscale composites, *Composites Part B: Engineering*, 63, 61-66.
- Knoll, J., Riecken, B., Kosmann, N., Chandrasekaran, S., Schulte, K. ve Fiedler, B., 2014, The effect of carbon nanoparticles on the fatigue performance of carbon fibre reinforced epoxy, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 67, 233-240.
- Kootsookos, A. ve Mouritz, A., 2004, Seawater durability of glass-and carbon-polymer composites, *Composites Science and Technology*, 64 (10), 1503-1511.
- Kumar, R. S., 2016, Textiles for industrial applications, CRC Press, p.
- Landel, R. F. ve Nielsen, L. E., 1993, Mechanical properties of polymers and composites, CRC press, p.
- Le Gac, P.-Y., Le Saux, V., Paris, M. ve Marco, Y., 2012, Ageing mechanism and mechanical degradation behaviour of polychloroprene rubber in a marine environment: Comparison of accelerated ageing and long term exposure, *Polymer Degradation and Stability*, 97 (3), 288-296.
- Lee, J. H., Rhee, K. Y. ve Lee, J. H., 2010, Effects of moisture absorption and surface modification using 3-aminopropyltriethoxysilane on the tensile and fracture characteristics of MWCNT/epoxy nanocomposites, *Applied Surface Science*, 256 (24), 7658-7667.
- Lee, M. C. ve Peppas, N. A., 1993, Models of moisture transport and moisture-induced stresses in epoxy composites, *Journal of Composite Materials*, 27 (12), 1146-1171.
- Li, Y., Yang, T., Yu, T., Zheng, L. ve Liao, K., 2011, Synergistic effect of hybrid carbon nanotube-graphene oxide as a nanofiller in enhancing the mechanical properties of PVA composites, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (29), 10844-10851.
- Liu, M., Guo, B., Du, M., Cai, X. ve Jia, D., 2007, Properties of halloysite nanotube-epoxy resin hybrids and the interfacial reactions in the systems, *Nanotechnology*, 18 (45), 455703.

- Liu, M., Guo, B., Du, M., Lei, Y. ve Jia, D., 2008, Natural inorganic nanotubes reinforced epoxy resin nanocomposites, *Journal of Polymer Research*, 15 (3), 205-212.
- Liu, M., Jia, Z., Jia, D. ve Zhou, C., 2014, Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite, *Progress in polymer science*, 39 (8), 1498-1525.
- Liu, Q., Shaw, M. T., Parnas, R. S. ve McDonnell, A. M., 2006a, Investigation of basalt fiber composite mechanical properties for applications in transportation, *Polymer Composites*, 27 (1), 41-48.
- Liu, Q., Shaw, M. T., Parnas, R. S. ve McDonnell, A. M., 2006b, Investigation of basalt fiber composite aging behavior for applications in transportation, *Polymer Composites*, 27 (5), 475-483.
- Liu, S., Fan, X. ve He, C., 2016, Improving the fracture toughness of epoxy with nanosilica-rubber core-shell nanoparticles, *Composites Science and Technology*, 125, 132-140.
- Liu, S., Wu, G., Yu, J., Chen, X., Guo, J., Zhang, X., Wang, P. ve Yin, X., 2019, Surface modification of basalt fiber (BF) for improving compatibilities between BF and poly lactic acid (PLA) matrix, *Composite Interfaces*, 26 (4), 275-290.
- Liu, T., Guo, X., Liu, W., Hao, C., Wang, L., Hiscox, W. C., Liu, C., Jin, C., Xin, J. ve Zhang, J., 2017, Selective cleavage of ester linkages of anhydride-cured epoxy using a benign method and reuse of the decomposed polymer in new epoxy preparation, *Green Chemistry*, 19 (18), 4364-4372.
- Liu, W., Hoa, S. V. ve Pugh, M., 2005, Fracture toughness and water uptake of high-performance epoxy/nanoclay nanocomposites, *Composites Science and Technology*, 65 (15), 2364-2373.
- Lopresto, V., Leone, C. ve De Iorio, I., 2011, Mechanical characterisation of basalt fibre reinforced plastic, *Composites Part B: Engineering*, 42 (4), 717-723.
- Lu, Z., Xian, G. ve Li, H., 2014, Effects of thermal aging on the water uptake behavior of pultruded BFRP plates, *Polymer Degradation and Stability*, 110, 216-224.
- Luo, C., Zou, Z., Luo, B., Wen, W., Li, H., Liu, M. ve Zhou, C., 2016, Enhanced mechanical properties and cytocompatibility of electrospun poly (l-lactide) composite fiber membranes assisted by polydopamine-coated halloysite nanotubes, *Applied Surface Science*, 369, 82-91.
- Ma, G., Yan, L., Shen, W., Zhu, D., Huang, L. ve 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.
- Mahesh, K. V., Murthy, H. N., Kumaraswamy, B., Sridhar, R., Krishna, M. ve Sherigara, B., 2013, The influence of montmorillonite on mechanical, thermal and fire retardation properties of vinyl ester/glass composites, *Journal of Composite Materials*, 47 (17), 2163-2178.
- Mallick, P. K., 2007, Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing, and design, CRC press, p.
- Mandzy, N., Grulke, E. ve Druffel, T., 2005, Breakage of TiO₂ agglomerates in electrostatically stabilized aqueous dispersions, *Powder technology*, 160 (2), 121-126.
- Manjunatha, C., Taylor, A., Kinloch, A. ve Sprenger, S., 2010, The tensile fatigue behaviour of a silica nanoparticle-modified glass fibre reinforced epoxy composite, *Composites Science and Technology*, 70 (1), 193-199.

- Marney, D., Russell, L., Wu, D., Nguyen, T., Cramm, D., Rigopoulos, N., Wright, N. ve Greaves, M., 2008, The suitability of halloysite nanotubes as a fire retardant for nylon 6, *Polymer Degradation and Stability*, 93 (10), 1971-1978.
- Martin, R. H., 1997, Delamination characterization of woven glass/polyester composites, *Journal of Composites, Technology and Research*, 19 (1), 20-28.
- Matějka, L., 2009, Epoxy-silica/silsesquioxane polymer nanocomposites, In: *Hybrid Nanocomposites for Nanotechnology*, Eds: Springer, p. 1-84.
- Maurin, R., Perrot, Y., Bourmaud, A., Davies, P. ve Baley, C., 2009, Seawater ageing of low styrene emission resins for marine composites: Mechanical behaviour and nano-indentation studies, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 40 (8), 1024-1032.
- May-Pat, A. ve Avilés, F., 2014, Long term water uptake of a low density polyvinyl chloride foam and its effect on the foam microstructure and mechanical properties, *Materials & Design*, 57, 728-735.
- Mazumdar, S., 2001, *Composites manufacturing: materials, product, and process engineering*, CrC press, p.
- Merhari, L., 2009, *Hybrid nanocomposites for nanotechnology*, Springer, p.
- Miller, S. G., Roberts, G. D., Bail, J. L., Kohlman, L. W. ve Binienda, W. K., 2012, Effects of hygrothermal cycling on the chemical, thermal, and mechanical properties of 862/W epoxy resin, *High Performance Polymers*, 24 (6), 470-477.
- Mingchao, W., Zuoguang, Z., Yubin, L., Min, L. ve Zhijie, S., 2008, Chemical durability and mechanical properties of alkali-proof basalt fiber and its reinforced epoxy composites, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 27 (4), 393-407.
- Miravete, A., 2007, *Processing and manufacturing composite design tutorial*, Aero/Astro Department, Stanford University.
- Mittal, G., Dhand, V., Rhee, K. Y., Park, S. J., Kim, H.-J. ve Jung, D. H., 2015, Investigation of seawater effects on the mechanical properties of untreated and treated MMT-based glass fiber/vinylester composites, *Ocean Engineering*, 108, 393-401.
- Mohamed, E., 2017, Nanotechnology: Future of environmental air pollution control, *Environmental Management and Sustainable Development*, 6 (2), 429-454.
- Mohan, T. ve Kanny, K., 2011, Water barrier properties of nanoclay filled sisal fibre reinforced epoxy composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42 (4), 385-393.
- Montazeri, A. ve Chitsazzadeh, M., 2014, Effect of sonication parameters on the mechanical properties of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites, *Materials & Design (1980-2015)*, 56, 500-508.
- Morey, B., 2007, Processes Reduce Composite Costs, *Manufacturing Engineering*, 138 (4).
- Mouritz, A., Bains, C. ve Herszberg, I., 1999, Mode I interlaminar fracture toughness properties of advanced textile fibreglass composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 30 (7), 859-870.
- Mouritz, A., Gellert, E., Burchill, P. ve Challis, K., 2001a, Review of advanced composite structures for naval ships and submarines, *Composite structures*, 53 (1), 21-42.
- Mouritz, A. P., Gellert, E., Burchill, P. ve Challis, K., 2001b, Review of advanced composite structures for naval ships and submarines, *Composite structures*, 53 (1), 21-42.

- Moy, P. ve Karasz, F., 1980, Epoxy-water interactions, *Polymer Engineering & Science*, 20 (4), 315-319.
- Müller, K., Bugnicourt, E., Latorre, M., Jorda, M., Echegoyen Sanz, Y., Lagaron, J., Miesbauer, O., Bianchin, A., Hankin, S. ve Bölz, U., 2017, Review on the processing and properties of polymer nanocomposites and nanocoatings and their applications in the packaging, automotive and solar energy fields, *Nanomaterials*, 7 (4), 74.
- Naebe, M., Abolhasani, M. M., Khayyam, H., Amini, A. ve Fox, B., 2016, Crack damage in polymers and composites: A review, *Polymer Reviews*, 56 (1), 31-69.
- Nasir, V., Karimipour, H., Taheri-Behrooz, F. ve Shokrieh, M., 2012, Corrosion behaviour and crack formation mechanism of basalt fibre in sulphuric acid, *Corrosion Science*, 64, 1-7.
- Nielsen, L. E., 1967, Models for the permeability of filled polymer systems, *Journal of Macromolecular Science—Chemistry*, 1 (5), 929-942.
- Ning, N.-y., Yin, Q.-j., Luo, F., Zhang, Q., Du, R. ve Fu, Q., 2007, Crystallization behavior and mechanical properties of polypropylene/halloysite composites, *Polymer*, 48 (25), 7374-7384.
- Norman, D. A. ve Robertson, R. E., 2003, Rigid-particle toughening of glassy polymers, *Polymer*, 44 (8), 2351-2362.
- O'Brien, T. K., 1998, Interlaminar fracture toughness: the long and winding road to standardization, *Composites Part B: Engineering*, 29 (1), 57-62.
- Okada, A., Kawasumi, M., Usuki, A., Kojima, Y., Kurauchi, T. ve Kamigaito, O., 1990, 45-50.
- Oterkus, E., Diyaroglu, C., De Meo, D. ve Allegri, G., 2016, Fracture modes, damage tolerance and failure mitigation in marine composites, In: *Marine Applications of Advanced Fibre-Reinforced Composites*, Eds: Elsevier, p. 79-102.
- Parameswaranpillai, J., Hameed, N., Kurian, T. ve Yu, Y., 2016, *Nanocomposite Materials: Synthesis, Properties and Applications*, CRC Press, p.
- Paran, S., Naderi, G. ve Ghoreishy, M., 2017, Microstructure and mechanical properties of thermoplastic elastomer nanocomposites based on PA6/NBR/HNT, *Polymer Composites*, 38, E451-E461.
- Paris, I., Minguet, P. J. ve O'Brier, T., 2003, Comparison of delamination characterization for IM7/8552 composite woven and tape laminates, In: *Composite Materials: Testing and Design, Fourteenth Volume*, Eds: ASTM International, p.
- Park, S. Y., Choi, W. J., Choi, H. S. ve Kwon, H., 2010, Effects of surface pre-treatment and void content on GLARE laminate process characteristics, *Journal of Materials Processing Technology*, 210 (8), 1008-1016.
- Peacock, A. J. ve Calhoun, A., 2012, *Polymer Chemistry: Properties and Application*, Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, p.
- Picard, E., Vermogen, A., Gérard, J.-F. ve Espuche, E., 2007, Barrier properties of nylon 6-montmorillonite nanocomposite membranes prepared by melt blending: influence of the clay content and dispersion state: consequences on modelling, *Journal of Membrane Science*, 292 (1), 133-144.
- Pokropivny, V., Lohmus, R., Hussainova, I., Pokropivny, A. ve Vlassov, S., 2007, *Introduction to nanomaterials and nanotechnology*, Tartu University Press Ukraine, p.
- Prashantha, K., Lacrampe, M. ve Krawczak, P., 2011a, Processing and characterization of halloysite nanotubes filled polypropylene nanocomposites based on a

- masterbatch route: effect of halloysites treatment on structural and mechanical properties, *Express Polymer Letters*, 5 (4).
- Prashantha, K., Schmitt, H., Lacrampe, M. ve Krawczak, P., 2011b, Mechanical behaviour and essential work of fracture of halloysite nanotubes filled polyamide 6 nanocomposites, *Composites Science and Technology*, 71 (16), 1859-1866.
- Prolongo, S., Gude, M., Sanchez, J. ve Urena, A., 2009, Nanoreinforced epoxy adhesives for aerospace industry, *The Journal of Adhesion*, 85 (4-5), 180-199.
- Prolongo, S., Gude, M. ve Urena, A., 2012, Water uptake of epoxy composites reinforced with carbon nanofillers, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 43 (12), 2169-2175.
- Qin, Q. ve Ye, J., 2015, Toughening mechanisms in composite materials, Elsevier, p.
- Quino, G., El Yagoubi, J. ve Lubineau, G., 2014, Characterizing the toughness of an epoxy resin after wet aging using compact tension specimens with non-uniform moisture content, *Polymer Degradation and Stability*, 109, 319-326.
- Rachmadini, Y., Tan, V. ve Tay, T., 2010, Enhancement of mechanical properties of composites through incorporation of CNT in VARTM-a review, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 29 (18), 2782-2807.
- Rahman, M. M., Hosur, M., Zainuddin, S., Jajam, K. C., Tippur, H. V. ve Jeelani, S., 2012, Mechanical characterization of epoxy composites modified with reactive polyol diluent and randomly-oriented amino-functionalized MWCNTs, *Polymer testing*, 31 (8), 1083-1093.
- Ramirez, F., Carlsson, L. ve Acha, B., 2008, Evaluation of water degradation of vinyl ester and epoxy matrix composites by single fiber and composite tests, *Journal of materials science*, 43 (15), 5230-5242.
- Ratna, D., Manoj, N., Chandrasekhar, L. ve Chakraborty, B., 2004, Novel epoxy compositions for vibration damping applications, *Polymers for advanced Technologies*, 15 (10), 583-586.
- Ratna, D., 2007, Epoxy composites: impact resistance and flame retardancy, iSmithers Rapra Publishing, p.
- Ray, S. S. ve Okamoto, M., 2003, Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Progress in polymer science*, 28 (11), 1539-1641.
- Reifsnider, K. L., 2012, Fatigue of composite materials, Elsevier, p.
- Reuvers, N., Huinink, H., Fischer, H. ve Adan, O., 2013, The influence of ions on water transport in nylon 6 films, *Polymer*, 54 (20), 5419-5428.
- Rosselli, F. ve Santare, M., 1997, Comparison of the short beam shear (SBS) and interlaminar shear device (ISD) tests, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 28 (6), 587-594.
- Rouxel, D. ve Vincent, B., 2014, Dispersion of nanoparticles: From organic solvents to polymer solutions, *Ultrasonics sonochemistry*, 21 (1), 149-153.
- Saçak, M., 1998, Polimer kimyasına giriş, *Ankara Üniversitesi Yayınları, Yayın* (50).
- Sadler, R. L., Sharpe, M., Panduranga, R. ve Shivakumar, K., 2009, Water immersion effect on swelling and compression properties of Eco-Core, PVC foam and balsa wood, *Composite structures*, 90 (3), 330-336.
- Saghafi, H., Palazzetti, R., Zucchelli, A. ve Minak, G., 2015, Influence of electrospun nanofibers on the interlaminar properties of unidirectional epoxy resin/glass fiber composite laminates, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 34 (11), 907-914.

- Saif, M. J., Naveed, M., Zia, K. M. ve Asif, M., 2016, Pristine and γ -irradiated halloysite reinforced epoxy nanocomposites–Insight study, *Radiation Physics and Chemistry*, 127, 115-121.
- Salazar, A., Prolongo, S. ve Rodríguez, J., 2010, The effect of hygrothermal conditions on the fracture toughness of epoxy/poly (styrene-co-allyl alcohol) blends, *Materials Letters*, 64 (2), 167-169.
- Samui, A., Chakraborty, B. ve Ratna, D., 2004, Evaluation of FRP composites based on conventional and multifunctional epoxy resins: a comparative study, *Int J Plastic Technol*, 8, 279-286.
- Saravanan, D., 2006, Spinning the rocks-basalt fibres, *IE (I) Journal-TX*, 86, 39-45.
- Satapathy, B. K., Ganß, M., Pötschke, P. ve Weidisch, R., 2010, Stress transfer and fracture mechanisms in carbon nanotube-reinforced polymer nanocomposites, In: Optimization of Polymer Nanocomposite Properties, Eds: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim, p. 139-172.
- Sauter, C., Emin, M., Schuchmann, H. ve Tavman, S., 2008, Influence of hydrostatic pressure and sound amplitude on the ultrasound induced dispersion and de-agglomeration of nanoparticles, *Ultrasonics sonochemistry*, 15 (4), 517-523.
- Savage, S., 2004, Defence applications of nanocomposite materials, Swedish Defence Research Agency Kista, Sweden, p.
- Scalici, T., Pitarresi, G., Badagliacco, D., Fiore, V. ve Valenza, A., 2016, Mechanical properties of basalt fiber reinforced composites manufactured with different vacuum assisted impregnation techniques, *Composites Part B: Engineering*, 104, 35-43.
- Scheffler, C., Förster, T., Mäder, E., Heinrich, G., Hempel, S. ve Mechtcherine, V., 2009a, Aging of alkali-resistant glass and basalt fibers in alkaline solutions: Evaluation of the failure stress by Weibull distribution function, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355 (52-54), 2588-2595.
- Scheffler, C., Förster, T., Mäder, E., Heinrich, G., Hempel, S. ve Mechtcherine, V., 2009b, Aging of alkali-resistant glass and basalt fibers in alkaline solutions: Evaluation of the failure stress by Weibull distribution function, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355 (52), 2588-2595.
- Senthil, T., Weng, Z. ve Wu, L., 2017, Interlaminar microstructure and mechanical response of 3D robust glass fabric-polyester composites modified with carbon nanofibers, *Carbon*, 112, 17-26.
- Sethi, S. ve Ray, B. C., 2015, Environmental effects on fibre reinforced polymeric composites: Evolving reasons and remarks on interfacial strength and stability, *Advances in colloid and interface science*, 217, 43-67.
- Seydibeyoglu, M. O., Mohanty, A. K. ve Misra, M., 2017, Fiber technology for fiber-reinforced composites, Woodhead Publishing, p.
- Seyhan, A. T., Tanoglu, M. ve Schulte, K., 2008, Mode I and mode II fracture toughness of E-glass non-crimp fabric/carbon nanotube (CNT) modified polymer based composites, *Engineering Fracture Mechanics*, 75 (18), 5151-5162.
- Sheikh-Ahmad, J. Y., 2009, Machining of polymer composites, Springer, p.
- Shindo, Y., Inamoto, A. ve Narita, F., 2005, Characterization of Mode I fatigue crack growth in GFRP woven laminates at low temperatures, *Acta materialia*, 53 (5), 1389-1396.
- Shokrieh, M. M. ve Memar, M., 2010, Stress corrosion cracking of basalt/epoxy composites under bending loading, *Applied Composite Materials*, 17 (2), 121-135.

- Siddiqui, N. A., Li, E. L., Sham, M.-L., Tang, B. Z., Gao, S. L., Mäder, E. ve Kim, J.-K., 2010, Tensile strength of glass fibres with carbon nanotube–epoxy nanocomposite coating: effects of CNT morphology and dispersion state, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41 (4), 539-548.
- Sim, J. ve Park, C., 2005, Characteristics of basalt fiber as a strengthening material for concrete structures, *Composites Part B: Engineering*, 36 (6-7), 504-512.
- Singha, K., 2012, A short review on basalt fiber, *International Journal of Textile Science*, 1 (4), 19-28.
- Siriruk, A., Penumadu, D. ve Weitsman, Y. J., 2009, Effect of sea environment on interfacial delamination behavior of polymeric sandwich structures, *Composites Science and Technology*, 69 (6), 821-828.
- Siriruk, A. ve Penumadu, D., 2014, Degradation in fatigue behavior of carbon fiber–vinyl ester based composites due to sea environment, *Composites Part B: Engineering*, 61, 94-98.
- Sugiman, S., Putra, I. K. P. ve Setyawan, P. D., 2016, Effects of the media and ageing condition on the tensile properties and fracture toughness of epoxy resin, *Polymer Degradation and Stability*, 134, 311-321.
- Summerscales, J., Graham-Jones, J. ve Pemberton, R., 2018, *Marine Composites: Design and Performance*, Woodhead Publishing, p.
- Tackitt, K. D. ve Walsh, S. M., 2005, Experimental study of thickness gradient formation in the VARTM process, *Materials and manufacturing processes*, 20 (4), 607-627.
- Tagliavia, G., Porfiri, M. ve Gupta, N., 2012, Influence of moisture absorption on flexural properties of syntactic foams, *Composites Part B: Engineering*, 43 (2), 115-123.
- Taj, S., Munawar, M. A. ve Khan, S., 2007, Natural fiber-reinforced polymer composites, *Proceedings-Pakistan Academy of Sciences*, 44 (2), 129.
- Tan, B. ve Thomas, N. L., 2016, A review of the water barrier properties of polymer/clay and polymer/graphene nanocomposites, *Journal of Membrane Science*, 514, 595-612.
- Tang, L.-c., Zhang, H., Wu, X.-p. ve Zhang, Z., 2011a, A novel failure analysis of multi-walled carbon nanotubes in epoxy matrix, *Polymer*, 52 (9), 2070-2074.
- Tang, L.-C., Wan, Y.-J., Yan, D., Pei, Y.-B., Zhao, L., Li, Y.-B., Wu, L.-B., Jiang, J.-X. ve Lai, G.-Q., 2013a, The effect of graphene dispersion on the mechanical properties of graphene/epoxy composites, *Carbon*, 60, 16-27.
- Tang, L.-C., Wang, X., Wan, Y.-J., Wu, L.-B., Jiang, J.-X. ve Lai, G.-Q., 2013b, Mechanical properties and fracture behaviors of epoxy composites with multi-scale rubber particles, *Materials Chemistry and Physics*, 141 (1), 333-342.
- Tang, Y., Deng, S., Ye, L., Yang, C., Yuan, Q., Zhang, J. ve Zhao, C., 2011b, Effects of unfolded and intercalated halloysites on mechanical properties of halloysite–epoxy nanocomposites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42 (4), 345-354.
- Tcharkhtchi, A., Bronnec, P. ve Verdu, J., 2000, Water absorption characteristics of diglycidylether of butane diol–3, 5-diethyl-2, 4-diaminotoluene networks, *Polymer*, 41 (15), 5777-5785.
- Teng, X., Liu, H. ve Huang, C., 2007, Effect of Al₂O₃ particle size on the mechanical properties of alumina-based ceramics, *Materials Science and Engineering: A*, 452, 545-551.
- Thakre, P. R., Lagoudas, D. C., Riddick, J. C., Gates, T. S., Frankland, S.-J. V., Ratcliffe, J. G., Zhu, J. ve Barrera, E. V., 2011, Investigation of the effect of

- single wall carbon nanotubes on interlaminar fracture toughness of woven carbon fiber—epoxy composites, *Journal of Composite Materials*, 45 (10), 1091-1107.
- Thitsartarn, W., Fan, X., Sun, Y., Yeo, J. C. C., Yuan, D. ve He, C., 2015, Simultaneous enhancement of strength and toughness of epoxy using POSS-Rubber core-shell nanoparticles, *Composites Science and Technology*, 118, 63-71.
- Thunga, M., Lio, W. Y., Akinc, M. ve Kessler, M. R., 2011, Adhesive repair of bismaleimide/carbon fiber composites with bisphenol E cyanate ester, *Composites Science and Technology*, 71 (2), 239-245.
- Ulus, H., Üstün, T., Eskizeybek, V., Şahin, Ö. S., Avcı, A. ve Ekrem, M., 2014, Boron nitride-MWCNT/epoxy hybrid nanocomposites: Preparation and mechanical properties, *Applied Surface Science*, 318, 37-42.
- Ulus, H., Şahin, Ö. S. ve Avcı, A., 2015, Enhancement of flexural and shear properties of carbon fiber/epoxy hybrid nanocomposites by boron nitride nano particles and carbon nano tube modification, *Fibers and Polymers*, 16 (12), 2627-2635.
- Ulus, H., Üstün, T., Şahin, Ö. S., Karabulut, S. E., Eskizeybek, V. ve Avcı, A., 2016, Low-velocity impact behavior of carbon fiber/epoxy multiscale hybrid nanocomposites reinforced with multiwalled carbon nanotubes and boron nitride nanoplates, *Journal of Composite Materials*, 50 (6), 761-770.
- Usal, M. R., Korkmaz, E. ve Usal, M., 2005, Sürekli Ortam Hasar Mekaniklerinde Hasarın Mekanik Temsili, *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 2, 39-50.
- Üstün, T., Ulus, H., Karabulut, S. E., Eskizeybek, V., Şahin, Ö. S., Avcı, A. ve Demir, O., 2016, Evaluating the effectiveness of nanofillers in filament wound carbon/epoxy multiscale composite pipes, *Composites Part B: Engineering*, 96, 1-6.
- Vahedi, V. ve Pasbakhsh, P., 2014, Instrumented impact properties and fracture behaviour of epoxy/modified halloysite nanocomposites, *Polymer testing*, 39, 101-114.
- Vahedi, V., Pasbakhsh, P. ve Chai, S.-P., 2015, Toward high performance epoxy/halloysite nanocomposites: new insights based on rheological, curing, and impact properties, *Materials & Design*, 68, 42-53.
- Wang, B., Bai, Y., Hu, X. ve Lu, P., 2016a, Enhanced epoxy adhesion between steel plates by surface treatment and CNT/short-fibre reinforcement, *Composites Science and Technology*, 127, 149-157.
- Wang, R.-M., Zheng, S.-R. ve Zheng, Y. G., 2011, Polymer matrix composites and technology, Elsevier, p.
- Wang, X., Wu, G., Wu, Z., Dong, Z. ve Xie, Q., 2014, Evaluation of prestressed basalt fiber and hybrid fiber reinforced polymer tendons under marine environment, *Materials & Design*, 64, 721-728.
- Wang, X., Zhao, X., Wu, Z., Zhu, Z. ve Wang, Z., 2016b, Interlaminar shear behavior of basalt FRP and hybrid FRP laminates, *Journal of Composite Materials*, 50 (8), 1073-1084.
- Wang, Z., Zhao, X.-L., Xian, G., Wu, G., Raman, R. S. ve Al-Saadi, S., 2017, Durability study on interlaminar shear behaviour of basalt-, glass-and carbon-fibre reinforced polymer (B/G/CFRP) bars in seawater sea sand concrete environment, *Construction and Building Materials*, 156, 985-1004.
- Warrier, A., Godara, A., Rochez, O., Mezzo, L., Luizi, F., Gorbatiikh, L., Lomov, S. V., VanVuure, A. W. ve Verpoest, I., 2010, The effect of adding carbon nanotubes to glass/epoxy composites in the fibre sizing and/or the matrix, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41 (4), 532-538.

- Wei, B., Cao, H. ve Song, S., 2010a, Tensile behavior contrast of basalt and glass fibers after chemical treatment, *Materials & Design*, 31 (9), 4244-4250.
- Wei, B., Cao, H. ve Song, S., 2010b, RETRACTED: environmental resistance and mechanical performance of basalt and glass fibers, Elsevier.
- Wei, B., Cao, H. ve Song, S., 2010c, RETRACTED: environmental resistance and mechanical performance of basalt and glass fibers, *Materials Science and Engineering: A*, 527 (18-19), 4708-4715.
- Wei, B., Cao, H. ve Song, S., 2011, Degradation of basalt fibre and glass fibre/epoxy resin composites in seawater, *Corrosion Science*, 53 (1), 426-431.
- Wetzel, B., Rosso, P., Hauptert, F. ve Friedrich, K., 2006, Epoxy nanocomposites—fracture and toughening mechanisms, *Engineering Fracture Mechanics*, 73 (16), 2375-2398.
- White, R. D., Bavykin, D. V. ve Walsh, F. C., 2012, The stability of halloysite nanotubes in acidic and alkaline aqueous suspensions, *Nanotechnology*, 23 (6), 065705.
- Wu, G., Wang, X., Wu, Z., Dong, Z. ve Xie, Q., 2015a, Degradation of basalt FRP bars in alkaline environment, *Science and Engineering of Composite Materials*, 22 (6), 649-657.
- Wu, G., Wang, X., Wu, Z., Dong, Z. ve Zhang, G., 2015b, Durability of basalt fibers and composites in corrosive environments, *Journal of Composite Materials*, 49 (7), 873-887.
- Xiao, B., Li, H. ve Xian, G., 2011, Hygrothermal ageing of basalt fiber reinforced epoxy composites, In: *Advances in FRP Composites in Civil Engineering*, Eds: Springer, p. 356-359.
- Xu, L. R. ve Rosakis, A. J., 2002, Impact failure characteristics in sandwich structures. Part II: Effects of impact speed and interfacial strength, *International Journal of Solids and Structures*, 39 (16), 4237-4248.
- Yalcinkaya, M. A., Sozer, E. M. ve Altan, M. C., 2017, Fabrication of high quality composite laminates by pressurized and heated-VARTM, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 102, 336-346.
- Yan, L. ve Chouw, N., 2015, Effect of water, seawater and alkaline solution ageing on mechanical properties of flax fabric/epoxy composites used for civil engineering applications, *Construction and Building Materials*, 99, 118-127.
- Yano, K., Usuki, A. ve Okada, A., 1997, Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 35 (11), 2289-2294.
- Yassien, K. M. ve El-Bakary, M. A., 2019, Effect of gamma irradiation on the physical and structural properties of basalt fiber, *Microscopy research and technique*.
- Ye, Y., Chen, H., Wu, J. ve Ye, L., 2007, High impact strength epoxy nanocomposites with natural nanotubes, *Polymer*, 48 (21), 6426-6433.
- Ye, Y., Chen, H., Wu, J. ve Chan, C. M., 2011a, Evaluation on the thermal and mechanical properties of HNT-toughened epoxy/carbon fibre composites, *Composites Part B: Engineering*, 42 (8), 2145-2150.
- Ye, Y., Chen, H., Wu, J. ve Chan, C. M., 2011b, Interlaminar properties of carbon fiber composites with halloysite nanotube-toughened epoxy matrix, *Composites Science and Technology*, 71 (5), 717-723.
- You, W., Yu, W. ve Zhou, C., 2017, Cluster size distribution of spherical nanoparticles in polymer nanocomposites: rheological quantification and evidence of phase separation, *Soft Matter*, 13 (22), 4088-4098.

- Yuan, P., Tan, D. ve Annabi-Bergaya, F., 2015, Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects, *Applied clay science*, 112, 75-93.
- Zamanian, M., Mortezaei, M., Salehnia, B. ve Jam, J., 2013, Fracture toughness of epoxy polymer modified with nanosilica particles: Particle size effect, *Engineering Fracture Mechanics*, 97, 193-206.
- Zare, Y., 2016a, Modeling the yield strength of polymer nanocomposites based upon nanoparticle agglomeration and polymer–filler interphase, *Journal of colloid and interface science*, 467, 165-169.
- Zare, Y., 2016b, Study of nanoparticles aggregation/agglomeration in polymer particulate nanocomposites by mechanical properties, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 84, 158-164.
- Zeng, Q. ve Yu, A., 2010, Prediction of the mechanical properties of nanocomposites, *Optimization of Polymer Nanocomposite Properties,* WILEY-VCH, Weinheim, 301-331.
- Zeng, S., Reyes, C., Liu, J., Rodgers, P. A., Wentworth, S. H. ve Sun, L., 2014, Facile hydroxylation of halloysite nanotubes for epoxy nanocomposite applications, *Polymer*, 55 (25), 6519-6528.
- Zhang, H., Zhang, Z., Friedrich, K. ve Eger, C., 2006, Property improvements of in situ epoxy nanocomposites with reduced interparticle distance at high nanosilica content, *Acta materialia*, 54 (7), 1833-1842.
- Zhang, J., Zhang, X., Wan, Y., Mei, D. ve Zhang, B., 2012, Preparation and thermal energy properties of paraffin/halloysite nanotube composite as form-stable phase change material, *Solar Energy*, 86 (5), 1142-1148.
- Zhang, X., Wang, Y. ve Cheng, S., 2013, Properties of UHMWPE fiber-reinforced composites, *Polymer bulletin*, 70 (3), 821-835.
- Zhao, H. ve Li, R. K., 2008, Effect of water absorption on the mechanical and dielectric properties of nano-alumina filled epoxy nanocomposites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39 (4), 602-611.
- Zhao, Y., Liu, W., Seah, L. K. ve Chai, G. B., 2016, Delamination growth behavior of a woven E-glass/bismaleimide composite in seawater environment, *Composites Part B: Engineering*, 106, 332-343.
- Zulkifli, R., 2009, Surface fracture analysis of glass fibre reinforced epoxy composites treated with different type of coupling agent, *European Journal of Scientific Research*, 29 (1), 55-65.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Hasan ULUS
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Ankara 17.04.1988
Telefon : 0554 915 48 96
e-mail : hasanulus@selcuk.edu.tr

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: M.E.V. Ö. Ankara Fen Lisesi, ANKARA,	2005
Üniversite	: Selçuk Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Makina Mühendisliği, KONYA	2011
Yüksek Lisans	: Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Makina Mühendisliği Anabilim Dalı, KONYA	2014

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2012-2013	HIDROKON - Ar-Ge Mühendisi	Ar-Ge Mühendisi
2013-2014	TUBITAK 1001 Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projesi (Proje No:112M145)	Yükseklisans Bursiyeri
2014-2015	DREAM Endüstriyel Makina - Teknogirişim Projesi (Proje No: 1239.TGSD.2014)	Ar-Ge Mühendisi
2015-	Selçuk Üniversitesi Huğlu MYO	Öğretim Görevlisi

UZMANLIK ALANI: Kompozitlerin test metotları, kompozit üretim yöntemleri, ark deşarj ile nanoparçacık üretimi ve karakterizasyonu, malzeme tasarım ve davranışları, kompozitlerde deformasyon ve kırılma.

YABANCI DİLLER: İngilizce

YAYINLAR

1. H. Ulus, T. Üstün, V. Eskizeybek, Ö. S. Şahin, A. Avcı & M. Ekrem, "Boron nitride-MWCNT/epoxy hybrid nanocomposites: Preparation and mechanical properties." Applied Surface Science, 2014, 318: 37-42. [\(Link\)](#)

2. H. Ulus, Ö. S. Şahin & A. Avcı, "Enhancement of flexural and shear properties of carbon fiber/epoxy hybrid nanocomposites by boron nitride nano particles and carbon nano tube modification." *Fibers and Polymers*, 2015, 16.12: 2627-2635. [\(Link\)](#)
3. H. Ulus, T. Üstün, Ö. S. Şahin, S. E. Karabulut, V. Eskizeybek & A. Avcı, "Low velocity impact behavior of carbon fiber/epoxy multi-scale hybrid nanocomposites reinforced with multi-walled carbon nanotubes and boron nitride nanoplates." *Journal of Composite Materials*, 2016, 50.6: 761-770. [\(Link\)](#)
4. T. Üstün, H. Ulus, S. E. Karabulut, V. Eskizeybek, Ö. S. Şahin, A. Avcı & O. Demir, "Evaluating the effectiveness of nanofillers in filament wound carbon / epoxy multiscale composite pipes." *Composites Part B: Engineering*, 2016, 96: 1-6. [\(Link\)](#)
5. V. Eskizeybek, H. Ulus, H. B. Kaybal, Ö. S. Sahin & A. Avcı, "Static and dynamic mechanical responses of CaCO₃ nanoparticle modified epoxy/carbon fiber nanocomposites." *Composites Part B: Engineering*, 2018, 140: 223-231. [\(Link\)](#)