



EGE ÜNİVERSİTESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ÖĞÜTME YOLUYLA GRAFİTTEN ELDE EDİLEN
GRAFENİN EPOKSİ NANOKOMPOZİT
ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ**

Mine ETİ

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Seçkin ERDEN

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Sunuş Tarihi : 10.02.2017

Bornova-İZMİR

2017

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

**ÖĞÜTME YOLUYLA GRAFİTTEN ELDE EDİLEN
GRAFENİN EPOKSİ NANOKOMPOZİT
ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ**

Mine ETİ

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Seçkin ERDEN

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Sunuş Tarihi: 10.02.2017

Bornova-İZMİR

2017

Mine ETİ tarafından Yüksek Lisans tezi olarak sunulan ‘‘Öğütme Yoluyla Grafitten Elde Edilen Grafenin Epoksi Nanokompozit Özelliklerine Etkileri’’ başlıklı bu çalışma EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile EÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi’nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 10/02/2017 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

İmza

Jüri Başkanı : Yrd. Doç Dr. Seçkin ERDEN

Raportör Üye : Prof. Dr. Rasim İPEK

Üye : Yrd. Doç. Dr. Fethullah GÜNEŞ

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Öğütme Yoluyla Grafitten Elde Edilen Grafenin Epoksi Nanokompozit Özelliklerine Etkileri” başlıklı bu tezin kendi çalışmam olduğunu, sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını, bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı, bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

10 / 02 / 2017

Mine ETİ

ÖZET**ÖĞÜTME YOLUYLA GRAFİTTEN ELDE EDİLEN GRAFENİN
EPOKSİ NANOKOMPOZİT ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ**

ETİ, Mine

Yüksek Lisans Tezi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Seçkin ERDEN

Şubat 2017, 115 sayfa

Nanoparçacıklar gösterdikleri üstün özellikleri sayesinde birçok endüstriyel alanda kullanıma sahiptir. Son yıllarda nano boyutlu malzemeler, özellikle grafen üzerine gerçekleştirilen çalışmalar büyük bir gelişme göstermektedir ve üretimi için farklı fiziksel ve kimyasal yöntemler geliştirilmiştir.

Bilyalı öğütme tekniği de nanoparçacık üretiminde kullanılan güçlü bir mekanik aşındırma yöntemidir. Bu yöntem ile grafen, grafitin mekanik olarak tabakalara ayrışması yoluyla üretilmektedir. Bu çalışmada grafitin farklı çözeltiler içerisindeki dağılımı optik mikroskop kullanılarak incelenmiş, en iyi dağılımın SDS (sodyum dodesil sülfat) ve DMF (dimetil formamid) çözeltilerinde olduğu gözlemlenmiştir. Öğütme işleminin parametreleri olarak çözücü, dönme hızı, bilya toz oranı (BTO), bilya boyutu ve süre etkisi çalışmaları yapılmış ve sonuç olarak çok katmanlı grafen nanoyapılar elde edilmiştir. Üretilen grafenin karakterizasyonu, SEM, RAMAN ve XPS analizleri ile gerçekleştirilmiştir.

Nanoparçacık takviyeli karbon iplik (fiber) dolgulu kompozit malzemeler sıradan kompozitlere göre fiziksel ve kimyasal özellikler açısından avantaj sağlamaktadır. Bu çalışmada da katkısız ve kütlece %0,5, %1, %2, %4, %7, %10, %15 oranında grafit ve grafen katkılı tabakalı karbon/epoksi kompozitler üretilmiş olup, nanoparçacık katkısının kompozitlerin elektriksel ve mekanik özelliklerine etkileri incelenmiştir. Elektriksel iletkenlik testleri iplik yönü, iplik yönüne dik ve kalınlık doğrultusunda gerçekleştirilmiş olup ardından, kompozitlerin tabakalar arası kayma testleri yapılmıştır (ILSS).

Anahtar kelimeler: Nanoparçacık, bilyalı öğütme, grafit, grafen, mekanik ayrılma, karbon iplik, epoksi reçine, tabakalı kompozit, elektriksel iletkenlik, tabakalararası kayma dayanımı.



ABSTRACT
**INFLUENCES OF THE GRAPHENE OBTAINED THROUGH THE
GRINDING OF GRAPHITE TO THE PROPERTIES OF EPOXY
NANOCOMPOSITES**

ETİ, Mine

MSc in Material Science and Engineering.
Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Seçkin ERDEN
February 2016, 115 pages

Nanoparticles have utility in many industrial areas due to their superior properties. Recently, studies on nano-sized materials, especially graphene, have shown a great improvement and different physical and chemical methods have been developed for production of these materials.

Ball milling is an effective method of mechanical abrasion used in nanoparticle production. Graphene is produced by mechanical exfoliation of graphite using this technique. In this study, the distribution of graphite in the solutions was examined by using an optical microscope and it was observed that the best dispersion was in SDS and DMF solutions. Effect of solvent type, rotation speed, ball to powder ratio, ball size and grinding duration were studied parameters of the process and at the end, multilayered graphene nanostructures were obtained. SEM, RAMAN and XPS analyses were performed for the characterization of the produced graphene.

Nanoparticle incorporated and carbon fiber reinforced composite materials provide advantages in terms of physical and chemical properties compared to ordinary composites. In this study, neat, graphite and graphene incorporated carbon/epoxy composites with the weight ratio of 0,5%, 1%, 2%, 4%, 7%, 10% and 15% were produced and the effects of nanoparticle addition on electrical and mechanical properties were investigated. Electrical conductivity was investigated in the direction of fiber, transverse and through the thickness direction. Also, interlaminar shear strength tests (ILSS) of composites were conducted.

Keywords: Nanoparticle, ball milling, graphite, graphene, mechanical exfoliation, carbon fiber, epoxy resin, laminated composite, electrical conductivity, interlaminar shear strength.

TEŐEKKÖR

Bu alıőmanın her aşamasında alıőmayı ynlendiren, zverili yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve yardımlarıyla bana destek olan danıőmanım Yrd. Do. Dr. Seçkin ERDEN'e, Arő. Gr. Dr. Berrin İKİZLER'e, Yrd. Doç. Dr. Lütfiye ALTAY'a, Yrd. Doç. Dr. Fethullah GÜNEŞ'e, test aşamalarında katkılarda bulunan Arő. Gör. B. Oğuz GÜRSES ve Makine Mühendisi Zafer YENİER'e, Ege Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü Fonksiyonel Teknolojiler Laboratuvarı alıőma arkadaőlarıma ve de eğitimim boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme teőekkürü bir borç bilirim.



İÇİNDEKİLER

| | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| ÖZET..... | vii |
| ABSTRACT..... | ix |
| TEŞEKKÜR..... | xi |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | xv |
| ÇİZELGELER DİZİNİ..... | xviii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ..... | xix |
| 1.GİRİŞ..... | 1 |
| 2.KOMPOZİT MALZEMELER..... | 2 |
| 2.1. Kompozit Malzeme Yapımında Kullanılan Temel Maddeler..... | 3 |
| 2.1.1. Takviye malzemeleri..... | 4 |
| 2.1.2. Matris malzemeleri..... | 7 |
| 2.2. Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması..... | 8 |
| 2.2.1. Takviye türüne göre kompozitler..... | 9 |
| 2.2.2. Matris türüne göre kompozitler..... | 11 |
| 3. Nanoteknoloji ve Nanopartiküller..... | 12 |
| 3.1.Karbon Nanomalzemelerin Sınıflandırılması..... | 13 |
| 3.1.1.Karbon nanotüpler..... | 14 |
| 3.1.2. Grafit..... | 15 |
| 3.1.3. Grafen..... | 16 |
| 3.2.Nanomalzemelerin Üretimi..... | 20 |
| 3.2.1. Bilyalı öğütme tekniği..... | 24 |
| 4. MALZEMELER VE YÖNTEM..... | 32 |
| 4.1. Malzemeler ve Gereçler..... | 32 |
| 4.2. Yöntem..... | 33 |
| 4.2.1.Grafitin dağıtılacağı çözücü ortamın belirlenmesi..... | 35 |
| 4.2.2. Çözücülerin etkinliğinin belirlenmesi..... | 37 |
| 4.2.3. Mekanik öğütme..... | 38 |
| 4.2.4. Film kompozit üretimi..... | 53 |
| 4.2.5.Tabakalı kompozit üretimi..... | 58 |

İÇİDEKİLER (devam)

| | |
|--|-----|
| 4.3. Karakterizasyon teknikleri..... | 61 |
| 4.3.1. Taramalı elektron mikroskobu..... | 61 |
| 4.3.2. Optik mikroskop..... | 61 |
| 4.3.3. Raman spektroskopisi..... | 62 |
| 4.3.4. X-ışını fotoelektron spektroskopisi..... | 62 |
| 4.3.5. Elektriksel özelliklerin belirlenmesi..... | 62 |
| 4.3.6.Mekanik testler..... | 63 |
| 5. BULGULAR VE TARTIŞMA..... | 65 |
| 5.1. Çözücülerin etkinliği..... | 65 |
| 5.1. Mekanik öğütme bulguları..... | 72 |
| 5.1.1. Süre etkisi..... | 72 |
| 5.1.2. Çözücü etkisi..... | 74 |
| 5.1.3. Bilya boyutu etkisi..... | 77 |
| 5.1.4. Dönme hızı etkisi..... | 85 |
| 5.1.5. Bilya toz oranı (BTO) etkisi..... | 92 |
| 5.1.6. X-ışınıfotoelektron spektroskopisi (XPS)..... | 98 |
| 5.2. Elektriksel özellikler..... | 100 |
| 5.3. Mekanik özellikler..... | 104 |
| 6.SONUÇ..... | 107 |
| KAYNAKLAR DİZİNİ..... | 109 |
| ÖZGEÇMİŞ | 115 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| <u>Şekil</u> | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| 2.1. Kompozit malzemelerin yapısı (Erden v.d., 2009)..... | 2 |
| 2.2. Kompozit malzeme bileşenleri (Tuncel'den 2015)..... | 3 |
| 2.3. Cam iplik (sol), kevlar (orta), karbon iplik (sağ) malzemeleri (Pilato et.al.,1994)..... | 4 |
| 2.4. PAN hammaddesinden karbon iplik üretimi(Autar,2006)..... | 6 |
| 2.5. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması a) İplik takviyeli kompozitler b) Parçacıklı kompozitler c)Tabakalı kompozitler (Ünal, 2016) | 9 |
| 2.6.İplik ve parçacık takviyeli kompozitlerin sınıflandırılması (Altenbach et.al., 2004) . | 10 |
| 3.1. Nanomalzemelerin sınıflandırılması a) 0B küreler ve atom kümeleri b) 1B nanoiplik, çubuk ve nanoteller c) 2B fimler, tabakalar ve zincirler d) 3B nanomalzemeler (Alagarasi, 2011)..... | 12 |
| 3.2. Karbon allotropları (Zhou, 2014)..... | 13 |
| 3.3. Altıgen halkalar içinde sıkıca bağlanmış ve sp^2 ile hibritleştirilmiş karbon atomunu gösteren grafitin katmanlı yapısı (Sengupta et. al., 2011) | 15 |
| 3.4. Grafen (sol üst). Grafit (sağ üst). Karbon nanotüpler (sol alt) grafenin yuvarlanmasıyla elde edilmiştir. Fullerenler (C60) altıgen kafes üzerinde beşgenlerin getirilmesi ile paketlenmiş grafen molekülleridir (Kuilla et. al, 2010)..... | 18 |
| 3.5. Nanopartikül üretiminde kullanılan yaklaşımlar (Gürmen ve Ebin, 2010) | 20 |
| 3.6. Yörüngesel değirmen şematik gösterimi (Hacıfazlıoğlu,2009) | 24 |
| 3.7. Öğütme sürecini etkileyen faktörler (Ullah et.al., 2014'den uyarlanmıştır.)..... | 26 |
| 3.8. Grafenin katmanlarına ayrılma mekanik mekanizması (Yi and Shen, 2015) | 28 |
| 3.9. Bilyalı öğütme cihazında katmanlarına ayırmadan sorumlu yöntemler (Yi and Shen, 2015)..... | 29 |
| 4.1. Yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya sentez yaklaşımı şematik gösterimi (Ullah et.al.,2014'den uyarlanmıştır.)..... | 33 |
| 4.2. Mekanik öğütme yönteminin şematik gösterimi (Ullah et.al., 2014'ten uyarlanmıştır.)..... | 34 |
| 4.3. İnceltme ve ekfoliasyon etkileri gösterimi a-b)Kayma ve sıkıştırma kuvveti kaynaklı ekfoliasyon c-d)Sonikasyon ve titreşim kaynaklı kayma kuvveti | 35 |
| 4.4. Doğal grafitlerin optik mikroskop görüntüleri a) 3243 (44 μ m) b) Micro 850 (3-5 μ m) c) Nano24..... | 35 |
| 4.5. Micro 850 toz grafit SEM görüntüsü..... | 36 |
| 4.6. Micro 850 doğal grafitin Raman analiz grafiği..... | 36 |
| 4.7. Ultrasonik karıştırıcıda sonikasyon işleminden sonra çözeltilerin görüntüleri a) Aseton b) SDS | 37 |

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

| <u>Şekil</u> | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| 4.8. Fritsch Pulverisette 7 Öğütme Cihazı | 39 |
| 4.9. Öğütme işlemi adımları | 40 |
| 4.10. 1. ve 12. Saat sonunda paslanmaz çelik ve zirkonyum haznelerin görüntüleri | 41 |
| Şekil 4.11. a) 15 ve 24. Saat sonunda paslanmaz çelik hazne b) 15 ve 24. Saat sonunda zirkonyum hazne c) Santrifüj sonrası örnekler d) Santrifüj sonrası üstte kalan sıvı..... | 42 |
| 4.12. Süre etkisi parametre incelemesinde 36. saatten 120. saate kadar paslanmaz çelik haznedeki numuneler | 43 |
| 4.13. Ultrasonik karıştırıcıda karıştırma işleminden sonra haznelerdeki çözeltilerin görünümü..... | 44 |
| 4.14. 12. Saatten 72. Saate kadar öğütme sonunda zirkonyum haznede numuneler | 46 |
| 4.15. BTO parametre incelemesinde öğütme işleminden önce çözeltilerin görünümü | 47 |
| 4.16. BTO parametresi incelemesinde kullanılan paslanmaz çelik ve zirkonyum haznedeki numuneler | 48 |
| 4.17. Dönme hızı parametre incelemesinde öğütme işleminden önce haznelerin görünümü..... | 49 |
| 4.18. Dönme hızı parametresi incelemesinde kullanılan paslanmaz çelik ve zirkonyum haznedeki numuneler | 51 |
| 4.19. Kompozit üretim aşamaları (Berkay,2015'ten uyarlanmıştır.) | 54 |
| 4.20. Teflon kaplanmış ve iplik sarılmış galvanize çelikler | 54 |
| 4.21. Grafit ve aseton çözeltilisini ultrasonik homojenizatörde karıştırma işlemi..... | 56 |
| 4.22. (a) Vakumlu etüvde aseton uçurma işlemi (b) Epoksi ile modifiye edilmiş nanoparçacıklar..... | 56 |
| 4.23. İplik sarma ve ıslatma işlemi | 57 |
| 4.24. Jelleşme için etüve koyulan film kompozitler | 57 |
| 4.25. Zr2-300-72sa-DMF numunesi SEM görüntüsü | 58 |
| 4.26. Isıtmalı pres yardımıyla kompozit üretimi..... | 59 |
| 4.27. Kalıptan çıkarılan kompozitlerin elektriksel test için kesim aşaması | 60 |
| 4.28. ILSS testi kesim aşamaları..... | 61 |
| 4.29. Elektriksel iletkenlik testi için numune ölçüm yöntemleri (Berkay, 2015) | 62 |
| 4.30. Farklı iplik doğrultularında elektriksel iletkenlik testleri (a) İplik yönü; (b) Kalınlık | 63 |
| 4.31. ILSS testi prensibi (Berkay, 2015) | 64 |
| 4.32. ILSS testi uygulaması (a) üç nokta eğilme aparatı ve mesafe ayarlarının yapılması (b) Test cihazı | 64 |
| 5.1. 5-Zr2-300-72sa-DMF numunesi kalınlık analizi..... | 72 |
| 5.2. Süre etkisi için Raman analiz grafikleri..... | 73 |

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

| <u>Şekil</u> | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| 5.3. 5-Zr2-300-12sa-DMF numunesinin SEM görüntüleri 10000x ve 25000x | 74 |
| 5.4. Zirkonyum haznede DMF-grafit çözeltilisinin SEM görüntüleri | 75 |
| 5.5. Zirkonyum haznelerde SDS ve DMF-grafit çözeltilerinin öğütme sonrası SEM görüntüleri | 76 |
| 5.6. 0,5 gram grafit için bilya boyutu etkisi SEM resimleri | 78 |
| 5.7. 0,05 gram grafit için bilya boyutu etkisi SEM resimleri | 79 |
| 5.8. 0,5 gram 300 rpmde öğütülen grafitin 60 saat sonundaki SEM görüntüleri..... | 80 |
| 5.9. 0,05 gram 300 rpmde öğütülen grafitin 60 saat sonundaki SEM görüntüleri..... | 80 |
| 5.10. Bilya boyutu etkisi için kalınlık analizi grafikleri (a) 0,5g, (b) 0,05 g | 81 |
| 5.11. Bilya boyutu etkisi parametresi için Raman analiz incelemeleri..... | 84 |
| 5.12. Dönme hızı etkisi parametresi SEM resimleri..... | 87 |
| 5.13. Dönme hızı etkisi için kalınlık analizi sonuçları (a) 0,5 gram numuneleri (b) 5 gram numuneleri | 88 |
| 5.14. Dönme hızı parametresi Raman analiz incelemeleri | 91 |
| 5.15. BTO etkisi için SEM resimleri 0,05 gram ve 5 gram | 93 |
| 5.16. BTO etkisi için SEM resimleri 0,05 gram ve 5 gram | 94 |
| 5.17. BTO için kalınlık analizi sonuçları (a) 0,5 ve 5 gram (b) 0,05 ve 0,5 gram | 95 |
| 5.18. BTO için Raman analiz incelemeleri..... | 97 |
| 5.19. C1s spektrumları..... | 98 |
| 5.20. a)O1s spektrumları b) Genel spektrum..... | 99 |
| 5.21. İplik doğrultusunda elektriksel iletkenlik test bulguları | 101 |
| 5.22. İpliğe dik doğrultuda elektriksel iletkenlik test bulguları | 102 |
| 5.23. Kalınlık doğrultusunda elektriksel iletkenlik test bulguları..... | 102 |
| 5.24. Mekanik test bulguları | 105 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| <u>Çizelge</u> | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| 2.1. Pekiştirici olarak kullanılan liflerin özellikleri (Arıcasoy, 2006)..... | 5 |
| 2.2. Termoset ve termoplastiklerin özellikleri (Kaw,2006)..... | 8 |
| 3.1. Karbon nanoyapılar ve özellikleri (Erkoç, 2001)..... | 14 |
| 3.2. Grafitin ölçülen ve teorik özellikleri (Sengupta et. al., 2011)..... | 16 |
| 3.3. Grafenin mekanik özellikleri (Wang et al,2012)..... | 19 |
| 3.4. Öğütücü çeşitleri (Retsch,2016)..... | 23 |
| 3.5. Islak öğütme ile yapılan literatür çalışmaları..... | 31 |
| 4.1. Epoksi reçine sisteminin özellikleri (Huntsman,2012)..... | 32 |
| 4.2. Literatür araştırmalarına göre yapılan hesaplamalar..... | 38 |
| 4.3. Süre etkisi parametre incelemesinde paslanmaz çelik ve zirkonyum haznelerin üst ve yan kısımlarından alınan sıcaklık değerleri..... | 41 |
| 4.4. Çözücü etkisi parametre incelemesinde paslanmaz çelik ve zirkonyum haznelerin üst ve yan kısımlarından alınan sıcaklık değerleri..... | 45 |
| 4.5. BTO parametre incelemesinde paslanmaz çelik ve zirkonyum haznelerin üst ve yan kısımlarından alınan sıcaklık değerleri..... | 48 |
| 4.6. Dönme hızı parametresi incelemesinde paslanmaz çelik ve zirkonyum haznelerin üst ve yan kısımlarından alınan sıcaklık değerleri..... | 50 |
| 4.7. Bilyalı öğütme numunelerinin isimlendirme örnekleri..... | 51 |
| 4.8. 0,5 g için BTO parametresi incelenmesinde paslanmaz çelik ve zirkonyum haznelerin üst ve yan kısımlarından alınan sıcaklık değerleri..... | 52 |
| 4.9. 0,05 g için BTO parametresi incelenmesinde paslanmaz çelik ve zirkonyum haznelerin üst ve yan kısımlarından alınan sıcaklık değerleri..... | 53 |
| 4.10. Kompozit numunelerin isimlendirilmesi..... | 59 |
| 5.1. Grafitin SDS ve DMF içindeki dağılımının spin kaplama öncesi ve sonrası zamana bağlı optik mikroskop görüntüleri(10x,20x,50x)..... | 66 |
| 5.2. Grafitin Aseton ve THF içindeki dağılımının spin kaplama öncesi ve sonrası zamana bağlı optik mikroskop görüntüleri(10x,20x,50x)..... | 69 |
| 5.3. Bilyalı öğütme tekniği ile üretilen grafenin ve ticari grafenin atomik oran ve spektrumlarının karşılaştırılması..... | 100 |
| 5.4. Elektriksel iletkenlik test bulgularının literatür ile karşılaştırılması..... | 103 |
| 5.5. ILSS değerlerinin literatür ile karşılaştırılması..... | 105 |
| 5.6. ILSS testi sonrası SEM görüntüleri..... | 106 |

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

| <u>Simgeler</u> | <u>Açıklama</u> |
|-----------------|--------------------------------------|
| v | Hacim (cm ³) |
| m | Kütle(gr) |
| ρ | Yoğunluk (gr/cm ³) |
| A | Yüzey alanı (mm ²) |
| b | En (mm) |
| a | Boy (mm) |
| t | Kalınlık (mm) |
| l | Uzaklık (mm) |
| R | Direnç (Ω) |
| σ | Elektriksel iletkenlik (S/mm) |
| F | Kayma kuvveti (N) |
| τ | Kayma Mukavemeti(N/mm ²) |

Kısaltmalar

| | |
|-------|-----------------------------|
| CNT | Karbon nanotüp |
| MWCNT | Çok duvarlı karbon nanotüp |
| DWCNT | Çift duvarlı karbon nanotüp |
| GO | Grafit oksit |
| DMF | Dimetilformamid |
| SDS | Sodyum dodesil sülfat |
| THF | Tetrahidrofur |

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)**Kısaltmalar**

| | |
|------|-------------------------------------|
| CVD | Kimyasal buhar biriktirme |
| BTO | Bilya toz oranı |
| SEM | Taramalı elektron mikroskobu |
| ILSS | Tabakalararası kayma mukavemeti |
| XPS | X-Işını fotoelektron spektroskopisi |

1.GİRİŞ

Günümüzde dünyada teknolojinin hızla gelişmesi, beraberinde malzeme ve malzeme biliminde de gelişmelerin hızlanmasını sağlamıştır. Teknolojik gelişmelerin temelinde malzeme alanındaki ilerlemeler ve yeni buluşları yatmaktadır. Bilim adamları çağın yenilikleri ile bilimin gelişmesine bağlı olarak ekonomik ve teknik yönden uygun malzemeler üretme yolunu seçmişlerdir. Malzeme bilimi artık tek bir mühendislik dalı olmaktan çıkmış, polimerler, seramik, metal, çeşitli kimyasallar ile nanoteknoloji, biyoteknoloji gibi kollara ayrılmıştır. Kompozit malzemeler ise bu gruplar içerisinde en önemlilerinden biri olarak çok geniş bir uygulama sahası bulmuştur.

Nanoteknoloji de hızlı bir şekilde 21. yüzyılın endüstriyel devrimi olarak şekillenmektedir. Atomlar ve moleküller seviyesinde (1 ila 100 nanometre (nm) skalasında) çalışarak, gelişmiş ve/veya tamamen yeni fiziksel, kimyasal, biyolojik özelliklere sahip yapılar elde edilmesine olanak sağlamasından dolayı büyük bir öneme sahiptir. Daha az malzeme, daha az enerji, daha ucuz ve kolay nakliye, daha çok fonksiyon ve kullanımda kolaylık olarak uygulamada kendini göstermekte ve toplumların yaşam kalitesini yükseltmektedir.

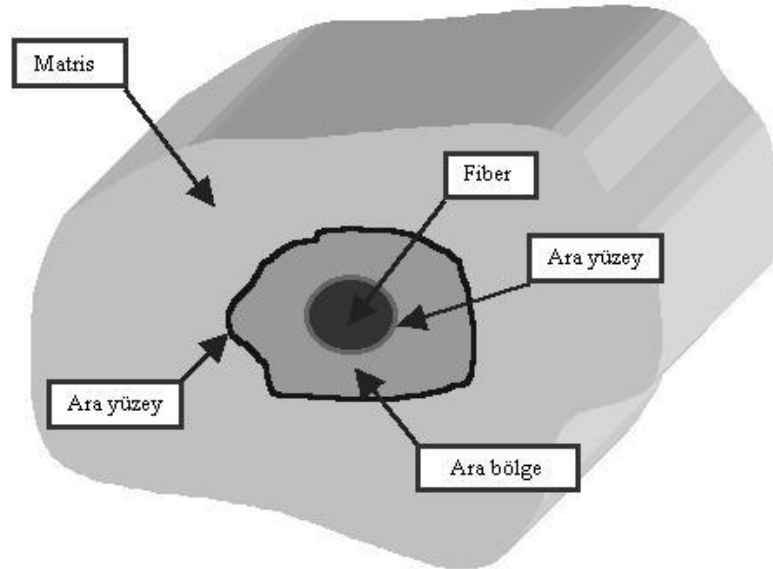
Günümüzde nanoparçacık takviyeli kompozit üretimi malzeme bilimi ve mühendisliğinde en çok çalışılan konulardandır. Nanoparçacıklar karbon iplik ile harmanlanarak daha üstün özelliklere sahip kompozitler elde edilmektedir. Grafen de kompozitlerde takviye malzemesi olarak kullanılıncı kompozitlerin özellikleri iyice yükselir. Kompozitlere nanoparçacık takviyesi tabaklar arası kayma mukavemeti ve elektriksel özellikleri etkiler.

Grafen üretimi aşağıdan yukarıya organik sentez, grafit oksitten grafen üretimi gibi kimyasal yöntemler ile ve kimyasal buhar biriktirme, epitaksiyel büyütme, termal bozunma gibi fiziksel yöntemler ile gerçekleştirilebilmektedir. Bu çalışmada da mikromekanik olarak grafit tabakasından ayrılma olan bilyalı öğütme tekniği ile grafen üretilmiş, SEM ve RAMAN analizleri ile karakterize edilmiştir. Üretilen nanoparçacık belirli oranlarda polimerik matris malzemesi içine ilave edilmiştir. Daha sonra kaplamasız karbon iplik (unsized) takviyeli tabakalı kompozit üretimi gerçekleştirilip, mekanik ve elektriksel özelliklerdeki değişimleri belirlenmiştir.

2. KOMPOZİT MALZEMELER

Kompozit malzemeler; iki ya da daha fazla malzemenin uygun özelliklerini tek malzemede toplayarak veya yeni bir özellik çıkarmak amacıyla makro düzeyde birleştirilmesi sonucu oluşturulan malzemelerdir. Malzeme veya faz sistemleri bir araya getirilerek birbirlerinin zayıf yönlerini düzeltir ve böylece daha üstün özellikte malzemeler elde edilmiş olur. Genel olarak bu malzemelerde hacimsel olarak %50'nin üzerinde iplik (fiber) bulunur.

Kompozit malzemeler matris adı verilen bir ana bileşenle, yüksek mukavemete ve yüksek elastik modülüne sahip olan takviye edici (iplik, tane, tanecik, dolgu,kat) olarak adlandırılan yapısal bileşenlerden oluşurlar (Şekil 2.1). Burada iplik malzeme, kompozit malzemenin mukavemet ve yük taşıma özelliğini sağlamaktadır. Matris malzeme ise, plastik deformasyona geçişte oluşabilecek çatlak ilerlemelerini önler ve kompozit malzemenin kopmasını geciktirmektedir. Matris olarak kullanılan malzemenin diğer bir amacı da, iplik malzemeleri yük altında bir arada tutabilmek ve yükü lifler arasında homojen olarak dağıtmaktır. Böylelikle iplik malzemelerde plastik deformasyon gerçekleştiğinde ortaya çıkacak çatlak ilerlemesi olayının önüne geçilmiş olunur.



Şekil 2.1. Kompozit malzemelerin yapısı (Erden v.d., 2009)

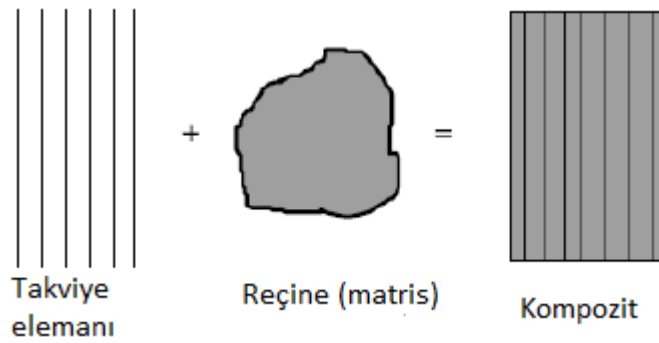
Kompozit malzemelerin özgül ağırlıklarının düşük oluşu, hafif yapılarda büyük avantaj sağlar. Bunun yanında iplik takviyeli kompozit malzemelerin korozyona dayanımları, ısı, ses ve elektrik yalıtımı sağlamaları da ilgili kullanım alanları için önemli bir üstünlük sağlamaktadır.

Kompozit malzemelerin birçok özelliklerinin metallerinkine göre çok farklılıklar göstermesinden dolayı, metal malzemelere göre önem kazanmışlardır. Kompozitlerin özgül ağırlıklarının düşük oluşu hafif konstrüksiyonlarda kullanımda büyük bir avantaj sağlamaktadır. Bunun yanında, iplik takviyeli kompozit malzemelerin korozyona dayanımları, ısı, ses ve elektrik izolasyonu sağlamaları da ilgili kullanım alanları için bir üstünlük sağlamaktadır.

Kompozit malzemelerin avantajları, yüksek mukavemet, kolay şekillendirebilme, korozyona ve kimyasal etkilere karşı mukavemet, ısıya ve ateşe dayanıklılık, kalıcı renklendirme ve titreşim sönümlendirme olarak sıralanabilir. Kompozit malzemelerin dezavantajlı yanlarını ortadan kaldırmaya yönelik teorik çalışmalar yapılmakta olup, bu çalışmaların olumlu sonuçlanması halinde kompozit malzemeler metalik malzemelerin yerini alabilecektir (Arıcasoy, 2006).

2.1. Kompozit Malzeme Yapımında Kullanılan Temel Maddeler

Kompozit malzemeler içerisinde takviye ve matris (reçine) bileşenlerini barındırmaktadır (Şekil 2.2). Temel olarak reçine içine gömülmüş sürekli veya kırılmış elyaflardan oluşmakta ve bu elyaflar kalıp görevi görmektedir.



Şekil 2.2. Kompozit malzeme bileşenleri (Tuncel'den 2015)

Takviye ve matris elemanlarının özellikleri, iplik/matris arayüzündeki yapışma kabiliyeti, iplik/matris oranı (hacimsel yoğunluk), takviye elemanının geometrisi ve matris içindeki yönelmesi bir kompozit malzemesini belirleyen temel unsurlar arasında yer almaktadır (Dokuz Eylül Üniversitesi, 2015).

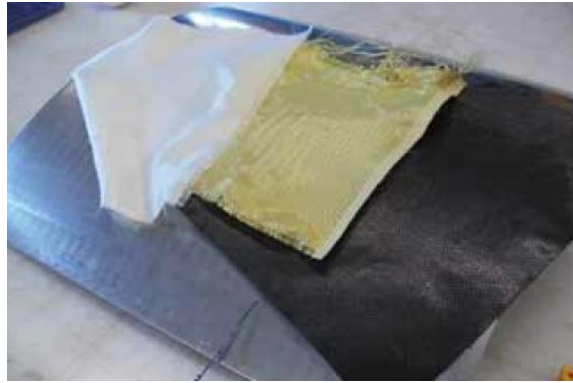
2.1.1. Takviye malzemeleri

Takviye fazı kompozit malzemede sertlik ve güçlülük sağlar. Çoğu durumda takviye elemanı matristen daha güçlü, sert ve katıdır. Takviye genellikle iplik ya da partikül halinde olabilir. Parçacıklı kompozitler tüm yönlerde yaklaşık olarak eşit boyutlara sahiptir. Küresel, plakalı, düzenli ya da düzensiz geometride olabilirler. Parçacıklı kompozitler sürekli elyaf kompozitlere göre çok daha zayıf ve daha az sert olma eğilimindedirler, ancak genellikle çok daha az pahalıdır. Parçacık takviyeli kompozitler işleme zorlukları ve kırılma nedeniyle daha az takviye (yüzde 40-50 hacim) içerir (Campbell,2010).

Kompozit malzemelerde kullanılan temel takviye elemanları;

- Karbon-Grafit iplik,
- Cam iplik,
- Aramid iplik (Kevlar),
- Bor iplik,
- Seramik iplik,
- Organik iplik,
- Metalik iplik olarak sınıflandırılır.

Cam, aramid ve karbon iplikten yapılmış malzemeler Şekil 2.3'te gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Cam iplik (sol), kevlar (orta), karbon iplik (sağ) malzemeleri (Advanced Composite Materials (Pilato et.al., 1994)

Polimer matrisli kompozitler üretilirken pekiştirici olarak daha çok cam, kevlar, boron ve karbon iplikler kullanılmaktadır. En çok bilinen ve kullanılan aramid iplik olan Kevlar, Dupont firmasının tescilli ismidir. Kevlar 29 ve Kevlar 49 olarak iki ismi bulunmaktadır. Kompozit malzemelerde pekiştirici olarak kullanılan ipliklerin özellikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Peğiştirici olarak kullanılan liflerin özellikleri (Arıcasoy, 2006)

| Malzeme | Özgöl ağırlık (g/cm ³) | Çekme mukavemeti (MPa) | Elastisite modülü (GPa) |
|-----------|---------------------------------------|---------------------------|----------------------------|
| E-cam | 2,55 | 2000 | 80 |
| S-Cam | 2,49 | 4750 | 89 |
| Alüminyum | 3,28 | 1950 | 2950 |
| Karbon | 2 | 2900 | 525 |
| Kevlar 29 | 1,44 | 2860 | 64 |
| Kevlar 49 | 1,44 | 3750 | 136 |

Bu çalışmada takviye malzemeleri çeşitlerinden karbon iplik ile çalışılmıştır. Konunun devamında ilgili bilgiler sunulmuştur.

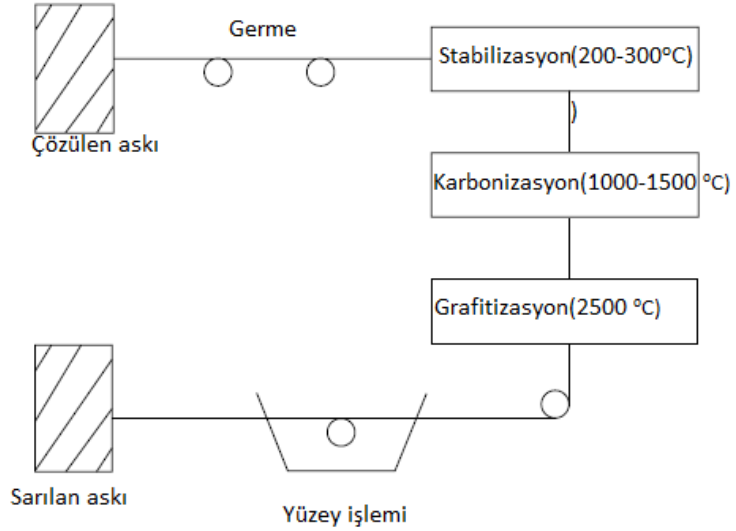
2.1.1.1. Karbon (Grafit) iplik

Tekstil ipliği olan poliakrilonitrilin (PAN) oksitlenmesi, piroliz işlemi uygulanması, bozulma sürecinin erken aşamalarında büzülmesinin önlenmesi ve sonradan sıcak germe işlemi ile grafitin kristal yapısı dikkate alınarak tahmin edilen elastik modüle sahip bir karbon ipliğe dönüştürmek mümkündür ancak son mukavemet değeri genellikle karbon karbon zincirinin teorik mukavemetinin altındadır. Satış öncesi, kompozitte iplik ve matris ara yüzeyi arasındaki tutunmanın kalitesini arttırmak için genellikle ipliklere kimyasal veya elektrolitik oksidasyon yüzey işlemleri uygulanır (Harris, 1999).

Karbon iplikler rayon (selüloz), zift ve PAN olmak üzere genellikle üç ham madde ile üretilir. Üretim maliyeti ve termal, mekanik gibi bazı özellikler dikkate alındığında PAN tabanlı karbon iplik en uygun malzemedir.

Üretimi stabilizasyon, karbonizasyon grafitizasyon ve yüzey işlemleri olmak üzere dört ana aşamada gerçekleşmektedir. İlk olarak PAN iplikler mekanik özelliklerini geliştirmek amacıyla beş on kez germe işlemi uygulanır ve üç ısıtma işleminden geçirilir. İlk aşama olan stabilizasyonda iplikler sonraki yüksek sıcaklık işlemleri sırasında boyutlarını korumak amacıyla, 200-300 °C sıcaklığa maruz bırakılır. İkinci aşama olan karbonizasyonda, inert gaz (nitrojen veya argon) ortamında, 1000-1500 °C sıcaklıklarda piroliz işlemi uygulanır. Grafitizasyon aşamasında iplikler 2500 °C nin üzerinde ısıl işleminden geçirilir. Son olarak kompozit yapılarda kullanılan ipliklerde tutunmayı geliştirmek ve laminar kesme mukavemetini arttırmak için yüzey işlemi uygulanır ve daha sonra bobin üzerinde toplanır (Şekil 2.4).

Karbon iplikler % 93-95 karbon içeriğine sahipken, grafit iplikler %99 dan daha fazla karbon içermektedirler. Karbon iplikler 1316 °C de üretilirken, grafit iplikler 1900 °C nin üzerinde üretilmektedir. Grafit iplikler genellikle uçak parçaları gibi yüksek modül ve yüksek dayanım uygulamalarında kullanılmaktadır. Yüksek özgül dayanım ve modül, düşük ısıl genleşme ve yüksek yorulma dayanımı gibi avantajlarının yanında yüksek maliyet, düşük darbe dayanımı ve yüksek elektrik iletkenliği gibi dezavantajları vardır (Autar,2006).



Şekil 2.4. PAN hammaddesinden karbon iplik üretimi(Autar,2006)

2.1.2. Matris malzemeleri

Kompozit yapılarda matrisin üç temel fonksiyonu vardır. Bunlar, iplikleri bir arada tutmak, yükü ipliklere dağıtmak ve iplikleri çevresel etkilerden korumaktır. İdeal bir matris malzemesi başlangıçta düşük viskoziteli bir yapıda iken daha sonra iplikleri sağlam ve uygun bir şekilde çevreleyebilecek katı forma kolaylıkla geçebilmelidir.

Kompozit yapılarda, matris malzemeleri yükün tüm ipliklere eşit olarak dağılımını sağlar. Kesme yükü altındaki bir gerilmeye dayanım, elyafarla matris arasında iyi bir yapışma ve matrisin yüksek kesme mukavemeti özelliklerini gerektirir. Elyaf yönlenmelerine dik doğrultuda, matrisin mekanik özellikleri ve elyaf ile matris arasındaki bağ kuvvetleri, kompozit yapının mukavemetini belirleyici önemli hususlardır. Matris elyafa göre daha zayıf ve daha esnektir. Bu özellik kompozit yapıların tasarımında dikkat edilmesi gereken bir husustur. Matrisin kesme mukavemeti ve matris ile elyaf arası bağ kuvvetleri çok yüksek ise elyaf ya da matriste oluşacak bir çatlak yön değiştirmeksizin ilerlemesi mümkündür. Bu durumda kompozit gevrek bir malzeme gibi davranacağından kopma yüzeyi temiz ve parlak bir yapı gösterir. Eğer bağ mukavemeti çok düşükse elyaflar boşluktaki bir elyaf demeti gibi davranır ve kompozit zayıflar. Orta seviyede bir bağ mukavemetinde ise elyaf veya matristen başlayan enlemesine doğrultuda bir çatlak elyaf/matris ara yüzeyine dönüp elyaf doğrultusunda ilerleyebilir. Bu durumda kompozit sünek malzemelerin kopması gibi lifli bir yüzey sergiler (Vatangül, 2008).

Matris malzemeleri polimer, metal ve seramik olarak gruplandırılır. Bu çalışmada polimer matris malzemelerle çalışılmıştır.

Polimerler termoset ve termoplastik olarak ikiye ayrılırlar. Termoset polimerlere örnek epoksiler, polyester, fenolik ve poliamidler, termoplastiklere örnek ise polietilen, polistiren, PEEK (polieter-eter-keton) ve polifenilen sulfid verilebilir. Termoset polimerler aralarındaki güçlü ve katı kovalent bağlar nedeniyle kürleşme sonrasında çözünmezler. Termoplastikler ise aralarındaki zayıf van der Waals bağları nedeniyle yüksek sıcaklık ve basınçta şekillendirilebilirler. Termoplastik ve termosetlerin özellikleri Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Termoset ve termoplastiklerin özellikleri (Kaw,2006)

| Termoplastik | Termoset |
|--|-----------------------------------|
| Sıcaklık ve basınçta yumuşar, onarması kolaydır. | Sıcaklıkta bozunurlar. |
| Şekil değiştirebilirler. | Şekil değiştiremezler. |
| Raf ömrü sonduzdur. | Raf ömrü belirlidir. |
| Yeniden şekillendirilebilirler. | Yeniden şekillendirilemezler. |
| Kürleşme döngüsü kısadır. | Kürleşme döngüsü uzundur. |
| Üretim sıcaklık ve basınç ve viskozitesi yüksektir bu yüzden işlenmesi zordur. | Üretim sıcaklığı düşüktür. |
| Solvent direnci mükemmeldir. | Solvent direnci orta derecededir. |

Epoksi diğer matrislerden daha pahalı olmasına rağmen, en çok tercih edilen polimer matristir. Uzay ve havacılık uygulamalarında kullanılan polimer matrislerin üçte birinden fazlası epoksi bazlıdır. Yüksek mukavemet, düşük viskoziteye sahiptirler bu nedenle ipliklerin iyi şekilde ıslatılmasında etkilidir ve üretim sırasında ipliklerin dengesizliğini önler. Kürleşme sırasında uçuculuğu düşüktür. Büzülme oranının düşük olması epoksi ve takviye elemanı arasında kayma gerilimi kazanma eğilimini azaltır.

2.2. Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması

Kompozit malzemeler takviye türü ve matris türüne göre olmak üzere iki ana başlık altında incelenebilir.

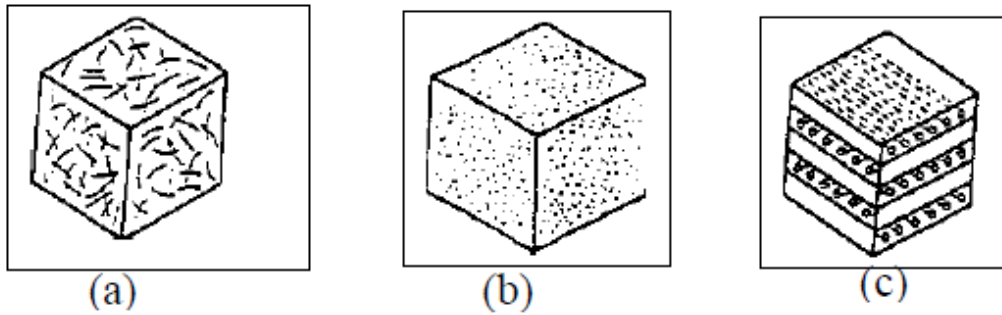
2.2.1. Takviye türüne göre kompozitler

Kompozitler takviye türüne göre iplik takviyeli, tabakalı ve tanecikli olarak üç başlığa ayrılırlar (Şekil 2.5).

İplik takviyeli kompozitler matris yapısı içerisinde ipliklerin bulunmasıyla meydana gelmiştir. İpliklerin matris içerisindeki yerleşimi kompozitin dayanıklılığını etkileyen en önemli etkenlerden birisidir. Uzun iplikler paralel doğrultuda yerleştirilirse yüksek dayanım sağlanırken, dik doğrultuda düşük dayanım elde edilir. Kompozit yapının dayanıklılığı açısından en önemli olan faktör, ipliklerin dayanıklılığı ve yapısının hatasız olmasıdır.

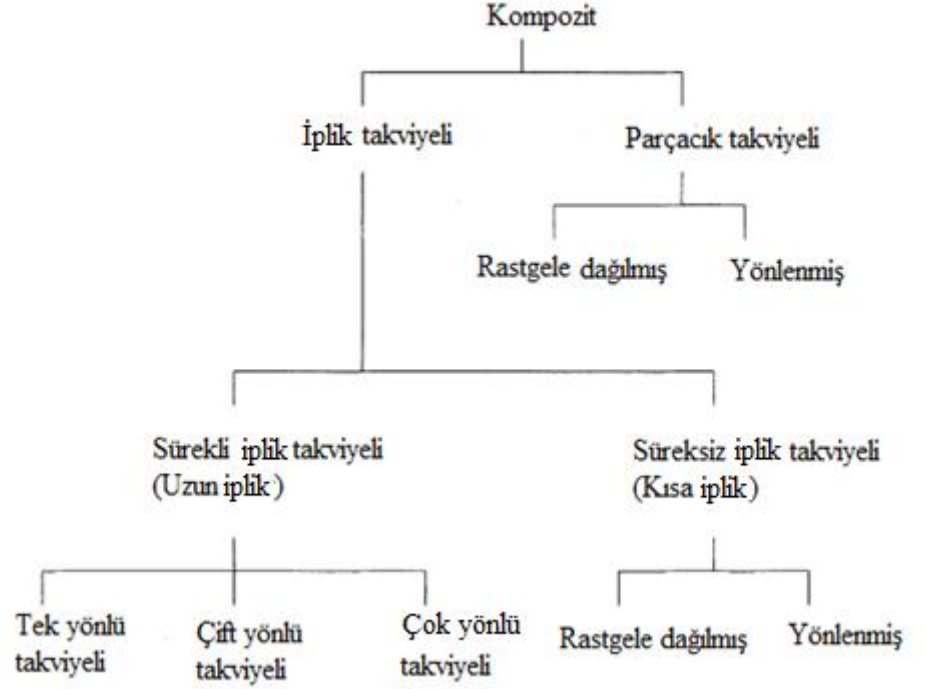
Bir matris malzeme içinde başka bir malzemenin partiküller halinde bulunmasıyla parçacıklı (tanecikli) kompozitler elde edilir. Parçacıkların sertliği kompozit yapının dayanımı ile ilgilidir. En yaygın tip olan metal matris içinde seramik parçacıklar uçak motor parçalarının üretiminde kullanılmakta, ısıl ve elektrik iletkenlik sağlamaktadır.

Tabakalı kompozitler, en eski kullanım alanına sahiptir. Farklı iplik yönlendirmelerine sahip tabakaların birleşimi ile çok yüksek dayanım değerleri elde edilir. Metallerle göre daha hafif ve mukavim olmaları nedeniyle tercih edilmektedirler. Sürekli iplik takviyeli tabakalı kompozitler uçak yapılarında çok yaygın bir kullanıma sahiptir (Dokuz Eylül Üniversitesi, 2016).



Şekil 2.5. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması a) İplik takviyeli kompozitler b) Parçacıklı kompozitler c) Tabakalı kompozitler (Ünal, 2016)

Kompozitler biçimi ve bileşenlerinin dağılımına göre sınıflandırılabilir. Şekil 2.6'da görüldüğü gibi takviye bileşeni iplik ya da parçacık olabilir. İplikler sürekli (uzun) ya da süreksiz (kısa) şekildedir. Uzun iplikler genellikle tek yönlü veya çift yönlü olarak düzenlenir. Parçacık takviyeleri plaka halinde, küresel, düzenli veya düzensiz geometri gibi değişik şekillerde olabilir. Düzenlenmeleri rastgele yönlenme veya seçkili yönlenme şeklindedir.



Şekil 2.6. İplik ve parçacık takviyeli kompozitlerin sınıflandırılması (Altenbach et.al., 2004)

2.2.1.1. Nanopartikül takviyeli kompozitler

Bir matris malzeme içinde başka bir malzemenin parçacıklar halinde bulunması ile elde edilirler izotrop yapılardır. Yapının mukavemeti parçacıkların sertliğine bağlıdır. En yaygın tip plastik matris içinde yer alan metal parçacıklardır. Metal parçacıklar ısıl ve elektriksel iletkenlik sağlar. Metal matris içinde seramik parçacıklar içeren yapıların, sertlikleri ve yüksek sıcaklık dayanımları yüksektir. Uçak motor parçalarının üretiminde tercih edilmektedirler (Ünal, 2016).

Günümüzde takviye elemanı olarak kullanılan birçok nanopartikül malzeme üretimi gerçekleştirilmektedir. Alümina, karbon, kalsiyum karbonat, altın, gümüş, titanyum dioksit, silisyum, çinko oksit gibi birçok malzeme nanopartikül olarak sentezlenebilmekte ve kullanılmaktadır. Bu çalışmada karbon bazlı nanopartikül olan grafen katkılı kompozit üretimi gerçekleştirilmiştir.

2.2.2. Matris türüne göre kompozitler

Matris türüne göre kompozitler seramik, metal, polimer matrisli olarak gruplandırılır. Ticari olarak üretilen çoğu kompozitlerde polimer bazlı matrisler kullanılır. Bu çalışmada da polimer matris kullanıldığı için, konunun devamında polimer matrisli kompozitlerle ilgili bilgiler sunulmuştur.

2.2.2.1. Polimer matrisli kompozitler

Polimer matrisli kompozitler düşük fiyatı ve basit üretim yöntemleri nedeniyle yaygın olarak tercih edilmektedir. Hammadde olarak kullanılan çokça polimer bulunmaktadır. Bunlardan yaygın olarak kullanılanları polyster, vinil ester, epoksi, fenolik, poliamid, polipropilen, polietereterketondur. Kullanılan reçine ve iplik oranı kompozit malzemenin dayanımını etkilemektedir. Polimer matrisli kompozitlerin özellikleri aşağıdaki gibidir:

- Yüksek mukavemet ve sertlik
- Yüksek kırılma direnci
- İyi aşınma direnci ve darbe dayanımı
- İyi yorulma dayanımı
- Düşük maliyetli düşük ısı direnci
- Yüksek termal genleşme katsayısı

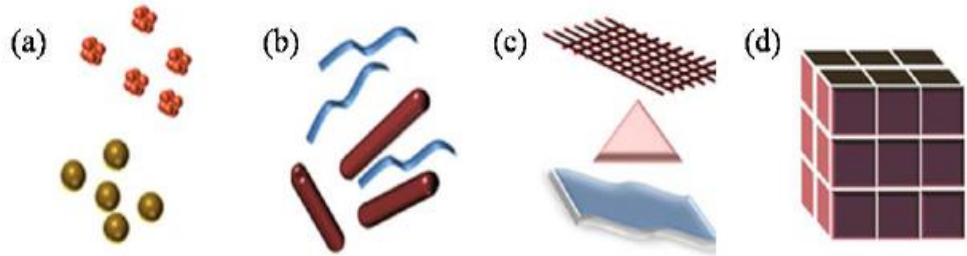
Avantajlarının yanında düşük ısı direnci ve yüksek ısıl genleşme katsayısı gibi dezavantajları da vardır. Matris çeşidi, dağılmış fazın şekil ve oryantasyonu, arayüzey tutunması polimer matrisli kompozitlerin özelliklerini etkileyen faktörlerdir (Sabu et.al., 2012).

3. NANOTEKNOLOJİ VE NANOPARTİKÜLLER

Nanoteknoloji yaklaşık 1-100 nanometre boyutta maddeyi anlamak ve denetlemektir. Bir nanometre (nm) metrenin milyarda biridir. Esas olarak atom ve molekül düzeyinde işlevsel sistemlerin mühendisliğidir.

Nanopartiküllerin temel parametreleri maddenin şekil (boy oranı), büyüklük ve morfolojik altyapısıdır. Nanopartiküller emülsiyon, süspansiyon, aerosol olarak bulunur. Kimyasal ajanların (yüzey aktif madde) varlığında, yüzey ve arayüzey özellikleri değiştirilebilir.

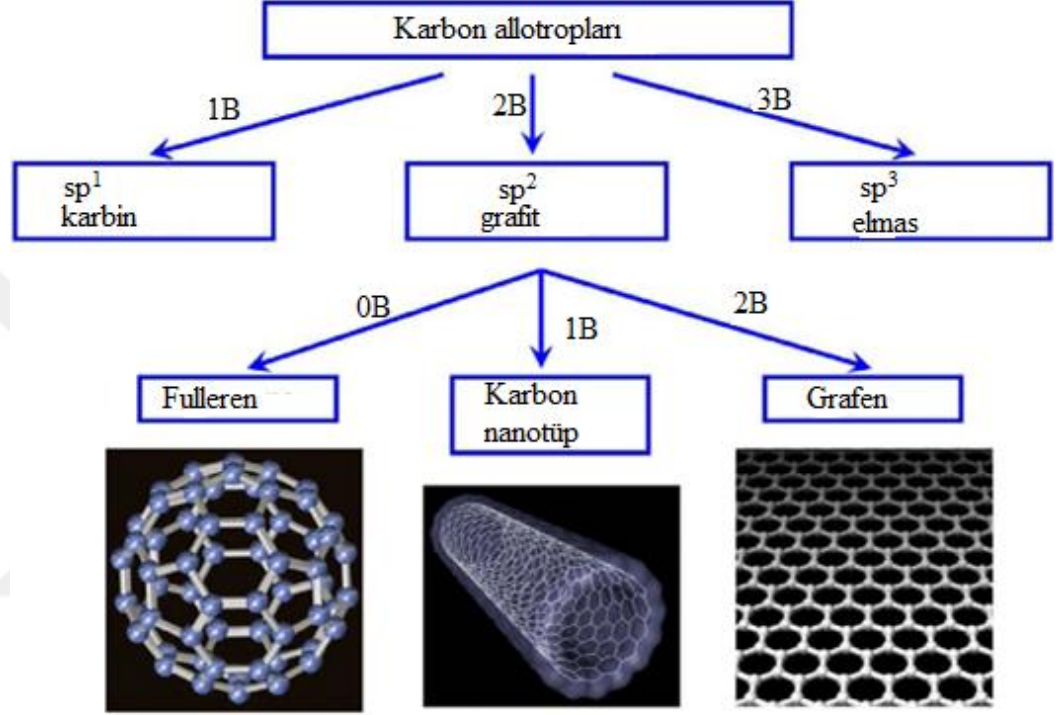
Nanopartiküller parçacık boyutu ve yüksek yüzey reaktifliği nedeniyle yığın halindeki katılara göre benzersiz özelliklere sahiptir. Bataryalar, sensörler, katalizörler, boya ve mürekkepler, plastik, kozmetik, nanobiyoteknoloji gibi çeşitli uygulamalarda kullanılır (Yokoyama et al). Nanomalzemeler bir boyutta (yüzey filmleri vb.), iki boyutta (iplikler veya teller), ya da üç boyutta (nano partiküller) ölçeklendirilebilirler. Küresel, boru biçiminde veya düzensiz şekilli olarak tek, birleşmiş, kümelenmiş veya aglomere olmuş biçimde bulunabilirler. Nanomalzemelerin en yaygın çeşitleri nanotüpler, dendrimerler, kuantum noktaları ve karbon nanotoplar olabilir. Nanomalzemeler nanoteknoloji alanında çeşitli uygulamalara sahiptir ve normal kimyasallardan farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterir. Siegel R.W. ye göre nano yapıdaki malzemeler Şekil 3.1'de görüldüğü gibi 0 boyutlu (atom kümeleri, filamentler), bir boyutlu (tek katmanlılar), iki (ultra ince taneli örtüler, gömülü katmanlar) ve üç boyutlu (eş eksenli nanometre büyüklüğünde tanelerden oluşan nanofazlı malzemeler) olarak sınıflandırılır.



Şekil 3.1. Nanomalzemelerin sınıflandırılması a) 0B küreler ve atom kümeleri b) 1B nanoiplik, çubuk ve nanoteller c) 2B filmler, tabakalar ve zincirler d) 3B nanomalzemeler (Alagarasi, 2011)

3.1.Karbon Nanomalzemelerin Sınıflandırılması

Karbondan oluşan malzemeler, elmas, grafit, karbon iplik, karbon nanotüpler ve nanotop (C_{60}) olarak sınıflandırılabilir. Şematik olarak Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Karbon allotropları (Zhou, 2014)

Karbon, kimyasal özelliklerinde benzersizdir, çünkü diğer elementlerin birbirleriyle kombinasyon halinde toplam ilave edilmesinden daha üstün birtakım bileşenleri oluşturmaktadır. Elemental karbon iyi tanımlanmış iki allotropik kristal formda bulunur: elmas ve grafit. Az kristaliniteye sahip diğer formlar, bitkisel karbon ve siyah dumandır. Proton sayısı 6 olan karbon serbest haldeyken 1s kabuğunda 2 elektron, 2s ve 2p kabuklarında ise bağ yapımında kullanılan toplam 4 elektronu vardır. Bu elektronların enerji olarak tercih edilen düzenlemeleri, diğer atomlarla kovalent kimyasal bağlar oluşturabilen, sp-hibridlenmiş elektron dalga fonksiyonlarını oluşturmaktır. Karbonun fiziksel ve kimyasal yapısı elementin kristal yapısına bağlıdır. Karbon nano yapılar ve özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir (Erkoç, 2001).

Çizelge 3.1. Karbon nanoyapılar ve özellikleri (Erkoç, 2001)

| Boyut | 0B | 1B | 2B | 3B |
|------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|---------------------------|--|
| İzomer | C60 nanotüp | Nanotüp Karbin | Grafit iplik | Elmas amorf |
| Bağ şekli | sp ² | sp ² (sp ¹) | sp ² | sp ³ |
| Yoğunluk(g/cm ³) | 1,72 | 1,2-2 2,68-3,13 | 2,26 2 | 3,515 2-3 |
| Bağ uzunluğu (A) | 1,40 (C=C) 1,46 (C-C) | 1,44 (C=C) | 1,42 (C=C) 1,44 (C=C) | 1,54 (C-C) |
| Elektronik özellik | Yarıiletken E _g =1,9 eV | Metal veya yarı iletken | Yarı metal (metalimsi) | Yalıtkan (E _g =5,47 eV) |

3.1.1.Karbon nanotüpler

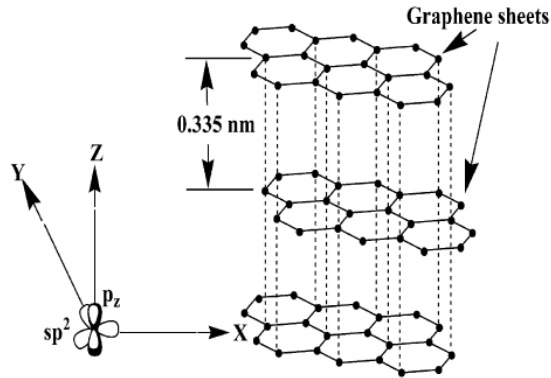
1985 yılında, Richard Smalley'in bulduğu, karbon atomlarının 60'lı gruplar halinde birbirlerine bağlanmasıyla oluşan "buckyball"lar (küresel molekül) kütlesine birkaç kobalt veya nikel atomu eklendiğinde şekil değiştirerek, kimyasal olarak kararlı ve duvar kalınlığı bir nanometre boyutundaki "nanotüp" şekline dönüşür. Nanotüpler ilk olarak 1991 yılında ortaya çıkmıştır. Grafen düzlemi dediğimiz örülü yapının bir silindir şekline sarılması ve uçlarının küresel bir silindir kapağı şeklinde kapatılmasıyla oluşturulur. Koltuk tipi nanotüp, zikzak yapan nanotüp ve her iki tür nanotüpten farklı yapıya sahip chiral tip nanotüp olmak üzere üç şekilde oluşum gösterirler. Ayrıca mukavemet artışı amacıyla birden fazla sarım üst üste yapılarak çok duvarlı nanotüp yapılar da elde edilebilir.

Çok hafif olması, yüksek elastiklik modülüne sahip olması ve bilinen en dayanıklı iplik olması ihtimalleri, Karbon Nano Tüplerin (KNT) en önemli özelliklerindedir.

Deneysel bazı çalışmalar sonucu çok cidarlı KNT'lerin 1-1.8 TPa arasında elastiklik modülüne ve TEM-esaslı çekme ve eğme testleriyle de 0.8-150 GPa arasında çekme dayanımına sahip olduğu anlaşılmaktadır. Özellikle, yoğunluğu da dikkate alındığında çelikten çok daha yüksek spesifik dayanıma sahip olan KNT'ler bilinen en dayanımlı malzemelerden biri olarak kabul edilmektedir (Küçükyıldırım ve Eker, 2012).

3.1.2. Grafit

Grafitte elementel karbon oda sıcaklığında ve basıncında en düşük enerjiye sahiptir. Kristal kafesi, sıkı altıgen halkalarda bağlanmış sp^2 ile hibridize edilmiş karbon atomlarına sahip, paralel, iki boyutlu (2D) grafen yaprak yığınlarından oluşur (Kristal petek grafit kafeste tek bir karbon tabakası grafen tabakası ya da grafen levha olarak bilinir). Paralel olursa (düzlem dışı bağı) karbon atomlarının $2p_z$ orbitalleri en etkili şekilde üst üste gelebildiğinden, grafen levha tamamen düz olduğunda en düşük enerjiye sahiptir. Bu durumda, karbon atomlarındaki düzlem içi, ve düzlem dışı bağlardaki farklılık nedeniyle grafit anizotropiktir. Elastik modül düzleme paralel olduğunda düzleme dik durumda olduğuna göre daha yüksektir. Bu açıdan bakıldığında grafit düzlemde elmastan daha güçlüdür. Orbital tüm grafen levha üzerine dağıtılarak, elektriksel ve termal açıdan güçlü yapar. Grafit üç boyutlu bir yapı sergiler ve katmanlı yapısı Şekil 3.3'de gösterilmiştir (Sengupta et al, 2011).



Şekil 3.3. Altıgen halkalar içinde sıkıca bağlanmış ve sp^2 ile hibritleştirilmiş karbon atomunu gösteren grafitin katmanlı yapısı (Sengupta et. al., 2011)

Grafitin teorik ve ölçülen özelliklerinin karşılaştırılması Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Grafitin ölçülen ve teorik özellikleri (Sengupta et. al., 2011)

| Özellik | Birim | Değer |
|-----------------|-------------------------------|---|
| Yoğunluk | gcm^{-3} | 2,26 |
| Elastik modül | TPa | 1 (düzlemde) |
| Kuvvet | GPa | 130 |
| Özdirenç | $\mu\Omega\text{cm}$ | 50 (düzlemde) |
| Isıl iletkenlik | $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ | 3000 (düzlemde) |
| Isıl genleşme | K^{-1} | 1×10^{-6} (düzlemde) 19×10^{-6} (z ekseninde) |
| Isıl kararlılık | $^{\circ}\text{C}$ | 450-650 (hava ortamında) |

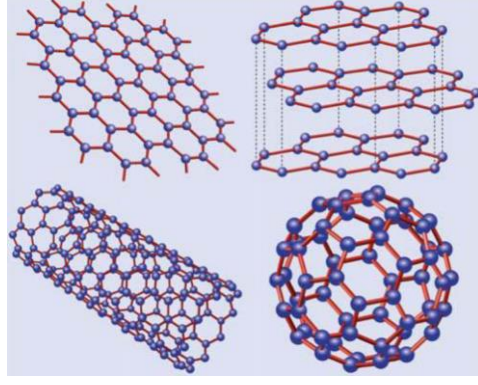
3.1.3. Grafen

2004 yılında bilim adamları sıradan bir yapışkan selobanti grafitin üzerine tekrar tekrar yapıştırıp kaldırarak grafen katmanını ayırmayı başarmışlar ve optik mikroskopta gözlemlemişlerdir. İki boyutlu grafen üzerindeki çığır açan deneyleri için Andre Geim ve Konstantin Novoselov a 2010 yılında Fizik Nobel Ödülü verilmiştir. Keşfedilmesinden bu yana araştırma toplulukları kendine özgü özellikleri nedeniyle bu malzemeye çok ilgi göstermişlerdir. Ayrıca en sert (modül ≈ 1 TPa) ve en güçlü (mukavemet ≈ 100 GPa) malzemelerden biridir. Buna ek olarak istisnai bir termal iletkenliğe sahiptir ($5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) (Wang et al, 2012).

Grafen üzerinde daha önceki çalışmaları gözden geçirmeden önce iki boyutlu kristalleri tanımlamak gerekir. Tek bir atomik düzlem iki boyutlu kristaldir, buna karşılık olarak 100 katman ise üç boyutlu malzemedir ince bir film olarak kabul edilmektedir. Üç boyutlu malzeme örneğin grafen elde edebilmek için kaç katman gerektiği son zamanlarda oldukça açık hale gelmiştir. 10 katmanlı grafitin 3B sınırına yaklaştığı, elektronik yapının katmanların sayısı ile gelişir olduğu gösterilmiştir.

Yalnızca grafen ve onun iki katmanlı yapısının basit bir elektronik spektrumu vardır: bir tür delik ve bir tür elektron ile her ikisi de sıfır boşluklu yarıiletkenlerdir. Üç ve daha fazla katmanları için spektrumları daha karmaşık hale gelir: çeşitli yük taşıyıcıları görünür ve iletim ve değerlik bantları özellikle üst üste gelip elektrik iletimi sağlar. Bu iletim üç farklı iki boyutlu kristalleri tek, çift ve birkaç (3, <10) katmanlı olarak ayırt etmemizi sağlar. Bütün niyetleri ve amaçları ile grafit gibi ince filmlerin kalın yapıları dikkate alınmalıdır. Grafit tarama uzunluğu sadece 5 Å dur (yani kalınlığı 2 katmandan daha az). Bu nedenle 5 kat kadar ince filmler için yüzey ve yığın halindeki maddeyi birbirinden ayırmak gerekir. Daha önceki çalışmalar grafeni ayırmak için kimyasal eksfoliasyon üzerine yoğunlaşmıştır. Bu amaç doğrultusunda, yığın grafit öncelikle araya eklenmelidir böylece grafen düzlemi müdahale edilebilecek atomlar veya moleküllerin katmanlarına ayrılmış olur. Bu genellikle yeni üç boyutlu malzemelerle sonuçlanmış olur (Geim and Novoselov,2007).

Grafen karbon atomlarının balpeteği kafes yapısındaki allotroplarından bir tanesidir. Grafit, karbon nanotüpler ve fullerenlerden oluşan temel yapısal birimleri Şekil 3.4'te verilmiştir. Hidrojen atomlarından sıyrılmış benzen halkalarından meydana geldiği düşünülmektedir. Belirli bir yön boyunca grafen yuvaralanarak karbon nanotüp elde edilebilir. Sıfır boyutlu fulleren de grafenin paketlenmesiyle oluşturulabilir. 1940 yılında teorik olarak grafenin grafitin yapıtaşı olduğu gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Grafen (sol üst). Grafit (sağ üst). Karbon nanotüpler (sol alt) grafenin yuvarlanmasıyla elde edilmiştir. Fullerenler (C60) altıgen kafes üzerinde beşgenlerin getirilmesi ile paketlenmiş grafen molekülleridir (Kuilla et al, 2010).

Mekanik Özellikler

Grafen, altıgen kafesin özel bir tek tabakası, karbon nanotüpten daha katı ve daha güçlüdür. Young modülü ve mukavemeti ~ 1.0 TPa, $\epsilon_{iç}=0.25$ $\sigma_{iç}=130$ GPa olarak tahmin edilmiştir. Atomik simülasyonlar grafen nanoribbonlarındaki boyut ve kiraliteye bağlı elastik özelliklerini göstermiştir. Grafen nanoşeritteki köşegen uzunluğu 10 nm nin üzerindeyse Young modülündeki boyut etkisi ihmal edilebilir. Koltuk yönündeki grafenin maksimum stres ve kırılma gerinimi 102 GPa and 0,13 iken, zigzag yönünde 129 GPa and 0,20 gibi daha yüksek değerler gözlenmiştir. Boyut ve kiralitenin yanında sıcaklık da grafenin mekanik özellikleri üzerinde oldukça önemli bir etkiye sahiptir. Zhao et. al., 1200 K sıcaklığa kadar Young modülünde önemli bir değişiklik gözlenmediğini ileri sürmüştür ve bunun ötesinde grafen daha yumuşak olur. Kırılma mukavemeti ve kırılma gerinimi sıcaklık arttıkça önemli bir şekilde azalır. Tek tabakalı grafen, genellikle pratik uygulamalar için ideal bir yapı olarak kabul edilir olsa da birkaç katmanlı grafen de mekanik eksfoliasyon gibi sentez rutinlerinde genellikle mevcuttur. Katman sayısının mekanik özellikleri belirleyen bir başka fark edilebilir bir değer olduğu doğrulanmıştır. Çizelge 3.3'te tek, çift ve üç katmanlı grafen için mekanik özellikleri özetlemektedir.

Çizelge 3.3. Grafenin mekanik özellikleri (Wang et al,2012)

| Metod | Malzeme | Mekanik Özellikler |
|-------|---------------------|--|
| AFM | Tek katmanlı grafen | $E=1\pm 0.1\text{TPa}$ |
| | | $\sigma_{iç}=130\pm 10\text{ GPa};$ $\varepsilon_{iç}=0.25$ |
| Raman | Grafen | $\approx\%1,3$ gerilim $\approx\%0,7$ sıkıştırma |
| AFM | Tek katmanlı | $E=1.2\text{TPa}; \sigma=130\text{GPa}$ |
| | İki katmanlı | $E=1.04\text{TPa}; \sigma=126\text{GPa}$ |
| | Üç katmanlı | $E=0.98\text{TPa}; \sigma=101\text{GPa}$ |

Elektriksel Özellikler

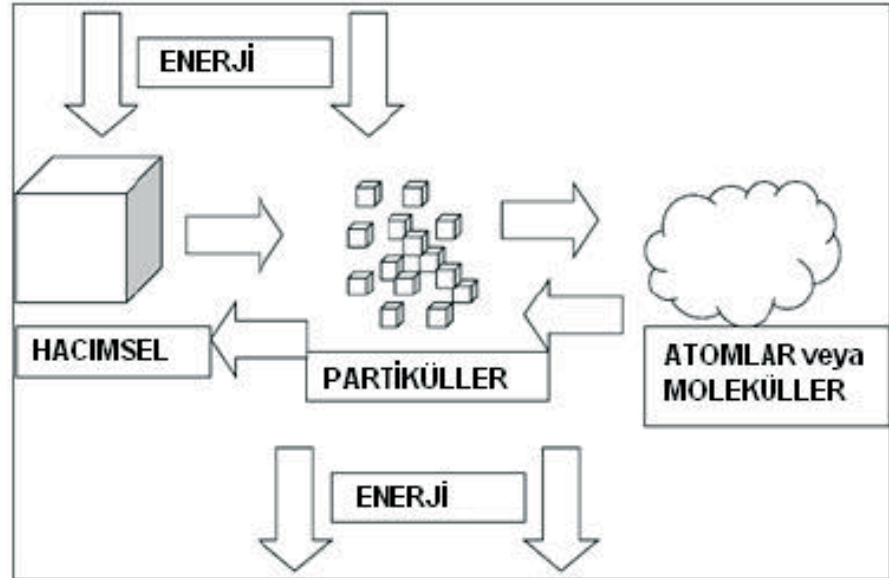
Grafen üzerindeki deneysel çalışmaların çoğu elektronik özelliklere yönelmiştir. Grafen transistörü çalışmaları hakkındaki en önemli özellik, yük taşıyıcıları sürekli olarak deliklerden elektronlara ayarlayabilme yeteneğidir. Bu etki en inceltilmiş örneklerde en belirgin iken, çoklu tabakalardan alınan numuneler elektrik alanının diğer tabakalar tarafından bölünmesine bağlı olarak çok daha zayıf geçit bağımlılığı gösterirler.

Düşük sıcaklıklarda ve yüksek manyetik alanlarda, grafenin istisnai mobilitesi hem elektronlar hem de delikler için kuantum hall etkisinin gözlemlenmesini sağlar. Daha pratik uygulamalar olan algılama veya transistör uygulamaları için güçlü geçit bağımlılığına sahip grafen kullanılmak istenir. Grafen bant boşluğuna sahip değildir ve özdirenç değişiklikleri küçüktür. Bu nedenle, bir grafen transistörü doğası gereği düşük açma/kapama oranına sahiptir. Bununla birlikte bu sınırlamanın diğer bir yolu ise grafeni dar şeritlere bölmektir.

Şeriti küçültmek suretiyle zıt yöndeki yük taşıyıcıların momentumu daraltılır ve bu da bir bant aralığının açılmasına yol açar (Bunch, 2008).

3.2.Nanomalzemelerin Üretimi

Nanopartiküllerin üretimi Şekil 3.5'ten de görüleceği gibi aşağıdan yukarı "Bottom up" ve yukarıdan aşağı "Top down" olarak adlandırılan iki ana yaklaşım altında incelenmektedir. Yukarıdan aşağıya yaklaşımına dahil olan yöntemlerde hacimsel malzemeye dışarıdan mekaniksel ve/veya kimyasal işlemler ile enerji verilmesi sonucunda malzemenin nano boyuta kadar inebilecek küçük parçalara ayrılması esas alınmaktadır. Yukarıdan aşağıya yaklaşımı ile çalışan yöntemlere verilebilecek en genel örnekler; mekanik öğütme ve aşındırma olabilir. Bu tekniklerde klasik öğütme işlemlerinden çok daha fazla enerji tüketimi gerçekleştiğinden yüksek enerjili öğütme veya yüksek hız değirmenleri olarak da adlandırılmaktadırlar. Aşağıdan yukarıya yaklaşımına dahil yöntemler ise; atomik veya moleküler boyuttaki yapıları kimyasal reaksiyonlar ile büyüterek partikül oluşumunun gerçekleştirilmesi olarak tanımlanmaktadır. Nanokristalin metal ve alaşımlarının üretiminde kullanılan ilk yöntem olan gaz yoğunlaştırma tekniği aşağıdan yukarıya yaklaşımıyla çalışmaktadır. Kimyasal buhar kaplama, kimyasal buhar yoğunlaştırma, sol jel ve sprey piroliz yöntemleri de bu yaklaşımın en çok bilinen diğer üyeleridir (Gürmen ve Ebin, 2010).



Şekil 3.5. Nanopartikül üretiminde kullanılan yaklaşımlar (Gürmen ve Ebin, 2010)

Literatürde grafen sentezi ile ilgili önerilen sentez yöntemleri elde edilmek istenen tabaka sayısına bağlı olarak değişmektedir. İncelendiğinde uygulanan yöntemlere bağlı olarak elde edilen tabaka sayısı değişmektedir.

Bugüne kadar grafen hakkındaki çoğu araştırma mikromekanik ayrıştırma, grafit oksitini(GO) indirgenmesi, grafitin sıvı faz ayrılması, epitaksiyel büyütme ve GO'in kimyasal ya da termal dağılması gibi yöntemleri de içine alan tek grafen tabakasının üretimi için etkili sentez teknikleri geliştirme üzerine odaklanmıştır. Belirtilen üretim yöntemleri arasında grafitin oksitleyicilerle etkileştirilmesiyle üretilen GO'in kimyasal ya da termal indirgenmesi en popüler yöntemlerden biri olarak düşünülmektedir. Bu yöntem bir veya birkaç grafen tabakasının üretilmesinde de başarılıdır (Fizik Akademisi, 2015).

Katman Ayırma Yöntemi (Eksfoliasyon)

Bu yöntem ilk kez Manchester grubundan Geim ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. Burada grafit tabakasını bir zemin üzerine kaydırarak grafen tabakalarının ayrılması sağlanır. (Novoselov et al., 2004). 100 mikrometre büyüklükte grafen parçacıkları bu method ile sentezlenebilmektedir. Hala yüksek kaliteli grafen üretmek için kullanılan en popüler tekniktir. Elde edilen grafenin elektriksel ve yapısal kalitesi de en yüksek düzeyde olmaktadır.

Epitaksiyel Büyütme

Grafen senteziyle ilgili yöntemlerden birisinin de tek kristal SiC'ün grafitlenmesi ve metal alıtışlar üzerinde büyütülmesi olduğu bildirilmiştir. 1970'lerde grafenin katı alıtış yüzeyinde doğrudan büyümesi bilinmektedir ve iki farklı mekanizma ile gerçekleşebileceği önerilmiştir. Bu iki mekanizmadan birisi karbidlerin ısı ile bozunması diğeri ise hidrokarbonların kimyasal buhar depozisyonuyla metalik veya metal karbid alıtış yüzeyinde grafenin epitaksiyel büyümesidir. Vakum altında yaklaşık 1300 °C'de silisyum karbid ısı ile etkileştirildiğinde silisyum atomlarının süblimleşmesi sonucu yüzeyde karbon ile zengin bölgeler kalır ve yeteri kadar yüksek sıcaklıklarda bu bölgelerin yeniden düzenlenmesi ile grafitlenme gözlenir.

Kimyasal Buhar Biriktirme(CVD)

CVD tekniği büyük boyutlarda grafen üretimi için en yoğun kullanılan tekniktir. Grafen çoğunlukla Cu, Ru, Ir ve Ni'in de aralarında bulunduğu metallere üzerinde kimyasal buhar biriktirme tekniği ile büyütülebilir. Bu teknik ile tek tabaka grafit veya grafen birçok metal yüzeyler üzerinde büyütülmektedir. Ancak çoğu uygulama grafenin bir yalıtkan üzerinde bulunması ve eğer grafen bir metal yüzeyinde büyütülürse uygun alttaşı transfer olmasını gerektirir. CVD yönteminde en çok tercih edilen metal alttaşı bakırdır. Bakır aşındırılması kolay, ucuz ve grafen ile etkileşiminin fiziksel düzeyde olduğu bir metaldir.

Kimyasal Ayrıştırma Yöntemi

Bu teknik grafenin büyük miktarda üretilebilmesi için en uygun tekniktir. Grafit tabakalarının arasına sitrik asit gibi kimyasallar katılarak grafitin oksitlenerek tabakalarına ayrıştırılması sağlanabilmektedir.

Bu noktada üretilen malzeme grafen oksit (GO) olarak bilinmekte ve yapısındaki oksitlerden dolayı yalıtkan özellik göstermektedir. Bu yapıya tekrar iletkenlik özelliğini kazandırmak için oksitlerin yapıdan uzaklaştırılması gerekmektedir bunu için de indirgeme adı verilen bir işleme tabi tutulur. Bu indirgeme termal veya kimyasal gibi farklı teknikler kullanılarak yapılabilir. 1958'de Hummer bugün de yaygın olarak kullanılan metodu bulmuştur. Sonuç olarak tek ve çoklu tabakalı ve iletken grafen elde edilir. Ancak elde edilen grafenlerin boyutları diğer metotlar ile karşılaştırıldığında küçük kalmaktadır (Fizik akademisi, 2015).

Öğütme

Nanopartiküllerin üretilmesinde yukarıdan aşığıya sentez yaklaşımına dahil olan bir teknik olup, boyut küçültme işleminin son aşamasıdır. Öğütmedeki en temel amaç, tane serbestleşme boyutunu elde etmektir. Bir malzemenin maksimum verimle zenginleştirilebilmesi için tüm tanelerin serbest halde olması istenir. Tane serbestleşmesi kırma ve öğütme işlemleri ile sağlanır.

Malzemenin toz haline getirilmesi için kullanılan araçlara öğütücü ya da değirmen adı verilir. Öğütülecek malzemenin toz haline getirilmesinde darbe, ezme, kesme ve sürtme kuvvetleri etkilidir (Hacıfazlıoğlu, 2009).

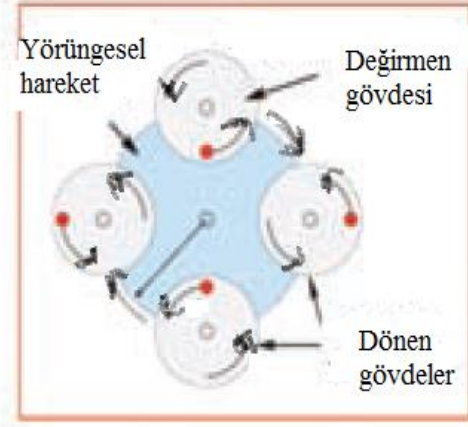
Değirmenler, öğütücü elemanlarına göre (bilyalı, çubuklu değirmenler vs.), etkin kuvvetine göre (ezme (silindir tipi), çarpma (jet tipi değirmen), değirmen gövdesi şekillerine göre (tambur tipi, konik tip vs.) sınıflandırılmaktadır. Aktarılan ortam, yuvarlanan merdane, dönen disk, tokmakla dövme, çarpma ile ufalama ve karıştırma sistemi olmak üzere başlıca altı adet öğütme sistemi bulunmaktadır (Hacıfazlıoğlu, 2015).

Retsch, 2016'ya göre ise öğütücüler, çeneli kırıcılar, rotorlu, kesmeli, bıçaklı, havanlı ve bilyalı öğütücüler olarak gruplandırılmaktadır (Çizelge 3.4).

Çizelge 3 .4. Öğütücü çeşitleri (Retsch,2016)

| Öğütücü tipi | Besleme boyutu | Ortalama son kalınlık | Uygulama alanları |
|--|----------------|-------------------------------------|--|
| Çeneli kırıcılar | 10-130 mm | 10-25 mm | İnşaat, cam,seramik, mineral |
| Rotorlu öğütücü | 10-25 mm | 500 µm-5 mm | Kömür, mineral, tekstil |
| Kesmeli öğütücü | 80x60 mm | 250 µm | Yiyecek, tekstil |
| Bıçaklı öğütücü | 40-130 mm | 300 µm | Yiyecek, eczacılık |
| Havanlı (diskli) öğütücü | 8-15 mm | 10-100 µm | İnşaat, toprak, cam, seramik, mineral |
| Planeter öğütücü-Yüksek enerjili bilyalı öğütücü | 4-10 mm | 100 nm (Yüksek enerjili için 80 nm) | İnşaat, seramik, cam, bitki, eczacılık ürünleri, kömür,selüloz |

Yörüngesel (planeter) öğütücüler mikron ve mikron altı boyutlarda öğütme yapabilmek için geliştirilmiş bir değirmen tipidir (Hacıfazlıoğlu, 2009). Bu çalışmada da grafitten grafen eldesi için yörüngesel bilyalı öğütücü kullanılmıştır. Planeter ismi öğütücü gövdesinin güneş etrafındaki gezegenlerin hareketi gibi dönmesinden gelmektedir.



Şekil 3.6. Planeter öğütücü şematik gösterimi (Hacıfazlıoğlu,2009)

Bir planeter öğütücüde, bir birine ters yönde olan iki hareket vardır. Birincisinde, yörüngesel değirmenin gövdeleri (4 adet), merkezi bir eksen etrafında tıpkı gezegenlerin güneş etrafındaki dönüşü gibi döner. Bu hareketi sayesinde merkez eksenini boyunca sanrifüj alanı oluşur. İkinci harekette ise değirmen gövdeleri kendi eksenleri etrafında dönmektedir (Şekil 3.6).

Bilyalı öğütme tekniğini de grafen üretim yöntemleri arasında bir nevi mikromekanik ayrıştırma yöntemi olarak ele alabiliriz.

3.2.1. Bilyalı öğütme tekniği

Bilyalı öğütücü, tozların boyutlarını küçülten aynı zamanda iyi bir dağılım sağlayan etkili bir yöntemdir. Çalışma prensibi, silindirik bir hazne içerisine yeterli miktarda bilya (öğütücü ortam), hammadde (toz, öğütülecek olan) ve gerekliliğe göre öğütme ortamı (su, etanol vs.) koyulup, haznenin uygun hızda döndürülmesidir.

Bu yöntem karıştırma, kırma, homojenize etme ve dispersiyon içinde kullanılır. Proseste önemli olan kullanılan haznenin çapı, beslenen miktarlar, bilya çapı ve yoğunluğu ve döndürme hızıdır. Bu parametreler prosesin beklentileri karşılması açısından çok büyük öneme sahiptir. Bununla birlikte malzeme seçimi (bilya, hazne kaplaması) kontaminasyon ve aşınma süreci açısından önemlidir.

Bilyalı öğütme tüm katı elemanların tane boyutlarını nano ölçeğe indiren bir süreçtir, mekanik öğütme ve mekaniksel alaşımlama olarak ikiye ayrılır. Öğütme işleminin başarısı süreç değişkenlerinin sayısı ve öğütülecek olan tozun özelliklerine bağlıdır. Minimum tane boyutu öğütmenin plastik deformasyon sonucu ortaya çıkardığı kusur ve termal durumlar tarafından geri dönüşümü ile elde edilir.

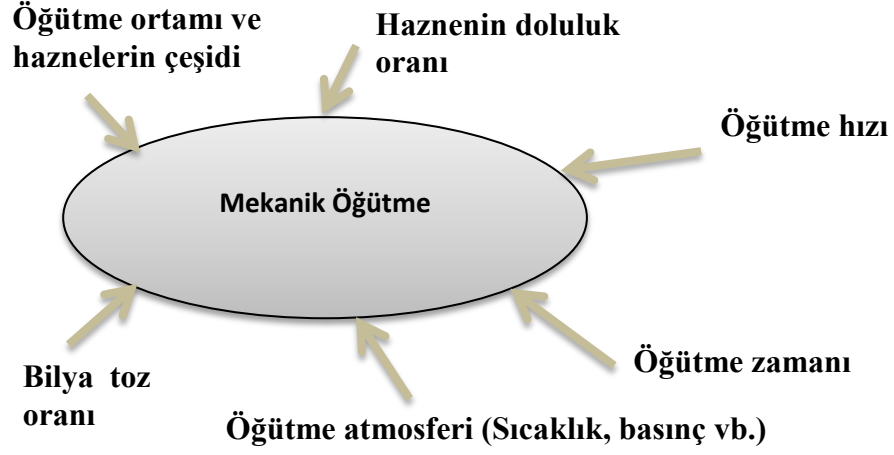
Fecht et.al., 1990'a göre nanomalzemelerin mekanik öğütmesi üç aşamada açıklanabilir. Birinci aşamada, partiküller deformasyon lokalizasyonuna maruz kalır ve bu da yüksek dislokasyon yoğunluğu yaratır. İkinci aşama nano ölçeklerde hücre/alt tane yapısını üretmektedir. Üçüncü adımda ise taneciğin yönelimi rastgele olur. Yüksek açılı tane sınırları düşük açılı tane sınırları ile yer değiştirir.

Sonuç olarak, örnek kenarına yakın yerlerdeki tane sınırları kırılır ve tek kristalli nanopartiküller örneklerin kenarından sıyrılır.

3.2.1.1. Öğütme sürecine etki eden faktörler

Optimum ürün veya mikroyapılar elde edebilmek için farklı parametreler Şekil 3.7'de gösterilmiştir.

Prosesi etkileyen faktörler öğütme hızı ve süresi, kullanılan bilya çeşidi, bilya toz oranı, öğütme atmosferi, sıcaklık, öğütme ortamı doldurma boyutları ve öğütücü haznesinin tipidir.



Şekil 3.7. Öğütme sürecini etkileyen faktörler (Ullah et.al., 2014'ten uyarlanmıştır.)

Öğütücü tipi

Bilyalı öğütme prosesi titreşimli değirmenler, planeter değirmenler, karıştırılmalı bilyalı (atritör) değirmenler ve tumbler değirmenler gibi farklı yüksek enerjili bilyalı öğütücülerde gerçekleştirilir. Onların arasında, titreşimli ve planeter değirmenler 100 g dan daha az küçük ölçekli örnekleri kısa bir zaman dilimi içinde öğütmek için kullanılır.

Diğer yandan, sürtünmeli değirmenler 100g ve 10 kg arasındaki büyük ölçekli örnekleri saatler boyunca öğütmek için kullanılır. Büyük ölçekli sentezler için tumbler değirmenler yüksek enerjili öğütücülere göre daha ekonomiktir. Günümüzde araştırmalarda planeter öğütücüler kullanılmaktadır.

Öğütme ortamı ve haznesi

Haznenin iç duvarı öğütülen malzemenin üzerinde yüksek darbe kuvveti oluşturabilmek için ince ve yüksek olmalıdır. Hazne için paslanmaz çelik, tungsten, krom, sertleştirilmiş ve ısıl işlem görmüş çelik gibi farklı tiplerde malzemeler kullanılabilir. Ayrıca haznenin iç tasarımı da öğütme için büyük rol oynayan bir parametredir. Ek olarak kullanılan bilyaların yoğunluğu partikülün yoğunluğundan daha yüksek olmalıdır.

Partikül boyutlarını kontrol etmek için esas olan parametre öğütme ortamıdır. Islak öğütme prosesinde yüzey enerjisini düşürüp toplanmasını önlediği için kuru öğütmeye göre daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.

Öğütme Hızı

Öğütmede topların dönme hızı arttırılırsa, bilyalar aşağıya sıkışabilir ve partiküller üzerinde herhangi bir etki yaratmaz. Bu yüzden dönme hızı bilyaların kritik hızının altında tutulmalıdır. Ek olarak, yüksek hızlar sıcaklığı yükseltip partiküller üzerinde kontaminasyon etkisi yaratabilir ve nanopartikülleri tekrar kristalleştirebilir.

Öğütme zamanı

İstenilen sonuçların elde edilebilmesi için toz optimum zamanda öğütülmelidir. Eğer optimum süreden daha fazla öğütülürse istenmeyen kontaminasyonlar ve faz geçişleri meydana gelebilir. Örnek için gerekli öğütme zamanı, öğütücü tipi, bilya toz oranı (BTO), öğütme sıcaklığı ve yoğunluğuna bağlı olarak bulunabilir.

Bilya Toz Oranı

BTO olarak da adlandırılır ve öğütme için en önemli parametrelerden birisidir. İnce ebatlı partikül üretmekte gerekli olan sürede önemli etki gösterir. BTO arttıkça süre kısalmır.

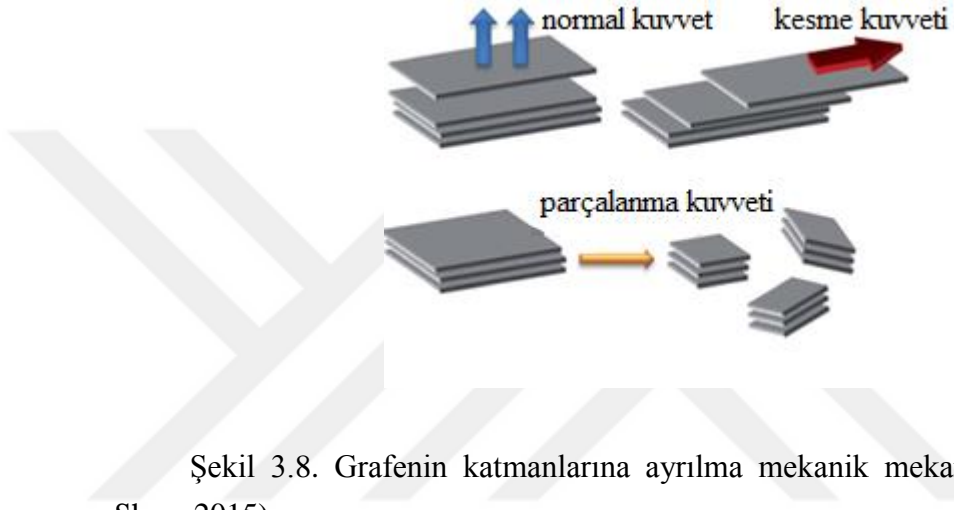
Araştırmalarda BTO 1:1 den 220:1 e kadar geniş bir sınırdaki kullanılmıştır. Yüksek BTO larda bilyaların birim zamanda birbirleriyle çarpışması artar ve bu da öğütmeyi olumlu yönde etkiler.

Sıcaklık

Haznenin sıcaklığı öğütülecek olan partikülün karakteristik özelliklerine, öğütme haznesine ve bilyanın kinetik enerjisine bağlıdır. Öğütme prosesinde 2 çeşit sıcaklık etkilidir: 1) Çarpışmalardan ve bilyaların sürtünmesinden kaynaklanan bölgesel sıcaklıklar, 2) Öğütme haznesindeki genel sıcaklık (Ullah et.al., 2014)

3.2.1.2. Öğütme çeşitleri

Sonikasyon tabanlı katman ayırma yönteminin yanında, normal kuvvet ağırlıklı yol olan kesme kuvveti Şekil 3.8’de gösterildiği gibi grafitin yanal olarak katmanlarına ayrılması ile grafenin pul pul ayrışması amacıyla kullanılabilir. Bilyalı öğütme tekniği kesme kuvveti üretmek için toz üretim endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bilyalı öğütme tekniğinde grafenin katmanlarına ayrılma mekanik mekanizması Şekil 3.8’de gösterilmiştir.

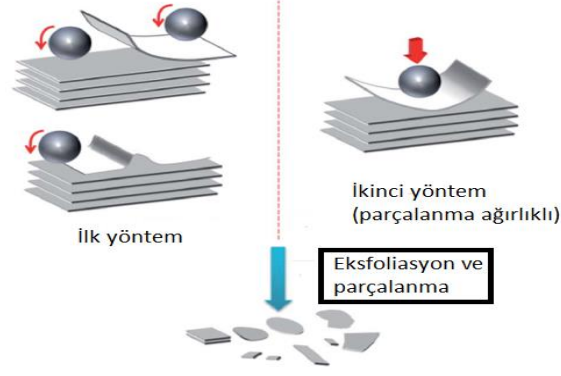


Şekil 3.8. Grafenin katmanlarına ayrılma mekanik mekanizması (Yi and Shen, 2015)

Şekil 3.9’da görüldüğü gibi çoğu bilyalı öğütme cihazında parçalanma ve katmanlarına ayrılma etkilerinden sorumlu iki olası yöntem vardır.

İlk yöntemde kesme kuvveti etkilidir, katmanlarına ayırma için mükemmel bir mekanik yol olduğu düşünülmektedir. Bu şekilde büyük ölçekli grafen pullar elde edilir.

İkinci yöntem öğütme boyunca bilyalar tarafından uygulanan çarpışma ve düşey etkilerdir. Bu yöntemde büyük ölçekli grafenler küçüklere parçalanır ve bazı durumlarda doğal kristal yapısına zarar verir. Bu nedenle ikinci yöntem minimize edilmelidir.



Şekil 3.9. Bilyalı öğütme cihazında katmanlarına ayırmadan sorumlu yöntemler (Yi and Shen, 2015)

Öğütme prosesi kuru ve ıslak öğütme olarak ikiye ayrılır.

3.2.1.2.1. Kuru öğütme

Asal gaz altında ya da suda çözünebilen asal suda çözünür inorganik tuz altında katmanlarına ayırma işlemidir. Kükürt ve grafenin benzer elektronegatifliklerini ve dolayısıyla aralarındaki çekim kuvvetini kullanarak Lin et. al., 2013, grafen/kükürt kompozitleri elde etmek için grafit ve elemental kükürt karışımını bilyalı öğütücüde öğütmüş ve kükürt molekülleri grafen yaprakları üzerine bağlamıştır. Grafenin yüzeyi ile çok noktalı etkileşimlerin oluşması için bir hidrojen bağlayıcı ağa bağlı olarak, Leon et. al.,2011, çalışmasında katmanlara ayırmak için katı halde melamin kullanmıştır. Jeon et. al.,2012 ise gaz olarak hidrojen, karbondioksit, sülfürtrioksit veya karbondioksit/sülfürtrioksit karışımları kullanmıştır.

Havaya maruz kalındığında hidrojen, karboksilik asit, sülfonik asit, ve karboksilik asit/sülfonik asit fonksiyonlu grafen katmanları, kuru buz altında ise 48 saatte homojen ama daha küçük (100-500 nm) karboksil kenarlı grafit taneleri elde edilmiştir. Kenar-karboksilatlı grafit, çeşitli solventlerde dağılıbilir, mono ve birkaç katmanlı grafen yapraklarına kendi kendine katmanlarına ayrılabilir.

3.2.1.2.2. Islak öğütme

Van Der Waals kuvvetlerini yenmek amacıyla iyi çözücüler kullanılarak yapılan öğütme şeklidir.

Çalışmalarda bilyalı öğütme tekniği grafitin boyutunu azaltmak için kabul edilmiş olup, 10 nanometreye kadar kalınlığı olan grafit pullar elde edilmiştir. 2010 yılına kadar aynı prosedür takip edilmiştir, Knieke et.al., 2010 ve Zhao et.al., 2010, grafen elde etmek için kullanılan tekniği modifiye etmiştir. Bu girişimin ardından bilyalı öğütme tekniği ile grafen üretme üzerine çalışmalar gelişmiştir. Genellikle planeter bilyalı değirmenler ve karıştırılır medya değirmenler olarak iki tip öğütücü kullanılır. Son günlerde grafen eldesi için grafitin palneter olarak ıslak öğütülmesi sürekli araştırılmıştır. Grafitin DMF, NMP, TMU gibi iyi çözücülerde dağıtılması ile grafenler arasındaki Van der Waals kuvvetlerinin üstesinden gelinir. Zhao et.al.,2010'un çalışmasında 30 saat boyunca tabakalar arası kayma gerilmesinin baskın olması için 300 rpmde öğütme işlemi yapılmıştır. Yüzey aktif madde sulu çözeltileri de (Sodyum dodesil sülfat gibi) grafitin bilyalı öğütülmesinde ıslak ortam görevi görebilir. Ancak eksfoliasyon derecesi nispeten düşüktür ve sonikasyon gereklidir.

Katmanlarına ayırma derecesi ve verimi arttırmak için Aparna et. al.,2013 bir çalışmasında yüksek enerjili bilyalı öğütme ve sonikasyonu birleştirmiştir. Bu çalışmada grafit 1-piren karboksilik asit ve metanol karışımı içinde dağıtılmıştır.

Benzer olarak Rio Castillo et.al.,2014 çalışmasında tabaka ayırıcı ajan olarak melamin kullanmıştır ve bilyalı öğütme işlemi sırasında küçük bir miktar çözücünün eklenmesi tabakalara ayrışmanın benzersiz bir şekilde olduğu bulunmuştur. Karbon nanoiplikler başarılı bir şekilde tabakalarına ayrılmış ve grafene dönüştürülmüştür. Islak öğütme ile ilgili yapılan diğer çalışmalar ise Çizelge 3.4'te özetlenmiştir.

Çizelge 3.5. Islak öğütme ile yapılan literatür çalışmaları

| Makale | Grafit | Kullanılan çözücü | Dönme hızı | Bilya çeşidi ve boyutu | Süre | Sonuç |
|-----------------|------------------------------------|--|---|--------------------------|---|---|
| Yao et al, 2012 | 2g 1-20 µm | SDS 200 mL (ağırlıkça %0.05 SDS-su çözeltisi) (0.1 g SDS) | 100 rpm | 2 mm, 200 adet zirkonyum | 12 sa, 1,3,6ve 12. Saatlerde örnekler alınmıştır. | Sonuçlar SDS nin iyi bir stabilizatör olduğunu göstermiştir. D/G oranı küçüktür, ball milling ve sonikasyon işlemleri boyunca grafende çok az zarar ortaya çıkmıştır. |
| Cui et al, 2014 | 0,062 g FLG, 10 g bakır tozu | 100 mL alkol (Hazne hacmi:250 mL) | 20 g, 5 mm zirkonyum bilyalar | 100,200,300 rpm | 4 ya da 8 sa | Dönüş hızı ve zamanı arttıkça FLG ler ayrılmış ve küçük sheetler haline gelmiştir. 100 rpm ve 4 sa öğütme optimumdur. |
| Chen et al,2015 | 4g hegzagonal grafit, saflık>%99,8 | 10 mL etanol | 4 adet 25,4 mm paslanmaz çelik ve 246,38 g WC bilyalar (16,53 mL) | - | 10,15 ve 50 sa | Öğütme kontaminasyonları gözenekli nano yapıyı oluştururken herhangi bir etki etmemiştir. |

4. MALZEMELER VE YÖNTEM

Çalışmada doğal grafit ve bilyalı öğütme tekniği ile grafitten elde edilen grafen katkılı epoksi reçine kullanılarak film kompozit ve ardından tabakalı kompozitler üretilmiştir. Grafit ve grafen katkısının üretilen kompozitlerin elektriksel ve mekanik özelliklerine etkileri incelenmiştir. Ayrıca SEM ve Raman karakterizasyon teknikleri ile desteklenmiştir.

4.1. Malzemeler ve Gereçler

Bilyalı öğütücü ile grafen üretimi için 3 çeşit doğal grafit (Asbury Carbons 3243, Micro 850 ve Nano 24) temin edilmiştir (Parçacık boyutları Şekil 4.4'te verilmiştir.). Kompozit üretiminde kullanılan karbon iplikler DowAksa Advanced Composites Company (Yalova, Türkiye) şirketinden, 12K- "unsized" – ticari dolgunuz olarak temin edilmiştir. Epoksi (Araldite® LY 1564 SP) ve sertleştirici (Aradur® XB 3486) Huntsman Corporation (Amerika Birleşik Devletleri) firmasından alınmıştır. Çizelge 4.1'de epoksi reçine sisteminin özellikleri yer almaktadır.

Çizelge 4.1. Epoksi reçine sisteminin özellikleri (Huntsman, 2012)

| | |
|--------------------|---------------|
| Gerilme mukavemeti | 70-74 MPa |
| Gerilme modülü | 2860-3000 MPa |
| Eğilme mukavemeti | 118-130 MPa |
| Viskozite | 200-300 mPa.s |

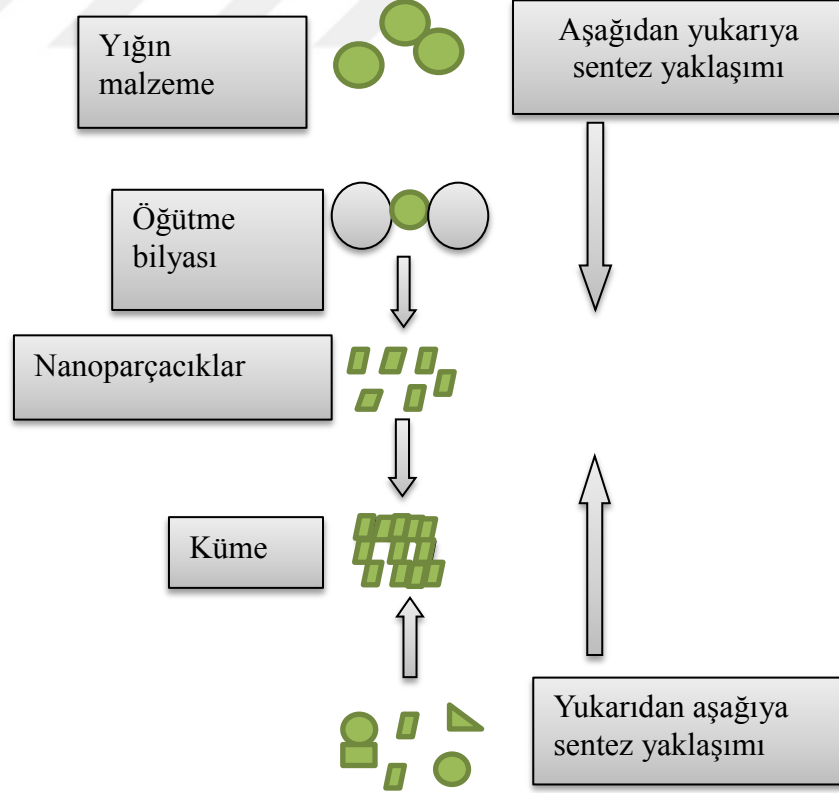
Deneylerde kullanılan tüm kimyasal malzemeler analitik saflıkta olup, kullanılmadan önce herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmamıştır. Kimyasal malzemeler, Sigma/Aldrich firmasından temin edilmiştir ve %98'den daha yüksek saflığa sahiptir. Çözeltilerin hazırlanmasında, iletkenliği 1,1-1,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ve pH 6,0 olan distile su kullanılmıştır.

Gerekli miktarların tartım işlemi, 0,01 mg mertebesine duyarlı PRECISA ES 225SM DR terazisi kullanılarak yapılmıştır.

Öğütme sonrası yıkanma işlemi sırasında, ELMA E-120 H (37 kHz) ultrasonik banyo kullanılmıştır. Örneklerin kurutulması işlemi, Nüve-KD200 marka etüvde gerçekleştirilmiştir. Film kompozit üretimi aşamasında Nüve EV-08 marka vakumlu etüv kullanılmıştır. Örneklerin dağıtılması işlemi Hielscher UP400S marka ultrasonik homojenizatör ile gerçekleştirilmiştir.

4.2. Yöntem

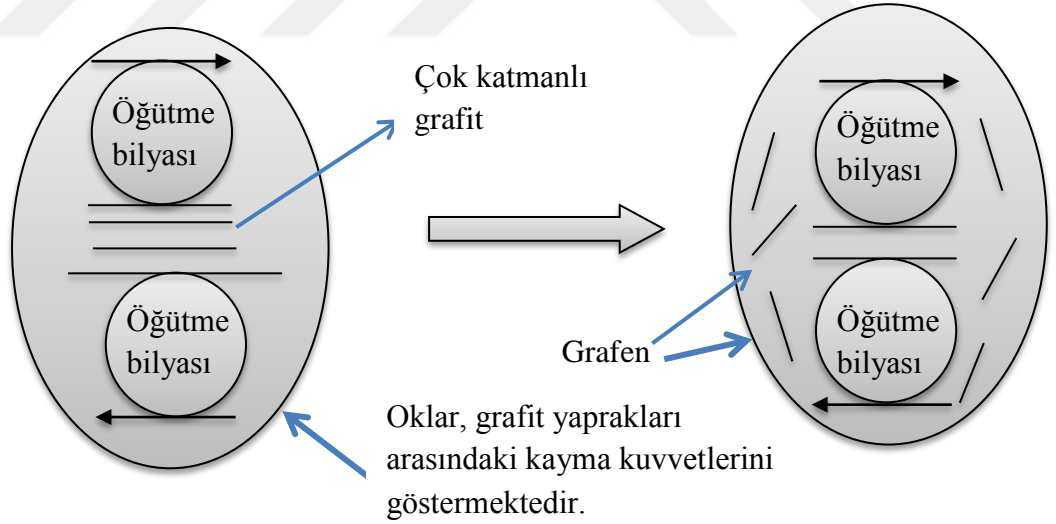
Grafen üretimi için şu ana kadar çok sayıda yöntem önerilmiştir. Bu yöntemler, Şekil 4.1'de görüldüğü gibi aşağıdan yukarıya ve yukarıdan aşağıya sentez yaklaşımı olarak iki ana sınıfta kategorize edilebilir. İlki kovalent bağlanmış iki boyutlu ağlar oluşturmak için moleküler yapı taşlarının kimyasal reaksiyonuna bağlıdır. İkincisi ise grafitin mekanik olarak ayrışması mekanizmasına dayanır. Yukarıdan aşağıya sentez yaklaşımı mekanik bir kuvvet kullanarak yığın halindeki katı maddelerin nano rejimlere ayrışmasını içerir.



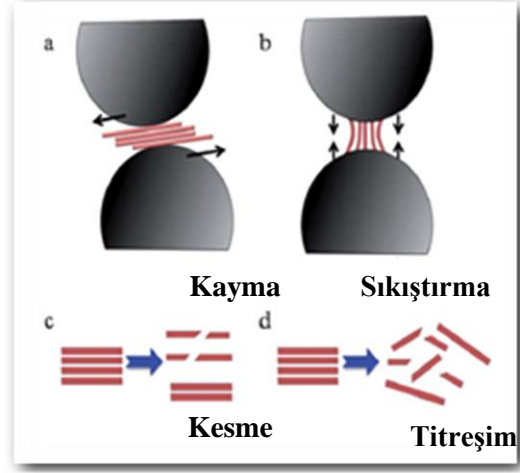
Şekil 4.1. Yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya sentez yaklaşımı şematik gösterimi (Ullah et.al.,2014'den uyarlanmıştır.)

Bilyalı öğütme tekniği, yarı kararlı yapılandırılmış malzemeler gibi ince mikro yapıda dağılımı güçlendirilmiş alaşımlar üretebilen güçlü bir mekanik öğütme yöntemidir. Mekanik öğütme yöntemi şematik olarak Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Bu teknikte yukarıdan aşağıya sentez yaklaşımı çerçevesinde grafen, grafitin mekanik olarak ayrışması ile üretilir. Yöntemde ideal durum yığın halindeki grafitin sıyrılıp soyulmasıyla grafenin elde edilmesidir. Bu işlem için aseton, DMF, THF gibi çeşitli organik ya da aromatik çözücüler ve de SDS gibi yüzey aktif madde-su çözeltileri kullanılabilir. Yapılan çözelti denemeleri detaylı bir şekilde ileriki kısımda ele alınmıştır.

Şekil 4.3’te görüldüğü gibi, mekanik öğütme işleminde kayma ve sıkıştırma olmak üzere iki çeşit kuvvet etkilidir. Bu süreçte üstesinden gelinmesi gereken direnç, bitişik grafen katmanları arasındaki Van der Waals etkileşimidir.



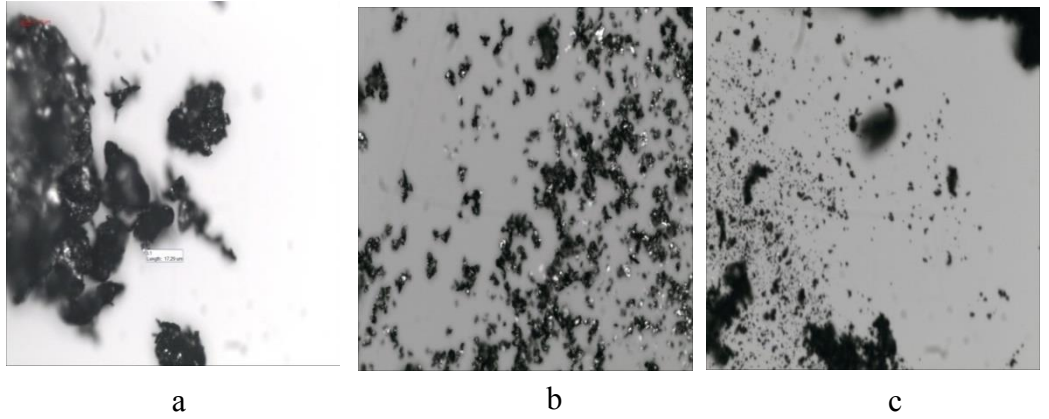
Şekil 4.2. Mekanik öğütme yönteminin şematik gösterimi (Ullah et.al., 2014’ten uyarlanmıştır.)



Şekil 4.3. İnceltme ve mekanik olarak ayrışma etkileri gösterimi a-b)Kayma ve sıkıştırma kuvveti kaynaklı ekfoliasyon c-d)Sonikasyon ve titreşim kaynaklı kayma kuvveti

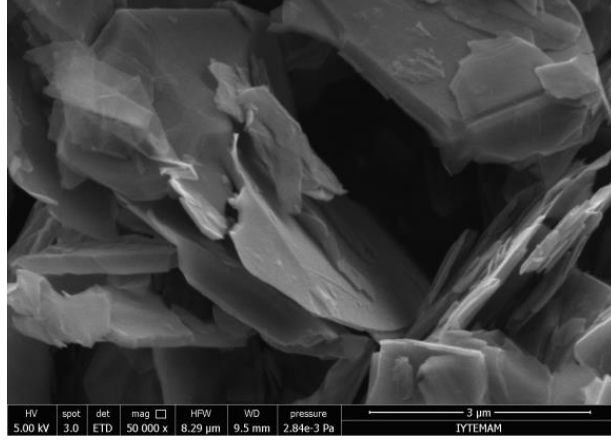
4.2.1.Grafitin dağıtılacağı çözücü ortamın belirlenmesi

Toz halindeki saf grafitlerin optik mikroskop görüntüleri Şekil 4.3'te verilmiştir.



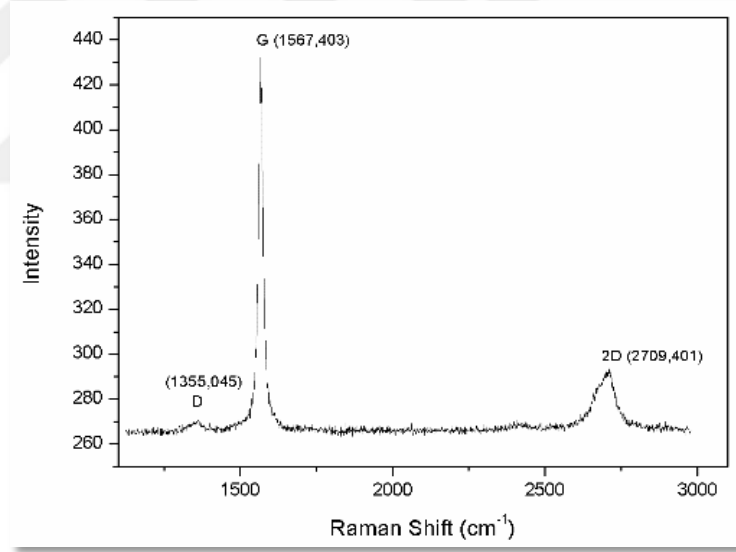
Şekil 4.4. Doğal grafitlerin optik mikroskop görüntüleri a) 3243 (44 µm) b) Micro 850 (3-5 µm) c) Nano24

Çözelti içerisindeki dağılımlarını gözlemeyebilmek için denemelere Micro 850 ile başlanmıştır. SEM görüntüsü Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.5. Micro 850 toz grafit SEM görüntüsü

Kullanılan doğal grafitin Raman analiz grafiği Şekil 4.6’da verilmiştir. D bandının 1355 cm^{-1} , G bandının ise 1567 cm^{-1} değerinde olduğu görülmüştür. Analiz 488 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir. I_G/I_{2D} oranı 1.47 , I_D/I_G oranının ise 0.62 değerinde olduğu görülmüştür.



Şekil 4.6. Micro 850 doğal grafitin Raman analiz grafiği

Grafitin bilyalı öğütme tekniği ile eksfoliasyonu sırasında çeşitli çözücüler kullanılmaktadır. Bu yüzden denemelere grafitin aseton, DMF, THF gibi çözücüler ve yüzey aktif madde olan SDS içindeki dağılımı gözlemlenerek başlanmıştır. Her bir örneği hazırlamak için $0,2\text{ g}$ grafit ve 20 mL solvent kullanılmış olup, SDS çözeltisi $0,2\text{ g}$ grafit, $0,01\text{ g}$ SDS ve 20 mL distile su olacak şekilde hazırlanmıştır.

Hazırlanan çözeltilere 20 dk. boyunca ultrasonik karıştırıcıda karıştırma işlemi uygulanarak grafitin çözelti içerisinde iyice dağılması sağlanmıştır.

SDS, DMF, aseton ve THF için 1 saat, 2 saat ve 3 saat sonra örneklerden lamın üzerine alınıp, 100 °C de 20 dk. boyunca vakumlu etüvde kurutulmuştur. Optik mikroskopta 10x, 20x ve 50x büyütmede görüntüleri alınmıştır.

SDS ve DMF, aseton ve THF için optik mikroskop görüntüleri bulgular ve tartışma bölümünde Tablo 5.1 ve Tablo 5.2 de verilmiştir. SDS ve DMF de dağılımın iyi olduğu gözlemlendiği için 24 saat sonraki durumları da optik mikroskopta incelenmiştir.

4.2.2. Çözücülerin etkinliğinin belirlenmesi

Spin kaplama denemeleri SDS, aseton, DMF ve THF hazırlanarak yapılmıştır. Çözeltileri hazırlamak için 0,2 g grafit ve 20 mL aseton, SDS çözeltisini hazırlamak için ise 0,01 g SDS, 0,2 g grafit ve 20 mL distile su kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltiler Şekil 4.7'de görülmektedir.

Her bir örneğe ultrasonik karıştırıcı ile 20 dk karıştırıldıktan hemen sonra çözeltinin lam üstünde dağılımını gözlemleyebilmek için ise, her bir örneğe 1000 rpm ve 4000 rpm de 30 s boyunca spin kaplama işlemi yapılmıştır. Spin kaplama denemeleri için optik mikroskop görüntüleri bulgular ve tartışma kısmında verilmiştir.



a



b

Şekil 4.7. Ultrasonik karıştırıcıda sonikasyon işleminden sonra çözeltilerin görüntüleri a) Aseton b) SDS

4.2.3. Mekanik öğütme

Mekanik öğütme işleminde hazne hacmi, kullanılan çözelti ve hacmi, bilyaların kapladığı hacim, malzeme boyutu ve hacmi, bilya boşluğu ve haznenin doluluk yüzde oranı büyük önem taşımaktadır. Literatür araştırmalarına göre yapılan hesaplama çalışmaları Çizelge 4.2’de özetlenmiştir. Literatürde yapılan çalışmaların önemli bir kısmında haznelerde toplam doluluk (%) 60 ile 65 oranındadır. Bu bilgiler ışığında deney planları çıkarılmıştır. Bu çalışmada grafitin bilyalı öğütücü ile mekanik öğütülmesi sırasında süre, çözücü, bilya boyutu, dönme hızı, bilya toz oranı etkisi gibi parametreler incelenmiştir.

Çizelge 4.2. Literatür araştırmalarına göre yapılan hesaplamalar

| Makale | Hazne Hacmi (mL) | Çözelti ve hacmi | Bilya hacmi ve miktarı | Malzeme boyutu-hacmi | Bilya boşluğu (mL) | Toplam | Doluluk (%) |
|--------------------------|------------------|------------------------------------|--|------------------------------|--------------------|--------|-------------|
| Musa Mutlu ve ark., 2010 | 20 | 5 mL su | 10,56mL / 10mm SS %52.8 | 0,290ml Fe / 20-40µm / %1,45 | 2,75 | 13 | 65,5 |
| Shin et. al., 2013 | 250 | 70 mL su | 87,72 ml / 1, 2, 3, 10 mm ZrO ₂ , %35 | 3,7 Al / 6 µm / %1,5 | 22,8 | 138,62 | 55,4 |
| Wu et. al., 2011 | 100 | 10 mL DMF 30 mL PS çözeltisi | 35,5 ml ZrO ₂ | 0,28 ml grafit | 9,23 ml | 66,55 | 66 |
| Munkhbayar et. al., 2013 | 56 | 20 ml su / %36 | 18,42 ml / 3mm / %33 | 0,25 ml CNT / 5 µm / %0,4 | 4,8 | 33,87 | 60,5 |
| Janot et. al., 2002 | 266 | 50 ml su | 27,8 ml / 5-10 mm | 0,6 ml Fe / 40 µm | 7,24 | 71,16 | 27 |
| Fritsch | 45 | 1ml alkol+ 20ml su / %47 | 17,5 ml / 1mm ZrO ₂ / %38 | 2,5 ml grafit / <20 µm / %6 | 4,55 | 36,45 | 81 |
| Retsch | 50 | 13 ml alkol (%26) | 19,3 ml / 1mm ZrO ₂ / %36 | 2,5 ml grafit / %5 | 5,02 | 29,78 | 59,6 |

Literatür araştırmalarına göre yapılan hesaplamalar (izelge 4.2) doğrultusunda ilk olarak 80 mL lik haznede 5 g saf grafit (Asbury Carbons Micro 850), 30 mL SDS-su çözeltisi, 1 mm çapında 193 g paslanmaz elik bilyalar %64 doluluk oranı, ikinci haznede ise 80 mL hazne hacmi, 2 mm çapında 171 g zirkonyum bilyalar ile %68 doluluk oranı elde edilecek Şekilde, 300 rpm hızda 1 saat boyunca öğütme işlemi yapılmıştır.

Öğütme işlemi Şekil 4.8'de gösterilen Fritsch Pulverisette 7 cihazı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.8. Fritsch Pulverisette 7 ğtme Cihazı

Çizelge 5.1 ve izelge 5.2'de gösterilen optik mikroskop görüntülerine göre en iyi dağılımın SDS ve DMF çözeltisinde olduğu gözlemlenip, bilyalı öğütücü ile denemelere SDS ve DMF çözeltileri kullanılarak başlanmıştır. Paslanmaz elik hazne yüzde 68 doluluk, zirkonyum hazne ise yüzde 64 doluluk olacak Şekilde zeltiler ve bilyalar hazırlanmıştır. Herhangi bir hasara sebep olmaması açısından, hazneye ilk önce bilyalar yerleŐtirilmiŐ, daha çözelti eklenmiŐtir. Çözeltinin hazırlanması için 0.015 g SDS 20 ml su içerisinde çözülmüş, ardından 5 g grafit eklenip yarım saat boyunca ultrasonik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Öğütme işlemi 300 rpm hızda bir döngü 15 dakika çalışma 5 dk. duraklama olacak Şekilde ayarlanıp, gerçekleştirilmiştir. Öğütme işlemi adımları Şematik olarak gösterimi Şekil 4.9'da verilmiştir. Şekil bilyalarla birlikte haznelerin görüntüsü, çözeltinin karıŐtırılması işlemi, öğütme öncesi haznelerin görüntüsü ve doluluk oranları ve öğütme işlemi sonrası haznelerin durumunu göstermektedir.



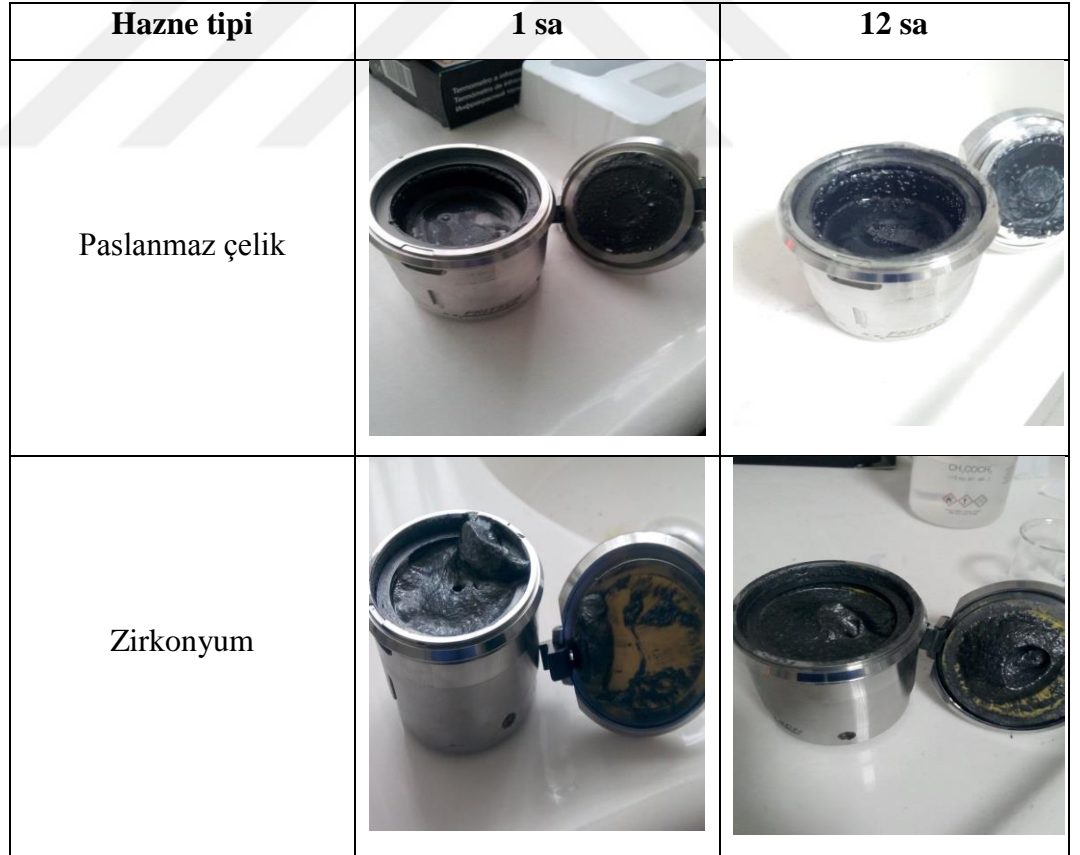
Şekil 4.9. Öğütme işlemi adımları

Zamana bağlı sıcaklık değişiminin incelenmesi için, her saat başı üst kapak ve haznenin yan kısmından sıcaklık ölçümü infrared termometre (Testo 830 T1) kullanılarak yapılmıştır. Değerler Çizelge 4.3'te verilmiştir. Haznelerdeki sıcaklık değerlerinin önemli miktarda değişmediği gözlemlendiğinden 15 dk. öğütme 5 dk duraklama şeklinde bir döngü öğütme işlemi için uygun görülmüştür.

1. ve 12. Saat öğütme işlemi sonunda zirkonyum ve paslanmaz çelik haznelerdeki örneklerin görüntüleri Şekil 4.10'da verilmiştir. Paslanmaz çelik hazne sıvı seviyesi giderek azalmaktadır, zirkonyum haznedeki örneklerin daha yoğun kıvamda olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.3. Süre etkisi parametre incelemesinde paslanmaz çelik ve zirkonyum haznelerin üst ve yan kısımlarından alınan sıcaklık değerleri

| Zaman | Paslanmaz çelik (°C) | Zirkonyum (°C) | Üst(Ü)/Yan(Y) |
|-------|----------------------|----------------|---------------|
| 15 dk | 19 | 20 | Ü |
| | 24 | 24 | Y |
| 30 dk | 22 | 23 | Ü |
| | 24 | 24.4 | Y |
| 45 dk | 23 | 23.5 | Ü |
| | 26 | 25.9 | Y |
| 1 sa | 23.1 | 24.1 | Ü |
| | 24.7 | 25.3 | Y |
| 3sa | 21.4 | 29.1 | Ü |
| | 26.4 | 25.4 | Y |
| 6sa | 23.5 | 24.5 | Ü |
| | 20.3 | 22 | Y |
| 9sa | 23.2 | 21.3 | Ü |
| | 25 | 23.9 | Y |

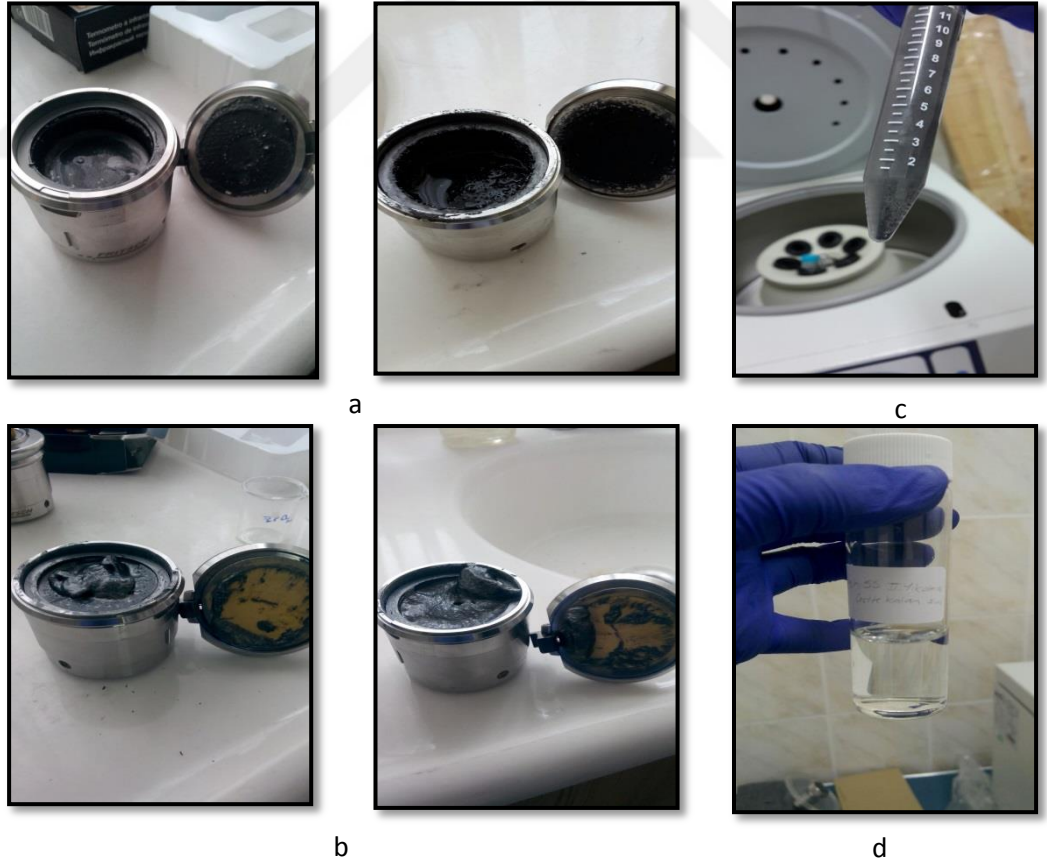


Şekil 4.10. 1. ve 12. Saat sonunda paslanmaz çelik ve zirkonyum haznelerin görüntüleri

15, 18, 21 ve 24 saat örnekleri bir spatul yardımıyla alınmış, ilk yıkamaları için 70 °C sıcak su eklenmiş ve 30 dk. boyunca ultrasonik banyoda (ELMA E-120 H (37 kHz)) karıştırılmıştır. Üst ve alt çökeltiler lam üzerine aktarılıp, 1 saat boyunca etüvde (Nüve-KD700) kurutulmuştur.







15 ve 18 saat örnekleri ilk yıkama sonrası çökmesi için 3 saat bekletilmiş, üst sıvı kısımdan pipet yardımıyla alınmış, behere tekrar sıcak su eklenip 30 dk. boyunca ultrasonik banyoda karıştırılıp ikinci yıkamaları gerçekleştirilmiştir. Yıkandıktan sonra aynı şekilde, lam üzerinde üst ve alt taraftan örnekler alınıp, 35 °C de 1 saat boyunca kurutulmuştur.

Örnekler alındıktan sonra dipteki katıyı pipet yardımıyla alarak 9000 rpm de 20 dk boyunca santrifüj işlemi uygulanmıştır. Santrifüjden alınan örneklerin üst kısımlarından suları alınarak, çökelti petri kabında aktarılmış ve 1 gece boyunca 35 °C de kurumaya bırakılmıştır. 21 ve 24 saat için de aynı işlemler tekrarlanmıştır.



Şekil 4.11. a) 15 ve 24. Saat sonunda paslanmaz çelik hazne b) 15 ve 24. Saat sonunda zirkonyum hazne c) Santrifüj sonrası örnekler d) Santrifüj sonrası üstte kalan sıvı

Santrifüj işleminde yeterli etki gözlemlenemediğinden bundan sonraki çalışmalara santrifüj yapılmadan devam edilmiştir. 36. saatten itibaren 120 saate kadar her 12 saatte bir örnekler alınmıştır ve aynı şekilde behere alınıp, sıcak su ile birinci ve ikinci yıkamaları gerçekleştirilmiştir. Dipte çökelti oluştuktan sonra üst kısmı pipet ile alınarak, dipteki çökelti 35 °C lik etüvde 1 gece boyunca kurumaya bırakılmıştır. 36 saatten itibaren 120 saate kadar öğütme sonrası numuneler Şekil 4.12’de gösterilmiştir. Numune seviyesinin giderek azaldığı ve sıvı hale geldiği görülmüştür.

| Süre | 36sa | 48sa |
|-----------------------------------|---|--|
| Hazne tipi: Paslanmaz çelik |  |  |
| | 60 sa | 72 sa |
| |  |  |
| | 108 sa | 120 sa |
| |  |  |

Şekil 4.12. Süre etkisi parametre incelemesinde 36. saatten 120. saate kadar paslanmaz çelik haznedeki numuneler

Çözücü etkisini araştırmak amacıyla 80 mL paslanmaz elik haznede 4.74 g saf grafit (Asbury Carbons Micro 850), 30 mL SDS-su çözeltisi, 1 mm (193 g) paslanmaz elik bilyalar %64 doluluk oranı, zirkonyum haznede 80 mL hazne hacmi, 5 g saf grafit, 30 mL DMF özeltisi, 2 mm (171 g) zirkonyum bilyalar %68 doluluk oranı olacak şekilde 300 rpm hızda 1,3,6,9 ve 12 saat boyunca denemelere devam edilmiş olup, devamında 12 saat aralıklarla 72 saate kadar öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir (Bkz. şekil 4.9). Öncelikle 0,015 gram SDS su içerisinde çözölmüş daha sonradan grafit eklenip yarım saat boyunca ultrasonik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Paslanmaz elik hazneye eklenecek 30 mL DMF-grafit çözeltisine 30 dk. ultrasonik karıştırıcıda buz banyosunda karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Ultrasonik karıştırıcıda karıştırma işleminden sonra paslanmaz elik ve zirkonyum haznelere eklenen çözeltiler şekil 4.13'te verilmiştir. Öğütme işlemi 300 rpm, 1 döngü 15 dk çalışma 5 dk duraklama olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Öğütme sonrası numunelerin SEM analiz görüntüleri bulgular ve tartışma kısmında verilmiştir.









şekil 4.13. Ultrasonik karıştırıcıda karıştırma işleminden sonra haznelerdeki çözeltilerin görünlümü

Zamana bağlı sıcaklık değişiminin incelenmesi için, her saat başı üst kapak ve haznenin yan kısmından sıcaklık ölçümü infrared termometre (Testo 830 T1) kullanılarak yapılmıştır. Değerler izelge 4.4'te verilmiştir. Haznelerdeki sıcaklık değerlerinin önemli miktarda değişmediği gözlemlendiğinden 15 dk. Öğütme 5 dk duraklama şeklinde bir döngü öğütme işlemi için uygun görölmüştür.

Çizelge 4.4. Çözücü etkisi parametre incelemesinde paslanmaz çelik ve zirkonyum haznelerin üst ve yan kısımlarından alınan sıcaklık değerleri

| Zaman | SS (°C) | Zirkonyum (°C) | Üst(Ü)/Yan(Y) |
|-------|------------|-------------------|---------------|
| 15 dk | 23 | 23,1 | Ü |
| | 21,9 | 22,6 | Y |
| 45 dk | 23,4 | 22,8 | Ü |
| | 22,2 | 22,9 | Y |
| 1 sa | 24,6 | 24,2 | Ü |
| | 23,2 | 22,9 | Y |
| 3 sa | 23,8 | 24,7 | Ü |
| | 23,5 | 23,8 | Y |
| 4 sa | 24 | 23,8 | Ü |
| | 22,6 | 23,6 | Y |
| 5 sa | 24,2 | 24 | Ü |
| | 22,3 | 23,4 | Y |
| 6 sa | 23,7 | 22,8 | Ü |
| | 21,9 | 23,5 | Y |
| 7 sa | 24,7 | 23,5 | Ü |
| | 22,8 | 23,6 | Y |
| 8 sa | 22,8 | 23,9 | Ü |
| | 22,6 | 22,1 | Y |
| 9 sa | 23,1 | 21,9 | Ü |
| | 21,4 | 21,3 | Y |
| 10 sa | 24,4 | 23,3 | Ü |
| | 21,4 | 22,4 | Y |

1, 3, 6, 9 ve 12. saat ve 12. Saatten sonra her 12 saatte bir 72 saate kadar öğütme işlemi gerçekleştirilip numune alınmıştır. Öğütme işleminden sonra, numune alınmadan önceki haznelerin durumları Şekil 4.14'te verilmiştir. Haznelerdeki numunelerin sıvılaştığı gözlenmiştir.

| | | |
|--------------------------|--|---|
| Hazne tipi: Zirkonyum | 12 sa | 24 sa |
| |  |  |
| | 36 sa | 48 sa |
| |  |  |
| | 60 sa | 72 sa |
| |  |  |

Şekil 4.14. 12. Saatten 72. Saate kadar öğütme sonunda zirkonyum haznede numuneler

Öğütme işlemi sonrası örneklerin DMF çözeltilisinden arındırılması için yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Yıkama işlemi için, zirkonyum hazneden alınan örneklere etanolde yarım saat ultrasonik banyoda sonikasyon işlemi yapılmış, ardından sıcak su eklendikten sonra yarım saat boyunca tekrar ultrasonik banyoda sonikasyon işlemi uygulanmıştır. İkinci yıkamalarından sonra çöken örneklerin üst kısımlarından alınarak dipteki çökelti 1 gün boyunca 35 °C lik etüvde kurumaya bırakılmıştır. Kurutulan örneklerin karakterizasyonu için SEM analizleri gerçekleştirilmiştir, görüntüleri bulgular ve tartışma kısmında verilmiştir

Bulgular ve tartışma bölümündeki çözücü etkisi kısmında Şekil 5.4 ve 5.5'ten görüldüğü gibi, en iyi çözücünün DMF olması sebebiyle çalışmalara DMF ile devam edilmiştir. İlk olarak bilya tozu oranı (BTO) etkisini araştırmak amacıyla 80 mL paslanmaz çelik ve zirkonyum haznelerde 0,5 g saf grafit (Asbury Carbons Micro 850), 30 mL DMF çözeltisi, 1 mm (193 g) paslanmaz çelik bilyalar % 63,59 doluluk oranı, 2 mm (171 g) zirkonyum bilyalar % 68,38 doluluk oranı olacak şekilde 300 rpm hızda 1,3,6,9 ve 12 saat boyunca denemelere devam edilmiş olup, devamında 12 saat aralıklarla 60 saate kadar öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. BTO bilya kütlelerinin grafit kütlelerine oranlanması ile hesaplanmaktadır. Öncelikle 0,5 g grafit DMF içerisinde çözülmüş daha sonradan yarım saat boyunca buz banyosunda ultrasonik homojenizatörde karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra paslanmaz çelik ve zirkonyum haznelere eklenen çözeltiler Şekil 4.15'te verilmiştir. Öğütme işlemi 300 rpm, bir döngü 15 dk çalışma 5 dk. duraklama olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Zamana bağlı sıcaklık değişiminin incelenmesi için, her saat başı üst kapak ve haznenin yan kısmından sıcaklık ölçümü infrared termometre (Testo 830 T1) kullanılarak yapılmıştır. Değerler Çizelge 4.5'te verilmiştir. Haznelerdeki sıcaklık değerlerinin önemli miktarda değişmediği gözlemlendiğinden 15 dk. öğütme 5 dk duraklama şeklinde bir döngü öğütme işlemi için uygun görülmüştür. Öğütme sonunda haznelerdeki örneklerin görünümü Şekil 4.16'da verilmiştir. 12. saatten itibaren öğütme sonrası numunelerin SEM analiz görüntüleri bulgular ve tartışma kısmında verilmiştir.

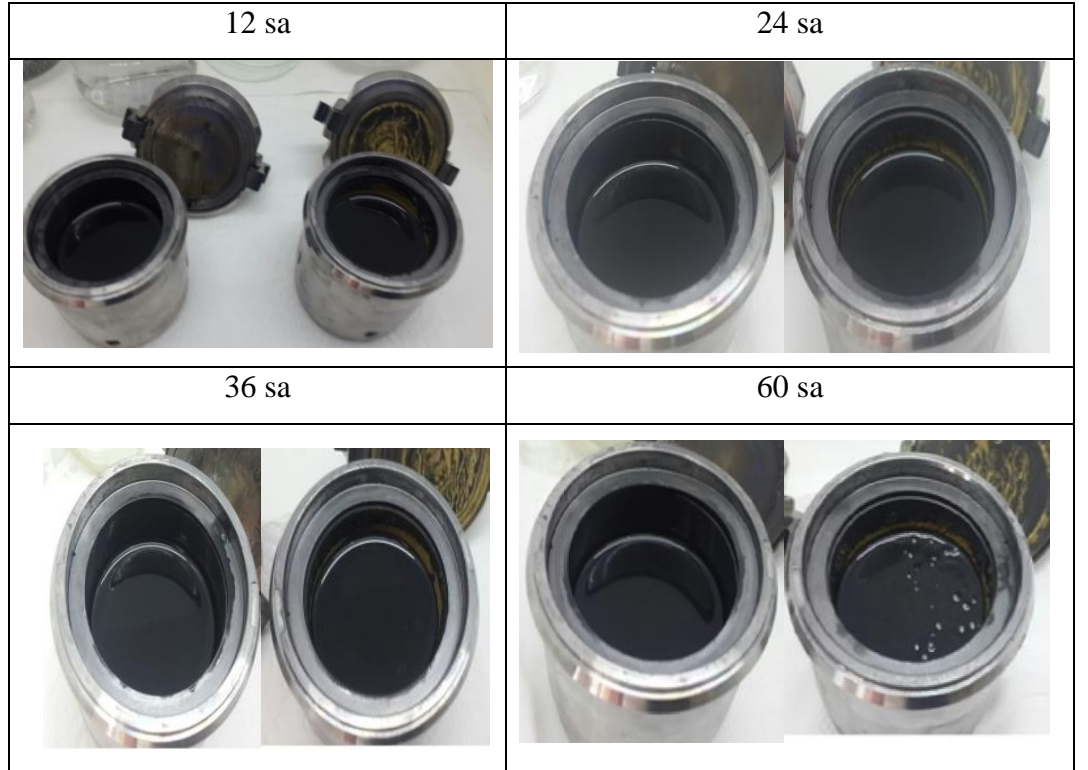


Şekil 4.15. BTO parametre incelemesinde öğütme işleminden önce çözeltilerin görünümü

Çizelge 4.5. BTO parametre incelemesinde paslanmaz çelik ve zirkonyum haznelerin üst ve yan kısımlarından alınan sıcaklık değerleri

| Zaman | Paslanmaz çelik(°C) | Zirkonyum (°C) | Üst(Ü)/Yan(Y) |
|-------|---------------------|----------------|---------------|
| 1 sa | 29,8 | 29,2 | Ü |
| | 28,4 | 28 | Y |
| 2sa | 29,6 | 29,7 | Ü |
| | 29 | 28,7 | Y |
| 3sa | 29 | 29,5 | Ü |
| | 27,5 | 27,1 | Y |
| 4sa | 28,4 | 28,3 | Ü |
| | 27,5 | 27,5 | Y |
| 8sa | 28,8 | 29,8 | Ü |
| | 27,7 | 27,5 | Y |
| 12 sa | 28,2 | 27,7 | Ü |
| | 27,8 | 28,2 | Y |

Şekil 4.16'da görüldüğü üzere zirkonyum haznede doluluk oranı daha fazladır. Çizelge 4.5'ten anlaşılacağı gibi paslanmaz çelik ve zirkonyum haznelerin üst ve yan kısımlarından alınan sıcaklıklarda pek bir değişiklik gözlenmemiştir.



Şekil 4.16. BTO parametresi incelemesinde kullanılan paslanmaz çelik ve zirkonyum haznedeki numuneler

Haznelerdeki sıvı seviyeleri giderek azalmakta, 60 saat sonunda paslanmaz çelik haznedeki sıvı seviyesi zirkonyuma göre az ve zirkonyum haznede örnek daha yoğun kıvamdadır.

Dönme hızı etkisini inceleyebilmek için denemelere paslanmaz çelik hazne yüzde 63,5 doluluk, zirkonyum hazne ise yüzde 68,3 doluluk oranını sağlayacak şekilde çözelti hazırlanmış ve bilyalarla birlikte haznelere koyulmuştur. 5 g grafit 30 ml DMF içerisinde çözülmüş yarım saat boyunca ultrasonik homojenizatörde karıştırılmıştır. Öğütmeden önceki haznelerin görüntüleri Şekil 4.17'de de verilmiştir. Öğütme işlemi 600 rpm hızda 1 döngü 15 dakika çalışma 5 dk. duraklama olacak şekilde ayarlanıp, gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.17. Dönme hızı parametre incelemesinde öğütme işleminden önce haznelerin görünümü

Zamana bağlı sıcaklık değişiminin incelenmesi için, her saat başı üst kapak ve haznenin yan kısmından sıcaklık ölçümü yapılmıştır. Değerler Çizelge 4.6'da verilmiştir. Haznelerdeki sıcaklık değerlerinin önemli miktarda değişmediği gözlemlendiğinden 15 dk. öğütme 5 dk duraklama şeklinde bir döngü öğütme işlemi için uygun görülmüştür.

Örneklerin öğütülmesine 48 saate kadar devam edilmiş olup, paslanmaz çelik ve zirkonyum haznelerin görüntüleri Şekil 4.18'de verilmiştir.

24. saatten itibaren haznelerdeki örnekler yoğunlaşmaya başlamıştır. 12. saatten itibaren 48. saate kadar her 12 saatte bir numuneler alınmıştır. Öğütme işlemi sonrası örneklerin DMF çözeltisinden arındırılması için yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir.

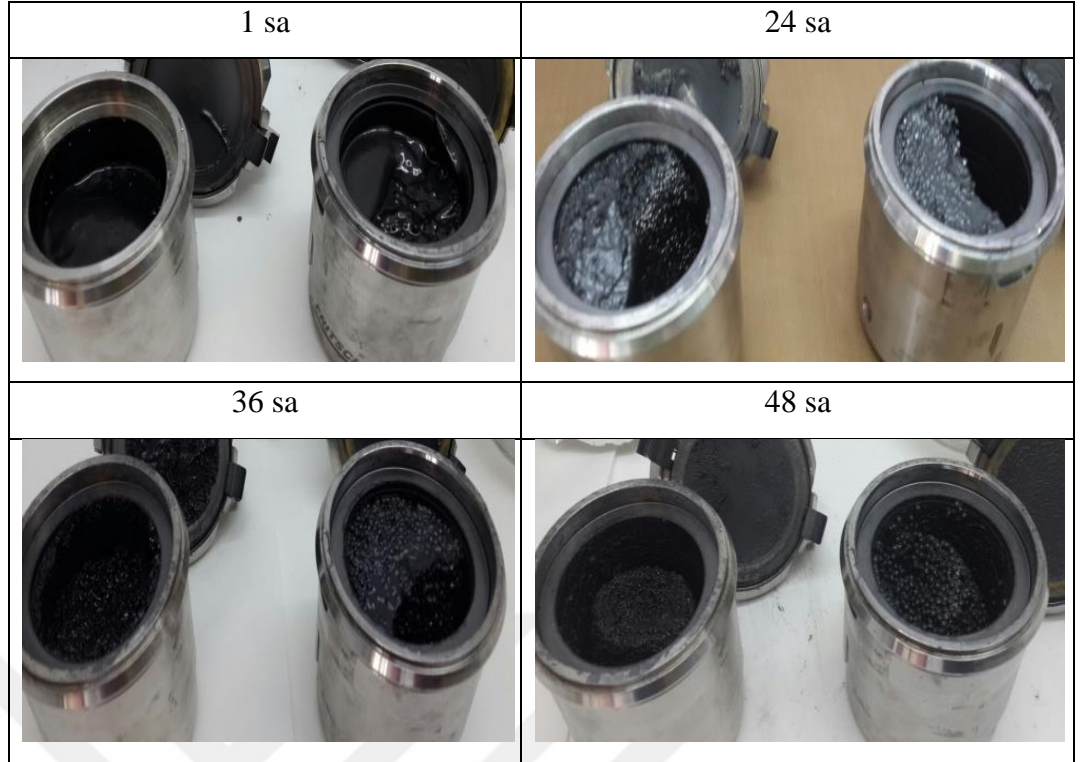
Çizelge 4.6. Dönme hızı parametresi incelemesinde paslanmaz çelik ve zirkonyum haznelerin üst ve yan kısımlarından alınan sıcaklık değerleri

| Zaman | Paslanmaz çelik (°C) | Zirkonyum (°C) | Üst(Ü)/Yan(Y) |
|-------|----------------------|----------------|---------------|
| 1 sa | 32,8 | 31,8 | Ü |
| | 31,8 | 31,3 | Y |
| 3sa | 30,4 | 30,8 | Ü |
| | 30,5 | 31,1 | Y |
| 6sa | 31,7 | 30,8 | Ü |
| | 30,6 | 32,8 | Y |
| 9sa | 31,4 | 30,4 | Ü |
| | 31 | 30,7 | Y |
| 12 sa | 32,3 | 33,4 | Ü |
| | 31,2 | 32,5 | Y |

Yıkama işlemi için, paslanmaz çelik ve zirkonyum haznedan alınan örneklere etanolde yarım saat ultrasonik banyoda sonikasyon işlemi yapılmış, örneklerin çökmesi beklenip, etanol ile yıkama işlemi iki kez tekrarlanmıştır. Örneklerin çökmesinin ardından üst sıvı kısımları alınıp, dipte kalan katı kısımlara 70 °C sıcak su eklendikten sonra yarım saat boyunca tekrar ultrasonik banyoda sonikasyon işlemi uygulanmıştır. İkinci yıkamalarından sonra çöken örneklerin üst kısımlarından alınarak dipteki çökelti 1 gün boyunca 35 °C'lik etüvde kurumaya bırakılmıştır. Kurutulan örneklerin SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, elde edilen bu SEM resimleri ile Image J programı kullanılarak grafen nanopulcukların kalınlık analizi de gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon sonuçları, bulgular ve tartışma kısmında verilmiştir.

Bileşenlerin bilyalı öğütme tekniğine etkisini daha kolay belirlemek açısından numunelerin isimlendirmesi Çizelge 4.7'de belirtilen örneklerdeki gibi yapılmıştır.

Örneğin numune adı 0,5-SS1-600-24sa-DMF, 0,5 gram grafit, paslanmaz çelik haznede 1 mm bilyalarla 600 rpmde 24 saat DMF çözeltisi ile öğütülmüş, 5-Zr2-300-48sa-SDS ise 5 gram grafit zirkonyum haznede 2 mm bilyalarla 300 rpmde 48 saat SDS çözeltisi kullanılarak öğütülmüş demektir.



Şekil 4.18. Dönme hızı parametresi incelemesinde kullanılan paslanmaz çelik ve zirkonyum haznedeki numuneler

Çizelge 4.7. Bilyalı öğütme numunelerinin isimlendirme örnekleri

| Numune adı | Grafit miktarı | Hazne tipi | Bilya boyutu | Dönme hızı | Öğütme Süresi | Çözelti adı |
|----------------------|----------------|-----------------|--------------|------------|---------------|-------------|
| 0,5-SS1-600-24sa-DMF | 0,5 gram | Paslanmaz çelik | 1 mm | 600 rpm | 24 saat | DMF |
| 5-Zr2-300-48sa-SDS | 5 gram | Zirkonyum | 2 mm | 300 rpm | 48 saat | SDS |

Dönme hızı etkisi için yapılan çalışmalarda daha yüksek rpm de daha iyi sonuçlar elde edildiğinden denemelere grafit miktarı 0,5 g olarak azaltılıp, dönme hızı 600 rpm olacak şekilde devam edilmiştir. Paslanmaz çelik hazne yüzde 61 doluluk, zirkonyum hazne ise yüzde 65,56 doluluk oranını sağlayacak şekilde çözelti hazırlanmış ve bilyalarla birlikte haznelere koyulmuştur.

Örneklerin öğütülmesine 60 saate kadar devam edilmiş olup, 12 saatten itibaren her 12 saatte bir örnekler alınıp yıkama ve kurutma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar bulgular ve tartışma kısmında verilmiştir. Zamana bağlı sıcaklık değişiminin incelenmesi için, her saat başı üst kapak ve haznenin yan kısmından sıcaklık ölçümü yapılmıştır. Ölçülen sıcaklık değerleri Çizelge 4.8’de verilmiştir. Haznelerdeki sıcaklık değerlerinin önemli miktarda değişmediği gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.8. 0,5 g için BTO parametresi incelenmesinde paslanmaz çelik ve zirkonyum haznelerin üst ve yan kısımlarından alınan sıcaklık değerleri

| Zaman | Paslanmaz çelik (°C) | Zirkonyum (°C) | Üst(Ü)/Yan(Y) |
|-------|----------------------|----------------|---------------|
| 1 sa | 33,4 | 35,7 | Ü |
| | 30,4 | 31 | Y |
| 3sa | 35,4 | 34,9 | Ü |
| | 31,1 | 32,6 | Y |
| 6sa | 34,9 | 34,7 | Ü |
| | 30,6 | 31,1 | Y |
| 9sa | 32,7 | 31,6 | Ü |
| | 30,5 | 28,8 | Y |
| 12 sa | 32,6 | 31,6 | Ü |
| | 31,9 | 30 | Y |

Son olarak denemelere 0,05 gram grafit kullanılarak 300 rpmde 60 saat boyunca BTO denemelerine devam edilmiştir. Paslanmaz çelik hazne yüzde 60,7 doluluk, zirkonyum hazne ise yüzde 65,28 doluluk oranını sağlayacak şekilde çözelti hazırlanmış ve bilyalarla birlikte haznelere koyulmuştur.12. saatten itibaren 60 saate kadar her 12 saatte bir örnekler alınmış olup, yıkama ve kurutma işlemlerine aynı şekilde devam edilmiş ve sonuçlar bulgular ve tartışma kısmında verilmiştir. Zamana bağlı sıcaklık değişimini gözlemleyebilmek için haznelerin üst ve yan kısmından sıcaklık ölçümü alınmış olup, değerler Çizelge 4.9’da verilmiştir.

Çizelge 4.9. 0,05 g için BTO parametresi incelenmesinde paslanmaz çelik ve zirkonyum haznelerin üst ve yan kısımlarından alınan sıcaklık değerleri

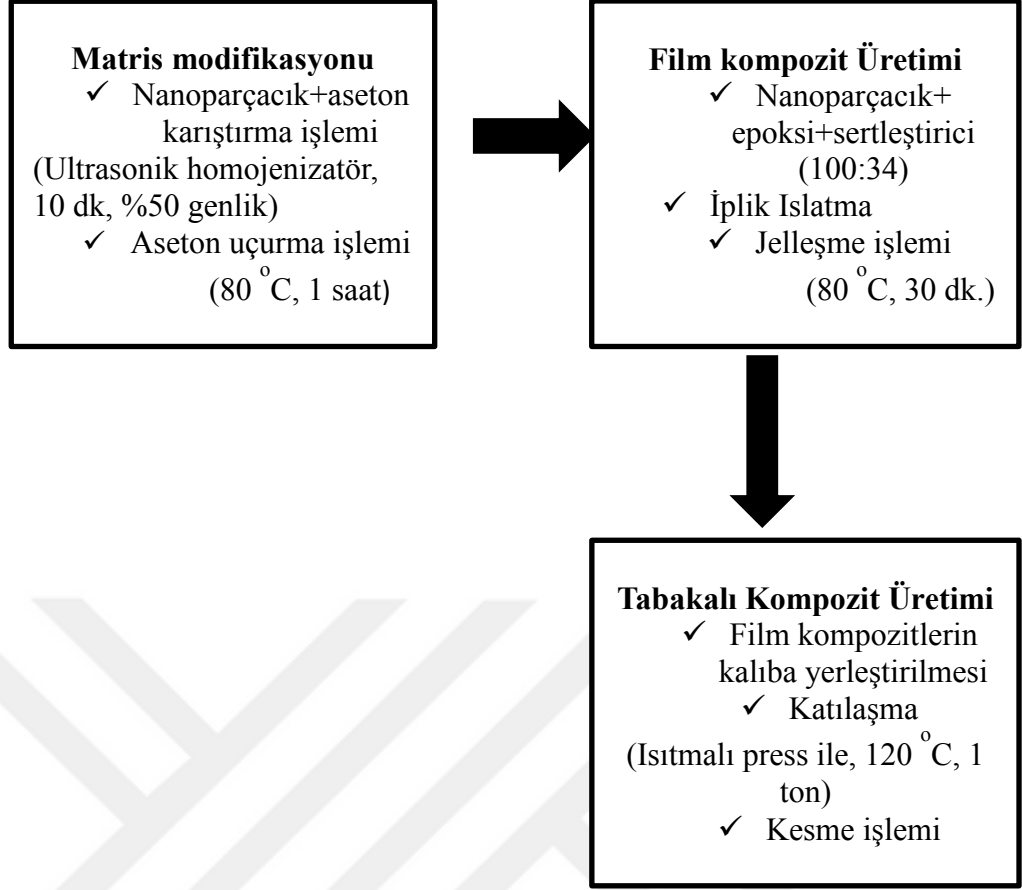
| Zaman | Paslanmaz çelik (°C) | Zirkonyum (°C) | Üst(Ü)/Yan(Y) |
|-------|----------------------|----------------|---------------|
| 1 sa | 33,4 | 35,7 | Ü |
| | 30,4 | 31 | Y |
| 3sa | 35,4 | 34,9 | Ü |
| | 31,1 | 32,6 | Y |
| 6sa | 34,9 | 34,7 | Ü |
| | 30,6 | 31,1 | Y |
| 9sa | 32,7 | 31,6 | Ü |
| | 30,5 | 28,8 | Y |
| 12 sa | 32,6 | 31,6 | Ü |
| | 31,9 | 30 | Y |

Bilya boyutu etkisini incelemek amacıyla paslanmaz çelik haznede 1 mm, zirkonyum haznede ise 2 mm çapında bilyalar kullanılmış olup, bilya boyutunun 300 rpm hızda 0,05 ve 0,5 gram grafit kullanılarak öğütülen numunelere etkisi araştırılmıştır. Image J programı ile kalınlık analizi yapılmış ve ayrıca SEM resimleri bulgular ve tartışma kısmında verilmiştir.

4.2.4. Film kompozit üretimi

Katkısız, grafit ve grafen katkılı olmak üzere üç çeşit kompozit üretilmiştir. Karbon iplik ile üretilmiş olan epoksi nanokompozitlerin üretim süreci Şekil 4.19'da belirtildiği gibi üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Kompozit üretimi için deneysel aşamada kullanılacak olan karbon iplik, ölçüleri 20 mm x 150 mm x 1 mm olan galvanize plakalara sarılarak; 20 mm x 100 mm yüzey alanına sahip, iki adet film kompozit (prepreg) elde edilmesi planlanmıştır. İpliklerin yapışmasını önlemek için plakalar teflon film ile kaplanmıştır (Şekil 4.20).

Toplamda bir adet kompozit elde edebilmek için dört adet galvanize çelik (4 adet x 2 yüzey = 8 adet 20 x 100 mm film kompozit) karbon iplik ile sarılmıştır.



Şekil 4.19. Kompozit üretim aşamaları (Berkay,2015'ten uyarlanmıştır.)



Şekil 4.20. Teflon kaplanmış ve iplik sarılmış galvanize çelikler

Bir galvaniz çelik plakadan iki adet 20 mm x 100 mm film kompozit elde etmek için sarılması gereken karbon iplik uzunluğu bir metre olarak ölçülmüştür. Bir film kompozit üretmek için gerekli karbon iplik miktarı ise 4 metredir. Bir metre karbon ipliğin ağırlığı 0,985 g ve yoğunluğu 1,9 g/cm³ olduğundan, karbon ipliğin hacmi de bulunabilir.

$$V_{CF} = m_{CF}/\rho_{CF} = 3,94/1,9 = 2,0737 \text{ cm}^3 \quad \text{Denklem 4.1}$$

Karbon iplik hacmi bilindiğine göre matris hacmi de bulunabilir. Kompozit malzeme %60 karbon iplik ve de %40 epoksi sistemi oranı varlığı göz önüne alınarak;

$$0,6 = \frac{V_{CF}}{V_{KOMP}} = \frac{V_{CF}}{V_{CF}+V_{EP}} = \frac{2,0737}{2,0737+V_{EP}} \quad \text{Denklem 4.2}$$

olur. O halde $V_{EP} = 1,38247 \text{ cm}^3$ olarak bulunur. Epoksi sistemin hacmi bulunduğuna göre kütlesi de bulunabilir.

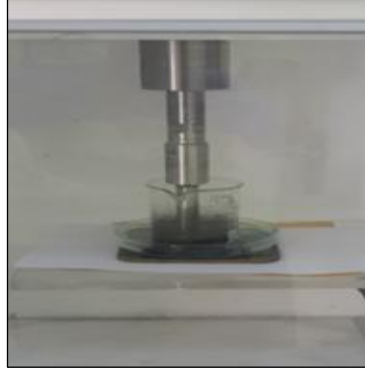
$$1,2 = \frac{m_{ep}}{1,38247} \quad \text{Denklem 4.3}$$

yazılarak $m_{EP} = 1,7 \text{ g}$ epoksi sistem kütlesi bulunur. Matris eleman için epoksi – sertleştirici kütlece karışım oranı yüze otuz dört (100:34) olarak verilmiştir (Huntsman, Amerika Birleşik Devletleri). Buna göre sistemdeki epoksi miktarı yaklaşık olarak 1,7 g olurken, sertleştirici miktarı ise 0,578 g olmaktadır.

Matris miktarına bağlı olarak ağırlıkça yüzdeleri 0,5, 1, 2, 4, 7, 10 ve 15 olan grafit ve grafen miktarları hesaplanmış ve kompozitler üretilmiştir.

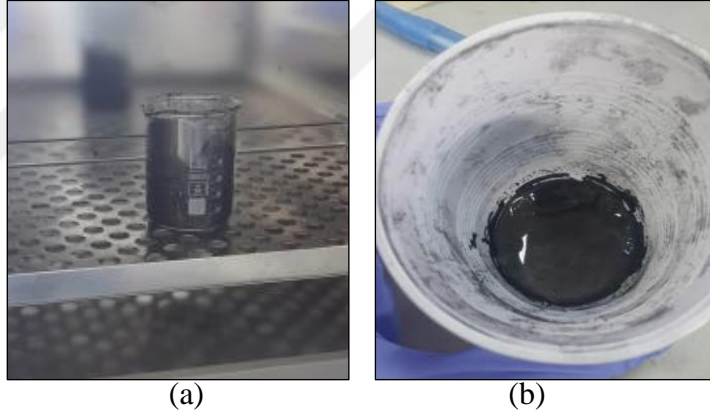
4.2.4.1. Grafit katkılı epoksi nanokompozit üretimi

Grafit katkılı kompozit üretimi için Asbury Carbons Micro 850 grafit kullanılmıştır. Kullanılan grafitin SEM analizi görüntüleri Şekil 4.5'te belirtildiği gibidir. Hesaplanan nanoparçacık miktarı aseton çözeltisi içerisinde ultrasonik homojenizatör (Hielscher UP400S, Ege Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü) kullanılarak 10 dakika boyunca %50 genlikte çözülmüştür (Şekil 4.21).



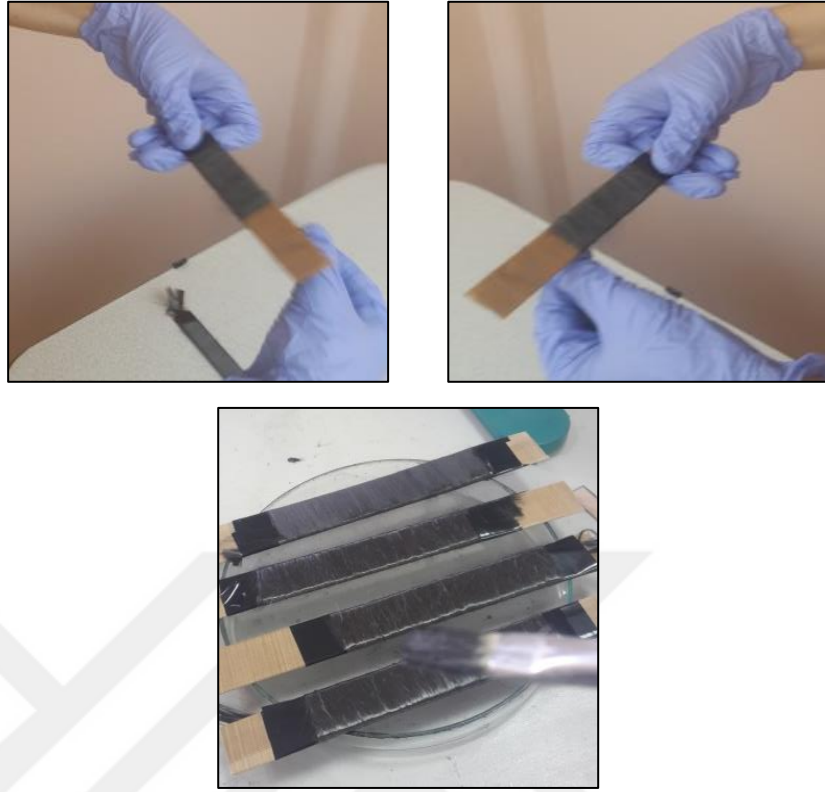
Şekil 4.21. Grafit ve aseton çözeltisini ultrasonik homojenizatörde karıştırma işlemi

Aseton içerisinde çözülen grafit-aseton çözeltisi vakumlu etüve (Nüve EV 018, Ege Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü) koyularak 80 °C de 1 saat boyunca bekletilmiş ve aseton uçurma işlemi gerçekleştirilmiştir. Aseton uçurma işleminden sonra grafitte epoksi eklenerek matris modifikasyon işlemi uygulanmıştır (Şekil 4.22-b).



Şekil 4.22. (a) Vakumlu etüve de aseton uçurma işlemi (b) Epoksi ile modifiye edilmiş nanoparçacıklar

Modifiye edilmiş epoksiye 100:34 oranında sertleştiricisi eklenerek karıştırılmış ve film kompozit üretimi için galvanizli çeliklere sarılan karbon ipliklere modifiye edilmiş epoksi reçine ile sürekli tartım alınarak ısıtma işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.23).



Şekil 4.23. İplik sarma ve ıslatma işlemi

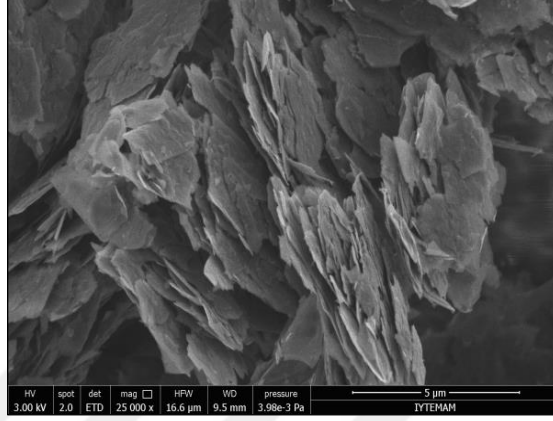
Islatılan iplikler, epoksinin temin edildiği firma bilgilerine göre jelleşme süresi olan 30 dakika boyunca 80°C 'de etüvde tutulmuştur (Şekil 4.24). Jelleşme sonrası etüvden alınan film kompozitler galvanizden çıkarılma işlemine kadar derin dondurucuda saklanmıştır.



Şekil 4.24. Jelleşme için etüve koyulan film kompozitler

4.2.4.2. Grafen katkılı epoksi nanokompozit üretimi

Grafen katkılı kompozit üretimi için 5-Zr2-300-72sa-DMF numunesi kullanılmıştır. Öğütülen numunenin SEM görüntüsü Şekil 4.25'te verilmiştir. Hesaplanan grafen miktarı aseton içerisinde ultrasonik homojenizatörde dağıtılmıştır.



Şekil 4.25. Zr2-300-72sa-DMF numunesi SEM görüntüsü

Grafen-aseton çözeltisi vakumlu etüve koyularak aseton uçurma işlemi gerçekleştirilmiş ve aseton uçurma işleminden sonra matris modifikasyon işlemi uygulanmıştır. Film kompozit üretim aşamaları ve kurluşme işlemi 4.2.4.1'deki yöntem ile aynı şekilde gerçekleştirilmiştir (Bkz. Şekil 4.21-24).

4.2.5. Tabakalı kompozit üretimi

Katkısız, grafit ve grafen katkılı olmak üzere üç çeşit tabakalı kompozit üretimi gerçekleştirilmiş olup, kompozitler sekiz tabakalı olarak üretilmiştir.

Bilyalı öğütme tekniği ile üretilen grafenin kompozit özelliklerine etkisini daha kolay belirleyebilmek açısından numunelerin isimlendirilmesi Çizelge 4.10'da belirtildiği gibi yapılmıştır.

Çizelge 4.10. Kompozit numunelerin isimlendirilmesi

| Malzeme Kodu | Açıklama |
|--------------|--|
| K/Ep+Grt | Karbon iplik/grafit takviyeli epoksi reçine kompozit |
| K/Ep+Grn | Karbon iplik/grafen takviyeli epoksi reçine kompozit Grn=5-Zr2-300-72sa-DMF |

Galvanize kalıplardan çıkarılan film kompozitler sekiz tabaka olacak şekilde üst üste koyulup, kalıba yerleştirilmiştir (Şekil 4.26). Kalıba yerleştirilme işleminden sonra, ısıtmalı prese (Delta Isıtmalı Press, Ege Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü) koyularak, 2 saat 120°C 'de 1 ton (50 bar) basınç altında tutulmuş ve kürleşme işlemi gerçekleştirilmiştir. Kürleşme işlemi sonrası kalıp oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır.



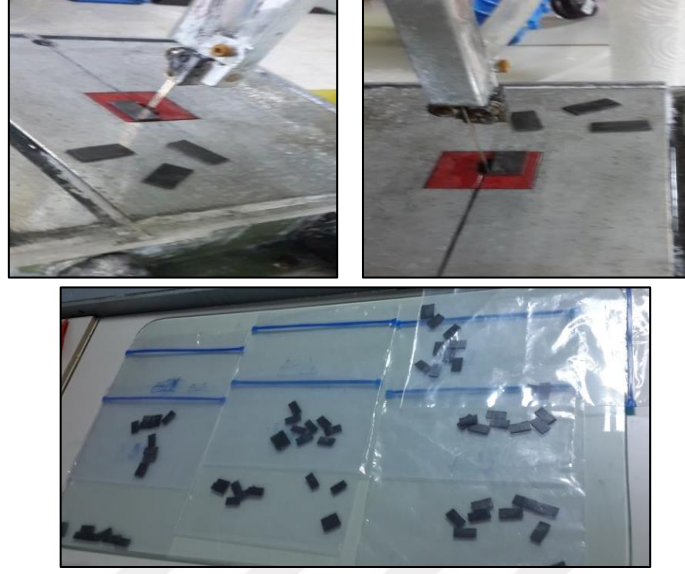
Şekil 4.26. Isıtmalı pres yardımıyla kompozit üretimi

Kürleşme sonrası oda sıcaklığında soğuyan kalıptan çıkarılan 20 mm x 100 mm ölçülerindeki kompozitler elektriksel test için şerit testere yardımıyla 20 mm x 20 mm boyutlarında kesilmiştir (Şekil 4.27).



Şekil 4.27. Kalıptan çıkarılan kompozitlerin elektriksel test için kesim aşaması

Elektriksel iletkenlik ölçümünden sonra numuneler ILSS (kısa kiriş kayma testi) için 10 mm x 20 mm ölçülerinde kesilmiştir (Kumar et al.,2012). Kesim işlemi aşamaları Şekil 4.28’de verilmiştir.



Şekil 4.28. ILSS testi kesim aşamaları

4.3. Karakterizasyon teknikleri

Grafitin çözeltiler içerisindeki dağılımı ayrıca üretilen grafen optik mikroskop, SEM, RAMAN gibi cihazlarla karakterize edilmiştir. Elektriksel ve mekanik özelliklerin belirlenmesi amacıyla da test cihazları kullanılmıştır.

4.3.1. Taramalı elektron mikroskobu

Grafitin grafene dönüşüp dönüşmediğinin tayin edilmesi için yüzey morfolojisi ve boyut ölçümleri İYTE Malzeme Araştırma Merkezinde bulunan FEI, QUANTA-FEG 250 marka taramalı elektron mikroskobu ile tayin edilmiştir. Değişik noktalardan SEM görüntüleri alınarak, yüzeylerin homojenliği teyit edilmiştir. Oluşan grafenin tabaka tayini için de SEM görüntüleri kullanılmıştır.

4.3.2. Optik mikroskop

Grafitin çözelti içerisindeki dağılımı Olympus BX51 marka optik mikroskop ile tayin edilmiştir, böylece en iyi dağılımın hangi çözelti içerisinde olduğu teyit edilmiştir.

4.3.3. Raman spektroskopisi

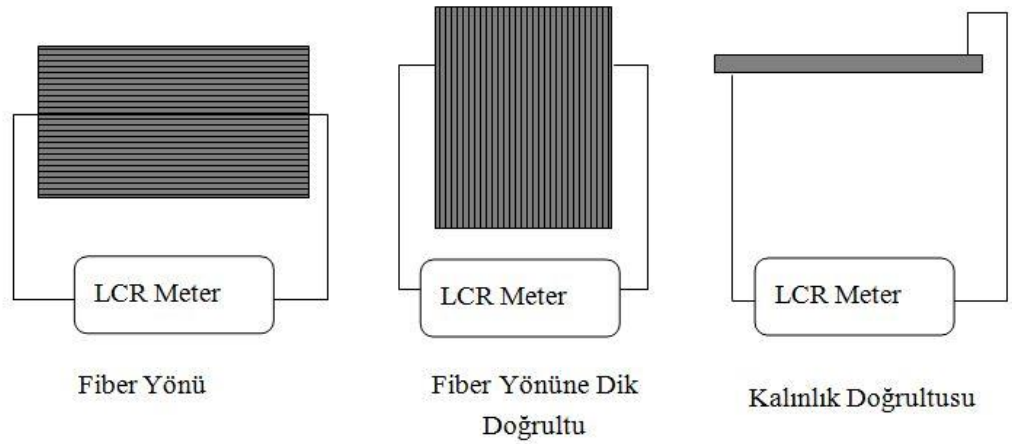
Bilyalı öğütme tekniği ile üretilen grafenin Raman analizi İYTE Fizik bölümünde bulunan, Olympus BX51W1 marka mikroskopla entegre, 488 nm dalga boyunda 50 mW güçte mavi-yeşil ışın kaynağı veren bir Argon-iyon lazer Raman analiz sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Grafenin katman yapısındaki düzensizliklerin incelenmesi için D ve G bantları analiz edilmektedir.

4.3.5. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

Bilyalı öğütme tekniği ile öğütülen grafen ve ticari grafenin (Graphene supermarket grade A0-8) kimyasal bağları ve karbon-oksijen atomik oranları, Ege Üniversitesi, Malzeme Araştırma Test ve Analiz Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan, analizör olarak 180° , yarımküresel analizör, X-Ray kaynağı olarak ise monokromatik, Al $K\alpha$ sistemi içeren Thermo Scientific K-Alpha marka cihaz ile tespit edilmiştir.

4.3.4. Elektriksel özelliklerin belirlenmesi

Üretilen kompozitlerin elektriksel iletkenlik değerleri masa tipi LCR Meter (Gw INSTEK LCR-821 340, Ege Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü) kullanılarak belirlenmiştir. Ölçüm yapılan yüzeylere bakır levha yapıştırılıp numunelerin ölçümleri iplik yönünde, ipliğe dik ve kalınlık doğrultusunda gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.29).



Şekil 4.29. Elektriksel iletkenlik testi için numune ölçüm yöntemleri (Berkay, 2015)

Ölçümler 10 kHz frekans ve 1 V gerilim değerlerinde yapılmıştır. Her bir numune için üç ayrı yönde direnç değerleri okunarak elektriksel iletkenlik değerleri hesaplanmıştır. Farklı iplik doğrultularında yapılan analizler Şekil 4.30'da gösterilmiştir.



Şekil 4.30. Farklı iplik doğrultularında elektriksel iletkenlik testleri (a) İplik yönü; (b) Kalınlık

Her bir numune için direnç değerleri (R) okunmuş ardından elektriksel iletkenlik değerleri Denklem 4.4 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\frac{1}{R} = \frac{\sigma \times A}{l} \quad \text{Denklem 4.4}$$

R : Direnç (Ω)

σ : Elektriksel İletkenlik (Siemens/mm)

A : Yüzey Alanı

4.3.5. Mekanik testler

Üretilen kompozitlerde DIN 29971 standardını kullanılarak kısa kiriş kayma testi uygulanmış ve tabakalar arası kayma dayanımı (ILSS–Interlaminar Shear Stress) hesaplanmıştır. Deney üç nokta eğilme aparatı ile gerçekleştirilmiştir. Eğilme aparatının yükleme piminin çapı ve iki destek piminin çapları 6 mm'dir.

Deneyler, Shimadzu marka AUTOGRAPH AG – IS serisi universal test makinasında gerçekleştirilmiş olup, cihaz 5 kN'luk yük kapasitesine sahiptir. Eğilme hızı ASTM D2344 standardına göre 1 mm/dk'dır.

Tabakalar arası kayma dayanımı değeri Denklem 4.5 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\tau = 0.75 \times \frac{F_{\max}}{b \times t}$$

Denklem 4.5

τ : Kayma Dayanımı (N/mm²=MPa)

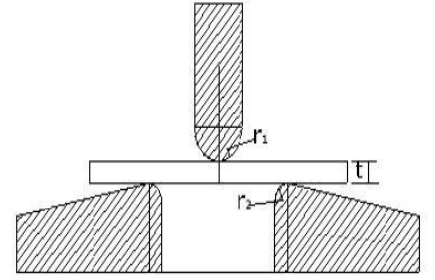
F_{\max} : Max. Kuvvet (N)

b: Numune genişliği (mm)

t: Numune kalınlığı (mm)

r1: Yükleme pim yarıçapı, 3 mm

r2: Destek pim yarıçapı, 3mm



Şekil 4.31. ILSS testi prensibi (Berkay, 2015)

Öncelikle üç nokta eğilme aparatında gerekli mesafe ayarları yapılmış olup, Şekil 4.32'de görüldüğü gibi daha sonradan test aşamasına geçilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 4.32. ILSS testi uygulaması (a) üç nokta eğilme aparatı ve mesafe ayarlarının yapılması (b) Test cihazı

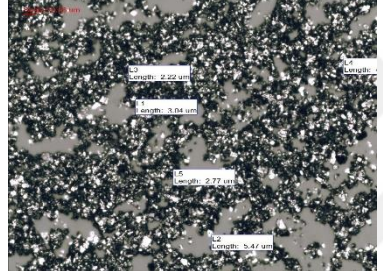
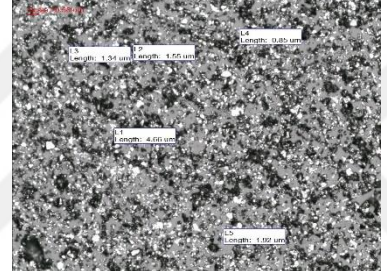
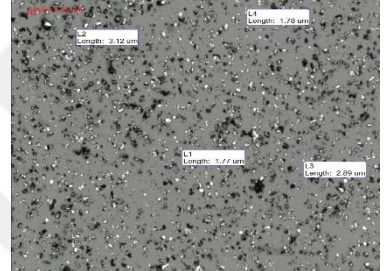
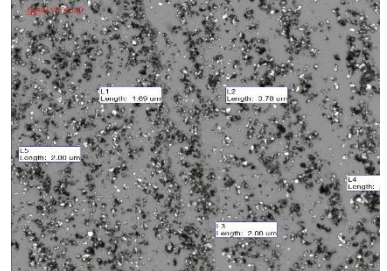
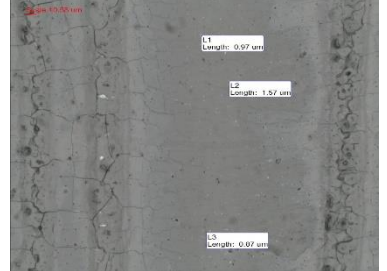
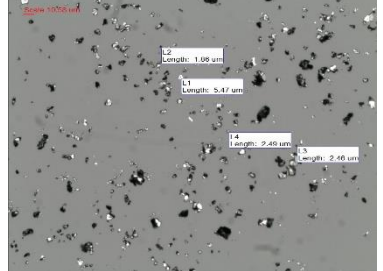
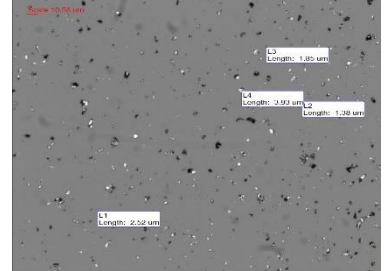
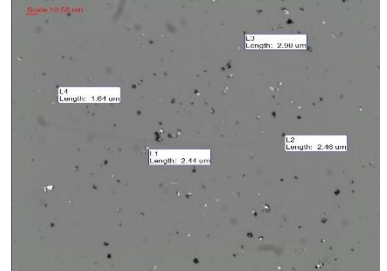
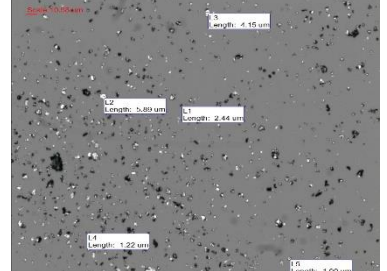

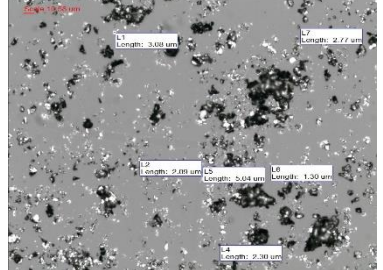
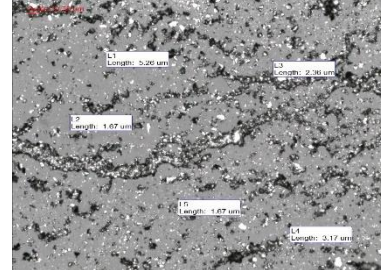
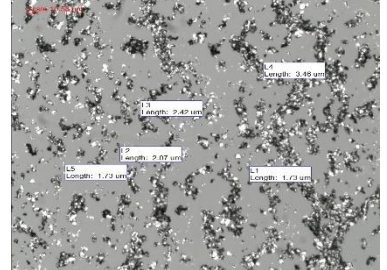
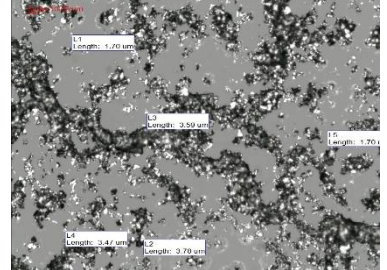

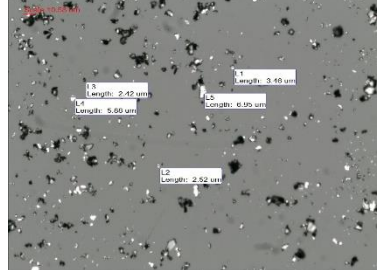
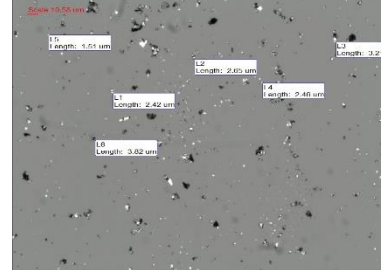
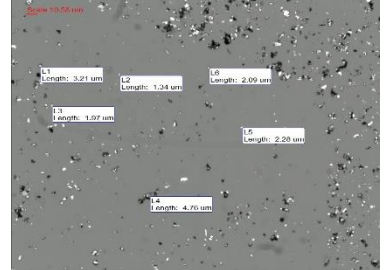
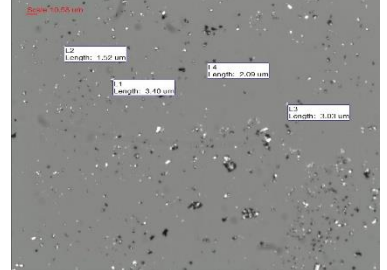
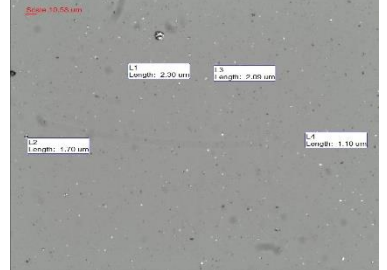
5. BULGULAR VE TARTIŞMA

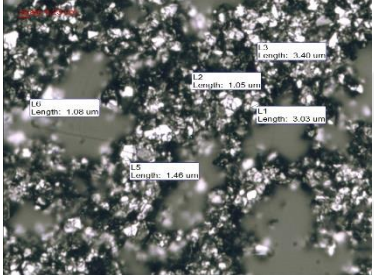
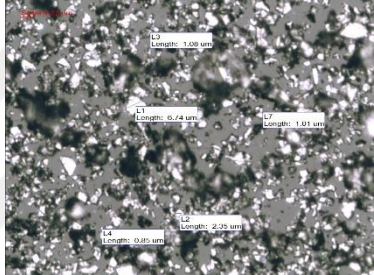
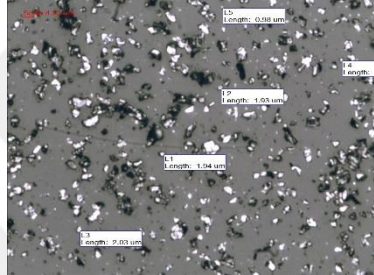
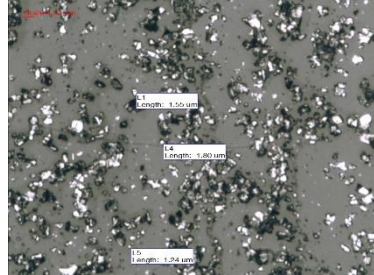

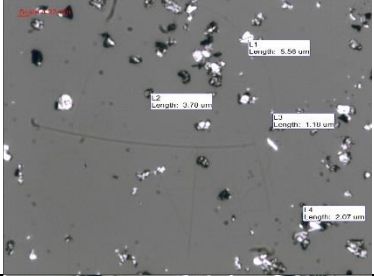
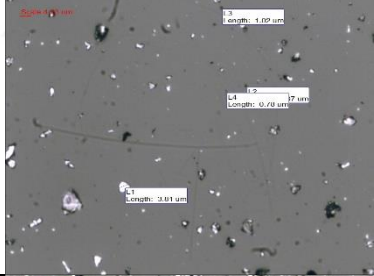
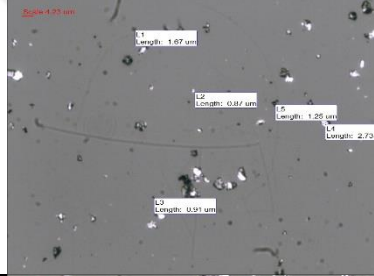
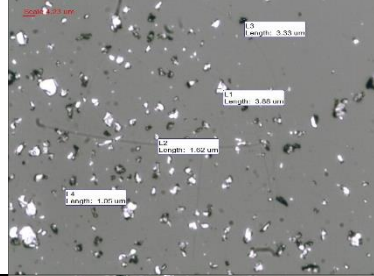
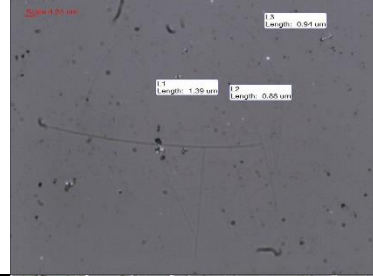
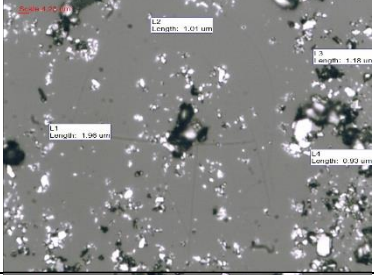
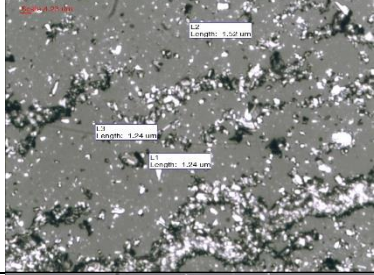
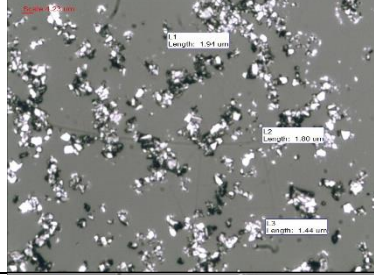
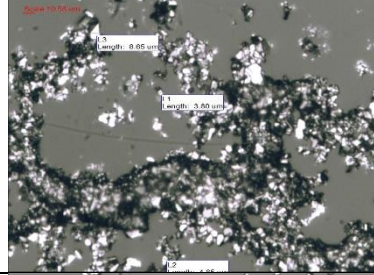
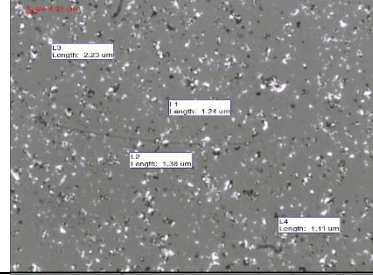
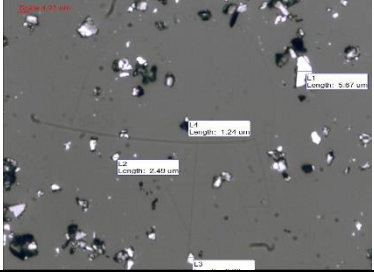
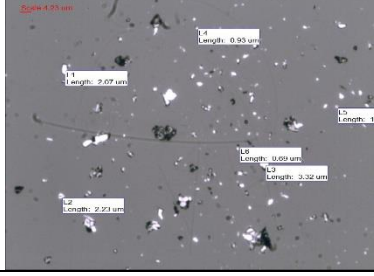
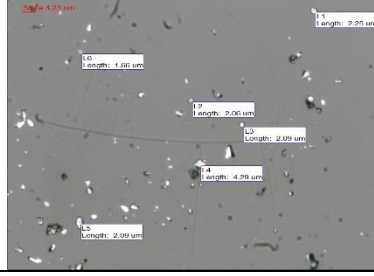
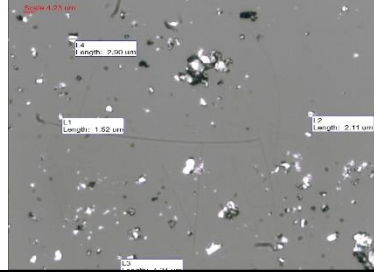
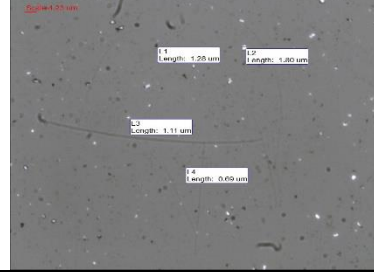
5.1. Çözücülerin etkinliği

Doğal grafitin dağıtılacağı çözücü ortamın ve çözücülerin etkinliğinin belirlenmesi amacıyla aseton, DMF, THF,DMA gibi çözücüler ve yüzey aktif madde olan SDS kullanılmıştır. Örneklerin dağılımının daha iyi gözlenmesi açısından spin kaplama yapılmış olup kaplama öncesi ve sonrası denemeler sonucundaki optik mikroskop görüntüleri Çizelge 5.1 ve 5.2’de verilmiştir. En iyi dağılımın SDS ve DMF de olduğu spin kaplama sonrası optik mikroskop görüntülerinden anlaşılmaktadır.

Çizelge 5.1. Grafitin SDS ve DMF içindeki dağılımının spin kaplama öncesi ve sonrası zamana bağlı optik mikroskop görüntüleri(10x,20x,50x)

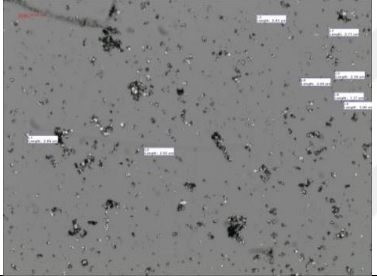
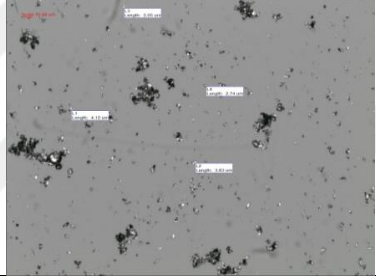
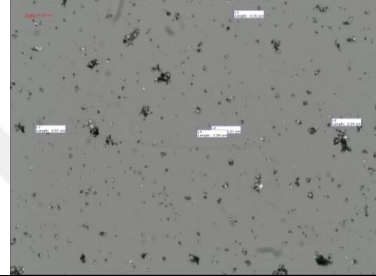
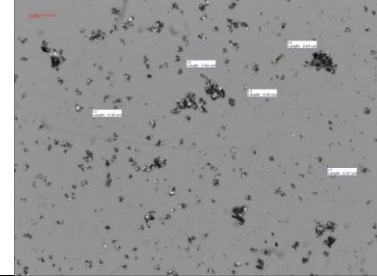
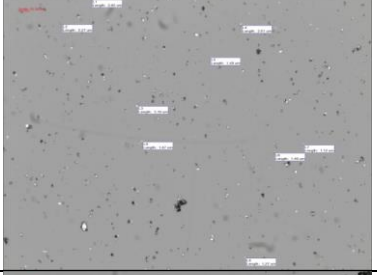
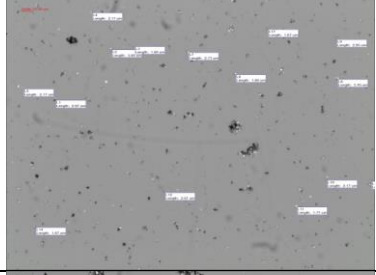
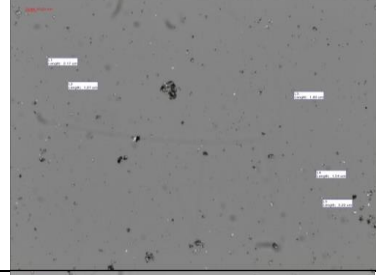

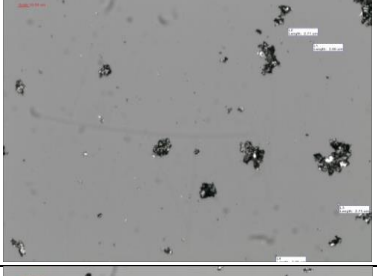
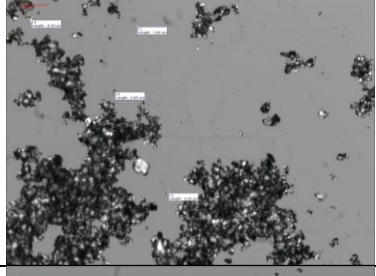
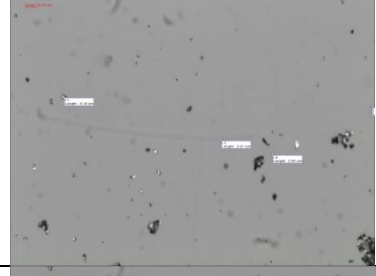
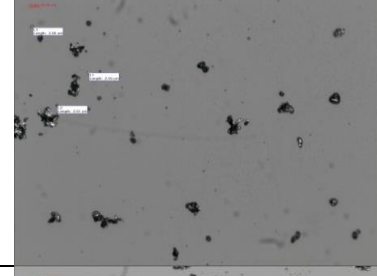
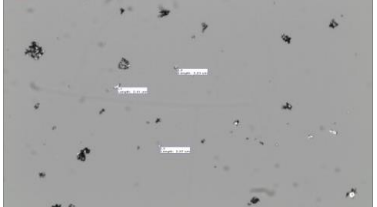
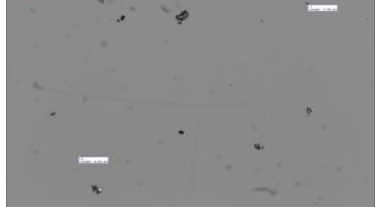
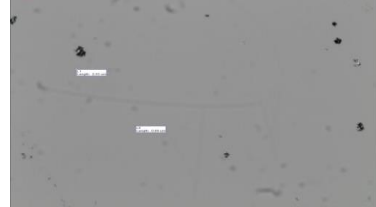
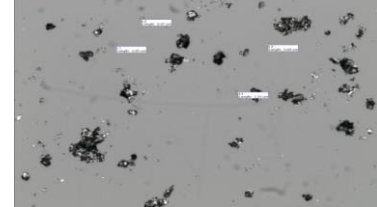
| 10x | 0h | 1h | 2h | 3h | 24h |
|----------------|----|----|----|----|-----|
| SDS | | | | | |
| SDS Spincoater | | | | | |
| DMF | | | | | |
| DMF Spincoater | | | | | |

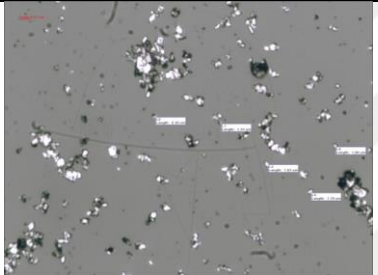
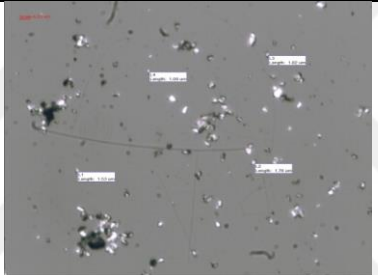
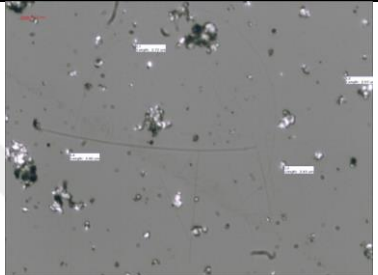
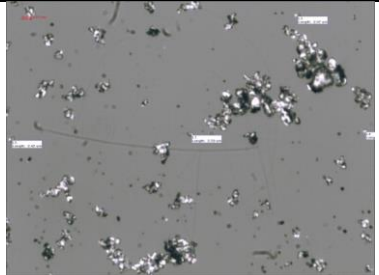
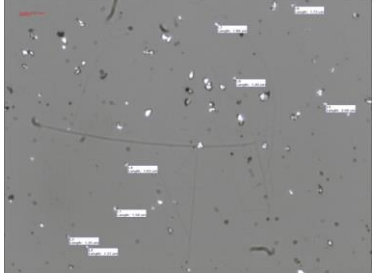
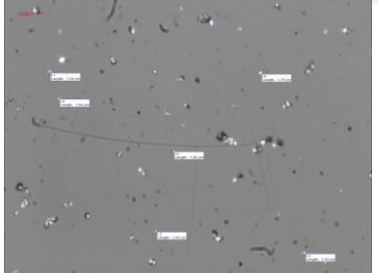
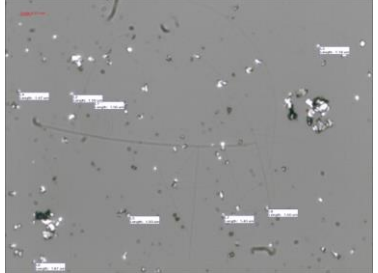

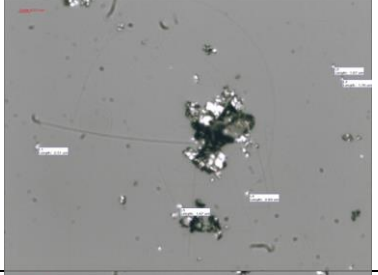
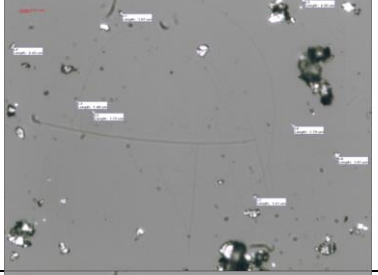
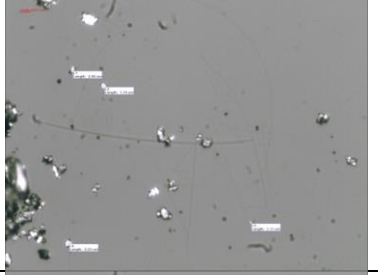
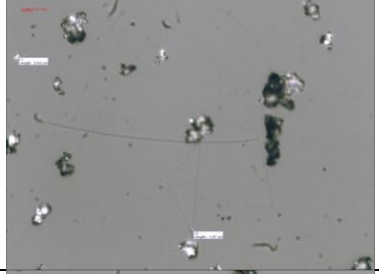
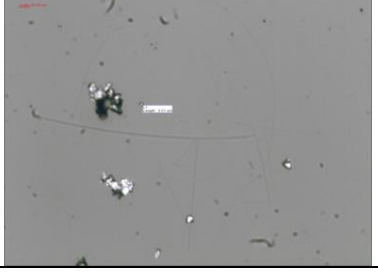
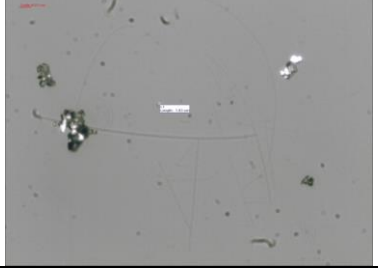

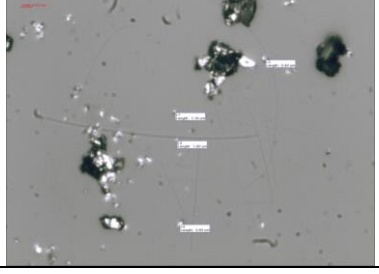
| 20x | 0h | 1h | 2h | 3h | 24h |
|----------------|---|---|--|---|---|
| SDS |  |  |  |  |  |
| SDS Spincoater |  |  |  |  |  |
| DMF |  |  |  |  |  |
| DMF Spincoater |  |  |  |  |  |

| 50x | 0h | 1h | 2h | 3h | 24h |
|----------------|---|---|---|---|---|
| SDS |  |  |  |  |  |
| SDS Spincoater |  |  |  |  |  |
| DMF |  |  |  |  |  |
| DMF Spincoater |  |  |  |  |  |

Çizelge 5.2. Grafitin Aseton ve THF içindeki dağılımının spin kaplama öncesi ve sonrası zamana bağlı optik mikroskop görüntüleri(10x,20x,50x)

| Çözelti ve işlem 10x | 0 sa | 1 sa | 2 sa | 3 sa |
|-------------------------|------|------|------|------|
| Aseton | | | | |
| Aseton spin coater | | | | |
| THF | | | | |
| THF Spin coater | | | | |

| 20x | 0 sa | 1 sa | 2 sa | 3 sa |
|--------------------|---|--|---|---|
| Aseton |  |  |  |  |
| Aseton spin coater |  |  |  |  |
| THF |  |  |  |  |
| THF spincoater |  |  |  |  |

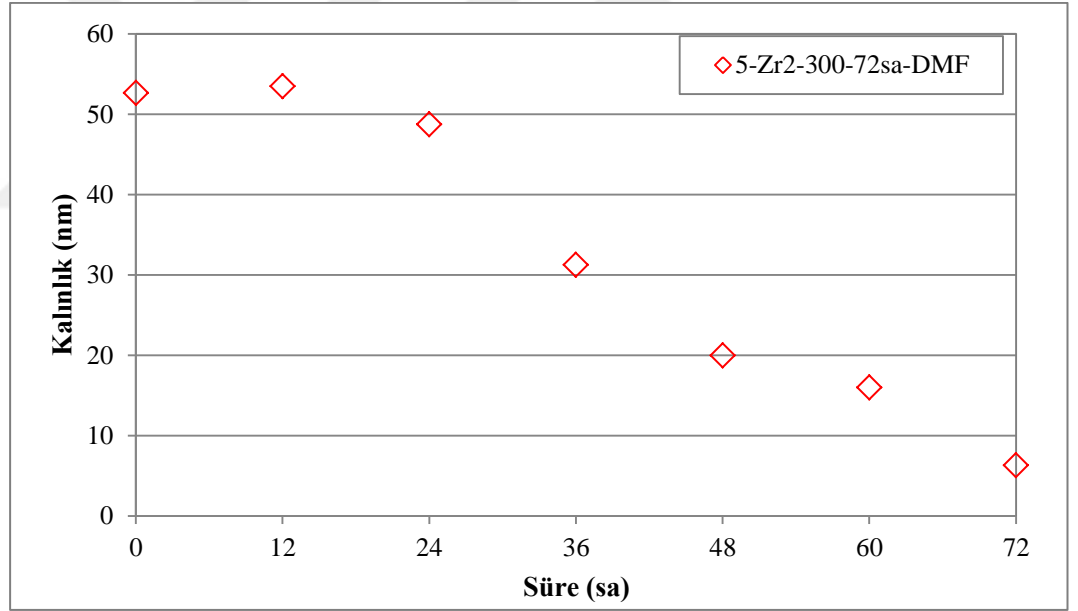
| 50x | 0 sa | 1 sa | 2 sa | 3 sa |
|--------------------|---|--|---|---|
| Aseton |  |  |  |  |
| Aseton spin coater |  |  |  |  |
| THF |  |  |  |  |
| THF spin coater |  |  |  |  |

5.1. Mekanik öğütme bulguları

Bu çalışmada, dönme hızı, bilya toz oranı (BTO), bilya boyutu ve sürenin, öğütme işlemine etkisi incelenmiş, SEM ve Raman analizi incelemeleri, aynı zamanda Image J programı ile grafen nanopulcukların kalınlık analizleri yapılmıştır. Katkısız ve grafit ve grafen katkılı karbon/epoksi tabakalı kompozitler üretilerek, nanoparçacık katkısının elektriksel iletkenlik ve tabakalar arası kayma dayanımına etkisi gözlemlenmiştir.

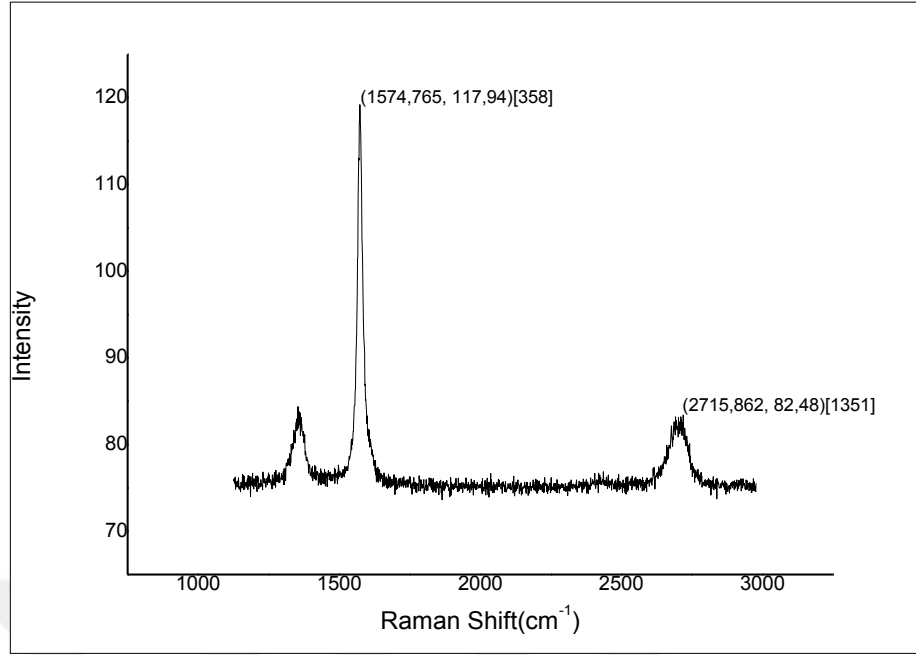
5.1.1. Süre etkisi

Zirkonyum haznedede 5 gram grafit 300 rpmde 72 saat boyunca öğütülmüştür. Bu çalışmada Image J programı ile kalınlık analizi yapılmış olup değerler Şekil 5.1'de verilmiştir. Zamana bağlı olarak kalınlığın giderek azaldığı ve ortalama olarak 8 nm civarına ulaştığı gözlemlenmiştir.

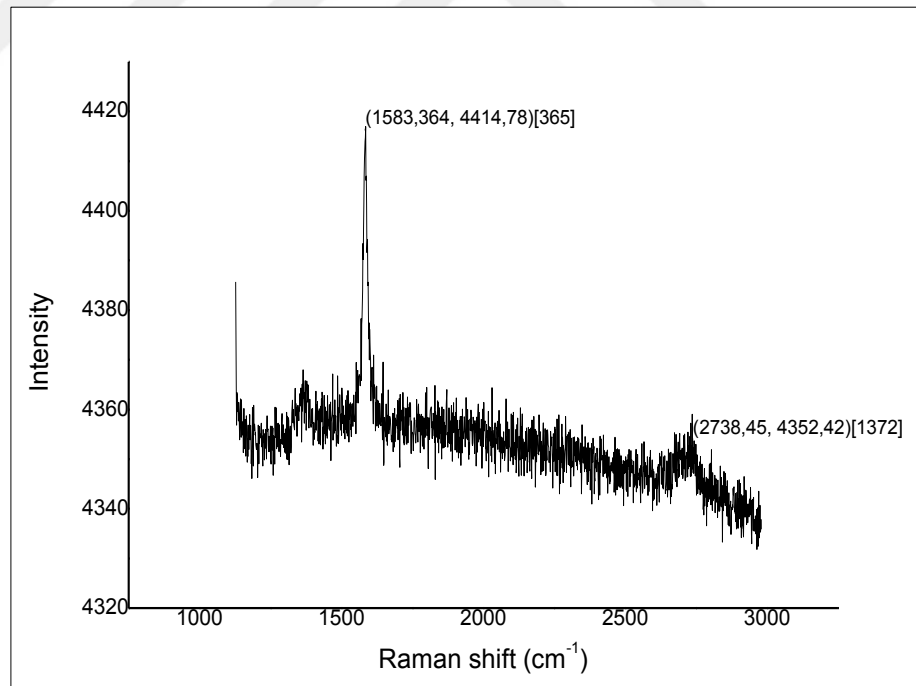


Şekil 5.1. 5-Zr2-300-72sa-DMF numunesi kalınlık analizi

5 gram 300 rpmde öğütülen numunelerin 48 ve 72 saat Raman analiz grafikleri Şekil 5.2'de verilmiştir. Das ve arkadaşlarının (2008) çalışmaları incelendiğinde I_G/I_{2D} oranının 1.3 olması grafenin yaklaşık 23 katmanlı olduğunu göstermektedir. Öğütülerek elde ettiğimiz grafenin Raman grafiği incelendiğinde zamana bağlı olarak I_G/I_{2D} oranının azaldığı ve 1,01 değerine ulaştığı gözlemlenmiştir.



(a) 5-Zr₂-300-48sa-DMF; $I_G/I_{2D}=1,43$



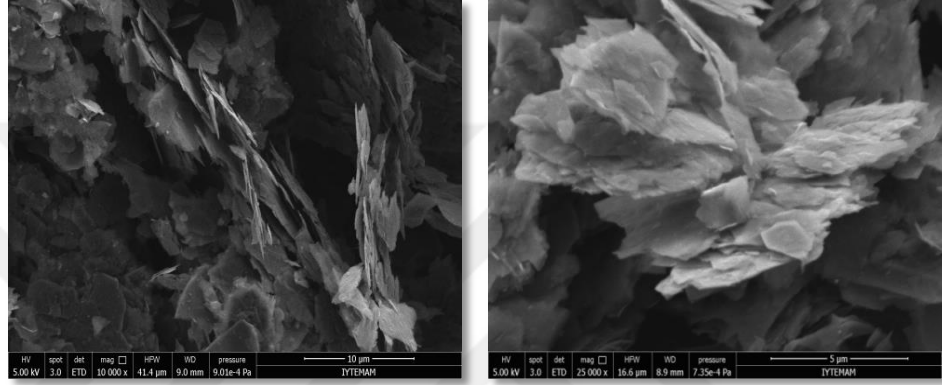
(b) 5-Zr₂-300-72sa-DMF; $I_G/I_{2D}=1,01$

Şekil 5.2. Süre etkisi için Raman analiz grafikleri

0.5g-300 rpm zirkonyum haznelerden alınan numunelerin Raman analiz grafiği incelendiğinde I_G/I_{2D} oranlarının zamana bağlı olarak azaldığı gözlemlenmiştir (Bkz. Şekil 5.11-b,d,f).

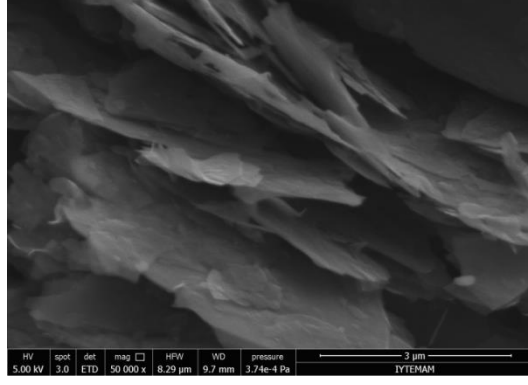
5.1.2. Çözücü etkisi

12 sa sonunda zirkonyum haznedeki numunelerin 10000x ve 25000x görüntüleri Şekil 5.3'te verilmiştir. 12 saat süre sonunda grafitin katmanlarına ayrışmaya başladığı gözlemlenmektedir.

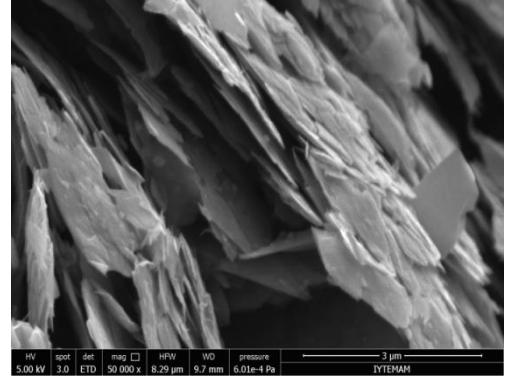


Şekil 5.3. 5-Zr2-300-12sa-DMF numunesinin SEM görüntüleri 10000x ve 25000x

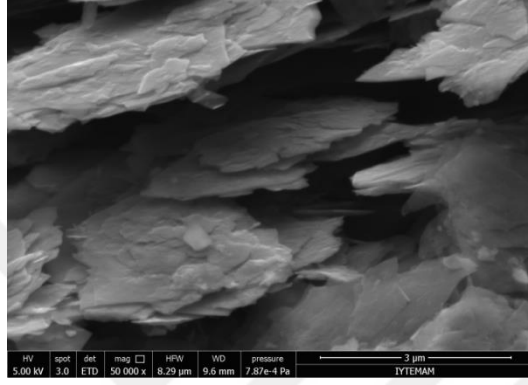
Çözücü etkisi için DMF nin SDS ye göre daha etkili olduğu ve grafitin katmanlarına daha iyi ayrıştığı gözlemlenmiştir. 48 saatten itibaren 60 ve 72. saatlerde de tabakalara ayrışmanın belirgin hale geldiği Şekil 5.4'te görülmektedir. Image J programı ile yapılan analizler sonucunda 60 saat sonunda kalınlık 15 nm dir (Bkz Şekil 5.1). Şekil 5.5'te görüldüğü gibi SDS de ise ayrışmanın daha az olduğu gözlemlenmektedir. Öğütme süresi arttıkça grafitin katmanlarına ayrılmasının kolaylaştığı ve boyutunun küçüldüğü görülmüştür.



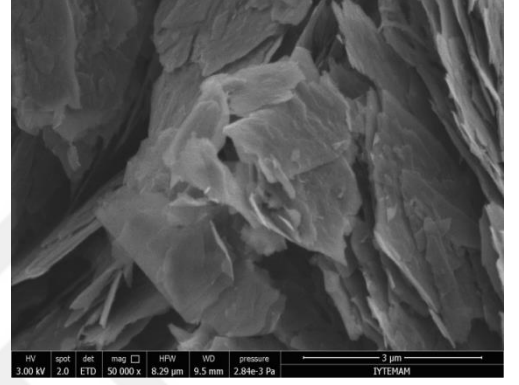
(a)5-Zr2-300-24sa-DMF



(b)5-Zr2-300-48sa-DMF



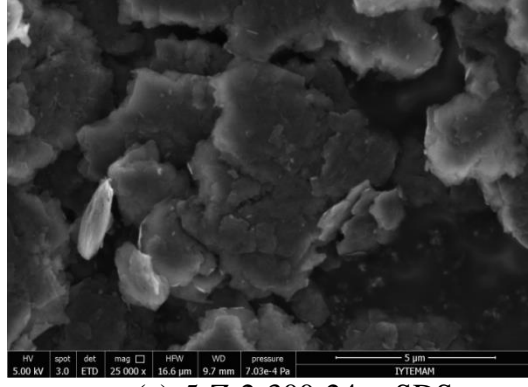
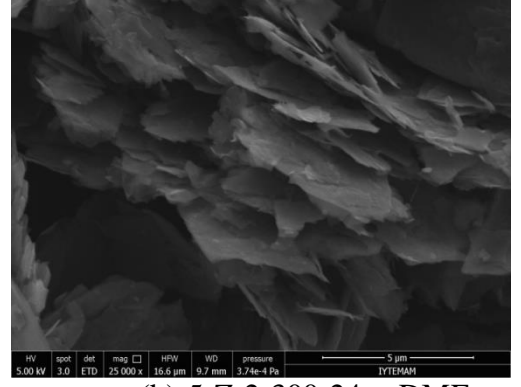
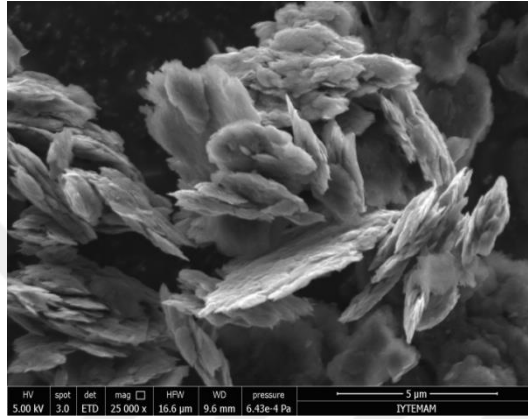
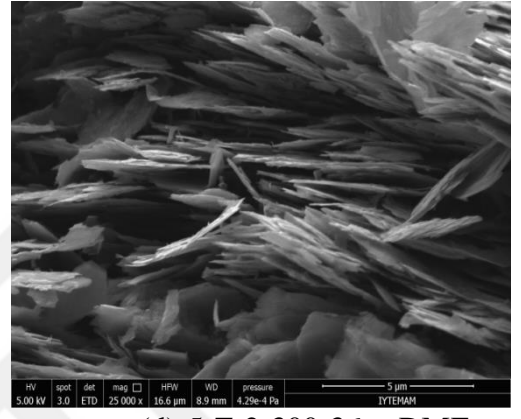
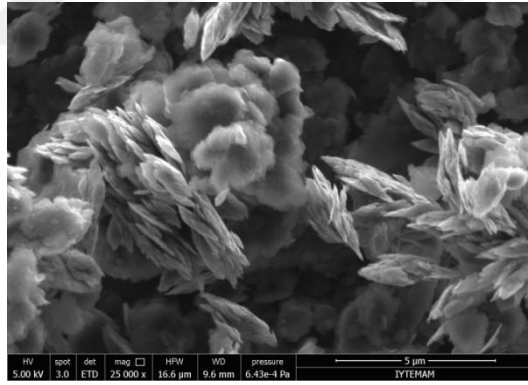
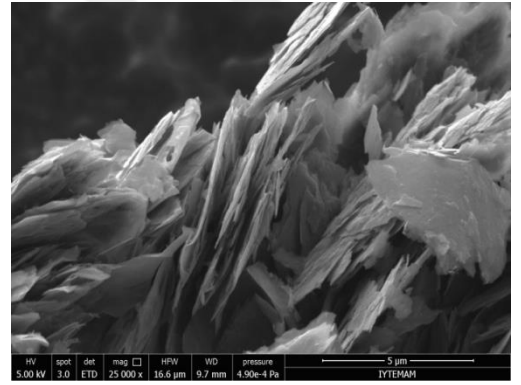
(c)5-Zr2-300-60sa-DMF



(d)5-Zr2-300-72sa-DMF

Şekil 5.4. Zirkonyum haznede DMF-grafit çözeltilisinin SEM görüntüleri

Şekil 5.4 ve Şekil 5.5 b-d-f'de öğütülen grafitin katmanlarına daha iyi ayrıldığı gözlenmektedir. Çözücü olarak tabakalara ayrılma işlemi DMF nin SDS den daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

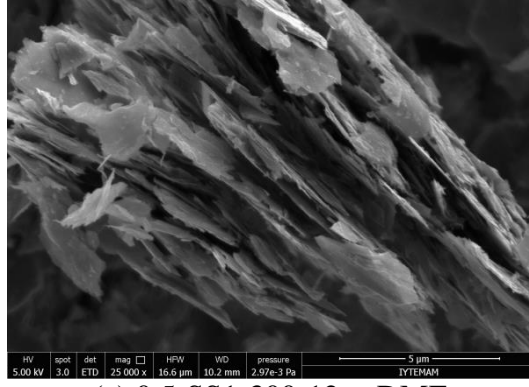
(a) 5-Zr₂-300-24sa-SDS(b) 5-Zr₂-300-24sa-DMF(c) 5-Zr₂-300-36sa-SDS(d) 5-Zr₂-300-36sa-DMF(e) 5-Zr₂-300-48sa-SDS(f) 5-Zr₂-300-48sa-DMF

Şekil 5.5. Zirkonyum haznelerde SDS ve DMF-grafit çözeltilerinin öğütme sonrası SEM görüntüleri

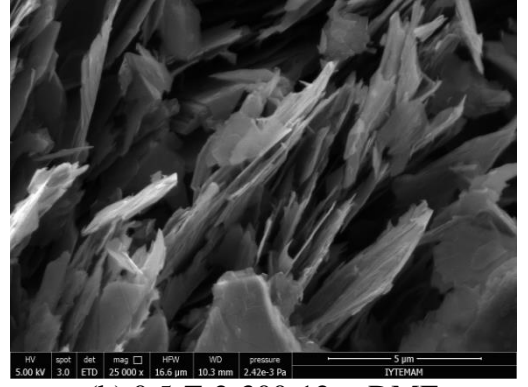
5.1.3. Bilya boyutu etkisi

Öğütülen grafit miktarı 0,5 ve 0,05 gram olduğunda paslanmaz çelik ve zirkonyum haznelerdeki SEM analizi görüntüleri, Şekil 5.6 ve 5.7’de verilmiştir. 0,5 gram 300 rpm numunelerinde 2 mm bilya çapı kullanılan zirkonyum haznelerde paslanmaz çelik haznedeki numunelere göre tabakalarda ayrışmanın daha fazla olduğu, yani daha ince yapılar elde edildiği gözlemlenmiştir. Aynı gözlem 0,05 gram 300 rpm numuneleri için de geçerlidir.

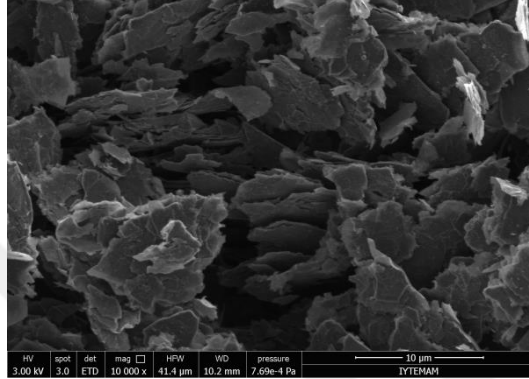
Bilya boyutu için zamana bağlı kalınlık analizi grafikleri Şekil 5.10’da verilmiştir. 0,5 gram 300 rpmde zirkonyum haznelerdeki numuneler 60 saat sonunda 10 nm ye ulaşırken, paslanmaz çelik haznede yaklaşık 19 nm ye ulaşmıştır. 0,05 gram 300 rpm numunelerin ortalama kalınlıkları paslanmaz çelik ve zirkonyum haznelerde 60 saat sonunda 13 ve 10 nm olarak gözlemlenmiş, yani yaklaşık 30 katmana inilmiş olduğu söylenebilir. 0,05 gram için paslanmaz çelik ve zirkonyum değerleri 60 saat sonunda birbirine yaklaşmıştır. 300 rpm dönme hızında bilya boyutunun artırılmasının olumlu etki yarattığı gözlemlenmiştir.



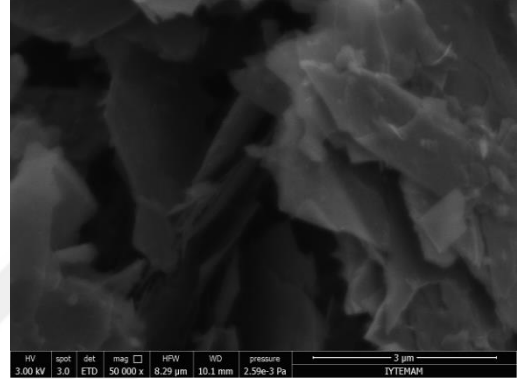
(a) 0,5-SS1-300-12sa-DMF



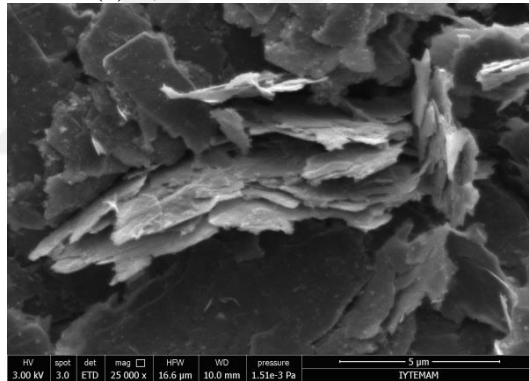
(b) 0,5-Zr2-300-12sa-DMF



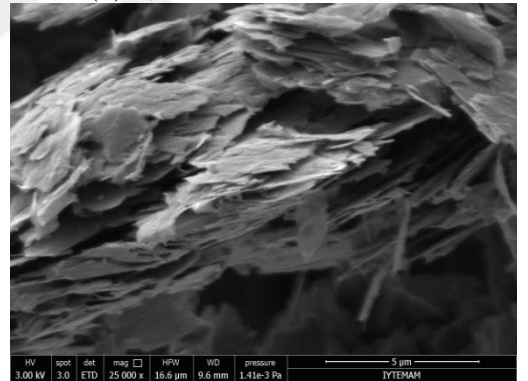
(c) 0,5-SS1-300-24sa-DMF



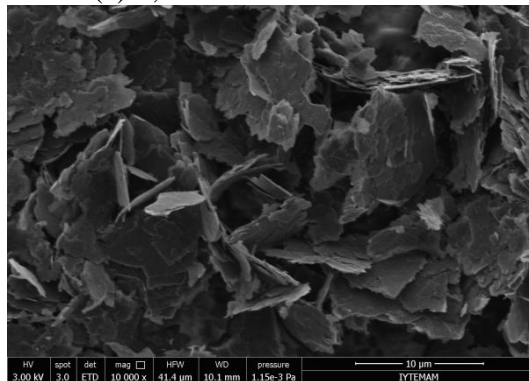
(d) 0,5-Zr2-300-24sa-DMF



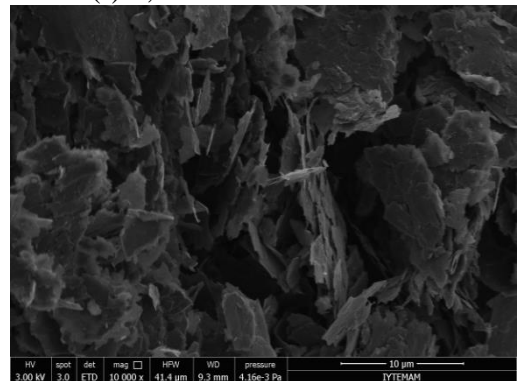
(e) 0,5-SS1-300-36sa-DMF



(f) 0,5-Zr2-300-36sa-DMF

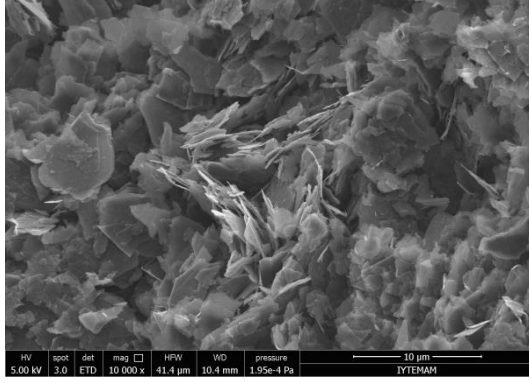


(g) 0,5-SS1-300-48sa-DMF

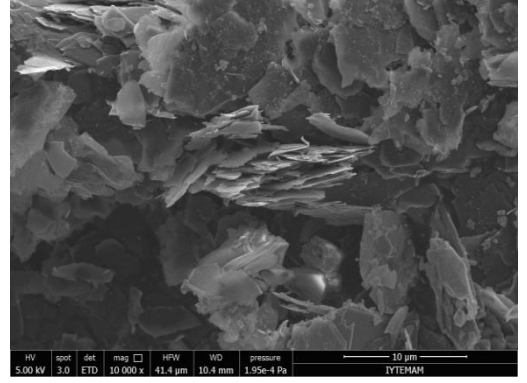


(h) 0,5-Zr2-300-48sa-DMF

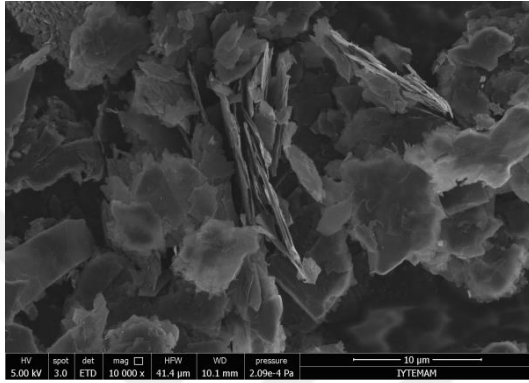
Şekil 5.6. 0,5 gram grafit için bilya boyutu etkisi SEM resimleri



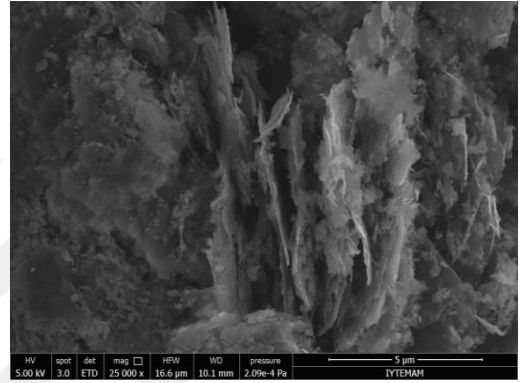
(a) 0,05-SS1-300-12sa-DMF



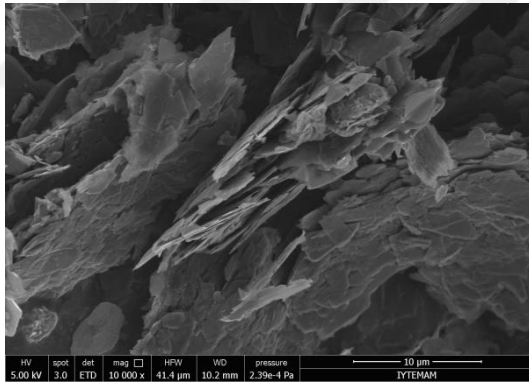
(b) 0,05-Zr2-300-12sa-DMF



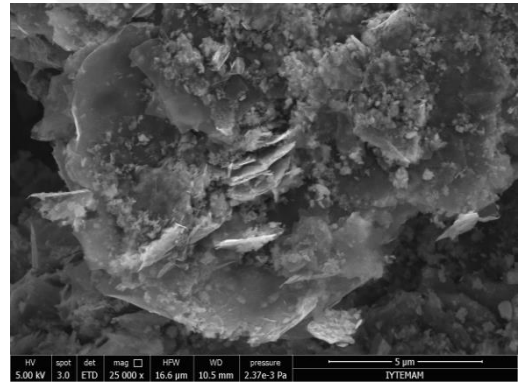
(c) 0,05-SS1-300-24sa-DMF



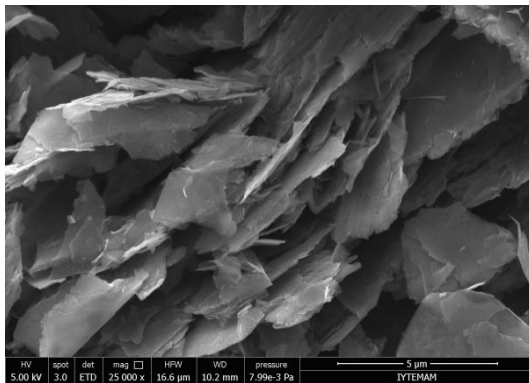
(d) 0,05-Zr2-300-24sa-DMF



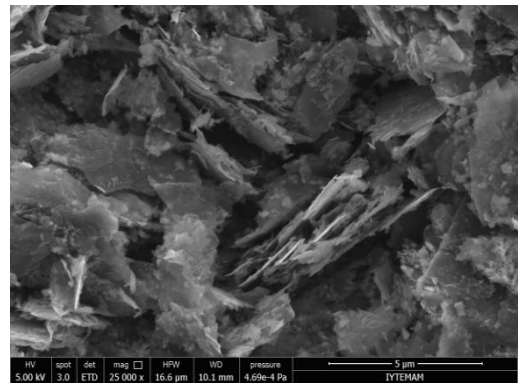
(e) 0,05-SS1-300-36sa-DMF



(f) 0,05-Zr2-300-36sa-DMF

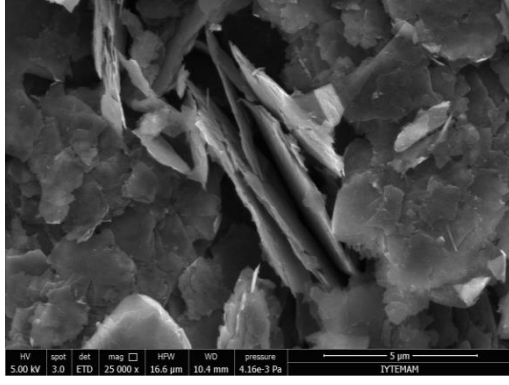


(g) 0,05-SS1-300-48sa-DMF

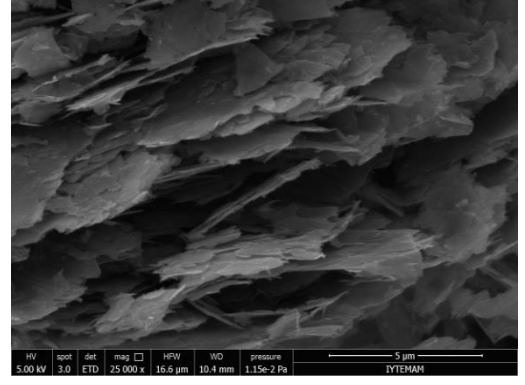


(h) 0,05-Zr2-300-48sa-DMF

Şekil 5.7. 0,05 gram grafit için bilya boyutu etkisi SEM resimleri

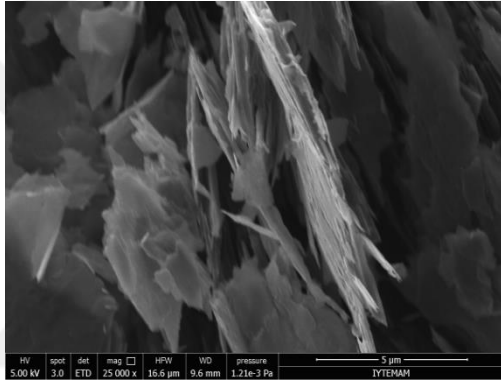


(a) 0,5-SS1-300-60sa-DMF

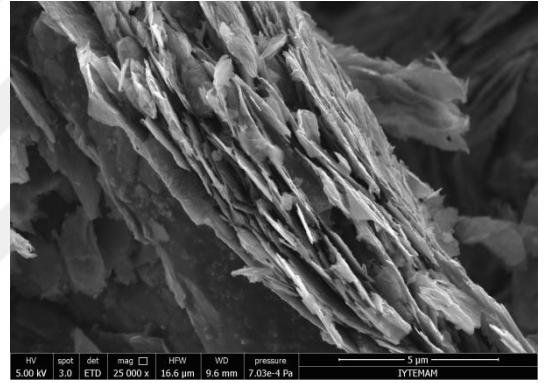


(b) 0,5-Zr2-300-60sa-DMF

Şekil 5.8. 0,5 gram 300 rpmde öğütülen grafitin 60 saat sonundaki SEM görüntüleri



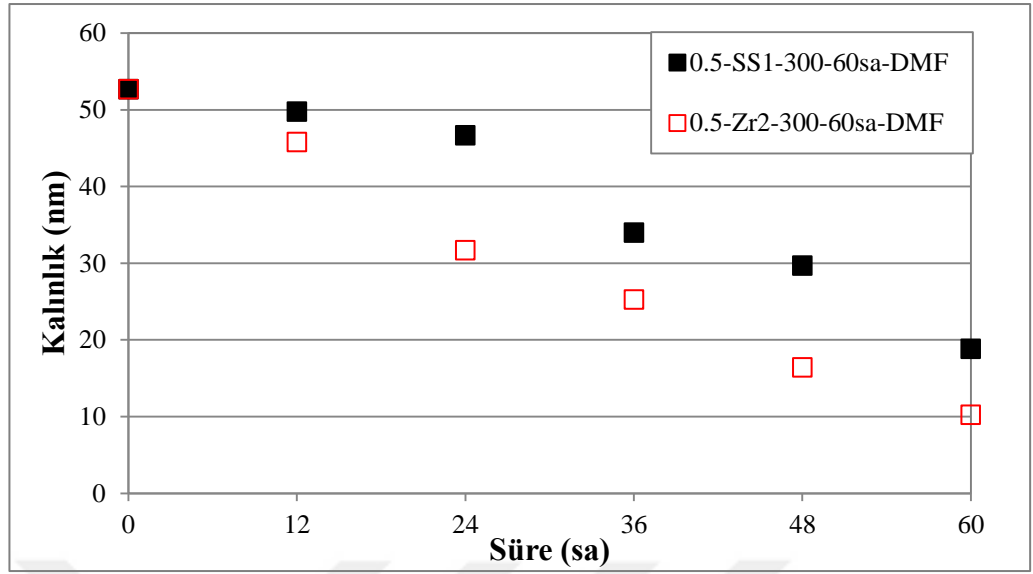
(a) 0,05-SS1-300-60sa-DMF



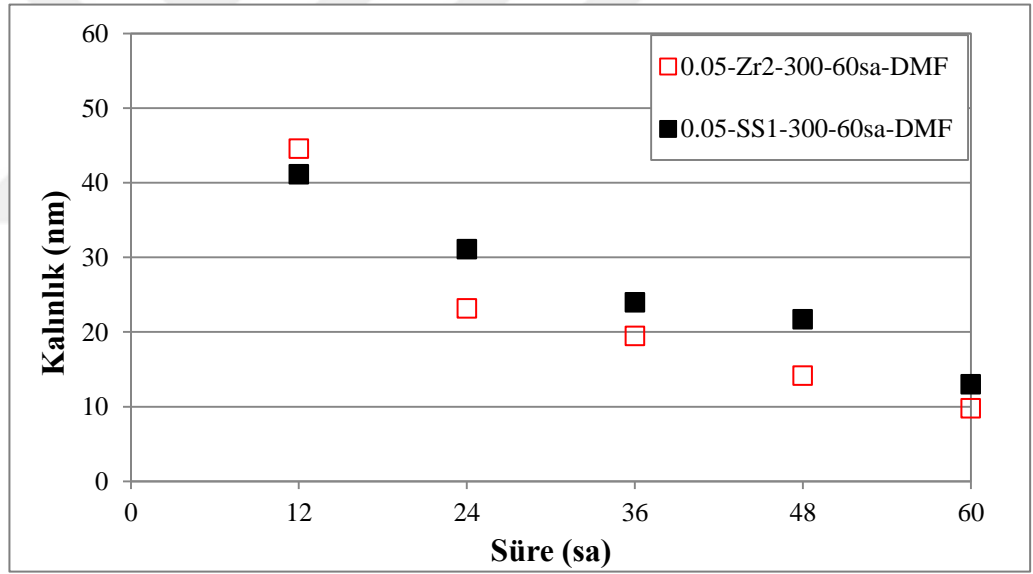
(b) 0,05-Zr2-300-60sa-DMF

Şekil 5.9. 0,05 gram 300 rpmde öğütülen grafitin 60 saat sonundaki SEM görüntüleri.

0,5 gram 300 rpm için paslanmaz çelik ve zirkonyum haznelerin 60 saat sonundaki SEM görüntüleri Şekil 5.8’da verilmiştir. Zirkonyum haznede katmanlara ayrışmanın daha belirgin olduğu görülmektedir. 0,05 gram 300 rpm 60 saat numuneleri için paslanmaz çelik ve zirkonyum haznelerdeki SEM görüntüleri, Şekil 5.9’da verilmiştir. 0,05 gram için de zirkonyum haznede daha ince yapılar elde edilmiş olup, katmanlara ayrışmanın daha belirgin olduğu gözlemlenmiştir.



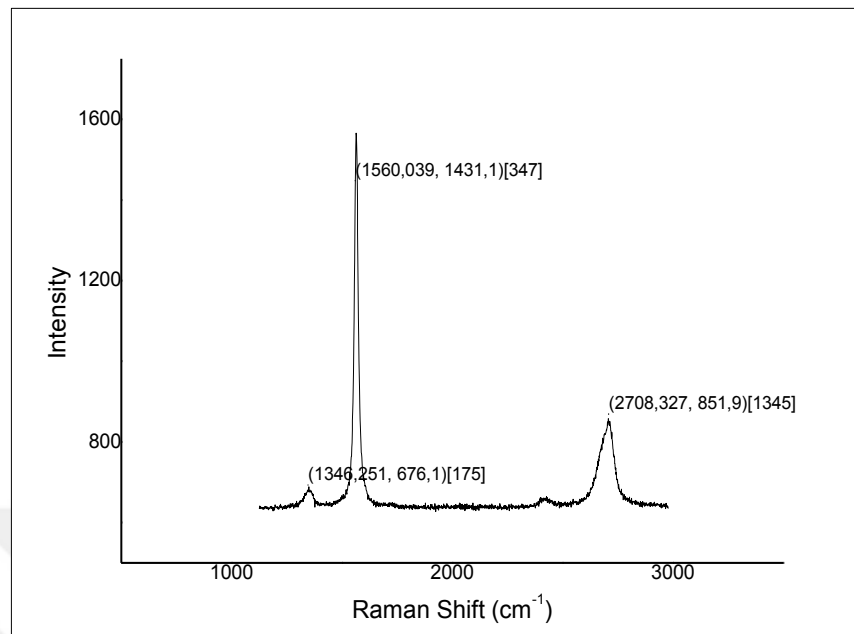
(a)



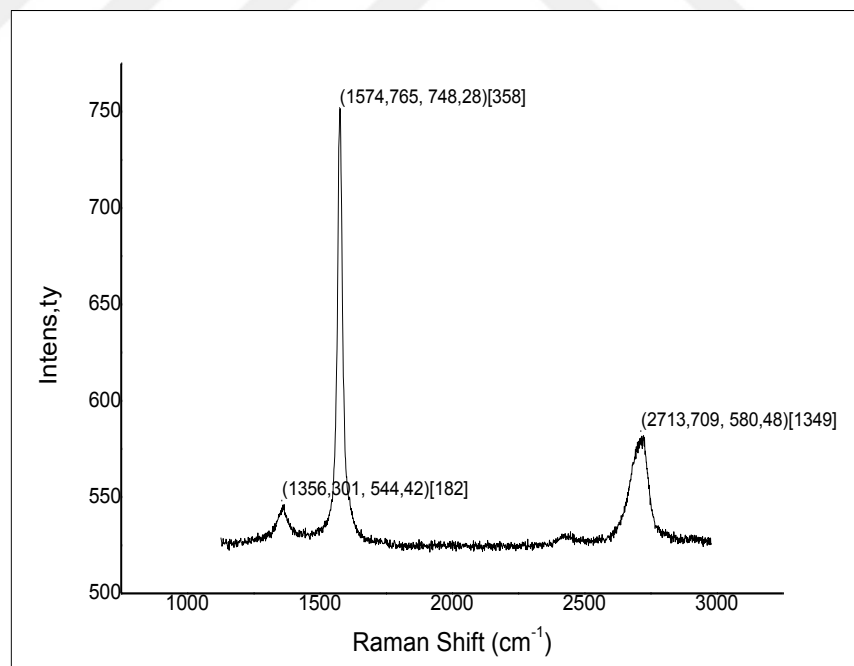
(b)

Şekil 5.10. Bilya boyutu etkisi için kalınlık analizi grafikleri (a) 0,5g, (b) 0,05 g

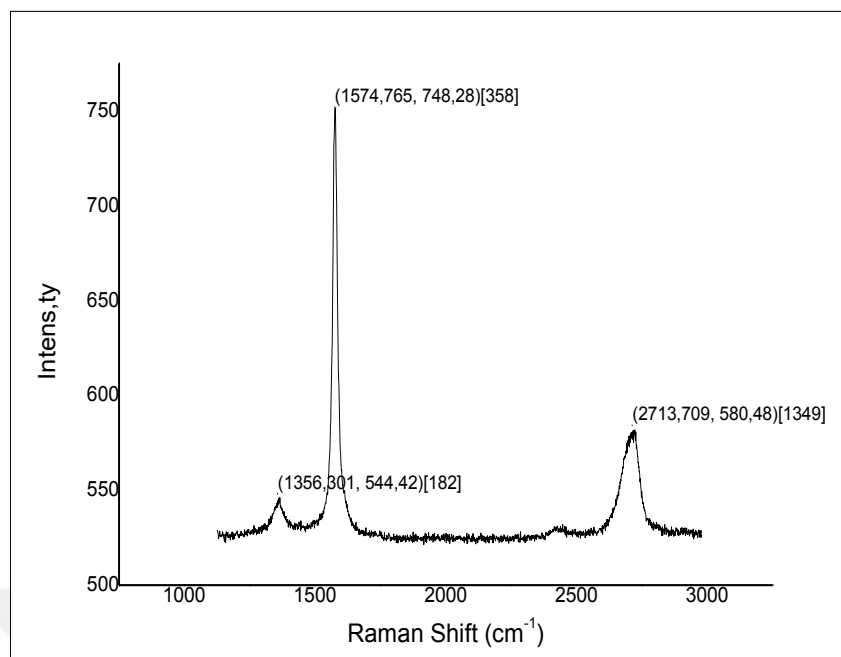
Bilya boyutu için Raman analiz incelemeleri Şekil 5.11’de verilmiştir. Örneklerde I_D/I_G oranlarının düşük olduğu görülmüştür. Zirkonyum haznede 2 mm bilyalar kullanılarak yapılan öğütme işleminde I_G/I_{2D} oranlarının daha düşük olduğu, 60 saat süre sonunda numune boyutlarının iyice küçüldüğü gözlemlenmektedir. Raman analiz sonuçları SEM görüntülerinden elde edilen ortalama kalınlık ile uyum içerisindedir.



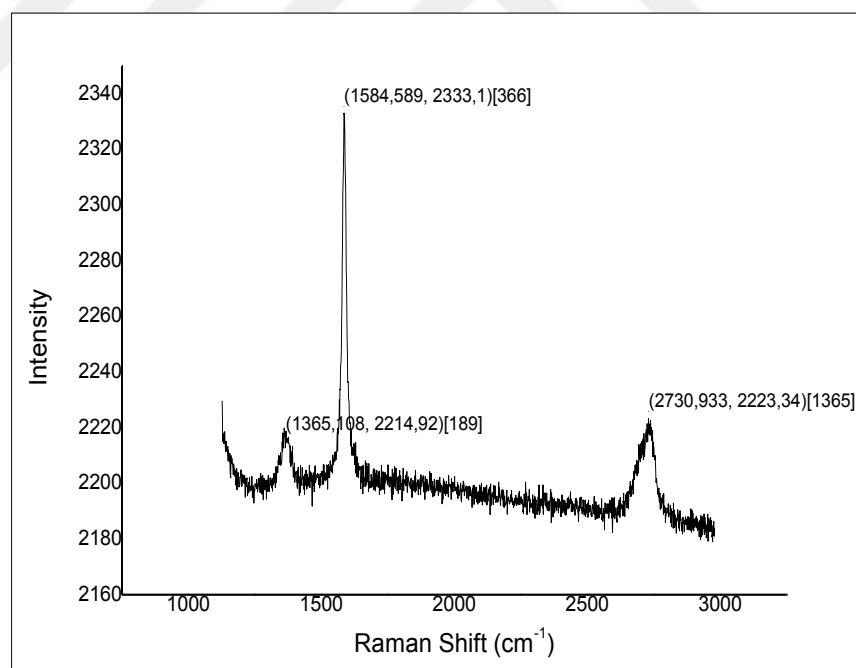
(a) 0,5-SS1-300-24sa-DMF; $I_G/I_{2D}=1,741935$; $I_D/I_G=0,456948$



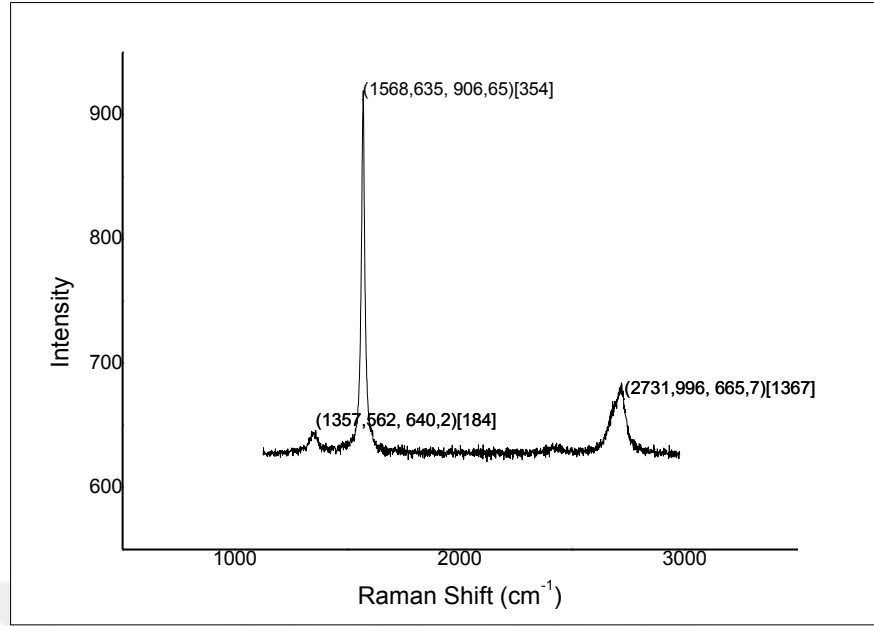
(b) 0,5-Zr2-300-24sa-DMF; $I_G/I_{2D}=1,2890$; $I_D/I_G=0,4616$



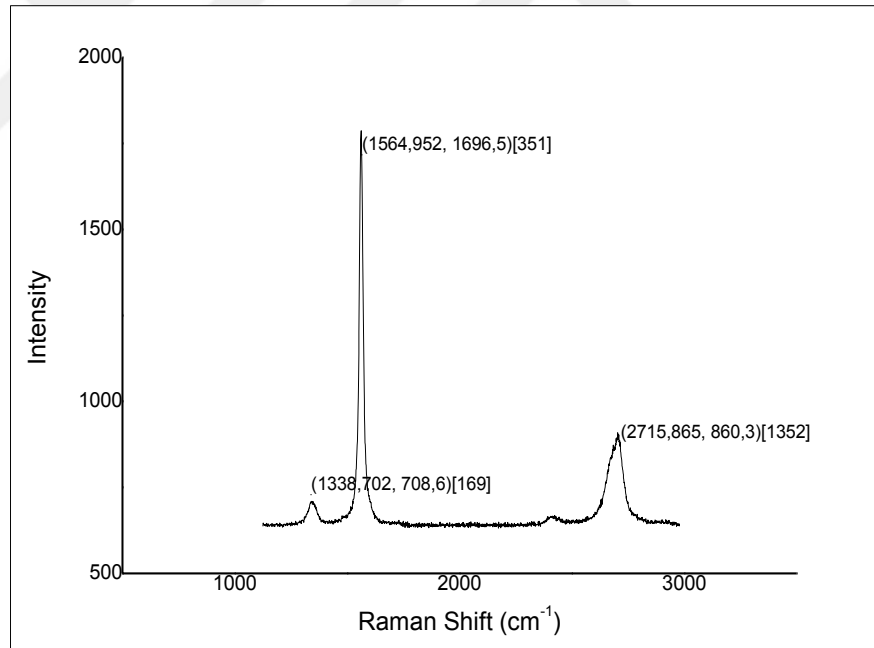
(c) 0,5-SS1-300-48sa-DMF ; $I_G/I_{2D}=1,064$; $I_D/I_G=0,929$



(d) 0,5-Zr2-300-48sa-DMF; $I_G/I_{2D}=1,04937$; $I_D/I_G=0,9493$



(e) 0,5-SS1-300-60sa-DMF; $I_G/I_{2D}=1,34534$; $I_D/I_G=0,6966$



(f) 0,5-Zr2-300-60sa-DMF; $I_G/I_{2D}=1,90773$ - $I_D/I_G=0,7979$

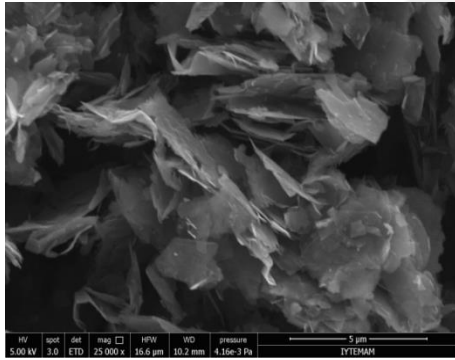
Şekil 5.11. Bilya boyutu etkisi parametresi için Raman analiz incelemeleri

5.1.4. Dönme hızı etkisi

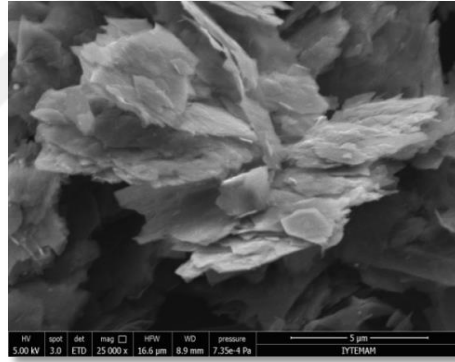
0,5 gram ve 5 gram grafit miktarı kullanılarak yapılan öğütme işleminde dönme hızı parametre incelemesi için SEM görüntüleri, Şekil 5.12’de verilmiştir. 600 rpm numunelerinde 300 rpm’e göre daha ince yapılar elde edilmiş olup, katmanlarına ayrışmanın daha fazla olduğu gözlemlenmiştir.

Dönme hızı etkisi için, elde edilen en düşük kalınlık değerleri açısından bakıldığında, SEM analiz sonuçları, hızın artmasıyla kalınlığın azaldığını göstermektedir (Şekil 5.13). Örneğin, 600 rpm 60 saat öğütme sonunda yaklaşık 10 nm kalınlığa ulaşılmıştır. Böylece, yaklaşık 30 tabakalı bir yapı elde edildiği söylenebilir.

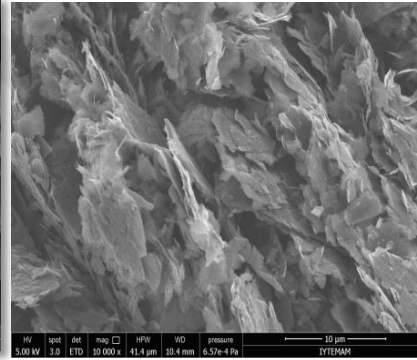




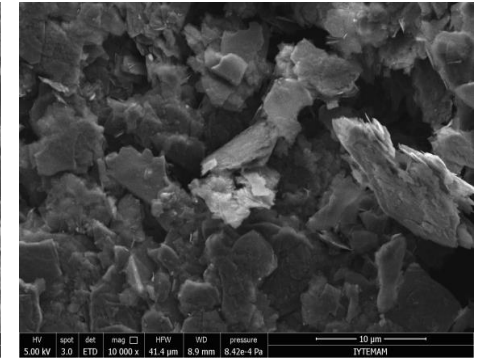
(a) 0,5-Zr2-600-12sa-DMF



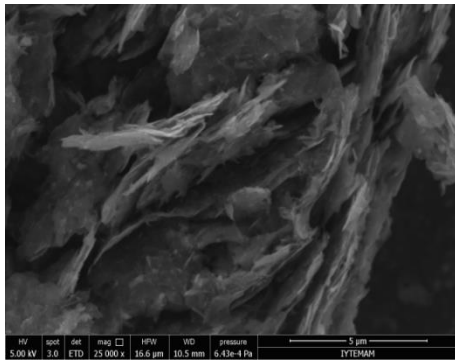
(b) 0,5-Zr2-300-12sa-DMF



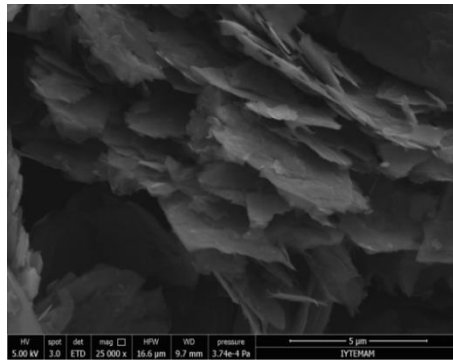
(c) 5-Zr2-600-12sa-DMF



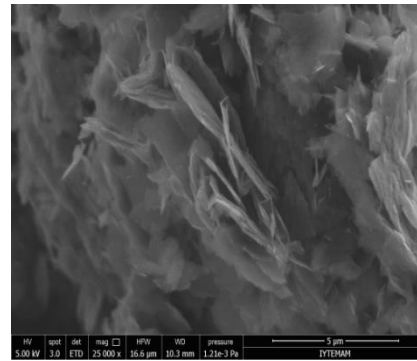
(d) 5-Zr2-300-12sa-DMF



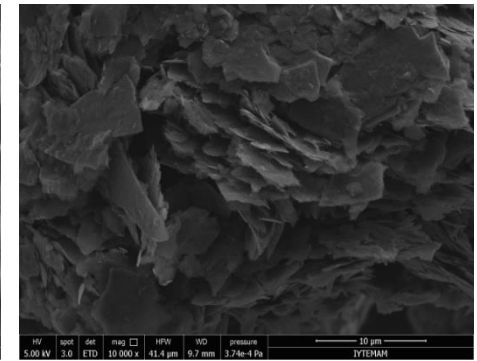
(e) 0,5-Zr2-600-24sa-DMF



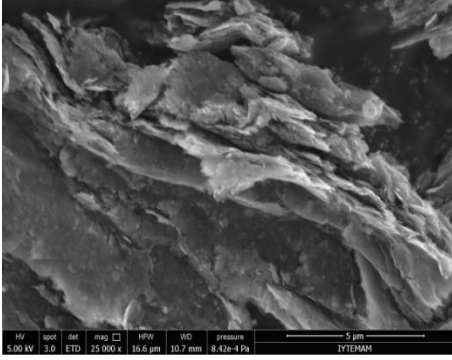
(f) 0,5-Zr2-300-24sa-DMF



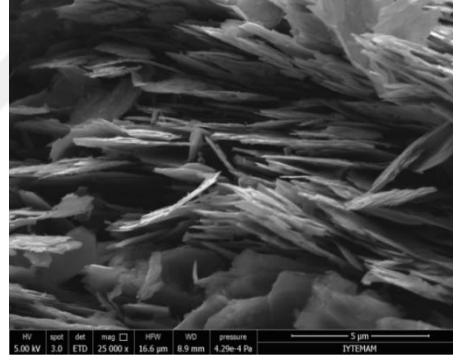
(g) 5-Zr2-600-24sa-DMF



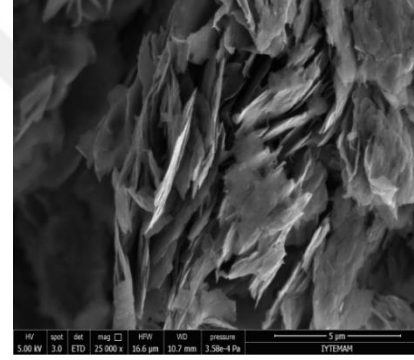
(h) 5-Zr2-300-24sa-DMF



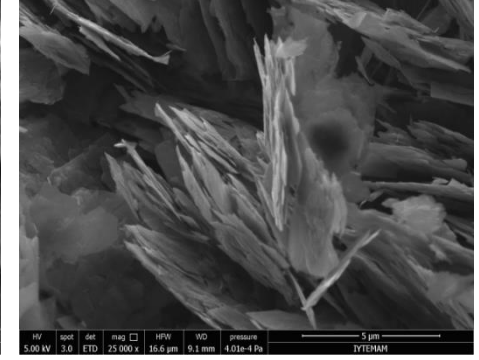
(i) 0,5-Zr2-600-36sa-DMF



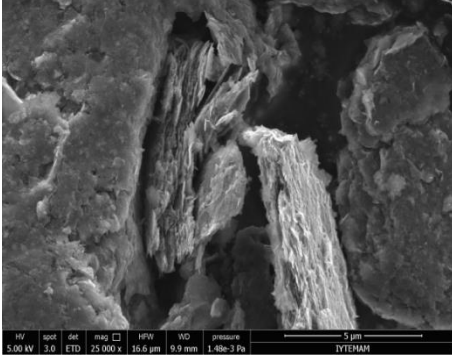
(j) 0,5-Zr2-300-36sa-DMF



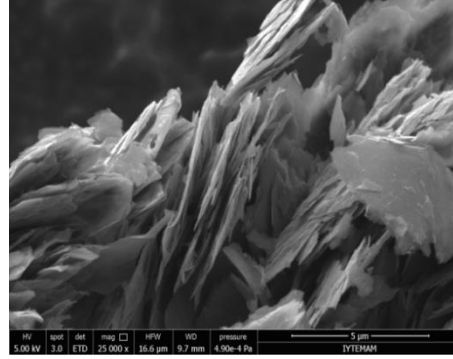
(k) 5-Zr2-600-36sa-DMF



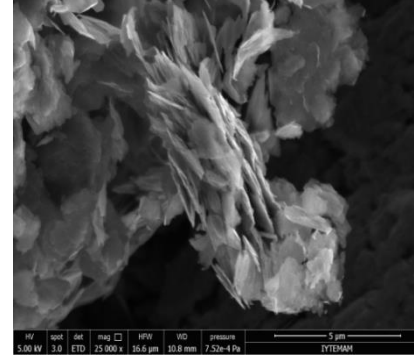
(l) 5-Zr2-300-36sa-DMF



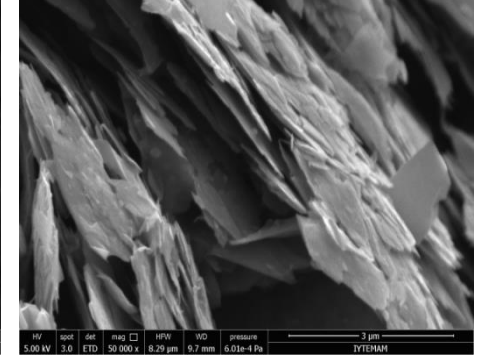
(m) 0,5-Zr2-600-48sa-DMF



(n) 0,5-Zr2-300-48sa-DMF

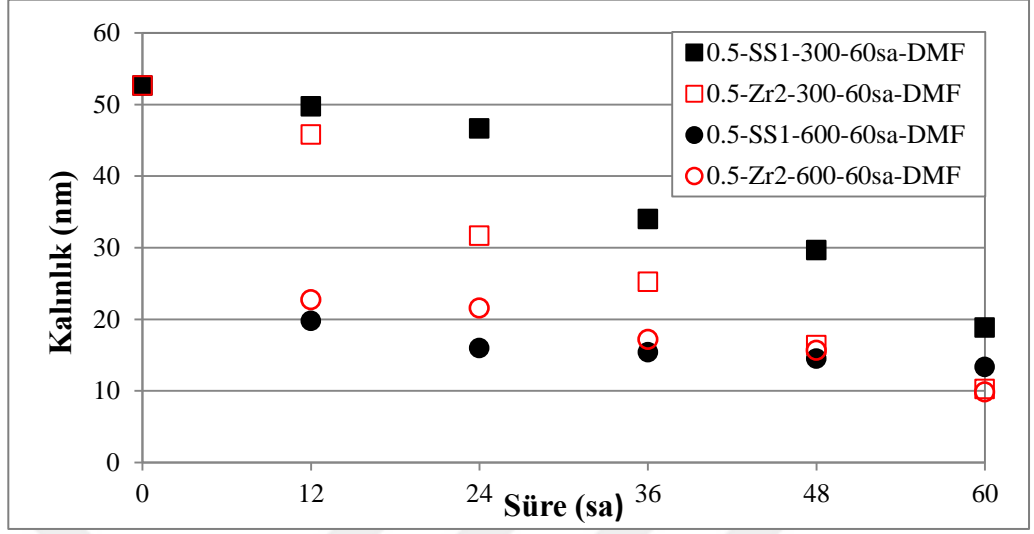


(o) 5-Zr2-600-48sa-DMF

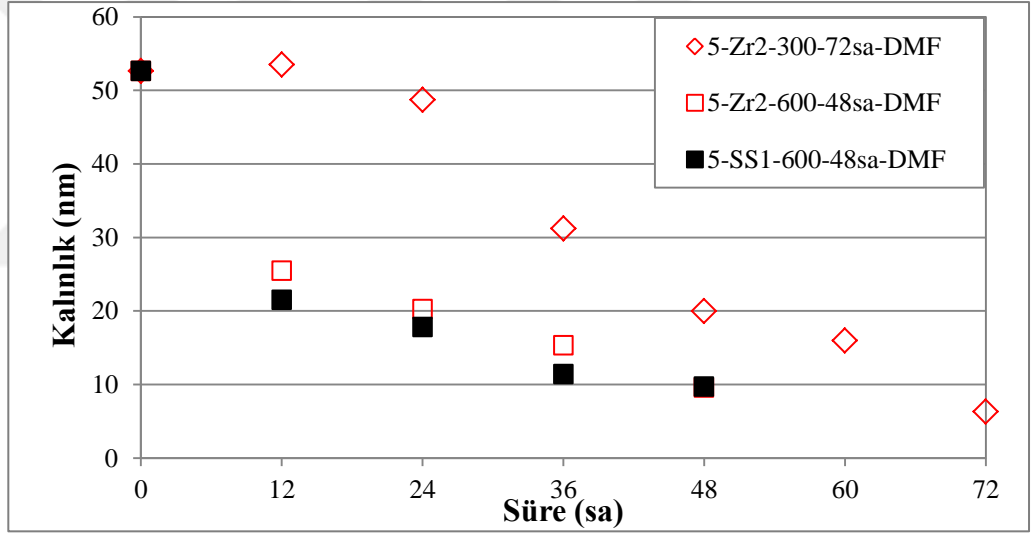


(p) 5-Zr2-300-48sa-DMF

Şekil 5.12. Dönme hızı etkisi parametresi SEM resimleri



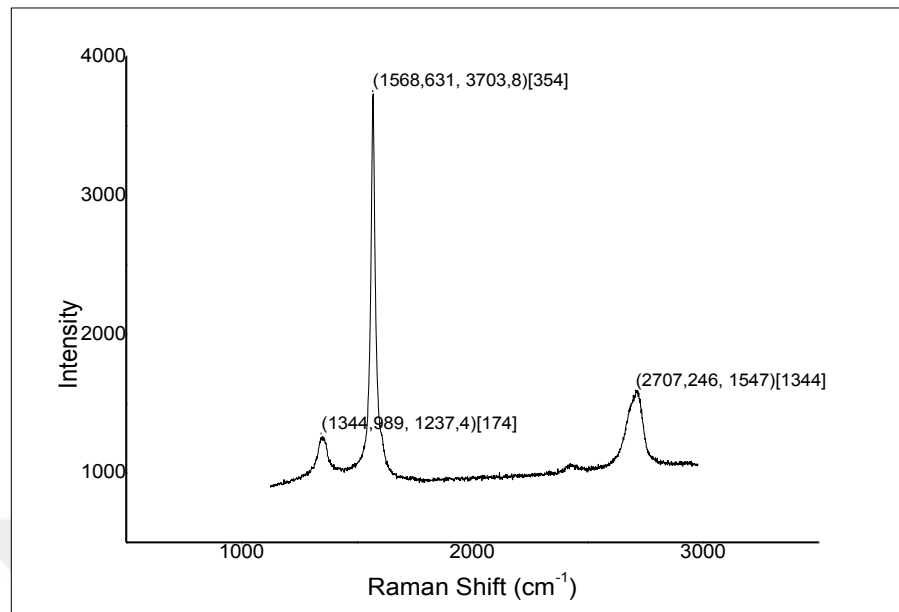
(a)



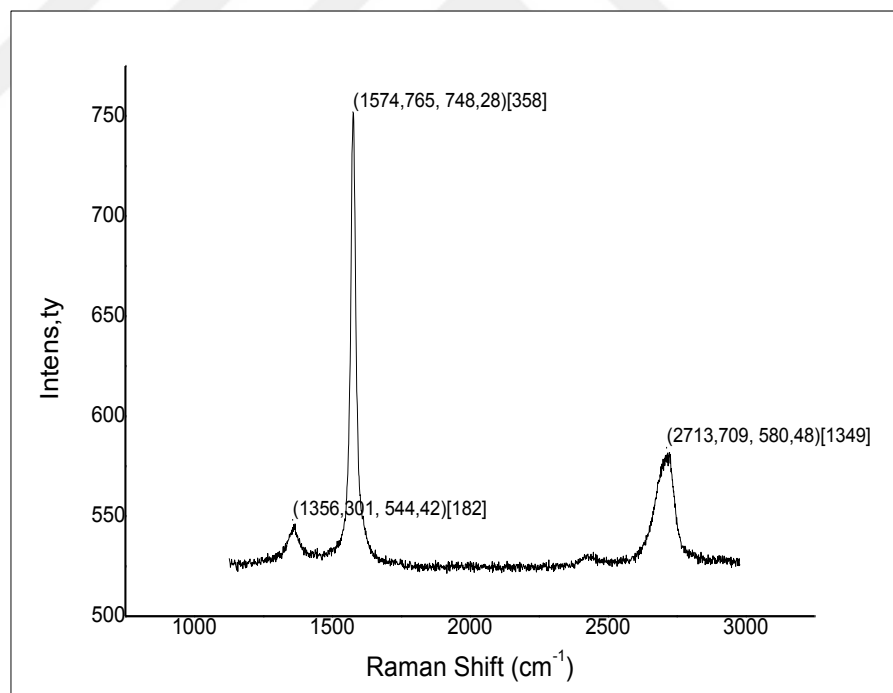
(b)

Şekil 5.13. Dönme hızı etkisi için kalınlık analizi sonuçları (a) 0,5 gram numuneleri (b) 5 gram numuneleri

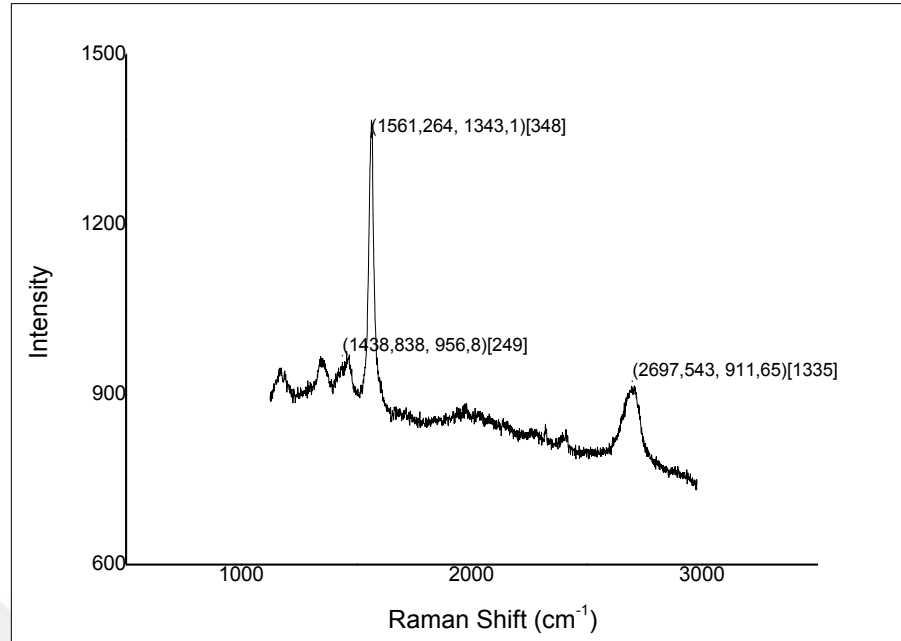
Dönme hızı etkisi için Raman analizi sonuçları incelendiğinde, I_D/I_G oranlarının düşük olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 5.14). SEM analizi sonuçlarına göre, artan hız değeri olumlu sonuç göstermiştir. Bununla birlikte, dönme hızı arttıkça, Raman analizi sonuçlarında gözle görülür bir fark olmamıştır. Bunun sebebi olarak numune hazırlığında nanoparçacıkların dağılımının yeterli şekilde gerçekleştirilememesi gösterilebilir.



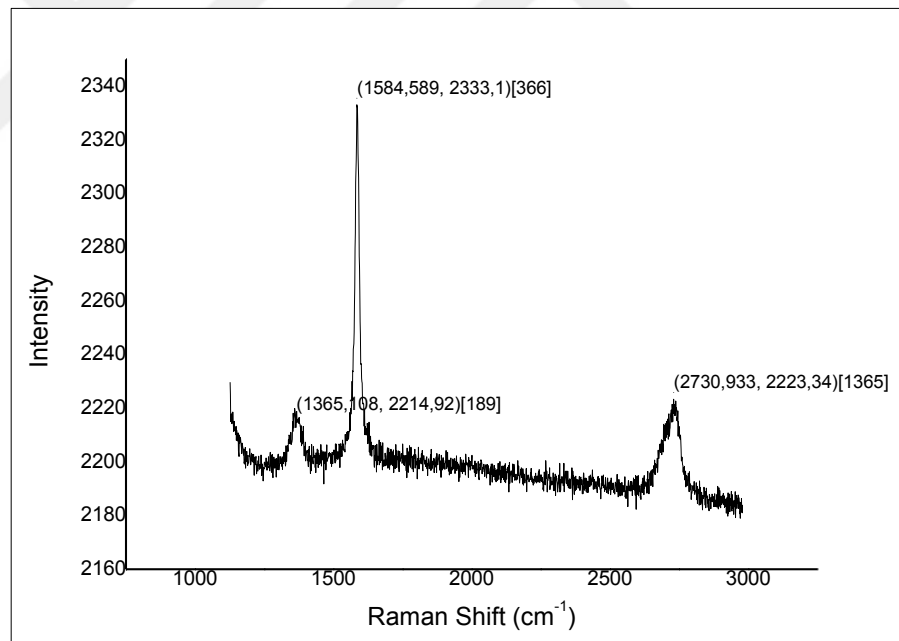
(a) 0,5-Zr2-600-24sa-DMF; $I_G/I_{2D}=2,394$; $I_D/I_G=0,386$



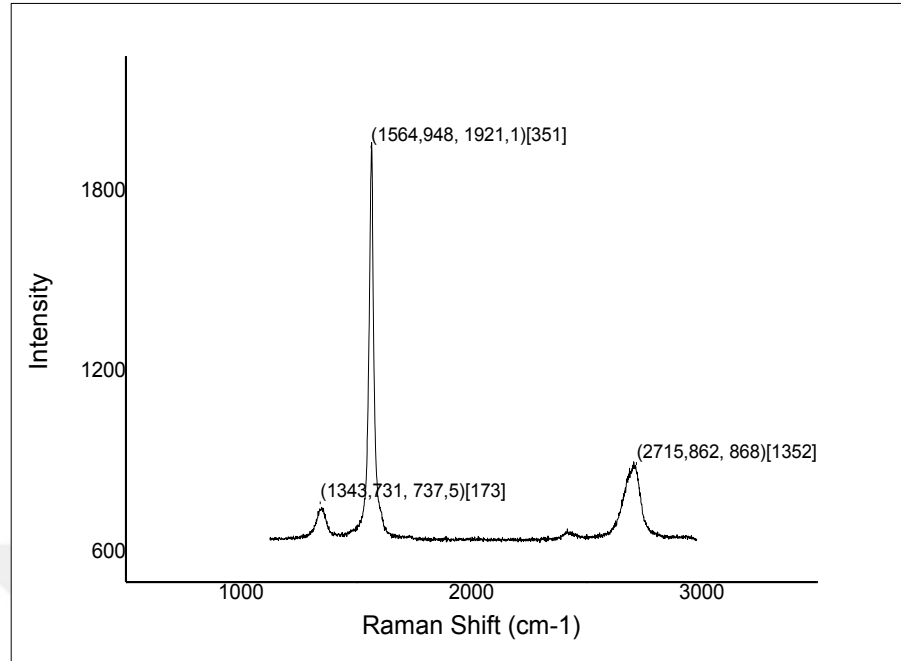
(b) 0,5-Zr2-300-24sa-DMF; $I_G/I_{2D}=1,289$; $I_D/I_G= 0,7275$



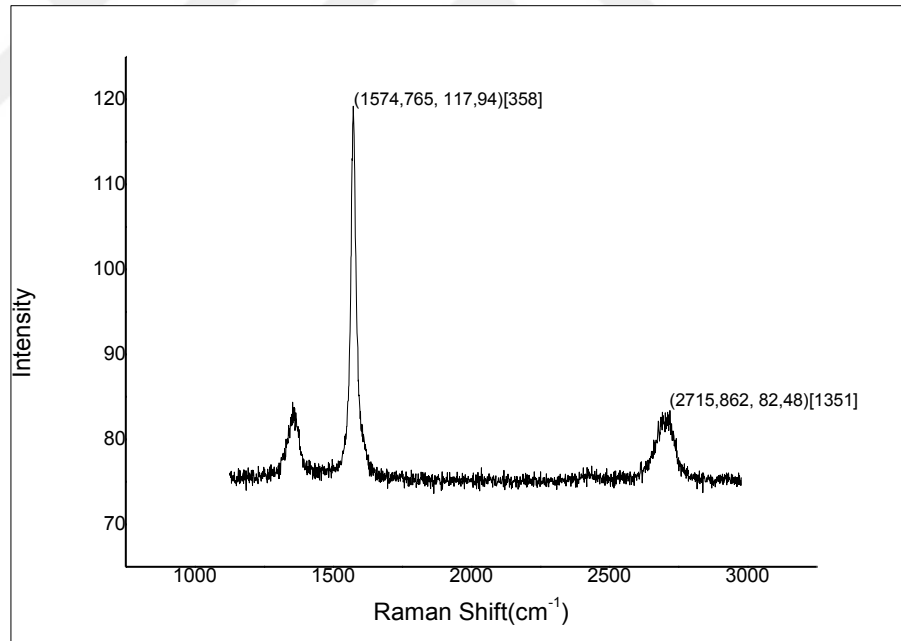
(c) 0,5-Zr2-600-48sa-DMF; $I_G/I_{2D}=1,473$; $I_D/I_G=0,712382$



(d) 0,5-Zr2-300-48sa-DMF; $I_G/I_{2D}=1,0493$; $I_D/I_G=0,9493$



(e) 5-Zr2-600-48sa-DMF; $I_G/I_{2D}=2,213$; $I_D/I_G=0,37578$



(f) 5-Zr2-300-48sa-DMF; $I_G/I_{2D}=1,43$; $I_D/I_G=0,69$

Şekil 5.14. Dönme hızı parametresi Raman analiz incelemeleri

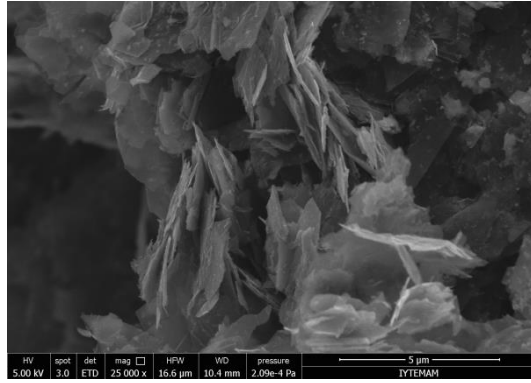
5.1.5. Bilya toz oranı (BTO) etkisi

0,05 ve 5 gram grafit için zirkonyum haznelerdeki SEM analizi görüntüleri Şekil 5.15'te verilmiştir. 5 gram 300 rpm numunelerinde 0,5 grama göre tabakalarda ayrışmanın daha fazla olduğu, daha ince yapılar elde edildiği gözlemlenmiştir.

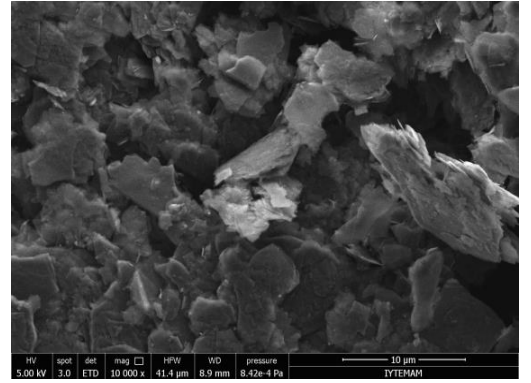
Paslanmaz çelik haznelerde 600 rpm'de öğütülen 0,5 ve 5 gram grafit için SEM görüntüleri, Şekil 5.16'da verilmiştir. 5 gram 600 rpm numunelerinde katmanlarına ayrışma daha fazla gözlenmiştir.

BTO için zamana bağlı kalınlık analizi grafikleri, Şekil 5.17'de verilmiştir. 5 gram 600 rpm paslanmaz çelik ve zirkonyum haznelerdeki numuneler, 48 saat sonunda 10 nm'ye ulaşırken, 0,5 gram 600 rpm numuneleri 60 saat sonunda 10 nm'ye ulaşmıştır. Bu durumda, elde edilen yapının yaklaşık 30 katmanlı olduğu söylenebilir (Graphene Supermarket, 2016). 600 rpm numuneleri için BTO'nun azaltılması olumlu bir etki yaratmıştır.

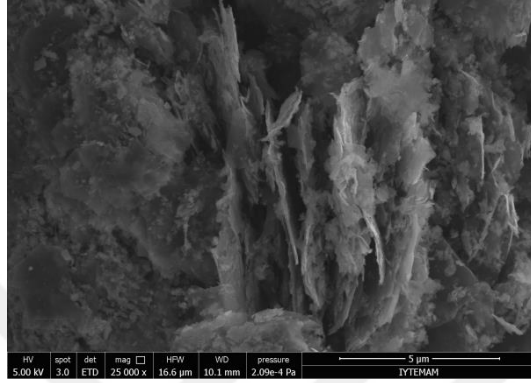
Şekil 5.17-b'ye göre, zaman arttıkça 0,05 gram numunelerinde 0,5 gram numunelerine göre kalınlık azalmıştır. Sonuç olarak, 600 rpm'de BTO'nun azaltılması olumlu etki yaratırken, 300 rpm'de negatif bir etkiye neden olmuştur. Ortalama kalınlık değerleri incelendiğinde, genel olarak 60 saat sonunda 10 nm'ye kadar düşüş gözlemlenmiştir. Bu durumda, elde edilen yapının yaklaşık 30 katmanlı olduğu söylenebilir.



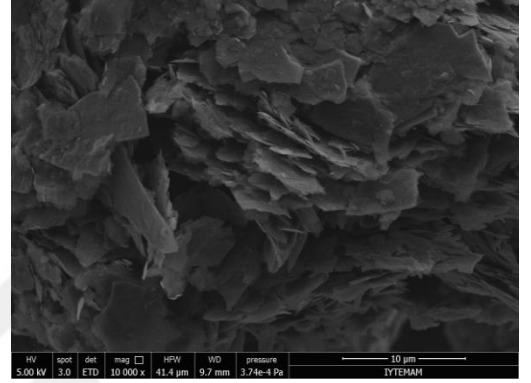
(a) 0,05-Zr2-300-12sa-DMF



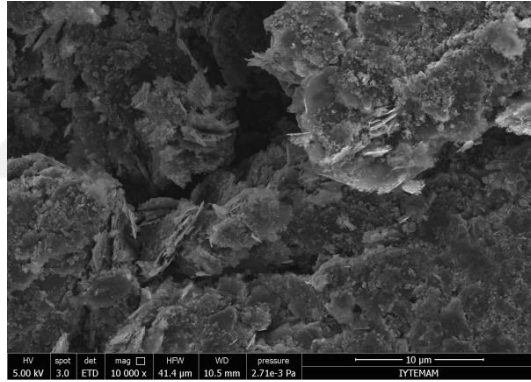
(b) 5-Zr2-300-12sa-DMF



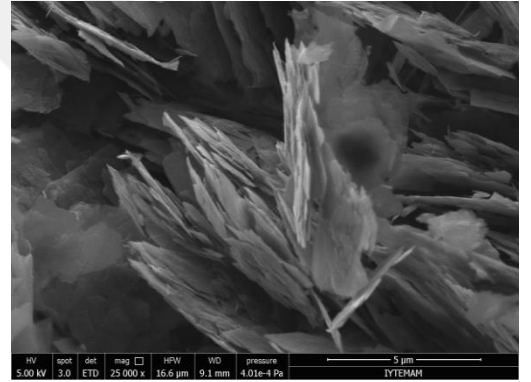
(c) 0,05-Zr2-300-24sa-DMF



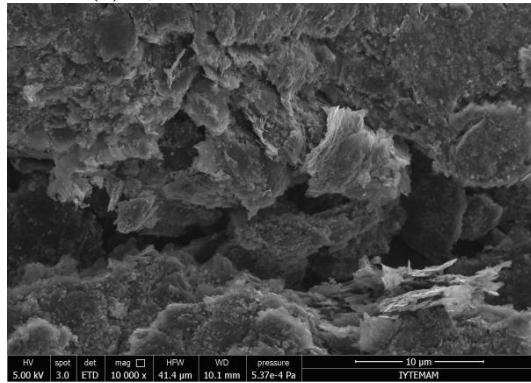
(d) 5-Zr2-300-24sa-DMF



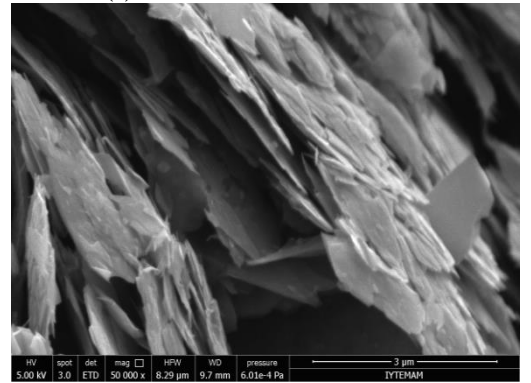
(e) 0,05-Zr2-300-36sa-DMF



(f) 5-Zr2-300-36sa-DMF

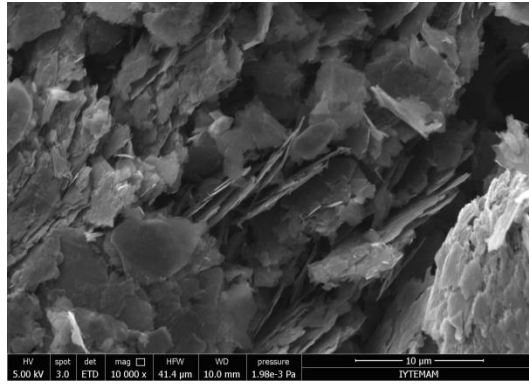


(g) 0,05-Zr2-300-48sa-DMF

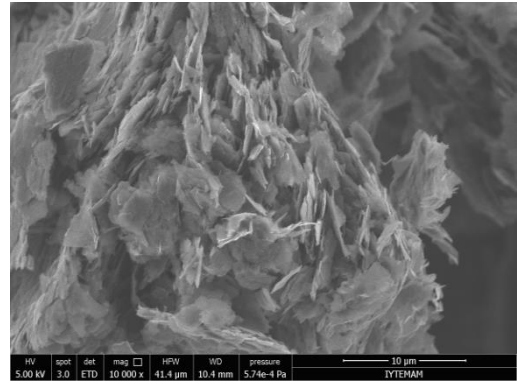


(h) 5-Zr2-300-48sa-DMF

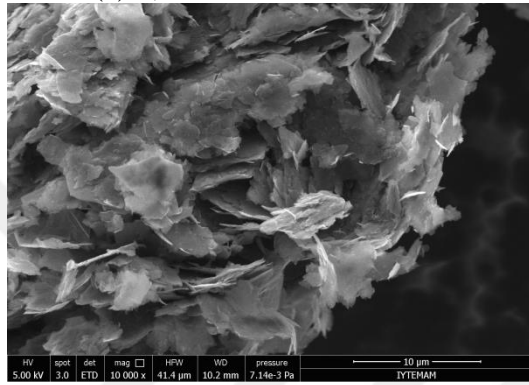
Şekil 5.15. BTO etkisi için SEM resimleri 0,05 gram ve 5 gram



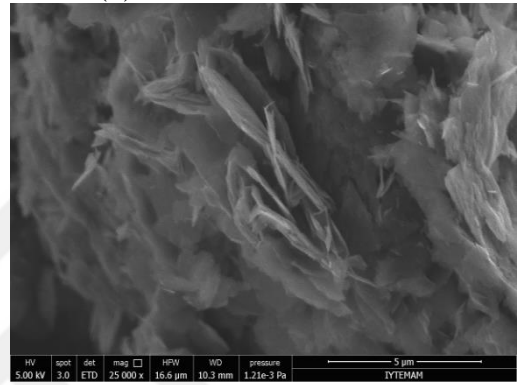
(a) 0,5-SS1-600-12sa-DMF



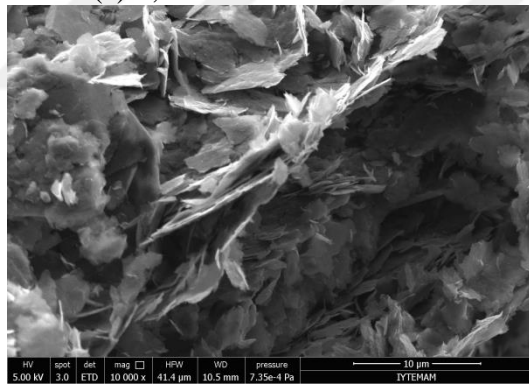
(b) 5-SS1-600-12sa-DMF



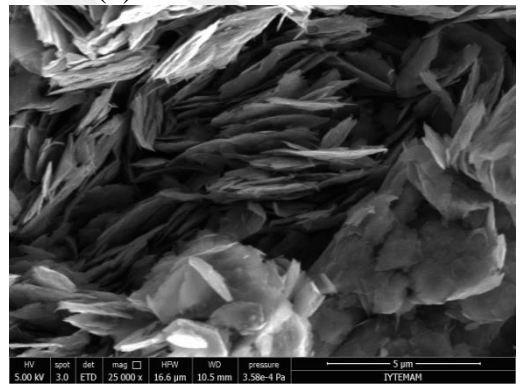
(c) 0,5-SS1-600-24sa-DMF



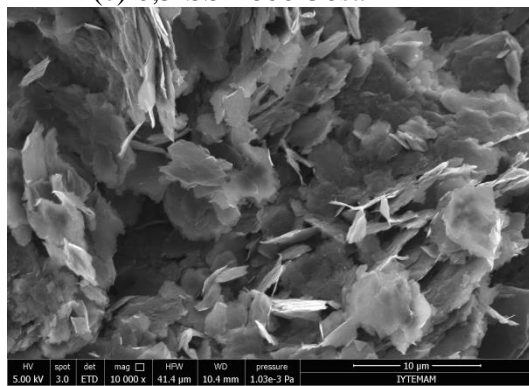
(d) 5-SS1-600-24sa-DMF



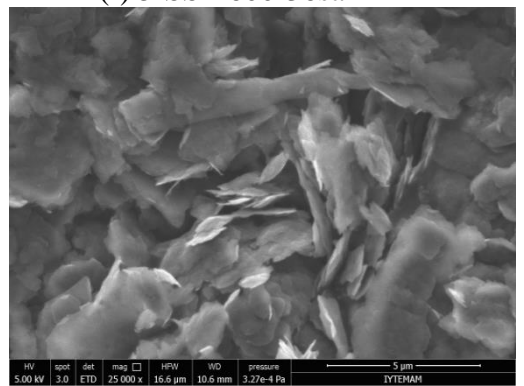
(e) 0,5-SS1-600-36sa-DMF



(f) 5-SS1-600-36sa-DMF

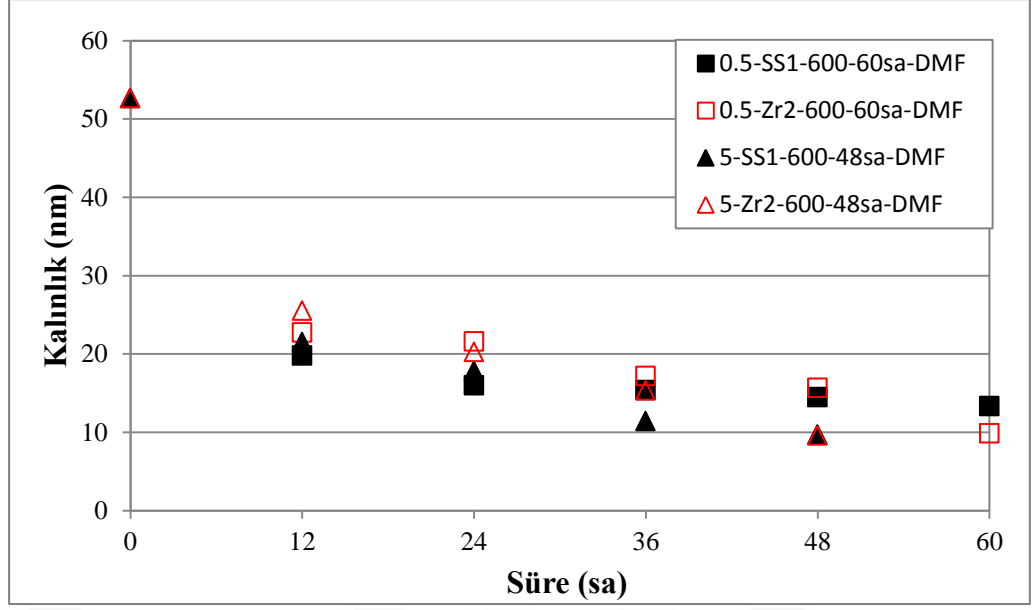


(g) 0,5-SS1-600-48sa-DMF

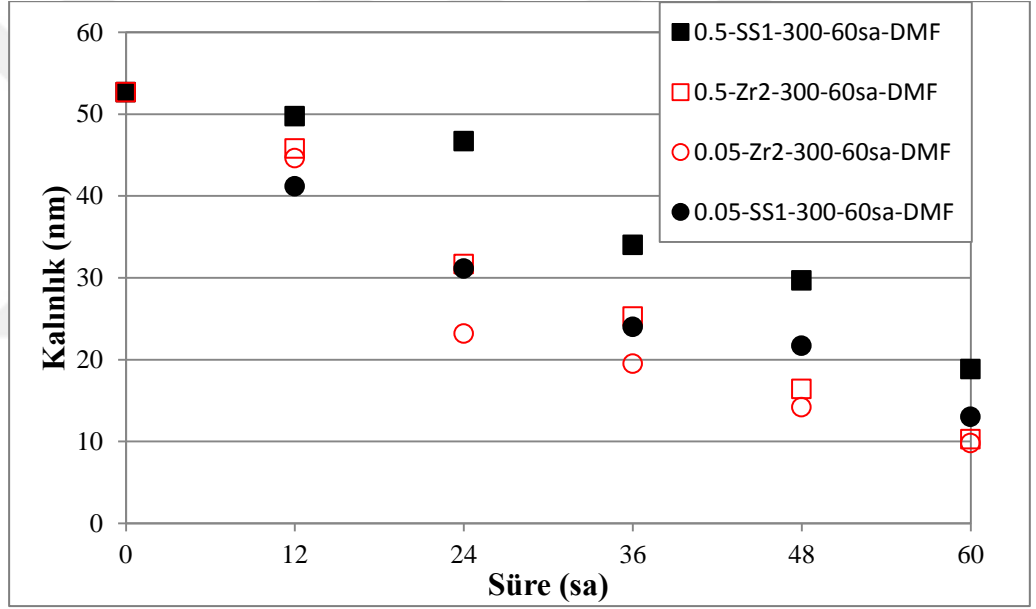


(h) 5-SS1-600-48sa-DMF

Şekil 5.16. BTO etkisi için SEM resimleri 0,05 gram ve 5 gram



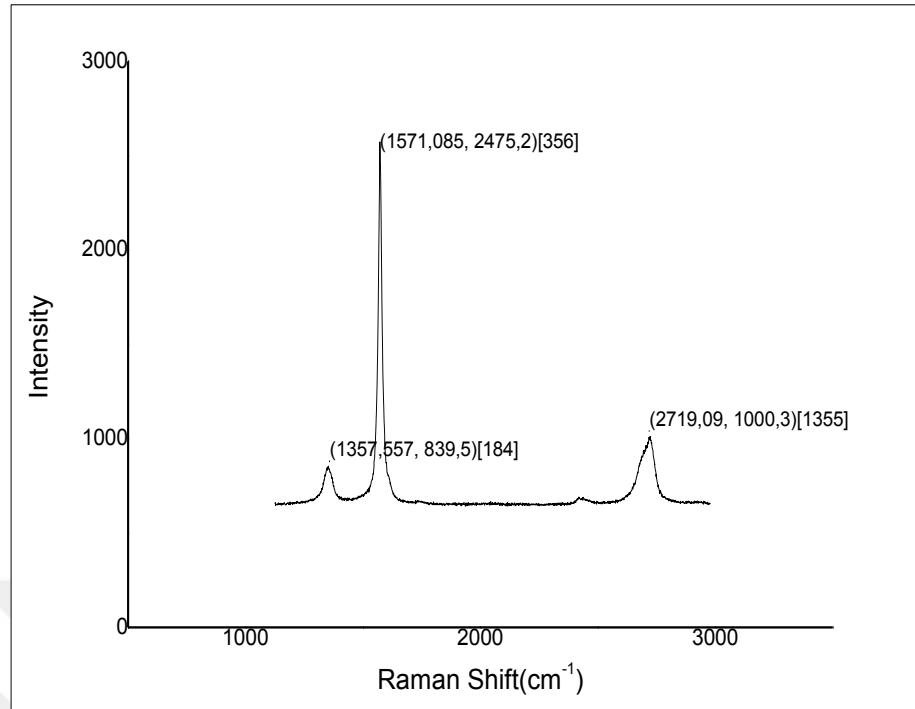
(a)



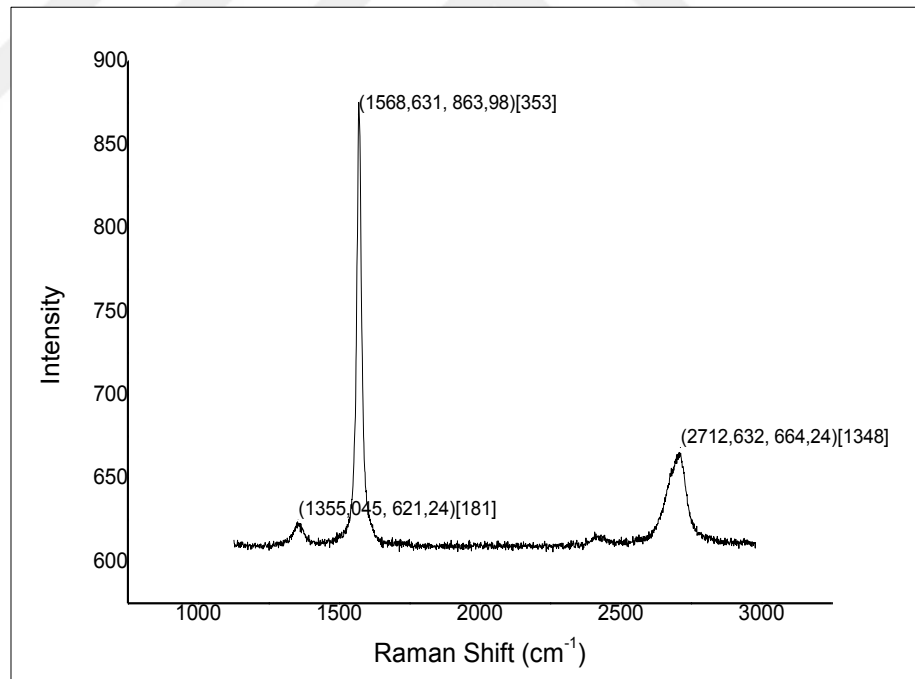
(b)

Şekil 5.17. BTO için kalınlık analizi sonuçları (a) 0,5 ve 5 gram (b) 0,05 ve 0,5 gram

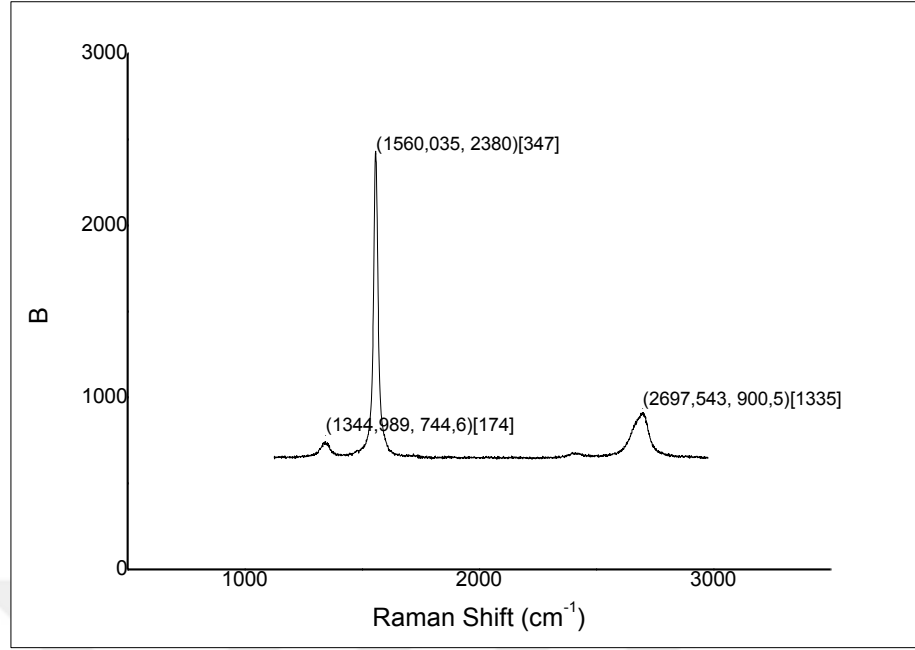
BTO için Raman analiz incelemeleri, Şekil 5.18'de verilmiştir. Örneklerde I_D/I_G oranlarının düşük olduğu gözlemlenmiştir. 0,5 gram için BTO 386 iken, 5 gram için 38,6'dır. I_G/I_{2D} oranları 5 gram, 600 rpm numunelerinde 0,5 gram numunelerine göre daha düşüktür.



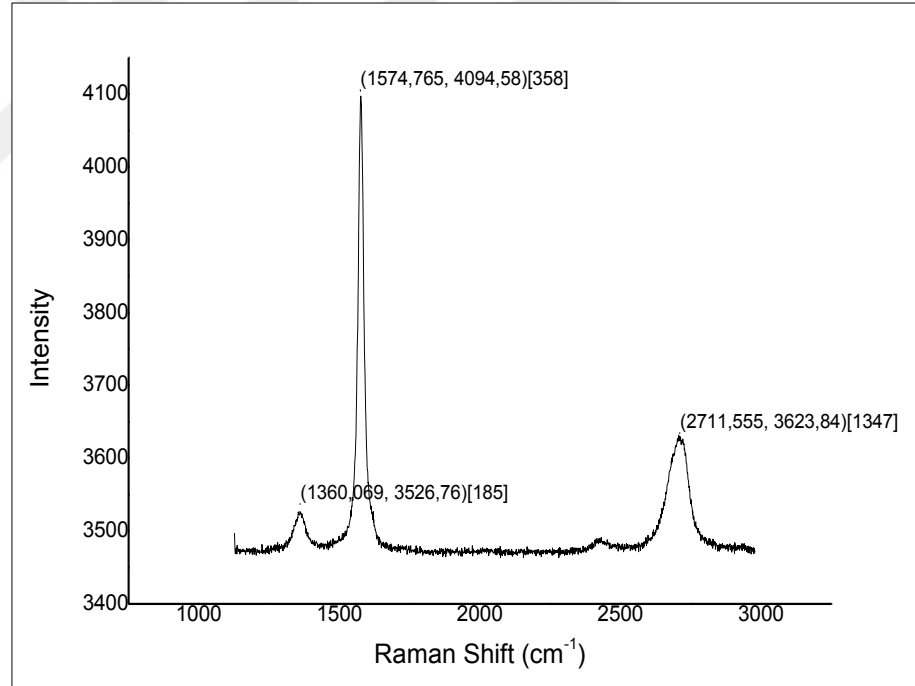
(a) 0,5-SS1-600-12sa-DMF; $I_G/I_{2D}=2,474$; $I_D/I_G=0,326$



(b) 5-SS1-600-12sa-DMF; $I_G/I_{2D}=1,3$; $I_D/I_G=0,644$



(c) 0,5-SS1-600-24sa-DMF; $I_G/I_{2D}=2,642$; $I_D/I_G=0,35736$

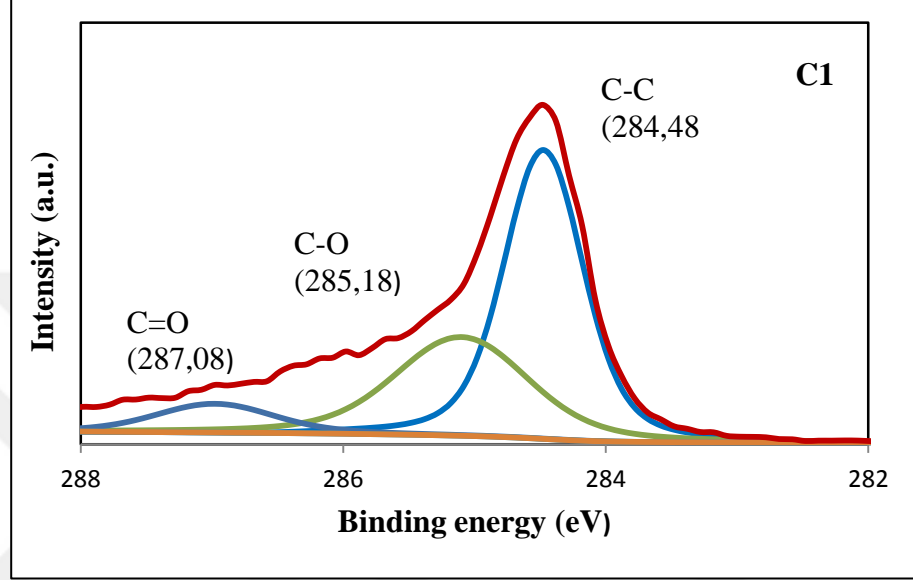


(d) 5-SS1-600-24sa-DMF; $I_G/I_{2D}=1,1299$; $I_D/I_G=0,86128$

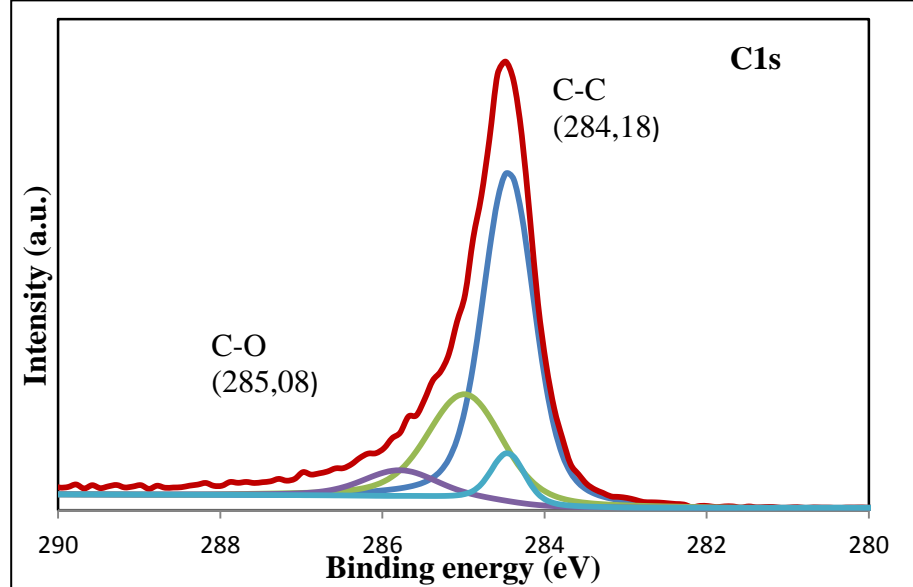
Şekil 5.18. BTO için Raman analiz incelemeleri

5.1.6. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) bulguları

Ticari grafen ve bilyalı öğütme tekniği ile üretilen grafenin XPS spektrumları Şekil 5.19 ve Şekil 5.20’ de görülmektedir. Spektrumlarda C1s ve O1s piklerinin tayinine ilişkin ölçümler yer almaktadır ve yüzeydeki fonksiyonel grupların varlığı detaylı bir şekilde görülmektedir.



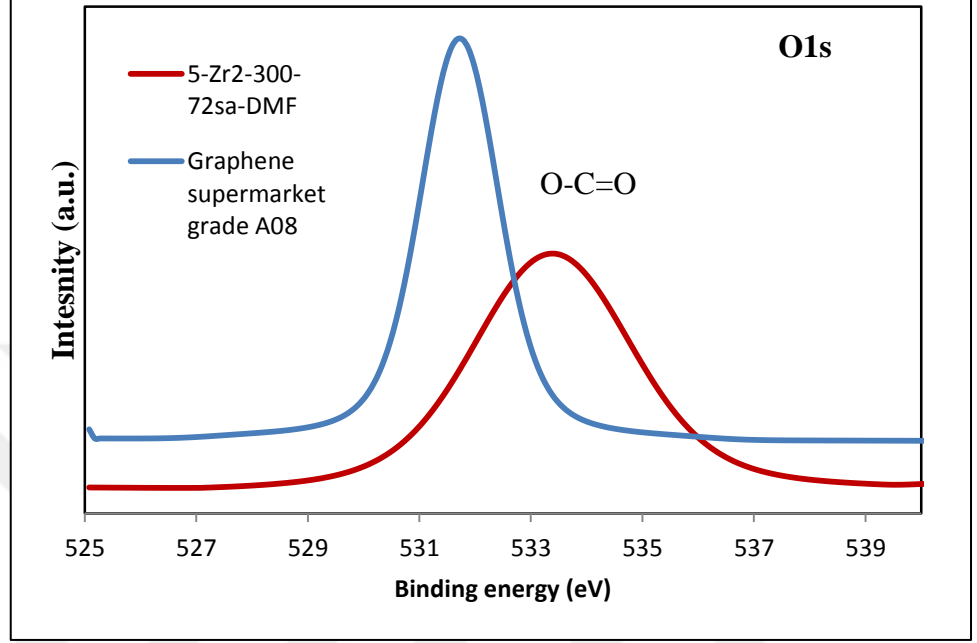
(a)



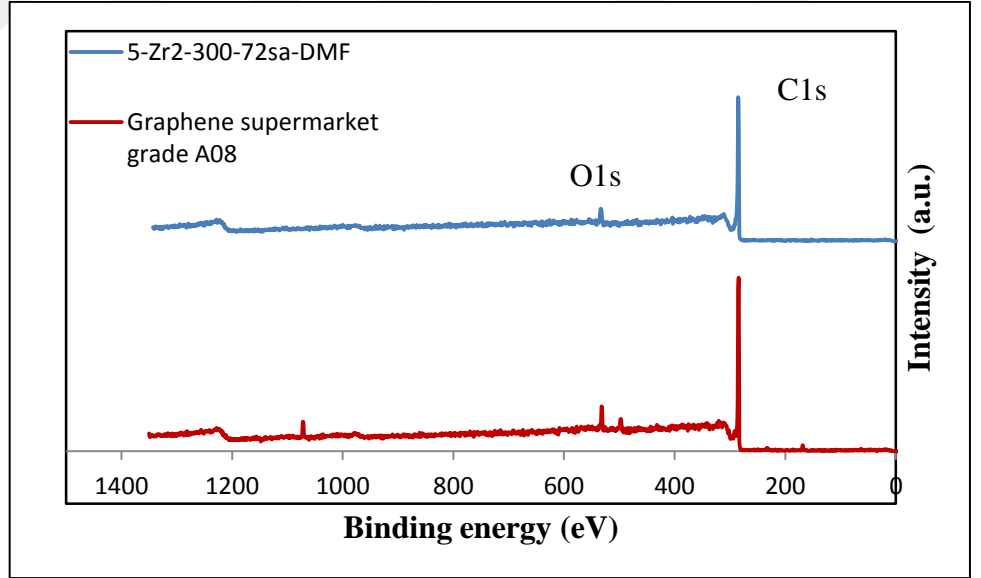
(b)

Şekil 5.19. C1s spektrumları a) 5-Zr₂-300-72sa-DMF numunesi b) Graphene supermarket grade A08

Bilyalı öğütme tekniği ile üretilen grafende C-C bağları 284,8 eV, C-O bağları 285,18 eV, C=O bağları ise 287,08 eV olarak tayin edilmiş olup, bu değerler ticari grafenin analizinden elde edilen değerler ile uyum içerisinde.



(a)



(b)

Şekil 5.20. a) O1s spektrumları b) Genel spektrum

Çizelge 5.3. Bilyalı öğütme tekniği ile üretilen grafen ve ticari grafenin atomik oran ve spektrumların karşılaştırılması

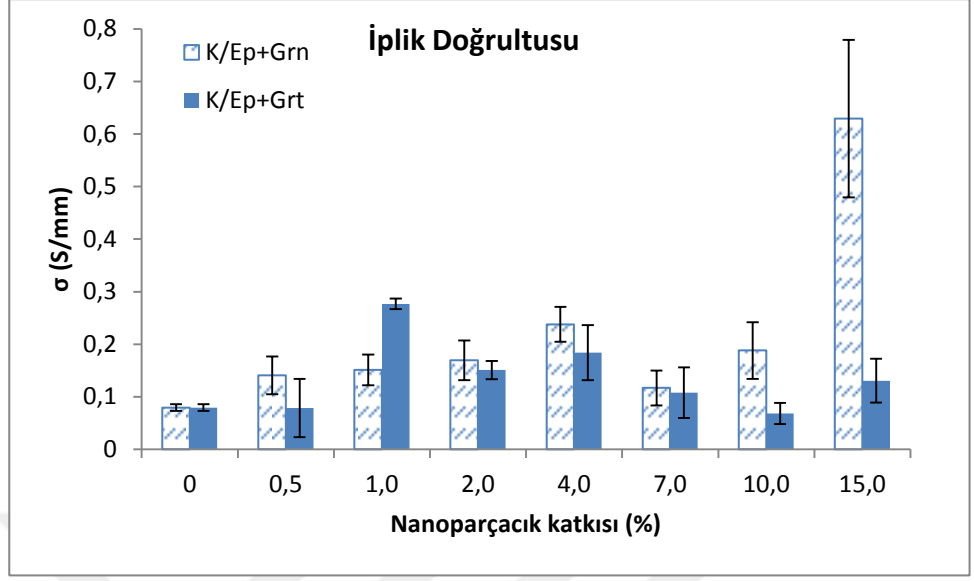
| | C1s | O1s | C atomik oranı | O atomik oranı |
|--------------------------------|------------|------------|-----------------------|-----------------------|
| 5-Zr2-300-72sa-DMF | 285,08 eV | 533,08 eV | 0,939 | 0,06 |
| Graphene süpermarket grade A08 | 284,08 eV | 532,08eV | 0,928 | 0,07 |

Bilyalı öğütme tekniği ile üretilen grafen ve ticari grafenin bağlanma enerjileri ve atomik oranlarının karşılaştırılması Çizelge 5.3'te verilmiş olup, değerlerin birbiriyle uyum içerisinde olduğu görülmektedir. C atomik oranı 0,93 ve O atomik oranı 0,06 ve 0,07 olarak ölçülmüştür.

5.2. Elektriksel özellikler

Elektriksel iletkenlik testleri iplik yönü, ipliğe dik ve kalınlık olmak üzere üç doğrultuda gerçekleştirilmiştir. Genel olarak, üç doğrultuda da nanoparçacık katkılı kompozitlerde, katkısız kompozitlere göre, elektriksel iletkenlik değerlerinde giderek artış sağlanmıştır.

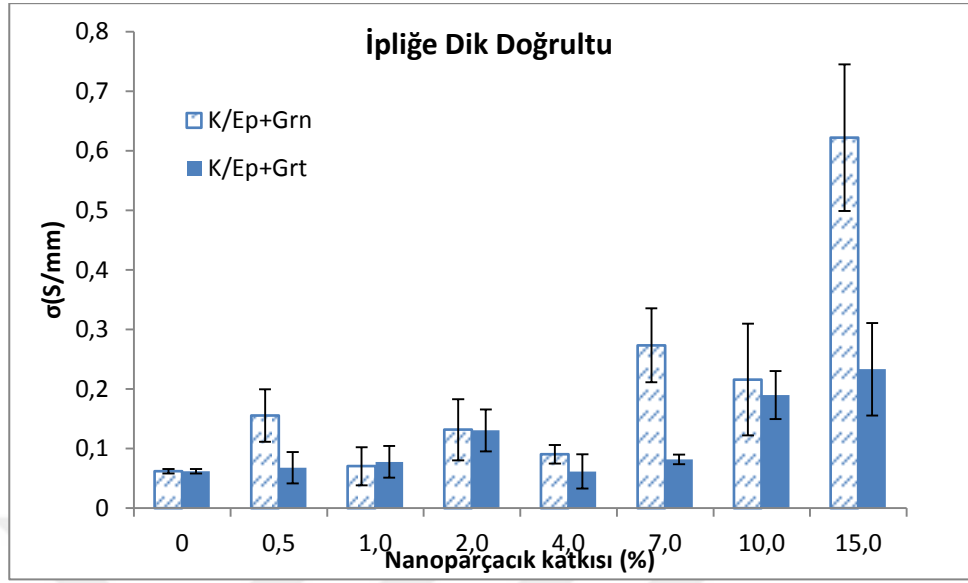
İplik doğrultusunda gerçekleştirilen analiz sonuçları, Şekil 5.19'da verilmiştir. %2 katkı oranından sonra, katkısız kompozitlere göre, iki kat iletkenlik değerine ulaşılmıştır. Ancak %7 değerinde bir istisna söz konusudur. Burada değerler birbirine yakın bulunmuştur. Ayrıca, grafen katkılı kompozitlerin iletkenlik değerleri, grafit katkılı kompozitlere göre artış göstermiş olup, %15 grafen katkısında maksimum değerine ulaşmıştır.



Şekil 5.21. İplik doğrultusunda elektriksel iletkenlik test bulguları

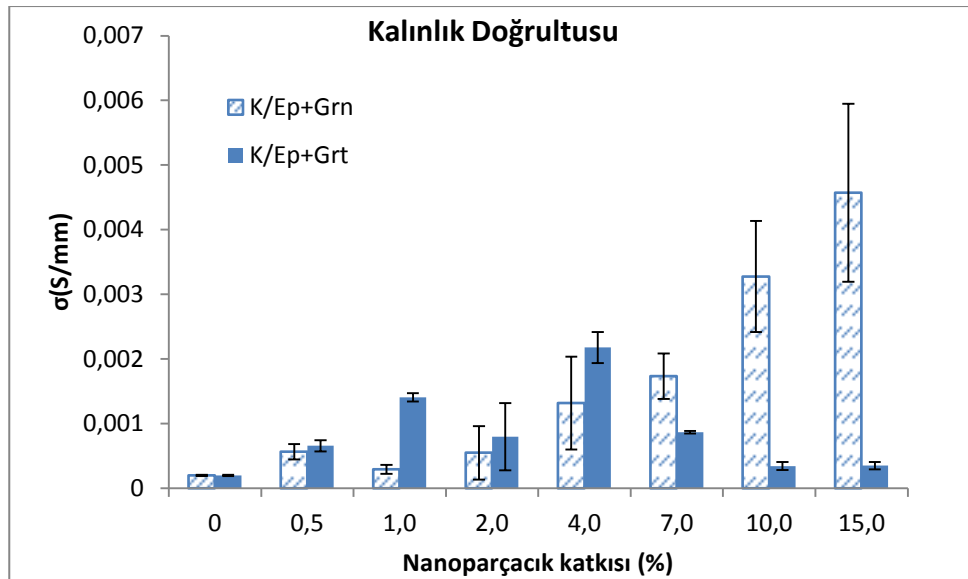
İpliğe dik doğrultuda elektriksel iletkenlik test bulguları, Şekil 5.20’de verilmiştir. Grafen katkılı kompozitlerde, katkısızlara göre artış sağlanmış olup, yine %2 katkı oranında iki katı değer elde edilmiştir ve bundan sonra giderek artış devam etmiş olup %15 katkı için en yüksek değere ulaşılmıştır. Grafit katkılı kompozitlere göre de, değerlerde artış sağlanmıştır. Ancak %4 katkı için bu durum gözlenmemektedir.

Ayrıca, %15 grafen katkılı kompozitlerde ipliğe dik ve iplik doğrultusundaki elektriksel iletkenlik değerleri birbirine yakınlık göstermektedir.



Şekil 5.22. İpliğe dik doğrultuda elektriksel iletkenlik test bulguları

Kalınlık doğrultusundaki test sonuçları, Şekil 5.21’de verilmiştir. Bu durumda, ipliğe dik ve iplik doğrultusundaki elektriksel iletkenlik değerlerine göre daha düşük değerler elde edilmiştir. Grafen katkılı kompozitlerde, grafit katkılı kompozitlere göre değerlerde artış sağlanmış olup, %15 grafen katkısında maksimum değere ulaşılmıştır. Grafit katkılı kompozitlerde %4 nanoparçacık ilavesinde iletkenlik maksimum değerdedir.



Şekil 5.23. Kalınlık doğrultusunda elektriksel iletkenlik test bulguları

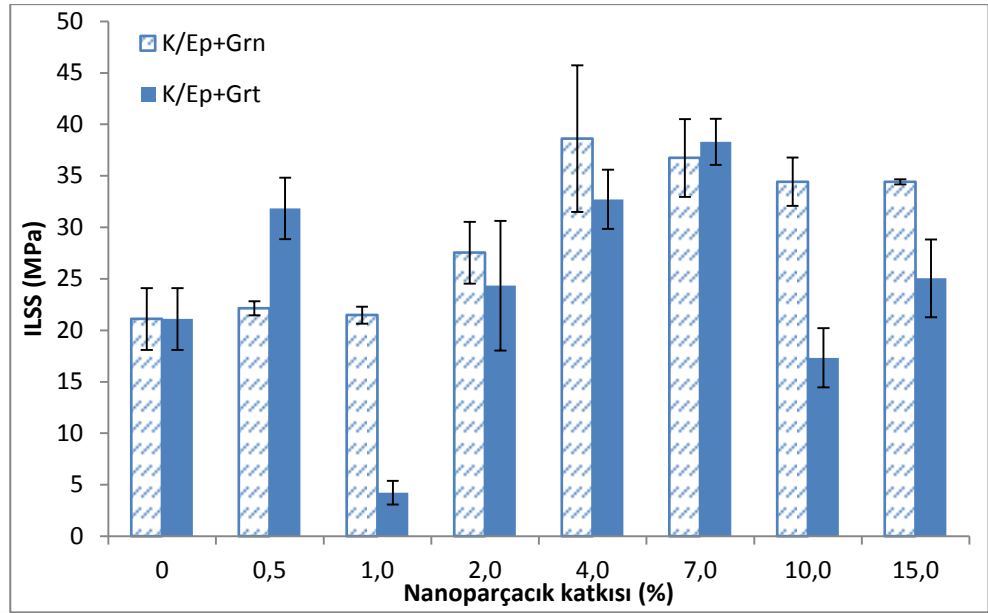
Çizelge 5.4. Elektriksel iletkenlik test bulgularının literatür ile karşılaştırılması

| Nano parçacık yüzdesi % | İplik Yönü (S/mm) | İplik Yönüne Dik Doğrultu (S/mm) | Kalınlık Doğrultusu (S/mm) | Referans |
|-------------------------|-------------------|----------------------------------|----------------------------|---------------------------|
| 0 | 0,079486 | 0,061845 | 0,000201 | |
| | 0,95 | 0,0023 | 74×10^{-5} | Berkay |
| | 6,2 | 0,0007 | 15×10^{-6} | Sawi et al |
| | - | - | $7,1 \times 10^{-6}$ | Lonjon et al. |
| 0,5 | 0,140755 | 0,155521 | 0,000566 | |
| | 0,89 - 2,72 | 0,10 - 0,5 | 0,0030 - 0,025 | Berkay |
| | 6,3 | 0,0018 | 108×10^{-6} | Sawi et al., %0,4 DWCNT |
| | - | - | $2,17 \times 10^{-6}$ | Lonjon et al., %0,4 DWCNT |
| | 1,92 | 1,82 | - | Gümüştaş |
| | 0,91 - 2,99 | 0,11 - 0,28 | 0,0016 - | Karakurt |
| 1 | 0,151173 | 0,070537 | 0,000293 | |
| | 1,21 - 1,65 | 0,09 - 0,35 | 0,0052 - 0,013 | Berkay |
| | 1,22 - 2,81 | 0,10 - 0,30 | 0,0023-0,0109 | Karakurt |
| | 2,06 | 1,95 | - | Gümüştaş |
| 2 | 0,169595 | 0,131879 | 0,00055 | |
| | 0,58 - 1,85 | 0,04 - 0,29 | 0,0019 - 0,015 | Berkay |
| | 0,97 - 3,19 | 0,05 - 0,30 | 0,0015-0,0103 | Karakurt |
| | 2,32 | 2,08 | - | Gümüştaş |
| 4 | 0,237863 | 0,09066 | 0,001317 | |
| | 1,22 - 2,45 | 0,11 - 0,28 | 0,0050 - 0,011 | Berkay |
| | 1,01 - 2,99 | 0,08 - 0,27 | 0,0014 - 0,0118 | Karakurt |
| | 2,68 | 2,22 | - | Gümüştaş |
| 7 | 0,116891 | 0,273394 | 0,001735 | |
| | 1,06 - 4,00 | 0,05 - 0,38 | 0,0028 - 0,022 | Berkay |
| | 1,00 - 2,80 | 0,07 - 0,36 | 0,0014-0,0090 | Karakurt |
| | 2,72 | 2,12 | - | Gümüştaş |
| 10 | 0,188055 | 0,215907 | 0,003276 | |
| | 1,07 - 5,23 | 0,07 - 0,30 | 0,0028 - 0,014 | Berkay |
| | 1,12 - 2,52 | 0,07 - 0,34 | 0,0019-0,0099 | Karakurt |
| | 2,75 | 2,10 | - | Gümüştaş |
| 15 | 0,629133 | 0,622035 | 0,004572 | |
| | 1,12 - 5,47 | 0,08 - 0,44 | 0,0049 - 0,014 | Berkay |
| | 1,20 - 2,59 | 0,08 - 0,42 | 0,0015-0,0105 | Karakurt |

Çizelge 5.3'e göre katkısız kompozitlere göre iplik yönünde %87,3, ipliğe dik doğrultuda %90, kalınlık doğrultusunda ise %99,5 artış sağlanmıştır. Bilyalı öğütme tekniği ile üretilen grafen ile üretilen kompozitlerde grafen oksit ile üretilen kompozitlere göre elektriksel iletkenlik değerleri daha düşüktür, grafene bağlanan fonksiyonel grupların değerlerde artış sağladığı düşünülmektedir. Lonjon et al., 2012'nin bir çalışmasında sekiz (8) tabakalı %0.4 çift duvarlı karbon nanotüp (DWCNT) katkılı kompozitler üretilmiş, kalınlık doğrultusunda iletkenlik değeri 2.17×10^{-4} S/mm olarak verilmiştir. Sawi et al., 2012'ye göre ise kalınlık doğrultusunda 108×10^{-6} S/mm, iplik yönüne dik doğrultuda 18×10^{-4} S/mm ve iplik yönünde 6.3 S/mm iletkenlik değerleri elde edilmiştir. Bir diğer çalışmada ise, %0.4 grafen çözeltisi kaplı karbon iplik/epoksi kompozitlerinde elektriksel iletkenlik değerleri 7×10^{-3} S/mm ölçülmüştür (Qin et al., 2014). Epoksi/grafen kompozitlerde elektriksel ve termal iletkenliklerin belirlenmesi amacıyla yapılan bir çalışmada %10 ve %15 grafen katkısı sonucunda elektriksel iletkenlik değerleri 10^{-3} ile 3×10^{-3} S/mm değer aralığında bulunmuştur (Tien et al., 2014). Epoksi/grafen nanokompozitlerde elektriksel iletkenliğin araştırıldığı bir diğer çalışmada ise, 6 nm kalınlığında %10 grafen katkısı sonucunda 10^{-4} S/mm iletkenlik değerine ulaşılmıştır (Yu et al, 2014). Bilyalı öğütücü ile grafitten elde edilen grafen ile üretilen kompozitlerde ulaşılan değerler, bu çalışmalardaki değerlerden daha yüksek bulunmuştur.

5.3. Mekanik özellikler

ILSS (tabakalararası kayma dayanımı) test sonuçları Şekil 5.22'de verilmiştir. Literatürde katkısız kompozitlerin tabakalararası kayma dayanımı değeri 20 MPa'dır. (Acar, 2013). Bu çalışmada, grafen katkılı kompozitlerde, katkısız kompozitlere göre genel olarak bir artış sağlanmıştır. Grafen katkılı kompozitlerin grafit katkılılara göre, ILSS değerleri daha yüksektir ve maksimum değerine %4 katkılı kompozitte ulaşmıştır. %1 grafit katkılı kompozitlerde düşüş gözlemlenmiş, %2'den itibaren artış sağlanmıştır. Katkısız kompozitlerde, %1 ve %10 grafit katkılı kompozitlere göre değerlerin yüksek olmasının sebebi olarak, numune hazırlığında parçacıkların yeterli bir şekilde dağıtılamaması ya da grafit katkısının yapıda boşluk etkisi yaratması gösterilebilir.



Şekil 5.24. Mekanik test bulguları

Çizelge 5.5. ILSS değerlerinin literatür ile karşılaştırılması

| Nano parçacık yüzdesi % | ILSS (MPa) | Referans |
|-------------------------|------------|----------|
| 0.5 | 22,135 | |
| | 13 | Berkay |
| | 13 | Karakurt |
| 1 | 21,473 | |
| | 12,4 | Gümüştas |
| | 20 | Berkay |
| | 18 | Karakurt |
| 2 | 27,536 | |
| | 12,54 | Gümüştas |
| | 12 | Berkay |
| | 7 | Karakurt |
| 4 | 38,607 | |
| | 19,91 | Gümüştas |
| | 14 | Berkay |
| | 8 | Karakurt |
| 7 | 36,741 | |
| | 35,67 | Gümüştas |
| | 3 | Berkay |
| | 15 | Karakurt |
| 10 | 34,426 | |
| | 2 | Berkay |
| | 14 | Karakurt |
| 15 | 34,416 | |
| | 21 | Berkay |
| | 12 | Karakurt |

Tabakalararası kayma mukavemeti değerlerinin literatür ile karşılaştırılması Çizelge 5.4'te verilmiştir. %4 e kadar artış görülmüştür. Sonrasında doyuma ulaştığı görülmektedir. %10 ve %15 ILSS değerleri birbirine çok yakındır. Diğer yapılan çalışmalara göre mukavemetlerde kayda değer bir artış görülmektedir. Bilyalı öğütme tekniği ile öğütülen grafen ile üretilen kompozitlerde tabakalararası kayma mukavemeti değerlerinde grafen oksit ile üretilen kompozitlere göre artış sağlanmıştır.

Katkısız ve %2 grafen katkılı kompozitlere ILSS testi uygulandıktan sonraki 80x ve 250x büyütmedeki SEM görüntüleri Çizelge 5.5'te verilmiştir. Katkısız kompozitlerde iplikler birbirinden ayrılmış durumdayken, %2 grafen katkısında iplikler ve epoksi daha birbirine daha bağlı bir durumdadır. Bu durum kompozitin daha mukavim olmasını sağlamış olup, Şekil 5.22'den de görüleceği gibi, değerde katkısız kompozit ILSS değerine göre artış sağlanmıştır.

Çizelge 5.6. ILSS testi sonrası SEM görüntüleri

| Nanoparçacık katkısı | 80x | 250x |
|----------------------|-----|------|
| Katkısız | | |
| %2 grafen | | |

6.SONUÇ

Bilyalı öğütme tekniği ile grafitten grafen eldesi ve elde edilen grafenin karbon/epoksi kompozit malzeme özelliklerine etkilerini araştırmak amacıyla yapılan bu çalışmada, öğütme işleminin parametreleri olarak, dönme hızı, bilya toz oranı (BTO), bilya boyutu ve süre etkisi incelemeleri yapılmıştır. Ayrıca, katkısız ve grafit ve grafen katkılı tabakalı karbon/epoksi kompozitler üretilmiş olup, nanoparçacık katkısının kompozitlerin elektriksel ve mekanik özelliklerine etkileri incelenmiştir.

Dönme hızı etkisini araştırmak için 300 ve 600 rpm hızlarda öğütme yapılmıştır. Image J programı kullanılarak SEM resimlerinin analizi ile elde edilen minimum kalınlık değerleri açısından bakıldığında, artan hızın kalınlığın azalmasında olumlu etkisi olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, dönme hızı arttıkça, Raman analizi sonuçlarında olumlu bir fark olmamıştır. Bu nedenle devir sayısı artışının katmanlarına ayrışma açısından çok da olumlu bir etkisi görülmemiştir.

BTO etkisini araştırmak amacıyla 5, 0,5 ve 0,05 gr grafit çözeltileri kullanılmıştır. Raman analiz sonuçları, azalan BTO ile birlikte I_G/I_{2D} oranlarının azaldığını göstermektedir.

Bilya boyutu etkisini araştırmak amacıyla, paslanmaz çelik haznelerde 1 mm, zirkonyum haznelerde 2 mm çapında bilyalar kullanılmış olup, SEM analiz sonuçları incelendiğinde 2 mm bilyalar kullanıldığında, katmanlarda ayrışmanın 300 rpm dönme hızı için daha iyi olduğu ve kalınlığın azaldığı gözlemlenmiştir. 600 rpm için ise 1 mm çaplı bilya kullanılması durumunda kalınlığın çok az bir farkla daha düşük olması meyili görülmekle birlikte kayda değer bir fark da olmadığı söylenebilir. Raman analiz sonuçları incelendiğinde, bilya boyutu ve süre arttıkça I_G/I_{2D} oranlarının düştüğü gözlenmiştir. Bilya boyutu ve süre etkisi için SEM ve Raman analiz sonuçları birbiriyle uyumaktadır. Ayrıca, grafiklerde genel olarak I_D/I_G oranlarının düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bu gözlemin, üretilen grafen nanoparçacıklarda herhangi bir hasar ya da bozulma olmadığını gösterdiğinden, olumlu bir sonuç olduğu söylenebilir.

Süre etkisi grafikleri incelendiğinde, süre arttıkça kalınlığın azaldığı gözlemlenmiş olup, genel olarak ortalama 10 nm civarında kalınlığa ulaşılmıştır. Bu değer, yaklaşık 30 katmanlı grafen yapısına işaret etmektedir.

Grafit ve grafen katkılı karbon/epoksi tabakalı kompozitlerde, katkısız kompozitlere göre elektriksel iletkenlik değerlerinde artış gözlemlenmiştir. Ayrıca, grafen katkılı kompozitlerde de, grafit katkılılara göre, elektriksel iletkenlik değerlerinde artış gözlemlenmiştir. Mekanik test sonuçlarına bakıldığında ise, grafit ve grafen katkılı kompozitlerin ILSS değerleri katkısız kompozite göre artmış olup, grafen katkılı kompozitlerin grafit katkılılara göre ILSS (tabakalararası kayma dayanımı) değerleri daha yüksek bulunmuştur.



KAYNAKLAR DİZİNİ

Acar, V., 2013, Karbon iplik dolgulu termoset film kompozitlerde arayüzey çalışmaları, Y.L Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

Alagarasi, A., 2013, Introduction to Nanomaterials, Indian Institute of Technology Madras, 1, 76 pp.

Altenbach, H., Altenbach J., Kissing W., Mechanics of Composite Structural Elements, Springer.

Aparna R., Sivakumar N., Balakrishnan A., Nair S., 2013, An effective route to produce few-layer graphene using combinatorial ball milling and strong aqueous exfoliants, J. Renewable Sustainable Energy, 5(3) doi: 10.1063/1.4809794.

Araldite LY564 Ürün Kataloğu- www.huntsman.com Son erişim tarihi: 15 Ocak 2016

Arcasoy, O., 2006, Kompozit Sektör Raporu, İstanbul Ticaret Odası, İstanbul.

ASTM (American Society for Testing and Materials) D2234

Berkay, G., 2015 – Kompozit Uçak Yapılarında Elektrik İletkenliğinin Nanoteknolojik olarak İyileştirilmesi- Y.L. Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir

Bunch, J.S., 2008, Mechanical and Electrical Properties of Graphene Sheets, Ph.D. Thesis, Cornell University, Colorado.

Campbell, F.C., 2010, Introduction to Composite Materials, ASM International.

Can M., Ozcan S., Ceylan A., Fırat T., 2010, Effect of milling time on the synthesis of magnetite nanoparticles by wet milling, Materials Science and Engineering 72–75 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ –devam

Chen, F., Jina, D., Tyeba , K., Wanga, B., Hanb, Y., Kim, S., Schoenungd, J., Shena, Q., Zhanga L., 2015, Field assisted sintering of graphene reinforced zirconia ceramics, *Ceramics International*, 41, 6113-6116 p.

Cui, Y., Wang, L., Li B., Cao G., Fei W., 2014, Effect of Ball Milling on the Defeat of Few-Layer Graphene and Properties of Copper Matrix Composites, *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)*, 27(5), 937-943 p.

Das A.,Chakrabortry B.,Sood A.K., 2008, Raman spectroscopy of graphene on different substrates and influence of defects, *Bull. Mater. Sci.*, 579-584 p.

Erden S., Sarıkanat M. ve Yıldız H., 2009, Karbon Fiber Takviyeli Termoplastik Kompozitlerde Ara Yüzey Dayanımının Arttırılmasında Kullanılan Yöntemler, *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 3(1): 39-56 s.

Erkoç, Ş., 2001, Toplar, Tüpler, Çubuklar, Halkalar, Karbon Nanoyapılar, *Bilim ve Teknik*, 46-51 s.

<http://fizikakademisi.com/2015/09/29/grafen-sentezi/> Erişim tarihi: 20.02.2016

Geim, A.K., Novoselov, K.S., 2007, The Rise of Graphene, *Nature Materials*, 6, 183-191 p.

Gürmen, S ve Ebin, B., 2008, Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri, 1. *Metalurji*, 31-38s.

Gümüşttaş, B., 2016, Grafen Katkısının Karbon/Epoksi Kompozitlerin Elektriksel ve Mekanik Özelliklerine Etkisi, Bitime Projesi, Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makina Mühendisliği Bölümü, İzmir

Graphene supermarket: <https://graphene-supermarket.com/Graphene-Nanopowder-8-nm-Flakes-Trial-size-5-g.html> Son erişim tarihi: 20.01.2016

KAYNAKLAR DİZİNİ –devam

Hacıfazlıoğlu, H., 2009, İnce ve Çok İnce Öğütme için Alternatif Değirmen Tiplerinin Tanıtılması, AKÜ Fen Bilimleri Dergisi, 01, 17-30 s.

Harris B., 1999, Engineering Composite Materials, The Institute of Materials, London.

<http://www.fritsch-milling.com/> Son erişim tarihi: 20.02.2016

<http://www.retsch.com/> Son erişim tarihi: 20.02.2016

Janot, R.,Guearard, D., 2002, One-step synthesis of maghemite nanometric powders by ball-milling”, Journal of Alloys and Compounds, 302–307 p.

Kaw, A.K., 2006, Mechanics of Composite Materials, Taylor and Francis Group, 2.

Karakurt N., 2016, Poli (Amido Amin) Katkılı Grafen Nanokompozitlerin Karakterizasyonu, Y.L. Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir

Küçükyıldırım, B.O., Eker, A.A., 2012, Karbon Nanotüpler, Sentezleme Yöntemleri ve Kullanım Alanları, TMMOB MMO Mühendis ve Makina Dergisi, 53(630), 34-44 s.

Knieke, C., Berger, A., Voigt, M., Klupp, N.R., Ro, J., Peukert, W., Scalable production of graphene sheets by mechanical delamination, Carbon, 48, 3196-3204 p.

Kuilla, T., Bhadra, S., Yao, D., Kim, N-H., Bose, S., Lee, J.H, 2010, Recent advances in graphene based polymer composites, Progress in Polymer Science, 35, 1350–1375.

Kumar, K.V., Safiulla, M. and Ahmed, K., 2012, Influence Of Utm Testing Speed On Ilss And Flexural Strength Of Fiber Epoxy Composites, IJAIR ISSN: 2278-7844pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ-devam

Leon V., Quintina M., Herrero M., Fierro J., Prato M., Vazquez E., Hoz A., 2011, Few-layer graphenes from ball-milling of graphite with melamine, *Chem. Commun.*, 47, 10936–10938.

Lonjon, A., Demont, P., Dantras, E., Lacabanne, C. 2012. “Electrical conductivity improvement of aeronautical carbon fiber reinforced polyepoxy composites by insertion of carbon nanotubes”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358, 1859-1862.

Munkhbayar, B., Nine, M.J., Jeoun, J., Erdene, M., Chunk, H., Jeong, H., 2013, Influence of dry and wet ball milling on dispersion characteristics of the multi-walled carbon nanotubes in aqueous solution with and without surfactant, *Powder Technology*, 132–140 s.

Novoselov, K. S., Geim, A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V., Firsov A.A., 2004, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, 306, 666-669 p.

Pilato, L., Michno, M., 1994, *Advanced Composite Materials*, Springer, Chapter 7.

Rio-Castillo, A., Merino, C., Barra, E., Vázquez E., 2014, Selective suspension of single layer graphene mechanochemically exfoliated from carbon nanofibers, 7(7), 963-972 p.

Sawi, I.E., Olivier P.A., Demont, P. and Bougherara, H., 2012, Processing and electrical characterization of a unidirectional CFRP composite filled with double walled carbon nanotubes, *Composites Science and Technology*, 73:19–26pp.

Sengupta, R., Bhattacharya, M., Bandyopadhyay, S., Bhowmick, A.K. 2011. “A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites”, *Progress in Polymer Science*, 36, 638–670 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Shin H., Lee S., Jung S., Kim J., 2013, Effect of ball size and powder loading on the milling efficiency of a laboratory-scale wet ball mill, *Ceramics International*, 8963–8968 p.

Singh, V., Joung, D., Zhai, L., Das, S., Khondaker, S.I., Seal, S. 2011. “Graphene based materials: Past, present and future”, *Progress in Materials Science*, 56, 1178–1271.

Thomas, S., 2012, *Introduction to Polymer Composites*, Wiley, 1(1), 3-15 p.

Tien, D.H., Park, J., Han, S.A., Ahmad, M., Seo, Y. 2011. “Electrical and Thermal Conductivities of Stycast 1266 Epoxy/Graphite Composites”, *Journal of the Korean Physical Society*, 59 (4), 2760-2764.

Ünal, O., 2016, *Yapı Malzemesi Ders Notları, Kompozit Malzemeler*, AKÜ.

Vatangül, E., 2008, *Kompozit Malzemelerin Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi Ve Ansys 10 Programı İle Isıl Gerilme Analizi*, Bitirme Projesi, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makina Mühendisliği Bölümü, İzmir.

Yao Y., Lin Z., Li Z., Song X., Moon K., Wong C., 2012, Large scale production of two dimensional nanosheets, *J. Mater. Chem.*, 22.

Wu, H., Drzal, L.T. 2012. “Graphene nanoplatelet paper as a light-weight composite with excellent electrical and thermal conductivity and good gas barrier properties”, *Carbon*, 50, 1135 – 1145 p.

Wu H., Zhao W., Hu H., Chen G., 2011, One-step in situ ball milling synthesis of polymer-functionalized graphene nanocomposites, *J. Mater. Chem.*, 21.

Zhang, X., Fan, X., Yan, C., Li, H., Zhu, Y., Li, X., Yu, L. 2012. “Interfacial Microstructure and Properties of Carbon Fiber Composites Modified with Graphene Oxide”, *Appl. Mater. Interfaces*, 4, 1543–1552 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Zhao, W., Fang, M., Wu, F., Wu, H., Wang, L., Chen, G. 2010, Preparation of graphene by exfoliation of graphite using wet ball milling, *J. Mater. Chem.*, 20, 5817–5819.



ÖZGEÇMİŞ

1991 Kasım ayında İzmir’de doğdu. İlköğretim ve lise eğitimini İzmir’de tamamladı. 2009 yılında girdiği Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü’nden 2014 yılında mezun oldu. 2015 yılında Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı.

Araştırma alanları

- Bilyalı öğütme tekniği
- Karbon/epoksi kompozit malzemeler
- Nanoparçacık modifiye edilmiş polimerik kompozitler
- Kompozit malzemelerin karakterizasyonu

Yayınları

- M. Eti, G. Ersü, G. Seviğ, B. İkizler, L. Altay, S. Erden, Large Scale Graphene Synthesis By Ball Milling, POLİKOM, February 2016, İzmir-Turkey