

**EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**(YÜKSEK LİSANS TEZİ)**

**KARBON İPLİK DOLGULU GRAFEN/EPOKSİ  
NANOKOMPOZİTLERİN ÖZELLİKLERİ**

**Amir GHORBANİ**

**Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Seçkin ERDEN**

**Makina Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Bilim Dalı Kodu : 625.02.00**

**Sunuş Tarihi : 16.12.2014**

**Bornova-İZMİR**

**2014**



Amir GHORBANI tarafından Yüksek Lisans bitirme tezi olarak sunulan “Karbon İplik Dolgulu Grafen/Epoksi Nanokompozitlerin Özellikleri” başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi'nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 16.12.2014 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

**Jüri Üyeleri:**

**İmza**

**Jüri Başkanı : Yrd. Doç. Dr. Seçkin ERDEN**

.....

**Raportör Üye : Yrd. Doç. Dr. Mehmet SARIKANAT**

.....

**Üye : Doç. Dr. M. Özgür SEYDİBEYOĞLU**

.....



## EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

### ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Karbon İplik Dolgulu Grafen/Epoksi Nanokompozitlerin Özellikleri” 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.

16.12.2014



Amir GHORBANI



**ÖZET****KARBON İPLİK DOLGULU GRAFEN/EPOKSİ  
NANOKOMPOZİTLERİN ÖZELLİKLERİ**

GHORBANİ, Amir

Yüksek Lisans Tezi, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Seçkin ERDEN

Aralık 2014, 56 sayfa

Yüksek performanslı kompozitler, günümüzde denizcilik, otomotiv, havacılık ve savunma sanayilerinde kullanılır. Günümüzde nanoparçacık takviyeli kompozitlerin geliştirilmesi, malzeme bilimi ve mühendisliğindeki en yaygın çalışmalarındandır. Nanoparçacıkların sıra dışı özellikleri, kendilerini geniş araştırmaların merkezi yapmıştır. Nanoparçacıkların geleneksel takviyeli malzemelerle harmanlanmasıyla, sıradan kompozitlere göre daha üstün özellikte iplik dolgulu kompozitler üretilir.

Bu çalışmada grafen, karbon iplik ve epoksi reçine kullanılarak karbon iplik dolgulu nanokompozitlerin geliştirilmesine odaklanmıştır. Bu kapsamda, karbon/epoksi tabakalı kompozit malzemenin mekanik özelliklerini iyileştirmek amacıyla, iplik/reçine uyumu ve arayüzey bağı artırılmıştır. Bunun için epoksi sistemine ağırlıkça %0,2 oranında grafen oksit (GO) nanoparçacık ilave edilmiştir. Üretimden sonra boyuna ve enine çekme, boyuna ve enine eğilme testler yapılmıştır. En son da, SEM fotoğrafları inceleyerek hasar Yüzeylerinin Mikroskopik Analizi yapılmıştır.

Yapılan mekanik testler sonucunda, boyuna çekme ve eğilme mukavemetlerinde sırasıyla %42 ve %9 artış sağlanmıştır. Bu artış enine çekme ve eğilmede sırasıyla %34 ve %35'dir.

**Anahtar sözcükler** : Karbon iplik, epoksi reçine, nanokompozit, grafen oksit.





**ABSTRACT****PROPERTIES OF CARBON FIBER REINFORCED  
GRAPHENE/EPOXY NANOCOMPOSITES**

GHORBANI, Amir

MSc in Mechanical Eng.

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Seçkin ERDEN

December 2014, 56 pages

High performance composites are currently being used in the marine, automotive, aerospace and defense industries. These industries demand materials with properties that are similar or better than that of conventional metals at a fraction of the weight. The development of nanoparticle reinforced composites is presently one of the most explored areas in materials science and engineering. The exceptional properties of nanoparticles have made them a focus of widespread research. By adding nanoparticles into traditional reinforcement materials, fiber reinforced nanocomposites can be produced with superior properties to that of regular composites.

This research focuses on the development of fiber reinforced composites through the use of graphene, carbon fibers and epoxy resin. The performance of fiber reinforced composites is dependent to a great extent on the properties of fiber/matrix interface. To improve the interfacial properties in carbon fiber reinforced composites, graphene oxide (GO) was directly added into the epoxy matrix. The tensile and flexural properties of composites were investigated in accordance with ASTM standards.

The results of the mechanical tests revealed 42% and 9% enhancements on tensile and flexural strengths, The transvers tensile and flexural strengths respectively, has an increase of %34 ve %35' compared to that without graphene. Finally, the failure surface of composites was examined using scanning electron microscopy (SEM).

**Keywords :** Carbon fiber, epoxy resin, nanocomposite, graphene oxide.



## TEŞEKKÜR

Bu alıŐma boyunca her tŸrlŸ yardım ve desteğini esirgemeyen, bilgi ve deneyimleriyle bana yol gŸsteren, danıŐmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Seçkin ERDEN'e teŐekkŸrlerimi sunarım. Deney ve test aŐamalarında değerli katkılarda bulunan ArŐ.GŸr.Volkan ACAR'a teŐekkŸrŸ bir borç bilirim.

Ayrıca samimi katkıları için değerli arkadaŐım Sayın Amir GHİAMİ ve de sevgili aileme eğitim boyunca bŸtŸn manevi destekleri için teŐekkŸr ederim.

Amir GHORBANİ

Aralık 2014



**İÇİNDEKİLER**

	<u>Sayfa</u>
ÖZET .....	vii
ABSTRACT .....	ix
TEŞEKKÜR .....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	xvi
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	xix
1. GİRİŞ .....	1
2. KURAMSAL TEMELLER .....	5
2.1 Kompozit Malzemeler .....	5
2.2 Kompozit Malzemelerin Üretiminde Kullanılan Malzemeler .....	6
2.3 Karbon İplik .....	9
2.3.1 Karbon ipliklerin özellikleri .....	13
2.4 Matris Malzemeleri .....	13
2.4.1 Polimerik matrisler .....	14
2.4.2 Epoksi reçine .....	15
2.4.3 Epoksi malzemelerin özellikler .....	16
2.5 Karbon/Epoksi Kompozitle .....	16

**İÇİNDEKİLER (devam)**

	<u>Sayfa</u>
2.6 Termoset Kompozitlerin İmalatı .....	17
2.7 Grafen Nanoparçacık .....	18
3. LİTERATÜR ÖZETİ.....	21
3.1 Karbon/Epoksi Kompozit .....	21
3.2 Karbon/Epoksi Kompozitlerin Mekanik özelliklerinin Geliştirmesi .....	22
3.3 Tabakalı Film Kompozit Geliştirme Çalışmaları.....	24
3.4 Nanokompozitlerin Özellikleri .....	24
3.5 CNT Tabanlı Nanokompozitler .....	25
3.6 Çoklu Ölçekli (multi-scale) Kompozitler .....	25
3.6.1 Hiyerarşik iplik dolgulu kompozitler .....	25
3.6.2 İplik dolgulu nanokompozitler.....	26
4. MALZEME VE YÖNTEM .....	29
4.1 Malzemeler.....	29
4.1.1 Kimyasal oksidasyon ile grafen oksit (GO) üretimi .....	30
4.1.2 Hummers metodu ile grafen oksit (GO) üretimi.....	31
4.2 Grafen Nanokompozit Malzeme .....	32
4.3 Film Kompozit (Prepreg) Üretimi.....	34

**İÇİNDEKİLER(devam)**

	<u>Sayfa</u>
4.4 Kalıp Hazırlama.....	36
4.5 Tabakalı Kompozit Üretimi.....	36
4.6 Mekanik Testler .....	38
4.6.1 Çekme testi .....	38
4.6.2 Eğilme testi .....	40
4.7 Yüzey Kırılma Analizi.....	41
5. ARAŞTIRMA VE BULGULAR.....	42
5.1 Çekme Mukavemeti ve Modülü .....	42
5.2 Eğilme Mukavemeti ve Modülü .....	45
5.3 Hasar Yüzeylerinin Mikroskopik Analizi.....	47
6. SONUÇ VE TARTIŞMA .....	49
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	51
ÖZGEÇMİŞ.....	56

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1	Kompozit malzemenin mikro yapısı .....3
2.1	Kompozit malzemenin kullanım alanları.....5
2.2	Kompozit malzemenin Gerilme-Birim Uzama eğrisi .....7
2.3	İplik dolgulu kompozit sınıflandırması.....8
2.4	Karbon ipliklerin üretim prosesi .....12
2.5	Karbon nanoparçacıklar .....19
2.6	Mekanik dökülme ile tek tabaka grafen eldesi .....20
4.1	Hummers metodu ile grafen oksit (GO) üretimi.....31
4.2	Ultrasonik homojenizatör içinde karıştırılan grafen oksit-aseton karışımı .....33
4.3	Bir film kompozit cihazının şematik gösterimi .....35
4.4	Film kompozit cihazı .....35
4.5	Kalıbın SOLİDWORKS'teki çizimi.....36
4.6	Isıtmalı preste kompozit malzemenin üretilmesi .....37
4.7	Boyuna çekme numunelerinin şematiği.....38
4.8	SHİMADZU (Japonya) universal test cihazında çekme testleri.....39
4.9	Eğilme testi aparatı .....40



**ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)**

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.1	GO katkılı ve katkısız kompozitlerin boyuna çekme dayanımları ..... 43
5.2	GO katkılı ve katkısız kompozitlerin enine çekme dayanımları ..... 43
5.3	Boyuna çekme Gerilme-Birim uzama eğrisi ..... 44
5.4	İplik/reçine arayüzeyinde grafen etkisi ..... 45
5.5	GO katkılı ve katkısız kompozitlerin boyuna eğilme dayanımları..... 46
5.6	GO katkılı ve katkısız kompozitlerin enine eğilme dayanımları..... 46
5.7	Boyuna eğilme Gerilme-Birim uzama eğrisi..... 47
5.8	Boyuna çekme SEM fotoğrafları a) GO katkılı b) katkısız..... 48
5.9	Boyuna eğilme SEM fotoğrafı..... 48

**ÇİZELGELER DİZİNİ**

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Yaygın elyafların özellikleri .....	9
2.2 Karbon iplik türlerinin özellikleri .....	11
2.3 Termoset polimerlerin mekanik özellikleri.....	16
4.1 12K-A42 karbon iplik özellikleri.....	29
4.2 Huntsman LY 1564 SP epoksi reçine özellikleri.....	29
5.1 Kompozitlerin çekme özellikleri .....	42
5.2 Kompozitlerin eğilme özellikleri .....	45

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ**

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama,</u>
$\tau$	Kayma gerilmesi
$\sigma$	Gerilme
$\rho$	Yoğunluk
$\varepsilon$	Birim uzama
$d$	Çap
$E$	Elastisite modülü
$L$	Uzunluk
$m$	Kütle
$P$	Kuvvet
$t$	Kalınlık
$V$	Hacim
$w$	Genişlik

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)**

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
ASTM	The American Society for Testing and Materials
CNT	Karbon nanotüp (Carbon NanoTube)
DMA	Dinamik mekanik analiz (Dinamycal Mechanical Analysis)
DWCNT	İki duvarlı karbon nanotüp (Double-Walled Carbon Nanotube)
FTIR	Fourier transform kızılötesi spektroskopisi (Fourier transform infrared spectroscopy)
GO	Grafen oksit (Graphene oxide)
MWCNT	Çok duvarlı karbon nanotüp (Multi-Walled Carbon Nanotube)
SWCNT	Tek duvarlı karbon nanotüp (Single-Walled Carbon Nanotube)
SEM	Taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscopy)
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu (Transmission Electron Microscopy)
TGA	Termo gravimetrik analizi (Thermal Gravimetric Analysis)
UIPAC	Uluslararası temel ve uygulamalı kimya birliği

## 1. GİRİŞ

Gelişen teknoloji, modern mühendislik sorunlarına farklı bir bakış açısı getirmiştir. Geleneksel malzemeler ve üretimler, yerlerini yeni malzemelere ve alışılmamış imalat yöntemlerine bırakmışlardır. Malzeme seçimleri, malzemelerin çalışma ortamına göre yeniden tartışıldığı gibi üretim yöntemleri de bu yeni malzemelerin üretimine elverişli hale getirilmiştir. Bu nedenle kompozit malzemeler, üstün özellikleri nedeniyle birçok endüstri alanında geleneksel malzemelerin yerlerini almışlardır.

İstenen amaç için tek başlarına uygun olmayan farklı iki veya daha fazla malzemeyi istenen özellikleri sağlayacak şekilde belirli şartlar ve oranlarda fiziksel olarak, makro yapıda bir araya getirilerek elde edilen malzemeye, kompozit malzeme denir.

İç yapıları çıplak gözle incelendiğinde (makroskobik muayene) yapı bileşenlerinin seçilip ayırt edilmesi mümkündür. Yapılarında birden fazla sayıda fazın yer aldığı klasik alaşımlar ise makro ölçüde homojen olmalarına rağmen mikro ölçüde (mikroskobik muayene ile seçilebilen) heterojen malzemelerdir.

Kompozit malzemelerde yapıyı oluşturan bileşenler birbiri içinde çözünmezler, kimyasal olarak hareketsiz davranırlar. Ancak özellikle metalik sistemlerde düşük oranlarda bile olsa, bir miktar çözünme bileşenler arasında kompozit özelliklerini etkileyebilen ara yüzey reaksiyonları görülebilir.

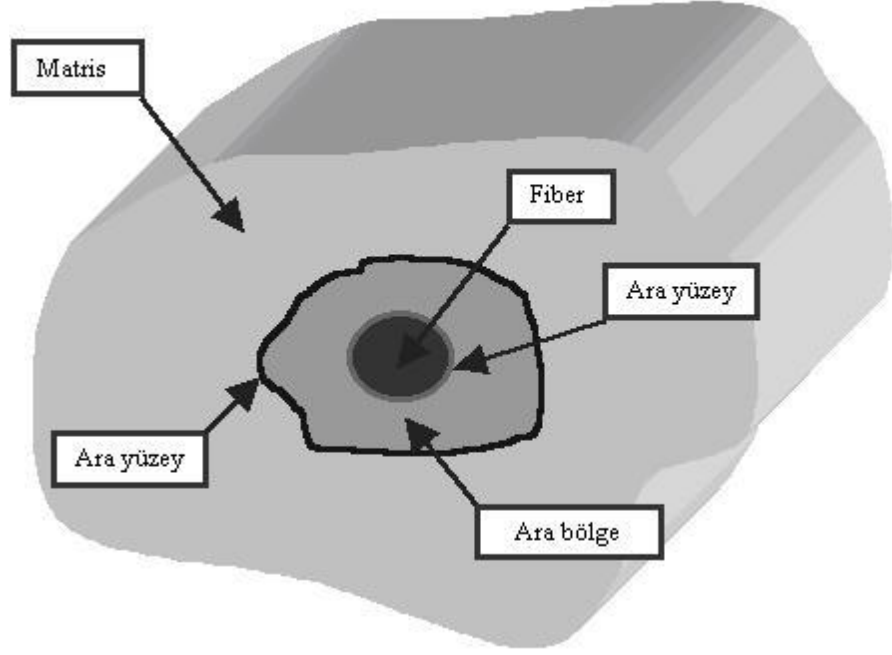
Kompozit malzemelerde çekirdek olarak kullanılan bir fiber malzeme bulunmakta ve bu malzemenin çevresinde hacimsel olarak çoğunluğu oluşturan bir matris malzeme bulunmaktadır. Bu iki malzeme grubundan, fiber malzeme kompozit malzemenin mukavemeti ve yük taşıma özelliğini, matris malzeme ise plastik deformasyona geçişte oluşabilecek çatlak ilerlemelerini önleyici rolü oynamakta ve kompozit malzemenin kopmasını geciktirmektedir. Matris olarak kullanılan malzemenin bir amacı da fiber malzemeleri yük altında bir arada tutabilmek ve yükü lifler arasında homojen olarak dağıtmaktır. Böylece fiber malzemelerde plastik deformasyon gerçekleştiğinde ortaya çıkacak çatlak ilerlemesi olayının önüne geçilmiş olur.

Araştırmalarda üretim koşulları yeniden tanımlanmış, eksiklikler tespit edilmiş ve bu malzemelerin özelliklerinin geliştirilmesi üzerine iyileştirme

çalışmaları yapılmıştır. Çeşitli iyileştirme çalışmalarının halen sürdürüldüğünün bilinmesinin yanında, yakın gelecek daha da artarak devam edeceği düşünülmektedir. Kompozit bir malzemenin özelliklerinin kendi içinde geliştirilmesi, yeni bir kompozit malzeme üretiminin getireceği çeşitli zorlukların da önüne geçilmesine neden olmaktadır.

Yeni bir kompozit malzeme üretimi için öncelikle, çeşitli tasarım ve üretim optimizasyonları yapılır, kompozit malzemeyi oluşturacak malzemelerin gerekli teorik bilgileri elde edilir ve bu malzemelerin birbirleri ile edineceği uyumluluk araştırılır. Bu işlemlerden sonra istenilen özelliklere en uygun şekilde cevap verebilecek üretim şekli seçilir. Bu işlemler, bazen daha üstün özellikli ürünlerin ortaya çıkmasına neden olurken, bazen de, önceki malzemedan daha alt seviyede bir ürün ortaya koyabilmektedir. Bu zaman ve malzeme kaybını önlemek için mevcut kompozit malzemelerin özelliklerinin kendi içinde iyileştirilmesi verimli bir seçenek olabilir. Polimerik kompozit malzemelerin mekanik özelliklerini iyileştirmek için yapılan bazı işlemler aşağıdaki gibi sıralanabilir; (Şahin, 2006)

- Takviye elemanı oryantasyonunu yeniden optimize etmek,
- Tabaka sayısını yeniden optimize etmek,
- Yeniden matris ya da takviye elemanı seçiminde bulunmak,
- İplik/matris arayüzeyinde, her iki malzemeye de uyumlu bir dolgu malzemesi kullanmak,
- İplik/matris arayüzey dayanımını arttırmak için elyaf malzemeye yüzey işlemi uygulayarak mekanik tutunmayı ve ıslanabilirliği arttırmak,
- Elyaf/matris malzemeleri arasında kimyasal bağ oluşturmak amacıyla elyaf malzeme yüzeyine nanoparçacık aşılama,
- Matris malzemesi içine nanoparçacık ilave ederek reçine mukavemetini ve iplik/matris arayüzey bağını iyileştirmek.



Şekil 1.1 Kompozit malzemenin mikro yapısı (Erden and Yıldız, 2008).

Son işlem literatürde kısaca “matris modifikasyonu” olarak geçmektedir. Matris modifikasyonu kapsamında, son yıllarda, grafen ve türevleri olarak yüzeyi fonksiyonize edilmiş grafen nano yapılar, birçok farklı araştırma konusu içinde kendilerine yer bulmuşlardır. Bu tip modifikasyonlar sonrasında, matris yapının tekil kullanımında (nanoparçacık/matris) ortaya çıkan yeni kompozit malzeme nanokompozit olarak adlandırılmaktadır (Laachachi et al. 2007).

Günümüzde nanoparçacık takviyeli kompozitlerin geliştirilmesi malzeme bilimi ve mühendisliğinde en çok alan kaplayan çalışmadır. Nanoparçacıkların sıra dışı özellikleri kendilerini geniş araştırmaların merkezi yapmıştır. Nanoparçacıkları geleneksel takviyeli malzemelerle harmanlayarak, iplik dolgulu kompozitler sıradan kompozitlere göre daha üstün özelliklerle üretilir.

Grafen ve diğer benzer parçacıkları kompozit malzemede dolgu olarak kullanınca kompozitin özellikleri iyice yükselir. İplik dolgulu gibi yapısal kompozitlerde ise nanoparçacığın eklenmesi, malzemedeki tabakalar arası mukavemet, sertlik ve termal dayanıklılık gibi reçineye bağlı olan özellikleri etkiler.

Nanoparçacık ve iplik ve reçinenin birleşmesiyle, iplik dolgulu nanokompozit üretilmektedir. Başarılı bir kompozit imalatı için bir kaç sorunun çözülmesi gerekir:

1) Nanoparçacıkların dökülmesi ve karışımında meydana gelen topaklamalara karşı bir çözüm bulunmalıdır, 2) Nanoparçacık ilavesi, reçine viskozitesini ciddi miktarda artırır. Bu da iplik dolgulu nanokompozitlerin düşük ıslanabilme değerine sebep olur, 3) Nanoparçacık ilavesinin kompozitlerde etkisi ve bu etkilerin nedenini anlamak da çok önemli bir husustur.

Bu çalışmada, grafen oksitin reçine modifikasyonu ile kompozitin arayüzey mekaniğinde meydana getireceği iyileştirmeler amaçlanmış ve bu nedenle iki ayrı tip karbon iplik/epoksi film kompozitleri üretilmiştir. Grafen yüzey fonksiyonize işlemleri, klasik ve etkili bir proses olan “Hummers Metodu” ndan oluşmaktadır. Bu proses yardımıyla, fonksiyonize olmuş nanoparçacıklar üretilmiş ve ardından polimerik matris malzemesi içinde belirli bir oranda ilave edilmiştir. Elde edilen yeni matris malzemesi ile karbon iplik takviyeli tabakalı kompozitler üretilmiş ve ASTM standartlarından yararlanarak kompozitin mekanik özellikleri ve nanoparçacıkların bu özelliklere etkisi incelenmiştir.



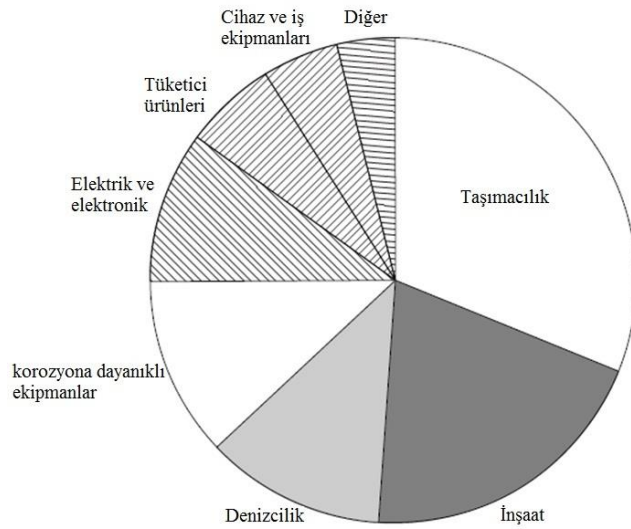
## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1 Kompozit Malzemeler

Farklı özelliklerde yeni bir malzeme üretmek amacıyla, iki veya daha fazla malzeme birleştirilerek elde edilen malzemeye ‘‘Kompozit malzeme’’ denilir. Bu tanım metal alaşımları, plastik co-polimer, mineraller ve ahşabı içerebilmektedir (Şahin 2006).

İplik dolgulu kompozit malzemeler, farklı moleköl seviyelere sahip olmaları ve ayrıca mekanik olarak ayrılabilmeleri için yukarıdaki maddelerden farklıdır. Kompozit malzeme, bileşen maddeler birlikte çalışır ama orjinal formunda kalır. Kompozit malzemelerin özellikleri, oluşturan malzeme özelliklerinden daha iyidir.

1960’larda bu malzemeler polimerik tabanlı kompozit tanıtması ile sanayinin dikkatini çekmeye başlamıştır. O zamandan beri kompozit malzemeler genel mühendislik malzemeleri haline gelmiştir ve havacılık, spor gereçleri, otomotiv ve denizcilik gibi çeşitli uygulamalar için tasarlanmış ve üretilmiştir. Gelişen teknoloji ile birlikte mühendislik tasarımlarında, daha hafif, ucuz ve dayanıklı malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Kompozit malzemeler bu ihtiyaçlara cevap verebilen ve gelişimi hızla devam eden bir malzeme biçimidir.



Şekil 2.1 Kompzit malzemenin kullanım alanları (Autar K. KAW, 2006).

Kompozit malzemenin ana kavramı, matris malzemesi içermesidir. Genelde kompozit malzeme, takviye elemanı ve matris malzemesinden oluşturmaktadır. Takviye malzemesi viskerz, iplik veya partikül olabilmektedir. Matris malzemesi ise seramik, metal ve polimer gibi malzemelerdir.

Kompozit malzemeler yüksek performans ve hafiflik gereken uygulamalar için imal edilmektedir. Bu malzemelerle sağlanmış avantaj parametrelerini genel olarak anlatmak gerekirse, aşağıdaki gibi sıralanabilir (Akbulut 2005):

i. Yüksek mukavemet: Kompozit malzemelerin çekme ve eğilme mukavemetleri, bir çok metalik malzemeye göre daha yüksektir. Ayrıca kompozit malzemeye istenen yönde ve istenen bölgede gerekli mukavemet verilebilmektedir.

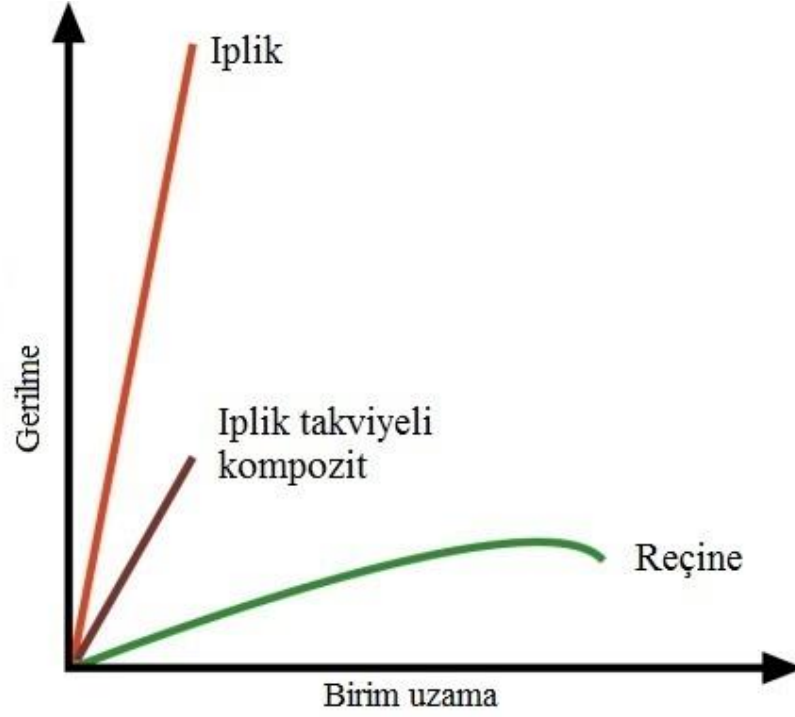
ii. Elektriksel özellikler: Uygun malzeme seçilmesiyle, çok üstün elektriksel özelliklere sahip olan kompozit ürünler elde edebilmektedir.

iii. Isıya dayanıklılık: Isı iletim katsayısı düşük malzemelerden oluşan kompozitlerin ısıya dayanıklılık özellikleri, yüksek ısı altında kullanılabilmesine olanak tanımaktadır.

iv. Korozyona karşı dayanıklılık: Çevre şartlarına karşı kompozitlerin antikorozyon özellikleri diğer malzemelere göre çok üstündür.

## **2.2 Kompozit Malzemelerin Üretiminde Kullanılan Malzemeler**

Kompozit malzemede çekirdek olarak bir takviye malzemesi bulunmaktadır, bu malzemenin çevresinde de takviye malzemesini bir arada tutan matris malzemesi bulunmaktadır. takviye elemanı, kompozit malzemenin mukavemeti ve yük taşıma özelliğini sağlar, matris malzemesi ise plastik deformasyona geçişte meydana gelen çatlak ilerlemesini önler, ki bu da kompozit malzemenin kopma değerinin artmasına sebep olur (Kaw 2006).



Şekil 2.2 Kompozit malzemenin gerilme-birim uzama eğrisi.

Yapılarında çok sayıda farklı malzeme kullanılabilen kompozitlerin sınıflandırılmasında kesin sınırlar çizmek mümkün olmamakla birlikte, yapıdaki takviye malzemelerinin formuna göre bir sınıflama yapmak mümkündür; Şahin (2006) bu sınıflandırmayı aşağıdaki gibi sunmuştur:

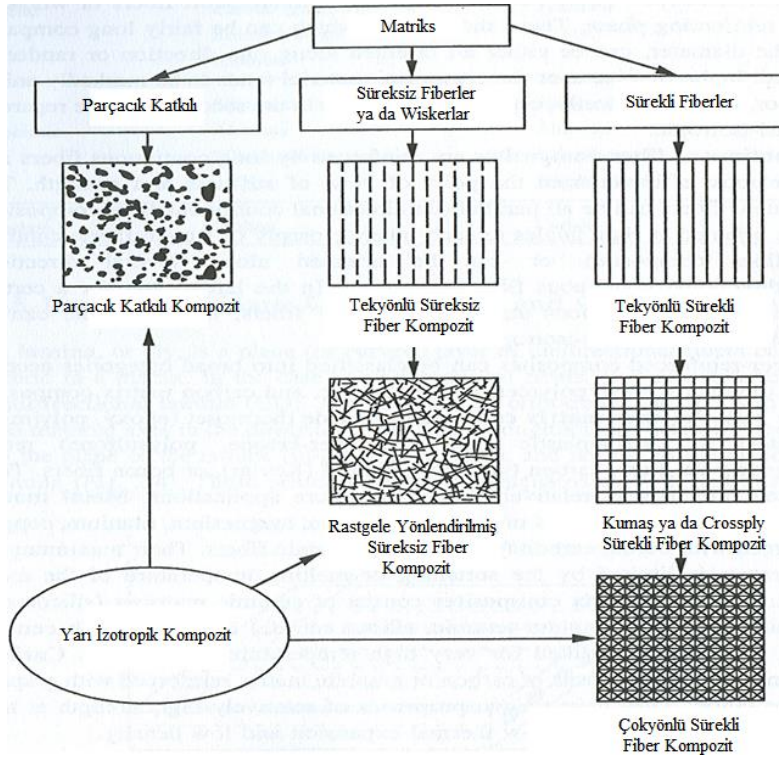
1. Elyaf takviyeli kompozit malzemeler,
2. Parçacık takviyeli kompozit malzemeler,
3. Tabakalı kompozit malzemeler.

İplikli kompozit tipi, inci elyafların matris yapıda yerleşmesiyle üretilir.

İplik takviyeli kompozitler kendi aralarında:

- i. Sürekli elyaf takviyeli kompozitler
- ii. kesikli elyaf takviyeli kompozitler

iii. Rastgele düzlemsel olarak yönlendirilmiş kompozitler olarak alt sınıflara ayrılmaktadır (Şahin 2006).



Şekil 2.3 İplik dolgu kompozit sınıflandırması (Daniel et al. 1994).

Elyafların matris içindeki yerleşmesi kompozit yapının mukavemetini etkileyen önemli bir unsurdur. Örneğin sürekli elyafların matris içinde birbirlerine paralel şekilde yerleşmeleri ile elyaflar doğrultusunda yüksek mukavemet sağlanırken, elyaflara dik doğrultuda düşük mukavemet elde edilmektedir. Şahin (2006); Takviye elemanı seçiminde, üretim tekniğinin, imalat esnasında ipliklerin matris tarafından ıslatılabilmesinin, yönlendirilmelerinin ve iplik içeriğinin kompozitin fiziksel ve mekanik özelliklerini belirlediğini belirlemiştir. Bu nedenle ipliklerden beklenen temel özellikler aşağıdaki gibi özetlenmiştir:

- Yüksek elastik modülü
- Yüksek dayanımı
- Düşük yoğunluğu
- Kimyasal uyumluluğu

-Üretim kolaylığı

-Isıl direnci

Bazı elyaf biçimlerin mekanik özellikleri karşılamak amacıyla aşağıdaki çizelgede verilmiştir:

Çizelge 2.1 Yaygın elyafların özellikleri (Şahin 2006).

Malzeme	Yoğunluk ( $kg/cm^3$ )	Elyaf çapı( $\mu m$ )	Çekme Dayanımı (GPa)	Elastisite Modülü (GPa)
Cam	2500	12	1,5-2	70
Karbon	1800	7-10	2-2,8	400
SiC	3200	1-50	7	480
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3300	3	2	300

### 2.3 Karbon İplik

Karbon yoğunluğu  $2.268 g/cm^3$  olan kristal yapıda bir malzemedir. Karbon iplik en az 92% oranında karbondan oluşan bir malzemedir (Fitzer et al 1990). Bu iplikler kısa veya sürekli şeklinde olabilir ki  $sp^2$  hibridize karbon atomdan oluşmaktadır. Bu atomlar petek şeklinde  $x-y$  düzleminde iki boyutlu bir yapıya sahiplerdir. Chung (1994)'un araştırma sonucuna göre tek tabakada karbon atomlar iki tür bağlantıyla birbirine bağlanırlar:

1. kuvvet bağ

2.  $p-z$  orbitallerin delokalizasyon nedeniyle meydana gelen metalik bağ

Delokalizasyon grafitlerin  $x-y$  düzleminde yüksek derecede elektrik ve ısı iletkenliği sağlar. Ayrıca tabakalar arası bağlar da Vandervals olarak gerçekleştirilir. Böylece karbon tabakalar kolay bir şekilde birbirine göre kayabilir. Tabakalara dik olan yönde ise grafit bir elektrik ve ısı yalıtkanıdır. Elastisite modülü söz konusu ise, düzlem yönünde, grafit yüksek modüle sahiptir, düzleme

dik olan doğrultuda ise düşük modüle sahiptir. Grafitin bu değişik davranışları malzemenin anizotropik olduğundan kaynaklanmaktadır.

Yukarıdaki kanıtlara göre karbon iplikte, iplik yönünde daha düşük elastisite modül, elde edilmektedir. Takı ipliğın dik olan yönünde benzer şekilde elektrik ve ısı iletkenlik, fiber doğrultusundan daha düşüktür.

Grafitin karbon iplikteki oranı 0 ile 90 arasında değişebilmektedir. Yüksek grafit oranına sahip olan iplikler grafit ipliği diye adlandırılmaktadır. Grafit ipliği genellikle çok kristallı yapıya sahiptir ama grafit viskerzin tek kristal doğası, malzemenin yüksek mukavemete sahip olmasını sağlar.

Karbon ipliğın yoğunluğu yeterince düşüktür ki bu özellik malzemenin oldukça yüksek özgül modülü sahip olduğuna sebep olabilir. Diğer taraftan polimer ipliklerin yoğunluğu, karbon ipliğın yoğunluğundan daha düşük olmasına rağmen, erime sıcaklığı çok düşüktür. Cam, Kevlar,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  ve  $SiC$  gibi seramik fiberlerde ise yoğunluk daha da yüksektir, ayrıca bu tür fiberler (özellikle cam fiber) yüksek maliyetli bir malzeme sayılır ve sürekli formda da üretimi çok zordur.

Gerilme-Birim uzama eğrisinden yola çıkarsak, malzemenin kırılma noktasına kadar düz bir çizgi gözükmektedir ki bu olay malzemenin sünek olduğu anlamındadır. karbon iplik diğer ipliklere göre düşük sünekliğe sahiptir.

Chung(1994) Karbon iplikleri üç farklı kategoride sınıflandırmıştır:

-Genel amaçlı (GP): Amorf ve izotropik yapılı, düşük gerilme modüllü, düşük maliyetli,

-Yüksek performanslı (HP): anizotrop yapılı, yüksek mukavemetli, yüksek modüllü,

-Aktif karbon iplik (ACF): Adsorbe sürecini hızlandırma amaçlı

Diğer taraftan, Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya birliği (UIPAC), Karbon iplik sınıflandırmasına göre, karbon ipliği mekanik özellikler baz alınarak beş ayrı tip olarak değerlendirilmiştir (Dennet et al 1990):

1. UHM tipi: 500 GPa'dan yüksek elastisite modülüne sahip iplikler,

2. HM tipi: 300 GPa'dan yüksek elastisite modülüne sahip ve çekme gerilmesi elastisite modülü oranı 1%'den az olan iplikler,
3. IM tipi: 300 GPa'a kadar elastisite modülüne sahip olan ve çekme gerilmesi elastisite modülü oranı 0,01'den fazla olan iplikler,
4. Düşük modüllü tipi: 100 GPa'dan düşük elastisite modülüne sahip iplikler,
5. HT tipi: 300 MPa dan yüksek çekme gerilmesi dayanımına sahip ve gerilme-rijitlik oranı 1,5 ve 0,02 arasında olan karbon iplikler.

Çizelge 2.2 Karbon iplik türlerinin özellikleri (Chung 1994).

Performans	Karbon iplik				
	UHM	HM	UHT	HT	IM
<b>Gerilme modülü (GPa)</b>	>400	300~400	200~350	200~250	180~200
<b>Gerilme mukavemeti (GPa)</b>	>1.7	>1.7	>2.76	2.0~2.75	2.7~3.0
<b>Karbon oranı (%)</b>	99.8	99.0	96.5	94.5	99.0

Karbon iplikler, PAN (poliakrilonitril), pitch (zift), selüloz (rayon), üç genel ham made ile üretilmektedir. Günümüzde kullanılan karbon ipliklerin yaklaşık 10%'u pitch esaslı karbon ipliklerdir. Ham made ve üretim maliyeti, termal ve mekanik özellikler dikkate alınır, PAN tabanlı karbon iplik en uygun malzemedir.

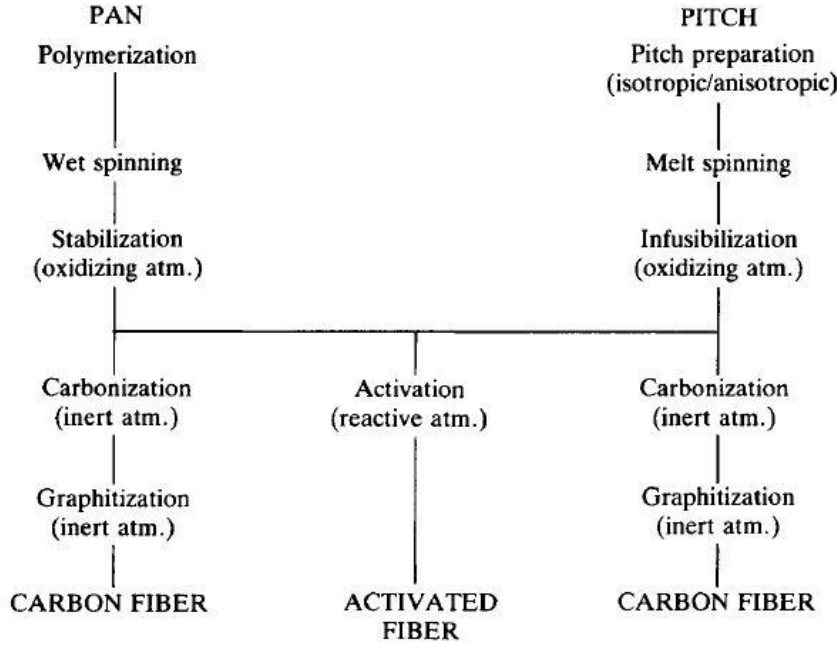
PAN tabanlı iplik üretimi dört ana aşamada gerçekleştirilmektedir:

1. Oksidasyon: Orlan maddesi 300°C'ye kadar ısıtılır, ısıtma aşamasında hammadde de bulunan Hidrojen ayrılıp, oksijen maddesi eklenir. Bu sayede üretilecek olan karbon ipliğin yanmazlık özelliği kazanılır.
2. Karbonizasyon: Bu aşamada hazırda bulunan madde, 1800°C'ye kadar ısıtılır. Bu esnada maddenin 100% karbonlaşması sağlanır. Bu işlemde sıcaklığın yüksekliğine göre üretilen karbon ipliğin sınıfı belli olmaktadır.

3. Yüzey işlemleri: Karbon yüzeyinin temizlenmesi ardından ipliğin, kompozit malzeme üretiminde, reçineye daha iyi yapışabilmesi için elektronik banyoya yatırılır.

4. Kaplama: İpliği sonraki işlemlerden korumak için yapılan bir sonlandırma işlemidir. İplik reçineyle kaplanır, genellikle bu kaplama işlemi için epoksi malzeme kullanılır. Yapılan kaplama, kompozit malzeme üretiminde kullanılacak reçine ile iplik arasında bir arayüz görevi yapar (Arıcasoy 2006).

Ticari sürekli karbon iplikler genellikle lifler (bükülmemiş bundle) şeklinde bulunmaktadır. Bu iplikler 1000-24000 ipçikten oluşmaktadır (Chung 1994). Bahsettiğimiz iplikler piyasada kaplamalı ve kaplamasız olarak mevcuttur. Kaplama, ipliğin daha kolay taşınabilmesini sağlar ve iplik ile matris arasında oluşan bağları pozitif anlamda etkilemektedir.



Şekil 2.4 Karbon ipliklerin üretim prosesi (Chung 1994).

Polimerik kompozit malzemelerde, yüksek performanslı karbon iplikler en çok tercih edilen dolgu malzemesidir.



### **2.3.1 Karbon ipliklerin özellikleri**

Genel olarak karbon ipliklerin çekici özellikleri böyle özetlenir:

1. Yüksek çekme modülü ve yüksek mukavemet
2. Yüksek yoğunluk
3. Düşük ısı genleşme katsayı
4. Oksijen yokluğunda, 3000°C'ye kadar ısıl dayanıklılık
5. Mükemmel sürünme dayanım
6. Kimyasal etkilere dayanıklılık (özellikle güçlü asitler)
7. Bio uyumluluk
8. Yüksek ısıl iletkenlik
9. Düşük elektriksel direnç
10. Sürekli formda bulunabilmek
11. Zamana bağlı maliyeti azaltmak

Karbon ipliğın, anizotropi olması, düşük gerilme ve düşük basınç mukavemet ve oksit olmaya rağbeti, bu malzemenin en önemli dezavantıjıdır.

### **2.4 Matris Malzemeleri**

Kompozit malzemesi takviye elemanı ve matris malzemelerin birleşmesinden üretilmektedir. Matris, takviye elemanını sarar ve böylece kimyasal ve çevresel zararlara karşı korur. iplik malzemesi daha fazla yük taşıma imkanı sağlayabilmek için, matrisin; Takviye elemanına göre, düşük modül ve büyük uzama modülüne sahip olması gerekmektedir (Mazumdar 2002).

Şahin (2006) matris malzemelerinin kompozit içindeki görevlerini; iplikler arasına emdirilmeli, elyaflar ısıtabilmeli, kimyasal veya belli şartlarda yapışması

için bağ oluşturmali, mümkün olan düşük basınç ve sıcaklıkta hızlı şekilde katılşma yapabilmeli diye özetlemiştir.

Wang et al. (2011)'a göre matris seçimi, kimyasal, termal, elektriksel, çevresel, maliyet, performans ve üretim ihtiyacına dayalı yapılmaktadır.

İplik yönüne dik olan doğrultuda, matrisin özellikleri ve iplik matris arasındaki bağ kuvvetleri kompozit yapının mukavemetini belirleyici husustur. Matris, ipliğe göre daha zayıf ve esnektir. Bu özellik kompozit yapıların tasarımında dikkat edilmesi gereken bir husustur (Kazanç 2002).

Matris malzemesine göre, kompozit malzemenin bir sınıflandırmasını yapmak gerekirse; polimer matrisli kompozitler, metal matrisli kompozitler ve seramik matrisli kompozitler, üç farklı gruba ayrılabilir.

#### **2.4.1 Polimerik matrisler**

Polimer, birim atomların kuvvetli kovalent bağıyla birbirine bağlanmış bir yada daha çok tekrar içeren, uzun zincirli moleküldür. Polimer malzemesi (Plastik adıyla tanılan malzeme) benzer yapıya sahip olan polimer moleküllerin yığınağından oluşmaktadır. Bu olayda dikkat çeken konu ise, polimer moleküllerin değişik boyda olmalarının gereğidir. Katı bölgede moleküller hava ortamında, tesadüfi ve yarı kristalli, iki farklı biçimde donmaktadırlar.

Polimerik malzemeler kendi aralarında üç farklı guruba ayrılırlar:

1. Termoset plastikler
2. Termoplastik plastikler
3. Elastomer plastikler

Termoplastik polimerde, moleküller arasında kimyasal bir bağ yoktur. Onlar kendi yerlerinde zayıf ikinci bağ, vandervals veya hidrojen bağlar gibi molekül içi güçler vasıtasıyla kendi yerlerinde tutunurlar. Isı uygulamasıyla, bahsettiğimiz ikinci bağlar gittikçe zayıflar ve moleküller yer değiştirmeye başlar. Yetkili güç uygulamasıyla yeni bir yapılandırma meydana gelmektedir. Moleküller soğutma esnasında, yeni oluşturdukları yapılandırmaya dönerler ve ikinci bağ kuvvetleri geri yüklenir. Bu nedenle yeni bir katı şekil elde edilmektedir. Araştırmalarda

termoplastiklerin ısı vasıtasıyla yumuşamasına, şekillendirilmesi ve birçok benzer özelliğe sahip olması söz konusudur.

Diğer grupta yer alan termosetlerde, moleküller kimyasal bağlar vasıtasıyla birbirlerine bağlanarak rijit ve üç boyutlu yapıda bulunmaktadır. Bu çapraz bağlar kürleşme sürecinde oluşturulmaktadır. Kürleşmiş termoset polimeri sıcaklık uygulamasıyla eritmek imkansızdır. Gerçi çapraz bağların, zayıf tutunması, yüksek sıcaklıkta malzemenin yumuşatmasına yol açabilir. Geleneksel olarak, termoset polimer iplik takviyeli kompozitlerde matris malzemesi olarak kullanılmaktadır. Polimer kürleşmeden önce, iplikler, bulunduğu bu kimyasal ortamda kayabilme imkanına sahiptir (Mallick 2007).

İpliğin yüzeyinde ölçülen ıslanabilirlik özelliği, fiber ve matrisin daha iyi etkileşimini sağlamaktadır. İplik/reçine arasındaki açığı, malzemenin ıslanabilirlik ölçümüdür. İplik malzeme ne kadar iyi ıslanırsa, o kadar da kompozitin mekanik özellikleri iyidir. Termosetlerin diğer avantajlarından bahsetmek istersek, malzemenin sıcaklığa dayanıklılığı ve kimyasal dayanım en üst sıralarda yer almaktadır, Diğer taraftan termoplastiklere göre daha az sürünme ve gerilme gevşemeye sahiplerdir.

Termoplastiklerin kendine göre belirgin avantajlara sahip olmasına rağmen sürekli iplik takviyeli kompozit malzemelerdeki gelişme hızı çok düşüktür. Termoset matrisli sürekli iplik dolgululu kompozitlerde bu hız oldukça yüksektir, bu da malzemenin düşük erime ve çözülme viskozitesinden (ipliklerin birleşmesini engelleyen unsur) kaynaklanmaktadır.

#### **2.4.2 Epoksi reçine**

Epoksi reçinenin çıkış maddelerinde ‘epoksit’ gurubu ihtiva eden termoset polietilerden ibarettir. Tepkimeye geçen ham made ürünleri koşullara bağlı olarak, sıvı, viskoz sıvı veya katı halde olabilir. Molekül kütleleri 900-9000 kadardır. Epoksi malzemesi sert, esnek ve kimyasal maddelere karşı dirençli tipleriyle sivil ve askeri amaçlı büyük bir kullanım alanına sahip, değerli bir polimer sınıfıdır. Epoksi döküm ve basınç kalıplama ile biçimlendirilebilir termoset plastiktir.

Epoksi reçineler, kullanım sırasında, bazı yardımcı kimyasal maddelerle karıştırılarak oda sıcaklığında veya zamandan kazanmak amacıyla fırınlanarak kür

edilmektedir. Böylece yapının, çapraz kanat bağlarla sağlanmaktadır. Sertleştirici denilen bu kür kimyasallar poliamin, poliamid, polisülfid ve asit gibi maddelerdir

### 2.4.3 Epoksi malzemelerin özellikler

Epoksilerin elektrik, ısı direnci, kimyasal direnci ve mekanik özellikleri çok iyidir. Sertliğe ilave, esneklik ve darbeye dayanım, yüksek yapışma gücü ve korozyona karşı metalleri koruma, epoksilerin belirgin özellikleridir.

Çizelge 2.3 Termoset polimerlerin mekanik özellikleri (Wang 2011).

Özellikler	Polyester	Epoksi	Silicon
Yoğunluk ( $kg/cm^3$ )	1.10~1.46	1.11~1.23	1.70~1.90
Gerilme mukavemet (MPa)	42~71	~ 85	21~49
Eğilme mukavemet (MPa)	60~120	~130	~ 69
Kopma uzamas (%)	5	5	1

Depolama ömrü epoksiler için genelde 24 aydır. Bu süre ortam sıcaklığı arttıkça kısalır. Depolama ömrü, viskozite, sertlik, ısıl direnç gibi özellikleri, kür aşaması için seçilen sertleştirici bir dereceye kadar kontrol edebilir.

Epoksinin yoğunluğu  $1.12-1.40 \text{ gr/cm}^3$  arasındadır. Mekanik özellikleri itibariyle yalnız başına kullandığında 280 MPa çekme dayanımını göstermektedir. Elektriksel bakımdan yalıtkanlık direnci çok iyidir ve dağılma faktörü çok düşüktür.

### 2.5 Karbon/Epoksi Kompozitler

Karbon iplik polimer matrisli kompozitler, ipliğin kısa ya da sürekli olmasına göre sınıflandırılır. İpliğin sürekli olması kompozitin mekanik, elektrik, ısı iletkenlik özelliklerini etkiler. Sürekli iplik, örgü veya tek yönlü iplik tipi kompozitler olarak üretilmektedir.

## 2.6 Termoset Kompozitlerin İmalatı

Dokuma veya kırılmış elyaflarla hazırlanmış takviye kumaşları hazırlanmış olan kalıp üzerine elle yatırılarak sıvı reçine elyaf katmanlarına emdirilir. İplik yatırılmadan önce kalıp temizlenerek jelkot sürülür. Jelkot sertleştikten sonra elyaf katları yatırılır. Reçine ise kompozit malzemenin hazır olması için en son sürülür. Bu işlemde elyaf kumaşına reçinenin iyi nüfuz etmesi önemlidir. El yatırma tekniğinde en çok kullanılan polyester ve epoksinin yanı sıra vinil ester ve fenolik reçineler de tercih edilmektedir. Elle yatırma yoğun işçilik gerektirmesine rağmen düşük sayıdaki üretimler için çok uygundur.

Poltrüzyon yöntemi, sürekli sabit kesitli kompozit profil kompozit parçası elde etmek amacıyla kullanılmaktadır, bu yöntemde iplikler makaradan çıktıktan sonra polimer banyosundan geçmesiyle ön emdirilme aşaması gerçekleştirilir. En son aşamada ise ön emdirilmiş iplikler, sıcak kalıpta yerleştirilir.

Reçine transfer kalıplama (RTM) yönteminde daha hızlı ve uzun ömürlü malzeme üretimi söz konusudur. Takviye malzemesi türü olarak keçe, kumaş veya ikisinin kombinasyonu kullanılır. Takviye malzemesi önceden kalıp boşluğunu dolduracak şekilde kalıba yerleştirilir. Elyafın kalıp içinde sürüklenmesini engellemek için, geç çözünen reçineler kullanılır. Ana matris ise kalıp içine pompalanır. Bu yöntemde kalıp içindeki havanın dışarı çıkarılması ve reçinenin iplik içine iyi işlenmesi için vakum kullanılmaktadır.

Püskürtme, jelkot uygulanmış kalıp üzerine elyafı ve reçineyi püskürterek işleme yöntemidir. Hava ile çalışan bir püskürtme tabancası bir taraftan elyafı kırarak püskürtür, diğer taraftan katalizlenmiş reçineyi püskürtür. Kalıp yüzeyinde elyaf ve reçinenin bir laminant oluşturması için rulolanır. Elyafın ve reçinenin kalıp üzerine püskürtülmesinden hemen sonra bir rulo ile reçine ile ıslanmış elyaf kalıp üzerine yatırılmalı ve hava kabarcığı kalmamalıdır. Yatırılan elyaf üzerine istenilen et kalınlığı elde edilene kadar kademeli olarak elyaf ve reçine püskürtmeye devam edilmelidir.

Otoklav, kesin basıncın ve emişin kontrol edilebildiği basınçlı bir kaptır. Otoklav, özel amaçlar için yüksek kalitede kompozit üretebilmek amacıyla yüksek maliyetli bir yöntemdir. Bu yöntem kür şartları tam olarak kontrol edilebilir. Otoklavda kompozit üretimi diğer yöntemlere göre daha uzun sürede yapılır ve daha pahalıdır.

Elyaf sarma yöntemi, silindirik şekilde istenen sürekli iplik kompozitler için kullanılan yöntemdir, iplikler bir makaradan çekilerek dönen bir manderel üzerine sarılır. İplikler sarmadan önce veya sarıldıktan sonra reçineyle emdirilir. Elyaf sarma ile basınçlı tanklar üretilmektedir. Manderel sıcaklığı, emdirilen reçine sıcaklığı, emdirme süresi, ipliğin gerilim miktarı bu süreçte dikkate alınması gereken parametrelerdir.

Mazumdar (2002)'a göre Karbon/epoksi kompozit malzemede, manderel sıcaklığı 70-80°C aralığı, reçine sıcaklığı ise 80-85°C aralığı, emdirme süresi 1-2 saniye ve fiberi gerilim miktarı 8.3-16.6 MPa'a kadar önerilmektedir.

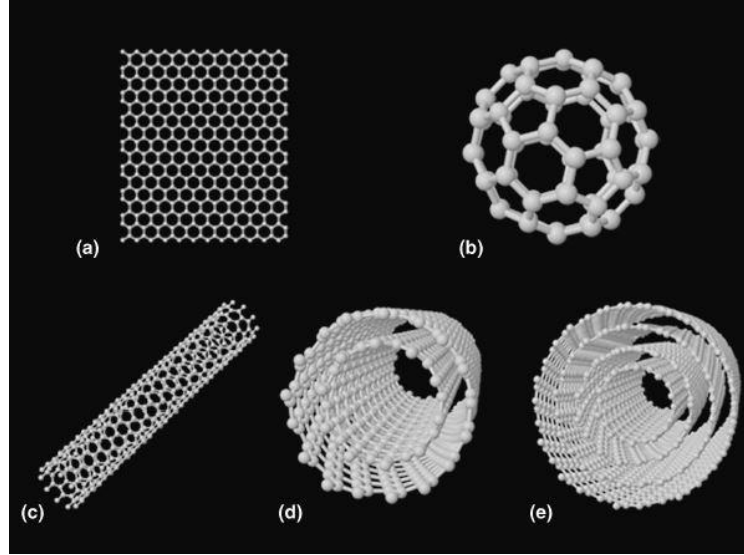
Yukarıda bahsedilen kompozit üretim yöntemlerin birçoğunda ipliğin ön emdirilmesi söz konusudur. kompozitlerde kullanılan Termoset malzemesi, sıvı formundadır.

Termoset matris kompozitlerin kürleşmesi için gereken sıcaklık, sıcaklık rezistansı ile temin etmektedir. Bu ısıtma makrodalgayla yapılır. Mikrodalga kullanırken karbon fiber yüzeyi ve epoksi matrisdeki amine grupların kimyasal bağlantısı güçlendirilmektedir. Diğer yaygın üretim yöntemleri ise; Ekstrüzyonla kaplama yöntemi, hazır kalıplama yöntemi, savurma kalıplama yöntemidir.

## **2.7 Grafen Nanoparçacık**

Boyutu 100 nanometrenin altında olan nanoparçacıklar, hacimsel yapılı malzemelerden çok daha farklı ve üstün özellikler sergilemektedirler. Nanoyapılı parçacıkların gösterdikleri üstün özellik sayesinde elektrik-elektronik, biomedikal, otomotive ve kimya gibi endüstriyel sektörlerde büyük bir kullanım alanına sahiptirler.

Grafen, karbonun bal peteği şeklindeki altıgen iki boyutlu kristal yapısıdır. Fiziksel açıdan alışılmamış elektrik uyarımlar sergilemesinden dolayı, bir atom kalınlığındaki grafit, yani grafen, son yıllarda üzerinde en çok çalışılan iki boyutlu yapıların başında gelmektedir. De la fuente (2012)'ye göre grafen, 0,142 nm atomlararası bağ uzunluğuna sahip olan bir karbon alotropudur.



Şekil 2.5 Karbon nanoparçacıklar a) grafen, b) fuleren, c) CNT, d) DWC  
e)MWCNT (Grady, 2011).

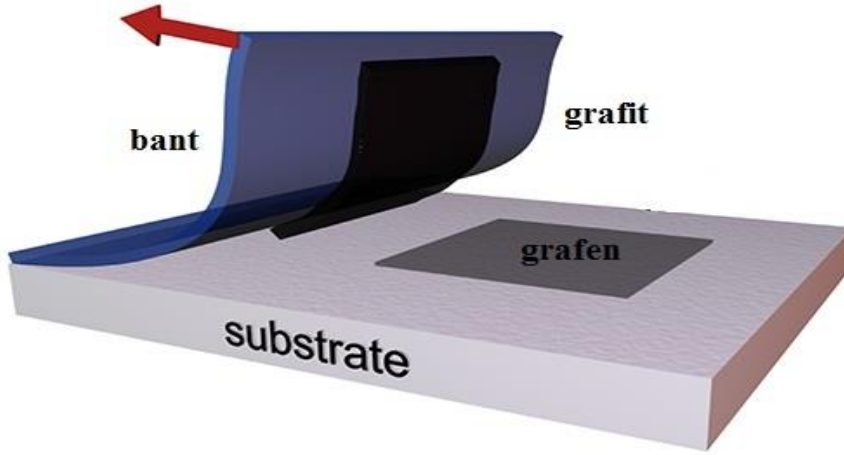
Grafenin olağanüstü özellikleri bu maddenin nanokompozit imalatında ilgileri çeken nanomadde olmasına sebeptir. Stankovich et al. (2006)'ın tahminine göre grafenin gözlemlenen gerilme mukavemeti, diğer benzer malzemelere göre çok yüksek seviyededir. James Hones ve grubunun bir çalışmasında, AFM (Atomic Force Microscop) kullanarak malzemenin kırılma mukavemetinin miktarını ölçümüne başlamışlar. Onların bulgularına göre bu değer 1770 nN'u bulmuştur. Grafen 1TPa young modüle sahip olması da bu maddenin dikkat çeken mekanik özelliğidir. Paul ve arkadaşları grafenin standart gazlara (helyum gibi gazlar) karşı geçirmez olduğunu belirlemişler.

Grafenin termal iletkenliği bakırdan yüksektir. Bu özellik, maddenin kolayca ısı dağıtım imkanına sahip olmasını sağlar. Son zamandaki çalışmalarda, 600/(m.k) termal iletkenliği ortaya çıkmıştır. Grafenin  $2630 \text{ m}^{-1}$  özgül yüzey alanı, CNT'un  $1315 \text{ m}^2 \text{ gr}^{-1}$  miktarına göre daha fazla avantaj kazanır. Bu özellik de malzemenin daha fazla enerji toplama potansiyeline sahip olması demektir (Stankovich et al., 2006).

Böyle önemli özellikleri içeren grafen, fizikçiler, kimyacılar, malzemeciler ve mühendisleri bu potansyelleri ortaya çıkması amacıyla kendine doğru çekmektedir. Grafeni, nano ölçüde takviye malzemesi olarak kullanınca, daha fazla sertlik ve mukavemet elde etmek söz konusudur. grafen izolasyonu, yıllık üretim miktarı olan 200 tonu 15 ton daha artırmaktadır. Grafen dört farklı yöntemle imal edilebilmektedir:

1. Kimyasal buharda biriktirme,
2. Elektriksel yalıtkan yüzeyle grafen filmi geliştirme,
3. Mekanik dökülme yöntemiyle grafit malzemesinden grafen elde etme,
4. Grafen oksit gibi grafen türevlerinden grafen elde etme,

Son yöntem bu malzemenin kompozitlerde kullanma potansiyelini göstermiştir.



Şekil 2.6 Mekanik dökülme ile tek tabaka grafen eldesi (Singh et al., 2011).



### 3. LİTERATÜR ÖZETİ

#### 3.1 Karbon/Epoksi Kompozitler

Karbon/epoksi kompozitlerin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi konusundaki çalışmalar, 1970'lerde başlamıştır. Özellikle, projenin konusu olan karbon/epoksi film kompozitlerle ilgili iyileştirme çalışmalarına bakıldığında ise, 2000'li yıllarda çeşitli çalışmalara rastlanmaktadır. Karbon elyafın ortaya çıkışı, 1879'da Edison'un elektrik lambalarına uygun karbon filament imalatı için patent almasıyla başlamıştır, asıl öneminin anlaşılması ise, 1960'ların başında havacılık sektöründeki hafif ve daha iyi malzeme ihtiyacı ile gerçekleşmiştir. Karbon elyafları, çelik, alüminyum, titanyum, berilyum, bor, cam gibi geleneksel malzemelerden farklı kılan, elde edilen polimerik kompozitler sayesinde yaklaşık %40 hafiflik sağlayabilmesi, sahip olduğu özgül dayanım, elastiklik modülü ve yorulma dayanımı gibi üstün özellikleridir (Donnet et al., 1990; Daniel et al., 1994). Daha hızlı ve ekonomik uçabilir duruma gelebilmiştir.

Karbon iplik takviyeli epoksi kompozitlerin hava taşımacılığı sektöründe ve askeri amaçlı kullanımına (füze yapımı), uzay uygulamaları (uzay mekiği, uydu parçaları) ve sportif amaçlı kullanım (raket, golf sopası, olta çubuğu, bisiklet kadrosu, kayak, vb) eklenmiş (Mallick 1993), biyomedikal uygulamaları (kemik plağı, alt ekstremite protezleri, eksternal fiksatörler) üzerine yapılan çalışmalar ise devam etmektedir. Bu gelişmeler ışığında, karbon iplik takviyeli polimerik kompozitlerin, 2025 yılında 25 milyar USD'lik bir pazara ulaşması beklenmektedir [5]. Artan yüksek teknoloji ve mühendislik uygulamaları ile seri üretimdeki artış sonucunda, karbon elyaf tüketiminin günümüzde, 30.000 ton/yıla yaklaştığı, fiyatının 1970'teki 300 USD/kg'den 5 USD'ye indiği ve 2015'te 2,3 milyar USD'lik bir pazar tahminlendiği rapor edilmektedir (Donnet et al., 1990). Türkiyede de karbon elyaf üretimi, AKSACA markasıyla 2008'de başlamıştır. Önerilen bu projede, karbon elyaf temini ve bazı elyaf testlerinin gerçekleştirilmesi konularında, AKSA Akrilik A.Ş'den destek sağlanacaktır.

Uzay ve havacılık pazarında çoğunlukla tercih edilen epoksi reçineler, polyester ve vinilestere göre yüksek darbe tokluğuna sahiptir ve bunun sonucu olarak, imal edilen levhaların oldukça iyi yorulma performansı göstermesi beklenir. Genellikle, epoksi ve kürleşme ajanı denen iki kısımdan oluşan epoksi reçineler, bazı film kompozit sistemlerinde olduğu gibi, bazen ilave sertleştirici ya da hızlandırıcı katkıları da gerektirebilir. Epoksinin, oksijen ve iki karbondan oluşan üç

elemenli halka şeklindeki kimyasal yapısı, grubu asit ve bazlarla reaktif kalır. Bu halka yapıya, oksiran halkası ya da glisidil grubu da denir. Amin ve anhidridlerle tepkimeleri yaygın olan epoksilerin, kürleşme ajanları da bu nedenle amin, anhidrid ve katalitik olarak üç çeşittir. 180 °C’de kürleşen epoksilerle, diğer reçinelere göre iyi mekanik özellikte levhalar üretildiğinden, genelde uzay ve havacılık sektörü için film kompozit üretiminde bunlar tercih edilir. Sadece birkaç gün ortam sıcaklığında kalabilen bu epoksi sistemlerin kürleşme ajanları, aromatik aminlerdir. 120 °C’de kürleşen epoksi sistemleriyle üretilen film kompozitler, ortam sıcaklığında 2 hafta ila birkaç ay arasında kalabilmektedir. 60-100 °C’de pişen sistemler ise, spor malzemeleri üretiminde kullanılmaktadır. Projede kullanılacak olan film kompozit epoksi sistemi, oda sıcaklığında pişen, Huntsman Advanced Materials ürünü Araldite LY 556 epoksi reçine, Aradur 5021 sertleştirici hamur ve Hardener XB 3403 poliamin bazlı sertleştirici üçlüsünden oluşmaktadır.

### **3.2 Karbon/Epoksi Kompozitlerin Mekanik Özelliklerinin Geliştirilmesi**

Kompozit malzeme üretiminde kullanılan en iyi yöntemlerden biri, tabakalı film kompozit yöntemidir. Bu üretim tekniğinde, kuvvetlendirici iplikler, önceden reçine ile ıslatılarak uygulamaya hazır hale getirilir. Genelde, yaygın olarak epoksi reçineler kullanılır. İplik/reçine oranının sıkı bir şekilde kontrol edilebilen bu yöntem, uzay ve havacılık sektöründe yoğun olarak kullanılmaktadır. Film kompozitlerde, vakum veya basınç altında imal edildikleri için, tabakalararası yapışma çok başarılıdır ve boşluklar asgariye indirilmesi mümkün olmaktadır. Dünya pazarındaki karbon elyafın %55’i film kompozit yapımında kullanılır.

Karbon/epoksi film kompozitlerin muhtemelen çoğu, büyük bir tüketici olan TAI (TUSAŞ Havacılık Ve Uzay Sanayi A.Ş.) tarafından ithal edilerek Türkiye’ye girmektedir. Kaliteli kompozit üretiminde yaygın olarak tercih edilen film kompozitlerde dünya pazarının 2013’te 4,4 milyar USD’ye ulaşması beklenmektedir (Mazumdar 2008). Önerilen bu projede, film kompozit imalatı, bölüm imkanları dahilinde bulunan epoksi film kompozit makinesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

İplik takviyeli polimerik kompozitlerde, iplik/reçine ara yüzey özellikleri, iki bileşenin kimyasal/morfolojik doğası ve fiziksel/termodinamik uyumuna bağlıdır ve kompozitin genel performansını bu bileşenlerin uyumu etkiler (Kim and Mai 1998). Dolayısıyla, kompozit malzemenin mekanik dayanımı, üretim

parametrelerinden de önce, elyaf/reçine uyumunun, yani ara yüzey bağının bir fonksiyonudur (Erden vd., 2009). Elyaf/reçine ara yüzey bağı ise, mekanik etkileşim, adsorpsiyon ve ıslanma, elektrostatik çekim, kimyasal bağ, reaksiyon bağı ve değişim reaksiyonu bağı gibi mekanizmalara bağlıdır. Bu temel mekanizmaların yanısıra, hidrojen bağı, van der Waals kuvvetleri ve diğer düşük enerjili kuvvetler de etkili olabilmektedir (Erden vd., 2007).

Elyaf/reçine uyumunun artırılması, elyaf ve reçinenin modifikasyonu yoluyla gerçekleştirilmektedir. Bunlar genel olarak, elyaf yüzey işlemleri, reçine modifikasyonu ve uyum artırıcı kaplamalar şeklinde gruplandırılabilir (Erden vd., 2009). Karbon elyaflar için uygulanan yüzey işlemleri, oksidatif (sıvı fazda oksidasyon, gaz oksidasyonu ve plazma oksidasyonu) ve oksidatif olmayan (viskirlama, plazma polimerizasyonu, polimer aşılama ve pirolitik karbon depozisyonu) işlemler olarak ikiye ayrılır. Sıvı fazda oksidasyon işlemi elektrokimyasal ( $HNO_3$ ,  $NaOH$ ) ve kimyasal ( $HNO_3$ ,  $H_2O_2$ ,  $KMnO_4$ , vb), gaz oksidasyonu işlemi havada, oksijen ortamında ve katalitik oksidasyon olarak, plazma oksidasyonu ise  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $NH_3$ , vb şeklinde gerçekleşir (Erden vd., 2008). Oksidatif yüzey işlemleri, karbon elyaf yüzeyinde karboksil, fenol ve hidroksil gibi asidik fonksiyonel gruplar oluşturur (Mallick 1993).

Karbon/epoksi kompozitlerin mekanik özelliklerini iyileştirmek için literatürde sıklıkla kullanılan yöntemler olarak, gaz oksidasyonu (hava, ozon, RF plazma), sıvı fazda oksidasyon ( $Si_3N_4$ ,  $NaClO$ , elektrolitik), viskirlama ( $Si_3N_4$ ,  $TO_4$ ,  $SiC$ ), pirolitik karbon depozisyonu ( $CH_4$ ,  $FeC$ ,  $SiC$ ) ve polimer aşılama sayılabilir. Polimer aşılama çalışmaları, maleikanhidridin stiren, hekzan, oktadeken ve metilvinileter ile kopolimerlerini kapsamaktadır (Donnet et al., 1993). PAN-bazlı karbon elyaflara oksijen plazma yüzey işlemi uygulandığında, epoksi ile ara yüzey kayma dayanımı (IFSS: Interfacial shear strength) artmış, yüzey alanı değişmemiş, tabakalararası kayma dayanımı (ILSS: Interlaminar shear strength) %28 iyileşmiş, fakat darbe dayanımı değişmemiştir. Aynı çalışmada poliizobütülen kaplanan elyaflarla yapılan kompozitlerin darbe dayanımı %37 artmış, fakat ILSS'si %21 azalmıştır (Pittman 1998). Hava plazması ve endüstriyel oksidasyona maruz kalan karbon elyaflardan imal edilen epoksi kompozitlerin, işlemsiz elyaflarla olana göre, enine (transverse) çekme dayanımı ile Mod-I ve Mod-II kırılma tokluğunda artış gözlenmiştir (Atkinson 1998).

### 3.3 Tabakalı Film Kompozitlerin Geliştirme Çalışmaları

Projenin konusu olan film kompozitlerle ilgili iyileştirme çalışmalarına özellikle bakıldığında ise, elle imal edilen karbon/epoksi filmlerdeki PAN-bazlı karbon elyafın,  $\gamma$ -ışınlama ve yükseltgenme-indirgenme tepkimesi yoluyla, akrilik asitle modifiye edildiği görülmektedir. Elyaf yüzeyinin daha pürüzlü olduğu, enerjisinin arttığı ve oksijen bileşeni ile karbonil, karboksil ve ester fonksiyonel gruplarında artış gözlemlendiği belirtilmiş, tabakalı kompozitlerin ILSS'sinin yükseldiği raporlanmıştır (Xu et al., 2008). Karbon elyaflara,  $\gamma$ -ışınlama yoluyla akrilik asit aşılması yapılan benzer bir çalışmada, elyaf yüzey pürüzlülüğü, enerjisi ve oksijen bileşeninin arttığı, karbon/epoksi kompozitin ILSS değerlerinin yükseldiği görülmüştür (Xu et al., 2007). Karbon elyafın sürekli anodik oksidasyona tabi tutulduğu ve üç farklı epoksinin karıştırıldığı bir çalışmada, elyaf mukavemetinin biraz azaldığı, yüzey pürüzlülüğü, oksijen grupları ve ıslanabilirliğinin arttığı, ILSS'nin reçine karışımına göre değiştiği sonucu bulunmuştur (He et al., 2010). Praseodimyum nitrat çözeltisinde ıslatılan ve  $\gamma$ -ışınlanan karbon elyafların yüzey oksijen, karbonil, karboksil grupları ve pürüzlülüğü, praseodimyum miktarı ve düzensizlik derecesinin arttığı ve epoksi ile kompozitlerinde ILSS artışı izlenmiştir (Xu et al., 2007).

### 3.4 Nanokompozitlerin Özellikleri

Çalışmalardaki sonuçlar, nano-boyutlu parçacıkların polimer kompozitlere ilavesinin, mekanik ve termal özelliklerinin artmasını göstermiştir. Parçacıkların, polimer özellikleri üzerinde olumlu bir etkiye sahip olması için matris ve nanoparçacıklar arasındaki arayüzey bağları iyi olmalıdır. İyi bir arayüzey, matris ve ipliğin yük transferini etkilemektedir. Yük transferi matris ve parçacıklar arasındaki arayüzey kayma gerilmesine bağlıdır. Malzemedeki yüksek arayüzey kayma gerilim, uygulanan yükün parçacıklara transferini sağlar (Liao et al., 2004). Matrisden nanoparçacıklara aktarılan yük arayüzey bağlar mukavemeti ile ölçülür.

Arayüzey bağları iyileştirmek için, nanoparçacıklara yüzey işlemi yapılır veya malzeme işlevselleştirilir. CNT'ların yüzey işlemlerin üzerine yoğun çalışmalar yapılmıştır. Wei et al. (2001), CNT ve polyetiler arasında kimyasal bağ yaparak, CNT'ün yük transferi ciddi miktarda artışını başarmışlar. Garg et al. (1998), başka bir kimyasal fonksiyon grubuyla, yük transfer miktarını arttırmışlar.

### 3.5 CNT Tabanlı Nanokompozitler

Geleneksel polimer matrisli kompozitlerin özellikleri, CNT, grafen, karbon nanofiber gibi nanoparçacıkların ilavesiyle artmaktadır. Matrisin mukavemeti ve darbe direncin azalmasına sebep olan mikroskopik dolgulu malzemeler aksine, nanoparçacıklar malzemenin sertliği, tokluğu ve ısıya dayanıklılığını etkiler. Kompozit malzemenin kırılma tokluğunu arttırması, nanoparçacığın en büyük ayrıcalığıdır (Gojny et al., 2004).

Gojny et al. (2004) düzenlediği bir çalışmada, DWCNT kullanarak nanoparçacıklar ilavesinin kırılma tokluğuna etkisini incelemiştir. Sonuçlara göre nanokompozitin kırılma tokluğu, saf epoksi ile kıyaslanınca daha yüksek bir miktardır. Ayrıca nanotüpün ilavesi, polimerin sertliğini de artmıştır.

### 3.6 Çoklu Ölçekli (multi-scale) Kompozitler

Havacılık ve savunma sanayide daha hafif ve yüksek performanslı malzemelere talep artması sayesinde, çoklu ölçekli kompozitlere ilgi de iyice artmıştır. Bu kompozitler karbon, kevlar gibi yüksek performanslı dolguların, CNT ve grafen gibi nanomalzemeler ile birleşmesinden elde edilir. Buradaki kavram geleneksel dolguların düzlemsel güçlendirici olarak kullanması ve nanoparçacıklarda malzemenin kalınlık yönünden özelliklerinin iyileştirilmesidir.

İplik dolgulu nanokompozit elde edilmesi için çalışmalarda çeşitli tekniklerden yararlanmıştır. Nanoparçacığın iplik yüzeyinde geliştirmesi veya nanoparçacığın matris içinde karışımı en yaygın olan yöntemlerdir.

#### 3.6.1 Hiyerarşik iplik dolgulu kompozitler

Nanoteknolojik gelişmelere paralel olarak, karbon/epoksi mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla, film kompozitlerle ilgili de çalışmalar yapılmıştır.

Bu kapsamda yapılan bir çalışmada, karbon fiber epoksi kompozitlerin arayüzey dayanımını arttırmak için direkt olarak kaplamasız karbon fiber üzerine nanoparçacık aşılması yapılmıştır. Nanoparçacık olarak grafen oksit kullanılan bu çalışmada yüzey topografyası SEM ile incelenmiş, karbon iplik epoksi arayüzey dayanımı mikro yapışma ve kısa kırılgan kayma testleri ile incelenmiştir. Çalışma

sonuçlarında ILSS dayanımının artışı ve bu artışın kompozitin diğer mekanik özelliklerini de etkilediği vurgulanmıştır (Zhang et al., 2012).

Bekyarova et al. (2007) VARTM tekniği kullanarak, karbon ipliği, karbon nanotüplerle kaplanması malzemenin kayma mukavemetinde 30% artışa sebep olduğu gözükmiştir. Bu çalışmada oksidasyon işlemi ile karbon iplik yüzeyinde fonksiyonel gruplar oluşturması ve ipliğin zayıf tabakalarının kaldırılması hedefe alınmıştır. VARTM yönteminde karbon ipliğin ticari kaplaması kaldırmadan, çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir. Arayüzey mukavemeti iyileştirilmesi ile kaplamanın malzemede etkisi incelenmiştir (Li et al., 2013).

Liu et al. (2012) grafen oksit katkılı epoksi nanokompoziti üretimi için çok yeni ve basit bir yöntem uygulamıştır. Bu yöntem başarıya ulaşmış ve üretilen kompozitlere üç nokta eğilme, darbe, TGA ve DMA testleri yapılmıştır. Kütlece %1 oranında katkının eğilme modülü ve mukavemetini ve darbe dayanımı arttırdığı rapor edilmiştir. TGA analizi bu katkılamının termal stabiliteye etkisini saptayamamıştır.

Karbon elyaflara elektrodepozisyon yöntemiyle karbon nanolif ilave edildikten sonra elde edilen hiyerarşik epoksi kompozitlerin ILSS ve bası dayanımında önemli bir değişim gözlenmemiştir (Rodriguez et al., 2011). Başka bir çalışmada, Acar (2013)'ın yüksek lisans tezinde, grafenoksit modifiyeli nanoepoksi kullanılarak üretilen film kompozitlerde yapılan mekanik testler sonucunda, çekme ve eğilme mukavemetlerinde sırasıyla %41 ve %33'lere varan artışlar sağlanmıştır. Tabakalararası kayma dayanımı (ILSS) değerinde %58'e varan ciddi artışlar sağlanarak kompozitin arayüzey dayanımı iyileştirilmiştir.

Li et al. (2013), grafen tabakaları üzerinde karbon nanotüp geliştirerek elde ettikleri hibrid nanoparçacık ile epoksi reçineyi takviye etmişlerdir. Bu nanoepoksi karışımının optimum dağılım sağladığı ve kompozitin yük dağıtma kabiliyetinin arttığı belirlenmiştir. %0,5'lik bir hibrid katkı ile çekme mukavemeti %36 artarken elastisite modülü %40 artmıştır.

### 3.6.2 İplik dolgulu nanokompozitler

Saf epoksi gevrek doğasından kaynaklanan çatlak ilerlemesi karşısında düşük bir dirence sahiptir. Bu malzemenin esneklik ve darbeye dayanıklılığını arttırmak için, epoksiye nanoparçacık eklenmesi önerilir. Örneğin CNT yüksek bir enerji

yutuculuğuna sahiptir o yüzden epoksinin darbeye dayanıklılığını artırması için iyi bir ilave maddesi sayılır.

CNT emici malzeme rolü oynayarak malzemeye uygulanan darbeyi emerek çatlak ilerlemesini geciktirir. CNT malzemenin darbeye dayanıklılığını artırma ile birlikte, matrisin mekanik ve termal özelliklerini de iyileştirir.

Nanoparçacık ilavesi (özellikle CNT ve grafen) epoksi malzeme özelliklerini iyileştirmesi için üç farklı etki yaratır:

1. Grafenin esnek olması malzemenin iyi bir enerji emici olmasına sebeptir,
2. Çatlağın desenini değiştirerek, çatlak ilerlemesini engeller,
3. Matris ve grafen arasındaki arayüzey bağlar malzemenin daha dayanıklı olmasını sağlar.

Tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT: Single Walled Carbon Nanotube) ilavesiyle modifiye edilen epoksi reçine kullanılarak imal edilen film kompozitlerden yapılan tabakalı kompozit testlerinde Mod-I ve Mod-II kırılma tokluğunun %13 ve %28 oranında arttığı gözlenmiştir (Ashrafi et al., 2011).

Fulleren nano malzeme ilavesiyle modifiye edilen epoksi kullanılarak imal edilen film kompozitlerden elde edilen karbon/epoksi kompozitlerin çekme ve bası dayanımları, %0,5 fulleren ilavesiyle %2-12 oranında artmış, tabakalararası kırılma tokluğu ise %60 iyileşmiştir (Ogasawara et al., 2009).

Karbon/epoksi kompozitlerin tabakalar arası kırılma tokluğunun, epoksi reçineye karbon nanotüp ilavesiyle arttığı gözlenen bir makalede, çatlak ilerleme tokluğunun sırasıyla, çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT: multi walled carbon nanotube), ince çok duvarlı karbon nanotüp (TMWCNT: thin multi walled carbon nanotube), çift duvarlı karbon nanotüp (DWCNT: double walled carbon nanotube) ve modifiye MWCNT için giderek artarak %83'lük bir artışa ulaştığı bulunmuştur (Gorbatikh et al., 2011).

Elle yatırma tekniği kullanılan Avila et al. (2012) çalışmasında, karbon kumaşa grafen nanoparçacıklı takviyeli epoksi reçine emdirilerek, kompozitin

eğilme performansı incelenmiştir. Kütlece %0,5 grafen takviyesi, kompozitin eğilme dayanımını 623,01 MPa'dan 1259,92 MPa'a çıkarmıştır.

Literatürdeki çalışmalarda genelde, grafenin reçineye ekleme yoluyla matris modifikasyonu gerçekleştirilerek epoksi nanokompozitler elde edilmiştir. Proje kapsamında değerlendirilebilecek bir makalede, grafitten elde edilen grafenin epoksi reçineye eklenmesiyle imal edilen epoksi nanokompozitlerin kırılma tokluğu, çatlak direnci ve elastiklik modülü artış göstermiş, fakat çekme dayanımı düşmüştür (Zaman et al., 2011).

Diğer bir çalışmada ise, Rafiee et al. (2009) grafen epoksi nanokompozit kirişin burkulma performansı incelenmiş ve yalnızca %0,1'lik nanoparçacık katkısıyla, kompozitin kritik burkulma kuvvetinin %52 arttığı görmüştür, bu da reçine ve grafen tabakaları arasındaki yük transferinin iyileştiğini göstermiştir.

Epoksiye kütlece %0,1 oranında takviye edilen grafen ve tek veya çok duvarlı karbon nanotüplerin, kompozitin mekanik özellikleri üzerine etkileri de incelenmiştir. Buna göre, grafen nanokompozitlerde elastisite modülü yaklaşık %31 artarken, tek duvarlı karbon nanotüp kompozitlerde ise sadece %3 artmıştır. İlave olarak, Mod-I kırılma tokluğu performansı incelendiğinde grafen nanokompozitlerde %53'lük bir artış yakalanırken çok katmanlı karbon nanotüp kompozitlerde bu artış %20'ler seviyesindedir (Rafiee et al., 2009).



## 4. MALZEME VE YÖNTEM

### 4.1 Malzemeler

Bu çalışmada, kompozit bileşenleri olarak karbon iplik, Dow AKSA Advanced Composite Company şirketinden temin edilmiştir (Çizelge 4.1). Bu iplik ticari kaplamalı olarak tanımlanan 12K-A42 kodlu ipliktir.

Çizelge 4.1 12K-A42 karbon iplik özellikleri.

Gerilme direnci	4200 MPa
Gerilme modülü	240 GPa
Gerinim	1,8 %
Yoğunluk	1,78 $g/cm^3$

Epoksi reçine sistemi olarak Huntsman corporation (ABD) Araldite ® LY 1564 SP epoksi reçine ve Aradur ® XB 3486 sertleştirici ürünleri kullanılmıştır (Çizelge 4.2). Epoksi malzemesi, karbon iplik ve seçilmiş olan üretim yöntemine en uygun malzemedir.

Çizelge 4.2 Huntsman LY 1564 SP epoksi reçine özellikleri.

Gerilme direnci	70-74 MPa
Gerilme modülü	2860-3000 MPa
Eğilme mukavemeti	118-130 MPa
Eğilme modülü	2900-3050 MPa
Viskozite @ 25°C	200-300 cps

Kullanılan Grafen nanoparçacık, geçen çalışmaları göz önüne alınarak, Hummers metoduyla elde edilmiş grafen oksittir. Acar, V. (2013) yüksek lisans tez çalışmasında iki farklı grafen malzemesi kullanılmıştır. Bunların ticari olanı Graphene laboratory Inc. (ABD) şirketinden, diğeri ise laboratuvar ortamında, grafit malzemedен modifiye Hummers metoduyla üretilmiştir. Acarın çalışmasında

kullanılan numunelerde daha iyi mekanik özellikler gözükmiştir bu yüzden bizim tercihimiz de hummers metoduyla üretilen grafendir.

#### 4.1.1 Kimyasal oksidasyon ile grafen oksit (GO) üretimi

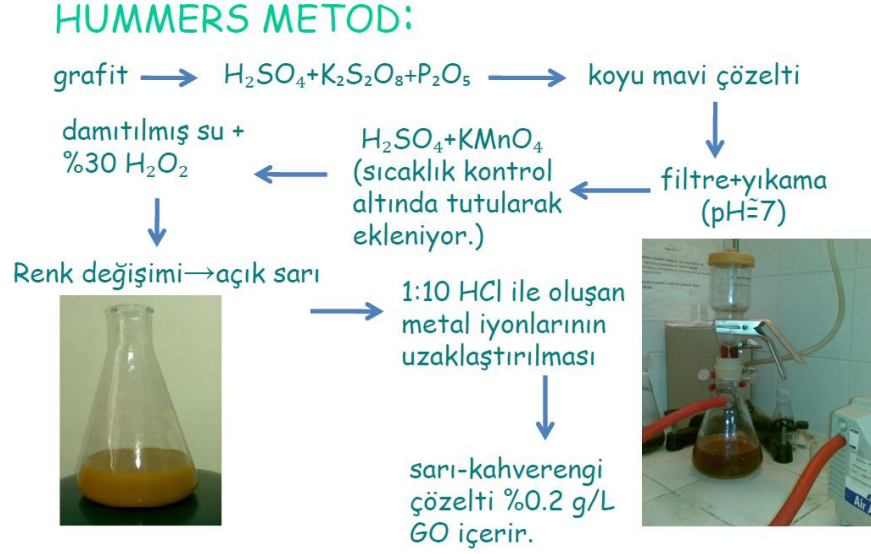
Bu aşamada; ticari grafenlere, Laachachi et al. (2007)'nin karbon nanotüplere uyguladıkları kimyasal oksidasyon metodu uygulanarak oksidasyon işlemi yapılmıştır. Metodun amacı grafen yüzeylerinde karboksilik asit grupları oluşturarak, grafen yüzeylerini işlevselleştirmektir. Bu çerçevede; 0,75 g ticari grafen ve 200 ml'lik etanol ( $C_2H_6O$ ) bir beher içine konularak, manyetik karıştırıcıda  $60^{\circ}C$ 'de iki saat (2s) karıştırılmıştır. Daha sonra ise manyetik karıştırıcıdan alınan grafen-etanol karışımı yirmi bir buçuk saat (21,5s) ultrasonik banyoda karıştırılmıştır. Bu işlemler, nano boyutlardaki grafen tabakalarının birbirinden ayrılması; topaklanmaması ve dibe çökmemesi için yapılmıştır. Ardından karışımdaki etanolün uçurulması amacıyla, karışım evaporatöre konulmuş ve etanol uçurulmuştur. Bu sayede, beher içinde sadece birbirinden ayrılmış grafen nanopartiküller kalmıştır.

Bu işlemlerin ardından, beherde üçe bir (3:1) oranında 250 ml'lik sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) / nitrik asit ( $HNO_3$ ) çözeltisi oluşturulmuştur. Çözelti ve grafen dolu beher,  $60^{\circ}C$ 'de ultrasonik banyoda yedi (7s) saat karıştırılmış, ardından oda sıcaklığında yaklaşık bir gün (24s) soğumaya bırakılmıştır. Soğuyan çözelti, 250 ml'lik deiyonize su ile seyreltikten sonra vakum süzme düzeneğine bağlanan filtre kâğıttan su trompu yardımıyla süzölmüştür. Bu işlem birkaç kez tekrar edilmiş ve filtre kâğıtlar üzerinde biriken "filtrasyon kekleri" grafen oksitler, kâğıt malzemeden alınarak  $70^{\circ}C$ 'de etüv içinde kurutulmuştur. Bu işlemin ardından grafen oksitler havanda dövülerek toz haline getirilmiş ve nihai olarak kimyasal okside olmuş grafen oksitler (GO) üretilmiştir.

Laachachi et al. (2007), CNT ler üzerine bu yöntemle uyguladıkları oksidasyon işleminin ardından FTIR ve TEM incelemelerinde bulunmuşlardır. Buna göre; FTIR sonucunda, CNT yüzeylerinde karboksilik asit gruplarına rastlanmıştır. Buna destek olarak; TEM sonuçlarında, CNT yüzeylerinin topoğrafyasında gözle görünür yüzey fonksiyonları oluşmuştur.

#### 4.1.2 Hummers metodu ile grafen oksit (GO) üretimi

Hummers metodu, grafitten grafen oksit sentezlemek için kullanılmaktadır. William S. Hummers, Jr., 1957 yılında geliştirdiği bu metot ile “grafitik asit sentezi” adı altında patent almıştır (Hummers et al. 1957).



Şekil 4.1 Hummers metodu ile grafen oksit (GO) üretimi (Arseven 2010).

Fakat grafit yapının daha iyi oksitlenmesi için çoğu zaman ön oksitleme işlemi uygulanır (Sreeprasad et al. 2008). Hummers metodu bu noktada modifiye olmuş olur. Bu çalışmada, Sreeprasad et al. (2008) nin uyguladıkları modifiye yöntem uygulanmıştır. Bu sayede yaprak tipi (leaf-like) grafenik yapılar elde edilmeye çalışılmıştır. Buna göre ilk önce grafitte ön yükseltgeme işlemi yapılmıştır. İlk olarak 500 ml'lik bir beherde, 12,5 ml sülfürik asit ( $H_2SO_4$ )  $90^\circ C$ 'ye ısıtılmıştır. 2,5 g potasyum persülfat ( $K_2S_2O_8$ ) ve 2,5 g difosfor pentaoksit ( $P_2O_5$ ) çözüne kadar karıştırıldıktan sonra behere eklenmiştir. Sıcaklık  $80^\circ C$ 'ye düşürüldükten sonra 3 g grafit tozu yavaşça eklenmiş, otuz dakika (30dk) içinde baloncuklu ürünün çöktüğü gözlemlenmiştir. Daha sonra, karışım dört beş saat (4–5s) aralığında  $80^\circ C$ 'de bekletilmiştir. Bu işlemden sonra ısıtım durdurulmuş ve karışım 500 ml saf su ile seyreltilerek gece boyunca bekletilmiştir. Karışım vakum süzme düzeneği ile filtre edilmiş ve oda sıcaklığında bir gece bekletilmiştir.

Daha sonra  $0^\circ C$ 'de buz banyosunda 115 ml sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) hazırlanmıştır. Önceki işlemlerde ön okside olmuş grafit, sülfürik aside eklenmiş ve

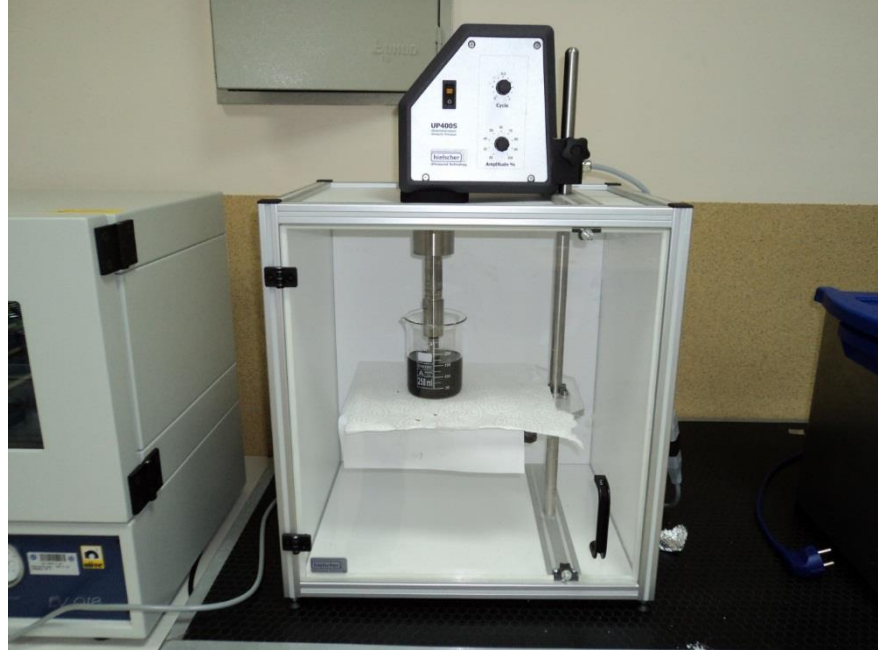
karıştırılmıştır. Ardından 15 g potasyum permanganat ( $KMnO_4$ ) karışıma yavaşça eklenmiş ve çözünmesi sağlanmıştır. Bu adımlar sıcaklığın  $10^\circ C$ 'nin üstüne çıkmaması için çok dikkatli şekilde yapılmıştır. Karışımın iki saat (2s)  $35^\circ C$ 'de tepkimeye girmesi sağlanmıştır. İki saat (2s) sonra 250 ml saf su, karışım sıcaklığı  $50^\circ C$ 'yi geçmeyecek şekilde eklenmiştir. Daha sonra karışım, ilave olarak iki saat (2s) daha karıştırılmış ve bu işlem sonrasında karışıma, 750 ml saf su ve 12,5 ml %30'luk hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) eklenerek, bir gün (24s) kendi halinde bekletilmiştir. Sonrasında karışımın üst kısmında yüzen parçacıklar alınmış ve kalan çözelti santrifüj edilerek art arda %10'luk hidroklorik asit (HCl) ve saf su ile yıkanmıştır. Elde edilen katı malzeme oda ortamında kurutulmuş ve %2'lik dağılımlı olana kadar seyreltilmiştir. Ürün metal kalıntılarında arındırılmak için üç hafta (3h) diyalize konulmuş ve dağılım oranı %2'den %0,5'e düşmüştür. Bu işlemler sonucunda modifiye hummers metodu ile okside olmuş grafen oksitler (GO) üretilmiştir.

## 4.2 Grafen Nanokompozit Malzeme

Grafen Oksitteki yüzey fonksiyonlar, reçine malzemesi ile daha iyi tutunmasını sağlar, ayrıca nanoparçacığın reçine içinde topaklanmasını ve çökmesini de engeller.

Singh et al çalışmalarını göz önüne alınarak asetonun iyi bir aracı olduğu varsayılarak mevcut Grafen oksit ilk başta aseton içine koyup ultrasonic homojenizatorda (Hielscher UP400S, Germany) onbeş dakika süreyle 90W ta karıştırılmış, hemen ardından Grafen oksit aseton karışımı Etüv cihazında  $80^\circ C$ 'da 6 saat bekletilmiştir.

Hacim oranı hesaplamalarına göre %0,2 grafen oranı, 0,04 gramdır. 16g epoksi malzemenin içine, 0,04g grafen eklenerek, ilk önce mekanik karıştırılmıştır. Daha sonra Şekil 3.2'de gösterdiği gibi bu karışımın ultrasonikte 90W da 15 dakika karışımı sağlanmıştır. Bu işlemlerin neticesinde grafen oksit katkılı epoksi reçine hazırlanmıştır.



Şekil 4.2 Ultrasonik homojenizatör içinde karıştırılan grafen oksit – aseton karışımı.

Son işlem olarak epoksi sistemi hazırlamak amacıyla bu karışıma 6g sertleştirici eklenmiştir. 16g epoksi malzemesi 6g sertleştirici malzemesi ile karıştırılmış, sonra karışım halinde olan epoksi sistemi film kompozit üretim yönteminde reçine malzemesi olarak kullanılmıştır.

Literatürdeki bulgulardan yola çıkarak kompozit malzemedeki iki ana madde, epoksi ve iplik, farklı hacim oranı oranlarda birleştirilmiştir. Bu çalışmada %60 karbon iplik ve %40 epoksi sistemi oran varlığı tercih edilmiştir.

Karbon iplik kütlesini hesaplamak için film kompozit cihazın özelliklerini bilmek önemlidir. Cihaz ölçülerine göre tamburun çapı 60cm iken her film kompozit üretiminde:

$$\pi \times 0.60 = 1.88mm$$

uzunlukta prepreg üretilmektedir.

Bundle karbon iplik genişliğini 7mm varsayarak Tamburun etrafına 30 sarım iplik sarınca

$$30 \times 7 = 210mm$$

Genişliğinde prepreg elde edilir. 30 sarım yaptığımız için toplamda

$$1.8 \times 30 = 56.4 \text{ mm}$$

bir iplik sarımı yapılmaktadır. Kullanılan Karbon ipliğin her metredeki ağırlığını 0,858 g düşünerek her bir film imalatında;

$$56,4 \times 0,858 \text{ g/m} = 48,4 \text{ g}$$

karbon iplik kullanılmaktadır. Karbon ipliğin yoğunluk miktarı  $1,9 \text{ gr/cm}^3$  var sayılarak fiberin hacimi:

$$V_{CF} = m_{CF} / \rho_{CF} = 48,4 \text{ g} / 1,9 \text{ g/cm}^3 = 25,4 \text{ cm}^3$$

Olarak hesaplanmaktadır. Daha önce bahsettiğimiz %60 karbon iplik ve %40 epoksi sistemin hacimi:

$$0,6 = \frac{V_{CF}}{V_{KOMP}} = \frac{V_{CF}}{V_{CF} + V_{Ep}} = \frac{25,4}{25,4 + V_{Ep}}$$

$$V_{Ep} = 16,9 \text{ cm}^3$$

Bu hesaplamalar neticesinde epoksi kütlesi

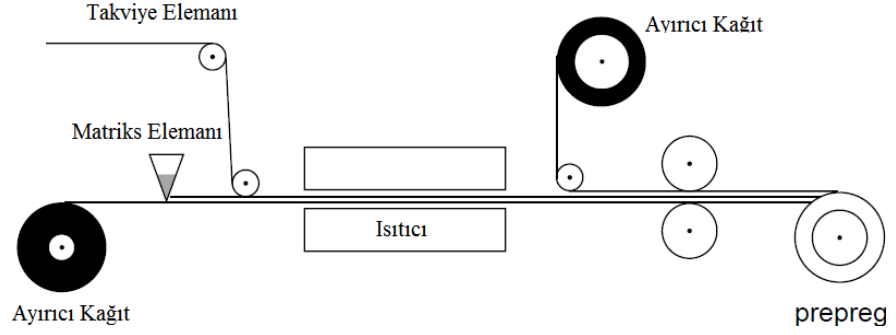
$$16,9 \text{ cm}^3 = m_{Ep} / 1,2 \text{ g/cm}^3$$

$$m_{Ep} = 20,28 \text{ g}$$

Epoksi sistemin kütlece karışım oranı 100:34 olarak belirlenmesine göre, 16 g epoksi malzemesi kullanınca 6 g da sertleştirici kullanması gerekmektedir.

### 4.3 Film Kompozit (Prepreg) Üretimi

Karbon iplik/epoksi kompozit imalatı için film kompozit (Prepreg: Pre-impregnated elyaf takviyeli kompozit) yöntemi tercih edilmiştir.



Şekil 4.3. Bir film kompozit cihazının şematik gösterimi (Hexcel Corporation 2005) .

Şekil 4.4'te görüldüğü gibi bobinden gelen ipliğin tamburun etrafına sarılması sağlanmıştır. İpliğin tamburdan daha kolay ayrılması ve kolayca taşınabilmesi için tambur üzerine yağlı kağıt yapıştırılmıştır.



Şekil 4.4 Film kompozit cihazı

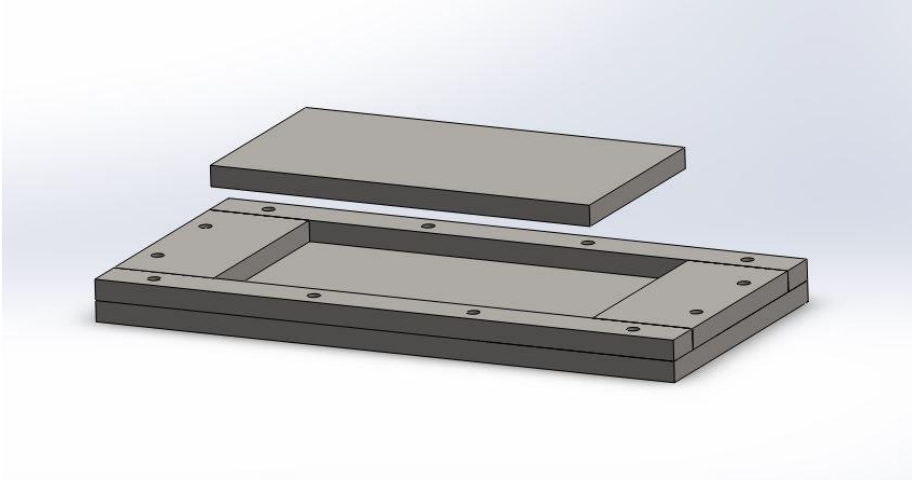
Karbon ipliğin, tambur etrafına sarımından 210×1880 mm'lik bir iplik filmi elde edilir. Bu sarma aşaması oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Bu aşama bittiğinde daha önceden hazırda bulunan epoksi sistemi, bir fırçayla ipliğin üzerine sürülmüştür.

Bu işlemlerin sürekli bir işlem olarak yapılması gerektiği için bu filmin 30 dakika 80°C derecede beklenmesi gerekmektedir. Uygulanan sıcaklık ve süre epoksinin jelleşmesini sağlar. Epoksinin jelleşmesi gerçekleşince, karbon iplik/epoksi filminin kürlenmesini engellemek için film derin dondurucu içine

konulmuştur. Bu çalışmada aynı üretim yöntemi ile 8 farklı prepreg filmi üretilmiştir.

#### 4.4 Kalıp Hazırlama

Üretilen kompozit malzemelerin mekanik özelliklerini anlamak için, mekanik testler sonunda elde edilen değerleri hesaplamak gerekmektedir. Her mekanik testin kendine özgü standardını baz alınarak nümüne üretilmektedir ki bu benzer çalışmaların daha iyi ve kolay karşılaştırılmasını sağlamaktadır. Buna göre tabakalı kompozit üretim amacıyla iki farklı kalıp hazırlanmıştır. Boyutlar ASTM standartları göz önüne alınarak belirlenmiştir. Bu kalıpları kullanarak çekme, eğilme testlere gereken numuneler üretilmiştir. Standartlar ve numune boyutları mekanik testler başlıklı bölümde daha detayli bahsedilecektir.



Şekil 4.5 Kalıbın SOLIDWORKS'teki çizimi.

Paslanmaz çelikten yapılan bu kalıpların yüksek sıcaklıklara dayanıklı olmaları gerekmektedir.

#### 4.5 Tabakalı Kompozit Üretimi

Kompozit malzeme üretim yöntemleri arasında reçine infüzyon, reçine transfer kalıplama, filament sarma, sıcak presleme, elle yatırma gibi teknikler vardır. En iyi yöntemlerden biri de, film kompozit yöntemidir. Bu üretim



teknğinde, kuvvetlendirici iplikler, önceden reçine ile ıslatılarak uygulamaya hazır hale getirilir. Genelde, epoksi reçineler kullanılır. Elyaf/reçine oranının sıkı bir şekilde kontrol edilebildiği bu yöntem, uzay ve havacılık sektöründe yoğun olarak kullanılmaktadır. Film kompozitler, vakum ve hatta basınç altında piştiklerinden tabakalararası yapışma çok başarılıdır ve boşluk muhteviyatının (Void content) asgeriye indirilmesi mümkündür. Dünya pazarındaki karbon ipliğin %55'i film kompozit yapımında kullanılmakta ve Türkiye'de daha çok TAI (TUSAŞ Havacılık Ve Uzay Sanayi A.Ş.) tarafından ithal edilerek girmektedir.

Üretilen film kompozitler kalıbın iç ölçülerine göre kesilir ve kalıp içine yerleştirilmiştir. Her üretimde, literatüre bağlı olarak 7 tabakalı kompozit üretimi planlanmıştır. 7 tabaka prepreg filmin üst üste dizilmesinden sonra kalıbın üst plakası sıcak pres cihazında uygulanan yükü ve sıcaklığı malzemeye iletmesi amacıyla yerleştirilmiştir. Tabakaların kalıbın yüzeyine yapışmalarını engellemek için teflon kumaşı kullanılmıştır.

Bir sonraki aşamada, kalıbın, sıcak pres cihazında 80 derece sıcaklıklı ön ısıtma işlemi yapılmıştır. Sonra kalıp 120 derecede 5 bar basınçta otuz dakika preslendikten sonra, 80°C'da yük altında 5 saat bekletilmiştir. Kompozitin soğumasını sağlamak için kalıbın, oda sıcaklığında bekletilmesi gerekmektedir. Bu işlemlerin sonunda tabakalı kompozit üretimi bitmiş sayılır.



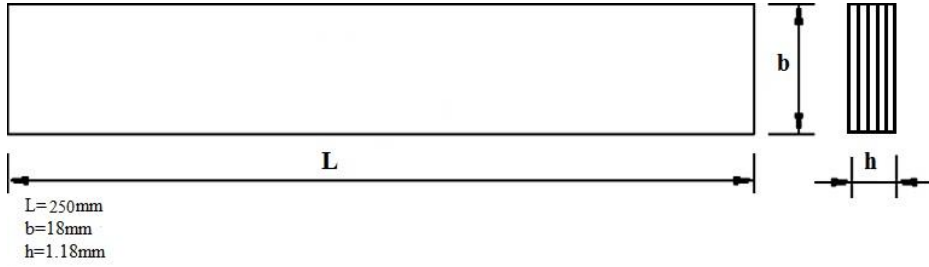
Şekil 4.6 Isıtmalı preste kompozit malzemenin üretilmesi

## 4.6 Mekanik Testler

Üretilen kompozit malzemelerin mekanik özelliklerini ölçmek için mekanik testlerin yapılması gerekmektedir. Bu çalışmada 4 farklı mekanik test yapılması hedeflenmiştir: 1)Boyuna çekme, 2)Enine çekme, 3)Boyuna eğilme, 4)Enine eğilme

### 4.6.1 Çekme testi

Çekme testi Ege üniversitesi makina mühendisliği biomekanik laboratuvarında bulunan Shimadzu autograph AG-IS serili universal test cihazında yapılmıştır. ASTM-D-3039 standardını göz önüne alarak kompozit malzeme, Enine çekme testi için  $175 \times 25$  mm boyutta ve boyuna çekme testi için  $250 \times 18$  mm boyutunda üretilmiştir.



Şekil 4.7 Boyuna çekme numunelerinin şematiği.

Kompozit malzemenin çekme aparatındaki bulunan çenelere tutunması, zımpara kağıdıyla sağlanmıştır.



Şekil 4.8 SHIMADZU (Japonya) Universal test cihazında çekme testleri.

1.3 mm/dakika hızda, fiber doğrultusunda çekme yüküne maruz kalan kompozit malzemenin, test esnasında numunelerdeki birim şekil değiştirmesi video ekstansometre (Shimadzu non-contact video extensometer DVE-101/201) ile ölçülen uzalama ve ona bağlı olan yük miktarını, bir araya getirdiğimizde kompozit malzemenin çekme mukavemeti hesaplanır. Bu işlem enine çekme testinde de aynıdır, halbuki uygulanan yük, ipliklere dik olan yönde uygulanmaktadır. Standarda göre her tip numuneden beşer adet test yapılmıştır.

kompozit malzemenin çekme mukavemeti, maksimum yükün kırılma yüzey alanına bölünmesiyle elde edilir.

$$F = \frac{P^{\max}}{A}$$

$F$  = Çekme mukavemeti,  $MPa$

$P$  = Hasardan önce maksimum yük,  $N$

$A$  = Kırılma yüzey alanı,  $mm^2$

Test sonuçlarına göre malzemenin young modulleri de böyle hesaplanmaktadır.

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon}$$

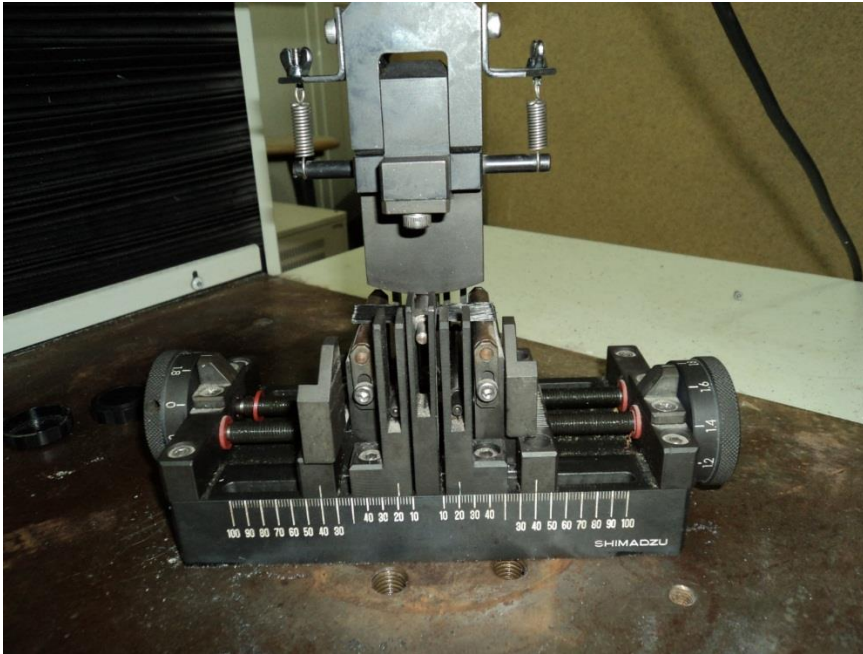
$E$  = Çekme modülü,  $GPa$

$\Delta\sigma$  = İki uzama noktası arasındaki uygulanan çekme gerilimi farkı,  $MPa$

$\Delta\varepsilon$  = İki gerilme noktasının mesafesi

#### 4.6.2 Eğilme testi

Kompozit malzemenin eğilme dayanıklılığını ölçmek için, ASTM-D790 standardından yola çıkarak üç nokta eğme testi, Shimadzu Autograph AG-IS serili universal test cihazında, her numuneden beşer adet olmak üzere destek açıklığı 50 mm, bası hızı 1.3 mm/dakika olarak yapılmıştır.



Şekil 4.9 Eğilme testi aparatı (Shimadzu, Japonya).

Mekanik teste bakacak olursak, kompozit malzemedeki eğilme mukavemeti aşağıdaki denklemden hesaplanmaktadır:

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2wt^2}$$

$\sigma_f$  = Eğilme dayanımı, *MPa*

$P$  = Numunenin hasar almasına sebep olan yük, *N*

$L$  = Mesnetler arası açıklık, *mm*

$w$  = Genişlik, *mm*

$t$  = Kalınlık, *mm*

Ayrıca kompozit malzemenin eğilme elastik modulünü hesaplamak için aşağıdaki denklem yararlanılmaktadır:

$$E_f = \frac{L^3}{4wt^3} \frac{\Delta P}{\Delta \delta}$$

$\frac{\Delta P}{\Delta \delta}$  = Test esnasında kaydedilmiş kuvvet-yer değiştirme eğrisinin eğimi

#### 4.7 Yüzey Kırılma Analizi

Grafen malzemenin, karbon iplik epoksi kompozitlerin mekanik özelliklerinde etkisi ve kırılma modlarını tartışabilmek için SEM (Scanning Electron Microscopy) kullanılmıştır. İncelemeler İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü malzeme araştırma merkezi (IYTE-MAM) donanımında bulunan Philips XL-30S FEG (Hollanda) SEM cihazında yapılmıştır.

İnceleme altına alınan kompozit numunelerin mekanik testleri yapılmıştır. Mekanik testler esnasında kırılmış yüzeylerden  $10 \times 10$  *mm* boyutunda kesilerek hazırlanmıştır. Daha iyi SEM fotoğrafı elde etmek için genellikle numunelerin üzerine altın kaplama yapılmaktadır.

## 5. ARAŞTIRMAVE BULGULAR

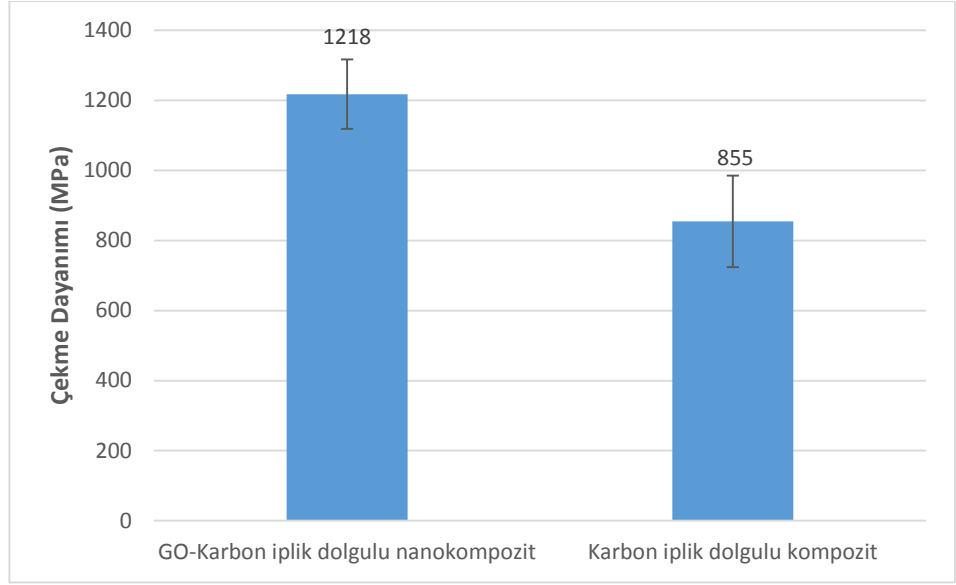
### 5.1 Çekme Mukavemeti ve Modülü

Film kompozit yöntemi ile üretilmiş kompozitlerde çekme testi yapılmıştır. Bu testler GO katkılı ve katkısız numuneler üzerine yapılmıştır.

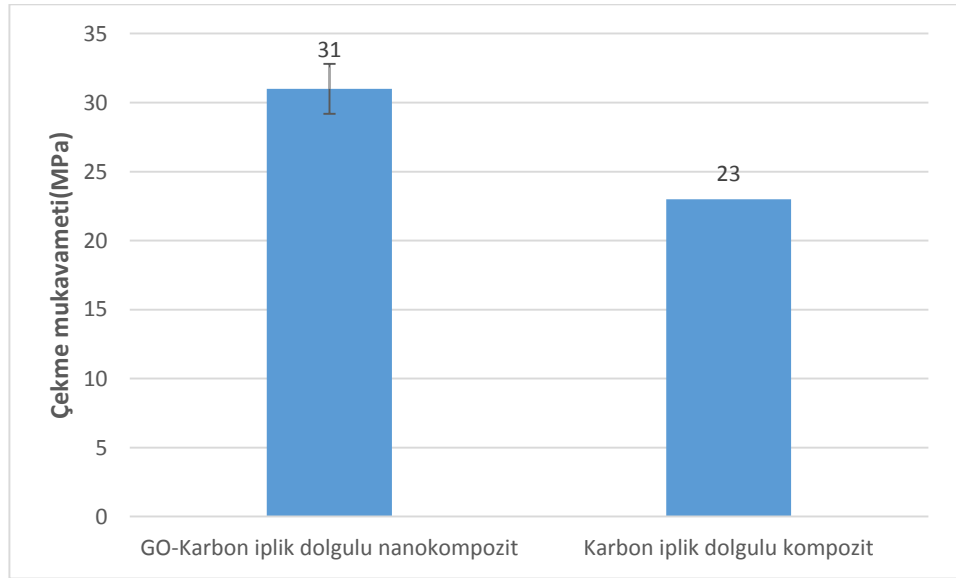
Çizelge 5.1 Kompozitlerin çekme özellikleri.

	GO-Karbon iplik dolgulu nanokompozit	Karbon iplik dolgulu kompozit	Artış yüzdesi
0° Çekme mukavemeti (MPa)	1218±99	855±130	42%
90° Çekme mukavemeti (MPa)	31±1,8	23	34%
0° Çekme modülü (GPa)	30,88±2,43	22,53±3,83	37%
90° Çekme modülü (MPa)	75.5±7.7	52.7	43%

Çizelge 5.1’de görüldüğü üzere, kompozitin modülünde de ciddi artışlar meydana gelmiştir. Boyuna çekme katkılı numunelerde bu artış %37 ise, enine çekmede %43’tür.



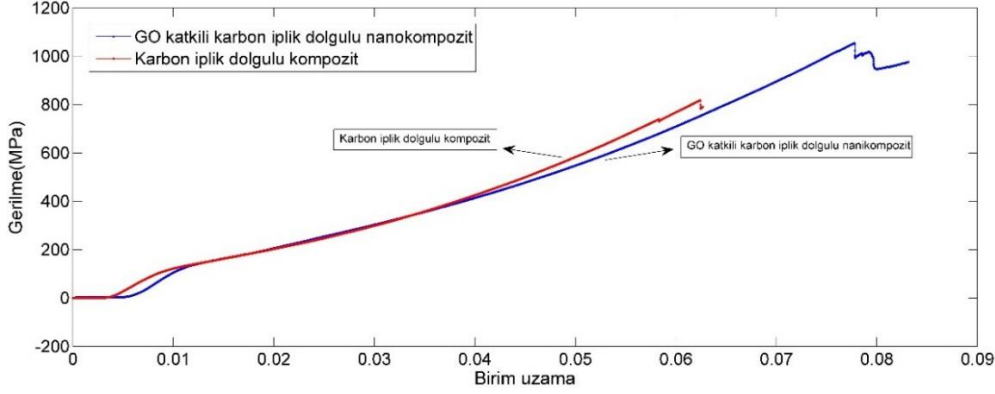
Şekil 5.1 GO katkılı ve katkısız epoksi kompozitlerin boyuna çekme dayanımları



Şekil 5.2 GO katkılı ve katkısız epoksi kompozitlerin enine çekme dayanımları

Grafen nanoparçacık katkısının kompozit malzemenin boyuna ve enine çekme mukavemet değerindeki etkisi şekil 5.1 ve şekil 5.2’de verilmiştir. Grafenin %0,2 ilavesi kompozit boyuna çekme mukavemetinin %42 artışı sağlamıştır. Bu artış enine çekme mukavemetinde %34’tür.

Çekme ve eğilme deneyi sonuçları ile ilgili olarak bazı çalışmalarda çeşitli değerlendirmeler yapıldığı görülmüştür (Erden ve di, 2010). Sever, K. (2008)'e göre, iplik/reçine arayüzeyindeki iyi tutunmadan kaynaklanan, çekme mukavemeti ve modül artışı, kompozit bileşenler arasındaki gerilme transfere sebep olur. Ayrıca grafen katkılı nanokompozitlerde, reçine/grafen arayüzeyinde gerilme transferi, grafen katkısız nanokompozitlere göre daha fazladır.



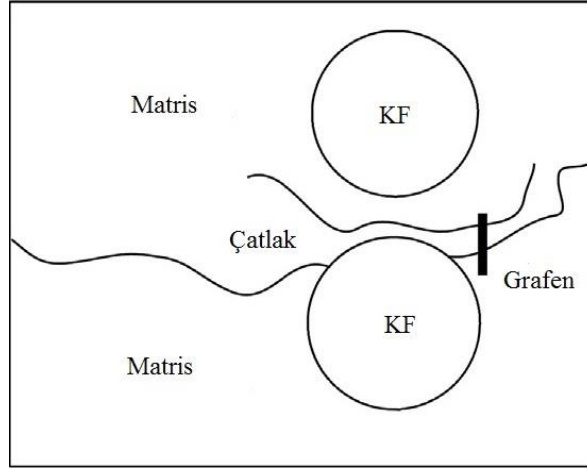
Şekil 5.3 Boyuna çekme gerilme-birim uzama eğrisi.

Gerilme-Birim uzama eğrisinin altındaki alan, malzemenin kırılma tokluğu miktarı demektir. Kompozitin çekme mukavemet ve kopma uzama değerlerinin artması, tokluğun artması anlamındadır (Sarıkant, M., 2010). Şekil 5.3'ten yola çıkarak grafen ilavesinin sayesinde kompozitin kırılma tokluğunun artması anlaşılır.

Bu malzemelerde meydana gelen bir başka kırılma kavramı da, reçine/grafen ayrılmasıdır. İmalat işlemi sırasında, malzemede hasarlar oluşabilir. Bu hasarlar (özellikle boşluklar) genellikle reçine/iplik arayüzeyinde meydana gelir. Arayüzeye yakın nanoparçacıklar bu boşluklara yerleşerek, bazı hasarları önleyebilirler (Choy et al., 2005). Ayrıca nanoparçacık matrisin artık gerilmesini düşürür.

Yüksek en/boy oranlı bu grafenler, kompozitte oluşan mikroçatlağın yönünü değiştirerek veya ilerlemesini engelleyerek, mukavemeti arttırır (şekil 5.4).





Şekil 5.4 İplik/reçine arayüzeyinde grafen etkisi.

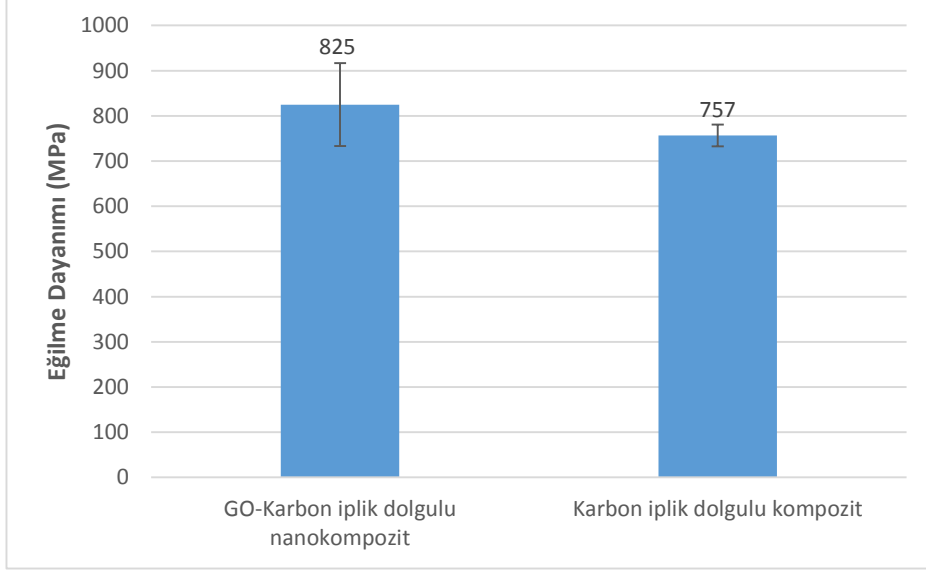
## 5.2 Eğilme Mukavemeti ve Modülü

Kompozit malzemenin eğilmeye karşı davranışını incelemek için, eğilme testi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar grafen katkılı kompozitte daha yüksek bir eğilmeye karşı mukavemet yaratmıştır.

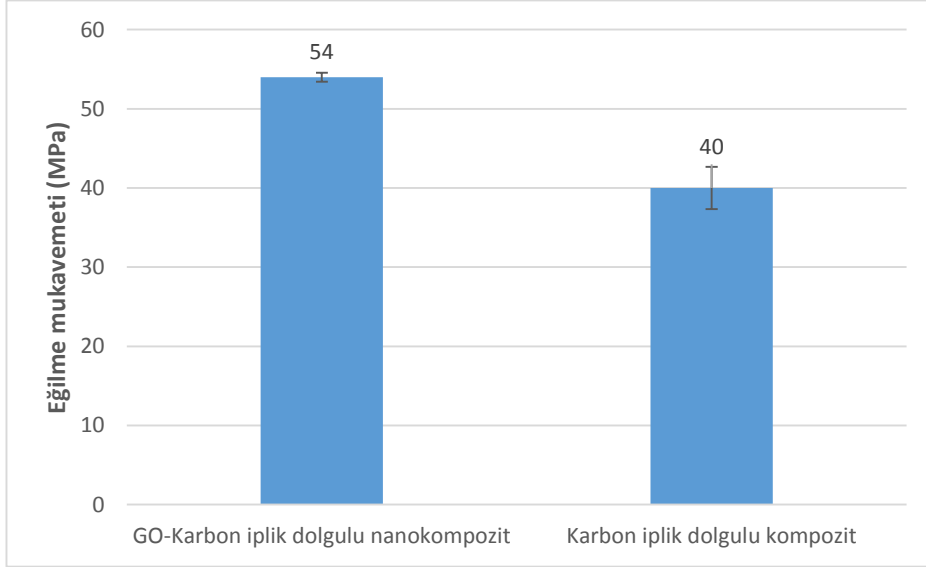
Çizelge 5.2 Kompozitlerin eğilme özellikleri.

	GO-Karbon iplik dolgulu nanokompozit	Karbon iplik dolgulu kompozit	Artış yüzdesi
0° Eğilme mukavemeti (MPa)	825±91	757±24	9%
90° Eğilme mukavemeti (MPa)	54±2,5	40±0,5	35%
0° Eğilme modülü (GPa)	83,5±9,7	88,6±13,5	----
90° Eğilme modülü (GPa)	4,5±0,3	3,3±0,1	----

Çizelge 5.2'ye göre eğilme mukavemeti katkısız kompozitte 757 MPa ise GO katkılı nanokompozitte 825 MPa'dır. Bu da grafen katkısının 9% artışa sebep olmasını sağlamıştır. Enine eğilmede 40 MPa'dan 54 MPa'a artış, % 35 artış demektir.

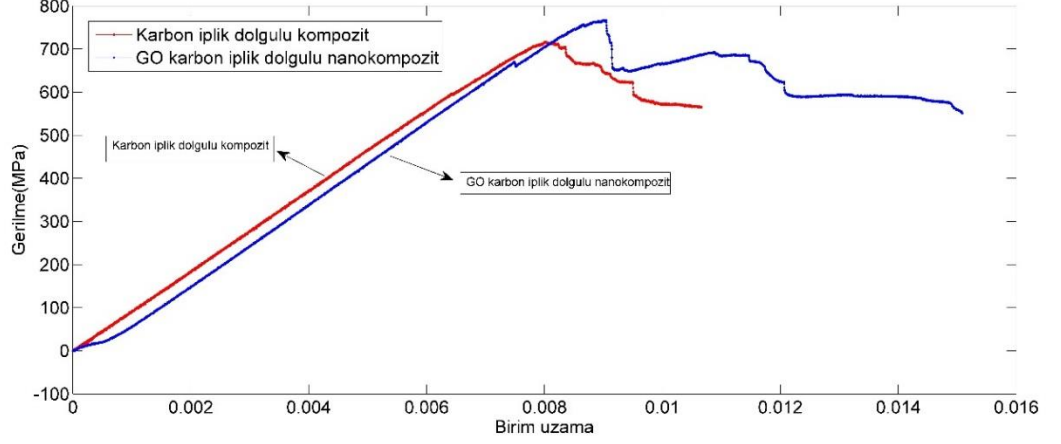


Şekil 5.5 GO katkılı ve katkısız epoksi kompozitlerin boyuna eğilme dayanımları.



Şekil 5.6 GO katkılı ve katkısız epoksi kompozitlerin enine eğilme dayanımları.

Karbon/epoksi kompozitte, eğilme kırılma özelliği karbon ipliğe bağlıdır (Yasmin et al, 2007). Avila et al (2012), kompozitin zigzag kırılmasını, tabakalar arası ve tabakalar içi hasarların aynı zamanda meydana gelmesi diye açıklamışlardır. Bu yüzden enerji dağıtımı da artar ve daha yüksek eğilme mukavemetine sebep olur.



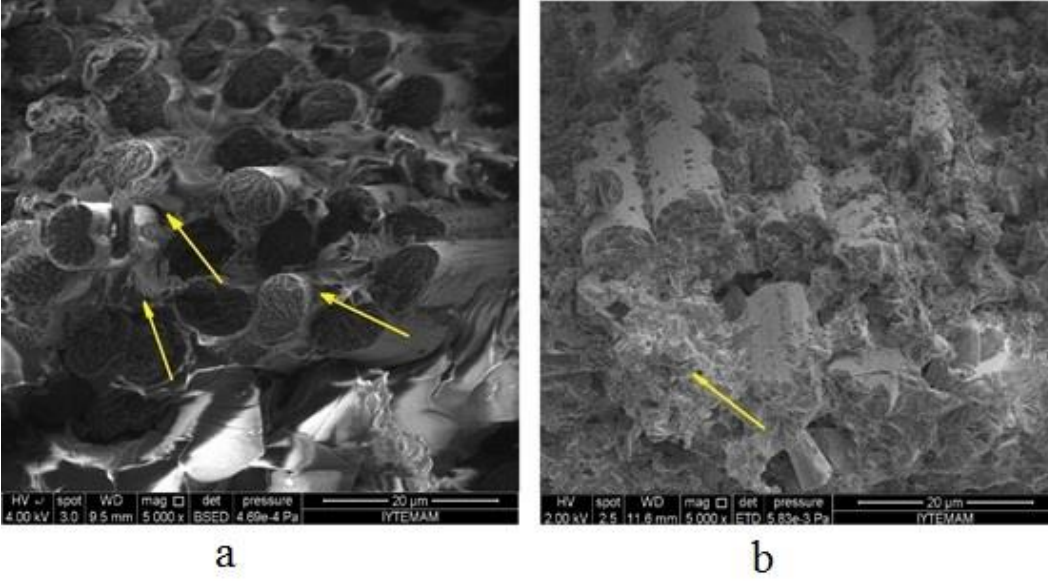
Şekil 5.7 Boyuna eğilme gerilme-birim uzama eğrisi.

### 5.3 Hasar Yüzeylerinin Mikroskopik Analizi

İplik/reçine arayüzey tutunması şekil 5.8'de gösterilmiştir. Enine çekme ve enine eğilme testleri ile boyuna çekme testlerinin sonuçları göz önüne alındığında, grafen ilavesi bu tutunmanın olumlu etki yarattığı belirlenmiştir.

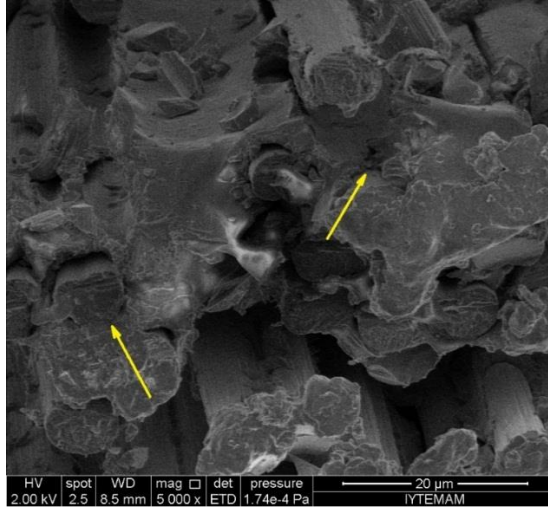
Grafenin enerji yutuculuk özelliği kompozitin kırılma davranışını etkiler. katkısız kompozitte, epoksi matris malzemesi, eğilme olayı meydana gelmeden kırılır ama grafen katkısı reçinenin deforme olmasına sebep olur. Kırılmadan önce meydana gelen deformasyon, kompozite uygulanan enerjiyi yutarak, kırılmayı geciktirir, böylece kompozitin dayanıklılığı artar.

Çekme deneyinde görülen birim uzama değerleri incelendiğinde katkısız kompozitin kırılma hata modu, grafen eklenmesiyle daha sünek hale gelmiştir (Davey, S., 2005). Şekil 5.3'de katkılı ve katkısız epoksinin bu davranışı gösterilmektedir.



Şekil 5.8 Boyuna çekme SEM fotoğrafları a) GO katkılı b) katkısız.

Katkılı kompozitlerin eğilme testinden sonra çekilen SEM fotoğrafları inceleyerek, iplik/reçine arayüzeyin daha iyi olduğu anlaşılmıştır. Arayüzey bağlar ne kadar iyi ise, bu bölgede oluşan çatlakların ilerleme imkanı o kadar azdır. Şekil 5.9’da katkılı kompozitlerin, iplik/reçine arayüzeyin iyi olduğu görülmüştür. Ayrıca grafen katkısı, epoksi reçinenin daha sünek kırılmasına sebep olmuştur.



Şekil 5.9 GO katkılı nanokompozitin boyuna eğilme SEM fotoğrafı.

## 6. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu yüksek lisans tezinde; polimerik bir matris malzemesi olan epoksi reçine, grafen nanoparçacık katkısıyla modifiye edilmiştir. Modifiye epoksiler, karbon iplik film kompozit üretiminde kullanılmış ve bu modifikasyon işleminin fiber ile reçine arasındaki arayüzey bağıni kuvvetlendirmesi amaçlanmıştır. Nanoparçacıklar okside olduktan sonra matris modifikasyonu yapılmış, ardından da film kompozit üretimi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra mekanik testler gerçekleştirilmiş ve test sonuçları edinilmiştir. Buna göre;

Katkısız kompozitlerde boyuna çekme mukavemetine oranla, GO katkılı kompozitlerde yaklaşık %42'lik bir artış gözlenmiştir. Ayrıca, enine çekme mukavemetinde, GO katkılı kompozitlerde %34'lük bir artış yaşanmıştır.

İplik/reçine arayüzeyindeki iyi tutunmadan kaynaklanan, çekme mukavemeti ve modülün artmasını sağlar, gerilme transferindeki iyileşmeye sebep olur. Bu gerilme transferi, reçine/grafen arayüzeyinde de gerçekleşir. Kırılma kavramında grafenin bir başka etkisi ise, imalat işlemi sırasında, malzemede oluşan hasarlar ve boşluklara yerleşmesi ve çatlakların ilerlemesini engellemektir.

Gerilme-Birim uzama eğrisinin altındaki alan, malzemenin kırılma tokluğu miktarı demektir. Grafen ilavesinin sayesinde kompozitin kırılma tokluğu artmıştır.

GO katkılı kompozitlerde enine ve boyuna eğilme mukavemeti, katkısız kompozitlere göre sırasıyla %9 ve %35'lik bir artış göstermiştir. Bir diğer sonuç olarak; eğilme modüllerinde değişiklik gözlenmemiştir.

Eğilme mukavemetindeki bu artışın sebebi olarak, nanoparçacık takviyesinin iplik/reçine arayüzey mekaniğini iyileştirdiği ve reçinenin mukavemetini arttırdığı söylenebilir. Bu da grafenin enerji yutuculuk özelliğinden kaynaklanır. Katkısız kompozitte, epoksi reçine malzemesi, eğilme olayı meydana gelmeden kırılır ama grafen ilavesi reçinenin deforme olmasına sebep olur.

Ayrıca tabakalar arası ve tabakalar içi hasarların aynı zamanda meydana gelmesi kompozitin enerji dağıtımını artırır ve daha yüksek eğilme mukavemetine sebep olur.

Tüm bu sonuçlar ışığında; grafen oksit katkısının, film kompozit ürünlerin mekanik dayanımını arttırdığı anlaşılmıştır. Bu sonuçlar, üstün mekanik özellikli kompozit malzemeler elde etmek için farklı tip ya da daha pahalı malzemeler kullanılmadan, kompozitin kendi içinde modifiye edilmesi ile de üstün nitelikli kompozitlerin üretilebileceğini göstermiştir.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Acar, V.**, 2013, Karbon iplik dolgulu termoset film kompozitlerde arayüzey çalışmaları, (Y.L tezi), Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri enstitüsü Erzurum.
- Akbulut, H.**, 2005, Kompozit Malzemeler Ders Notları, Erzurum.
- Arıcasoy, O.**, 2006, Kompozit Sektör Raporu, İstanbul Ticaret Odası, İstanbul.
- Ashrafi, B., Guan, J., Mirjalili, V., Zhang, Y., Chun, L., Hubert, P., Simard, B., Kingston, C. T., Bourne, O. and Johnston, A.**, 2011, Enhancement of mechanical performance of epoxy/carbon fiber laminate composites using single-walled carbon nanotubes, *Composites Science and Technology*, 1569-78pp.
- ASTM International**, 2002, ASTM D 5528 – 01 Standart Test Method for Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites, West Conshohocken, USA.
- ASTM International**, 2010, ASTM D 790-10 Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials1, West Conshohocken, USA..
- ASTM International**, 2014, ASTM D 3039-14 Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials, West Conshohocken, USA.
- Atkinson, K.E. and Kiely C.**, 1998, The influence of fibre surface properties on the mode of failure in carbon-fibre/epoxy composites. *Composites Science and Technology*, 1917-1922pp.
- Avila, A.F., Peixoto, L. G. Z., Neto, A.S., Junior, J.A. and Carvalho, M.G.R.**, 2012, Bending Investigation on Carbon Fiber/Epoxy Composites Nano-Modified by Graphene, *J. of the Braz. Soc. of Mech. Sci. & Eng.*, 269p.
- Bekyarova, E., Thostenson, E.T., Yu, A., Kim, H., Gao, J. and Tang, J.**, 2007, Multiscale Carbon Nanotube-Carbon Fiber Reinforcement for Advanced Epoxy Composites, *American Chemical Society:Langmuir*, 3970-3974pp.
- Choi Y.K., Sugimoto K., Song, S.M., Gotoh, Y., Ohkoshi, Y. and Endo, M.**, 2005, Mechanical and physical properties of epoxy composites reinforced by vapor grown carbon nanofibers. *Carbon*, 2199–208pp.
- Chung, D.D.L.**, 1994, *Carbon Fiber Composites*. Butterworth-Heinemann, 255p, Newton, MA – USA.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Daniel, I.M. and Ishai, O.**, 1994, Engineering mechanics of Composite Materials. Oxford University Press, New York, 395p.
- Davey, S.**, 2005, Development of carbon nanotube/carbon fiber multiscale reinforcement composites, (Y.L tezi), The Florida State University, USA
- Donnet, j.B. and Bansal, R.C.**, 1990, Carbon Fibers. Marcel Dekker Inc., New York, 470p.
- Erden, S. and Yıldız, H.**, 2007, Enhancement of interfacial strength in “carbon fiber/thermoplastic matrix” composites. 3rd International Technical Textiles Congress, Istanbul,. 426-45.
- Erden, S. ve Yıldız, H.**, 2009, Karbon Fiberlerden İmal Edilen Kompozit Yapılarda, Fiber Yüzey İşlemlerinin Fiber, Ara Bölge Ve Kompozit Yapı Özelliklerine Etkilerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, EÜ, İzmir.
- Erden, S., Sever, K., Seki, Y. and Sarikanat, M.**, 2010, Enhancement of the mechanical properties of glass/polyester composites via matrix modification, Fibers and Polymers, 732-37pp.
- Esawi, A.M.K. and Farag, M.M.**, 2007, Carbon nanotube reinforced composites: potential and current challenges. Material, 2394–401pp.
- Garg, A., and Sinnott, S.**, 1998, Effect of Chemical Functionalization on the Mechanical Properties of Carbon Nanotubes. Chemical Physics Letters, 273-278pp.
- Gojny, F., Wichmann M., Kopke, U., Fiedler, B. and Schulte, K.**, 2004, Carbon Nanotube-Reinforced Epoxy Composites: Enhanced Stiffness and Fracture Toughness at Low Nanotube Content. Composites Science and Technology, 2363-2371pp.
- Gorbatikh, S.V. and Verpoest, I.**, 2011, Nano-engineered composites: a multiscale approach for adding toughness to fibre reinforced composites. Procedia Engineering, 3252-8pp.
- He, H., Wang, J., Li, K., Wang, J. and Gu, J.**, 2010, Mixed resin and carbon fibres surface treatment for preparation of carbon fibres composites with good interfacial bonding strength. Materials & Design, 4631-37pp.
- Kaw, K.A.**, 2006, Mecahnics of Composite Materials, The Taylor & Francis Group, USA.



## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kazanç, V.**, 2002, Kompozit Malzemeler Ve Mekanik Özellikleri , Bitirme Tezi, Tez Danışmanı: Güven, Y., Süleyman Demirel Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Isparta.
- Kim, J., Mai, Y.**, 1998, Engineered Interfaces in Fiber Reinforced Composites. Elsevier Science Ltd., U.K.
- Liao, Y., Marietta-Tondin, O., Liang, Z., Zhang, C. and Wang, B.**, 2004, Investigation of the Dispersion Process of SWNTs/SC-15 Epoxy Resin Composites. Material Science and Engineering A, 175-181pp.
- Li, W., Dichiara, A. and Bai, J.**, 2012, Carbon Nanotube–Graphene Nanoplatelet Hybrids as High-Performance Multifunctional Reinforcements in Epoxy Composites, Composites Science and Technology, 221–227pp.
- Li, M., Gu, Y., Liu, Y., Li, Y. and Zhang, Z.**, 2013, Interfacial improvement of carbon fiber/epoxy composites using a simple process for depositing commercially functionalized carbon nanotubes on the fibers, CARBON, 109–121pp.
- Liu, Q., Zhou, X., Fan, X., Zhu, C., Yao, X. and Liu, Z.**, 2012, Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Resin Nanocomposites Reinforced with Graphene Oxide, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 251–256pp.
- Mallick, P.K.**, 2007, Fiber-reinforced composites : materials, manufacturing, and design. 3rd edition, Taylor & Francis Group, New York.
- Mazumdar, S.**, 2008, Prepreg forecast: Strong growth through 2013, High-Performance Composites, <http://www.compositesworld.com/columns/prepreg-forecast-strong-growth-through-2013>. (Erişim tarihi :5 Eylül 2013)
- Mazumdar, S.K.**, 2002, Composite Manufacturing, CRC Press LLC, USA.
- Ogasawara, T., Ishida, Y. and Kasai, T.**, 2009, Mechanical properties of carbon fiber/fullerene-dispersed epoxy composites, Composites Science and Technology, 7p.
- Rafiee, M. A., Rafiee, J., Yu, Z. and Koratkar, N.**, 2009, Buckling resistant graphene nanocomposites, Applied physics letters, 95p.
- Rafiee, M.A., Rafiee, J., Wang, Z., Song, H., Yu, Z.Z. and Koratkar, N.**, 2009, Enhanced Mechanical Properties of Nanocomposites at Low Graphene, Content American Chemical Society ,ACS Nano, 3884-90pp.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Rodriguez, J.A., Guzman, M.E., Lim, C. and Minaie, B.,** 2011, Mechanical properties of carbon nano-fiber/fiber-reinforced hierarchical polymer composites manufactured with multiscale-reinforcement fabrics, *Carbon*, 937-948pp.
- Pittman, C.U., Jiang, W., He, G.R. and Gardner, S. D.,** 1998, Oxygen plasma and isobutylene plasma treatments of carbon fibers: Determination of surface functionality and effects on composite properties, *Carbon*, 25-37pp.
- Sarikanat, M.,** 2010, The Influence of Oligomeric Siloxane Concentration on the Mechanical Behaviors of Alkalized Jute/Modified Epoxy Composites. 29 (6), 807-817pp.
- Sever, K., Sarikanat, M., Seki, Y. and Tavman, İ.,** 2009, Concentration Effect of  $\gamma$ -Glycidoxypropyl trimethoxysilane on the Mechanical Properties of Glass Fiber-Epoxy Composites, *Polymer Composites*, 1251–1257pp.
- Stankovich, S., Dikin, D., Dommett, G., Kohlhaas, K., Zimney, E., Stach, E., Piner, R., Nguyen, S. and Ruoff, R.,** 2006, Graphene-Based Composite Materials, *Nature*, 282-286pp.
- Şahin, Y.,** 2006, Kompozit Malzemelere Giriş. Seçkin Yayınları, Ankara, 424s.
- Xu, Z., Chen, L., Huang, Y., Li, J., Wu, X., Li, X. and Jiao, Y.,** 2008, Wettability of carbon fibers modified by acrylic acid and interface properties of carbon fiber/epoxy. *European Polymer Journal*, 494-503pp.
- Xu, Z., Huang, Y., Zhang, C. and Chen, G.,** 2007, Influence of rare earth treatment on interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites. *Materials Science and Engineering: A*, 170-7pp.
- Xu, Z., Yudong, H., Zhang, C., Liu, L., Zhang, Y. and Wang, L.,** 2007, Effect of  $\gamma$ -ray irradiation grafting on the carbon fibers and interfacial adhesion of epoxy composites. *Composites Science and Technology*, 3261-70pp.
- Wang, R., Zheng, S.R. and Zheng, Y.P.,** 2011, *Polimer Matrix Composites and Technology*, Woodhead Publishing, USA.
- Wei, Y., Cho, K., and Srivastava, D.,** 2001, Chemical Bonding of Polymer on Carbon Nanotube. *Proceeding of MRS 2001 Spring Meeting*.
- Zaman. I., Phan ,T., T, Kuan, H.C., Meng, Q., La, L.T., Luong, L., Youssf, O. and Ma, J.,** 2011, Epoxy graphene platelets nanocomposites with two levels of interface strength, *Polymer*, 1603-11pp.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Zhang, X., Fan, X., Yan, C., Li, H., Zhu, Y., Li, X. and Yu, L.,** 2012, Interfacial Microstructure and Properties of Carbon Fiber Composites Modified with Graphene Oxide, ACS Appl. Mater. Interfaces, 4, 1543–1552pp.
- Yasmin, A., Luo, J-J. and Daniel, I.M.,** 2006, Processing of expanded graphite reinforced polymer nanocomposite, Composites Science and Technology, Vol. 66, No. 7, 1182-1189pp.

## ÖZGEÇMİŞ

1988 yılında İRAN'da, Zanjan şehrinde doğdu. İlköğretim ve lise eğitimini Zanjan'da tamamladı. 2007 yılında girdiği İslamic Azad Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Makina Mühendisliği Anabilim Dalı'ndan 2012 yılında mezun oldu. Aynı yıl Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makina Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı.

### Araştırma alanları

- Polimerik kompozit malzemeleri
- Kompozit malzemelerin üretim yöntemleri
- Nanoparçacık modifiye edilmiş polimerik kompozitler
- Tahribatsız testler (Acoustic Emission)

### Projeleri

- Karbon iplik dolgulu epoksi kompozitlerin mekanik özellikleri
- Investigation of the Failure Mechanism of Carbon Fiber/Epoxy Composites by Acoustic Emission Technique
- Motion Modeling of a Plat Mechanism with Complex Numbers and Simulation in MATLAB
- Mechanical Behavior of Metal Matrix Composite
- An Investigation to Tools Wear in Friction Stir Welding

### Yayınları

1. A.Ghorbani, S.Erden, *''Polymeric Composite Railway Sleepers''*, ISERSE'13, Karabuk, Turkey