

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ISIL YAŞLANMA VE TAKVİYE MALZEMESİ TÜRÜNÜN
POLİ(ETER ETER KETON) KOMPOZİTLERİN
ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

RECEP ŞADİ DEMİRKOL

KOCAELİ 2019

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ISIL YAŞLANMA VE TAKVİYE MALZEMESİ TÜRÜNÜN
POLİ(ETER ETER KETON) KOMPOZİTLERİN
ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

RECEP ŞADİ DEMİRKOL

Prof. Dr. Taner YILMAZ
Danışman, Kocaeli Üniversitesi
Doç. Dr. Ali DURMUŞ
Jüri Üyesi, Bursa Uludağ Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Şenol ŞAHİN
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi

Tezin Savunulduğu Tarih: 16.07.2019



ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Günümüzde düşük maliyetler ile uzun ömürlü yüksek mukavemetli ve kaliteli malzeme üretimi önem kazanmaktadır. Bu doğrultuda kompozit malzemeler birçok mühendislik alanında üreticiye ve kullanıcıya diğer malzemelere oranla yüksek verim sunmaktadır.

Mühendislik uygulamalarında gerekli ihtiyaçlar doğrultusunda kompozit malzemeler üzerinde çeşitli üretim metotları ile malzeme özellikleri değiştirilebilmektedir.

Bu çalışmada cam ve karbon fiber katkılı Poli-eter-eter-keton kompozitlerinin ısı yaşlandırma yöntemi uygulanarak bu yöntem ile malzemenin tribolojik ve termal özellikleri üzerine etkisi açıklanmaya çalışılmıştır.

Tez çalışmam boyunca gerek deney aşamalarında gerekse tez yazımı süresince bana gerekli tüm desteği sunan, gösterdiği anlayış ve sabır için danışmanım Prof. Dr. Taner YILMAZ'a, tez yazım aşamalarında bana yardımcı olan Doç.Dr. Gamze Nevin KARSLI YIMAZ'a, bilgi ve yardımına başvurduğum bölüm arkadaşlarıma ve eğitim hayatım boyunca her zaman yanımda olan, bana güç veren aileme teşekkür ederim.

Mayıs - 2019

Recep Şadi DEMİRKOL

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
TABLolar DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ÖZET	ix
ABSTRACT	x
GİRİŞ	1
1. GENEL BİLGİLER	3
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	6
3. ÇALIŞMADA KULLANILAN MALZEMELER	9
3.1. Polietereketon (PEEK)	9
3.1.1. Tribolojik özellikleri	10
3.1.2. Yüksek sıcaklıklardaki performansı	11
3.1.3. Kimyasal direnci	13
3.2. Karbon Fiber Katkılı PEEK	14
3.3. Cam Fiber Katkılı PEEK	15
4. ÇALIŞMADA KULLANILAN KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ	16
4.1. Isıl Yaşlanma	16
4.2. Triboloji	18
4.2.1. Sürtünme	19
4.2.1.1. Kuru sürtünme	20
4.2.1.2. Karışık sürtünme (yarı sıvı sürtünme)	21
4.2.1.3. Sıvı sürtünme	22
4.2.2. Aşınma	22
4.2.2.1. Aşınma mekanizmaları	23
4.2.2.1.1. Abrazif aşınma	25
4.2.2.1.2. Adhezif aşınma	27
4.2.2.1.3. Yüzey yorulma aşınması	29
4.2.2.1.4. Tribokimyasal aşınma	30
4.2.2.2. Polimer aşınması	31
4.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri	31
4.4. Dinamik Mekanik Analiz	32
4.5. Taramalı Elektron Mikroskopu	33
4.6. Sertlik	35
5. MALZEMELER	36
5.1. Kullanılan Malzemeler	36
5.2. Deney Numunelerinin Hazırlanması	37
5.3. Isıl İşlemler	38
6. KARAKTERİZASYON	40
6.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri	40
6.2. Dinamik Mekanik Analiz	40

6.3. Aşınma Testleri	41
6.3.1. Abrazif aşınma testi	41
6.3.2. Adhezif aşınma testi	42
6.4. Taramalı Elektron Mikroskopu	42
6.5. Sertlik Testi	43
7. BULGULAR VE TARTIŞMA	44
7.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri	44
7.2. Dinamik Mekanik Analiz	46
7.3. Aşınma	49
7.3.1. Abrazif aşınma	49
7.3.2. Adhezif aşınma	50
7.4. Taramalı Elektron Mikroskopi Analizi	51
7.5. Sertlik	53
8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	54
KAYNAKLAR	57
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER	60
ÖZGEÇMİŞ	61

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1.	Tekrarlayan PEEK monomerinin kimyasal yapısı	9
Şekil 3.2.	PEEK birim hücresi	9
Şekil 3.3.	Yüksek performans malzemelerinin sürtünme katsayılarının PEEK ile karşılaştırılması.....	11
Şekil 3.4.	PEEK kompozitlerinin yüksek performanslı kompozitler ile ısıl eğilme sıcaklıklarının karşılaştırılması	12
Şekil 3.5.	Yüksek sıcaklık koşullarındaki katkısız PEEK kompozitlerinin sürdürülen gerilme direnci	13
Şekil 3.6.	PEEK'in yüksek performans polimerleri ile karşılaştırmalı termogravimetrik analizi.....	13
Şekil 3.7.	4 Hafta boyunca çeşitli kimyasallara batırılmış PEEK 450G polimerinin gerilme dirençleri	14
Şekil 4.1.	Zincir düzenlemeleri a)yaşlandırma işleminden sonra b)yaşlandırma işleminden sonra	17
Şekil 4.2.	Tribolojik sistemi oluşturan unsurlar	18
Şekil 4.3.	Kuru sürtünme şekli	20
Şekil 4.4.	W ağırlığındaki yüke etki eden kuvvetler	20
Şekil 4.5.	Yarı sıvı sürtünme şekli	21
Şekil 4.6.	Sürtünme katsayısı ve hıza bağlı sürtünme çeşitleri	22
Şekil 4.7.	Genel aşınma mekanizmaları	24
Şekil 4.8.	Aşınma mekanizmaları ve birbiri ile olan ilişkileri	24
Şekil 4.9.	Abrazif aşınma durumları	26
Şekil 4.10.	Adhezif aşınmada gerçek temas yüzeyleri	27
Şekil 4.11.	Yüzey yorulması aşınması örneği.....	29
Şekil 4.12.	Oksidatif aşınma örneği	30
Şekil 4.13.	DSC cihazına ait şematik gösterim ve DSC'ye ait genel termogram.....	32
Şekil 4.14.	Taramalı elektron mikroskopu bölümleri	34
Şekil 5.1.	Su verme işlemi diyagramı	38
Şekil 5.2.	Yaşlandırma işlemi diyagramı	39
Şekil 6.1.	TA Instruments marka Q200 model DSC cihazı.....	40
Şekil 6.2.	TA Instruments marka Q800 model DMA cihazı	41
Şekil 6.3.	Ektron marka EKT-2103 model aşınma cihazı	41
Şekil 6.4.	Nanovea marka adhezif aşınma cihazı	42
Şekil 6.5.	"Jeol JCM-6000" marka taramalı elektron mikroskopu	43
Şekil 7.1.	Karbon katkılı PEEK kompozitlerinin DSC diyagramı.....	45
Şekil 7.2.	Cam katkılı PEEK kompozitlerinin DSC diyagramı	45
Şekil 7.3.	Malzemelerin (tan delta sönümlleme faktörü) eğrileri	46
Şekil 7.4.	Malzemelerin (tan delta sönümlleme faktörü) eğrileri	46
Şekil 7.5.	Malzemelerin depo modül eğrileri	47
Şekil 7.6.	Malzemelerin kayıp modül eğrileri	47
Şekil 7.7.	Malzemelerin kayıp modül eğrileri	48

Şekil 7.8.	100 dev/dk'da 5,5 N'luk normal yük altında malzemelerin aşınma miktarları	49
Şekil 7.9.	500 rpm ve 20 N yük altında ortalama adhezif sürtünme katsayıları	50
Şekil 7.10.	PEEK kompozitlerinin ısı işlem görmemiş ve ısı işleme maruz bırakılmış örneklerinin aşınma yüzeylerine ait SEM mikrografları	52
Şekil 7.11.	Malzemelerin sertliği	53



TABLULAR DİZİNİ

Tablo 3.1.	PEEK birim hücre boyutları (\AA)	10
Tablo 4.1.	Aşınmanın sınıflandırılması	25
Tablo 5.1.	Kullanılan malzemelerin özellikleri	36
Tablo 7.1.	Malzemelerin % kristalleşme oranları ve erime noktaları.....	44



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Ar	: Toplam gerçek alan,(mm ²)
d	: Çap,(mm)
K	: Aşınma katsayısı
K	: Adhezif aşınma sonucu bağlantıdaki kopma olasılığı
L	: Kristal kalınlığı, (Å)
M	: Adhezif aşınmada birim kayma mesafesinde adhezif aşınma oluşturan bağlantı sayısı
N	: Adhezif aşınmada bir birim mesafede bağlantıların oluşum sayısı
n	: Dairesel bağlantı sayısı
P	: Yük,(N)
P	: İki yüzeye birlikte baskı uygulayan normal kuvvet, (N)
psi	: Kuvvet/in ²
p	: Sertlik
S	: Kayma mesafesi,(mm)
Tg	: Malzemelerin camsı geçiş sıcaklığı, (°C)
Tm	: Erime sıcaklığı, (°C)
Tc	: Kristalleşme sıcaklığı, (°C)
Tan δ	: Sönümleme faktörü
V	: Aşınma hacmi, (mm ³)
W	: Ağırlık, (N)
μ	: Sürtünme katsayısı
σa	: Basma akma gerilmesi,(N/mm ²)
τ	: Kayma gerilmesi, (MPa)
ΔH	: Erime entalpisi, (J/g)
%Xc	: Yüzde kristalleşme miktarı
E'	: Elastik modül
E''	: Viskoöz modül

Kısaltmalar

450CA30/FC30	: %30 Karbon Fiber Katkılı PEEK
450G	: Katkisız PEEK Polimerinin Ticari Adı
450GL30	: %30 Cam Fiber Katkılı PEEK
CA30 A	: Termal Yaşlandırılmış %30 Karbon Fiber Katkılı PEEK
CA30 Q	: Su Verilmiş %30 Karbon Fiber Katkılı PEEK
CE	: Cam Elyaf
DMA	: Dynamic Mechanical Analysis (Dinamik Mekanik Analiz)

DSC	: Differential Scanning Calorimetry (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri)
GL30 A	: Termal Yaşlandırılmış %30 Cam Fiber Katkılı PEEK
GL30 Q	: Su Verilmiş %30 Cam Fiber Katkılı PEEK
ISO	: International Organization of Standardization (Uluslararası Kalite Standartları)
KE	: Karbon Elyaf
PEEK	: Poli-Eter-Eter-Keton
PTFE	: Politetrafloroetilen
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskopi)



ISIL YAŞLANMA VE TAKVİYE MALZEMESİ TÜRÜNÜN POLİ(ETER ETER KETON) KOMPOZİTLERİN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

ÖZET

Poli(eter eter keton) (PEEK) yarı kristalin özellikte yüksek performans polimerlerinden biridir. PEEK ve PEEK'in cam elyaf (CE) ya da karbon elyaf (KE) takviyeli kompozitleri, yüksek ısı ve kimyasal dirençleri ve üstün mekanik özellikleri sayesinde otomotiv, havacılık ve biyomedikal başta olmak üzere birçok alanda sıkça kullanılmaktadırlar. Ancak polimerik matrise elyaf ilavesi ile elyaf-matris ara yüzeyinde meydana gelen yapısal değişiklikler sebebiyle kompozit özelliklerinde birtakım değişiklikler meydana gelir. Elyaf-matris ara yüzeyinin yapısı kompozite uygulanacak birtakım ısı işlemleri yardımıyla değiştirilebilir ve böylece kompozitin performansı iyileştirilebilir. Bu çalışmada da CE ve KE takviyeli PEEK matrisli kompozitlere su verme (quenching) ve ısı yaşlandırma (aging) işlemleri uygulanarak bu işlemlerin kompozitlerin tribolojik, termomekanik, termal ve morfolojik özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla abrazif aşınma testi, dinamik mekanik analiz, diferansiyel taramalı kalorimetri analizi ve taramalı elektron mikroskopisi analizleri gerçekleştirilmiştir. Tribolojik test sonuçları en fazla aşınma oranının KE takviyeli kompozitlerde elde edildiğini ancak ısı yaşlanma işleminin kompozitlerin aşınma oranını azalttığını göstermiştir. DSC analizi sonucunda ısı işlem görmüş örneklerin kristalinite miktarlarının arttığı sonucu elde edilmiştir. DMA sonucunda en iyi elyaf-matris ara yüzey yapışmasının ısı işlem görmüş kompozitlerde elde edildiği sonucuna varılmıştır. SEM mikrografları ise KE takviyeli kompozitlerin daha fazla aşındığı ve her iki takviye malzemesi için de ısı yaşlanmış örneklerin daha az aşınmaya uğradığı sonucunu desteklemiştir.

Anahtar kelimeler: Abrazif Aşınma, DMA, DSC, Isı Yaşlandırma, Poli(eter eter keton).

THERMAL AGING AND REINFORCEMENT TYPE EFFECTS ON THE PROPERTIES OF POLY(ETHER ETHER KETONE) COMPOSITES

ABSTRACT

Poly(ether ether ketone) is one of the semi crystalline high performance polymers. PEEK and its glass fiber (GF) and carbon fiber (CF) reinforced composites are widely used in automotive, aviation, biomedical industries due to their superior properties such as high thermal and chemical resistance, exceptional mechanical performance etc. However, some alterations occur in the composite properties due to the structural alterations at the fiber-matrix interface with the fiber addition to polymeric matrix. Structure of fiber-matrix interface can be change with the some kind of thermal processes and thus, performance of composite can be improved. In this study, quenching and thermal aging processes were applied to glass fiber and carbon fiber reinforced PEEK composites and effects of these processes on the tribological, thermomechanical, thermal and morphological properties were evaluated. For this purpose, abrasive wear test, dynamic mechanical analysis (DMA), differential scanning calorimeter (DSC) analysis and scanning electron microscopy (SEM) analysis were performed. Abrasive wear test results revealed that the highest wear rate were observed for CF reinforced composites, however thermal aging process decreased the wear rate of composites. It was observed from DSC analysis results that crystallinity rate of thermally aged composites increased. DMA results indicated that the best fiber-matrix interface adhesion was observed for thermally aged composites. SEM micrographs supported the other test results and showed that carbon fiber reinforced composites exhibited more wear rate and thermally aged composites exhibited less wear rate when compared to other kind of composites.

Keywords: Abrasive Wear, DMA, DSC, Thermal Aging, Poly(ether ether ketone).

GİRİŞ

Günümüzde birçok polimer, gerek düşük maliyeti gerekse yüksek fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle mühendislik malzemesi olarak kullanılabilir. Poli(eter eter keton) (PEEK) sahip olduğu yüksek ısı direnci, kimyasal direnci, fiziksel direnci, iyi mekanik ve aşınma özellikleri sayesinde yüksek mukavemet gerektiren alanlarda mühendislik malzemesi olarak kullanılabilir. PEEK ve kompozitleri sahip olduğu yüksek sürtünme katsayısı ve düşük aşınma oranı nedeniyle rulman yatağı malzemesi olarak gittikçe kullanılmaktadır. Ayrıca sahip olduğu iyi tribolojik özellikleri nedeniyle dişli, tekerlek, fren gibi mekanik parçaların üretiminde sıkça kullanılmaktadır.

Malzemeler kullanıldıkları ortam şartlarına göre gerek temas yüzeylerinde gerekse fiziksel ve kimyasal şartlar dolayısıyla malzeme yüzeyinde kayıplara uğramaktadırlar. Mühendislik malzemesi olarak kullanılan polimerlerin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi, malzemenin kullanım alanının ve kullanım ömrünün uzamasının yanı sıra birçok alanda verimi de arttırmaktadır. Polimerik matrise elyaf ilavesi ve ısı işlemler polimerik malzemelerin mukavemetlerini arttırmak ve bu kayıpların önüne geçmek amacı ile sıkça kullanılan yöntemlerdir.

Polimerik matrise elyaf ilavesi heterojen çekirdeklenme ajanı gibi davranır ve elyaf-matris ara yüzeyi boyunca kristalleşmeyi tetikler. Bu çekirdeklenme yatay yüzeyde büyümeye engel olup elyaf yüzeyinde dikine büyüyerek transkristalin tabaka adı verilen belirli kalınlıktaki kristalin tabakayı oluşturmaktadır. Transkristalin tabakanın fiberlerin üzerinde dikine büyümesinden dolayı, kristal kümeleri birbirlerine takılarak kristal kümelenmesini arttırmaktadır. Anizotropik yapısı nedeniyle, transkristalin tabaka polimer-matris ara yüzeyinin performansını ciddi şekilde etkileyerek kompozit malzemenin performansını arttırmaktadır. Transkristalin tabaka, fiber ve matris türü, fiber-matris topolojisi, yüzey yapısı ve malzemenin termal geçmişi gibi özelliklerden etkilenmektedir.

Yarı kristalin termoplastik polimerler ve kompozitlerinin, yüzde kristalinitesinin, kristal yönelmeleri ve yüzey yapısı gibi fiziksel özellikleri erime sıcaklığının altındaki yüksek sıcaklıklara kadar ısıtıldığında değiştiği bilinmektedir. Termal yaşlandırma adı verilen bu yöntemde morfoloji değişimleri yalnızca sıcaklığa değil aynı zamanda yaşlandırma süresine de bağlıdır. Termal yaşlandırmanın en önemli özelliklerinden biri de zincir yönlenmesi ile yüzde kristalinite oranını arttırmasıdır. Böylece belirli sıcaklık aralığına sahip yaşlandırma yöntemi ile mikro yapı değişiklikleri sonucu polimerin mekanik ve tribolojik özellikleri üzerinde çalışılabilmektedir.

Bu çalışmada, KE ve CE takviyeli PEEK matrisli kompozitlerde, ısıtılma prosesinden doğan mikro yapısal değişikliklerin tribolojik, ısıtılma, termomekanik ve morfolojik özellikler üzerine etkisi incelenmiştir. Termal yaşlandırma işleminde deney numuneleri su verilmiş ve yaşlandırma yapılmış örnekler olarak ikiye ayrılmıştır. Bu çalışmada cam ve karbon elyaf takviyeli PEEK kompozitleri kullanılmıştır ve kullanılan PEEK kompozitlerinin cam ve karbon elyaf takviyeli örnekleri kendi aralarında da karşılaştırılmıştır.

Genel bilgiler kısmında, PEEK ve kompozitlerinin genel özelliklerine değinilmiştir. Çalışmada kullanılan PEEK kompozitlerinin genel yapısı, özellikleri, kullanım alanları gibi konulara değinilmiştir. Termal yaşlandırma yöntemi ile termal yaşlandırma davranışının belirlenebilmesi amacıyla geliştirilen yöntemler ele alınmıştır. Termal yaşlandırma yönteminin teorisi, uygulanabilirliği ve geçerliliği hakkında bilgiler verilmiştir. Transkristalin tabakanın oluşumu, yapısı anlatılmış ve termal işlemler ile transkristalin tabaka arasındaki ilişki ortaya konmuştur. Bugüne kadar yapılan çalışmalardan örnekler verilerek çalışmanın diğer çalışmalardan farkı belirtilmiştir.

Malzeme ve yöntem kısmında, çalışma numunelerinin hazırlanması ve kodlanması, termal işlem basamakları ve parametreleri hakkında bilgiler verilmiş, çalışmada kullanılan karakterizasyon basamakları ve karakterizasyon amacı ile kullanılan cihazlardan bahsedilmiştir.

1. GENEL BİLGİLER

Mühendislik malzemeleri metaller, plastikler, elastomerler, camlar, seramikler ve kompozitler olarak sınıflandırılmaktadır.

Plastik malzeme olarak bilinen suni polimerler, son 50-60 yıl içerisinde büyük gelişme göstererek günümüzde hacim olarak metallerle eşit oranda kullanılmaya başlanmıştır. Bunun başlıca nedenleri bu malzemelerin nispeten ucuz, kolay işlenebilir, hafif, yüksek kimyasal ve korozyon dirençlerine, yüksek ısı ve elektriksel özelliklerine, yeterli mekanik özelliklerine, iyi yüzey kalitesine ve görünüşüne sahip olmalarıdır. Ayrıca bu malzemeler; cam, karbon aramid, vb. gibi liflerle kuvvetlendirilerek mekanik ve fiziksel özellikleri fevkalade iyileştirilmekte ve bu halleri ile içten yanmalı motor parçalarının üretiminde, uçakların kanat gövde gibi yüksek mukavemet gerektiren bileşenlerinin yapımında ve uzay araçlarında kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra makina elektrik, elektronik, ev aletleri gibi sanayinin hemen hemen bütün dallarında kullanılmaktadır [1].

Polimerler, monomer denilen kimyasal ünitelerden meydana gelen, yüksek molekül ağırlığına ve zincir şeklinde bir yapıya sahip sentetik malzemelerdir. Bir monomer polimerizasyon yoluyla başka monomer molekülleri ile birleşerek çok uzun zincir şeklinde bir maromolekül meydana getirmektedir. Böylece çeşitli monomerler veya monomeryapıları kullanılarak çeşitli tipte polimerler elde edilmektedir [1].

Polimerler en çok esas işleme yöntemlerine göre sınıflandırılmaktadır. Buna göre polimerler termoplastikler ve termosetler olmak üzere iki büyük gruba ayrılırlar. Termoplastikler ısı ve basıncın altında yumuşayan, akan; bu durumda herhangi bir şekil alabilen ve sertleşebilen plastiklerdir. Şekillendirme sırasında hiç bir kimyasal değişikliğe uğramadıklarından tekrar ısıtılıp tekrar soğutulabilirler. Termosetler ise ısı işlemiyle bir defa istenilen şekli alabilen plastiklerdir; tekrar ısıtmakla şekillendirilemezler. Ayrıca çözünmezler. Polimer zincirleri çapraz bağlanmıştır [1]. Plastikler tek bir malzeme olarak görülürken kompozitler ise en az iki farklı malzemenin birleştirilmesiyle oluşan yeni malzemelerdir.

Kompozitler, bileşimi, kendisini oluşturan bileşenlerden farklı özelliklere sahip, iki veya daha fazla farklı fazın karışımından oluşan bir malzeme sistemi olarak tanımlanmaktadır. Metallerin, seramiklerin ve polimerlerin tek başına ulaşması mümkün olmayan özellik bileşimlerine ulaşılabilir. Ahşap, beton, asfalt doğada oluşan veya uzun yıllardır uygarlıklar tarafından üretilen kompozit malzemelere örnek olarak verilebilir. Çoğu kompozit malzeme reçine (matris) ve takviye (reinforcement) malzemesi olarak iki fazdan oluşmaktadır. Takviye fazının fonksiyonu birincil fazı (matrisi) kuvvetlendirmektir. Takviye fazı elyaf, parçacık veya değişik geometrik şekillerde olabilmektedir. Kompozitler temel olarak kalıp görevi gören reçine içine gömülmüş sürekli veya kırılmış elyaflardan oluşmaktadır. Bir polimerin özellikleri, katkılarla karıştırılarak çoğu kez belirgin şekilde değiştirilebilir. Katkılar ya moleküler yapıyı değiştirir ya da polimeri bir kompozit malzemeye dönüştürme etkisi yapacak şekilde bir ikinci faz ekler [2].

PEEK; yüksek sıcaklık dayanımlı, yüksek mukavemetli yarı kristalin termoplastik bir polimer olup, matris yapısı nedeniyle yüksek performans plastiği ve fiber takviyeli kompozit malzemesi olarak kullanılabilir. Rastgele dağılımlı kısa fiber takviyeli KE ve cam CE PEEK matrisi içerisinde yaygın olarak kullanılan takviye malzemeleridir [3].

Kompozit malzemelerin mekanik özelliklerinin iyileştirmek ve daha yüksek mukavemetli kompozit malzemeler geliştirmek birçok mühendislik alanında amaçlanan konulardan biridir. Fiber takviyesinin türü ve içeriği, uzunluk ve matris içerisindeki yönelimleri, matrisin yapısı (yarı kristalin veya amorf) ve fiber matris ara yüzey etkileşimi malzemenin mekanik özelliklerinin önemli derecede etkilemektedir [3]. Ayrıca proses koşulları ve termal işlemler kompozitin kristalleşme derecesini ve kristal yönelmesini değiştirdikleri için kompozitin performansını önemli derecede etkilemektedir [6].

Polimer morfolojisindeki (kristal yapısındaki) değişimler tersinmez ve yarı tersinmez olarak ikiye ayrılmaktadır. Tersinmez değişim termal yaşlandırma olarak bilinmekte olup, yalnızca sıcaklığa değil aynı zamanda yaşlandırma süresine de bağlı olarak morfolojik değişimlere eşlik etmektedir [7].

PEEK kompozitlerinin mekanik özelliklerini geliştirmek için kullanılan yöntemlerden biri de termal yaşlandırma işlemi olup, termal yaşlandırma işleminin PEEK kompozitleri üzerine etkisini incelemek için her bir fiber türünün matris ile etkileşiminin anlaşılması gerekmektedir.

Malzeme içerisinde her ne kadar temel olarak iki bileşen gözüküyor ise de fiber-matris ara yüzeyi boyunca oluşan transkristalin tabaka (fiber-matris arasındaki geçiş bölgesi) malzeme içerisinde nc bileşen olarak ortaya çıkmaktadır.

Transkristalin tabaka kristalleşme süreci devam ederken fiberlerin yüksek yoğunlukta kristal oluşumuna çekirdek teşkil etmeleri sonucunda oluşmaktadır. Fiberlerin üzerleri kalın, oldukça yoğun bir kristal tabakası ile kaplanmaktadır. Bu tabaka yüksek mukavemetli, sert, rijit fiber fazı ile düşük mukavemetli, yumuşak, visko-elastik yapıdaki matris arasında bir ara faz oluşturur. Oldukça farklı özellikteki iki faz arasında bu geçiş bölgesinin oluşumu malzemenin performansı açısından son derece önemlidir [4].

Termoplastik kompozitlerin mekanik özellikleri, kristal yapısı ve kristal-fiber etkileşiminin gerçekleştiği transkristalin tabakadan etkilenmektedir. Termal yaşlandırma transkristalin tabakanın oluşumuna yol açarak kompozit malzemelerin mukavemetini arttıran fiziksel yöntemlerden biridir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

PEEK matrisinin, karbon, cam elyafı, PTFE ve molibden takviyesi ile modifiye edilmiş malzeme türleri bulunmakta olup cam ve karbon elyaf takviyeleri en çok kullanılan PEEK kompozitleridir. Karbon ve cam elyaf takviyeli PEEK matrisi içerisinde süreksiz ve rastgele yönlenmiştir [5].

Fiber takviyeli kompozit malzemelerin mikro yapısı, genel olarak fiber dolgu, bağlayıcı matris ve ara bölgeden (interphase) oluşur. Kompozit malzemenin bileşenleri arasındaki ara yüzeyleri içerdiği düşünülen ara bölge, literatürde “ara yüzey” (interface) olarak adlandırılmaktadır. Buradan yola çıkarak ara yüzey (ya da ara bölge), bağlayıcı ve takviye arasındaki bağı oluşturan, kayda değer bir değişime uğramış kimyasal bileşim olarak tanımlanabilir. Ara yüzeydeki mikro yapı-özellik ilişkisi, kompozit malzemenin başarılı olarak tasarımı ve uygun kullanımı için önemli bir anahtardır. Ara yüzey özellikleri, iki bileşenin kimyasal/morfolojik doğası ve fiziksel/termodinamik uyumuna bağlıdır ve kompozitin genel performansını etkiler [5].

Kompozit malzeme mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla ara yüzeyin gerektiğinde kontrolü, her bir fiber/matris sistemine özgü olan tutunma mekanizmasının anlaşılmasını ve ara yüzeyin fiziko-kimyasal karakterizasyonunu gerektirir. Tutunma mekanik etkileşim, adsorpsiyon ve ıslanma, elektrostatik çekim, kimyasal bağ, reaksiyon bağı ve takas reaksiyonu bağı gibi mekanizmalara bağlıdır. Temel mekanizmaların yanı sıra, hidrojen bağı, Van Der Waals kuvvetleri ve diğer düşük enerjili kuvvetler de göz önüne alınabilir [5].

Literatürde karbon ve cam elyaf takviyeli PEEK kompozitleri ve farklı polimer kompozitlerinin ara yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi için yapılan çalışmalar incelenmiştir. Bu çalışmalardan tez çalışması kapsamında karbon ve cam fiber takviyeli PEEK matrislerinin kullanıldığı ve farklı türde kompozitlerde ara yüzey iyileştirilmesi amacıyla yapılan çalışmalar aşağıda özetlenmiştir [8].

Yılmaz [8] tarafından yapılan çalışmada, %30 cam, karbon ve PTFE takviyeli PEEK ve takviyesiz PEEK örneklerine termal yaşlandırma işlemi uygulanmış ve ardından tüm numuneleri diferansiyel taramalı kalorimetri ,kırılma işlemi, değme açısı, abrezif aşınma testleri uygulamıştır. Sonuç olarak termal yaşlandırma işlemini sonucunda oluşan mikro yapı değişimlerinin katkılı ve katkısız PEEK kompozitlerinde mekanik ve tribolojik yapı değişimleri üzerine etkisini incelemiştir. Bu çalışma sonucunda termal yaşlandırılmış PEEK kompozitlerinin yüksek modül düşük tokluk özelliklerine rağmen kristal yapısı nedeniyle üstün tribolojik özelliklere sahip olduğunu bulmuştur [8].

Sarasua [3] ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada, termal yaşlandırılmış %30,%20 ve %10 cam ve karbon elyaf katkılı PEEK ve takviyesiz PEEK örneklerinin; yüzey özelliklerini (optik mikroskop ve SEM), yüzde kristalinitelerini, çekme, eğilme ve kırılma özelliklerini incelemiştirler.Sonuç olarak; termal yaşlandırma ve fiber türlerinin polimer kristalinitesi üzerinde polimerin amorf fazının oranı ölçüsünde etkili olabildiği, kısa fiber uzunluğunun belirli sıcaklıklarda kristaliniteyi arttırdığı, termal yaşlandırma ile birlikte cam ve karbon katkılı PEEK kompozitlerinin süneklik, gerinim ve sertliklerinin attığını belirtmişlerdir [3].

Jin [9] ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada katkısız PEEK kompozitinin kristal davranışını ve morfolojik yapısını incelemek amacıyla termal yaşlandırılmış ve su verilmiş PEEK kompozitini diferansiyel taramalı kalorimetri, optik mikroskopi, atomik kuvvet mikroskopi ve dar açılı X ışınları saçılımı yöntemleri ile incelenmiştir. Sonuç olarak DSC analizi ile izotermal kristalleşmede iki farklı kristal türü olduğundan iki erime piki ve yaşlandırılmış örnekler için tek erime piki gözlemlenmiş, yaşlandırılmış örneklerin yüzde kristaliniteleri izotermal kristalleşmeye göre azalmış, izotermal kristalleşme ile yaşlandırılmış örnekler için daha büyük kristal kümeleri olduğu gözlemlenmiştir [9].

Buggy [10]ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada karbon fiber katkılı PEEK kompozitinin uzun süreli olarak termal yaşlandırılmış mekanik özellikleri üzerine etkisini incelemiştirler. Bu amaçla 120 °C, 250 °C ve 310 °C sıcaklıkta 76 hafta boyunca yaşlandırılmış örnekler için üç nokta eğme testi ve kırılma testi uygulamışlar ve sonuç olarak camsı geçiş sıcaklığı altında yapılan yaşlandırmanın mekanik

özellikler üzerinde etkisi olmadığını, camsı geçiş sıcaklığı ve erime noktası sıcaklıkları arasında yapılan yaşlandırma işleminin ise eğilme özelliklerini azalttığını daha kısa periyotla yaşlandırma işleminin ise gerinim ve yorulma dayanımını geliştirdiğini gözlemlemişlerdir [10].

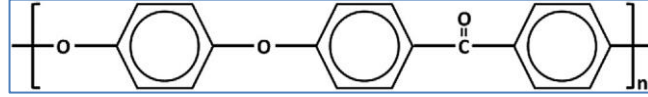
Myllari [11] ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada PEEK örneklerini 250 °C sıcaklıkta 128 gün boyunca yaşlandırmışlar ve ardından mekanik özelliklerini, Foruer dönüşüm kızıl ötesi spektroskopisi, Diferansiyel taramalı kalorimetri, Termogravimetrik analiz, Taramalı elektron mikroskobu ve Ultraviyole spektrometresi yöntemleri ile incelemişlerdir. Termal yaşlanma ile sekonder kristalizasyonun büyüklüğü ve şekli nedeniyle mekanik özelliklere katkı yaptığını gözlemlemişlerdir. Yaşlandırma işlemini basamaklandılarsa ilk olarak sekonder kristalizasyonu gözlemlemişler ve ardından zamanla çapraz bağlanmanın artarak malzemenin daha kırılğan hale geldiğini gözlemlemişlerdir [11].

Tcharkhtchi [12] ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada, termal yaşlandırmanın poliüretanın mekanik özellikleri üzerine etkilerini incelemişlerdir. Bu amaçla yaşlandırma periyodu boyunca mekanik testler uygulamış yaşlandırma boyunca modül ve stresin arttığını ve yaşlandırma sonunda modül ve stresin azaldığını gerilimin ise önce azalıp sonra arttığını gözlemlemişlerdir. Yaşlandırma ile malzemenin daha kararlı yapıya ulaştığını, yaşlandırma süresi azaldığında darbe dayanımının arttığını gözlemlemişlerdir. Sonuç olarak dayanıklılık limitlerinin yaşlandırma ile iyileştiğini gözlemlemişleridir [12].

Literatür çalışmaları incelendiğinde bu çalışmada cam, karbon katkılı ve katkısız PEEK kompozitleri kullanılmış, ayrıca termal yaşlandırma ve su verme işlemlerinin mekanik tribolojik özellikler üzerine etkileri incelenmiştir. Termal yaşlandırma, su verme işleminin cam, karbon ve katkısız PEEK kompozitleri üzerine etkileri kendi aralarında karşılaştırılmıştır. Tribolojik özellikleri incelenirken abrezif ve adhezif özellikler ayrı ayrı çalışılmıştır. Bu çalışma ile PEEK kompozitlerinde fiber türleri arasında termal yaşlandırma ve su verme işlemi ile ideal fiber türü ve ısıl işlem metodu tespit edilmeye çalışılmıştır.

3. ÇALIŞMADA KULLANILAN MALZEMELER

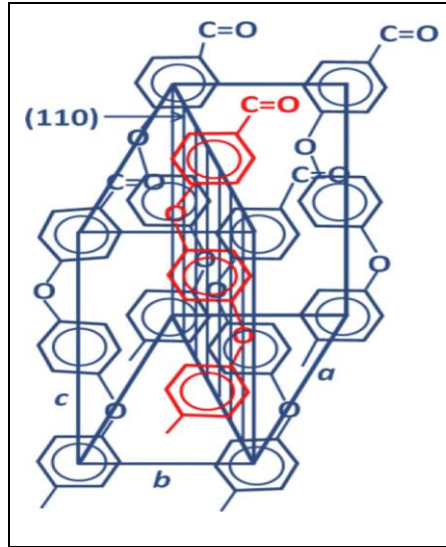
3.1. Polietereterketon



Şekil 3.1. Tekrarlayan PEEK monomerinin kimyasal yapısı [9]

Poliketonlar diğer termoplastik polimerler gibi yarı kristal yapıya sahiptir (yaklaşık%35). PEEK kristallerinin erime noktası 340°C olup 140°C civarında camsılaştırma noktasına (Tg) ulaşmaktadır [9].

X ışınları karakterizasyonu sonucu sadece bir kristal yapısı öngörülmektedir. Birim hücre yapısı ortorombik olup zincirler b-c düzlemi boyunca çapraz ilerlemektedir. Kristalin faz miktarı uygulanan termal işlem koşullarına bağlı olarak değişmektedir. PEEK performansı tekrarlayan birimin düzenliliğine ve moleküler rijitliğine bağlıdır. Lineer, aromatik, yarı kristalin polimerler dünya çapında yüksek performanslı termoplastikler olarak görülmektedir [9].



Şekil 3.2. PEEK birim hücresi [9]

Tablo 3.1. PEEK birim hücre boyutları (Å) [9]

a	b	c
7,75	5,86	10,0

Triboloji, karşılıklı etkileşim halinde olan ve birbirine göre bağıl hareket yapan yüzeyler (malzemeler) arasındaki sürtünme, aşınma ve yağlama olayları ile bu olaylar arasındaki ilişkilerin bilimi, teknolojisi ve mühendisliği şeklinde tanımlanmaktadır. PEEK sahip olduğu güçlü kimyasal yapısı sayesinde yüksek aşınma ve sürtünme mukavemetine sahiptir. PEEK'e fiber takviyesi tribolojik özellikleri iyileştirilebilmekte olup bu iyileşme fiber yönlenmelerine bağlıdır [13].

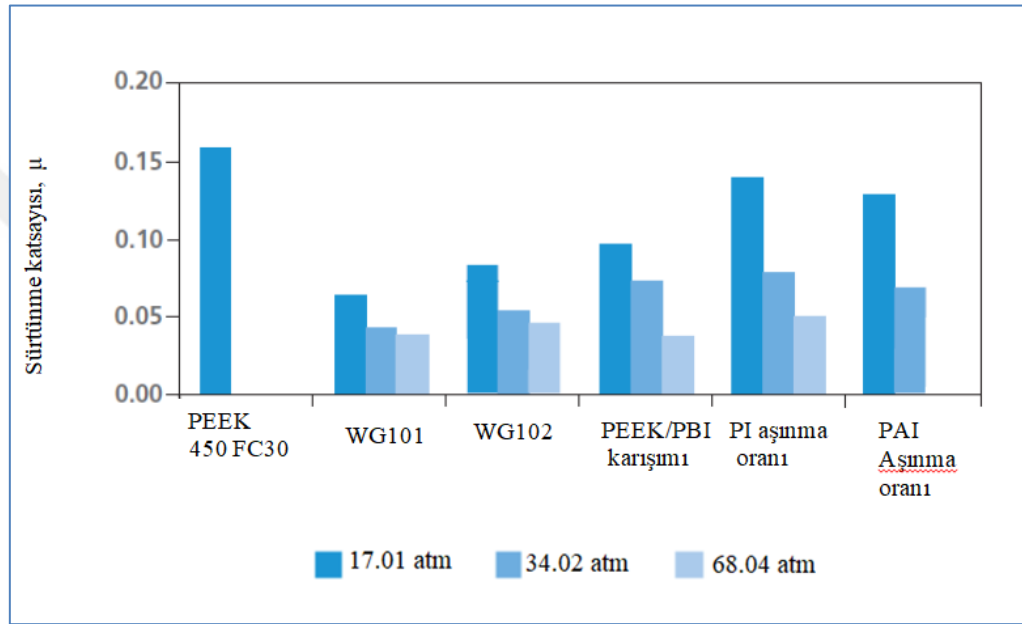
PEEK en yüksek proses sıcaklığına sahip polimerlerden biridir. PEEK polimerinin aşınma ve sürtünme gösterebilen hareketli parçaların imalatında kullanılabilir olması yüksek aşınma ve sürtünme kabiliyetine sahip olduğunun göstergesidir. Polimerin aşınma oranı uygulanan basınç ve hızdan etkilenmekte olup PEEK polimerinin fiber takviyeleri aşınma oranı üzerinde ciddi iyileştirmeler yapmaktadır [13].

PEEK polimerinin kimyasal direnci sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. PEEK nitrik asit, sülfürik asit, hidroklorik asit gibi kuvvetli asitlerle ve brom, klor, flor, sodyum gibi inorganiklerle reaksiyon verebilmekte olup yalnızca derişik sülfürik asit içerisinde çözünebilmektedir. PEEK sahip olduğu yüksek kimyasal direnci sebebiyle sert çevre koşullarında kullanılabilir [13].

3.1.1. Tribolojik özellikleri

Triboloji birbiri ile temas halinde bulunan ve izafi kayma veya yuvarlanma hareketi yapan iki yüzey arasındaki ilişkiyi inceleyen bir bilim dalıdır. Triboloji, sürtünme aşınma ve yağlama olmak üzere 3 ayrı konunun incelenmesiyle anlaşılmaktadır. Sürtünme iki yüzeyin birbiri üzerinde kaymaya gösterdikleri direnç olarak görülürken aşınma ise hareket halindeki yüzeylerde sürtünmeden kaynaklanan malzeme kaybı olarak görülmektedir [13].

PEEK ve kompozitleri yüksek hız ve basınçlardaki aşınma dirençleri nedeni ile tribolojik materyaller olarak kullanılmaktadır.Şekil 3.3.'te yüzde 30 karbon elyaf katkılı PEEK (450FC30),Vitrex firmasının WG101 ve WG102 ticari ismi ile ürettiği Poliairil eter keton (PAEK),PEEK ve Polibenzimidazol (PBI) karışımı,Polimid (PI) ve Poliamit-imid (PAI) malzemelerinin 3 farklı basınç altındaki sürtünme katsayılarını karşılaştırılmıştır.CE katkılı PEEK diğer malzemelere oranla yüksek sürtünme katsayısına sahip olduğu görülmektedir [13].

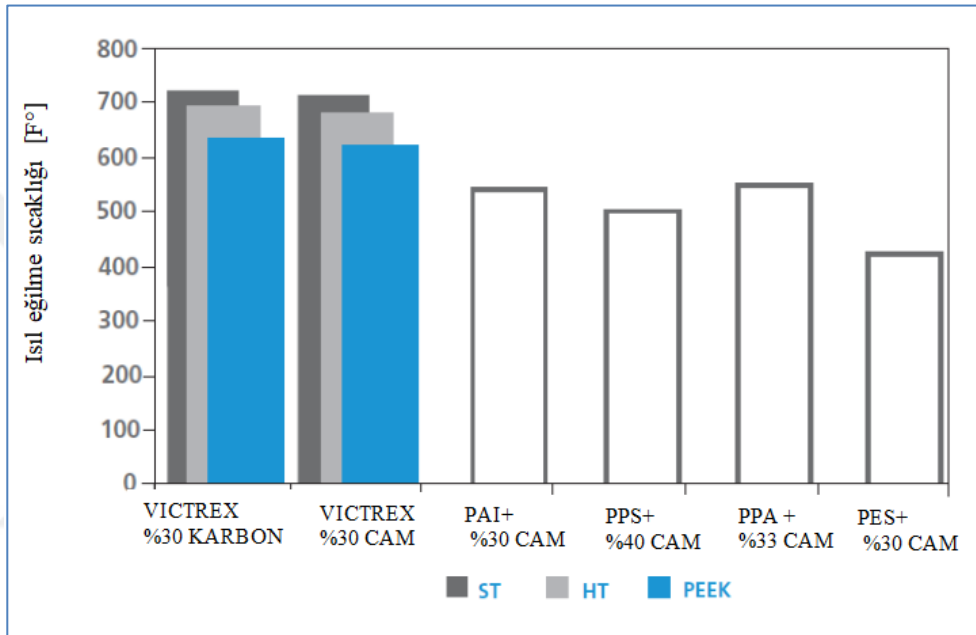


Şekil 3.3. Yüksek performans malzemelerinin sürtünme katsayılarının PEEK ile karşılaştırılması [14]

3.1.2. Yüksek sıcaklıklardaki performansı

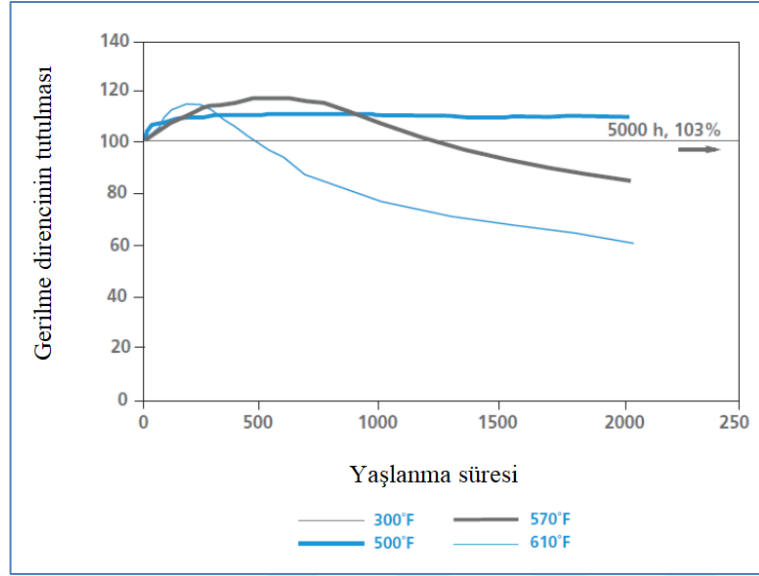
PEEK kristallerinin erime sıcaklığı 340 °C,camsı geçiş sıcaklığı ise 145 °C'dir. Poliketonların yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip olmalarının nedeni rijit bir yapıya sahip olmalarıdır. Polimerlerin kısa süreli ısı performansını, sabit ısı ve sabit stres altında (264 psi) gerçekleştirilen ısıl eğilme sıcaklığı ile belirlenmektedir (ISO 75). PEEK kompozitleri sahip olduğu yüksek ısıl eğilme sıcaklığı nedeni ile ısıl şokların yaşandığı havacılık, uzay malzemeleri, nükleer santral ve elektrik yalıtım parçaları gibi alanlarda kullanılabilir.Şekil 3.4 'te PEEK kompozitlerinin yüksek performans kompozitleri ile ısıl eğilme sıcaklıklarının karşılaştırması görülmektedir.Şekilde;Vitrex %30 karbon (450CA 30),Vitrex %30 cam (450GL30), Poliamit-imid (PAI),Polifenilensülfid (PPS),Polifitalamit

(PPA), Polietersülfon (PES) malzemelerinin %30 cam elyaf katkılı örneklerinin ısı eğilme sıcaklıkları karşılaştırılmıştır. Şekilde “HT” kısaltması Polieterketon (PEK) ve “ST” kısaltması Polieterketoneterketon (PEKEKK) malzemelerine ait Victrex firmasına ait ticari isimlerdir. Victrex %30 karbon (450CA 30), Victrex %30 cam (450GL30) örneklerinin ısı eğilme sıcaklıklarının diğer yüksek performans polimerlerine göre yüksek oluşu termal performansının ve kararlılığının üstün olduğunu göstermektedir [13].



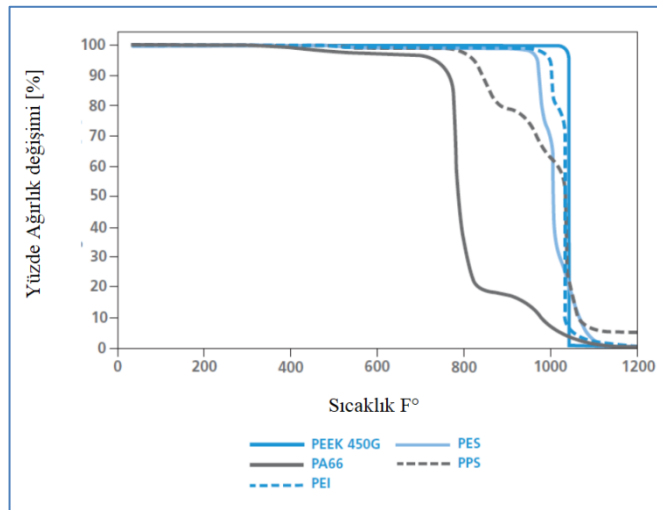
Şekil 3.4. PEEK kompozitlerinin yüksek performanslı kompozitler ile ısı eğilme sıcaklıklarının karşılaştırılması [14]

Çeşitli yaşlandırma sıcaklıklarında katkısız PEEK kompozitinin üstün mekanik özelliklerini sürdürebilmesi termal yaşlanma rezistansının ölçümü ile bulunabilmektedir. Şekil 3.5'te katkısız PEEK kompozitlerinin yaşlandırma ile artan kristalinite sonucu artan gerilme direnci gözlemlenmektedir. Şekilde belirli sıcaklıkların üzerine çıktığında termal bozunma sonucu zaman ile gerilme direnci azalırken, 500 °F (260 °C) 'ta gerilme direncinin daha sabit devam ettiği görülmektedir. Şekilde PEEK kompozitini yaşlandırma ile mekanik özelliklerin korunumu için termal kararlılığın belirli sıcaklıklarda sağlanabildiği sonucu çıkarılmaktadır [13].



Şekil 3.5. Yüksek sıcaklık koşullarındaki katkısız PEEK kompozitlerinin sürdürülen gerilme direnci [14]

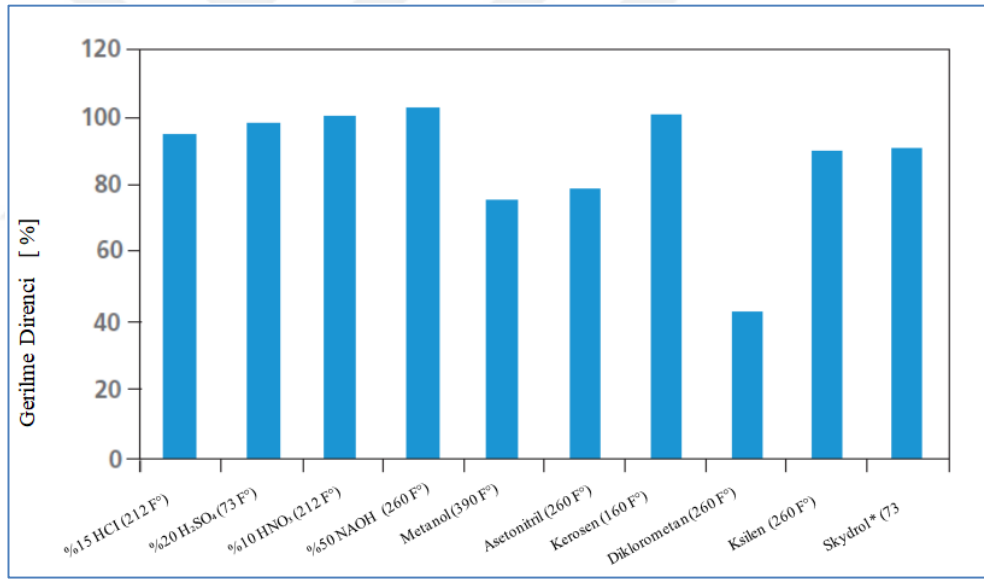
PEEK'in termal kararlılığı termogravimetrik analiz (TGA) ile incelendiğinde termal bozulmanın 1000 °F (537,77 °C) üzerinde başladığı gözlenmektedir. PEEK 450G'nin diğer yüksek performans polimerleri olan Polietersülfon (PES), Polifenilensülfid (PPS), Poliamit (PA66) ve Polietilenimin (PEI) ile karşılaştırılması Şekil 3.6'da verilmiştir. PEEK 450G'nin 1000 °F üzerindeki sıcaklıklara kadar termal kararlılığını koruması, yüksek ısı açığa çıkaran tribolojik yüzeylerde kullanımında diğer yüksek performans polimerlerine göre avantaj sağladığı sonucuna ulaşılabilmektedir [13].



Şekil 3.6. PEEK'in yüksek performans polimerleri ile karşılaştırmalı termogravimetrik analizi [14]

3.1.3. Kimyasal direnci

PEEK'in oldukça geniş çaptaki kimyasallara karşı yüksek direnç gösterdiği ve yüksek sıcaklıkla kimyasal direncini koruduğu bilinmekte olup zamanla renk değişimi, küçük şişkinlikler olabilmektedir. Şekil 3.7'de çeşitli kimyasallara karşı PEEK kompozitinin gerilme direncinin karşılaştırılması verilmektedir. Şekilde HCl, H₂SO₄, HNO₃ gibi kuvvetli asit ortamlarında, asetonitril, metanol, ksilen gibi organik çözücü ortamlarında PEEK 450G 'nin yüzde gerilme direncinde önemli kayıplar olmadığı gözlenmektedir olup, yüksek sıcaklıklardaki asidik ve bazik ortamlar gib sert çevre koşullarında gerilme direncinde büyük kayıplar gözlemlenmemiştir. PEEK 450G'nin çeşitli kimyasal ortamlar içerisinde gerilme direncini koruması malzemenin kimyasal tepkimelere girmeyip kararlılığını koruduğu gözlemlenmektedir [13].



Şekil 3.7. 4 Hafta boyunca çeşitli kimyasallara batırılmış PEEK 450G polimerinin gerilme dirençleri [14]

3.2. Karbon Fiber Katkılı PEEK

Karbon fiber PEEK kompozitleri içerisinde yaygın katkılardan biri olup bu çalışmada %30 karbon katkı PEEK kullanılmıştır. %30 karbon katkı PEEK yarı kristalin yapıdadır ve siyah renklidir. Malzeme Victrex firmasından 450CA30 ticari kodu ile temin edilmiştir. Yüksek aşınma direnci, düşük sürtünme katsayısı, yüksek termal genleşme katsayısına ve farklı çevre koşulları için yüksek kimyasal dirence

sahip olup yüksek mukavemet gerektiren sabit ve hareketli sistemlerde kullanılabilir [15].

%30 karbon fiber katkısı PEEK polimerinin basma mukavemetini ve tokluğunu arttırırken genleşme oranını düşürmektedir. %30 karbon fiber katkılı PEEK'in termal iletkenliği katkısız PEEK polimerinden 3,5 kat yüksektir. Bu nedenle yatak malzemesi olarak kullanımında ısı yayılımını daha iyi sağlar [16].

3.3. Cam Fiber Katkılı PEEK

Cam fiber PEEK kompozitleri içerisinde yaygın kullanılan katkılardan biri olup bu çalışmada %30 cam katkılı PEEK kullanılmıştır. %30 cam katkılı PEEK yarı kristalin yapıdadır. Malzeme Victrex firmasından 450GL30 ticari kodu ile temin edilmiştir. Düşük termal genleşme katsayısına sahip olup sert çevre koşullarına karşı yüksek kimyasal dirence sahip olduğundan sterilizasyon uygulamaları nedeniyle medikal ve gıda uygulamalarında kullanılabilir [17].

%30 cam fiber takviyesi PEEK polimerinin elastik modülünü arttırır ve genleşme oranını azaltır. Bu özellik %30 cam fiber takviyeli PEEK kompozitinin 150 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda tokluk, mukavemet ya da dayanıklılık gerektiren uygulamalar için idealdir [18].

4. ÇALIŞMADA KULLANILAN KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

4.1. Isıl Yaşlanma

Polimerlerde yapısal düzenlenme ve morfoloji proses koşullarından önemli derecede etkilenmekte olup, polimerin fiziksel özellikleri üzerinde önemli etkiye sahiptir [1].

Polimerlerde, fiziksel ve kimyasal olmak üzere bilinen iki tür yaşlandırma vardır. Kimyasal yaşlanma, termal bozulma, fotooksidasyon ve bozulma benzeri değişiklikler moleküler zincirlerin çapraz bağlanmasına ya da zincirlerin kesilmesine neden olmaktadır. Fiziksel yaşlanma ise aynı zamanda yapısal gevşeme olarak bilinmekte olup polimer üretimi sırasında gerçekleşmekte olup kararlı ve dengeli durum değildir. Fiziksel yaşlanma polimerin amorf fazında gerçekleşen izotermal değişimdir çünkü polimerin oluşumu termodinamik denge haline göre yürümez böylece izotermalleşme ile polimer kalıcı olarak termodinamik denge haline ulaşır [2].

Moleküller birbirine yaklaşarak amorf bölgelerde paketlenir, bu konfigürasyon sistemin ortalama enerjisini ve serbest hacmi azaltır. Doğal ya da hızlandırılmış kimyasal yaşlanmanın incelenmesi polimerin kalıcı davranışlarının öngörülmesinde ve anlaşılmasında oldukça önemlidir [2].

Yarı kristalin polimerler erime sıcaklığının altındaki sıcaklıklara kadar ısıtıldıklarında fiziksel özelliklerini değiştirdikleri iyi bilinmektedir. Bu değişimlerin morfolojik yapı değişimleri ve polimerlerin sabit bir termodinamik eşitliğe sahip olmadığı ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Böylece ısıl işlemlerin polimer yapısında düzenlenmelere neden olarak polimerin daha düşük serbest enerji durumuna neden olmaktadır [2].

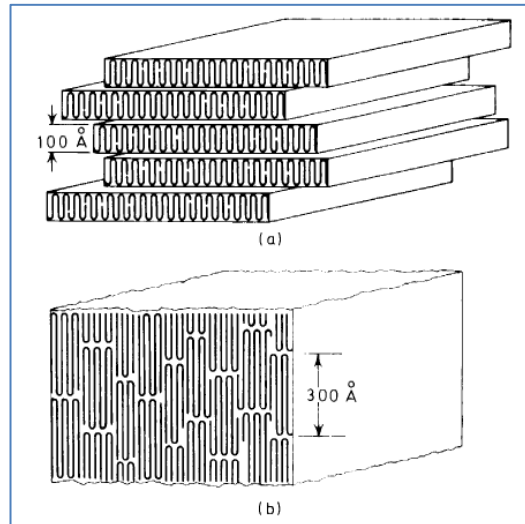
Morfolojik yapıda meydana gelen değişimler tersinmez ve yarı tersinmez olarak ikiye ayrılmaktadır. Tersinmez değişimler, birçok türü bulunan “annealing effect“ yaşlandırma etkisi olarak bilinmekte olup, yalnızca sıcaklığa değil yaşlandırma

süresine de bağılı olmaktadır. Sayısal olarak ölçülebilen tersinir değişimler ise sıcaklık döngüsünün yeteri kadar kısa olduğu durumlarda gözlenebilmektedir.[2]

Tersinmez değişim olan termal yaşlanma, belirli sıcaklık üzerine ısıtıldığında yarı kristalin polimerin kristal tabakasının kalınlığını zincir düzenlenmesi (oryantasyonu) ile arttırmaktadır. Bu değişimler elektron mikroskopi ve taramalı elektron mikroskopi analizi ile gözlemlenebilmektedir [2].

Kalınlaşma boyunca devam eden zincir düzenlenmesi yönlendirilmiş örneklerde gözlemlenebilmektedir. Ortalama kalınlık yalnızca yaşlandırma sıcaklığına değil aynı zamanda yaşlandırma süresine de bağılıdır. Belirli sıcaklık aralığında süreye bağılı olarak kristal kalınlığının değişimi aşığıdaki eşitlikle ifade edilebilmektedir.

Hızlı ısıtma oranı erimeye ve yeniden kristalleşmeye neden olmakta iken yavaş ısıtma oranında ise kristaller erimeye karşı daha kararlı konuma geçmektedir. Buradan, ortalama kristal kalınlığı artışının tek bir proses üzerinden yürümediği; kristal kalınlaşması ve yeniden kristalleşerek erime şeklinde devam ettiği sonucu çıkarılmaktadır. Yaşlandırma işlemi boyunca erime gerçekleştiğine dair birçok kanıt bulunmaktadır. Kristallerin kalınlaşma prosesi de bunlardan biri olarak görülebilir [3].

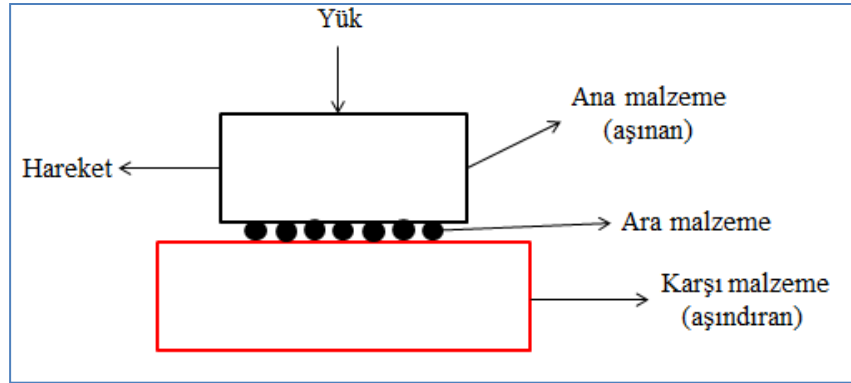


Şekil 4.1. Zincir düzenlemeleri [3]
a) yaşlandırma işleminden önce
b) yaşlandırma işleminden sonra

4.2. Triboloji

Günümüzde artan enerji ihtiyaçları ile birlikte verimlilik giderek önem kazanmaktadır. Enerji ve malzeme kayıplarının önüne geçilmesi amacıyla birçok mühendislik uygulama alanlarında çalışmalar yapılmaktadır. Endüstriyel sistemlerde verimliliğin sağlanmasında malzeme önemli rol üstlenmektedir. Yüksek performans gerektiren, uzun ömürlü ve düşük enerji tüketimli mühendislik malzemelerinin incelenen özelliklerden biri de tribolojik özelliklerdir [19].

Temasta olan ve birbirine göre izafi harekette bulunan iki elemanın temas yüzeyleri arasında sürtünme, aşınma ve sıcaklık yükselişi ile enerji kaybı meydana gelmektedir. Temas eden yüzeylerde, sürtünme kuvvetleri güç kaybına, aşınma ise malzemelerde boyut hassasiyetinin bozulmasına ve güvenli kullanım ömrünün azalmasına sebep olmaktadır. Bu olayların etkisini azaltmak için alınması gereken önlemlerden biri de yağlamadır. Sürtünme ve aşınmayı azaltmak için iki katı kayma yüzeyi arasına sıvı, katı veya gaz yağlama maddelerinin ilavesiyle yapılan işlem yağlama olarak tanımlanmaktadır. Sürtünme, aşınma ve yağlama konularını inceleyen bilim dalı triboloji olarak adlandırılmaktadır [19].



Şekil 4.2. Tribolojik sistemi oluşturan unsurlar [18]

4.2.1. Sürtünme

Sürtünme, genel olarak birbiri ile temas halinde olan ve birbirlerine göre bağıl hareketli ya da hareket etme eğiliminde olan iki cismin bu harekete karşı göstermiş oldukları fiziksel direnç olarak tanımlanmaktadır [20].

Katı cisimlerin sürtünmesi temel deneysel bulgular ile belirlenmektedir. 1875 yılında formüle edilmiş Coulomb kanunları olarak adlandırılan çalışma bu bulguların başında gelmektedir. Sürtünme kanunları genel olarak;

- Statik sürtünme, kinetik (ya da dinamik) sürtünmeden daha büyüktür.
- Sürtünme, kayma hızından bağımsızdır.
- Sürtünme kuvveti, uygulanan yüklerle orantılıdır.
- Sürtünme kuvveti, temas alanından bağımsızdır.

burada;

$$\mu = F_s / F \quad (4.2)$$

Sürtünme katsayısı (μ), sürtünme kuvveti (F_s) ve yük (F) arasındaki oran olarak tanımlanmaktadır [20].

Birbiri ile temas halindeki iki cisme yakından bakıldığında gerçek temas yüzeylerinin yüzey üzerindeki göz ile görülemeyen pürüzlerin birbirine dokunduğu noktalarda olduğu görülmektedir. Bu durumda yüzeye etki eden yük yüzeylerin birbirine temas ettiği noktalarda taşınır ve böylece yüzeyin çok küçük bir kısmı yükü taşır [21].

Sürtünme genel olarak;

- Kuru sürtünme
- Karışık sürtünme (yarı sıvı sürtünme)
- Sıvı sürtünme

olarak sınıflandırılabilir.

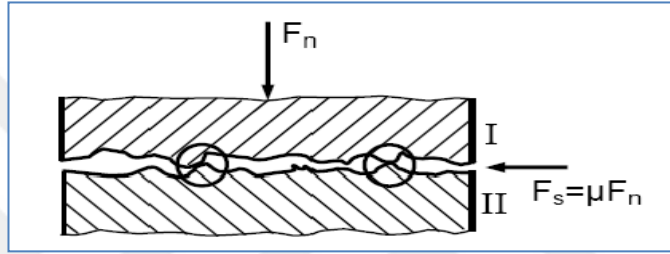
4.2.1.1. Kuru sürtünme

Bağıl hareket yapan iki kuru parça temas yüzeylerinde meydana gelen sürtünme türü olup birbirleri üzerinden yüzey pürüzleri üzerinden kayarlar [21].

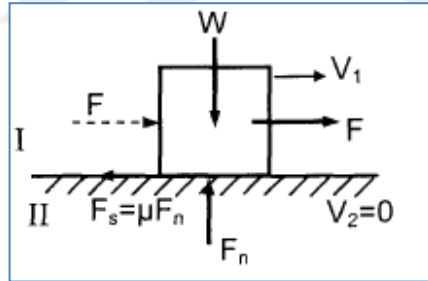
Coulomb-Amontons kanunu dikkate alınarak hareket ters doğan sürtünme kuvveti;

$$F_s = \mu \cdot F_n \quad (4.3)$$

4.3 eşitliğinde F_s sürtünme kuvveti, μ sürtünme katsayısı, F_n normal kuvveti sembolize etmektedir.



Şekil 4.3. Kuru sürtünme şekli [19]



Şekil 4.4. W ağırlığındaki yüke etki eden kuvvetler [21]

W ağırlığındaki bir cisme F kuvveti uygulandığında iki durum ortaya çıkar [21].

1- Cisimler hareket halinde değildir ancak statik veya durgun sürtünme olarak tanımlanan direnç oluşur. Bu durumda;

$$F_s = F \quad (4.4)$$

2- F kuvvetinin etkisinde yüzeyler kayar ve kinematik sürtünme ortaya çıkar. Bu durumda;

$$F_s < F \quad (4.5)$$

Coulomb-Amontons kanunu düzenlenirse sürtünme katsayısı;

$$\mu = F_s / F_n \quad (4.6)$$

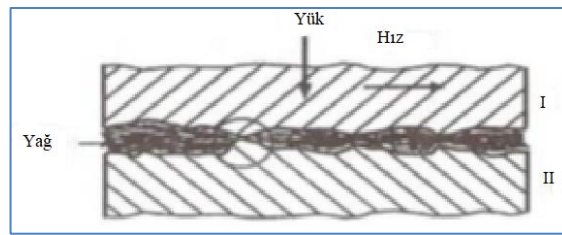
Dinamik (kinetik) sürtünme katsayısı;

$$\mu = F_{sk} / F_n \quad (4.7)$$

Başlangıçta çok düşük yük seviyelerinde pürüzler temas ettikleri noktalarda elastik deformasyona uğrarlar. Yük arttıkça plastik deformasyon oluşur. Temas bölgelerinde meydana gelen plastik deformasyon sonucu, pürüzlerin uçları ezilir. Temas alanı boyunca atom-atom teması oluşur. İki metal yüzeye yük uygulandıktan sonra yüzeyler arasında temas halindeki parçaların bir kısmı koparak küçük temas alanlarında metal kaynama (kaynak bağlantısı) oluşur. İzafe hareket yapan metal yüzeylerde sürtünme metal kaynak bağları ile tabii yüzeyler arasındaki bağlantıların oluşturduğu dirençtir [21].

4.2.1.2. Karışık sürtünme (yarı sıvı sürtünme)

Bir veya birkaç molekül kalınlığında ince bir yağlayıcı filmi metallerin temas yüzeyini örterek metallerin kuru sürtünmesini önlemektedir. Yağı oluşturan bileşenlerden birinin yağdan ayrılması sonucu metal yüzeyini örterek absorbe olmaktadır. Sürtünme karakteristiği asıl malzemenin özelliklerine göre oluşmaktadır [20].

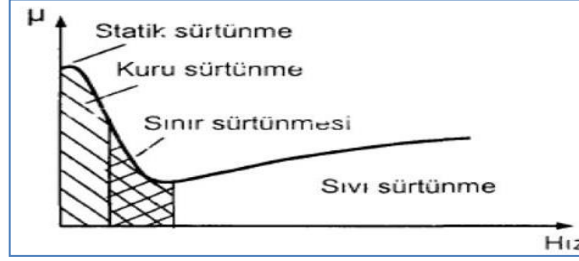


Şekil 4.5. Yarı sıvı sürtünme şekli [20]

4.2.1.3. Sıvı sürtünme

Sıvı sürtünmede yüzeyler arasında bulunan yağ tabakası yüzeyleri birbirinden tamamen ayırmakta olup sürtünme yağlayıcı tabakalar arasında olmaktadır. Sıvı sürtünme halinde genellikle sıvı, bazı şartlarda gaz yağlayıcı maddeler kullanılmaktadır. Yağlayıcı maddelerin özellikle sıvı yağların önemli bir işlevi,

sürtünmeden dolayı yüzeylerde oluşan ısının, yağın bünyesinde toplayıp yağın akması ile uzaklaştırılmasıdır. Bu sürtünmede sürtünmeyi oluşturan temel faktör yağlayıcının viskozitesidir [20].



Şekil 4.6. Sürtünme katsayısı ve hıza bağlı sürtünme çeşitleri [20]

4.2.2. Aşınma

Birbirine göre bağıl hareket yapan iki yüzey arasında sürtünme sonucu meydana gelen hasara aşınma denir. DIN 50320'de aşınma "kullanılan malzeme yüzeylerinden mekanik sebeplerle ufak parçaların ayrılması suretiyle meydana gelen değişiklik" olarak tanımlanmaktadır [22].

Katı yüzeylerde meydana gelen malzeme kaybı bölgesel erimeler, kimyasal çözünme ve yüzeyden fiziksel olarak gerçekleşen ayrılmalardır. Sürtünme yüzeyleri arasında, farklı türde aşınma mekanizmaları oluşabilmekte ve bu aşınma mekanizmaları yalnız başlarına etkili olabilecekleri gibi ikili ve genellikle birçoğu aynı şartlarda ve eş zamanlı olarak ortaya çıkabilmektedir. Genel olarak aşınma malzeme türlerine, temas eden yüzeylerin geometrisine ve çevresel etkenlere bağlıdır. Aşınmaya etki eden faktörler dört ana başlık altında toplanabilmektedir [22].

1-Ana Malzemeye Bağlı Faktörler

- Malzemenin kristal yapısı
- Malzemenin sertliği
- Elastisite modülü
- Deformasyon davranışı
- Yüzey pürüzlülüğü

- Malzemenin boyutu

2- Karşı Malzemeye Bağlı Faktörler ve Aşındırıcının Etkisi

3- Ortam Şartları

- Sıcaklık
- Nem
- Atmosfer

4-Servis şartları

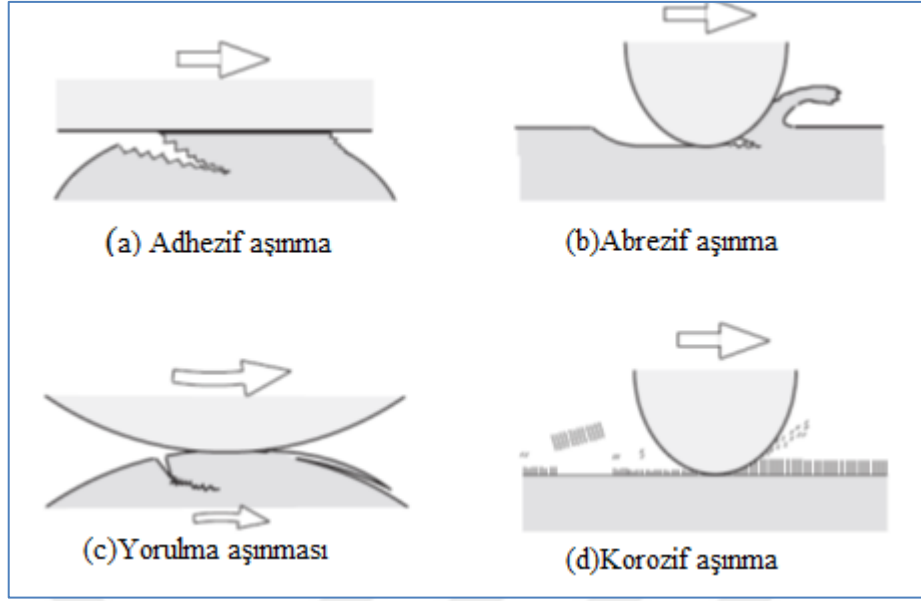
- Basınç
- Hız
- Kayma yolu

Aşınma ölçümlerinde hacim kaybı ve kütle kaybı hesaplanmaktadır. Malzeme yüzeylerinin çeşitliliği nedeni ile hacim kaybını hesaplamak zor olduğundan kütle hesabı daha çok tercih edilmektedir. Ayrıca bu metotlardan başka ömür, titreşim seviyesi, pürüzlülük, görünüş, sürtünme seviyesi ve yüzey çatlakları derecesi gibi yöntemler de mühendislikte kullanılmaktadır [22].

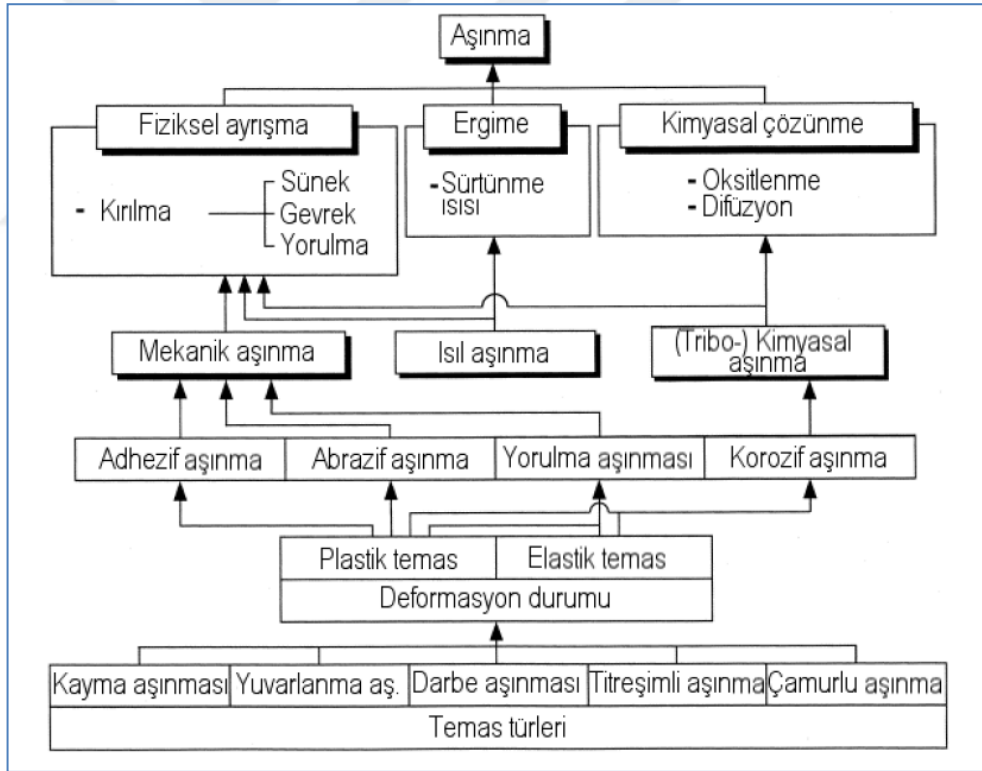
4.2.2.1. Aşınma mekanizmaları

Aşınma, malzeme kaybı olarak gözlenmekte olduğundan aşınmayı belirli atomların kaybı olarak değerlendirmek zordur. Çünkü aşınma mekanizması, malzeme yüzeyinde meydana gelen malzeme kusuru olarak düşünülmekte olup atomik proseslerin dışında tutulmaktadır. Aşınma temas yüzeylerinde dış etkiler altında oluşan fiziksel ve kimyasal değişmelerin sonucunda ortaya çıkar. Aşınma bir malzeme özelliği değil bir sistem cevabıdır [22].

Mühendislik literatüründe pek çok aşınma mekanizması vardır. Ancak bunlardan en önemlileri, oluşum mekanizması açısından sınıflandırıldığında karşımıza çıkan adhezif aşınma, abrasif aşınma, mekanik korozyon ve yüzey yorulması aşınmalarıdır. [22].



Şekil 4.7. Genel aşınma mekanizmaları [23]



Şekil 4.8. Aşınma mekanizmaları ve birbiri ile olan ilişkileri [23]

Tablo 4.1. Aşınmanın sınıflandırılması [24]

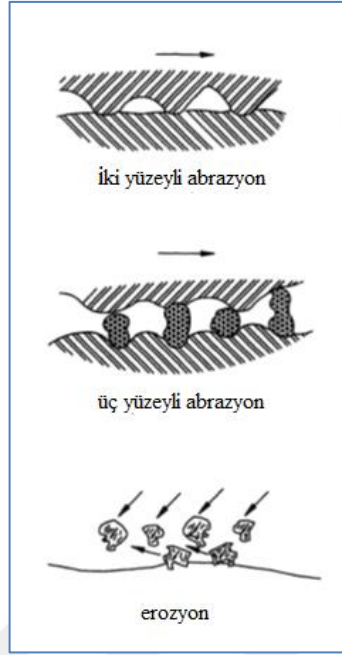
Aşınma Türleri			
Abzarif	Abzarif Olmayan	Yüzey Yorulması	Darbeli
Düşük Gerilmeli	Sürekli Kayma	Oyulma	Çizilme
Yüksek Gerilmeli	Yapışma	Kabarma	Titreşimli Aşınma
Koparma	Titreşimli Aşınma	Yatak Çizilmesi	Kabarma
Patlatma	Titreşimli Korozyon		
	İleri Geri Kayma		
	Oksidatif Aşınma		

4.2.2.1.1. Abrazif aşınma

Abrazif aşınma katı yüzeyde hareket eden sert parçacıkların veya çıkıntıların oluşturduğu, yırtılma veya çizilme aşınması olarak da isimlendirilen ve hızlı hasar oluşumuna neden olan aşınma türüdür. Abrazif aşınma sonucunda malzemeden daha yüksek sertliğe sahip parçacıkların görece daha yumuşak malzeme yüzeyinde hareketi sonucunda sert partiküller malzeme yüzeyinden parçacık koparmaktadır [16].

Adhezif aşınmada temas eden iki yüzey bir başlangıç periyodundan sonra oluşan aşınma ürünleri nedeniyle birbiri ile temas edemez hale gelir ve adezyon kuvvet olayı ortadan kalkar. Artık yeni oluşan aşınma modeli genelde abrazif aşınmadır [16].

Abrazif aşınma iki yüzeyli ya da üç yüzeyli olmak üzere ikiye ayrılır. İki yüzeyli abrazif aşınma malzeme yüzeyindeki kabarıklıklar ya da araya sıkışan sert partiküller nedeni ile gerçekleşmektedir. Üç yüzeyli aşınma ise yüzeylerden herhangi birine bağlı olmayıp yüzeylerin arasında kalan küçük partiküller, kum vb. malzemeler nedeni ile gerçekleşmektedir [22].



Şekil 4.9. Abrazif aşınma durumları [22]

Aşınan yüzeylerden birinin daha sert olduğu durumlarda abrazif aşınma gerçekleşirken, yumuşak olduğu durumlarda ise baskın olan aşınma türü sürekli aşınmadır. Yüzeyler arasında kimyasal etkileşimin olduğu durumlarda ise abrazif aşınma oranı artmaktadır [22].

Abrazif aşınma mekanizması aşağıdaki şekilde formüle edilmektedir;

$$V = KPS$$

$$V = KPS/p$$

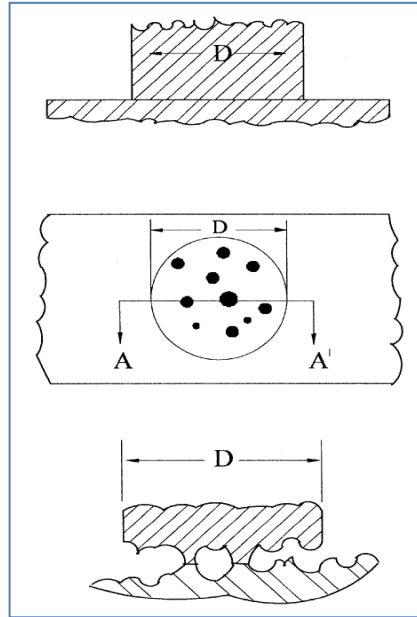
$$V = KPS/p^n \quad (4.8)$$

V: aşınma hacmi, P: yük, S: kayma mesafesi ve p: sertlik K: aşınma katsayısı n: yük kuvveti [22].

4.2.2.1.2. Adhezif aşınma

Adhezif aşınma kayma sürtünmesi yapan, metal-metal aşınma çiftinde meydana gelen kaynaklaşma olayının bir sonucudur. Birbiri üzerinde kayan cisimler çok az temas alanına sahip olup temas alanının çok küçük olması nedeniyle temas noktaları büyük basınç altında kalır. Bu nedenle birbiri üzerinde kayan cisimler akma gerilmesi sınırına ulaşarak iki yüzey arasında kalan yağ, nem, oksit vb. maddeler nedeniyle adezyon kuvveti adı verilen çekim kuvveti oluşur. Bir parçadan diğer parçaya geçiş sırasında küçük parçaların kesilmesi ve soğuk kaynaklaşma meydana gelir. Bu kaynak bağlarının kopması sonucu malzeme kaybı adhezif aşınmayı oluşturmaktadır [18].

Hem adhezif hem de abrazif aşınma plastik temas altında oluşmaktadır. Adhezif aşınmanın analiz edilebilmesi için temas halindeki yüzeylerin gerçek geometrisine ve atomlar arası etkileşimlerin göz önünde bulundurulmasına ihtiyaç vardır. Gerçek temas yüzeyi görünen temas yüzeyinden oldukça küçük gerçekleşmekte olup yüzeyler arasındaki temas noktaları malzemenin sertlik özeliği ile yakından ilgilidir. Malzemelerin temas noktalarında atomlar arası etkileşim sonucu kimyasal bağlar oluşmaktadır. Hareket halindeki temas yüzeylerinde oluşan bu kuvvetler yüzeylerdeki kırılmalara sebep olarak adhezif aşınmayı oluşturmaktadır [22].



Şekil 4.10. Adhezif aşınmada gerçek temas yüzeyleri [22]

Adhezif aşınmanın matematiksel boyutu [22] ;

$$A_r = n\pi d^2/4 \quad (4.9)$$

A_r : toplam gerçek alan, n : dairesel bağlantı sayısı, d : çap

$$A_r = P/p \quad (4.10)$$

Tribolojik olarak tüm bağlantıların plastik deformasyona uyduğu kabul edilerek; P : iki yüzeye birlikte baskı uygulayan normal kuvvet, p : sertlik

İki eşitlik birleştirildiğinde;

$$n = 4P/\pi p d^2 \quad (4.11)$$

eşitliği elde edilir [22].

Bir birim mesafede bağlantıların oluşum sayısı;

$$N = n/d = 4P/\pi p d^3 \quad (4.12)$$

Adhezif aşınma sonucu bağlantıdaki kopma olasılığı K ise, birim kayma mesafesinde adhezif aşınma oluşturan bağlantı sayısı;

$$M = K/N = 4P/\pi p d^3 \quad (4.13)$$

Adhezif aşınma parçasının hacmi $\pi d^3/12$, hacimsel aşınma debisi (hızı) dV/dx , V aşınan hacim, x kayma mesafesi, $dV/dx = \pi d^3/12$ entegrasyon alınıp, birleştirildiğinde adhezif aşınma için;

$$V = (K/3P) P x \quad (4.14)$$

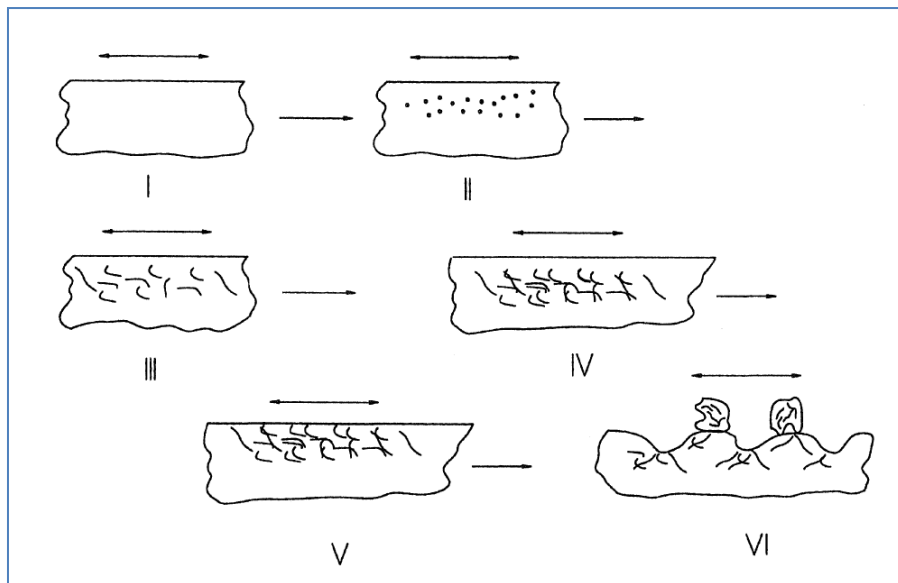
Bağıntısı elde edilir [22].

Bu eşitlik ilk olarak Archard eşitliği olarak bilinmektedir. Burada K olasılıktır ve 1'den büyük olamaz. İki malzeme birbirine ne kadar benzer yapıya sahip olursa adezyon kuvvet etkileşimi o derece güçlü olur. Bunun sonucu olarak farklı malzemelerin K değeri aynı ya da eş olanlara göre daha düşüktür. Adhezif aşınma modeli için olasılık faktörü K 'dır. Bu faktör malzeme çifti uyumluluğu, yüzey

enerjisi, yağlama, pürüz kontağının yapısı ve yük dağılımıyla değişir. K değeri sertlik arttıkça düşmektedir [22].

4.2.2.1.3. Yüzey yorulması aşınması

Sürünme, sıkışma gibi tekrarlı deformasyonlar sonucunda yüzey yorulması aşınması gerçekleşmektedir. Plastik gerinim sonucu oluşan çatlak ve kırık oluşumun da benzer işleyiş gerçekleşmektedir. Kayma, yuvarlanma ve darbe hareketleri de yüzey yorulma aşınmasına sebep olabilmektedir. Ayrıca sadece iki yüzeyli aşınma sistemlerinde değil aynı zamanda üç yüzeyli aşınma sistemlerinde de gözlemlenebilmektedir. Sonuç olarak bu aşınma türü malzeme yorulması sonucu gerçekleştiğinden, malzeme yorulması sonucu oluşan çatlak oluşumu ve ilerlemesi kırık oluşumu gibi durumlar gözlemlenmektedir. Yorulma aşınması ve yorulma, yapısal yorulma olup çatlak oluşum ve ilerlemesi farklı karakteristik özellikler göstermektedir. Şekil 4.11'de ilk olarak malzeme üzerinde tekrarlı gerilimler oluşmakta (I) daha sonra malzeme yüzeyinde çatlak oluşumları gözlemlenmektedir (II). Daha sonra çatlakların büyümesi (III), çatlakların birleşmesi (IV), malzeme yüzeyinde çatlak bağlantılarının birleşmesi (V) ve son olarak malzeme kaybı (VI) gözlemlenmektedir. Malzemelerde yorulma malzemelerin gerilim seviyelerinin altında kaldığı için aşınma gerçekleşmezken, yorulma aşınmasında aşınma için gerekli gerilim zaman içinde yeterli kayma ve yuvarlanma hareketleri ile oluşmaktadır [22].

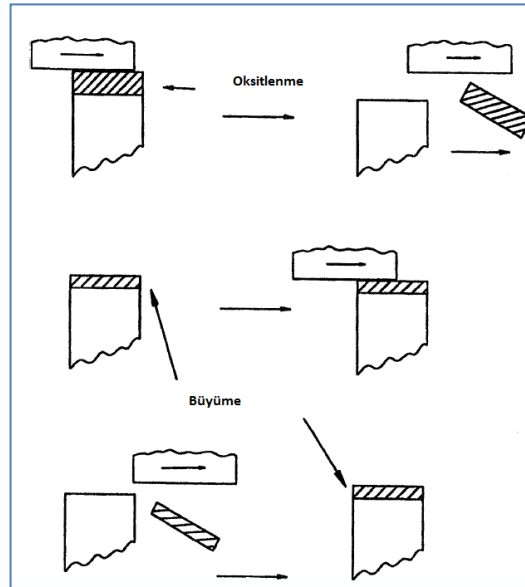


Şekil 4.11. Yüzey yorulması aşınması örneği [22]

4.2.2.1.4. Tribokimyasal aşınma

Sıcaklık, nem, atmosfer gibi çevresel etkenler ile basınç, hız, kayma yolu gibi ortam etkenleri aşınma mekanizmalarında etkili olmaktadır. Bu aşınma türünde çevresel nedenler ile malzeme yüzeylerinde oksitlenme gerçekleşmektedir. Metal parçalar üzerinde oluşan oksit tabakası birçok kez parçalar üzerinden ayrılmakta ve tekrar oksit tabakası oluşmaktadır. Yüzeyin zayıf noktalarına kaplayan oksit tabakası kayma hareketleri sonucu yüzeyden ayrılmaktadır [22].

Tribokimyasal aşınma, yüzeyin kimyasal yapısına, reaksiyon kinetiklerine, malzemelerin mekanik ve termal özelliklerine, yüzeylerin mikro ve makro geometrik özelliklerine ve operasyon koşulları olan yük, hız ve çevreye bağlıdır. Kullanılan yağlayıcılar genellikle oksidiyona neden olmazlar. Oksitlenme kimyasal tepkimelere bağlı olduğundan metallerde daha yaygın olarak görülmekle birlikte seramiklerde de gözlemlenebilmektedir. Şekil 4.12’de malzeme yüzeyindeki kayma sonucu oluşan oksit tabakası gösterilmektedir. Malzeme yüzeyinde oluşan oksit tabakası belirli kalınlığa ulaştıktan sonra yüzeydeki kayma hareketi sonucu malzemeden ayrılmakta olduğu görülmektedir [22].



Şekil 4.12. Oksidatif aşınma örneği [22]

4.2.2.2. Polimer aşınması

Uygulama alanlarında karşılaşılan çeşitli aşınma problemlerini çözmek amacı ile mühendisler; belirli aşınma türlerine direnç gösterebilen malzemeler seçmeyi, malzeme yüzeyini kaplamayı ya da yüzey işlemleri uygulamayı denemişlerdir. Bu amaçla malzeme yüzeyini uygun yağlayıcılar ile kaplamışlar ya da ısıl işlemler uygulamışlardır. Metallerde olduğu gibi benzer işlemler plastik ve kompozitler için de uygulanmıştır [24].

Politetrafloroetilen (PTFE), naylon, poliimid, florokarbonlar ve PEEK uygun yağlayıcılar ile birlikte sert ve yumuşak çelik yüzeylerinde tribokomponent olarak kullanılabilir. Polimerlerin çeşitli özelliklerini geliştirmek ve daha dayanıklı malzemeler oluşturmak amacıyla kullanılan takviye malzemeleri aşınma dirençlerine de ciddi oranlarda katkıda bulunmaktadır. Bazı elastomerlerin aşınma direnci metallere çok yakındır. Aşağıda sıkça kullanılan bazı polimerlerin aşınma hacimleri gösterilmiştir [24].

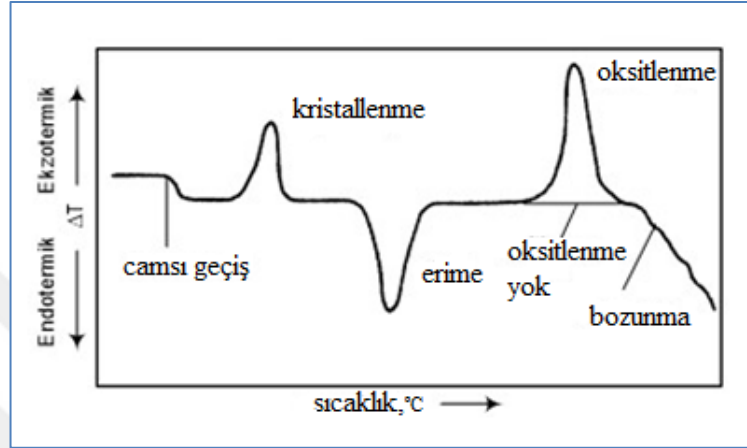
4.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri

Termal analiz, malzemeye kontrollü sıcaklık programı uygulandığında, maddenin fiziksel özelliklerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü yöntemlerdir. Bu program ısıtma, soğutma ya da sabit bir sıcaklıkta tutma veya bunlardan bazılarının birlikteliği ile olabilir [25].

Diferansiyel taramalı kalorimetri, numune ısıtılırken, soğutulurken ya da sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan ya da salıverilen enerji miktarını ölçer. Bu teknikte, referans ile numuneden gelen ya da uzaklaşan ısı farkı, sıcaklığa veya zamana bağlı olarak gösterilir. Numune ile referans arasında bir sıcaklık farkı saptanırsa, sıcaklığı aynı tutmak için numuneye verilen enerji (güç) miktarı değiştirilir. Bu yolla numunedeki faz değişimi sırasındaki ısı transferi miktarı saptanabilir [25].

DSC’de referans ve numunenin yerleştirildiği pan adı verilen iki hazne bulunmakta olup referans haznesi boş bırakılırken polimer numunesi referans kabına yerleştirilmektedir. Daha sonra iki hazne aynı anda istenilen sıcaklığa kadar ısıtılır ya da soğutulur. Bu işlem sırasında iki haznenin de sıcaklığı eşit tutulmaya

çalışılarak, numune ile referans arasında saptanan sıcaklık farkına bağlı olarak aktarılan enerji miktarı hesaplanır. Sıcaklık fonksiyonuna bağlı olarak yapılan ısı analiz sonucunda DSC cihazı ile malzemelerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m), kristalleşme sıcaklığı (T_c), erime Entalpisi (ΔH), yüzde kristalleşme miktarı ($\%X_c$), saflık ve küllenme sıcaklığı gibi özellikler saptanabilmektedir [25].



Şekil 4.13. DSC ye ait genel termogram [29]

4.4. Dinamik Mekanik Analiz

Polimerler viskoelastik malzeme olup malzeme özellikleri sıcaklık ve zamana metallere göre kuvvetli şekilde bağlıdır. Sıcaklığın polimerler özellikleri üzerindeki kuvvetli etkisi ve deformasyon hızı üzerine etkisi polimerlerin viskoelastik yapıları gereğidir [26].

Bir malzeme üzerine yük uygulandığında deforme olur. Malzeme üzerine uygulanan yük ortadan kaldırıldığında eş zamanlı olarak deformasyonun da kayboluyorsa bu tür malzemelere elastik malzeme denilmektedir. Elastik davranışın karşısı vizkoz davranış olup, vizkoz davranış zamana bağlı olarak gerçekleşmektedir. Polimerler hem vizkoz hem de elastik malzeme gibi davrandıkları için viskoelastik malzemeler olarak sınıflandırılmaktadır [26].

Vizkoelastik davranışı ölçmek için kullanılan yöntemlerin başında dinamik mekanik analiz gelmektedir. Dinamik mekanik analizde belirli geometriye sahip malzemeye gerinim ya da gerilim kontrolü ile sinusoideal bir deformasyon uygulanmaktadır [26].

Bir malzemenin iç direnci (deformasyonlara karşı koyması);katı cisimler için elastisite modülü, sıvılar için viskozite katsayısı ile karakterize edilebilir [17].

Elastik (depo) Modül (E'): Malzemenin elastisitesinin ölçüsüdür. Malzemenin enerji depolama yetisi olarak da tanımlanabilir ve aşağıdaki denklikteki gibi ifade edilir [26] ;

$$E' = (\text{Gerilme} / \text{Gerinim}) \cos \delta \quad (4.15)$$

Viskoz (kayıp) Modül: Malzemenin enerjii dağıtma yetisidir. Aşağıdaki denklikteki gibi ifade edilir [26] ;

$$E'' = (\text{Gerilme} / \text{Gerinim}) \sin \delta \quad (4.16)$$

Tan Delta: Malzemenin sönümlemesinin ölçüsüdür ve aşağıdaki denklikteki gibi ifade edilir [26] ;

$$\text{Tan } \delta = E''/E' \quad (4.17)$$

DMA ile modül, sertlik ve sönümleme özellikleri gibi mekanik özellikler ölçülebildiği gibi, camsı geçiş sıcaklığı ve diğer geçişler, kristallik ve çapraz bağ etkileri gibi ısı özellikleri de ölçülebilmektedir [26].

4.5. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)

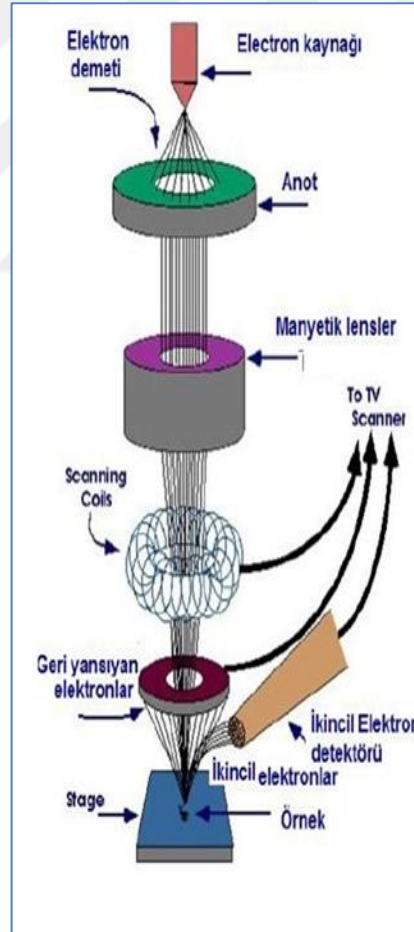
Taramalı elektron mikroskopisi, elektronları kullanarak örnek yüzeyinin üç boyutlu ve yüksek çözünürlüklü görüntü alınmasını sağlayan bir yöntemdir. Elektron mikroskopunda, görünür ışık yerine, dalga özelliğine sahip hızlı elektronlar kullanılmakta, böylelikle görünür ışık kullanılan mikroskoplara göre çok daha büyük çözünürlüğe ulaşılmaktadır [27].

Taramalı elektron mikroskopu ayırım gücü, büyütme oranı, görüntü sinyallerinin sayısal hale çevirerek görüntüdeki ölçüm ve kimyasal analizlerin bilgisayar ile yapılmasının mümkün olması kolay numune hazırlama gibi özellikleri ile yaygın kullanım alanı bulmaktadır [27] .

Taramalı elektron mikroskopunda görüntü elektronların numune yüzeyindeki atomlarla elastik ve inelastik etkileşimi sonucu meydana gelir, elastik etkileşimle

numuneye çarpan elektronların bir kısmının hareket doğrultusu numune atomunun çekirdeği tarafından değiştirilir ve elektronlar orijinal enerjilerine yakın bir enerji ile numune yüzeyine çıkarlar. Bu şekilde elde edilen görüntüye Backscattered Electron Image (BEI) (primer elektron görüntüsü) denir. Atom numarası arttıkça primer elektron sayısı da artar [27].

Elastik olmayan etkileşimde numuneye çarpan elektronlar, numune atomlarının yörünge elektronları ile enerji alışverişinde bulunur. Eğer bu enerji transferi belli bir enerji seviyesinde bulunan yörünge elektronunun iyonizasyon enerjisine eşit veya fazla ise elektron yörüngeden kopar ve numune içinden yüzeye doğru yansır. Bunlara sekonder elektron, bunlar vasıtasıyla elde edilen görüntüye de Secondary Electron Image (SEI) (sekonder elektron görüntüsü) denir [27].



Şekil 4.14. Taramalı elektron mikroskobu bölümleri [30]

Taramalı elektron mikroskopunda temel prensip örnek yüzeyinden yansıyan elektronların bir toplayıcıda birikmesi ve bu biriken elektronların bir takım yansıtıcı aletler yardımı ile görüntü haline getirilmesidir. Burada en büyük sorun alınan organik veya inorganik materyal üzerinde elektronların birikerek görüntü kayıplarına neden olması ya da elektron geçirgen örnekten yansımanın yeterince olmamasıdır ki, bu da örnek hazırlanma esnasında kullanılan kaplama maddeleri ile engellenmektedir [27].

4.6. Sertlik

Malzeme yüzeyinin kendisinden daha sert bir cisim tarafından kalıcı şekil değiştirmeye karşı gösterdiği dirence sertlik denir. Sertlik malzemenin işlenebilme özelliğinin bir ölçüsü olup, genellikle sertlik ile işlenebilme özelliği arasında ters bağıntı vardır. Sertlik deneyleri basit ve tahribatsız deneyler oldukları için diğer mekanik testlere göre daha fazla tercih edilmektedir [28].

Sertlik testleri 3 gruba ayrılır. Bunlar;

- 1- Sert bir malzemenin kendisinden daha az sert bir malzemenin yüzeyini çizdiği Mohs Skalası yöntemi.
- 2- Yüzeye sert bir cisim ile kuvvet uygulanarak belirli bir sürede belirli bir yük altında deforme olmayan küre veya koninin metal içerisinde batma derinliğinin ölçüldüğü Rockwell, Brinell ve Vickers sertlik testi yöntemi.
- 3- Sert bir cismi malzeme üzerine düşürerek veya sıçratarak yapılan ve plastik deformasyonun ölçüldüğü Shore sklereskobu yöntemi testleridir [28].

Bu çalışmada Brinell sertlik testi yapılmış olup, Brinell sertlik yönteminde küre şeklinde bir bilye düşey doğrultuda sertlik değeri ölçülecek malzemenin yüzeyinde dik olarak belirli bir kuvvet ile bastırılır. Yük belirli bir süre uygulandıktan sonra kürenin metal yüzeyinde bıraktığı alan uygulanan kuvvete oranlanarak Brinell sertliği hesaplanmaktadır [28].

5. MALZEMELER

5.1. DeneYlerde Kullanılan Malzemelerin Termal ve Mekanik Özellikleri

DeneYlerde kullanılan PEEK malzemesi Victrex firmasından plakalar halinde temin edilmiştir. Malzemelerin ticari isimleri 450 G:basınçla kaplama ve enjeksiyon için dolgusuz standart viskozite dereceli PEEK.450 CA 30:enjeksiyonla kalıplama için standart viskoziteli %30 kısa karbon fiber takviyeli PEEK.450 GL 30: enjeksiyon için genel amaçlı %30 kısa cam fiber takviyeli PEEK. DeneYlerin yorumlanabilmesi amacıyla PEEK ve türevlerinin termal ve mekanik özellikleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 5.1. DeneYde kullanılan malzemelerin mekanik ve termal özellikleri

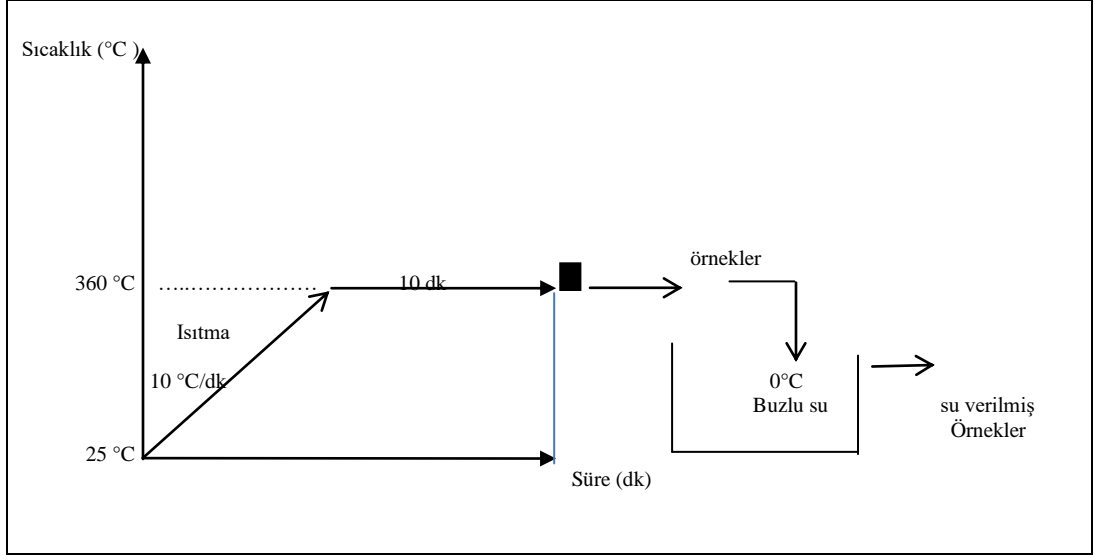
Mekanik Özellikler	Birim	Test Metodu	Katkısız PEEK (450G)	%30 Karbon Katkılı PEEK (450 CA30)	%30 Cam Elyaf Katkılı PEEK (450 GL30)
Çekme Dayanımı Kopmada, 23°C	MPa	ISO 527	98	265	185
Kopma Uzaması, 23°C	%	ISO 527	45	1,7	2,8
Elastise Modülü, 23°C	GPa	ISO 527	4,0	28	11,5
Eğilme Mukavemeti 23°C	MPa	ISO 178	125	380	275
Darbe Dayanımı Charpy Çentikli 23°C	Kj/m ²	ISO 179/1eA	7,0	7,0	8,0

Tablo 5.1. (Devam) Deneyde kullanılan malzemelerin mekanik ve termal özellikleri

Termal ve Diğer Özellikler	Birim	Test Metodu	Katkısız PEEK (450G)	%30 Karbon Katkılı PEEK (450 CA30)	%30 Cam Elyaf Katkılı PEEK (450 GL30)
Erime Noktası	°C	ISO 11357	343	343	343
Tg	°C	ISO 11357	143	143	143
Isıl Genleşme Katsayısı Tg altında	ppm /K	ISO 11359	45	5	18
Isıl Genleşme Katsayısı Tg üzerinde ortalama	ppm /K	ISO 11359	140	100	110
Isıl Geçirgenlik 23°C	W /m K	ISO 22007-4	0,32	2,0	0,35
Erime viskozitesi 400 °C	Pa.s	ISO 11443	350	675	550
Sertlik 23 °C Shore D.		ISO 868	84,5	87,5	87,5
Özgül Ağırlık 23 °C	g/cm ²			1,40	1,51

5.2. Deney Numunelerinin Hazırlanması

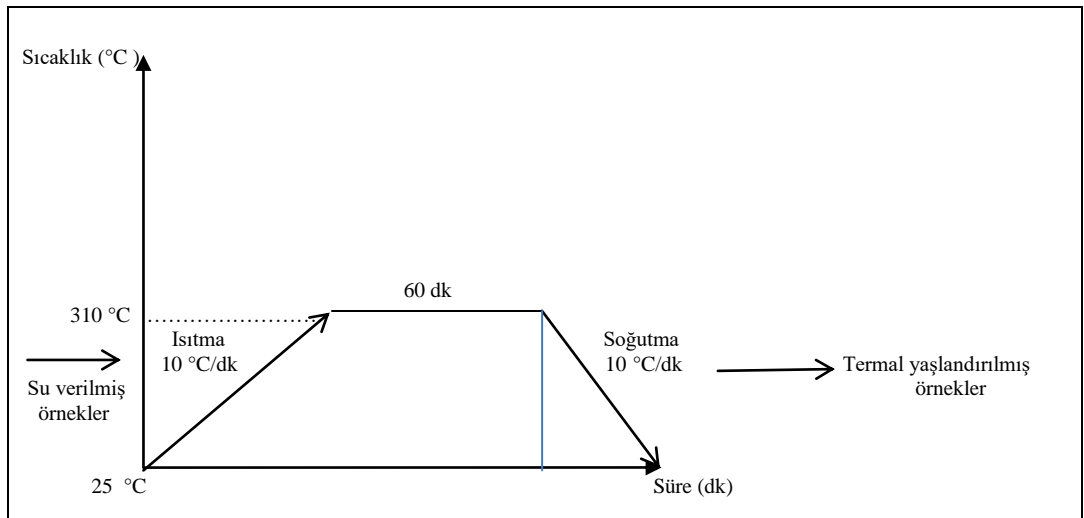
Deneyde kullanılan katkısız PEEK ,%30 karbon takviyeli PEEK ve %30 cam takviyeli PEEK kompozitleri plakalar halinde temin edilmiş olup tüm kompozitlere öncelikle termal testler uygulanmış ve ardından uygulanacak test türlerine göre testere ile deney standartlarına uygun şekilde parçalar kesilmiştir. Deneysel çalışmalarda kolaylık olması amacıyla malzemeler ticari simlerinin kısaltmaları halinde, katkısız PEEK 450 G, %30 karbon takviyeli PEEK 450 CA30, %30 cam takviyeli PEEK 450 GL30 şeklinde isimlendirilmiştir.



Şekil 5.1. Su verme işlemi diyagramı

5.3. Isıl İşlemler

Malzemedeki kristal kümelerine yön vererek fiber üzerinde oluşmasını sağlamak yani transkristalin tabaka oluşturmak amacıyla deneyde kullanılan malzemelere ısı işlemleri uygulanmıştır. Bu amaçla katkısız, karbon elyaf ve cam elyaf takviyeli PEEK kompozitleri önce bir fırında 10 °C/dk ısıtma hızıyla 360 °C'ye kadar ısıtılıp bu sıcaklıkta 10 dakika bekletilmişlerdir. Ardından fırından çıkarılan kompozitler hızlıca buzlu suya daldırılmışlardır. Bu yöntem su verme (quenching) adı verilir ve bu yöntemin uygulandığı kompozitler çalışmada "Q" ile belirtilmiştir.



Şekil 5.2. Termal yaşlandırma işlemi diyagramı

Bu işlemin ardından su verilen örneklerin yarısı analiz için ayrılırken diğer yarısı ise yine bir fırında 10 °C/dk ısıtma hızıyla 310 °C'ye kadar ısıtılıp bu sıcaklıkta 60 dakika bekletilmişler ve ardından 10 °C/dk soğutma hızıyla 25 °C'ye soğutulmuşlardır. Isıl yaşlanma (thermal aging) adı verilen bu yöntem uygulanan kompozitler ise çalışmada “A” ile belirtilmiştir.



6. KARAKTERİZASYON

6.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Çalışmada kullanılan malzemelerin diferansiyel taramalı kalorimetri analizleri TA Instruments marka Q200 model DSC cihazı (Şekil 6.1.) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 10°C/dk ısıtma hızında -30°C ile 200°C aralığında gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucunda kompozitlerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m), erime entalpisi (ΔH_f) yüzde kristalinite değerleri ($\Delta\chi$, %) aşağıdaki denklik kullanılarak hesaplanmıştır;

$$\Delta \chi_i (\%) = \frac{\Delta H_{f,i} - \Delta H_o}{\Delta H_o} \times 100 \quad (6.1)$$

Bu formülde $\Delta H_{f,i}$ PEEK kompozitlerinin erime entalpisini, ΔH_o saf PEEK kompozitlerinin erime entalpisini, ifade etmektedir.



Şekil 6.1.TA Instruments Q200 Model DSC cihazı [31]

6.2. Dinamik Mekanik Analiz (DMA)

Çalışmada kullanılan malzemelerin dinamik mekanik analizleri TA Instruments marka Q800 model DMA cihazı (Şekil 6.2.) kullanılarak, 20 °C-230 °C sıcaklık aralığında ve 5 °C/dk ısıtma hızı ile gerçekleştirilmiş ve kompozitlerin sönümlenme faktörü ($\tan\delta$) değerleri elde edilmiştir.



Şekil 6.2.TA Instruments Q800 model DMA cihazı [32]



Şekil 6.3. Ektron marka EKT-2103 model aşınma cihazı [33]

6.3. Aşınma Testleri

6.3.1. Abrazif aşınma testi

Kompozitlerin abrazif aşınma testleri Ektron marka EKT-2103 model aşınma cihazı (Şekil 6.3.) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Aşınma testinde tambur sabit hızda dönmekte olup, numuneler kendi eksenini etrafında dönmeden tambur üzerinde hareket etmiştir. Tüm numuneler üzerinde 5N yük uygulanmış olup, numunelerin test başlangıcında ve test sonunda hassas terazi ile ağırlık farkları hesaplanmıştır.



Şekil 6.4.Nanovea adhezif aşınma cihazı [34]

6.3.2. Adhezif aşınma testi

Çalışmada kullanılan malzemelerin adehzif aşınma testleri Nanovea T50 aşınma cihazı (Şekil 6.4) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.Adhezif aşınma testinde tüm örnekler 500 rpm hızda ve 20 N yük altında gerçekleştirilmiştir.Test sonucunda maksimum ve minumum aşınma kuvveti ile ortalama adhezif aşınma sürtünme katsayısı değerleri elde edilmiştir.

6.4.Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)

Örneklerin aşınma testi sonucunda oluşan aşınma yüzeyleri altın-paladyum almasını ile kaplanmış ve ardından “SEM Jeol JCM-6000” marka taramalı elektron mikroskopu (Sekil 6.5.) SEM mikrografları elde edilmiştir.



Şekil 6.5. “Jeol JCM-6000” marka taramalı elektron mikroskobu [35]

6.5. Sertlik Testi

Örneklerin Barcol sertlik testleri “Brooks Model MAT 10/250” marka sertlik test cihazında ASTM D2583 standartına göre yapılmıştır. Test için Barcol B skalası kullanılmış ve numunelere 12,7 mm çapında delici top ile 10 kg ön yük ve 60 kg ana yük uygulanmıştır. Her numune için birbirine uzak noktalardan en az 25 ölçüm alınmış ve bu ölçümlerin ortalaması ve standart sapması hesaplanmıştır.

7. BULGULAR VE TARTIŞMA

7.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri

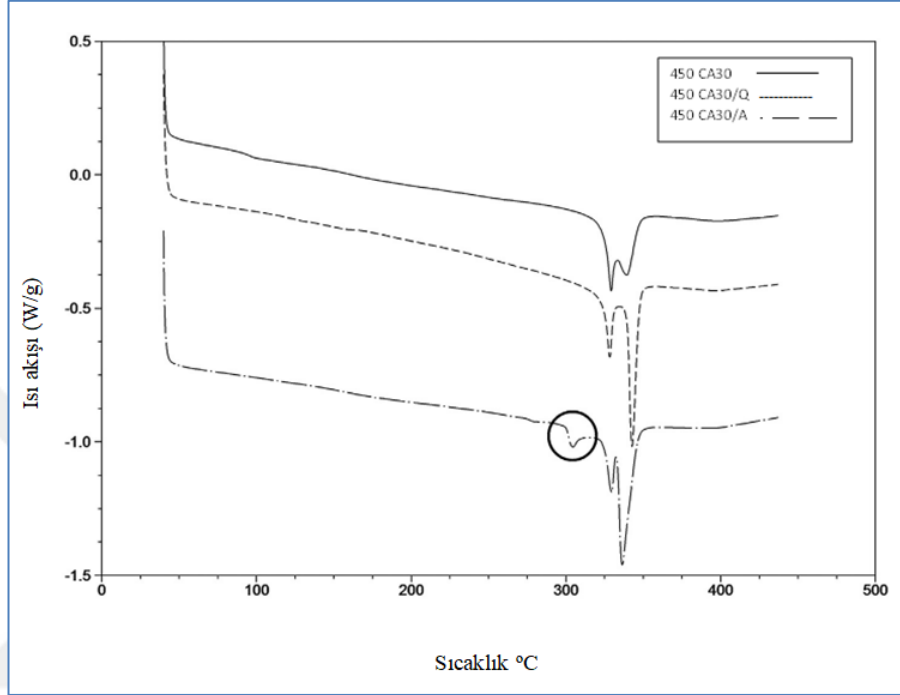
Çalışmada kullanılan PEEK kompozitlerinin termal yaşlandırılmış ve termal işlem görememiş örneklerine ait karşılaştırmalı tablo ve DSC diyagramları aşağıda gösterilmiştir.

Tablo 7.1. Malzemelerin % kristalleşme oranları ve erime noktaları

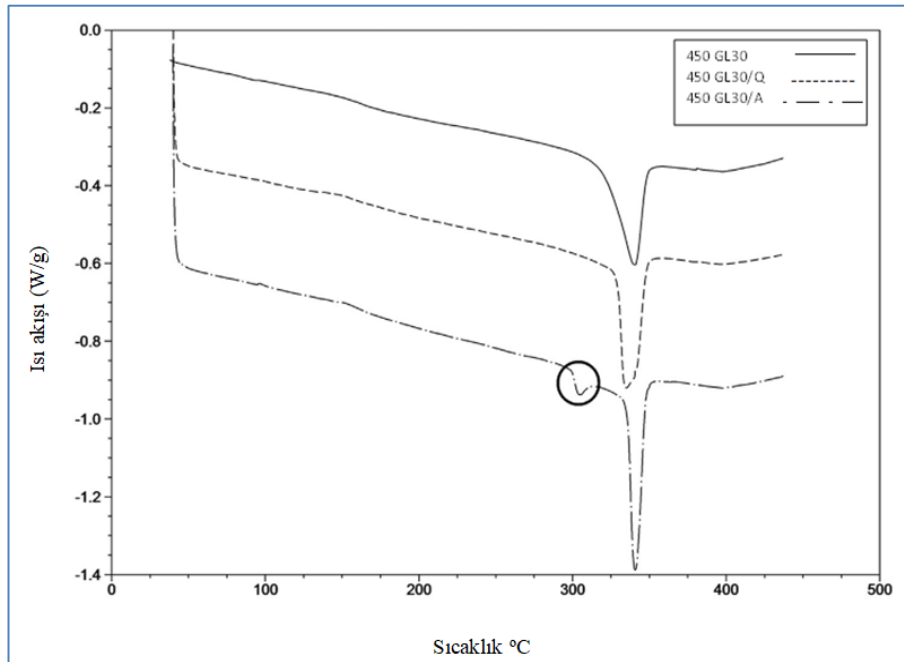
Numune Türü	Erime Entalpisi ΔH (J/g)	Göreceli Kristalleşme Derecesi X_c (%) _{rel}	Erime Noktası °C
450CA 30	30,1	33,1	329,24
450CA30/Q	32	35,2	337,93
450CA30/A	42	46,2	342,76
450GL30	29,2	32,1	340,99
450GL30/Q	29,5	32,5	340,62
450GL30/A	33,2	36,5	334,87

Isıl yaşlandırma ve su verme işlemi sonucunda malzemelere ait yüzde kristalleşme oranları, erime entalpileri ve erime noktaları Tablo 7.1’de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde tüm ısıl işlemlerin malzemelerin kristalleşme derecesinde değişikliğe sebep olduğu görülmektedir. Su verme işlemi ile kristalleşme derecelerinde önemli değişiklikler olmadığı gözlemlenirken su verme işlemi devamında gerçekleştirilen yaşlandırma işlemi sonucunda malzemelerin kristalleşme derecelerinin ısıl işleme maruz bırakılmamış örneklere göre arttığı gözlemlenmiştir. Buradan su verme işleminde malzemeleri ısıtmak için kullanılan 360 °C sıcaklığın kristal bağlarının tamamını eritmek için yeterli olmadığını, ısıl yaşlandırma için 360 °C sıcaklıkta 10dk bekletilmesinin kristalleşme oranını arttırdığı sonucu çıkarılmaktadır. Karbon takviyeli örneklerin cam fiber takviyeli örneklere göre yaşlandırma işlemi sonucunda erime noktasının arttığı gözlemlenmekte iken cam fiber takviyeli örneklerde ise azaldığı gözlemlenmektedir. Bunun nedeninin ise karbon takviye türünün, cam

takviye türüne göre PEEK matrisi ile daha kuvvetli kovalent bağlar oluşturması sonucu karbon takviyeli örneklerin kristalinite oranlarında daha fazla artış gerçekleştirmesi olarak yorumlanabilmektedir. Buradan takviye eleman türünün malzemenin kristalleşmesini etkilediği sonucu çıkmaktadır.



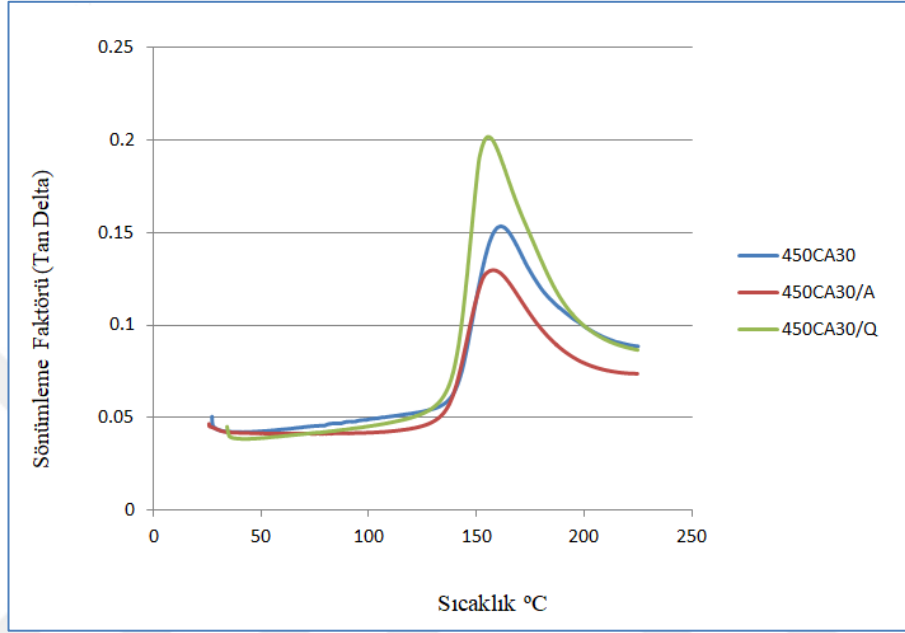
Şekil 7.1.Karbon elyaf katkılı PEEK kompozitlerinin DSC diyagramı



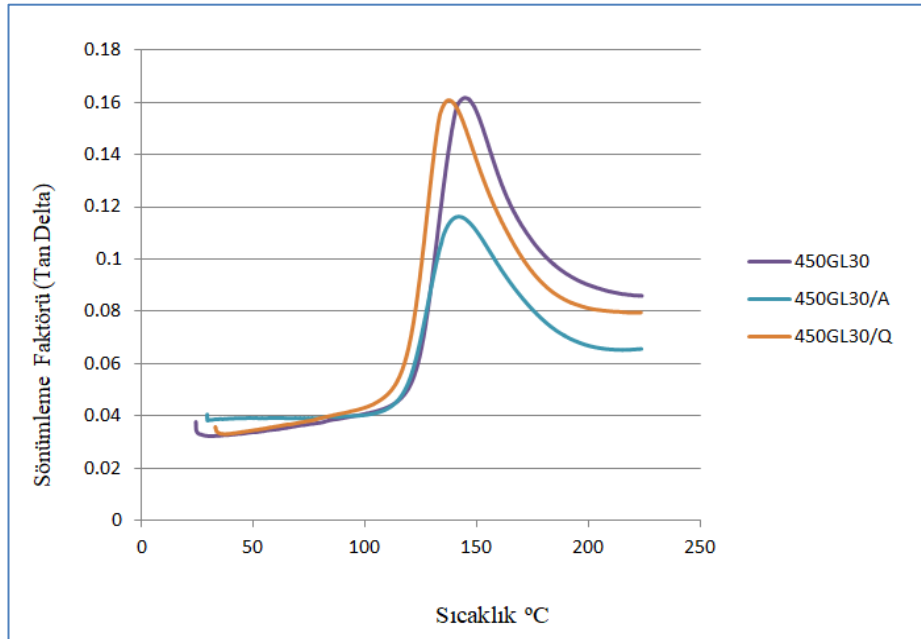
Şekil 7.2.Cam elyaf katkılı PEEK kompozitlerinin DSC diyagramı

7.2. Dinamik mekanik analiz

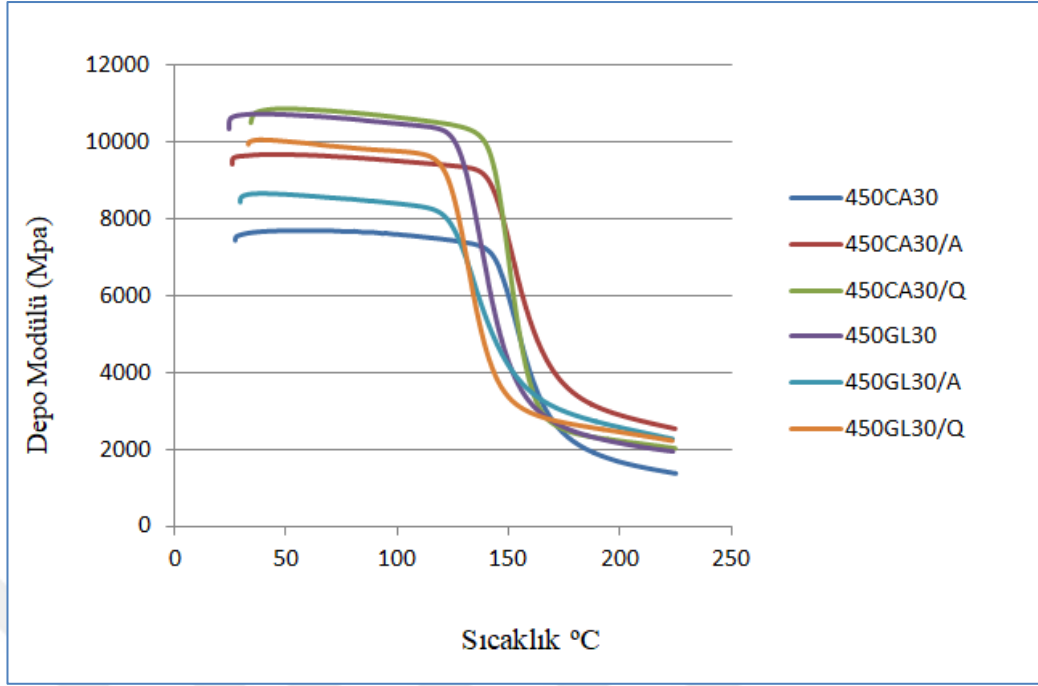
Deneyde kullanılan PEEK kompozitlerinin ısıtılma işlem uygulanmış ve ısıtılma işlem uygulanmamış örneklerine ait depo ve kayıp modül değerlerinin sıcaklığa bağlı değişim sonuçları aşağıdaki tablolarda verilmiştir.



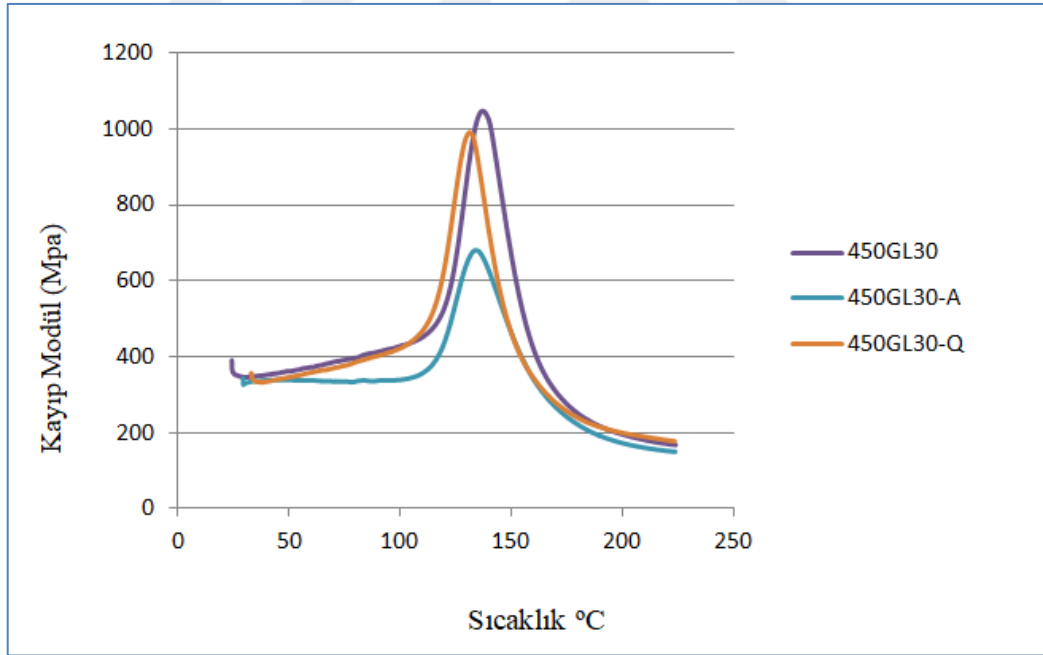
Şekil 7.3. Malzemelerin tan delta (sönümlenme faktörü) eğrileri



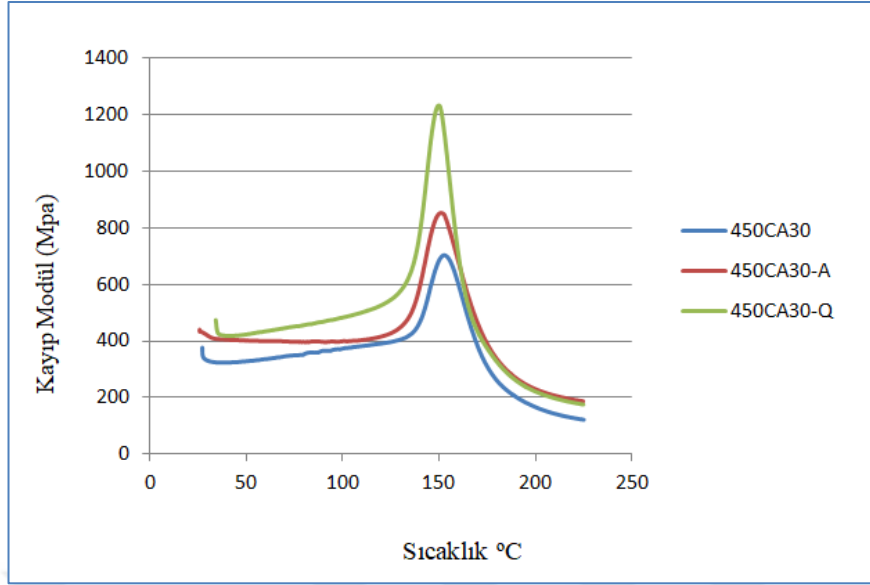
Şekil 7.4. Malzemelerin tan delta (sönümlenme faktörü) eğrileri



Şekil 7.5. Malzemelerin depo modül eğrileri



Şekil 7.6. Malzemelerin kayıp modül eğrileri



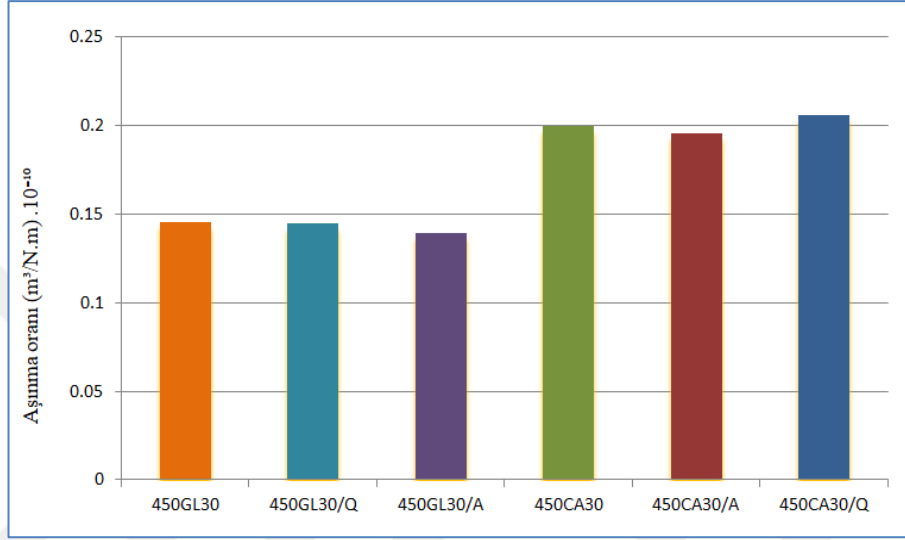
Şekil 7.7. Malzemelerin kayıp modül eğrileri

Şekil 7.3 ve Şekil 7.4' te sönümlenme faktörü $\tan\delta$ eğrileri incelendiğinde en düşük pik şiddeti her iki malzeme türünde de ısıl yaşlandırılmış örneklerde en düşük çıktığı gözlemlenmektedir. Buradan yaşlandırılmış malzemelerde depo modülünün kayıp modüle oranla daha yüksek olduğu ve buna bağlı olarak elyaf matris etkileşiminin iyileştiği, yaşlandırma ile fiber ve matris arasında oluşan transkristalin tabakanın enerji dağılımını engelleyerek daha etkili fiber-matris etkileşimi sağladığı sonucuna varılabilmektedir. Su verilmiş örneklerde ise ısıl işlem uygulanmamış numunelere göre daha düşük pik şiddeti olduğu gözlemlenmiştir. Şekil.7.6 ve Şekil 7.7'de kayıp modül eğrileri incelendiğinde örneklere ait Tg değerlerinin birbirine yakın çıktığı ve bu değerlerin de teorik Tg değerleri ile uyumlu olduğu gözlemlenmektedir. Benzer şekilde sönümlenme faktörü $\tan\delta$ eğrilerinin pik verdiği maksimum değer sıcaklık bölgesinde Tg sıcaklığı belirtmekte olduğundan Şekil 7.3 ve Şekil 7.4'te görülen $\tan\delta$ grafiğinde Tg değerlerinin birbirine yakın çıktığı gözlemlenmiştir. Şekil.7.5, Şekil.7.6 ve Şekil 7.7'de depo ve kayıp modül eğrileri incelendiğinde, depo modül eğrilerinin çok şiddetli olmasa da sıcaklıkla azaldığı gözlemlenmektedir. Karbon elyaf katkılı su verilmiş örneklerin (450 CA30/Q) en yüksek depo modülüne aynı zamanda da en yüksek kayıp modülüne sahip olduğu gözlemlenmektedir. Buradan bu malzemenin en yüksek düzenliliğe aynı zamanda da en yüksek enerji dağılımına sahip olduğu sonucu çıkarılmaktadır. Cam elyaf katkılı ısıl işlem görmemiş örneklerde (450 GL30) ise en yüksek depo ve kayıp modülü gözlemlenmektedir.

7.3. Aşınma

7.3.1 Abrazif aşınma

Çalışmada kullanılan tüm malzemeler 100 devir/dakikalık sabit hızda dönmekte olan aşınma zemini üzerinde 5,5 N'luk sabit yük altında test edilmiş olup, aşınma miktarları Şekil 7.8 'de gösterilmiştir.



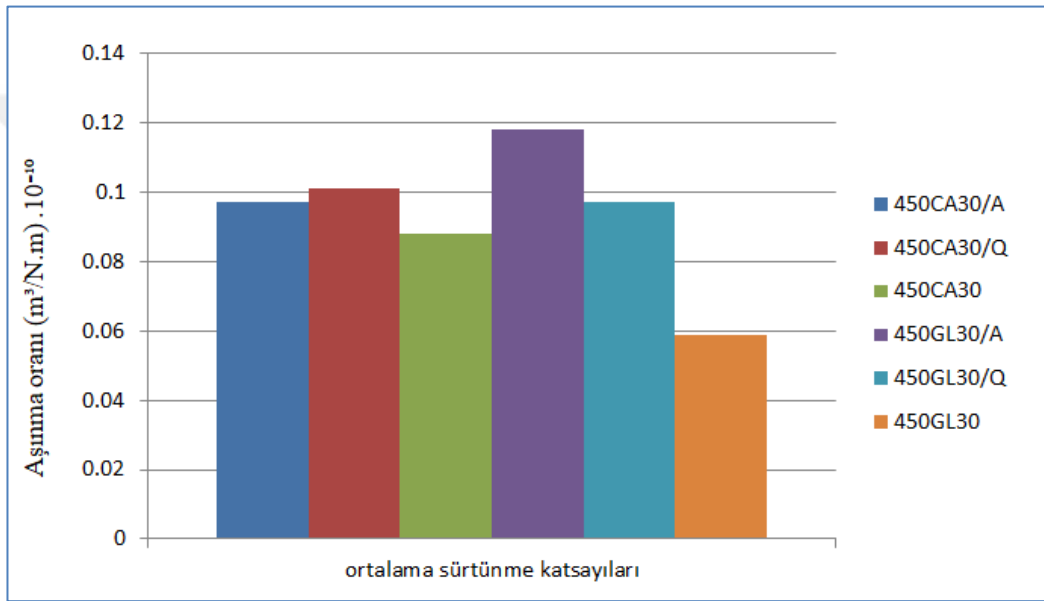
Şekil 7.8. 100 dev/dk'da 5,5 N'luk normal yük altında malzemelerin aşınma miktarları

Aşınma oranları incelendiğinde ilk olarak takviye malzemesi türleri arasında belirgin fark gözlemlenmektedir. Cam takviyeli malzemeler karbon takviyeli malzemelere göre daha az aşınmışlardır. Her iki takviye türünde de hem su verme işleminde hem de devamında gerçekleştirilen yaşlandırma işleminde aşınma oranında azalma gözlemlenmiştir. Cam ve karbon takviyeli malzemeler su verme işlemi sonucunda aşınma oranları azalırken, yaşlandırma işlemi sonucunda aşınma oranları su verme işlemine göre görece daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Her iki takviye türünde de su verilmiş örneklerin yaşlandırılmış örneklere göre daha fazla aşınması kristalleşme derecesinin de bir göstergesi olup yaşlandırılmış örneklerin su verilmiş örneklere göre kristalinitesinin daha düşük olduğunu desteklemektedir. Su verilmiş örneklerin daha fazla aşınması sürtünme kuvvetinin yaşlandırılmış örneklere göre daha yüksek oluşuna bağlıdır. Buradan su verme işlemi ile artan kristalinitenin sonucu olarak daha fazla miktarda aşındığı yaşlandırılmış örneklerin ise kristalinite miktarı daha az olmasına rağmen daha az miktarda aşındığı sonucuna varılmıştır. Yaşlandırma ile

aşınma miktarındaki bu azalış kristal örgüsünün su verilmiş örneklere göre daha düzenli oluşunun bir göstergesi olup yaşlandırılmış örneklerde oluşan transkristalin tabakanın varlığına bir göstergesidir.

7.3.2. Adhezif aşınma

Çalışmada kullanılan tüm malzemler 20 N sabit yük altında,500 rpm sabit hızda ve eşit aşınma mesafesinde test edilmiş olup,ortalama adhezif aşınma katsayıları Şekil 7.9 'da gösterilmiştir.



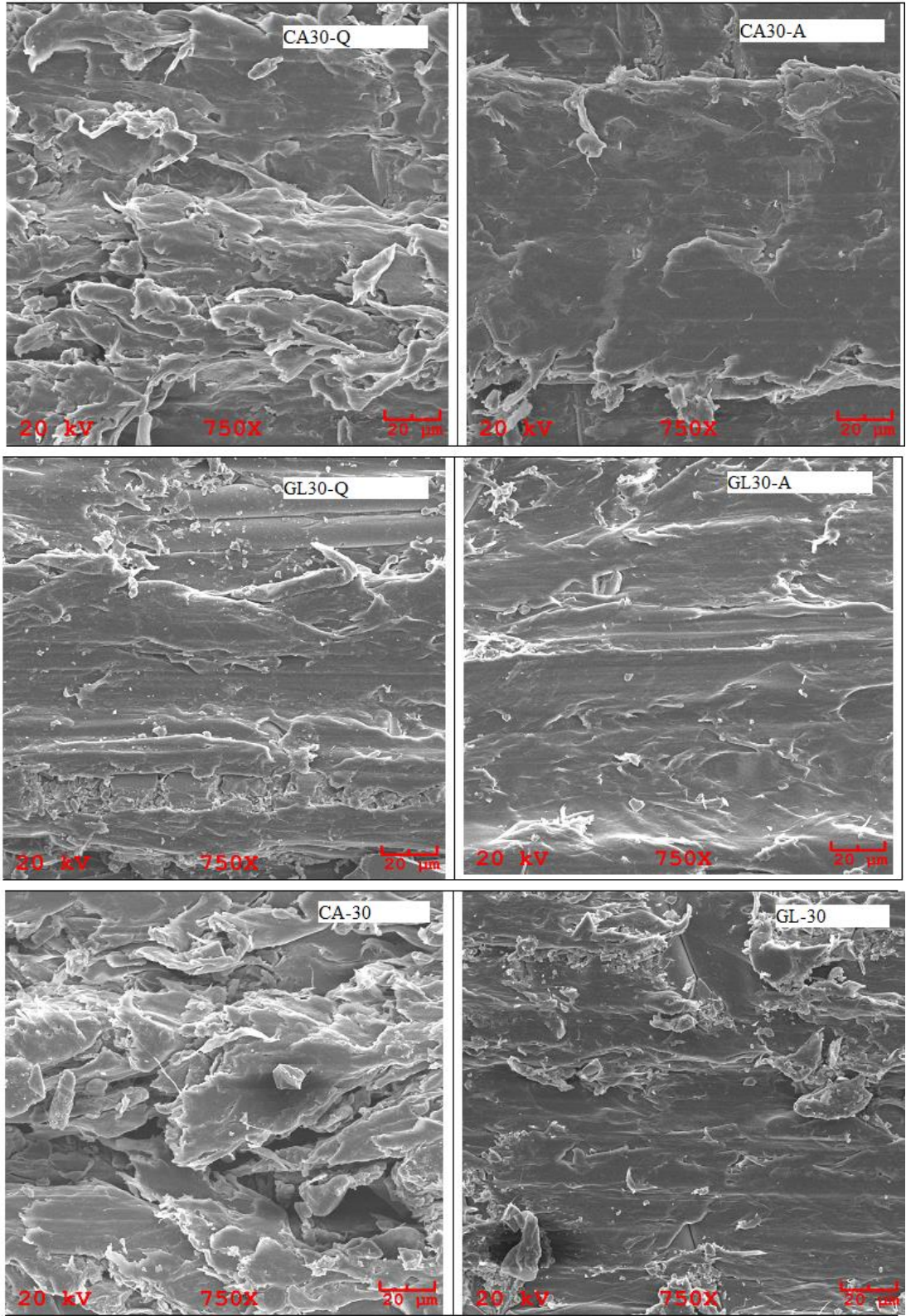
Şekil 7.9. 500 rpm ve 20 N yük altında ortalama adhezif sürtünme katsayıları

Adhezif aşınma sonuçları incelendiğinde her iki takviye malzemesi türünde de hem ısıyla yaşlandırma ile hem de su verme işlemi ile ortalama adhezif sürtünme katsayısının ısıyla işlem görmemiş malzemelere göre yükseldiği gözlemlenmektedir.Karbon takviyeli malzeme türünde su verilmiş örneklerin ortalama sürtünme katsayısı ısıyla yaşlandırılmış örneklere göre yüksek iken,cam takviyeli malzeme türünde ise ısıyla yaşlandırılmış örneklerin ortalama adhezif sürtünme katsayısı su verilmiş örneklere göre yüksek çıktığı gözlemlenmektedir. Sürtünme katsayısı malzemelerin aşınmaya karşı gösterdikleri direncin bir ölçüsü olup,daha yüksek sürtünme katsayısına sahip örneklerin daha az aşındığı sonucuna varılmaktadır.Bu açıdan adhezif aşınma sonuçlarının abrazif aşınma sonuçları ile de tutarlı olduğu gözlemlenmektedir.Her iki takviye türüne ait örneklerde ısıyla

yaşlandırma işlemi ile malzemelerin ortalama sürtünme katsayısının yükseldiği yani aşınma oranlarının azaldığı gözlemlenmektedir. Isıl yaşlandırma işlemi yapılmış örneklerin adhezif aşınma oranlarındaki bu düşüş, ısıl yaşlandırma yapılmış örneklerin aşınma yüzeylerinde oluşan kimyasal bağlara karşı daha yüksek direnç gösterdiği sonucu çıkarılabilmektedir.

7.4. Taramalı Elektron Mikroskopisi Analizi (SEM)

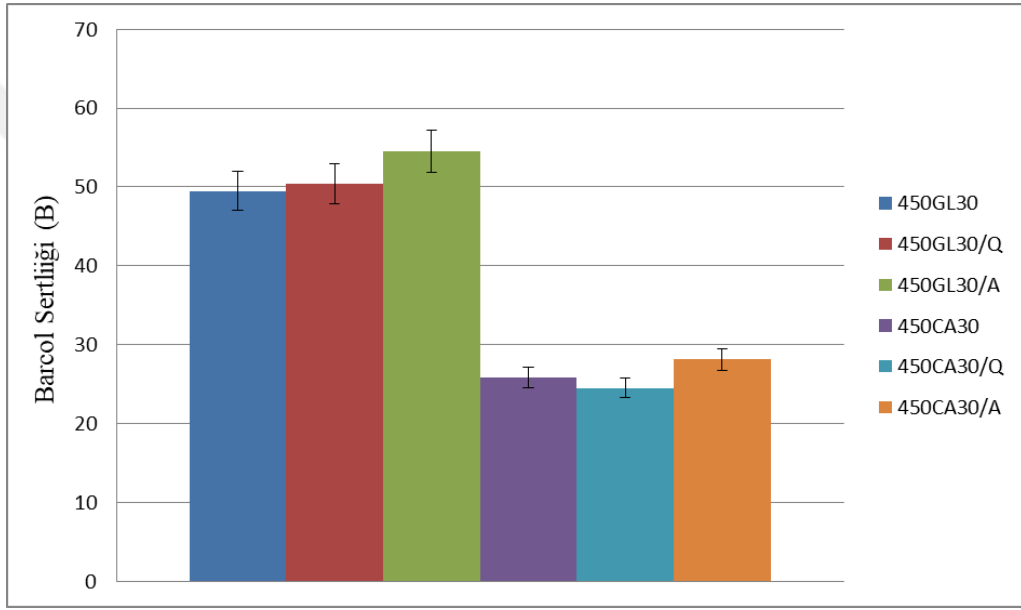
Çalışmada kullanılan malzemesinin aşınma yüzeylerine ait SEM mikrografları Şekil.7.10'da verilmiştir. Her iki takviye türüne ait örneklerin ısıl işlem görmemiş sonuçları incelendiğinde aşınma yüzeyindeki izlerin dağınık halde yayıldığı gözlemlenmektedir. Su verilmiş örneklerde (CA30-Q, GL30-Q) aşınma yüzeylerinin daha düzenli hal aldığı gözlemlenmektedir. Yaşlandırılmış örneklerde (CA30-A, GL30-A) ise su verilmiş örneklere göre daha düzgün aşınma yüzeyleri elde edilmiştir. Aşınma yüzeylerine ait SEM fotoğrafları doğrudan aşınma miktarları ile karşılaştırılabilmektedir. Aşınma yönünde oluşmuş daha düzgün aşınma yüzeyleri aşınma miktarının daha az olduğunu göstermektedir. Yaşlandırılmış örneklerin su verilmiş örneklere göre daha düzgün aşınmış olması daha az miktarda aşındığını da göstermektedir. Bu bakımdan aşınma yüzeyine ait SEM fotoğrafları, aşınma oranlarına ait sonuçlar ve DSC analizi sonuçları ile birebir uyumlu olduğu gözlemlenmektedir. Ayrıca yaşlandırılmış örneklerde aşınma yönünde gözlemlenen düzgün aşınma çizgileri transkristalin tabaka oluşumunun da bir sonucu olarak yorumlanabilmektedir. Çünkü transkristalin tabaka etrafında oluşan düzgün kristal yoğunluğu aşınma sonucunda, kristal yoğunluğun fazla olduğu yerlerde daha fazla aşınma izi oluşturarak kendini göstermiştir. Buradan yaşlandırma ile kristalinite oranı artmasına rağmen transkristalin tabaka oluşumu ile daha düzgün kristal örgü yapısı sayesinde aşınma oranının azaldığı sonucu çıkarılabilmektedir.



Şekil 7.10. PEEK kompozitlerinin ısıll işlem görmemiş ve ısıll işleme maruz bırakılmış örneklerinin aşınma yüzeylerine ait SEM mikrografları

7.5. Sertlik

Malzemelerin sertlik sonuçları Şekil 7.11 'de verilmiş olup, sonuçlar incelendiğinde cam takviyeli malzemelerin karbon takviyeli örneklere göre sertliklerinin daha fazla olduğu, her iki takviye türünde ise yaşlandırma ile malzemenin sertliğinde artış gerçekleştiği gözlemlenmektedir. Yaşlandırılmış örneklerin sertlik değerlerindeki artış modül değerlerindeki artış ile paraleldir. Bu sonuç yaşlandırma ile daha sağlam kristal örgüsü oluştuğunu ve malzemelerin sertlik değerlerinde takviye malzemesi türünün de etkin rol oynadığını ortaya koymaktadır.



Şekil 7.11. Malzemelerin Sertliği

8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, ısıtılma işleminin cam ve karbon katkılı PEEK kompozitlerinin özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Malzemenin üretimi ve sonrasında gerçekleştirilen ısıtılma işlemlerin malzemenin mikro yapısını değiştirebilmekte ve bu değişim ile malzemenin tribolojik, mekanik gibi özellikleri değiştirilebilmektedir. Isıtılma işlemlerin malzeme özelliklerini değiştirebilmesi malzemenin kristal yapısının kontrolü ile mümkün olmaktadır. Polimer malzemeye ilave edilen takviye malzemesi heterojen çekirdeklenme ajanı gibi davranır ve elyaf matris ara yüzeyi boyunca kristalleşmeyi tetikler. Elyaf matris ara yüzeyinde oluşan transkristalin tabaka adı verilen bu yüzey malzemenin mekanik özellikleri üzerinde önemli etkiye neden olmaktadır. Bu çalışmada gerçekleştirilen ısıtılma işlemler ile öncelikle transkristalin tabaka oluşumu gerçekleştirilmiş ve ardından malzemenin mekanik tribolojik ve ısıtılma özellikleri yapılan testler ile incelenmiştir.

PEEK yarı kristalin polimerik malzeme olup yarı kristalin malzemelerde yüzde kristalizasyon ve kristal oryantasyonu mekanik özellikler üzerinde önemli etkiye neden olmaktadır. Bu çalışmada cam, karbon olmak üzere iki farklı PEEK kompoziti ile çalışılmış olup her bir kompozit türü farklı kristal yapısına sahiptir. Bu nedenle yaptığımız tüm çalışmalarda PEEK kompozitleri ayrı ayrı değerlendirilerek birbiri ile karşılaştırılmıştır.

Yaptığımız çalışmalar sonucunda PEEK kompozitlerinin yüzde kristalinitesinde su verme işlemi ile önemli değişiklik olmaz iken devamında gerçekleştirilen ısıtılma yaşlandırma işlemi ile arttığı gözlemlenmektedir. Bu sonuç yaşlandırma ile birlikte transkristalin tabaka oluşumunun gerçekleştiğinin ve buna bağlı olarak yaşlandırılmış örneklerde yüzde kristalinitenin arttığı düşünülmektedir. Transkristalin tabaka oluşumunun çekirdeklenme elemanı gibi davranarak mevcut kristallerin miktarını arttırmakta ve kristallerin birbiri ile daha kuvvetli bağlar oluşturduğu düşünülmektedir. Ayrıca fiber türü ve fiber boyutları da kristalleşme oranını etkilemektedir. Cam katkılı örneklerin karbon katkılı örneklere göre yüzde

kristalinite oranının düşük olduğu gözlemlenmiştir. Karbon partikül boyutunun cam fibere göre küçük olması birbiri ile bağ kurabilecek partikül sayısını arttırdığından kristaline oranını da arttırabilmektedir. Ayrıca karbon kristal yapısının birbiri ile ve matris yapısı ile oluşturduğu kimyasal bağlar cam fibere göre daha kuvvetli olduğu göz önünde bulundurulursa daha kuvvetli kristal örgü yapısı oluştuğu düşünülmektedir.

Mekanik özelliklere katkısı bakımından; arzu edilen yüzde kristalinin yanında yaşlandırılmış örneklerde modülün arttığı her iki takviye malzemesi örneğinde de gözlemlenmiştir. Yaşlandırma ile birlikte transkristalin tabaka oluşumu sonucu daha düzenli kristal yapıların oluşumu malzemenin mekanik özelliklerini artan kristalinite oranından daha fazla etkilemektedir. Metallerin kristal örgü yapısındaki dislokasyonların azalmasının malzemenin mekanik özelliklerinin iyileştirmesi gibi kompozit yapısındaki daha iyi organize olmuş kristal yapı da mekanik özellikleri iyileştirmektedir.

Abrazif aşınma sonuçları incelendiğinde her iki takviye malzemesi türünde de su verme işlemi ile aşınma oranının azaldığı yaşlandırma ile de daha fazla azaldığı gözlemlenmiştir. Bu sonuca göre yaşlandırma ile oluşan transkristalin tabakanın fiber ve matris arasındaki bağları kuvvetlendirerek fiberin ayrılmasını zorlaştırdığını yani aşınmayı azalttığı sonucuna varabilmekteyiz. Ayrıca cam katkılı örneklerin karbon katkılı örneklere görece daha fazla aşınması takviye malzemesi türünün aşınma üzerinde ciddi etkiye sebep olduğunu göstermektedir.

Adhezif aşınma sonuçları incelendiğinde her iki takviye türünde hem ısı yaşlandırma ile hem de su verme işlemi ile adhezif aşınma oranlarının azaldığı gözlemlenmiştir. Bu sonuç ile ısı yaşlandırma işlemi yapılmış örneklerin ısı işlem görmemiş örneklere göre aşınma yüzeylerinde kararlı yapıya sahip olduğunu, aşınma yüzeylerinde oluşan kimyasal bağlara karşı daha yüksek direnç gösterdiği sonucuna varılabilmektedir.

Aşınma yüzeylerine ait SEM mikrografları incelendiğinde yaşlandırma ile her iki takviye türünde de aşınma yönünde oluşan düzenli çizgiler gözlemlenmektedir. Karbon katkılı takviye türüne ait görüntü cam katkılı takviye türüne göre daha belirgin aşınma izlerinin oluşumu karbon katkılı türün kristaline oranının daha fazla

oluşu ile de uyumludur. Buradan cam katkıli örneklerde kristaline oranı artmasına rağmen aşınma oranının azalması da transkristalin tabakanın kristal örgü yapısındaki yönelme ile daha kararlı yapı oluşturduğu sonucuna da varılabilmektedir.

Cam takviyeli türün karbon katkıli türe göre daha sert oluşu cam katkıli örneklerin aşınma oranlarının daha az oluşu ile de uyumludur. Her iki takviye türünde de yaşlandırma ile sertlikte meydana gelen artış transkristalin tabaka ile fiber matris bağının kuvvetlendiğinin göstergesidir.

Tüm analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde deney sonuçlarının birbiri ile tutarlı olduğu, ısıl yaşlandırma işleminin elyaf takviyeli kompozitlerde elyaf matris ara yüzeyini iyileştiren bir yöntem olduğu, ısıl yaşlandırmanın; malzemenin takviye malzemesi türü yanında tribolojik ve mekanik özellikleri iyileştirmek için kullanılabilecek bir yöntem olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] Akkurt S., *Plastik Malzeme Bilimi, Teknolojisi ve Kalıp Tasarımı*, 1. baskı, Birsen İstanbul, 2017.
- [2] Balcı E., Silisyum Karbür ve Alümina Takviyeli Alüminyum Esaslı İşlevsel Dereceli Malzemelerin Balistik Performansının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2014, 354567.
- [3] Sarasua J. R., P. M. Remiro and J. Pouyet, Effects of Thermal History on Mechanical Behavior of PEEK And Its Short-Fiber Composites, *Polymer Composites*, 1996, **17**(3), 468-477.
- [4] Sınmazçelik T., Karbon Fiber Takviyeli PEEK Kompozitlerinde Morfolojik Yapı ve Performans İlişkileri, *12. Ulusal Kimya Kongresi*, Edirne, Türkiye, 7-11 Eylül 1998.
- [5] Erden S., Sarıkanat M., Yıldız H., Karbon Fiber Takviyeli Termoplastik Kompozitlerde Ara Yüzey Dayanımının Arttırılmasında Kullanılan Yöntemler, *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 2009, **3**(1), 39-56.
- [6] Arıcı A., Sınmazçelik T. And Çapan L., Influence of Annealing on the Performance of Short Glass Fiber-Reinforced Polyphenylene Sulfide (PPS), *Composites, Journal of Composite Meterials*, DOI: 10.1177/0021998305046432.
- [7] Fischer E. W., Effect Of Annealing And Temperature On The Morphological Structure Of Polymers, *Morphology of Polymers, Microsymposium on Macromolecules*, Prague, Czech Republic, 30-09 September 1971.
- [8] Sınmazçelik T., Yılmaz T., Thermal Aigng Effects on Mechanical and Tribological Performance of PEEK and Short Fiber Reinforced PEEK Composites, *Meterials and Design*, DOI:10.1016/j.matdes.2005.07.007.
- [9] Jin L., Ball J., Bremner T., Sue H.-J., Crystallization Behavior and Morphological Characterization of Polly(Ether Ether Ketone), *Polymer*, 2014, **55**, 5255-5265I.
- [10] Buggy M., Carew A., The Effect of Thermal Ageing on Carbon Fibre-Reinforced Polyetheretherketone (PEEK), *Journal of Meterials Science*, 1994, **7**(29), 1922-1929.
- [11] Myllari V., Ruoko T.P., Vuorinen J., Lemmetyinen H., Characterization of Thermally Aged Polyetheretherketone Fibres, Mechanical, Thermal, Rheological and Chemical Property Changes, *Polymer Degradation and Stability*, 2015, **120**, 419-426.

- [12] Farzaneh S., Tcharkhtchi A., Abdallah-Elhirtsi S., Esmaeillou B., Nony F., Baron A., Thermal Aging Effect on Mechanical Properties of Polyurethane, *International Journal of Polymer Anal. Charact*, 2014, **19**, 571-584.
- [13] https://www.victrex.com/~media/literature/en/material-properties-guide_us-420.pdf (Ziyaret Tarihi:21.03.2017).
- [14] <https://www.victrex.com/en/datasheets> (Ziyaret Tarihi:21.03.2017).
- [15] https://www.victrex.com/~media/datasheets/victrex_tds_450ca30.pdf (Ziyaret Tarihi:10.03.2017).
- [16] Ezırmık K.V., Mo-N-Ag Nanokompozit Kaplamaların Üretimi ve Tribolojisi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2008, 8819.
- [17] https://www.victrex.com/~media/datasheets/victrex_tds_450gl30_black.pdf (Ziyaret Tarihi:10.03.2017).
- [18] Kurt M., Yüksek Performanslı Endüstriyel Termo Plastiklerin Yüksek Sıcaklıklardaki Tribolojik Davranışları, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Metal Eğitimi, Sakarya, 2011, 287331.
- [19] Akkurt M., *Makine Elemanları*, Cilt 2, Birsen Yayınevi, İstanbul, 2015
- [20] Sarı A., Polimer Yatak Malzemelerin Tribolojik Özelliklerinin Araştırılması, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 2015, 410785.
- [21] http://muhserv.atauni.edu.tr/makine/ikaymaz/makelIII/DersNotlari/DERS_NOTU_V_TRIBOLOJI.pdf (Ziyaret Tarihi:04.08.2019).
- [22] Bayer R.G., Wear Mechanisms, *Mechanical Wear Fundamentals and Testing*, 2nd ed., Marcel Dekker, Inc., New York, 23-67, 2004.
- [23] Bhushan B., Wear Mechanisms, Editors: Kato K., Adachi K., *Modern Tribology Handbook*, CRC Press, Ohio, 277-278, 2000.
- [24] Budinski G.K., Materials for Friction, Wear, and Erosion, *Friction, wear and erosion atlas*, CRC Press, Florida, 182-184, 2014.
- [25] Wunderlich B., Thermal Analysis Tools, *Thermal analysis of polymeric materials*, 1st ed. SpringerVerlag, Berlin, 329-402, 2005.
- [26] Yıldız S., Poli(laktikasit)'in Slikon Kauçuk ile Toklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2012, 323188.
- [27] Büken B., Üner B., Çetinkaya Ü., Çağdır S.A., Kırangil B.Ş., Adli Tıp'da taramalı elektron mikroskobu (sem) uygulamaları, Adli Tıp Bülteni, 2001, 23-31I.

- [28] <http://kisi.deu.edu.tr/halit.yazici/YapiMALI/MALZEME-I-D5-SERTLIK.pdf> (Ziyaret Tarihi:21.03.2017).
- [29] http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/blog-page_118.html (Ziyaret Tarihi:04.08.2019).
- [30] <http://www.acikbilim.com/2014/02/dosyalar/daha-yakin-olmak-icin-elektron-mikroskoplari-2.html> (ziyaret tarihi: 01.05.2019).
- [31] [https://www.selectscience.net/products/q200-differential-scanning calorimeter \(dsc\)/?prodID=85771](https://www.selectscience.net/products/q200-differential-scanning-calorimeter-dsc/?prodID=85771) (Ziyaret Tarihi :04.18.2019).
- [32] <http://www.tainstruments.com.cn/q800/> (Ziyaret Tarihi :04.08.2019).
- [33] <https://www.ektrontek.com/din-ekt-2103-din.html> (Ziyaret Tarihi :04.08.2019).
- [34] <https://t-ndt.ru/katalog/priboryi-vxodnogo-kontrolya-lakokrasochnyix-materialov/priboryi-dlya-isyitaniy-na-izgib,-udar-i-rastyazhenie-id-85/tribometr-t50.html> (Ziyaret Tarihi :04.08.2019).
- [35] <https://www.jeol.co.jp/en/products/detail/JCM-6000Plus.html> (Ziyaret Tarihi:04.08.2019).

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

- [1] Karsli N.G.,**Demirkol S.**,Yilmaz T.,Thermal Aging and Reinforcement Type Effects on Tribological,Thermal,Thermomechanical,Physical,and Morphological Properties of Poly(Ether Ether Ketone) Composites, Composites Part B,2016,**88**,253,263.



ÖZGEÇMİŞ

1988 yılında İzmit'te doğdu. İlköğrenimini ve lise öğrenimini İzmit'te tamamladı.2006 yılında girdiği Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2010 yılında mezun oldu.2013 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Polimer Bilimi ve Teknolojisinde yüksek lisans öğrenimine başladı.

