



T.C.
NECETTİN ERBAKAN NİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



KARBON NANO TÜP VE GRAFEN NANO PARTİKÜL KATKILI
FENOLİK REÇİNE MATRİSLİ NANOKOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ

Öğrencinin Adı SOYADI

KEMAL DOĞAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NANO BİLİM VE NANOMÜHENDİSLİK Anabilim Dalı

TEMMUZ - 2018

KONYA

Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

KEMAL DOĞAN tarafından hazırlanan “Matris Malzemesi Fenolik Reçine Olan Nanomalzeme Katkılı Kompozit Levha Üretimi Ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması 04 /07/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü NANO BİLİM VE NANOMÜHENDİSİLİK Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Unvanı Adı SOYADI

Danışman

Unvanı Adı SOYADI

Üye

Unvanı Adı SOYADI

İmza

Dr.Öğrt.Üyesi.Özlem YILDIRIM

Dr.Öğrt.Üyesi.Yasin Ramazan EKER

Dr.Öğrt.Üyesi.Hakan Burak KARADAĞ

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. MEHMET KARALI

FBE Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

DECLARATION PAGE

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

Öğrencinin Adı SOYADI

KEMAL DOĞAN

İmza

Tarih: 11/07/2018

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KARBON NANO TÜP VE GRAFEN NANO PARTİKÜL KATKILI FENOLİK REÇİNE MATRİSLİ NANOKOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ

Öğrencinin Adı SOYADI

KEMAL DOĞAN

Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
NANO BİLİM VE NANOMÜHENDİSLİK Anabilim Dalı

Danışman: Unvanı Adı SOYADI

Dr. Öğr. Üyesi YASİN RAMAZAN EKER

2018, 57 Sayfa

Jüri

Danışmanın Unvanı Adı SOYADI

Diğer Üyenin Unvanı Adı SOYADI

Termoset özelliklerinden dolayı bakalit üretimi için kullanılan fenolik reçineler kalıplanarak şekillendirilebilmektedir. Düşük üretim maliyetine sahip olan reçineler yalıtkan olmakla birlikte ısıya dayanıklıdır ve kimyasal olarak kararlıdır[1]. Böylelikle fenolik reçineler kontrol plaklarının laminesinde, nem oranı yüksek ortamlarda kullanılan kontraplak üretimlerinde, aşınan tekerlerin onarımında, inşaat uygulamalarında, döküm sanayinde, refrakter tuğla ve köpük üretiminde, yer altı kaynaklarında yalıtım malzemesi ve fren balatalarında bağlayıcı olarak kullanılmaktadır [2]. Bununla birlikte kompozit üretiminde fenolik reçine matris görevi üstlenebilmektedir. Kompozitlerin oluşumunda matris ile birlikte çok farklı katkı malzemeleri karıştırılabilmektedir. Örnek olarak ileri teknoloji ürünleri olan Karbon Nanotüp (CNT) ve Grafen Nanopartikül (GNP) gibi karbon nanoyapıları literatür çalışmalarında sıkça verilmektedir. CNT veya GNP katkıları ile hazırlanan kompozitlerin termal ve mekanik özelliklerinde iyileşmeler görülmüştür [1]. Ülkemizde hem fenolik reçine, hem de CNT ve GNP üretimini gerçekleştiren firmaların bulunması nedeniyle bunların kompozit olarak sanayiye kazandırılması mümkündür. Bu çalışmada laboratuvarlarda kullanılan çeker ocakların zeminini ve duvarlarını daha güvenilir kılmak için fenolik reçine matrisli ve karbon nanoyapı katkıları kompozit levhaların performansları araştırılmıştır. Sıvı fenolik reçineye kütlece % 0.01 oranında CNT ve GNP katkıları

kompozit plakalar üretilmiştir. Kompozit malzemelerinin mekanik özellikleri için çekme testi ve sertlik ölçümleri ile araştırılmıştır, ısıyı kararlılıkları termo gravimetrik analiz (TGA) kullanılarak gözlemlenmiştir, korozyona karşı kararlılıkları ise 5 farklı derişik asit ortamında tutularak izlenmiştir. Malzemelerin kimyasal içerikleri Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre (FTIR) ve Raman Spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Nihayetinde morfolojik analizler optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir. Performans açısından bakıldığında CNT % 0.01 katkılı kompozit numunesi ile %17 oranında mukavemet artışı gözlemlenmiştir. Bununla birlikte malzeme 200°C sıcaklığında bile tahrip olmadan kütlesini korumaktadır. Ayrıca derişik kuvvetli asit ortamı ve bazik ortamda 10 gün süre ile muhafaza edilmesi durumunda bile, kütle kaybı % 0.1'in altında kalmaktadır. Sonuç olarak en çetin şartlarda bile bütünlüğünü koruyan CNT katkılı fenolik reçine matrisli kompozit levhaların çeker ocaklarında iç cephe malzemesi olarak kullanılması öngörülmektedir.

Anahtar Kelimeler: resol, formaldehit reçine, grafen, nanokompozit, karbon nanotüp

ABSTRACT

MS THESIS

**CARBON NANO TUBE AND GRAPHEN NANO PARTICLEINE ADDITIVE PHENOLIC
RESIN MATRIXED NANOCHOMPOSIT PRODUCTION**

Öğrencinin Adı SOYADI

KEMAL DOĞAN

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF NECMETTİN
ERBAKAN UNIVERSITY**

**THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE / DOCTOR OF PHILOSOPHY
IN MECHANICAL ENGINEERING**

Advisor: Title Unvanı Adı SOYADI

Yrd.Doç.Dr.YASİN RAMAZAN EKER

2018, 57 Pages

Jury

Advisor Danışmanın Unvanı Adı SOYADI

Diğer Üyenin Unvanı Adı SOYADI

Because of the thermosetting properties, phenolic resins used for bakelite production can be shaped by molding. Resins with low cost of production are heat-resistant and chemically stable with being insulating [1]. Thus, phenolic resins are used in the lamina of control plates, in plywood productions used in high humidity environments, in repairing worn wheels, in construction applications, in refractory bricks and foam production in building applications, in insulation materials in underground welds and in brake linings [2]. However, it can act as a phenolic resin matrix in composite production.

Very different additives can be mixed together with matrix in the formation of composites. For example, carbon nanotubes such as Carbon Nanotube (CNT) and Grafen Nanoparticle (GNP), which are high-tech products, are frequently given in literature studies. Improvements in the thermal and mechanical properties of composites prepared with CNT or GNP additives have been observed [1]. Because of the presence of both phenolic resin and CNT and GNP producers in our country, it is possible to industrialize them as composites. In this study, the performances of composite plates with phenolic resin matrix and carbon nanostructures were investigated to make the floor and walls of the laboratory furnaces more reliable. Liquid phenolic resin produced 0.01% by mass CNT and GNP composite composite plates.

The mechanical properties of composite materials were investigated by tensile testing. Heat stability was observed using thermogravimetric analysis (TGA), while corrosion resistance was monitored in five different concentrations of acid and base. The chemical contents of the materials are characterized by Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR) and Raman Spectroscopy. Finally, morphological analyzes were performed by optical microscope and scanning electron microscope (SEM). From the performance point of view, a strength increase of 17% was observed with a 0.01% reinforced composite sample of CNT. However, the material maintains its mass without being destroyed even at 200oC temperature. In addition, the mass loss remains below 0.1% even when stored in a concentrated acid medium and basic medium for 10 days.

As a result, it is envisaged to use CNT-added phenolic resin matrix composite plates, which retain integrity even under the most severe conditions, as interior wall materials in the hearths

Keywords: carbon nanotube, graphene, nanocomposite, Phenolic, resol resin

ÖNSÖZ

Başta yüksek lisans çalışmalarım ve eğitimim boyunca maddi manevi olarak beni destekleyen, her zaman yanımda duran gerek bir hoca gerek bir abi olarak yardımcı olan çalışmamız boyunca gerek bilgisiyle gerek tecrübesiyle akademik kariyerimde bana rehber olan hocam Dr. Öğr. Üyesi Yasin Ramazan EKER' e en içten teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Eğitim ve öğretimim boyunca maddi ve manevi olarak sabırla, güvenle, özveriyle verdikleri destekleriyle bu günlerime gelmeme yardımcı olan sevgili aileme içten sevgilerimi ve saygılarımı sunar, teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışmada emekleri olan Araş. Gör. Muhammed İhsan ÖZGÜN hocama teşekkür ederim. Ayrıca tez süreci boyunca matris malzemesi temini yapan ÇUKUROVA KİMYA tic.ltd.şti firmasına ve katkı malzemelerin teminini yapan Nanografi şirketine teşekkür ederim.

Öğrencinin Adı SOYADI
KEMAL DOĞAN
KONYA-2018

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR	x
GİRİŞ	1
1. Kompozit Malzemelerin Tanımı	1
2. Kompozit Malzemelerdeki Matris Türleri	2
2.1 Metal Matrisler	2
2.2 Seramik Matrisler	3
2.3 Polimer matrisler.....	3
2.3.1.Epoksi Reçineleri:.....	4
2.3.2.Polyester reçineler.....	5
2.3.3.Üretan Reçineleri	6
2.3.4.Fenolik Reçine:	7
3. Nanokompozit Malzemeler	8
3.1.Nanokompozit malzemelerin özellikleri.....	8
3.2. Nanokompozit malzemelerde Matris/Katkı Etkileşimi	8
3.3. Nanokompozit malzemelerde kullanılan katkı malzemeleri:	9
3.3.1. İki boyutlu nanokompozitler	9
3.3.2. Tek boyutlu nanokompozitler	10
3.3.3. Nanopartikül katkılı kompozitler	11
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	13
3. MATERYAL VE YÖNTEM	15
3.1.Fenolik reçine matris ve katkı malzemeleri	15
3.2. Üretim prosesi:.....	16
3.2. Üretimde kullanılan cihazlar.....	18
3.2.1 Vakumlu etüv.....	18
3.2.2 Manyetik karıştırıcı.....	18
3.2.3 Ultrasonik banyo.....	19
3.2.4. Hazırlanan numunelerde Kalıp seçimi.....	19
3.3 Karakterizasyon için kullanılan cihazlar.....	22
3.3.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) cihazı	22
3.3.2 Fourier dönüşüm kızılötesi (FTIR) cihazı ve çalışma prensibi.....	22
3.3. 3 Termogravimetrik Analiz (TGA) cihazı	23
3.3.4 Raman Spektroskopisi	23
3.3.5 Optik Mikroskop.....	24

3.3.6 Çekme cihazı.....	24
3.3.7. Yoğunluk ölçüm cihazı	25
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	26
4.1 Deney sonuçları	26
4.1.1 Optik Mikroskop Analizi	26
4.1.2 SEM analizleri	27
4.1.3 Piknometri yoğunluk ölçümleri	28
4.1.4 FTIR analizleri	29
4.1.5 Raman analizleri	30
4.1.6 Termogravimetrik analiz yöntemi ve sonuçları:	30
4.1.7 Çekme deneyi sonuçları	31
4.1.8. Kimyasal kararlılık sonuçları	32
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	34
5.1 Sonuçlar	34
5.2 Öneriler	34
KAYNAKLAR	35
ÖZGEÇMİŞ	37

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

°C	: santigrat derece
nm	: Nano metre
mm	: Milimetre

Kısaltmalar

CNT	: karbon nano tüp
GNP	: grafen nano partikül
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HCl	: Hidroklorik asit
$\text{HNO}_3 + 3 \text{HCl}$: Kral suyu
HNO_3	: Nitrik asit
H_2SO_4	: Sülfürik asit
H_3PO_4	: Fosforik asit
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik Analiz
Raman	: Raman Spektroskopisi
Bkn	: Bakımız
Syf	: Sayfa

ŞEKİL DİZİNİ

Şekil 1.1: Kompozit malzeme örnekleri	1
Şekil 1.2: kompozit malzemelerin oluşumu.....	1
Şekil 1.3: katkı malzemelerine göre sınıflandırma:	2
a) parçacık katkılı kompozit b) elyaf katkılı kompozit c) katmanlı kompozit	2
Şekil 1.4: Takviye malzemesinin geometrisine göre metal matrisli kompozitler:	2
Şekil 1.5: Takviye malzemesinin geometrisine göre metal matrisli kompozitler	3
Şekil.1.6: Ham malzeme: a) toz reçine b) sıvı reçine.....	4
Şekil 1.7: Bisfenol A ile epoksi reçine sentez tepkimesi[9]	4
Şekil 1.8: Polyester Reçine sentez tepkimesi.....	5
Şekil 1.9: Üretan reçine sentez tepkimesi	6
Şekil 1.10: a) Poliüretan ester b) poliüretan köpük.....	6
Şekil.1.12: Resol ve Novalak reçinelerin hazırlanıldığı koşullar ve kimyasal tepkimeleri.....	7
Şekil.1.14: Silikat tabakalı katkılı kompozit uygulamalar	9
Şekil 1.15: Karbon nanotüplerin polimer matris içinde dağıtımı [25].	10
Şekil 1.16: Karbon nanotüplerin matris içindeki etki alanı SEM görüntüsü [25].	10
Şekil 1.17: Nanopartikül katkılı kompozitlerde kullanılabilen partiküller.....	11
Şekil 1.18: Nanoteknolojik uygulamalar	12
Şekil 3.1: ÇZR8005 sıvı reçine görüntüsü	15
Şekil.3.2: a) GNP ve b) CNT numunelerinin görüntüleri	16
c) CNT 20 nm'deki SEM görüntüsü.....	16
Şekil.3.3: Kompozit üretim akış şeması.....	17
Şekil 3.4: Çalışma kapsamında hazırlanan kompozit malzeme numuneleri	17
Resim 3.5: Binder VD 23 marka etüv.....	18
Şekil 3.6: ISOLAB marka Manyetik Karıştırıcı	18
Şekil 3.7: ISOLAB Ultrasonik Banyo markalı cihazın görüntüsü	19
Resim 3.8: ASTM 638 TYPE 1'e göre çekme numunesi ebatları	19
Şekil 3.8: Teflon kalıp ile fenolik reçine kütleme uygulaması	20
Şekil 3.9: Teflon kalıp uygulamasındaki köpük oluşumu.....	20
Şekil 3.10: Alüminyum kalıpta kütleme	20
Şekil 3.12: levha ve 5 numunelik çelik kalıp	21
Şekil 3.13: HITACHI SU1510 markalı SEM cihazın görüntüsü	22
Şekil 3.14: THERMO NİCOLET 380 marka cihazın görüntüsü	22
Şekil 3.15: SETARAM LABSYS EVO 1-A marka cihazın görüntüsü	23
Şekil 3.16: RENİSHAW inVia marka cihazı görüntüsü	23
Şekil 3.17: ECLIPSE MA100 marka optik mikroskop görüntüsü	24
Şekil 3.18: SHIMADZU AG-X PLUS marka çekme cihazın görüntüsü.....	24
Şekil 4.1: 500 büyütmede optik mikroskop görüntüleri.....	26
Şekil 4.2: Malzemelerin üst yüzey yapılarının 1000 büyütmede SEM görüntüleri	27
Şekil 4.3: Malzemelerin kırık kesit iç yapılarının 100 büyütmede SEM görüntüleri.....	28
Şekil 4.4: Üretilen kompozitlerin FTIR spektrumları	29
Şekil 4.5: Katkısız fenolik reçine ve üretilen kompozitlerin Raman spektrumları	30
Şekil 4.6: Üretilen kompozitlerin TGA sonuçları	31
Şekil 4.7: Üretilen kompozit numunelerinin çekme sonrası görüntüleri.....	31
Şekil 4.8: Üretilen numunelerin kuvvet / uzama grafikleri	32
Şekil 4.9: Üretilen numunelerin gerilim / birim değişirme grafikleri	32
Şekil.4.10: Kompozit malzemelerin kimyasal ortamda bekletilmesi.....	33
Şekil 4.11: 500 büyütmede optik mikroskop görüntüleri.....	33

Çizelge tablosu

Çizelge 1.1: Bisfenol A ile üretilen epoksi reçinelerin genel özellikleri.....	5
Çizelge 1.2: Polyester reçinelerin özellikleri	5
Çizelge 1.3: Fenolik genel reçinelerin özellikleri	8
Çizelge 3.1: Resol tipi ticari fenolik reçine özellikleri.....	15
Çizelge 3.2: CNT ve GNP malzeme özellikleri	16
Çizelge.4.1 : katkısız fenolik ve üretilen kompozitlerin yoğunluk değerleri	28
Çizelge 4.1: Çekme deneyi hesaplama sonuçları gösterilmektedir.	32
Çizelge 4.2: %0,1 CNT katkılı kompozit malzemenin kütle kayıpları	33
Çizelge 4.3: %0,1 GNP katkılı kompozit malzemenin kütle kayıpları	33



GİRİŞ

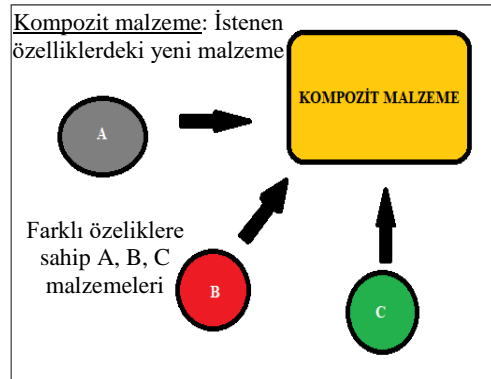
1. Kompozit Malzemelerin Tanımı

İki veya ikiden fazla farklı malzemelerinin uyumlu bir şekilde birleştirilerek, elde edilen yeni malzeme özelliklerinin başlangıç malzemelerinkinden üstün olan malzemelere kompozit denir. Başlangıç malzemeleri arasında oluşabilecek reaksiyonlardan herhangi bir faz dönüşümü görülmez [1]. Örnek kompozit malzeme numuneleri Şekil 1.1 'de gösterilmiştir.



Şekil 1.1: Kompozit malzeme örnekleri

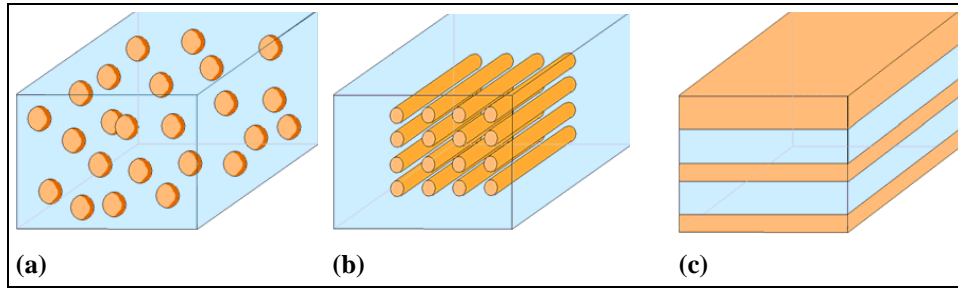
Kompozit malzemelerin oluşum prensibi Şekil 1.2 de özetlenmiştir. Malzemelerin tercihi aralarındaki uyumlu etkileşim ve nihai malzemede sinerji oluşturabilme potansiyeline sahip olmalarından kaynaklanmaktadır. Nihai ürünün başlangıç malzemesine kıyasla daha yüksek mekanik özellikler (mukavemet, sertlik, burkulma, bükülme vb.), kimyasal özellikler (korozyona direnç, kataliz vb.) veya fiziksel özellikler (ısıya karşı kararlı, termal iletken/yalıtkan, elektrik iletken/yalıtkan vb.) göstermesi durumunda kompozit malzeme üretimi anlamlı olmaktadır [1]. Kompozit malzemelerin başka bir özelliği çeşitli malzeme kombinasyonu imkânı sunmasıdır, böylece malzeme performanslarının nispeten ayarlanabilmektedir [3,4].



Şekil 1.2: kompozit malzemelerin oluşumu

Kompozit malzemenin homojen davranış gösterebilmesi makroskobik boyutta homojen görünmesinden ibarettir, bu durum iki şekilde görülmektedir. İlki başlangıç malzeme miktarlarının birbirinden farklı olması böylece kütlece fazla olanı matris rolünü üstlenip, dolgu rolündeki az olanı kendi bünyesinde homojen dağıtmaktadır. Bu durumda kompozit malzemenin sınıflandırılması katkı malzeme özelliklerine göre yapılmaktadır (parçacık takviyeli, elyaf takviyeli ve katmanlı kompozit). İkincisi ise başlangıç malzeme miktarlarının birbiriyle kıyaslanabilir ve aralarında karışmaması durumudur, bu

malzemeler ise katmanlı kompozit diye bilinir [5]. Katkı malzemelerine göre kompozitlerin sınıflandırılması Şekil 1.3'te gösterilmiştir.



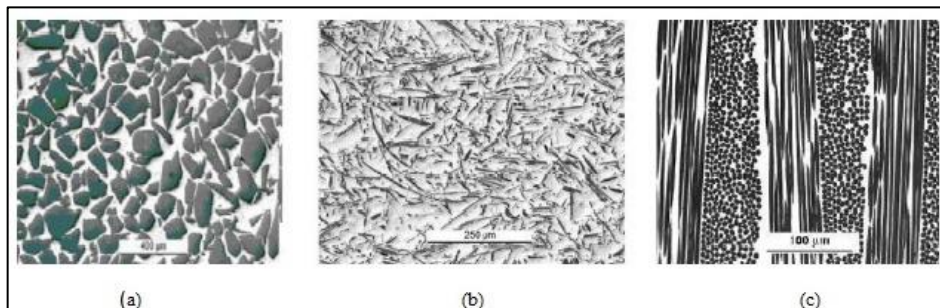
Şekil 1.3: katkı malzemelerine göre sınıflandırma:
a) parçacık katkılı kompozit b) elyaf katkılı kompozit c) katmanlı kompozit

2. Kompozit Malzemelerdeki Matris Türleri

Üç temel malzeme sınıfı yaygın olarak bilinmektedir; metaller, seramikler ve polimerler [6]. Her biri kendi nitelikleri doğrultusunda kompozit malzemelerde matris olarak kullanılabilir. Polimer matrisler uygulanabilirlik açısından tercih edilirler [7]. Böylece yetersiz kalan özellikleri iyileştirilmektedir.

2.1 Metal Matrisler

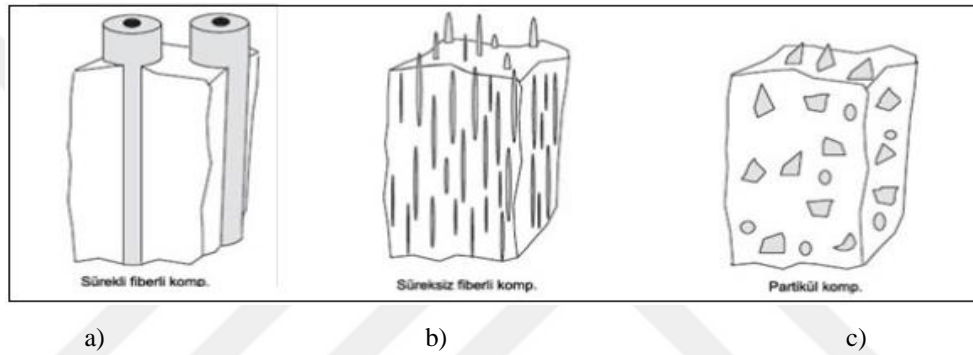
Metal matrisli kompozit malzemeler tek bileşenli alaşımlarla elde edilemeyen özellikleri sağlamak üzere, bir metal matris içinde uzun fiber, kısa fiber (*whiskers*) veya partikül şeklinde takviye fazı içermektedir [1]. Bazı motor parçaları, kardan mili, uzay mekiği uyduları, sermetler ve en belirgin olarakta bor elyaf katkılı Hubble uzay teleskobu metal matrislere örnektir [8]. Takviye malzemeleri, metal özelliklerini doğrudan belirleyen mikroyapıları etkilemektedir. Takviye malzemesinin geometrisine göre metal matrisli kompozitler şekil.1.4'te gösterilmiştir. Sonuç olarak matrisin çekme mukavemeti, kayma mukavemeti veya sertlik gibi mekanik özelliklerin iyileştirirken, termal veya elektrik iletkenlik gibi özelliklerini düşürmektedir [8]. Metal matrisli kompozit malzeme eritme, vakum emdirmeye, sıcak presleme ve difüzyon kaynağı gibi ileri teknolojik yöntemler uygulanarak üretilebilir [9]. Metal matrisli kompozit malzemeler uzay ve havacılık alanlarında, uzay teleskobu, platform taşıyıcı parçalar, uzay haberleşme cihazlarının reflektör ve destek parçaları gibi yerlerde kullanılır [9].



Şekil 1.4: Takviye malzemesinin geometrisine göre metal matrisli kompozitler:
a) partikül takviyeli b) kısa fiber takviyeli, c) uzun fiber takviyeli

2.2 Seramik Matrisler

Anyonik ve katyonik özellikler gösteren elementlerin etkileşmesiyle oluşan inorganik bileşiklere seramik denilmektedir [10]. Bu malzemeler doğal kaynaklardan üretildiklerinde geleneksel seramik dediğimiz porselen, tuğla, tabak, fayans, lavabo, küvet, çini, çömlek gibi ürünlerdir [11]. Seramikler sentez ürünü olduğunda ise ileri teknolojik seramik (Al_2O_3 , SiC, Si_3N_4 , B_4C , $B_{cubic}N$, TiC, TiB, TiN, AlN) olarak ikiye ayrılmaktadır [12]. Karşıt kutupların birleşmesiyle oluşan bu malzemeler genel olarak rijit ve gevrek yapıya sahiptir, yalıtıcıdır, kimyasal kararlıdır ve yüksek sıcaklıklar dayanabilmektedir. Dolayısıyla seramik matrisli kompozit üretimi yüksek sıcaklık gerektirmekle birlikte açık ortamda gerçekleştirilebilmektedir[13]. Seramik matrisli kompozit malzemelerinde yaygın olarak kullanılan katkı malzemeleri uzun fiber, kısa fiber veya partikül şeklinde olmaktadır (Şekil 1.5). Seramik matris kullanımı ile genel olarak mukavemeti daha yüksek ve elektrik iletkenliği iyileştirilmiş malzemeler elde edilmektedir [13]. Seramik matrisli kompozit malzemeler uzay ve havacılık, askeri ve zırh uygulamalarında kullanılmaktadır [14].

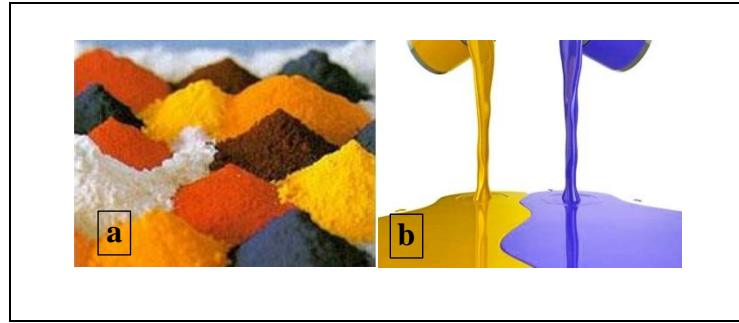


Şekil 1.5: Takviye malzemesinin geometrisine göre metal matrisli kompozitler
a) sürekli fiber takviyeli b) süreksiz fiber takviyeli, c) partikül takviyeli

2.3 Polimer matrisler

Polimer malzemeler monomer denilen küçük moleküllerin birbirlerine farklı yollarla zincirleme eklenmesiyle oluşan makromoleküler yapıdır [15]. Polimerler doğal veya yapay yöntemlerle elde edilebilmektedir ve üç sınıfa ayrılmaktadır; termosetler, termoplastikler ve elastomerler [15]. Elastomerler üzerine zayıf kuvvet uygulandığında yüksek deformasyon gösterip, uygulama kesildiğinde ilk haline geri dönmektedirler [16]. Termoplastikler buldukları ortamın sıcaklığı camı geçiş sıcaklığını üzerinde olduğu zaman yumuşamaktadırlar, farklı kalıplara döküldüğünde şekil alırlar ve soğutuldukları zaman kalıbın şeklini korumaktadırlar [16]. Son olarak termosetler ise kütleme aşamasında ısıtılarak nihai şekillerini alıp kalıcı hal alırlar, sıcaklığın artması ile polimer için yüksek diye kabul edilen sıcaklıklarda (> 250°C) yanmaya başlarlar [15]. Ortam sıcaklığında termoset polimerler nispeten daha mukavim olduğundan, mekanik kuvvete maruz kalacak hafif kompozit parçaların üretiminde tercih edilmektedir. Polimerler hem sıvı hem toz olarak bulunabildiklerinden farklı üretim imkanları sunmaktadırlar [17].

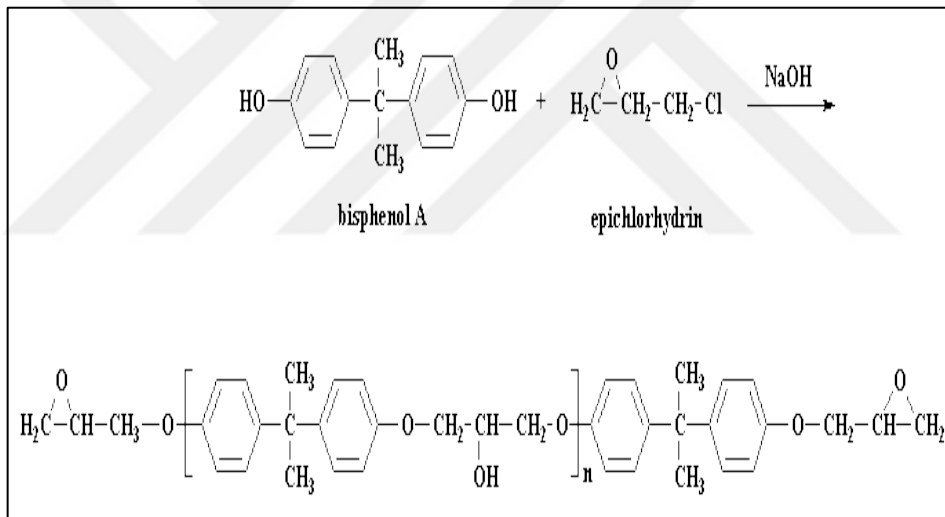
Endüstride mevcut ham madde olarak kullanılabilen sıvı ve toz reçineler çeşitleri şekil 1.6'da gösterilmiştir. Matris rolünde yaygın olarak kullanılan polimer türleri; epoksi reçine, üretan reçine, poliestere reçine ve fenolik reçinelerdir.



Şekil.1.6: Ham malzeme: a) toz reçine b) sıvı reçine

2.3.1.Epoksi Reçineleri:

Epoksi reçinesi, yapılarında epoksi grupları bulunan çapraz bağlı polimere denir. Epoksi reçineler kür edilmiş polimer reçinelerdir. Reçinelerin kürleşmesi, bütün reaktif grupların tepkimeye girmesiyle olur. Diğer reçine türleri ile epoksi reçineler karşılaştırıldığında daha pahalıdırlar. Fakat teknik özelliklerinden dolayı epoksi reçineleri endüstride birçok sektörde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bisfenol A ile epiklorhidrin arasındaki yoğunlaşma tepkimesi ile epoksi reçine elde edilebilir [9]. Tepkime 70-90°C sıcaklığında ve NaOH gibi katalizör kullanılarak hızlandırılmaktadır [9]. Epoksi reçine tepkimesi Şekil 1.7'de gösterilmiştir.



Şekil 1.7: Bisfenol A ile epoksi reçine sentez tepkimesi[9]

Bisfenol A esaslı epoksi reçineler ısı ve elektrik yalıtandır, kimyasal dirençleri ve yüksek mekanik özellikleri sayesinde rüzgâr türbini, güneş panelleri, taşıtlar ve savunma sanayisi gibi stratejik alanlarda özellikle tercih edilmektedir [16].

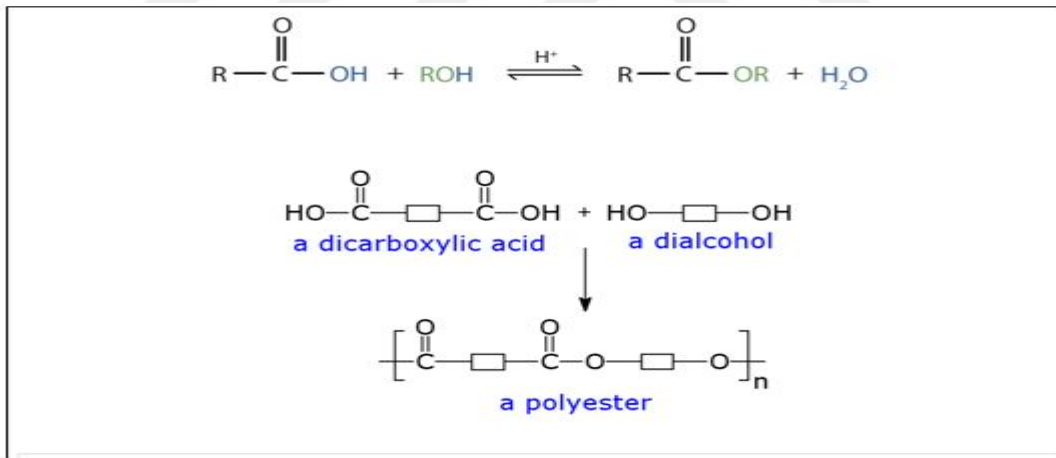
Bisfenol A esaslı epoksi reçinelerin genel özellikleri Çizelge.1.1'de gösterilmiştir [16]. Epoksi reçinelerin başlıca dezavantajları raf ömürlerinin 2 seneden az olup ülkemizde üretimin yok denilecek kadar az olmasıdır.

Mekanik özellikler	
Cam geçiş sıcaklığı (T _g)	120 - 130 ° C
Gerilme direnci	85 N / mm ²
Gerilim modülleri	10.500 N / mm ²
Kopma uzaması	% 0.8
Bükülme mukavemeti	112 N / mm ²
Eğilme Modülü	10.000 N / mm ²
Termal Özellikler	
Termal şok	2000 devir (90 sn. 75 ° C'de, 90 sn. Dur, 90 sn. 15 ° C'de) Efekt yok
Yanıcılık	Mevcut Bina Yönetmeliklerine göre sınıflandırılmış 0 sınıfı
Termal Ayrışma	350 ° C

Çizelge 1.1: Bisfenol A ile üretilen epoksi reçinelerin genel özellikleri

2.3.2. Polyester reçineler

Polyester reçineler organik asitler ve alkoller arasındaki reaksiyonlarla üretilen sentetik malzemelerdir [16]. Polyester reçineler bir karboksilik asit ile bir dialkolün reaksiyona girmesiyle tepkime başlar [9]. Polyester reçine sentez tepkimesi Şekil 1.8'de gösterilmiştir. Sıvı, film ve jel gibi çeşitli formlarda elde edilen reçineler katalist ve hızlandırıcı kullanılarak kür edilmektedirler [16]. Endüstride özellikle boya endüstrisinde yaygın olarak kullanılan polyesterler hafifliklerinin yanında sert bir yapıya sahip olup kimyasal olarak kararlıdır. Polyester reçine genel özellikleri Çizelge 2'de gösterilmiştir. Otomotiv, deniz araçları, uçak sektöründe ve polyester beton yapımlarında yaygın olarak kullanılmaktadırlar.



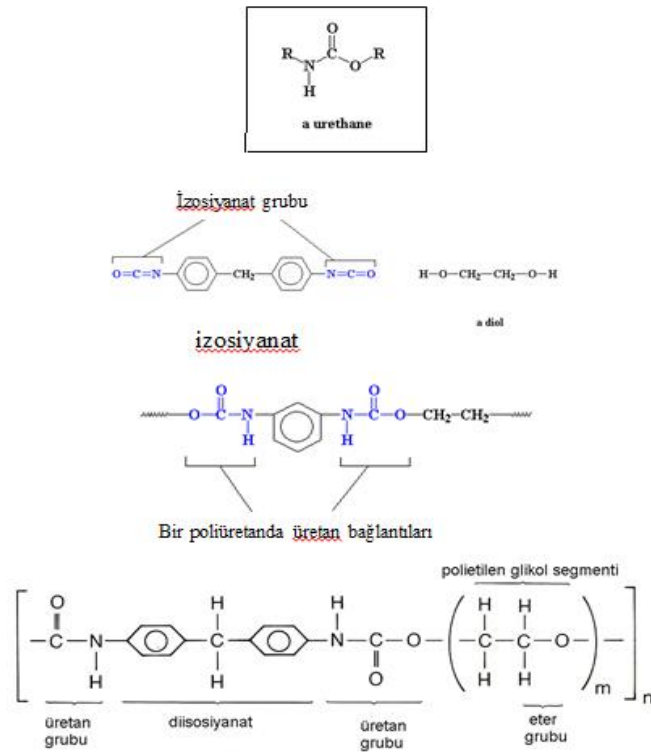
Şekil 1.8: Polyester Reçine sentez tepkimesi

Görünüm	Pembe
30 ° C'de viskozite	400 - 600 mPas
30°C'de Kurlenme Süresi	14 - 25 dakika
Pik Ekzotermik Sıcaklık	135°C - 155°C
Su Emme (7 gün değeri)	0.35%
Isı bozulma sıcaklığı	67.3°C
Kopma Uzaması	3.2%
25 ° C'de Sıvı Reçine Özgül Ağırlık	1.13 kg/litre
Uçucu İçerik	40 - 43%
Bükülme mukavemeti	82.4 MPa

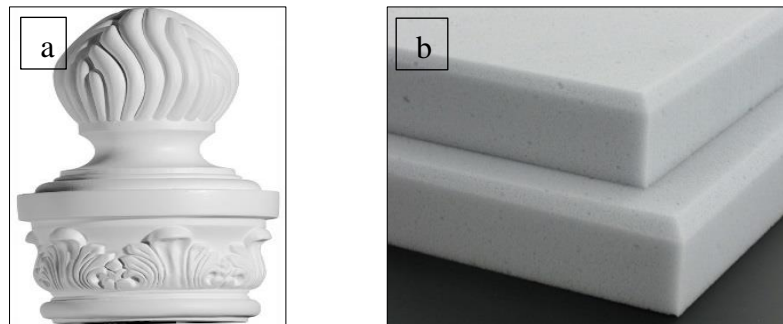
Çizelge 1.2: Polyester reçinelerin özellikleri

2.3.3.Üretan Reçineleri

Üretan reçineler izosiyanat ve alkol fonksiyonlarını içeren bileşiklerin yoğunlaşma polymerizasyonu ile sentezlenmektedir. Poliüretan reçine sentez tepkimesi Şekil 1.9'de gösterilmiştir. Üretimleri esnasında kabarcık oluşmamaktadır ve sıvı reçine viskozitesi düşüktür, dolayısıyla vakumsuz kütleme ile pürüzsüz parçalar elde edilebilmektedir. Bu şekilde kimyasal olarak kararlı ve boyanabilir ürünler (heykel, süs eşyası, mobilya...vb) yapılabilmektedir. Son olarak üretan reçineler esnek ve rijit davranış gösterdiklerinden köpük lastik yapımında yaygınlaştırmıştır. Poliüretan eser ve köpük numuneleri Şekil 1.10'de gösterilmiştir.



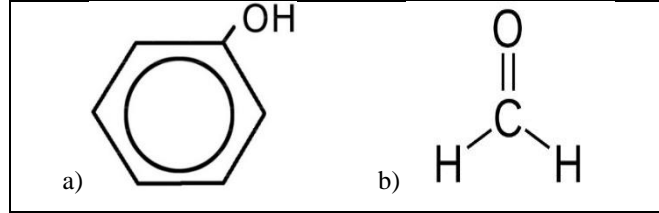
Şekil 1.9: Üretan reçine sentez tepkimesi



Şekil 1.10: a) Poliüretan ester b) poliüretan köpük

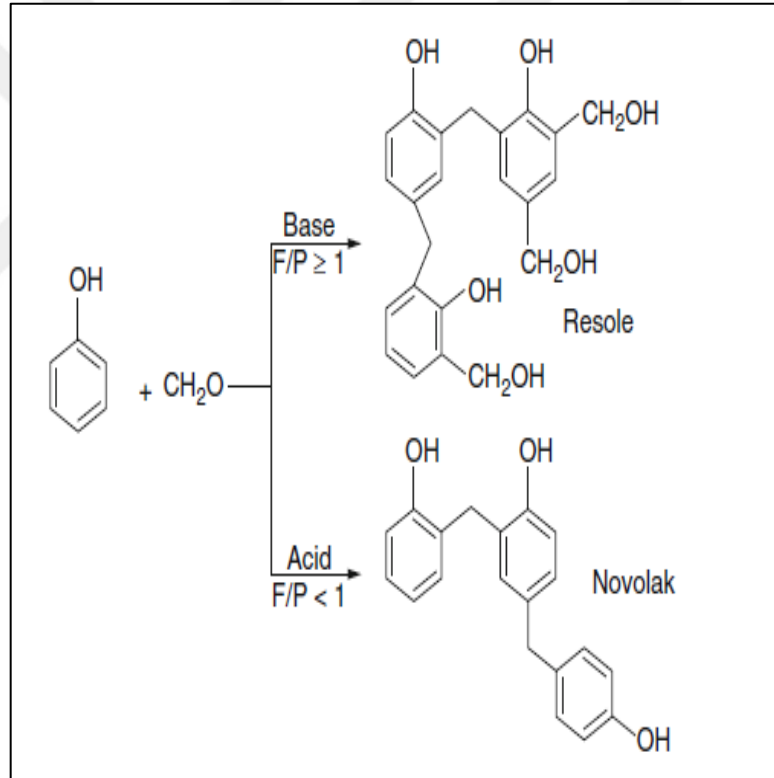
2.3.4.Fenolik Reçine:

Fenol ve formaldehit arasındaki yoğunlaşma tepkimesi ürünü olan fenolik reçineler katı veya sıvı olabilmektedir Fenol ve formaldehit kimyasal yapısı Şekil 1.11’de gösterilmiştir. Katalizör sayesinde hem sentez süreleri kısaltılmaktadır hem de katalizör pH değerine göre farklı polimerler elde edilebilmektedir. Bunun sebebi ise katalizör özelliklerinin yapı üzerindeki öncelikli polimerleşme bölgelerini belirlemesidir.



Şekil 1.11: (a) Fenol yapısı (b) Formaldehit yapısı

Kireç veya amonyak gibi bazik katalizörler ile fenol ve formaldehit oranları (1:1) ile sıvı RESOL reçine oluşmaktadır. Buna karşın oksalik veya hidroklorik asit gibi katalizör kullanıldığında formaldehit mol miktarı fenol mol miktarından daha düşük olup toz NOVOLAC reçine elde edilmektedir (Şekil 1.12)



Şekil.1.12: Resol ve Novolak reçinelerin hazırlanıldığı koşullar ve kimyasal tepkimeleri

Fenolik reçineler diğer termoset reçineleri gibi kürlleme sonucu Resol reçineler doğrudan sertleşirken, Novolak reçinelerin sertleşmesi heksametilentetraamin gibi yapıların katkısıyla gerçekleşebilmektedir. Sertleştirilmiş reçineler elektriksel ve termal yalıtkandır, ayrıca kimyasal olarak korozif ortamlara karşı kararlıdır. Isıl işlem öncesi kalıplanıp şekil verilen ürünler yüksek mukavemete ve dayanıma sahip işlenebilen polimer oluşturmaktadır (Çizelge 1.3).

Çekme dayanımı (psi)	5,000-9,000
Darbe dayanımı (ft-lb/in)	0,24-0,4
Basma dayanımı (psi)	12,000-15,000
Eğme dayanımı (psi)	11,000-17,000
Yüzde Uzama (%)	1,5-2
Sertlik dayanımı (Rockwell)	M93-120
Bozunma Sıcaklığı (°C)	165-175

Çizelge 1.3: Fenolik genel reçinelerin özellikleri

Fenolik reçine üretimi Türkiye’de yapılmaktadır. Saf halde renksiz veya pembemsi kristalitlerden oluşan katı fenol kömür katranı distilasyonu veya benzenden sentetik olarak elde edilmektedir [18]. Yapısında (-OH) fonksiyonu içermesine rağmen fenol zayıf asit davranışı göstermektedir ve yanıcıdır. Suda geç çözülen fenolik reçine çözeltisinin rengi FeCl₃ bulunması durumunda mor olmaktadır, ayrıca buhar basıncı suyunkinden daha düşüktür [19]. Zehirli gaz olan formaldehit (Erime sıcaklığı -21°C / Kaynama sıcaklığı -15°C) metil alkolün oksidasyonu ile sentezlenip, sulu ortamda formalin çözeltisi (doym noktasında %37) halinde saklanabilmektedir [20]. Fenol ile tepkimeye girmesi haricinde, formaldehit tek olarak veya kazein gibi yapılar ile polimer oluşturabilmektedir [21]. Kullanım açısından fenolik reçine tercih sebebi öncelikle hafif olmasından kaynaklanmaktadır. Kürlleme öncesi özellikleri sayesinde reçine transfer kalıplama, enjeksiyon kalıplama ve basınçlı kalıplama gibi çeşitli üretim yöntemleri ile işlenebilmektedir. Yapışkan veya kaplama olarak elektronik, otomotiv, ahşap endüstrisi, uzay ve havacılık alanlarında görülmektedir [22]. Son olarak kompozit malzeme üretiminde matris olma potansiyeli yüksektir.

3. Nanokompozit Malzemeler

Nanoboyutta malzemelerin katkı olarak kullanılan kompozit malzemelere nanokompozit denilmektedir. Nanomalzemelerdeki yüzey atom oranlarının malzeme içindeki atom sayısına göre yüksek olması matris içindeki katkı rolünün daha çok etkin olmasına sebeptir.

3.1. Nanokompozit malzemelerin özellikleri

Nanokompozit üretiminde katkıların yüksek oranda aktif yüzeylere sahip olması topaklaşma nedenidir dolayısıyla homojen ürün eldesi zordur. Bu zorluğun aşılması durumunda mikro veya makro kompozit malzemelere göre nanokompozit malzemelerde daha az katkı ile daha yüksek performans elde etmek, yani daha hafif ve daha etkin malzemeler geliştirilebilmektedir. Böylece mukavemeti ve dielektrik direnimi yüksek, korozyona karşı kararlı malzemeler üretilmektedir. Ayrıca nanoboyuttaki katkıların gözle görülememesi özellikle şeffaf polimer matris kullanıldığında, tasarımı rahat ve stabil kaplamaların dekoratif ve fonksiyonel olarak kullanılabilmesi mümkündür.




3.2. Nanokompozit malzemelerde Matris/Katkı Etkileşimi

Kompozit yapılarda matrisin üç temel fonksiyonu vardır (i) katkı malzemesini bir arada tutmak, (ii) yükü katkı malzemesine dağıtmak ve (iii) katkıları çevresel etkilerden korumaktır [3]. İdeal matris malzemesinden başlangıçta düşük viskoziteli olup katkıları olabildiğince ıslatması, üretim sonunda ise katı hal alıp malzeme bütünlüğü sağlaması beklenilir. Bir bütün halinde üretildiğinde nanokompozit

malzemenin mekanik, elektrik veya benzeri etkilere maruz kalması durumunda malzemenin tamamı o etkiye karşı bir tepki göstermesi söz konusudur.

3.3. Nanokompozit malzemelerde kullanılan katkı malzemeleri:

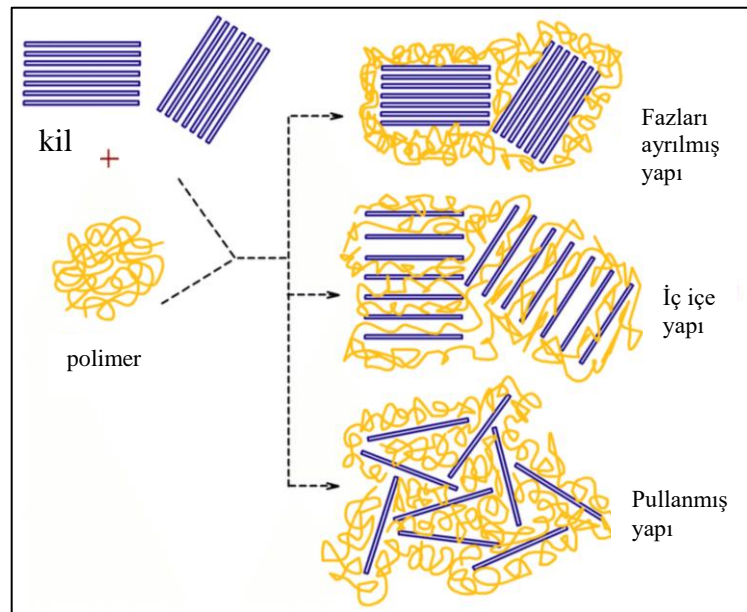
Kompozit malzeme özelliklerine takviye malzemesinin katkısı yüksektir [23]. Malzeme seçimi hem katkı malzemesinin kendi özelliklerine göre, hem de katkı malzemesinin matris ile uyumuna göre yapılmalı [23]. Böylece matris malzemesinden daha üstün mukavemet. Termal direnç, elektrik iletkenlik veya direnç gibi özellikler kazanılabilmektedir [24]. Nanokompozit malzemelerde takviye malzemelerinin morfolojilerine bakarak üç farklı sınıfta katkı bulunabilmektedir [23]: 1 boyutlu, 2 boyutlu ve 3 boyutlu kompozitler Şekil 1.13'te gösterilmiştir.

		
0 veya 3 boyutlu	1 boyutlu	2 boyutlu

Şekil 1.13: Nano malzemelerin boyutsal özellikleri [23].

3.3.1. İki boyutlu nanokompozitler

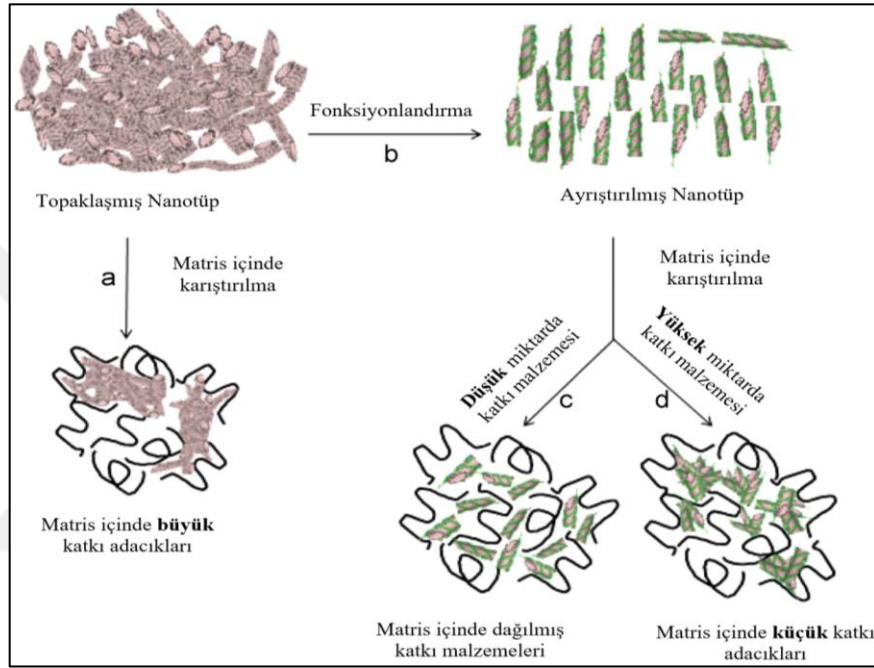
Genel olarak doğal olarak elde edilebilecek silikatlar (bentonit, hektorit, saponit...), grafit (karbon) veya V_2O_5 gibi tabakalı malzemeler kullanılarak iki boyutlu nanokompozit üretilmektedir [23]. Üretim yöntemine ve katkı malzemesinin özelliklerine göre nanokompozit şekillenmektedir [23]. Matris tabakaları ayrılmamış malzeme etrafını sarabileceği gibi, tabakaların arasında yayılabilmektedir (enterkalasyon) veya birbirinde uzaklaştırılmış tabakaları bünyesine dağıtabilmektedir. Silikat tabakalı katkılı kompozit uygulamalar Şekil 1.14'te gösterilmiştir. Birbirinde uzaklaştırılmış tabakalar sayesinde matris/katkı etkileşimi ve katkının matris içindeki yayılımı daha çok olacağına, düşük katkı oranları ile nanokompozit hazırlanabilmektedir.



Şekil.1.14: Silikat tabakalı katkılı kompozit uygulamalar

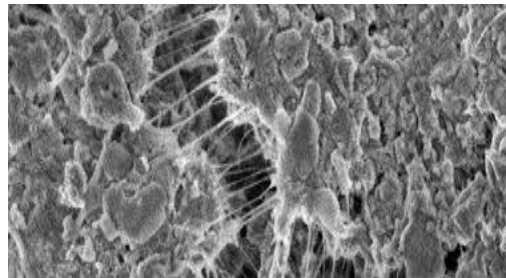
3.3.2. Tek boyutlu nanokompozitler

Tek boyutlu malzemeler kimyasal buhar biriktirme, hidrotermal veya elektro-eğirme gibi yöntemler ile üretilmektedir [24]. Sentez sonucu birbirine yüksek düzeyde karışmış nanotüp veya nanolif elde edilmektedir [24]. Tek boyutlu nanokompozitlerde kullandığı takdirde ise nanoliflerin veya nanotüplerin birbirinden ayrıştırılması kompozit içindeki etkinliklerini belirlemektedir [24]. Ayrıca katkı malzemelerinin uzunluğu, yüzey fonksiyonları ve matris içindeki yönleri kompozit malzeme yapısını etkileyen diğer parametrelerdir. Karbon nanotüplerin polimer matris içinde dağıtımını Şekil 1.15'te gösterilmiştir.



Şekil 1.15: Karbon nanotüplerin polimer matris içinde dağıtımını [25].

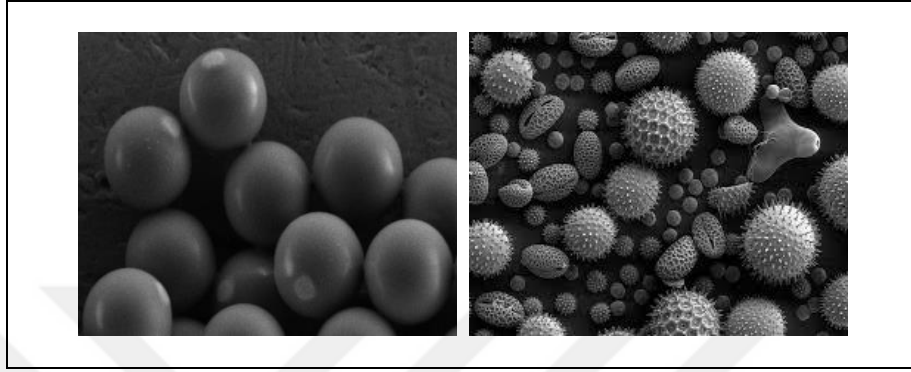
Katkı malzeme çapları nanoboyutta olmalarına rağmen milimetre düzeyine kadar uzayabilmektedirler. Dolayısıyla nanolifler veya nanotüpler sahip oldukları elektriksel ve mekanik özellikleri matris içinde geniş hacimlere yayabilmektedirler. Karbon nanotüplerin matris içindeki etki alanı SEM görüntüsü Şekil 1.16'de gösterilmiştir.



Şekil 1.16: Karbon nanotüplerin matris içindeki etki alanı TEM görüntüsü [25].

3.3.3. Nanopartikül katkıli kompozitler

Küresel veya partikül şeklindeki nanomalzemeler ebatlarına göre 0 boyutta veya 3 boyutta olarak kabul edilebilmektedir. Küresel veya partikül şeklindeki katkı malzemeleri şekil.1.17’de gösterilmiştir. Nanopartiküllerin yüzeyindeki yüksek atom oranı ve yüzey geometrisinden mütevellit yüzey enerjisi yüksektir, bu durum ise partiküllerin topaklaşmasına nedendir. Yüzey fonksiyonları kontrol edilmiş nanopartiküllerinin matris içine dağıtılmasıyla 0 boyutta veya 3 boyutta nanokompozit sentzlenebilmektedir.



Şekil 1.17: Nanopartikül katkıli kompozitlerde kullanılabilen partiküller

Nanokompozit malzemelerinin performansları matrisin ve takviye malzemesinin, bir de ikisi arasındaki etkileşimin sonucu olarak belirlenmektedir. Matris ve takviye birbirinin zayıf olduğu kimyasal, fiziksel veya mekanik açığı kapatmaktadır. Mekanik özellikleri yüksek kompozitlerde genel olarak matris takviye malzemesinin kimyasal yapısını korurken, takviye malzemesi kompozitin maruz kaldığı yükü taşımakta en önemli rolü üstlenmektedir [1,3,4]. Nanoteknolojik uygulamalara birkaç örnek şekil.1.18’de gösterilmiştir. Bu doğrultuda mevcut çalışmanın konusu termoset olan fenolik reçine matrislerinin karbon esaslı nanomalzemeler ile takviye edilip, kompozit malzemenin mekanik ve kimyasal performanslarının incelenmesidir. İhtiyaç doğrultusunda korozif ortam oluşabilecek çeker ocakların iç kısmında nanokompozitlerin kullanılabilme potansiyeli tartışılacaktır.



Şekil 1.18: Nanoteknolojik uygulamalar

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

İlk sentetik reçine fenol ve aldehidin çoklu kondensasyonu ile 1872 yılında Von Bayer tarafından sentezlenmiştir. 30 yıl sonra Blumer “novolak” reçinelerin yüzey cilası olarak kullanılabilceğini göstermesine rağmen fenolik reçineler rağbet görmemiştir. Hatta 1909 yılında Beakeland fenolik reçinelerin malzeme olarak değerlendirilebileceğini keşfetmiştir, ama o dönemlerde revaçta olan doğal reçinelerden daha değerli kabul edilmemiştir. Fenol formaldehit ve rosinin polikondensasyonu ile üretilen ve yağda çözünebilir modifiye fenolik reçineler 1920 yılında Behrends tarafından sunulmasıyla yağlı cila olarak ticari ürün olarak kabul edilmiştir [20]. Günümüzde çalışmaların önemli bir kısmı, kompozit malzemelerde fenolik reçinelerin matris olarak kullanılmasına yöneliktir.

Reçinelerin kürlenme sonrası termal dayanıklılığı, mekanik olarak bütünlüğünü koruması, yapışma özelliğine sahip olması, kimyasallara karşı korozif ortamlarda bile yapısını muhafaza etmesi ve son olarak düşük maliyetli tercih sebebidir. Kompozit malzemelerde reçine ile birlikte farklı oranlarda çeşitli katkı malzemeleri üzerinde çalışmalar bulunmaktadır. Sonuç olarak fenolik reçine ile hazırlanan kompozitlerin mekanik, kimyasal ve fiziksel özellikleri irdelenmiştir [20].

Matris/katkı uyumu açısından karbon içeriği yüksek olan reçineye içinde karbon esaslı malzemeler yaygın olarak çalışılmıştır. Karbon fiberlerin makro boyutta uzun olması matris içinde geniş etki alanına olanak sağlamaktadır. Böylece 25 mm uzunluğunda ve %60 fiber içeren ablatif yani ısı kalkanı olarak kullanılan kompozit malzemesinin bükülme mukavemeti 247 MPa, Young modülü 27,6 GPa ve darbe dayanımı $\sim 100 \text{ kJ/m}^2$ değerlerine ulaşmıştır (Srebrenkoska ve ark). Polimer esaslı olması nedeniyle, karbon fiberli kompozitler mekanik özellikleri oldukça yüksek ve hafif malzeme sınıfına girmektedir. Mekanik performansların korunarak malzeme daha hafifletilebilmektedir. Bunun için üretim yöntemlerin kontrolü ve özellikle fiberlerin matris içinde daha homojen dağıtılması etkilidir. Spreyleme prosesi ile tabakalar halinde üretilen kompozit parçalar mekanik özelliklerini korumakla beraber kompozit kütlesi %30'a kadar azaltılmıştır [3].

Matris/takviye arasındaki temas alanını artırarak böylece takviye miktarını azaltarak benzer veya daha yüksek performanslara ulaşılabilir. Nanoboyutta karbon fiberlerin morfolojisine sahip olan karbon nanotüpler bu açıdan çalışılmıştır. Bütün nanomalzemelerde olduğu gibi karbon nanotüplerde de topaklaşmaktadır ve kompozit üretimi esnasında homojen dağılıma engel oluşturmaktadır. Karbon nanotüplerin homojen olarak dağıtılması için her zaman etkin olmayan farklı yöntemler denenmiştir. Örneğin ıslak ortamda gerçekleşen bir dispersiyonun kompozit performansı açısından çok faydalı olmadığı gözlemlenirken, aynı malzemelerden kuru karıştırma yöntemiyle elde edilen kompozitin %5 çok duvarlı karbon nanotüp ile takviye edildiğinde %158 gibi mukavemet artışı göstermektedir (Mathur ve ark). Nanotüplerin matris içinde dağıtılmasıyla birlikte uzun olmaları daha üstün mekanik performanslara sebep olduğu da kanıtlanmıştır [29].

Mekanik özelliklerinin yanı sıra, fenolik reçinelerin ısı ve elektrik özellikleri nanotüp takviyeleri sayesinde iyileştirilmektedir. %10 karbon nanotüp takviyeli nanokompozit malzemesi ısı iletkenliğini $0,162$ 'den $1,473 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ değerine kadar artırırken, başlangıçta yalıtkan olan reçine takviye sonrası 135 mS elektrik iletkenliğine sahip olmaktadır [30].

Karbon nanotüplerin veya karbon fiberlerin ayrı ayrı kullanılmasının yanı sıra, ebatlarının daha büyük olması nedeniyle karbon fiberlerin üzerine karbon nanotüp büyüterek hibrit takviye malzemeleri sunulmuştur. Hibrit malzemeler ile hazırlanan kompozitler sayesinde matrisin eğilme mukavemeti %75, eğilme modülü ise %54 oranlarında artış gösterebilmektedir [31].

Karbonun nanoboyutta başka bir allotropu grafen ve türevleridir. Grafen teorik olarak $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ spesifik yüzey alanına sahip olmakla birlikte literatürde en geniş yüzey alanına sahip olan karbon nanotüplerden ($\sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$) daha fazla matris ile temas alanı sunmaktadır [32]. Böylece daha düşük oranlar ile grafen katkılı nanokompozitlerin yüksek performans göstermesi beklenilmektedir. Nitekim %0,5 grafen oksit ilavesi ile Young modülünün %22,6 artışı gözlemlenmiştir [23]. Söz konusu çalışmada ayrıca fenolik reçinenin camı geçiş sıcaklığının 30°C artması ve fenolik reçinedeki piroliz sonrası kalıntı oranının %5,8 olarak artması grafen oksit nanopartiküllerinin ve reçine arasındaki kimyasal etkileşimin bulunduğunu göstermektedir.

Hem grafenin, hem de karbon nanotüplerin özelliklerinden faydalanmak için Wang ve arkadaşları partikül karışımları kullanarak fenolik reçine ile hazırlanan nanokompozit özelliklerini araştırmıştır [15]. Sonuç olarak kütlece %0,45 grafen ve %0,15 karbon nanotüp kullanılarak hazırlanan kompozitin termal iletkenliğinin saf fenolik reçine ile elde edilen değerlerden %6,5 daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu iyileştirme sadece grafen veya sadece karbon nanotüp kullanarak elde edilememiştir.

Fenolik reçine ile hazırlanan kompozit malzemeler sadece karbon katkılarıyla sınırlanmayıp farklı takviye malzemeleri kullanarak da hazırlanabilmektedir. Bunların arasında fren balatalarında uygulamak için hegzagonal bor nitrür (h-BN), alüminyum oksit (Al_2O_3) ve bor karbür (B_4C) katkılı kompozit malzemeler bulunmaktadır [33]. Sertliği yüksek olan katkıların tane boyutları arttıkça kompozit malzemenin sürtünme katsayısının arttığı ve özgül aşınma miktarı azalmaktadır. Bahsi geçen uygulamada katkı malzemelerinin fenolik reçine matrisinin performanslarını artırmaktan daha çok, fenolik reçine farklı takviye malzemenin özelliklerini eş zamanlı kullanma imkânı sağlamaktadır.

Nanokompozit malzemeler matris özelliklerinin katkı sayesinde iyileştirilmesini veya katkı özelliklerini matris sayesinde optimize edilmesini sağlayabilmektedir. Karışımın sinerjisi hem matris içinde katkı miktarına, hem katkının matris içinde homojen dağılmasına, hem de katkı ve matris arasındaki etkileşimine bağlıdır. Mevcut çalışma sayesinde Türkiye'de üretimi yapılan fenolik reçine, karbon nanotüp ve grafen nanopartikül malzemeleri ile hazırlanan nanokompozitlerin mekanik özellikleri incelenmiştir. Malzemelerin optik ve spektral karakterizasyonu sayesinde malzemelerin davranışlarını açıklayabilecek ipuçları araştırılmıştır. Son olarak malzemelerin ısıya ve korozyon ortamlara karşı kararlılığı test edilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1.Fenolik reçine matris ve katkı malzemeleri

Matris malzemesi olarak kullanılan ticari Resol tipi fenolik reçine ÇUKUROVA KİMYA ENDÜSTRİSİ A.Ş. şirketi tarafından ÇZR8005 referansı altında viskoz sıvı halde temin edilmiştir (Şekil 3.1). Kullanılan reçine özellikleri firma tarafınca belirtilmiştir (Çizelge 3.1). En önemli parametrelerinden biri olan fenol:formaldehit mol oranı 1:2 'dir.



Şekil 3.1: ÇZR8005 sıvı reçine görüntüsü

MALZEME ADI	ÇZR – 8005
Fenol oranı	% 31
Formaldehit oranı	% 60
Katı oranı	% 75 – 80
Jelleşme sıcaklığı	49°C/dk
Yoğunluk	20°C 1,20/1,30 g/ml
Viskosite	25°C 800-1000 Pa-s

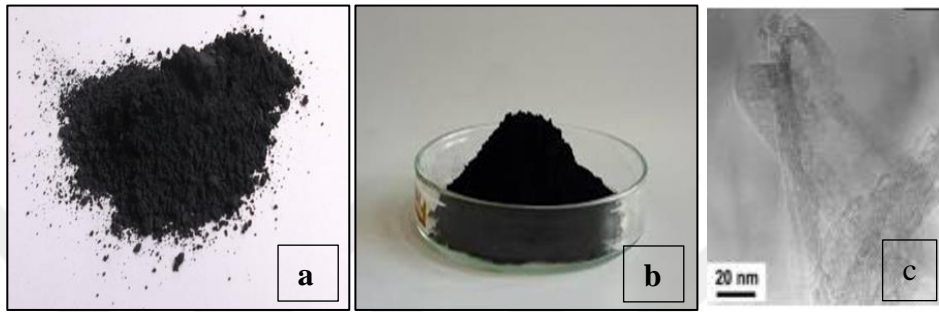
Çizelge 3.1: Resol tipi ticari fenolik reçine özellikleri

Nanoboyuttaki karbon esaslı katkı malzemeleri NANOGRAFİ şirketi tarafından üretilmiştir. Böylece karbon nanotüp (CNT) takviyeli ve grafen nanopartikül (GNP) takviyeli olacak şekilde iki farklı nanokompozit türü hazırlanmıştır. Firmanın vermiş olduğu bilgiler doğrultusunda nanomalzemeler en az %99 saflıktadır.

Ayrıca morfolojik olarak CNT uzunluğu GNP uzunluğuna göre yaklaşık 2.10^3 kat daha büyük olmasıdır. Karbon esaslı katkı malzemelerin özellikleri Çizelge 3.2’de gösterilmiştir. Makroboyutta karbon esaslı malzemeler arasında fark gözetilememektedir (Şekil 3.2). CNT, GNP katkı görüntüleri ve CNT malzemenin 20 nm’de SEM görüntüsü şekil.3.2’de gösterilmiştir.

Katkı Malzemeleri	Çap	Boy	Safılık
CNT	4-16 nm	10 μm	%99,5
GNP	6 nm	24 nm	%99

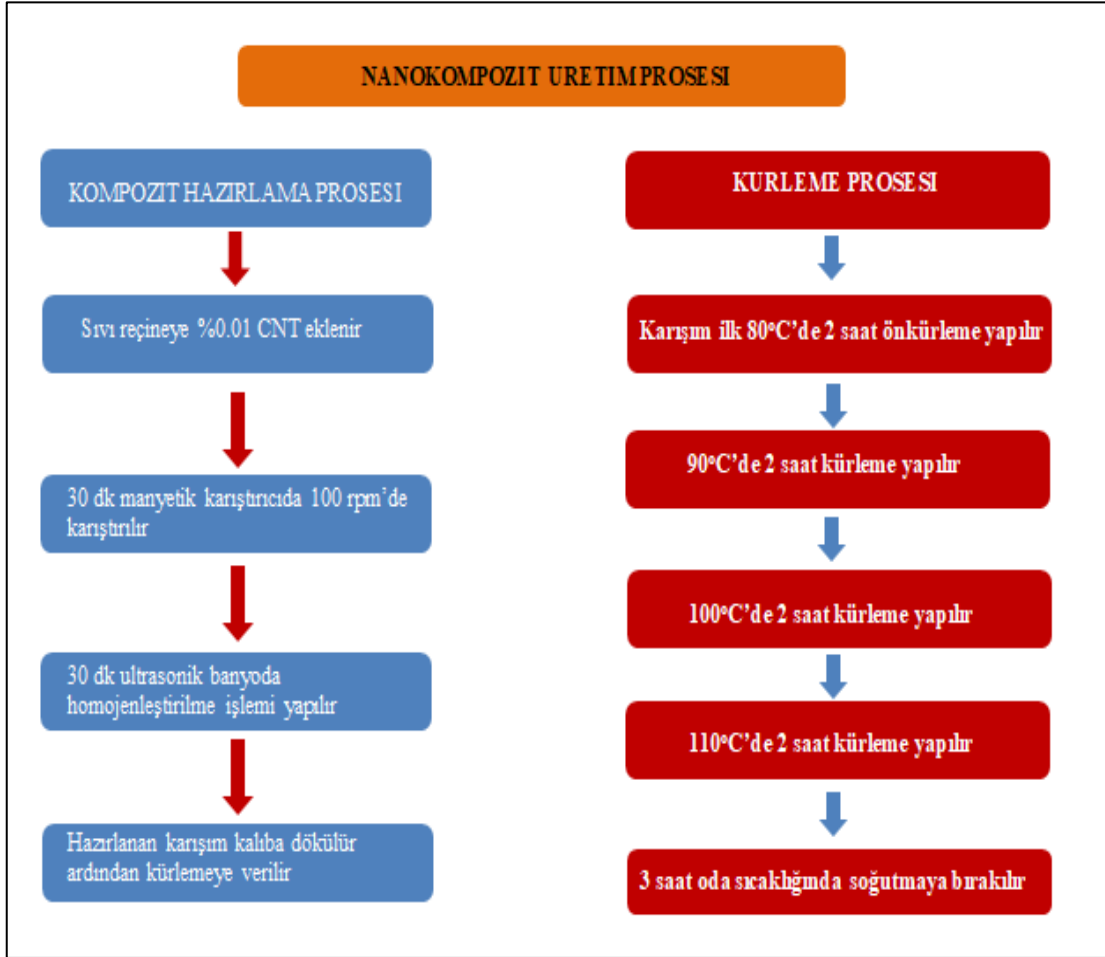
Çizelge 3.2: CNT ve GNP malzeme özellikleri



Şekil.3.2: a) GNP ve b) CNT numunelerinin görüntüleri
c) CNT 20 nm’deki SEM görüntüsü

3.2. Üretim prosesi:

Hazırlanan nanokompozit malzemeleri; karışımı hazırlamak ve karışımın kürlenmesi olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Nanokompozitlerin kürlenme aşamaları Şekil 3.3’de gösterilmiştir. Reçine içerisine farklı oranlarda eklenen katkı malzemeleri ilk önce 30 dakika 50°C sıcaklığında manyetik karıştırıcıda, daha sonra 30 dakika 50°C sıcaklıkta ultrasonik banyoda homojenize edilmiştir. Kompozit malzemelerin kürlenmesi daire şeklinde, levha şeklinde ve çekme numunesi olacak şekilde üç farklı ebatlarda ve farklı kalıplarda kalıplanmıştır. Homojenize edilmiş olan sıvı viskoz reçine daha sonra 3 farklı kalıba dökülmüştür. Kalıplara dökülen sıvı viskoz reçine 80°C sıcaklıkta önkürlenmeden sonra 90 ile 120°C sıcaklıkları arasında kürlenerek nihai halini almıştır. Kürlenmiş kompozit numuneleri Şekil 3.4’de gösterilmiştir.



Şekil.3.3: Kompozit üretim akış şeması



Şekil 3.4: Çalışma kapsamında hazırlanan kompozit malzeme numuneleri

3.2. Üretimde kullanılan cihazlar

3.2.1 Vakumlu etüv

Vakumlu etüvler, malzeme kürleme işlemlerinde istenilen sıcaklık değeri ve basınçta ya da vakum altında çalışma ortamı sağlayan cihazlardır. Vakumlu etüvde vakum pompası bağlanıp çıkartılabilir olduğundan kür kontrolü statik veya dinamik olarak vakumu kontrol edilebilir. Etüv içi sıcaklık rezistansların her köşeye eklenerek ayrıca rafların duvar temas sistemi sayesinde homojen sıcaklık elde edilebilir. Böylelikle kompozitlerin kürleme sıcaklıkları aşamalı yapılarak kompozitte kabarcık oluşumuna engel olunmuştur. Bu çalışmada kürleme için kullanılan Binder VD 23 marka cihazın görüntüsü şekil.3.4'te gösterilmiştir.



Resim 3.5: Binder VD 23 marka etüv

3.2.2 Manyetik karıştırıcı

100 ile 1.500 rpm arasında elektronik olarak kontrol edilebilen hız, yüksek sıcaklıklarda bile kararlı ve etkin karıştırmayı sağlar. PID sıcaklık teknolojisi, oda sıcaklığından 280°C'ye kadar sıcaklık kontrol olanağı sunar. Aşırı ısınma koruma algılayıcısı herhangi bir neden ile 320°C'yi aşması durumunda devreyi kapatır. Sıcaklık yüzey algılayıcısı, karıştırıcı kapandığında bile tabla sıcaklığını kontrol eder. Sıvı reçine ile katkı malzemesinin karıştırılması için kullanılan ISOLAB MANYETİK KARIŞTIRICI marka cihazın görüntüsü Şekil 3.6'da gösterilmiştir.



Şekil 3.6: ISOLAB marka Manyetik Karıştırıcı

3.2.3 Ultrasonik banyo

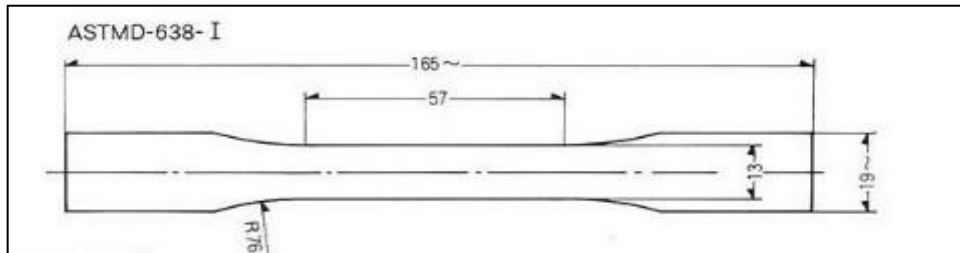
Ultrasonik banyolar ses dalgaları oluşturarak karışımları homojenleştirme yapılan cihazlardır. Numune ölçümlerinde kullanılan ISOLAB markalı Ultrasonik Banyo cihazın görüntüsü şekil 3.5'te gösterilmiştir. Cam malzemelerin, metal ürünlerin, elektronik komponentlerin ve çeşitli aparatların derinlemesine temizliğini sağlar. Sağlam ve tek parçadan oluşan vibrasyon tankı ve gövde paslanmaz çelikten üretilmiştir. Banyo içi sıcaklık, ortam sıcaklığı ile 80°C arasında ayarlanabilir. Zaman kontrolü, 1-60 dakika arasında, 1 dakikalık sekmeler ile yapılabilir.



Şekil 3.7: ISOLAB Ultrasonik Banyo markalı cihazın görüntüsü

3.2.4. Hazırlanan numunelerde Kalıp seçimi

Bir malzemenin kopuncaya veya kırılıncaya kadar dayanabileceği en yüksek gerilme değerini belirlemek için çekme deneyi için çekme numuneleri hazırlanır. Üretilen kompozit malzemelerin mekanik dayanımları için çekme numunesi ASTM 638 TYPE 1'e göre hazırlanmıştır. Çekme numunesi ebatları Şekil 3.8'da gösterilmiştir.



Resim 3.8: ASTM 638 TYPE 1'e göre çekme numunesi ebatları

Kompozit malzemeler üretilirken, katkı elemanının matriks malzemesiyle iyi bir arayüzey oluşturacak şekilde bir araya gelmesi için uygun bir kür ortamının oluşturulması gereklidir [22]. Bu kürleme ortamı içinde, uygun süre ve sıcaklıklar seçilmelidir [22]. Kürleme işleminde kompozit malzemenin bozunmasına yol açabilecek etkenlerden kaçınılması gerekmektedir. Bunlar kompozitin içinde boşluk oluşturabilecek havadan karunması, fazla ısı beslemesiyle kabarcık oluşumu, çapraz bağların oluşabilmesi için gerekli sürenin verilmemesi. Bu etkenler kalıp seçimini hayati kılmaktadır. Bu durumlar gözönüne alındığında malzemede kürleşme için iyi bir ısı beslemesi ve gerekli zamanı tanınmaktadır. Ayrıca kürlenmiş malzeme ile kalıp arasında etkileşiminin olmaması gerekmektedir.

Bu çalışmanın ilk aşamalarında teflon malzeme ile kalıplama yapıldı. Teflon kalıp ile kürleme uygulaması şekil 3.8’de gösterilmiştir.



Şekil 3.8: Teflon kalıp ile fenolik reçine kürleme uygulaması

Teflon malzemenin ısıl geçişi metallere göre az olmasından kompozitin kenar kısımları iyi kürlenip orta kısımlarda ise kürleme tam sağlanamadı. Teflon kalıp malzemesinde ısı beslemesini arttırdığımızda ise kabarcık oluşumu sıvı reçineyi köpük şeklinde kürledi. Oluşan bu köpük şeklindeki kürlenmiş kompozit şekil 3.9’da gösterilmiştir.

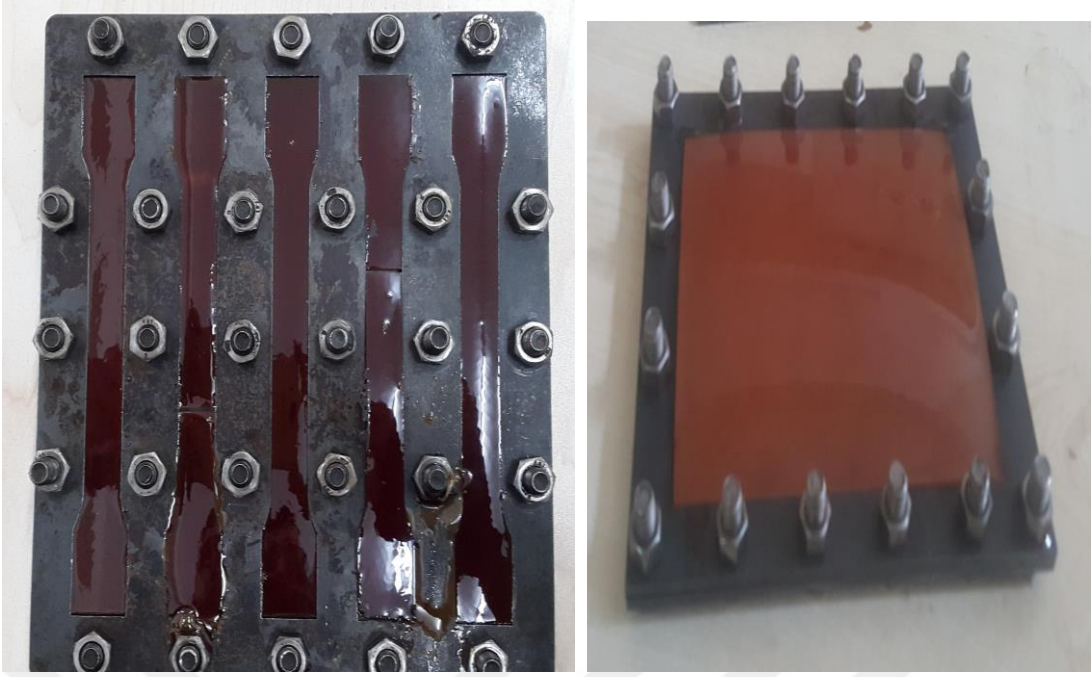


Şekil 3.9: Teflon kalıp uygulamasındaki köpük oluşumu

Daha sonra alüminyum kalıpta kürleme işlemi denendi (şekil 3.10), fakat kompozit alüminyum kalıba yapıştı. Son olarak çelik kalıpta döküm gerçekleştirildi, iyi bir kürlemenin yanı sıra önceden cilalanmış kalıptan numune kolay bir şekilde çıkarılmıştır. Çalışmanın kalan kısmı sadece düşük karbonlu çelik kalıplar ile gerçekleştirilmiştir. Aynı anda 5 numune hazırlanmasını sağlayan kalıp ve levha üretimini sağlayan kalıp tasarlanmıştır (şekil 3.12).



Şekil 3.10: Alüminyum kalıpta kürleme



Şekil 3.12: levha ve 5 numunelik çelik kalıp

3.3 Karakterizasyon için kullanılan cihazlar

3.3.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) cihazı

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) genel olarak numune hücresi, optik kolon ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç ana kısımdan oluşmaktadır. HITACHI SU1510 markalı SEM cihazın görüntüsü Şekil 3.8'de gösterilmiştir. HITACHI SU1510 Cihazın özellikleri şöyledir:

Voltaj hızlandırılması: 0.3-30 kV Büyütme aralığı: 5x – 300000x

Görüntü sensörü: ± 50 um Ulaşılabilir vakum: 1.5×10^{-3} Pa



Şekil 3.13: HITACHI SU1510 markalı SEM cihazın görüntüsü

3.3.2 Fourier dönüşüm kızılötesi (FTIR) cihazı ve çalışma prensibi

Kızılötesi (IR) absorpsiyon spektroskopisi bir tür titreşim spektroskopisidir; IR ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulmaktadır. Matematiksel Fourier dönüşümü spektroskopisinde ışın şiddeti, zamanın bir fonksiyonu olarak alınır. Bu yöntem ile, moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak; katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik ya da alifatik olup olmadığı belirlenebilir. Thermo Nicolet 380 model spektrofotometre cihaz Şekil 3.9'da gösterilmektedir.



Şekil 3.14: THERMO NİCOLET 380 marka cihazın görüntüsü

3.3.3 Termogravimetrik Analiz (TGA) cihazı

TGA eşzamanlı bir tekniktir. Örneğin ağırlık değişimini ve referans ile arasındaki sıcaklık farkını kontrollü bir sıcaklık programı kullanarak ölçer. SETARAM LABSYS EVO 1-A marka cihazın görüntüsü Şekil 3.10'da gösterilmiştir.

Cihazın özellikleri:

Sıcaklık aralığı: 100-1600 °C / Ölçüm aralığı: ± 210 mg / izleme hızı: 0.001 - 100 °C/dk



Şekil 3.15: SETARAM LABSYS EVO 1-A marka cihazın görüntüsü

3.3.4 Raman Spektroskopisi

Raman saçılması kutuplanabilen bağlar içeren yapıların (Raman aktif molekülü) karakterizasyonu için kullanılabilir. Uyarıcı foton ile yapıdaki tetiklenen fononlar etkileşime girerek, uyarıcı fotondan bir fonon kadar düşük ya da yüksek enerjili bir foton açığa çıkarak saçılır. Raman genel FTIR'nin tamamlayıcısı olup kızılötesi ışınlar ile gözlenmeyen zayıf titreşimler burada gözlenir. Çalışma kapsamında 514,5 nm dalga boyuna sahip Ar iyon lazeri kullanılan RENİSHAW inVia marka cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.11).



Şekil 3.16: RENİSHAW inVia marka cihazı görüntüsü

3.3.5 Optik Mikroskop

ECLIPSE MA100 kompakt boyutlu ters mikroskoptur. Mikroskopta 5X, 10X, 20X, 50X ve 100X objektifler bulunmaktadır. Yüksek kontrastlı gözlem ve görüntü yakalama özelliğine sahiptir. ECLIPSE MA100 marka optik mikroskop görüntüsü Şekil 3.12’de gösterilmiştir.



Şekil 3.17: ECLIPSE MA100 marka optik mikroskop görüntüsü

3.3.6 Çekme cihazı

Çekme testi, bir numunenin kopana dek tek ekseninde çekme kuvvetlerine maruz bırakıldığı temel bir malzeme bilimi testidir. Testten elde edilen sonuçlar herhangi bir uygulama için malzeme seçimi, kalite kontrol ve malzemenin diğer kuvvetler altında nasıl davranacağını tahmin etmek için kullanılır. Bu çalışmadaki malzemelerin Çekme deneyi numuneleri ASTM D638 TYPE-1 standartlarına uygun şartlarda yapılmıştır. Numuneler 165x19x4 mm (boy x en x kalınlık) boyutlarında hazırlanmıştır. SHIMADZU AG-X PLUS marka çekme cihazın görüntüsü Şekil.3.13’de gösterilmiştir.



Şekil 3.18: SHIMADZU AG-X PLUS marka çekme cihazın görüntüsü

3.3.7. Yoğunluk ölçüm cihazı

Katı ve toz haldeki malzemelerin yoğunluğunu (gerçek özgül ağırlığını/ özkütlesini) ölçmeye elverişli bir cihazdır. ACCUPYC II 1340 GAS PYCNOMETER adlı cihaz şekil.3.19'da gösterilmiştir. Arşimet'in akışkan taşması prensibine göre gaz yer değişimi prensibine bağlı olarak ölçüm yapan gaz piknometre sistemidir. Cihazda yüksek saflıkta Helyum gazı kullanılmakta, ölçümler maksimum ($\pm 0.03\%$ + örnek hacminin 0.03% 'ü dahilinde) doğrulukta ve tekrarlanabilirliktedir.



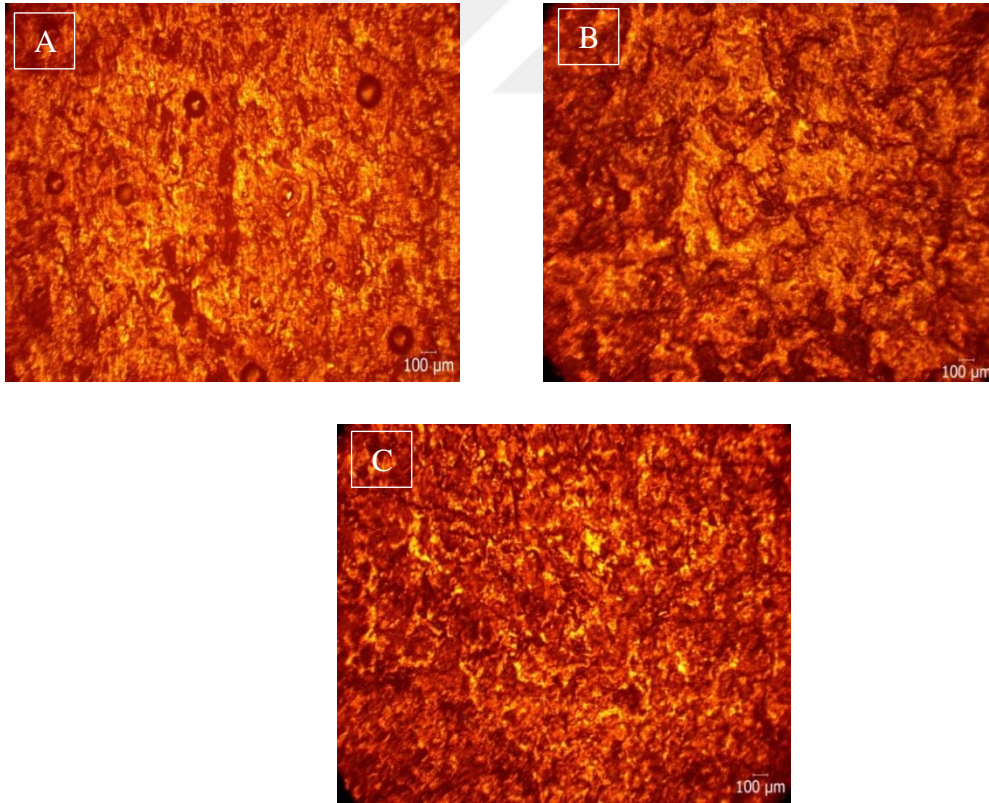
Şekil 3.19: ACCUPYC II 1340 markalı yoğunluk ölçüm cihazı

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1 Deney sonuçları

4.1.1 Optik Mikroskop Analizi

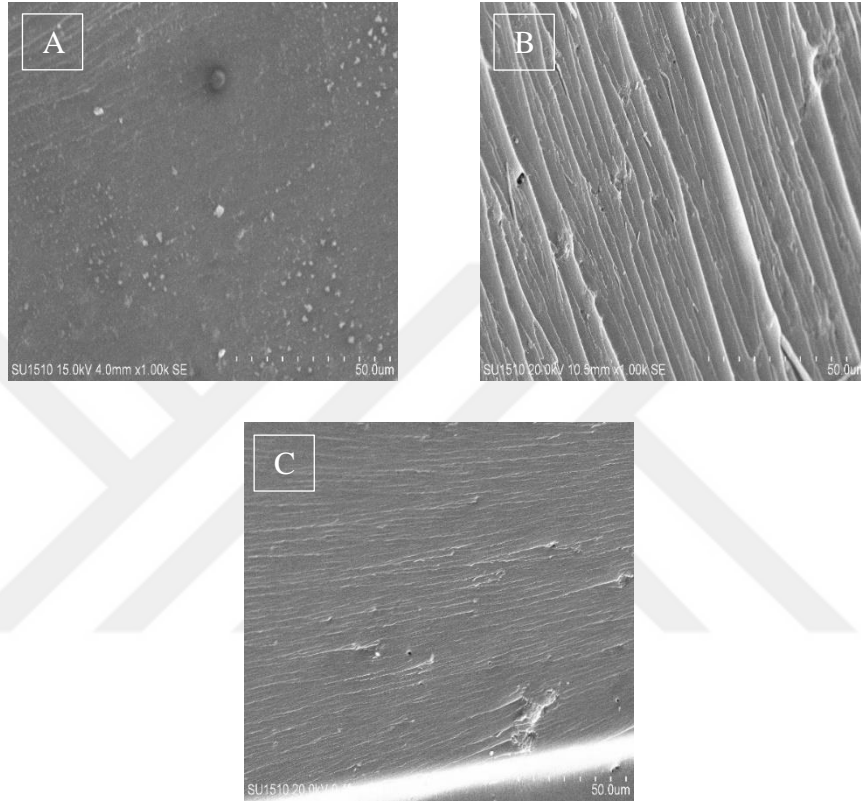
Kürlenmiş saf fenolik reçine yüzeylerinden 500 büyütmede elde edilen optik mikroskop görüntüsündeki koyu renkli dairesel izler yapıda oluşmuş boşlukların belirtileridir (Şekil 4.1A). Koyu renkli dairelerin yerine aksel adacıklar CNT katkılı kompozitte kürlenme sonrası oluşmaktadır (Şekil 4.1B). Bu durum polikondensasyon tepkimesinin ürünü olan gazların malzeme yüzeyinden herhangi bir noktadan ortama salınmadığının göstergesidir. Başka bir ifade ile CNT içeren kompozit içinde bölgesel olarak zincirler arası kohezyon daha kuvvetlidir. GNP katkılı kompozitlerde ise kürlenme sonrası kompozit yüzeyi daha homojen olup çok sayıda koyu noktasal bölgeler bulunmaktadır (Şekil 4.1C). GNP malzemeleri ile reçine arasındaki etkileşimin daha zayıf olup, kürlenme esnasındaki oluşan gazların salınımına yol açılımı sağlanmış gibidir. CNT katkısı yapı içinde kohezyonu yüksek geniş bölgeler oluşturmuş fakat GNP katkısı ile bu bölgeler daha küçük olduğu izlenebilmektedir. Katkı malzemeleri reçine içindeki kohezyonu etkileyip özellikle kürlenme sonucu oluşan gazların salınım yollarını belirlemektedir. Buna göre kolayca yol bulan gaz molekülleri yapıyı her noktadan hızlıca terk ettiği gibi, yolunu arayan moleküller belirli bölgelerden geçmek zorunda kalmaktadır. Ayrıca bu görüntüler matris ile etkileşim olduğu takdirde makroboyutta homojen bir yapı elde etmenin en azından uygulanan yöntem ile kolay olmadığını göstermektedir.



Şekil 4.1: 500 büyütmede optik mikroskop görüntüleri
A) Katkısız fenolik B) %0,1 CNT katkılı kompozitler C) %0,1 GNP katkılı kompozitler

4.1.2 SEM analizleri

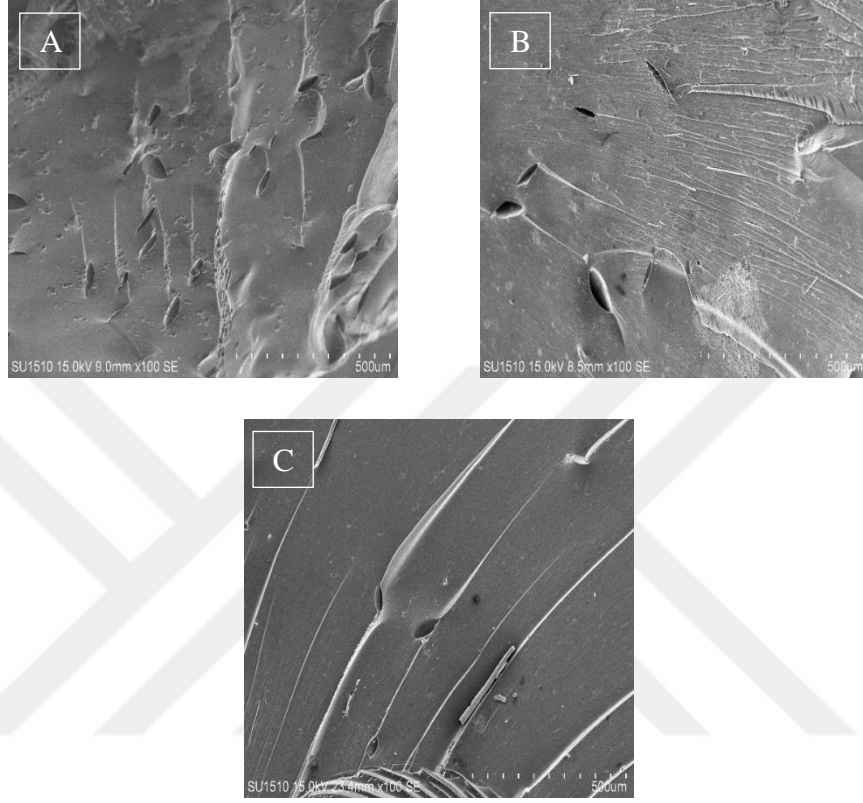
SEM görüntüleri 1000 büyütme ile numunelerin hava ile temas ettiği yüzeyden, 100 büyütmede ise çekme testi sonucu kırılan numunelerin kesitlerinden alınmıştır. Saf reçine yüzeyi genel olarak homojen ince hatlar ve birkaç mikrometre boyutundaki partiküllerinden oluşmaktadır. Benzer ince hatlar çok daha yoğun bir şekilde GNP katkılı numune yüzeyinde gözlemlenmektedir. CNT katkılı kompozitlerin yüzeyleri ise daha kalın ve uzun alanlardan oluşmaktadır (Şekil 4.2). CNT katkısı ile çok sayıda küçük gözenek ve gaz salınım hattı yapıda oluşmuşken, GNP katkısı ile az sayıda gözenek ve hat oluşmuştur fakat hatlar genişlemiştir.



Şekil 4.2: Malzemelerin üst yüzey yapılarının 1000 büyütmede SEM görüntüleri
A) Katkısız fenolik B) %0,1 CNT katkılı kompozit C) %0,1 GNP katkılı kompozitler

Çekme testi numunesinin kırık kesit görüntüleri iç yapı hakkında makroboyuttaki bilgelere ulaşmayı sağlamaktadır. Saf reçine içinde makro boyutta çok sayıda aksel gözenek ve o gözeneklerin devamında doğrusal hatlar bulunmaktadır. Bu hatlar kütleme ürünü gaz moleküllerinin yapıdan uzaklaşmak için kullandığı veya oluşturduğu yollardır. Gazların yapıdan uzaklaşmaması durumunda yapı içinde birikerek makroboyuta ulaşabilecek gözenekler meydana gelmektedir (Şekil 4.3A). GNP katkılı kompozitlerde gözenek sayısı ve hat sayısı saf reçineye nazaran daha az olmakla birlikte daha küçük gözenekler ve uzun pürüzsüz hatlar mevcuttur (Şekil 4.3C). GNP katkıları ile birlikte kondensasyon ürünleri yapıda birikmeden uzaklaştığı anlaşılmaktadır. CNT katkılı kompozitlerde az sayıda makrogözenek ve çok sayıda ince ve kısa hat bulunmaktadır (Şekil 4.3B).

Hatların önemli bir kısmı yapı içinde başlayıp bittiğinden kondensasyon ürünü gazlar hem yapıdan kolayca uzaklaşmadığı gibi yapı içinde de birikip makroboyuttaki gözeneklerde birikmemektedir. Bu durumun açıklaması yapıda mikroboyutta veya nanoboyutta gözeneklerin bulunduğu ve gaz moleküllerini hapsedmesi olabilmektedir. CNT numunesinin iç içe geçmiş doğrusal olmayan uzun tüplerden oluştuğu bilinmektedir, tüpler arasındaki gözeneklerin varsayılan mikro veya nano gözenekleri oluşturma olasılığı yüksektir.



Şekil 4.3: Malzemelerin kırık kesit iç yapılarının 100 büyütmede SEM görüntüleri
A) Katkısız fenolik kompozit B) %0,1 CNT katkılı kompozitler C) %0,1 GNP katkılı kompozitler

4.1.3 Piknometri yoğunluk ölçümleri

Malzemelerin yoğunluğunun büyük olması dayanımı arttıran faktörlerdendir. Kompozitlerin yoğunlukları karışım oranları, sıcaklık ve basımla ilgilidir[36]. Üretilen kompozitlerin yoğunlukları katkısız oranla yüksek çıkmıştır. CNT katkılı kompozitin daha yüksek yoğunlukta olması reçinenin dayanımını arttırdığını göstermektedir. Katkısız ve üretilen kompozitlerin yoğunluk değerleri çizelge.4.1'de gösterilmiştir.

Malzeme	Yoğunluk (g/cm ³)	Standart sapma
Katkısız fenolik reçine	1.2758	0.0032
%0,1 CNT katkılı kompozitler	1.2869	0.0073
%0,1 GNP katkılı kompozitler	1.3018	0.0074

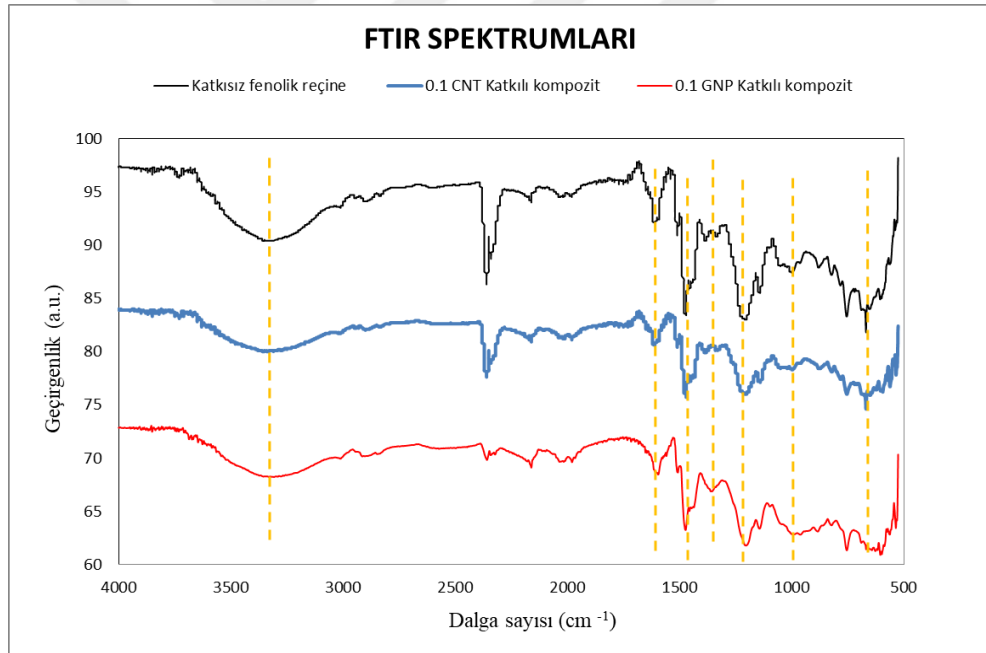
Çizelge.4.1 : katkısız fenolik ve üretilen kompozitlerin yoğunluk değerleri

4.1.4 FTIR analizleri

Fenolik reçine esaslı kompozitlerin FTIR spektrumu, matris olarak kullanıldığı nanokompozitlerin spektrumuna yakındır (Şekil 4.4). GNP katkılı kompozitte 2380 cm^{-1} civarında bulunan pik masa üstü cihazında alındığında literatürdeki alkan gruplarda bulunan C-H bağlarına değil de atmosferdeki CO_2 'den kaynaklanmaktadır. Spektrumdaki başlıca piklerin nedenleri aşağıdaki gibidir [2]:

- 3600-3000 cm^{-1} aralığında bağlı (fenollere) O-H grupları,
- 1600-1700 cm^{-1} aralığında C=O grupları,
- 1400-1500 cm^{-1} aralığında -CH= grupları,
- 1200-1250 cm^{-1} aralığında -C-OH- fenollerdeki gruplar,
- 1100-1150 cm^{-1} aralığında -C-O-C- gruplar,
- 950-1000 cm^{-1} aralığında alifatik -OH grupları,
- 600-900 cm^{-1} aralığında aromatik halkalardaki izole -H.

Her numunede bütün pikler benzer şiddette görünmektedir, sadece CNT katkılı numunede 950-1000 cm^{-1} bölgesindeki piklerin şiddeti azalmış durumdadır. Bu bölgedeki fonksiyonların CNT takviyeleri ile etkileşime geçtiği düşünülmektedir. CNT katkısı ile reçinedeki alifatik OH grupları tepkimeye girmektedir, GNP katkısı ile kimyasal değişiklik tespit edilememiştir.

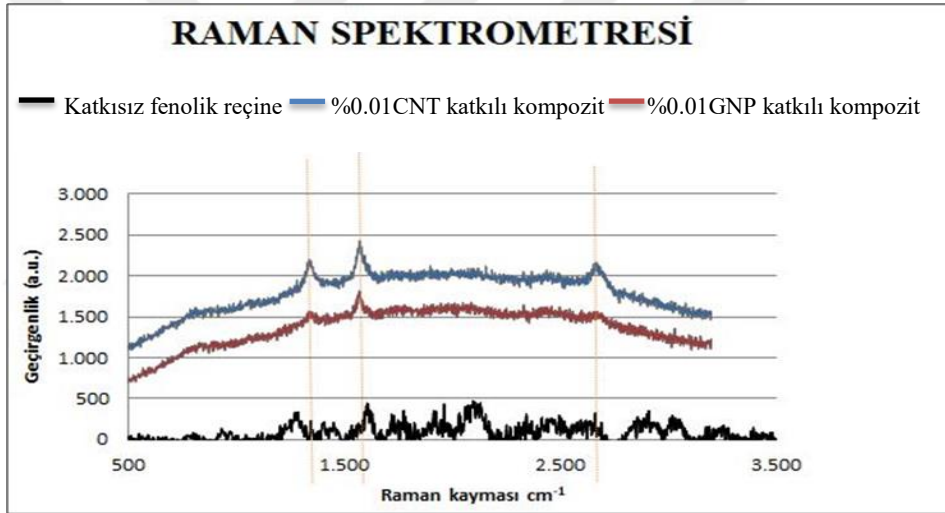


Şekil 4.4: Üretilen kompozitlerin FTIR spektrumları

4.1.5 Raman analizleri

Karbon alotroplarının karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılan yöntem, organik yapılarda da belirgin spektrum vermektedir. Saf reçine için elde edilen spektrum literatüre uygun olarak elde edilmiştir [34]. Kompozit malzemelerin spektrumlarında reçine ile edilen piklerin hiçbiri görülmemektedir, fakat karbon malzemelerinde en çok oluşan 1350, 1580 ve 2700 cm^{-1} civarındaki pikler bulunmaktadır [27,28]. Karbon esaslı takviye malzemelerinin reçineden kaynaklanan pikleri bastırıldığı anlaşılmaktadır.

Karbon esaslı malzemelerde 1580 cm^{-1} (D bandı) çift bağ içeren C_{sp^2} karbonlarında kaynaklanırken ve 1350 cm^{-1} (G bandı) tek bağli C_{sp^3} karbonlarından kaynaklanmaktadır. Son olarak 2700 cm^{-1} (2D bandı) civarındaki pikin sebebi aromatik düzlemlerdeki fononların rezonans koşullarındandır [28]. 2D pikinin belirginleşmesi yapıda aromatik tabakaların üst üste geldiğini göstermektedir. Bu durum CNT kompozitinin Raman spektrumunda açık olarak görülmektedir, takviye malzemesinin çok duvarlı karbon nanotüp olduğu anlaşılmaktadır. Yapıya C_{sp^3} katkısı daha çok GNP ile sağlanıldığı anlaşılmaktadır. GNP içeren numunede geniş G piki, düşük şiddetli G ve 2D pikleri katkı malzemesinin indirgenmiş grafen oksit numunesi olduğunu desteklemektedir (Şekil 4.5).



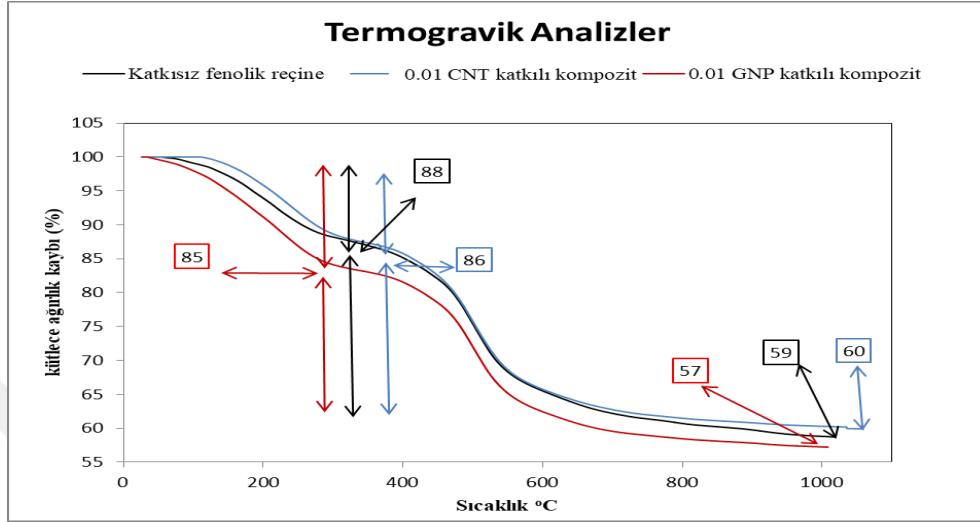
Şekil 4.5: Katkısız fenolik reçine ve üretilen kompozitlerin Raman spektrumları

4.1.6 Termogravimetrik analiz yöntemi ve sonuçları:

Kullanım amacına uygun olarak kompozit malzemelerin termal kararlılıkları önem arz etmektedir. Isının 10°C/dk hızı ile artırıldığı bir ortamda bulunan numunelerin ağırlıkları kesintisiz olarak takip edilerek yapının bozunma sıcaklığına ulaşılmıştır (Şekil 4.6). Kürlenme sıcaklığının 110-120°C olmasından dolayı genel olarak 100°C sıcaklığında yapıdan uzaklaşan ve kütle kaybına sebep olan serbest su miktarı kürlenmiş numunelerde bulunmamaktadır. Numunelerin termoset reçine esaslı olması ve su haricinde ilk uzaklaşan moleküllerin karboksilik asit fonksiyonların bulunduğu 200°C civarında CO gazı halinde olması [35], 130-150°C sıcaklığındaki kütle kaybının kürlenme sonrası yapı içinde tutsak kalmış su moleküllerinden kaynaklandığını göstermektedir. Optimizasyonu sağlanan bir üretim prosesinde 130-150°C sıcaklığındaki kütle kaybı azaltılabilir hatta hiç olmayabilir de. Malzeme yapısına bağlı ilk kütle kaybı tüm numuneler için aslında 400°C civarında gözlemlenmektedir. Bu kilit sıcaklık aslında çeker ocak içlerinde kullanılması planlanan bir kaplama için fazlasıyla uygundur, öyle

ki laboratuvar ortamında sıcaklığı en yüksek yağ banyoları 200°C'nin altındadır.

Tüm numunelerin ölçüm sonundaki nihai kütle kaybına bakıldığında CNT katkıli kompozitin kütle kaybı saf fenolik reçinenin kütle kaybından daha düşüktür. GNP katkıli kompozitlerin ise kütle kayıpları reçineninkinden daha büyüktür. Kütle kaybının az olduğu numunenin daha yoğun olması ve bozunma esnasında salınan moleküllerin yapıyı terk etmekte zorlandığı düşünülürken, daha büyük kütle kaybı olan yapıda ise bu olayın tam tersi beklenilmektedir.



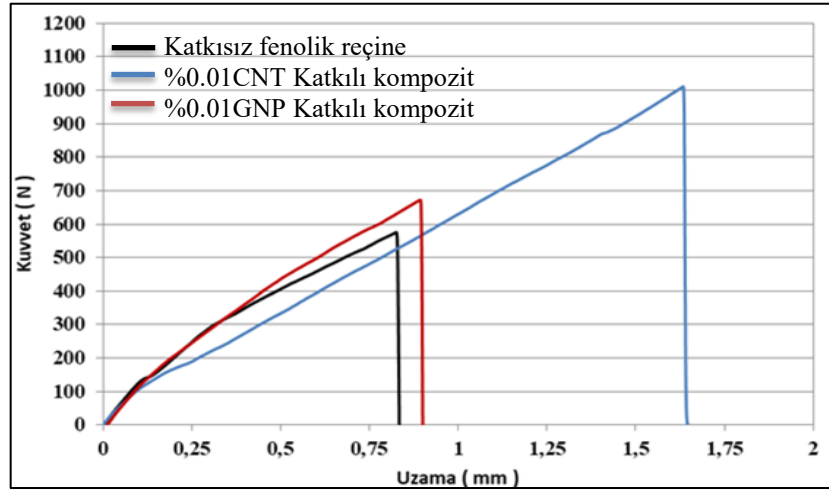
Şekil 4.6: Üretilen kompozitlerin TGA sonuçları

4.1.7 Çekme deneyi sonuçları

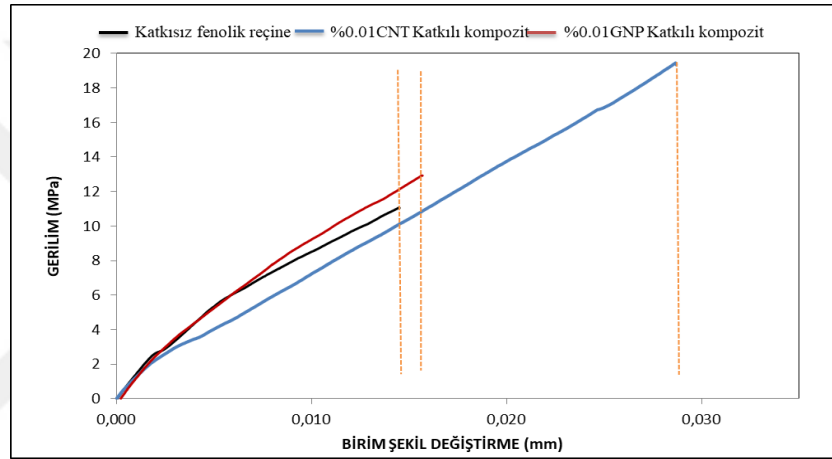
Çekme deneyi sonunda saf reçine ve kompozit numunelerinin beklenen dar bölgeden kırıldığı tespit edilmiştir (Şekil 4.7). Numunenin başka noktadan kırılmaması veya parçanmaması makroboyutta numunenin homojenliğini göstermektedir. Çekme testinin grafik profili katkıli ve katkısiz reçinenin yapısını gevrek olduğunu göstermektedir (Şekil 4.8). Her iki kompozit malzemesi saf reçineye nazaran daha mukavim olmaktadır, fakat CNT katkılarının daha etkin olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.9). Yapılan hesaplar sonucu referans reçine numunelerine göre GNP katkıli kompozit %10 civarında mekanik özelliklerinin iyileştirilirken, CNT katkıli kompozitlerde bu değerler %40 değerinin üstündedir (Çizelge 4.1). CNT katkıli malzemeler 20 MPa gerilime dayanabilmektedir, yani santimetre kare başına 200 kg yüke tekabül etmektedir.



Şekil 4.7: Üretilen kompozit numunelerinin çekme sonrası görüntüleri
A) Katkısız fenolik B) %0.01 CNT katkıli kompozit C) %0.01 GNP katkıli kompozit



Şekil 4.8: Üretilen numunelerin kuvvet / uzama grafikleri



Şekil 4.9: Üretilen numunelerin gerilim / birim değişirme grafikleri

Malzeme adı	Çekme Dayanımı (MPa)	Elastik Modül (GPa)	Kopma Uzaması (%)
Katkısız fenolik reçine	11,49	1,45	0,015
0,01 GNP katkılı kompozit	13	1,63	0,014
0,01 CNT katkılı kompozit	19,50	2,45	0,028

Çizelge 4.1: Çekme deneyi hesaplama sonuçları gösterilmektedir.

4.1.8. Kimyasal kararlılık sonuçları

Laboratuvar çalışmalarında korozyon etkisi yüksek asidik veya bazik ortamlar oluşabilmektedir. Üretilen malzemelerin çeker ocak uygulamalarında düşünüldüğü takdirde kimyasal direnci yüksek olmalıdır. Bu kapsamda kürlenmiş reçine ve nanokompozit malzemeleri 10 gün boyunca beş yoğun asit kral suyu ($\text{HNO}_3 + 3 \text{HCl}$), nitrik asit (HNO_3), sülfirik asit (H_2SO_4), hidroklorik asit (HCl), fosforik asit (H_3PO_4) ve bir bazik sodyum hidroksit ($\text{NaOH} - 4 \text{ mol/L}$) çözeltilerinde bekletilmiştir ve kütle kayıpları takip edilmiştir (Şekil 4.10). Genel olarak bakıldığında kütle kayıpları düşüktür, %1'in altında (Çizelge 4.2 ve 4.3).

H_2SO_4 ortamı ile en yüksek kayıplar verilmiştir fakat bunlar bile %1,3'ü aşmamaktadır, her iki kompozitin bu tepkimeyi göstermesi kaybın matristen olduğunu göstermektedir. Aradaki %0,3 farkın asidin temas ettiği yüzey alanında kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Asidin homojen bir şekilde reçineyi incelttiği optik mikroskop görüntüsüyle anlaşılmaktadır (Şekil 4.11).

H_3PO_4 ortamında GNP nanokompozitte kütle kaybı hiç olmaz iken, CNT katkılı malzemede kayıp gözlemlenmektedir. Bu durumun takviye malzemelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Diğer bütün ortamlarda GNP katkılı kompozit için daha yüksek kütle kayıpları bulunmaktadır. Kayıpların hem matris hem de takviye malzemesinden kaynaklanabilir. Bu durumu açıklayabilen iki durum olabilir (i) ya GNP katkıları farklı korozif ortamlara daha tepkinir veya (ii) nanokompozitin yoğunluk farkından korozif çözeltilerin temas ettiği matris yüzey alanı daha büyük.



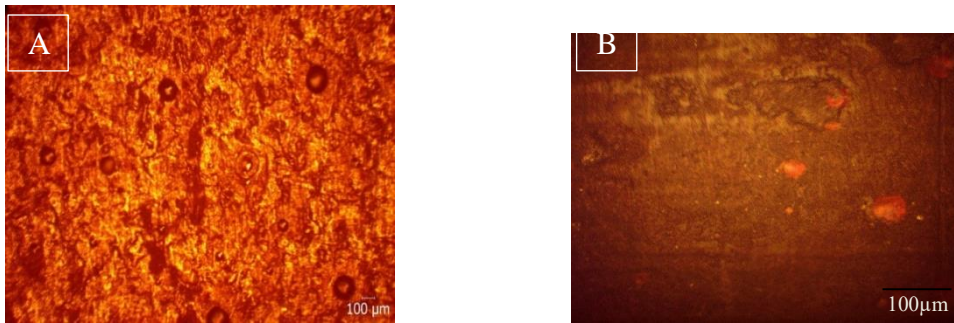
Şekil.4.10: Kompozit malzemelerin kimyasal ortamda bekletilmesi

Solüsyon adı	Numune ağırlık (Başlangıçta)	Numune ağırlık (10 gün sonunda)	Kütle Kaybı (%)
$HNO_3 + 3 HCl$	0,538	0,537	0,1
HNO_3	0,631	0,630	0,1
H_2SO_4	0,590	0,584	1
H_3PO_4	0,428	0,424	0,9
HCl	0,548	0,545	0,5
NaOH	0,307	0,306	0,3

Çizelge 4.2: %0,01 CNT katkılı kompozit malzemenin kütle kayıpları

Solüsyon adı	Numune ağırlık (Başlangıçta)	Numune ağırlık (10 gün sonunda)	Kütle Kaybı (%)
$HNO_3 + 3 HCl$	0,265	0,264	0,4
HNO_3	0,383	0,382	0,26
H_2SO_4	0,301	0,297	1,3
H_3PO_4	0,324	0,324	0
HCl	0,518	0,516	0,3
NaOH	0,315	0,314	0,3

Çizelge 4.3: %0,01 GNP katkılı kompozit malzemenin kütle kayıpları



Şekil 4.11: 500 büyütmede optik mikroskop görüntüleri

A) %0,01 CNT katkılı kompozit korozyon testi öncesi

B) %0,01 CNT katkılı kompozit H_2SO_4 korozyon testi sonrası

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Laboratuvarlardaki çeker ocakların iç çeperlerinin yerli üretim fenolik reçine matrisli kompozitler ile donatılıp, cihazların kullanım ömrünü artırmak bu çalışmanın temelini oluşturmuştur. İlk olarak kullanılabilir levha haline getirebilmek için malzemenin kilit aşaması olan kürlleme şartları optimize edilmiştir. Isı iletkenliği yüksek ve reçine ile zayıf etkileşimde olan düşük karbonlu çelik kalıp seçilmiştir. Kürlenmenin sıcaklık basamaklarıyla ve özellikle statik vakum sayesinde makroboyutta pürüzsüz olarak nitelendirebilen levha üretimini sağlamıştır.

Yerli olarak üretilen CNT ve GNP malzemeleri ile kütlece %0,1 oranında takviyeler ile nanokompozitler üretilmiştir. Kompozitlerin performansları viskoz olan reçine içinde katkı malzemelerinin optimum bir şekilde dağıtılmasına bağlıdır. Mevcut çalışmada ultrasonik banyo kullanılarak makroboyutta homojen kompozit elde edilmiştir. CNT ve GNP malzemelerinin özellikleri reçine ile etkileşimini etkileyip kompozitlerin farklı performanslara sahip olmasına nedendir.

GNP malzemesine göre, CNT ile fenolik reçine arasındaki etkileşimin daha etkin olması nanokompozit malzemesinin daha yoğun (makro gözenek miktarı daha az), daha mukavim, kimyasallara ve sıcaklığa karşı daha kararlı olmasını sağlamaktadır. Ayrıca CNT malzemesinin yapısında barındırdığı mikroboyuttaki ve nanoboyuttaki gözeneklerin özellikle kürlleme esnasında yapı içindeki daha geniş gözeneklerin gelişimini yavaşlatmaktadır. Mikrogozeneklerin çok olması nanokompozitin mekanik performanslarını düşük miktarda bulunan makrogozeneklerden daha az etkilediği düşünülmektedir.

5.2 Öneriler

Tamamen yerli üretimi olabilecek fenolik reçine matrisli nanokompozitlerin üretimi bu çalışma göstermiştir. Edinilen tecrübe ve mevcut sonuçlar gelecekte optimizasyon çalışmalarının yapılabileceğini göstermektedir, bu yöndeki önerilerimiz aşağıdaki gibidir:

- (i) Kürlleme şartlarını ve özellikle nihai sıcaklığı yükselterek malzemelerin termal kararlılığını artırmak
- (ii) Reçine içinde katkı malzemelerinin karıştırılması optimize edilerek homojen yapının sadece makroboyuta değil de mikroboyuta veya nanoboyuta kadar geliştirmek
- (iii) Optimum katkı malzeme miktarını araştırarak nanokompozitteki matris ile en üst düzeyde sinerjiyi yakalamak
- (iv) Katkı malzeme yüzeyini fonksiyonlandırıp matris ile tepkinirliğini artırmak
- (v) Mevcut çalışmada ele alınmamış elektrik, optik, manyetik veya akustik gibi özelliklerin incelenip yeni uygulama alanlarını tespit etmek

KAYNAKLAR

- [1] Chung, Deborah D. L. 1994: Carbon Fiber Composites, Butterworth –Heinemann.
- [2] Özkahraman, Gözde.Ocak 2012. Yüksek lisans tezi / Synthesis And Characterization Of Nanocomposite Resins
- [3] Dokur,M.Mümtaz.Ocak.,2009. Yüksek lisans tezi / Karbon fiber esaslı polimerik matrisli kompozitlerin üretimi ve karakterizasyonu
- [4] Mazumdar, Sanjay K. 2002: Composites Manufacturing. Composites.Manufacturing - Materials, Product and Process Engineering : CRC Press.
- [5] John, V.B. Mühendislik Malzemeleri : MACMILLAN.
- [6] Askeland, Donald R. 2002: Malzeme Bilimi ve Mühendislik Malzemeleri.
- [7] <http://tr.wikipedia.org/wiki/Polimer>, alındığı tarih 20.12.2008
- [8] Ünal, Ahmet. Kompozit Ders Notları.
- [9] Chawla, K.K. 2009. Composite Materials Science and Engineering. 3rd edition.
- [10] Dodiuk H, Goodman S. Handbook of Thermoset Plastics. 3rd Edition. Page 12-35.
- [11] Strong A.B. 2008. Fundamental of Composites. 2nd edition
- [12] Mallick, P.K. 1997. Composite Engineering Handbook, CRC Press
- [13] Reed, J.S. 1995. Principles of Ceramic Processing, 2nd edition.
- [14] Engineered materials handbook. OH. 1991 Vol.44, Ceramics and Glasses. ASM international, Materials Park.
- [15] Akdoğan, Prof. Dr.Ayşegül. 2008. Plastik Matrisli Kompozitler, ders notu. Sayfa 7-23.
- [16] Dodiuk H, Goodman S. Handbook of Thermoset Plastics. 2nd Edition.
- [17] L. Pilato (ed.), Phenolic Resins: A Century of Progress/ chapter 4
- [18] Marşoğlu, Prof. Dr. Müzeyyen. Plastik Malzemeler.
- [19] Walker J (1975) Formaldehyde. Krieger Publishing, Huntington NY.486-487 (FOR1)
- [20] <http://www.canmustafa.com/fenolik-recineler/>
- [21] http://www.teknolojikarastirmalar.com/egitim/yapi_malzemesi/icerik/kompozit.html
- [22] Ulcay,Y, Akyol, M, Gemci,R. 2002. Polimer Esaslı Lif Takviyeli Kompozit Malzemelerin Arabirim Mukavemeti Üzerine Farklı Kür Metotlarının Etkisinin İncelenmesi, Cilt 7, Sayı 1.
- [23] Ahmed S. Etman,ae Habtom D. Asfaw,b Ning Yuan,ac Jian Li,d Zhengyang Zhou,d Fei Peng,a Ingmar Persson,c Xiaodong Zou,a Torbjörn Gustafsson,b Kristina Edström*b and Junliang Sun*adJ. Mater. Chem. A, 2016A one-step water based strategy for synthesizing hydrated vanadium pentoxide nanosheets from VO₂(B) as free-standing electrodes for lithium battery applications, ,4, 17988-18001,
- [24] R.B Valapa, S. Loganathan, G. Pugazhenth, S. Thomas, T.O. Varghese (2017), Clay-Polymer Nanocomposites 2. Bölüm An Overview of Polymer–Clay Nanocomposites sayfa 29–8
- [25] A.L.AhmadaZ.A.JawadabS.C.LowaS.H.S.Zeina. 1 February 2014. A cellulose acetate/multi-walled carbon nanotube mixed matrix membrane for CO₂/N₂ separation, Journal of Membrane Science Volume 451, , Pages 55-66
- [26] Ghimbeu Camelia Matei, Soprony Mihai, Sima Felix, Vaultot Cyril, Vidal Loic, Le Meins Jean-Marc, Delmotte Luc, "Light-assisted evaporation induced self-assembly: an efficient approach toward ordered carbon materials", RSC Adv., 2015, vol 5(4), 2861-2868.
- [27] P.C. Eklund, J.M. Holden, and R.A. Jishi, (1995). Carbon, 33, 959

- [28] Sahoo, M. Rajini, A. Mathews, T. December, 2012. Raman Studies of Chemically and Thermally Reduced Graphene Oxide.
- [29] Meng-Kao Yeh , Nyan-Hwa Tai , Jia-Hau Liu . 2006. Mechanical behavior of phenolic-based composites reinforced with multi-walled carbon nanotubes
- [30] Chatterjee S, Eric B. Jones, Amy C. Clingenpeel. 2014. Conversion of Lignin Precursors to Carbon Fibers with Nanoscale Graphitic Domains
- [31] Chie Gau, Shuo-Ying Chen, Hsin-Luen Tsai .2008. Fabrication of Carbon Nanotubes/Phenolic Nano-Composite and Its Electrical and Thermal Conductivity Measurements
- [32] Bonaccorso, F.; Colombo, L.; Yu, G.; Stoller, M.; Tozzini, V.; Ferrari, A. C.; Ruoff, R. S.; Pellegrini, V. (2015). "Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage". *Science*. 347 (6217): 1246501.
- [33] Adıgüzel A.A. 2015. Yüksek Lisans Tezi Katı Yağlayıcı Ve Aşındırıcı Bileşenlerin Fenolik Reçine Esaslı Fren Balatalarının Mekanik Ve Tribolojik Özelliklerine Etkileri.
- [34] Ghimbeu Camelia Matei, Soprony Mihai, Sima Felix, Vaultot Cyril, Vidal Loic, Le Meins Jean-Marc, Delmotte Luc, "Light-assisted evaporation induced self-assembly: an efficient approach toward ordered carbon materials", *RSC Adv.*, 2015, vol 5(4), 2861-2868.
- [35] Grzegorz S. Szymański, Zbigniew Karpiński, Stanisław Biniak, Andrzej Świątkowski, "The effect of the gradual thermal decomposition of surface oxygen species on the chemical and catalytic properties of oxidized activated carbon", *Carbon*, Volume 40, Issue 14, 2002, Pages 2627-2639
- [36] Çakanyıldırım Ç. 2014. Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der. Cilt 29, No 1, 185-190

ÖZGEÇMİŞ**KİŞİSEL BİLGİLER**

Adı Soyadı : Kemal DOĞAN
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Şanlıurfa / 1985
Telefon : 0544 777 07 88
Faks : ---
e-mail : KmlDgn63@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Orhangazi lisesi	2004
Üniversite	: Karabük üniversitesi	2014
Yüksek Lisans	:	

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2016	Biosan kimya tic.ltd.şti.	Proje danışmanlığı

UZMANLIK ALANI

Kompozit malzemeler, proje danışmanlığı

YABANCI DİLLER

İngilizce