

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

**BOR MİNERALLERİ İÇEREN YÜKSEK YOĞUNLUKLU POLİETİLEN KOMPOZİT  
MALZEMELERİN ÜRETİMİ, MEKANİK VE TERMAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Metalurji ve Malzeme Müh. Ashkan EZZATKHAH BASTANI**

**EYLÜL 2022  
TRABZON**



**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**BOR MİNERALLERİ İÇEREN YÜKSEK YOĞUNLUKLU POLİETİLEN KOMPOZİT  
MALZEMELERİN ÜRETİMİ, MEKANİK VE TERMAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisi Ashkan EZZATKHAH BASTANI**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde  
METALURJİ VE MALZEME YÜKSEK MÜHENDİSİ  
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 19 /09 /2022**

**Tezin Savunma Tarihi : 18 /10 /2022**

**Tez Danışmanı :Doç. Dr. Mustafa ASLAN**

**Trabzon 2022**

## ÖZSÖZ

Kompozit malzemeler kendi ağırlıklarına göre yüksek eğilme mukavemeti ve kaymaya sahiptirler. Bu yüzden otomotiv, havacılık ve denizcilik endüstriyel alanlarda yapı malzemesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu çalışmada yüksek yoğunluklu polietilen kullanarak çeşitli bor bor minerallerinin karıştırılması ile üretilmiştir. YYPE çok farklı çeşitlerde ve oranlarda bor mineralleri ile karıştırılması ve üretilmesi çeşitli kompozitlerin mekanik karakteristik özelliklerini etkilemektedir. Bu çalışmada ise enjeksiyon makinesi kullanarak çeşitli malzeme ve geometrik tasarımlara sahip kompozit malzemelerin üretilmesi, mekanik ve termal özelliklerin incelenmesidir.

Yüksek lisans çalışma süresince değerli bilgi, fikirler ve deneyimleri, teşvikler ve fedakarlığıyla yol gösteren saygı değer danışman hocam sayın Doç. Dr. Mustafa ASLAN'a şükranlarımı sunarım. Ayrıca, tez çalışmam bana destek olan başta Prof. Dr. Ümit ALVER olmak üzere, öğretim görevlisi Kutay ÇAVA'ya, Araştırma görevlisi Serhat Berk AKÇAY ve Araştırma görevlisi Gökhan HEKİMOĞLUN teşekkürlerimi borç bilirim. Ayrıca bütün çalışmalarım boyunca yardımlarını metalürji ve malzeme mühendisliği bölüm hocalarına teşekkür ederim. Son olarak hayatımın her alanında maddi ve manevi destekleriyle yanımda olan saygıdeğer eşim ve aileme teşekkürlerimi sunarım.

Ashkan EZZATKHAH BASTANI

TRABZON 2022

## **TEZ ETİK BEYANNAMESİ**

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “Bor Mineralleri içeren yüksek yoğunluklu polietilen kompozit malzemelerin üretimi, mekanik ve termal özelliklerinin incelenmesi” başlıklı bu çalışmayı sonuna kadar danışmanım sayın Doç. Dr. Mustafa ASLAN’ın sorumluluğunda tamamladığımı, veriler / örnekleri kendim araştırarak topladığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma süresinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun davrandığımı ve aksinin çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 18/10/2022

Ashkan EZZATKHAH BASTANI

# İÇİNDEKİLER

|                                                            | <u>Sayfa No</u> |
|------------------------------------------------------------|-----------------|
| ÖZSÖZ.....                                                 | III             |
| TEZ ETİK BEYANNAMESİ .....                                 | IV              |
| İÇİNDEKİLER.....                                           | V               |
| ÖZET.....                                                  | VIII            |
| SUMMARY .....                                              | IX              |
| ŞEKİLLER DİZİNİ.....                                       | X               |
| TABLolar DİZİNİ .....                                      | XIII            |
| SEMBOLLER DİZİNİ.....                                      | XIV             |
| 1. GENEL BİLGİLER.....                                     | 1               |
| 1.1. Giriş.....                                            | 1               |
| 1.2. Polietilen Kompozit Malzemeleri .....                 | 1               |
| 1.3. Polietilen Çeşitleri .....                            | 2               |
| 1.3.1. YYPE (Yüksek yoğunluklu PE ) (High Density PE)..... | 3               |
| 1.4. Bor Minarelleri.....                                  | 4               |
| 1.4.1. Boroksit .....                                      | 4               |
| 1.4.2. Üleksit Minerali.....                               | 5               |
| 1.4.3. Kolemanit minerali.....                             | 5               |
| 1.5. Kompozit Malzeme Üretiminde Kullanılan Cihazlar ..... | 6               |
| 1.5.1. Ekstrüzyon Makinası.....                            | 6               |
| 1.5.2. Enjeksiyon Makinası .....                           | 6               |
| 1.6. Literatür Özeti .....                                 | 7               |
| 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR .....                                | 10              |
| 2.1. Tasarım ve Hazırlama .....                            | 10              |

|          |                                                                         |    |
|----------|-------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1.1.   | Standart Deney Numunelerinin Tasarımı.....                              | 10 |
| 2.1.2.   | Deney Numunelerin Hazırlanması .....                                    | 11 |
| 2.1.2.1. | YYPE Granül .....                                                       | 11 |
| 2.1.2.2. | Bor Bileşenleri ( Kolemanit, Üleksit ve Boroksit).....                  | 12 |
| 2.1.2.3. | YYPE/ Boroksit Bileşikler Extüder Makinesi ile Hazırlanması .....       | 12 |
| 2.1.2.4. | YYPE/ Boroksit Bileşiklerinin Enjeksiyon Makinesi ile Hazırlanması..... | 14 |
| 2.1.2.5. | Enjeksiyon Kalıplama ile Deney Numunelerin Üretilmesi.....              | 14 |
| 2.3.     | Testler.....                                                            | 15 |
| 2.3.1.   | Deney Numunelerin Mekanik Testleri .....                                | 15 |
| 2.3.1.1. | Çekme Testi.....                                                        | 15 |
| 2.3.1.2. | Darbe Testi .....                                                       | 16 |
| 2.3.1.4. | Üç Nokta Eğilme Testi .....                                             | 17 |
| 2.4.     | Numunelerin Faz ve Mikroyapı Karakterizasyonu .....                     | 18 |
| 2.4.1.   | X- Işını Deneyleri (XRD).....                                           | 18 |
| 2.4.2.   | Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM) Analizi .....                        | 19 |
| 2.5.     | Termal Analiz Testi.....                                                | 20 |
| 2.5.1.   | Termogravimetri Analiz (TGA) .....                                      | 21 |
| 2.5.2.   | Diferansiyel Tarama Kalorimetre (DSC) .....                             | 21 |
| 3.       | BULGULAR VE TARTIRŞMA.....                                              | 23 |
| 3.1.     | Standart Deney Numunelerin Mekanik Testleri.....                        | 23 |
| 3.1.1.   | Çekme Testi.....                                                        | 23 |
| 3.1.2.   | Darbe Testi .....                                                       | 31 |
| 3.1.3.   | Üç Nokta Eğme Testi .....                                               | 34 |
| 3.2.     | Standart Deney Numunelerin Morfolojisi .....                            | 37 |
| 3.2.1.   | SEM (Taramalı Elektron Mikroskopi) .....                                | 37 |
| 3.2.2.   | XRD Test Analizi.....                                                   | 46 |

|          |                                                            |    |
|----------|------------------------------------------------------------|----|
| 3.3.     | Standart Deney Numunelerine Uygulanan Termal Testler ..... | 50 |
| 3.3.1.   | Termogravimetre (TGA) Analizi .....                        | 50 |
| 3.3.2.   | Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi .....      | 55 |
| 4.       | SONUÇLAR .....                                             | 61 |
| 5.       | KAYNAKLAR.....                                             | 62 |
| ÖZGEÇMİŞ |                                                            |    |



## Yüksek Lisans Tezi

### ÖZET

# BOR MİNERALLERİ İÇEREN YÜKSEK YOĞUNLUKLU POLİETİLEN KOMPOZİT MALZEMELERİN ÜRETİMİ, MEKANİK VE TERMAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ashkan EZZATKHAH BASTANI

Karadeniz Teknik Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Metalürji Ve Malzeme Mühendisliği Bölümü  
Danışman: Doç. Dr. Mustafa ASLAN  
2022, 63 Sayfa

Bu çalışmada, yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) bor minerallerinden oluşan kolemanit, üleksit ve boroksit mineralleri ile ağırlıkça %5, %10 ve %15 oranlarda karıştırılarak ekstrüder ile filament halinde üretilmiştir. Bu filamentleri daha sonra kırılarak enjeksiyon kalıplama işlemi için hammadde olarak kullanıldı. Üretilen numuneler çekme, eğme ve darbe testlerine tabi tutulup mekanik özellikleri incelenmiştir. Deneysel veriler, numunelerin çekme deneyinde kolemanit gurubu diğer guruplara göre %30-%40 oranlarda daha yüksek çekme dayanımı ve mukavemet göstermiştir. katkı miktarı ile beklenen şekilde saf YYPE'ye göre kompozitlerin darbe dayanımı azalmış. Kompozitler arasında en yüksek bor oksitte %5 boroksit 30 KJ/M<sup>2</sup> değeri ile belirlenmiştir. Üç nokta eğilme testinde en iyi sonucu veren numune 39 MPa ile %5 katkılı kolemanit / YYPE olmuştur. Fiziksel özellikleri SEM, EDS ve XRD testleri ile incelenmiş, termal analiz yöntemiyle TGA ve DSC deneyi yapılarak test sonuçları tezde kullanılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Ekstruder, Enjeksiyon, Mekanik özellikler, YYPE, Kolemanit, Üleksit, Boroksit, Filament, Yüksek Yoğunluklu Polietilen, Test



Master Thesis

## SUMMARY

### PRODUCTION OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE COMPOSITE MATERIALS CONTAINING BORON MINERALS, AND INVESTIGATION OF THE MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES

Ashkan EZZATKHAH BASTANI

Karadeniz Technical University  
Institute of Science and Technology  
Metallurgical and Materials Engineering Graduate Program  
Advisor : Assoc. Dr. Mustafa ASLAN  
2022, 63 Pages

In this study, high density polyethylene (HDPE) was produced as a filament by extruder by mixing colemanite, ulexite and boroxide minerals, which are composed of boron minerals, at 5%, 10% and 15% by weight. These filaments were then clipped and used as raw material for the injection molding process. The produced samples were subjected to tensile, bending and impact tests and their mechanical properties were examined. Experimental data showed that the colemanite group showed 30-40% higher tensile strength and strength compared to the other groups in the tensile test of the samples. As expected, the impact strength of composites decreased compared to pure HDPE with the amount of additives. Among the composites, the highest value of 5% boroxide in boron oxide was determined with 30 KJ/M<sup>2</sup>. The sample that gave the best results in the three-point bending test was 5% doped colemanite / HDPE with 39 MPa. Physical properties were examined with SEM, EDS and XRD tests, and TGA and DSC experiments were performed using thermal analysis method, and the test results were used in the thesis.

**Keywords:** Extruder, Injection, Mechanical properties, HDPE, Colemanite, Ulexite, Boroxide, Filament, High Density Polyethylene, Test

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

|                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1.1. Polietilen filamentin üretim şeması [1] .....                                        | 1  |
| Şekil 1.2. Polietilen kimyasal yapısı.....                                                      | 2  |
| Şekil 1.3. Extüder Sistemi [15].....                                                            | 6  |
| Şekil 1.4. Enjeksiyon Sistemi [17] .....                                                        | 7  |
| Şekil 2.1. (a) çekme deneyi numunesi , (b) darbe deneyi numunesi, (c) eğme deneyi numunesi..... | 10 |
| Şekil 2.2. Saf YYPE Granül .....                                                                | 11 |
| Şekil 2.3. Ekstruder cihazından çıkan YYPE/Bor filamenti .....                                  | 12 |
| Şekil 2.4. Ekstruder Cihazı.....                                                                | 13 |
| Şekil 2.5. Filament kırpıcı Cihazı.....                                                         | 13 |
| Şekil 2.6. Enjeksiyon Cihazı (PERMAK MAKİNA).....                                               | 14 |
| Şekil 2.7. Enjeksiyon Cihazında kullanılan Kalıp (çekme numunesi kalıbı) .....                  | 15 |
| Şekil 2.8. MTS model elektromekanik çekme testi.....                                            | 16 |
| Şekil 2.9. İnstron CEAST 9050 marka darbe cihazı .....                                          | 17 |
| Şekil 2.10. Enjeksiyon makinesinde basılan numunelerin eğilme testi sırasındaki .....           | 18 |
| Şekil 2.11. Panalytical X'Pert3 Powder XRD .....                                                | 19 |
| Şekil 2.12. Panalytical X'Pert3 Powder XRD .....                                                | 20 |
| Şekil 2.13. Panalytical X'Pert3 Powder XRD .....                                                | 21 |
| Şekil 2.14. Panalytical X'Pert3 Powder XRD .....                                                | 22 |
| Şekil 3.1. YYPE/Bor bileşiklerin çekme testi sonucu sütun grafiği.....                          | 23 |
| Şekil 3.2. YYPE/Bor minerallerin çekme testin gerilim grafiği.....                              | 24 |
| Şekil 3.3. (a),(b),(c) ve (d) YYPE katkılı bor minerallerin çekmedeki görüntüleri .....         | 26 |
| Şekil 3.4. Çekme deneyinde kullanılan MTİ programı .....                                        | 26 |
| Şekil 3.5. YYPE/Bor minerallerin çekme deneyi sonrası görüntüler.....                           | 28 |
| Şekil 3.6. %5,10,15 Kolemanit/HDPE polimerin gerilme-birim şekil değiştirme .....               | 29 |
| Şekil 3.7. %5,10,15 Üleksit/HDPE polimerin gerilme-birim şekil değiştirme eğrileri....          | 29 |

|             |                                                                                     |    |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 3.8.  | %5,10,15 Boroksit/HDPE polimerin gerilme-birim şekil değiştirme eğrileri .          | 35 |
| Şekil 3.9.  | YYPE/ Bor bileşenlerin darbe dayanımı sonuçları .....                               | 31 |
| Şekil 3.10. | Saf YYPE ve bor katkılı numunelerin darbe deneyi görüntüleri .....                  | 33 |
| Şekil 3.11. | YYPE/Bor bileşiklerine ait eğme testi sonucu sütun grafiği.....                     | 35 |
| Şekil 3.12. | YYPE/Bor bileşiklerine ait eğme testi sonrası fotoğrafları.....                     | 36 |
| Şekil 3.13. | Numunelerin SEM cihazındaki görüntüsü .....                                         | 39 |
| Şekil 3.14. | %5 Boroksit katkılı YYPE SEM görüntüsü .....                                        | 38 |
| Şekil 3.15. | %10 Boroksit katkılı YYPE SEM görüntüsü .....                                       | 39 |
| Şekil 3.16. | %15 Boroksit katkılı YYPE SEM görüntüsü .....                                       | 39 |
| Şekil 3.17. | %5 Üleksit katkılı YYPE numunesinin SEM görüntüsü .....                             | 42 |
| Şekil 3.18. | %10 Üleksit katkılı YYPE numunesinin SEM görüntüsü .....                            | 43 |
| Şekil 3.19. | %15 Üleksit katkılı YYPE numunesinin SEM görüntüsü .....                            | 43 |
| Şekil 3.20. | (a) YYPE %5 Kolemanit'in SEM ve (b) EDS mapping görüntüsü .....                     | 44 |
| Şekil 3.21. | %10 kolemanit katkılı YYPE numunesinin SEM görüntüsü .....                          | 45 |
| Şekil 3.22. | %15 kolemanit katkılı YYPE numunesinin SEM görüntüsü .....                          | 43 |
| Şekil 3.23. | YYPE/Bor minerallerine ait darbe testi sonucu EDS grafikleri.....                   | 44 |
| Şekil 3.24. | YYPE/Bor minerallerine ait darbe testi sonucu EDS görüntüleri.....                  | 45 |
| Şekil 3.25. | %5 %10 %15 kolemanit/HDPE kompozitlerin XRD analizleri.....                         | 46 |
| Şekil 3.26. | Kolemanit tozunun XRD grafiği .....                                                 | 47 |
| Şekil 3.27. | %5 %10 %15 üleksit/HDPE kompozitlerinin XRD analizleri.....                         | 48 |
| Şekil 3.28. | Üleksit tozunun XRD grafiği .....                                                   | 48 |
| Şekil 3.29. | %5 %10 %15 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HDPE kompozitlerinin XRD analizleri ..... | 49 |
| Şekil 3.30. | Boroksit tozunun XRD grafiği .....                                                  | 49 |
| Şekil 3.31. | (a) YYPE / Kolemanit ait TGA grafiği .....                                          | 54 |
| Şekil 3.32. | (b) Kolemanite ait DTA grafiği.....                                                 | 51 |
| Şekil 3.33. | YYPE / Üleksit ait TGA grafiği.....                                                 | 52 |
| Şekil 3.34. | (b) Üleksite ait TG ve DTA grafiği.....                                             | 52 |
| Şekil 3.35. | (a) YYPE / Boroksit ait TGA grafiği .....                                           | 54 |
| Şekil 3.36. | (b) Boroksit'e ait TG ve DTA grafiği.....                                           | 54 |
| Şekil 3.37. | Saf YYPE (YYPE) DSC Termal analiz grafiği.....                                      | 55 |
| Şekil 3.38. | Boroksit tozunun DSC Termal analiz grafiği.....                                     | 56 |
| Şekil 3.39. | Kolemanit tozunun DSC Termal analiz grafiği.....                                    | 56 |
| Şekil 3.40. | Üleksit tozunun DSC Termal analiz grafiği .....                                     | 57 |

|                                                            |    |
|------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 3.41. YYPE/Kolemanit DSC Termal analiz grafiği ..... | 58 |
| Şekil 3.42. YYPE/Üleksit DSC Termal analiz grafiği .....   | 58 |
| Şekil 3.43. YYPE/Boroksit DSC Termal analiz grafiği .....  | 59 |



## TABLÖLAR DİZİNİ

|                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------|----|
| Tablo 3. 1. YYPE/Bor minerallerin çekme testi sonuçları .....     | 27 |
| Tablo 3. 2. YYPE/Bor bileşenlerine ait darbe testi sonuçları..... | 31 |
| Tablo 3. 3. YYPE/Bor bileşiklerine ait eğme testi sonuçları ..... | 34 |



## SEMBOLLER DİZİNİ

**HDPE:** high density polyethylene, Yüksek yoğunluklu polietilen

**YYPE:** Yüksek yoğunluklu polietilen

**LDPE:** low density pelyethylene

**DYPE:** Düşük yoğunluklu polietilen

**MPa:** Megapaskal

**GPa:** Gigapaskal

**N:** Newton

**B2O3:** Boroksit

**PLA:** Polilaktik asit

**PP:** Polipropilen

**PETG:** Polietilentereftalat glikol

**CAD:** Bilgisayar Destekli Tasarım

**UV:** Ultraviolet

**SEM:** Scanning Electron Microscope, Taramalı elektron mikroskobu

**XRD:** X-ray Diffractometry, X- ışını Difraktometresi

**TGA:** Thermogravimetric Analysis, Termogravimetrik Analiz

**DSC:** Differential scanning calorimetry, Diferansiyel Taramalı Kalorimetre

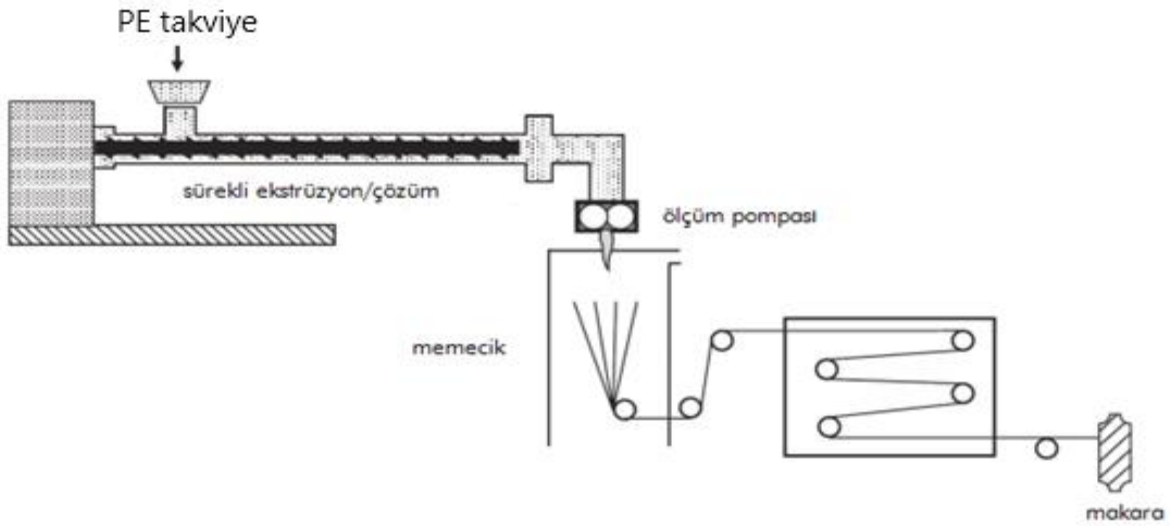
**DTA:** Diferansiyel termal analiz

## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. Giriş

### 1.2. Polietilen Kompozit Malzemeleri

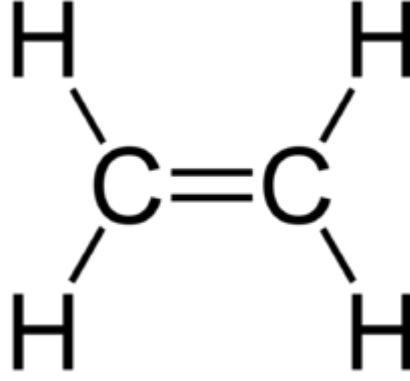
Polietilen (PE), bir çok uygulamada kullanılan bir polimer türüdür. Ancak fiber malzeme olarak kullanılan polietilen, günlük hayatta sıklıkla kullandığımız PE ile aynı şey değildir. Lif olarak kullanılan polietilen, yüksek moleküler ağırlıklı. Bu tip polietilenin moleküler ağırlığı milyonlara ulaşabilir. Özelliklerin artmasının bir diğer nedeni de şekilde gösterilen jel-spinning gibi yöntemlerle düzensiz bağların önlenmesidir. (Şekil 1.1) [1].



Şekil 1. 1. Polietilen filament'in üretim şeması [1]

Polietilen, kimyasallara dayanıklı ve çok çeşitli malzemelerde kullanılan bir mühendislik plastiğidir. Etilen grubu  $C_2H_4$ , bir çift bağla iki  $CH_2$ 'den oluşur. ( $CH_2=CH_2$ ) Polietilen, etilenin polimerizasyonu ile üretilir. Polietilen plastik, düşük yoğunluklu yüksek yoğunluklu olabilir, kalıplanabilir, ekstrüde edilebilir ve çıkarılabilir kalıplara dökülebilir. Polietilen, çok güçlü, dayanıklı ve boyutsal olarak bir malzemedir. günümüzde polietilen üretim süreci genel “yükseltirme işlemi” “düşünüldüğünden” olarak görünüyorlar. Normal düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) genellikle “yüksek basınçlı” çalışma kategorisi ile

elde edilirken, “düşük basınçlı” çalışma kategorisi ile yüksek yoğunluklu (YYPE) ve lineer düşük yoğunluklu (LDPE) polietilen elde edilir [2].



Şekil 1. 2. Polietilen kimyasal yapısı

#### Polietilenin Genel Özellikleri

- İyi derecede elektriği absorbe eder
- Kaynak edilebilme özelliği kolaydır
- Talaşlı imalat özelliği iyidir
- Düşük aşınma
- Mukavemeti yüksektir

#### Polietilenin Kullanım Alanları

- Hareketli makinalar
- Kaydırma ekipmanları
- Otomotiv sektörü

### 1.3. Polietilen Çeşitleri

Polietilen, kimyasal ve yoğunluk özelliklerini ele alırsak çok farklı kategorilerde sınıflandırabiliriz. Moleküler ağırlığı, mekanik ve kristal özellikleri ve dallanma şekillerine bağlıdır. Plastik levha’da kullanılan PE çeşitleri aşağıdaki başlıklar halinde sıralanır.



### 1.3.1. YYPE (Yüksek yoğunluklu PE ) (High Density PE)

HDPE (YYPE), petrolden elde edilen, yüksek yoğunluklu polietilen malzemedir. İsmi İngilizce karşılığı olan "*High Density Polyethylene*" kelimelerinin kısaltmasından gelmektedir. Sanayi ve imalat sektöründe genelde bu isim kullanılmaktadır. Yaklaşık olarak, 1.75 kg. petrolden , 1 kg. HDPE hammadde elde edilir [3].

Yüksek yoğunluklu polietilen genellikle sanayi ve imalat sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır. HDPE, basınçlı borular, gaz dağıtım boruları, sulama dağıtım şebeke boruları şişe, bidon, varil, beyaz eşya, makine parçaları, oyuncak, ev eşyası, ambalaj filmi, laminasyon, elektrik ve elektronik eşya imalatında kullanılır. Suya dayanıklı olması nedeniyle tekne ve depo yapımında da yüksek yoğunluklu polietilen malzemeden yararlanılmaktadır.

Enjeksiyon, ekstrüzyon, toz kaplama, film çekme, döner kalıplama, gibi birçok biçimlendirme yöntemine uygun bir malzemedir. Enjeksiyon kalıp sıcaklığının 50-70 °C'de tutulması cihazdan çıkan ürün kalitesini yükseltir. HDPE elektriksel uygulamalara da çok elverişlidir.

Katalizör olarak heptan içinde çözülmüş titanyum tetraklorür ve alüminyum alkil kullanılır. Polimerizasyon ısısı soğutma ile uzaklaştırılır. Elde edilen polimer formu toz veya granüldür. Sıvı ortamdan süzildükten sonra kurutulur ve paketlenir [4].

YYPE sentezinin diğer bir yolu olan "metal oksit katalizli polimerizasyon"da etilen gazı parafin içinde 60-200 °C'de, 35 atm'de çözülür. Baskı altında işlem belli bir sürede tamamlanır. Soğutma ve solventin buharlaştırılmasından sonra ürün elde edilir [5].

"Doğrusal (doğrusal) polietilen" olarak da adlandırılan YYPE, %90 kristaldir. Ana zincir en az 200 karbon atomuna sahiptir. ASTM standartlarında Tip III ve Tip IV olarak tanımlanan YYPE bağıl yoğunluğu 0.940 ve üzeri olarak verilmektedir. (YYPE, PETKİM kapasitesi 96.000 ton/yıldır) [6].

Enjeksiyon, ekstrüzyon, toz kaplama, film çekme ve döner kalıplama gibi birçok şekillendirme yöntemine uygun bir malzemedir. Enjeksiyon kalıbı sıcaklığının 50-70 °C arasında tutulması cihazdan çıkan ürünün kalitesini arttırır. HDPE, elektrik uygulamaları için de çok uygundur. Geniş bir kullanım alanına sahip olan HDPE, basınçlı borular, gaz dağıtım boruları, şişe, varil, beyaz eşya ve makine parçaları, izolatör, oyuncak, elektrikli ve

elektronik eşya imalatında kullanılmaktadır. HDPE suya dayanıklı olduğu için tekne ve depo yapımında da kullanılmaktadır [7].

## 1.4. Bor Minarelleri

### 1.4.1. Boroksit

Bor oksit (diboron trioksit) amorf ve camsı formda olup iki farklı formda kristal yapıya sahiptir. Amorf formül renksiz, kokusuz, sert, camsı bir katıdır. En yaygın kristal hali, normal kullanıma hazır formda bulunan altıgen bor oksittir. Bor oksitin diğer kristalli formu olan monoklinik bor oksit, normal koşullar altında termodinamik olarak bulunmaz. Bu kristaller; sert, beyaz ve kokusuzdur [9].

$B_2O_3$  kovalent bir katıdır, dolayısıyla teorik olarak yapısında B iyonu yoktur, ancak  $B_2O_3$  bağları Değerlik bağ teorisine (TEV) göre bor sadece üç kovalent bağ oluşturabilir. Bor, doğada silisyum gibi okso bileşikler halinde bulunur ve bir element olarak bulunmaz veya oksijen dışında herhangi bir elemente doğrudan bağlanmaz [Mt. İstisnalar, Vesuvius (İtalya) tarafından bildirilen  $NaBF_4$  (ferrusit) ve (K,Cs)  $BF_4$  (avogadrit)'dir]. B-O bileşiklerinin yapısal kimyası, borürler ve boranlarınkine rakip olan olağanüstü bir çeşitlilik karmaşıklık sunar.

Boroksit mineralin fiziksel özellikleri:

Özgül ağırlık : 2,17 g/cm<sup>3</sup>

Dökme (yığın) yoğunluğu : 1,10 g/cm<sup>3</sup>

Molekül ağırlığı : 69,62 g/mol

Erime noktası : 450 °C

Kaynama noktası : 1860 °C

Isı kapasitesi : 16,2 J/g °C

Isıl iletkenlik : 0,345 W/mK

### 1.4.2. Üleksit Minerali

Dünya bor lideri Eti Maden'in yüksek teknolojiye sahip tesislerinde katma değerli ve yüksek gelirli ürünlere dönüştürülen üleksit; ısı ve ses yalıtımı, cam, seramik ve gübre sektörlerinde borik asit ve boraks üretiminde önemli rol oynar.

Saf halde çıkarılan üleksit doğada katı, lif, külah, rozet, pamuk top ve çubuk görünümü ile yer alır. Mohs sertlik sınıflandırmasına göre sertliği 2,5 mohs, özgül ağırlığı 1,95-2 gr/cm<sup>3</sup>'tür. Kütahya/Emet bor yataklarında üç farklı seviyede bulunan üleksit, bu yataklarda kolemanit ve hidroborasit ile ilişkilidir [12].

### 1.4.3. Kolemanit minerali

Kolemanit, göl benzeri alanlarda bulunan bir doğal mineral türüdür. Monoklinik kristal yapıya sahiptir ve renksiz veya beyaz olabilir. Camsı bir parlaklığa sahiptir. Borik Asit ürünü, Kolemanit ve Sülfürik asit sonucu oluşur ve bu kimyasal 400'den fazla alanda kullanılmaktadır [10], [11].

## 1.5. Kompozit Malzeme Üretiminde Kullanılan Cihazlar

### 1.5.1. Ekstrüzyon Makinası

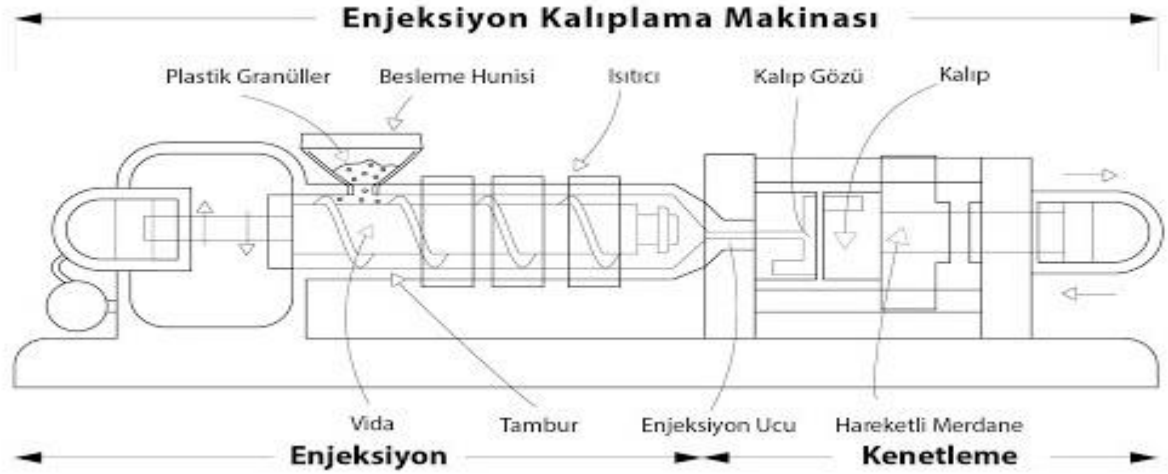
Ekstrüzyon; Sıvı veya macunsu bir maddenin ince bir delikten uygun bir ortama itilerek tel veya halat haline getirilmesi işlemidir. Plastik ürünlerin aynı kesitte, hassas ölçülerde ve istenilen uzunlukta kesintisiz (kesmeden) elde edilmesini sağlayan makinelere ekstrüzyon makineleri denir. Bu makinelere bazen kısaca ekstrüder denir. Bu makinelerde üretilen ürünlere örnek olarak plastik boru, profiller ve filamentler verilebilir [14].



Şekil 1. 3. Ekstruder Sistemi [15]

### 1.5.2. Enjeksiyon Makinası

Büyük hacimlerde sıvı plastiğin hazırlanması ve istenilen zamanda doğrudan kalıba fişkırtılması için özel enjeksiyon makineleri geliştirilmiştir. Bu yöntem, uzun zamandır bilinen metallerin kalıp dökümüne çok benzer. Enjeksiyon makineleri temel olarak içinde piston bulunan bir sıkıştırma silindiri ve gönderilen kalıp malzemesini eritmek ve istenilen sıcaklıkta tutmak için bir ısıtma ekipmanından oluşur [16].



Şekil 1. 4. Enjeksiyon Sistemi [17]

### 1.6. Literatür Özeti

Yahya TAŞGIN [18], bor oksit ve bir bor elementi olan borik asidin ( $H_3BO_3$ ) polyester malzemeye farklı oranlarda eklenmesinin genel yapı ve mekanik özellikleri nasıl etkilediğini araştırmıştır. Numuneler yedi farklı bileşim kullanılarak hazırlanmıştır. Bu örnekler; polyester, %5-10-20 bor oksit ( $B_2O_3$ ) ve %5-10-20 borik asit ( $H_3BO_3$ ) eklenmiştir. Daha sonra bu numunelerin iç yapıları metalografik olarak incelenmiş ve yapılarındaki farklılıklar tespit edilmiştir. Üretilen numuneler mukavemetlerini belirlemek için çekme testine tabi tutulmuştur. Yapılan değerlendirmeler sonucunda numunelerdeki  $B_2O_3$  miktarı arttıkça dayanım değerinin arttığı,  $H_3BO_3$  miktarı arttıkça dayanım direncinin azaldığı tespit edilmiştir.

Zainab Alsayed ve diğ. [19], Bu çalışmada, yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) bazlı malzemelerin mikroyapısal, termal ve mekanik davranışını araştırılmıştır. YYPE, mikro boyutlu çinko oksit (dökme ZnO) ile karıştırıldı. nanopartikülleri (nano-ZnO) ağırlıkça % 0, 10, 20, 30 ve 40 oranında katkı içeriği, Kompozitlerin yapısal, morfolojik ve termal özellikleri, X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), Fourier transform kızılötesi spektrofotometre (FTIR) ve termal gravimetrik analiz (TGA) kullanılarak belirlenmiştir. Sonuçlar, düşük ağırlık yüzdesinde YYPE iyi dağılım ve etkileşim

mekanizmaları gösterdi. YYPE'nin termal kararlılığı, özellikle daha yüksek dolgu yüklemesi için hem yığın hem de nano-ZnO eklenerek geliştirildi. Kompozitlerin mekanik özelliklerinin nasıl etkilendiğini anlamak için farklı hızlarda çekme testleri ve farklı çentik yüklerinde (0.25–5 N)  $t=60$  s'de gerçekleştirilen Vickers mikrosertlik testleri yaptılar. Sertlik, nihai çekme mukavemeti ve akma gerilimi değerleri, katkılı ZnO ya da nano-ZnO'nun ağırlıkça %20'sine yükselerek arttı. Nihai çekme şekil değiştirmesi ve süneklik değerleri, katı maddesi ilavesiyle bozuldu. Nano-ZnO, kompozitte ağırlıkça %20 içerikte, toplu kompozitten daha yüksek mekanik özellikler gösterdiğinden, daha yüksek gerinim çekme performansı göstermiştir.

Ertuğrul Altuntaş et al. [20], atık biyokütle malzemeleri ile ahşap plastik kompozitlerin termal özelliklerini ve yangına dayanıklılığını araştırmıştır. Bu çalışmada biyokütle atıkları, yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE), sodyum borat (boraks) ve borik asit kullanılmıştır. Kompozit malzemenin deneysel örnekleri çift vidalı bir ekstrüderde üretildi. YYPE granül malzemesi 175 °C'de basınç altında preslendi ve bir levha haline getirilmiştir. Deneylerde, ahşap plastik kompozitlere çeşitli oranlarda eklenen borik asit ve boraks minerallerinin TGA, LOI sonuçlarına etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, bor ilaveli bileşik miktarı arttıkça kompozit malzeme içerisindeki biyokütle ve plastik malzemelerin yanma sıcaklıklarının (°C) arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca kompozitlere eklenen bor minerallerinin miktarı arttıkça yanma hızının azaldığı gözlemlenmiştir.

Timo Hees ve arkadaşları [21], Ergimiş filament üretimi (FFF) olarak da bilinen kaynaşmış biriktirme modellemesi (FDM) yoluyla YYPE'nin eklemeli üretimi, yaygın yapı plakalarına ve ekstrüde edilmiş YYPE şeritlerine zayıf yapışmasının eşlik ettiği büyük büzülme, boşluk ve bükülme sorunları nedeniyle sorunlu olmuştur. Burada, nozul sıcaklığı ve çapı, ekstrüzyon hızı, yapı plakası sıcaklığı ve yapı plakası malzemesi gibi 3B baskı parametrelerini değiştirerek elastikiyet modülünü, 3B baskılı YYPE'nin gerilme mukavemetini ve yüzey kalitesini iyileştirmişlerdir. Hem nozul çapı hem de baskı hızı yüzey kalitesini etkiler ancak mekanik özellikleri bozulmaz. Özellikle, bir ekstrüzyon hızı gradyanı boşluk oluşumunu engeller. İlk kez, katkı maddesiyle üretilen YYPE ve enjeksiyonla kalıplanmış YYPE, kopma uzaması dışında benzer mekanik özellikler sergilemişlerdir.

S. Ulutan ve diğ. [22], tarafından yapılan araştırmada ekstrüzyon metodu ile yüksek yoğunluklu polietilenden (YYPE) geri dönüşüm sonrasında üretilen boruların mekanik ve fiziksel özellikleri çalışılmıştır. Daha önce hiç kullanılmayan polietilen malzeme bir kaç kez ekstrüzyon işlemine tabi tutularak uygulanan termal ve mekanik işlemlerin ve zaman koşullarının polietilende neden olduğu fiziksel değişimler araştırılmıştır. Yeniden işlenme sırasındaki ısı ve mekanik sonuçların polietilenin PE yapısında oksitlenmeye bağlı bozulmalara yol açtığını, kristalizasyonun artırdığını, tekrarlanan ekstrüzyon işlemleri sonunda elde edilen verimin malzemenin ilk hali kullanımına göre daha düşük olduğunu ifade etmişlerdir.[5]

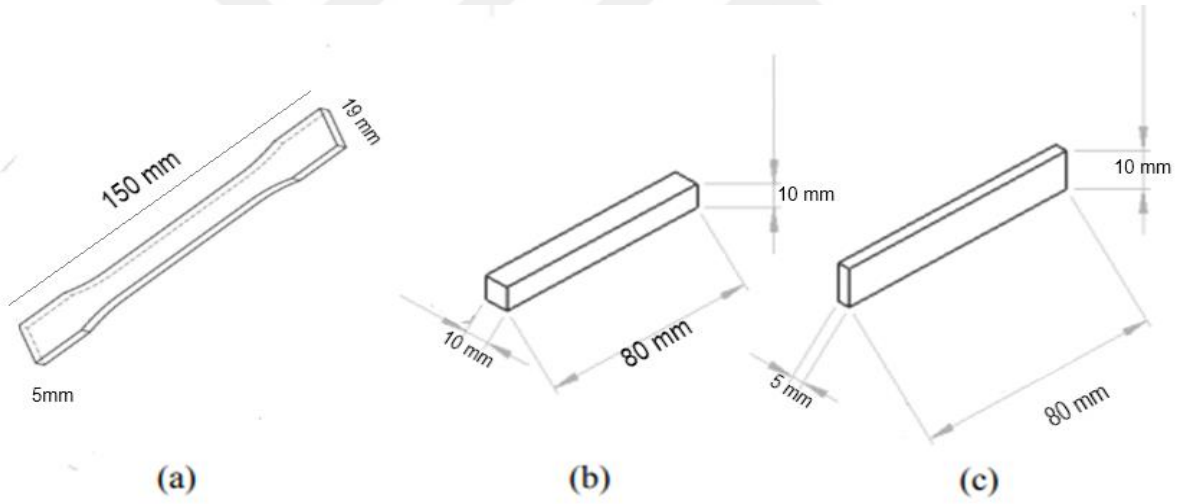
Tanrıkulu ve diğ. [23], bor mineralleri içeren polietilen ve poliüretan mekanik ve termal özellikler incelemişlerdir. Numuneler ekstruder’da üretilip daha sonra kırılarak enjeksiyon kalıplama ile çekme , darbe ve eğme numuneleri üretilmiştir. Deneysel veriler, malzemelerin çekme direncinde önemli bir azalış gözlenmediğini, rijitliklerin’de ise önemli bir artış sağlandığını ortaya koymuştur. Ayrıca, polietilen tabanlı malzemelerin kopma uzamalarında düşüş gözlenirken poliüretan malzemeler için alınan veriler çeşitlilik göstermiştir. Polietilen tabanlı malzemelerin darbe dirençlerinde dikkate değer bir düşüş söz konusuysa, poliüretan malzemeler için beklenenin aksine bazı örnekler için artış gözlenmiştir. Termal özellikler beklendiği kadar olmasa da her iki malzeme için artış göstermiştir.

## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 2.1. Tasarım ve Hazırlama

#### 2.1.1. Standart Deney Numunelerinin Tasarımı

Test numunelerinin tasarımında enjeksiyon kalıbı kullanılarak çekme ,eğme ve darbe numuneleri üretilmiştir. Mekanik ve fiziksel testler yapılacak numuneler optimum koşullarda üretildi. 3B Solidworks programı kullanılarak çekme, eğilme ve darbe numuneleri tasarlanmıştır. Şekil 2.1'de bu tasarımlar ile aynı ölçülerde üretilen enjeksiyon kalıplarında test numuneleri üretilmiştir.



Şekil 2. 1. (a) çekme deneyi numunesi , (b) darbe deneyi numunesi, (c) eğme deneyi numunesi



## 2.1.2. Deney Numunelerin Hazırlanması

### 2.1.2.1. YYPE Granül

Deney numunelerinde kullanılan YYPE (PETİLEN YY I668(UV)) ve bunu yanı sıra ekstruder için sıklıkla iç temizliği için kullanılan DYPE ve farklı polimer hammedeleri hazır olarak PETKİM AŞ. den temin edilmiştir.

Temel fiziksel ve kimyasal özellikler hakkında bilgi a) Görünüm Katı Reçine Peletler (Çapı 2-5 mm arası), Toz (Ort. Parçacık Boyutu 150  $\mu\text{m}$ ) b) Renk Yarı Saydam, Grimsi Beyaz c) Koku Kokusuz ç) Kaynama Noktası Uygulanamaz d) Erime Noktası  $> 100^{\circ}\text{C}$  e) Parlama Noktası  $> 240^{\circ}\text{C}$  f) Kendiliğinden Tutuşma Sıcaklığı  $> 350^{\circ}\text{C}$  g) Dinamik Akışkanlık (mPa.s) Uygulanamaz ğ) Patlayıcı Özellikleri (Havada) Üst Uygulanamaz Alt 0.015  $\text{kg/m}^3$  (Polimer Tozları İçin  $< 63 \mu\text{m}$ ) h) Bağıl Yoğunluk 0.950-0.970 ı) Buhar Yoğunluğu Uygulanamaz i) Suda Çözünürlük Çözünmez j) Min.Tutuşma Enerjisi ( $20^{\circ}\text{C}$ 'de) 63 mJ



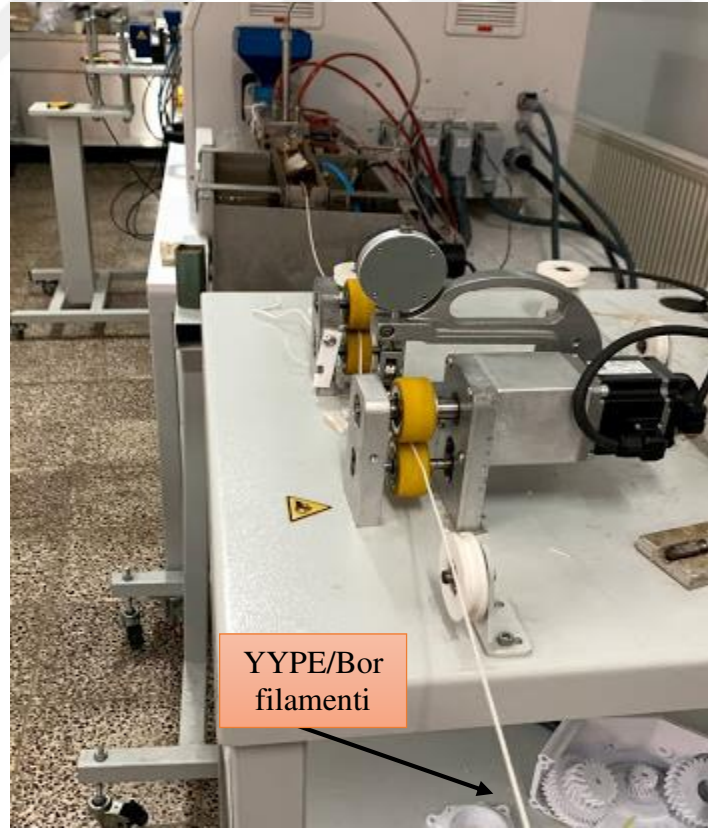
Şekil 2. 2. Saf YYPE Granül

### 2.1.2.2. Bor Bileşenleri ( Kolemanit, Üleksit ve Boroksit)

Bu çalışmada bor bileşenlerinden oluşan kolemanit, üleksit ve bor oksit mineralleri ETİ MADEN 'den tedarik edilmiştir.

### 2.1.2.3. YYPE/ Boroksit Bileşikleri Extruder Makinesi ile Hazırlanması

Yapılan ilk aşamalardan biri olarak ekstruder makinesinde YYPE/Bor minerallerinin ağırlıkça her bir mineral için 100 gr / 5 gr- 10 gr ve 15 gr olarak çift vidalı ekstruder kullanılarak tozların ve polimerin homojen şekilde karışması sağlanmıştır. filament şeklinde elde edilmesi ile başlamıştır. Burada çıkan filamentleri kırpıcıdan geçilerek enjeksiyon işlemi için hazır Hammadde haline getirilmiştir. Aşağıda şekil 2.3`de ekstruder cihazından çıkan bu çalışmaya ait filamentler gösterilmiştir.



Şekil 2. 3. Ekstruder cihazından çıkan YYPE/Bor filamenti

Bu çalışmada hazırlanan YYPE/ boroksit polimer filamentler kolemanit ve üleksit ağırlıkça; %5, %10 ve %15 oranlarında mikronize eklenerek kompozit filamentler elde edilmiştir. Ekstruder (KÖKBİR) çalışma sıcaklığı 180-190-200-210-220°C ve vida hızı 25 rmp olarak ayarlanmış, yukarıda belirtilen hammaddeler kullanılmıştır. Çift vidalı ve tek vidalı olarak tasarlanan ekstruder makinesi bor bileşenleri belirlendiği oranlarda besleyerek YYPE ile karıştırılmıştır. Çıkan filament'in kırpıcıda granül haline getirilerek enjeksiyon için hazır hammadde haline getirilmiştir. (Şekil 2.4)



Şekil 2. 4. Ekstruder Cihazı



Şekil 2. 5. Filament kırpıcı Cihazı

#### 2.1.2.4. YYPE/ Boroksit Bileşiklerinin Enjeksiyon Makinesi ile Hazırlanması

Eksturderdan elde edilen ve bölüm (2.1.2.3) de bahsedilen filamentler, enjeksiyon makinesi için hazır hale getirildikten sonra makinenin besleme bölümünden hammadde besleyerek enjeksiyon işlemi gerçekleşir. Bu işlemde hammadde belirli sıcaklıkla eriyerek basınç ile birlikte daha önceden tasarlanan kalıplara enjekte edilmiştir. Burada kalıba basılan hammadde 1 dk kalıpta bekledikten sonra çıkartılıp soğutulmaya bırakılmıştır.

#### 2.1.2.5. Enjeksiyon Kalıplama ile Deney Numunelerin Üretilmesi

Hazırlanan YYPE / Boroksit polimer filamentler kırılarak enjeksiyon işlemi için Hammadde elde edildikten sonra cihazın besleme bölümüne yerleştirildi. Enjeksiyon makinesi PERMAK MAKİNA modelinden üretilmiştir. Enjeksiyon cihazı 3 farklı sıcaklık bölgeden oluşmakta olup sırasıyla İşlem sıcaklığı 185 °C , 205 °C ve 215 °C olarak belirlendi. Nozul sıcaklığı ise cihazın %50 gücünde 10 sn açılıp kapanarak ısıtma işlemi gerçekleşti.



Şekil 2. 6. Enjeksiyon Cihazı (PERMAK MAKİNA)

Eriyen malzeme kalıba enjekte edildikten sonra kalıpta 45 sn ile 1dk arası bekletilmiştir. Çalışma doğrultusunda çekme, eğme, darbe mekanik testleri için tek seferde



birer numune üretililecek kalıp tasarımı kullanılmıştır. (Şekil 2.7) her bir malzeme grubundan üçer adet mekanik test numunesi üretildi.



Şekil 2. 7. Enjeksiyon Cihazında kullanılan Kalıp (çekme numunesi kalıbı)

### **2.3. Testler**

#### **2.3.1. Deney Numunelerin Mekanik Testleri**

##### **2.3.1.1. Çekme Testi**

Eğilme ve çekme mekanik testleri, MTS model elektromekanik cihaz üzerinde 20 mm/dk çaprazkafa hızında 10kN'luk yük hücresi kullanılarak test edilmiştir (Şekil 2.8). Çekme testinde ASTM D638 standart test numuneleri kullanılmıştır. Her test numunesi grubundan doğru şekilde gerçekleştirilmiş test işleminden 3 verinin ortalaması alınarak veri ortalaması hesaplanmıştır.



Şekil 2. 8. MTS model elektromekanik çekme testi

### 2.3.1.2. Darbe Testi

Darbe numunelerin testleri İnstron CEAST 9050 marka darbe cihazında uygun şartlarda gerçekleşmiştir (Şekil 2.9). Test numunelerinde uygulanan kuvvet darbe mukavemeti ve Joule olarak elde edilen değerler 3 numunenin ortalaması alınarak hesaplanmıştır. Test numunelerini kırmak için 50J kapasiteli bir çekiç kullanılmıştır.



Şekil 2. 9. İnstron CEAST 9050 marka darbe cihazı

#### 2.3.1.4. Üç Nokta Eğilme Testi

Üç noktalı eğilme testi, elektromekanik MTS model universal test cihazında gerçekleştirilmiştir. Test numuneleri ASTM D7264'e göre hazırlanmıştır. Test hızı 5 mm/dk ve destekler arasındaki çene mesafesi 60 mm olarak ayarlandı. Enjeksiyon kalıplama yöntemiyle üretilen 3 nokta eğme numunelerinin test sırasındaki davranışı Şekil 2.10'da gösterilmektedir.



Şekil 2. 10. Enjeksiyon makinesinde basılan numunelerin eğilme testi sırasındaki görüntüsü

## 2.4. Numunelerin Faz ve Mikroyapı Karakterizasyonu

Test sonucunda üretilen numunelerin mikro yapı ve faz analizleri, X-ışını kırınımı (XRD) ve elektron mikroskobu (SEM) yöntemleri ile yapılmıştır.

### 2.4.1. X- Işını Deneyleri (XRD)

X-ışını kırınımı, malzemelerin kristalografik özelliklerinin ve içerdikleri fazların belirlenmesini sağlayan tahribatsız bir analiz yöntemidir. Toz numunelere uygulanan X-ışını kırınımı sonucunda kristal yapının yanı sıra tane boyutu ve tercihli yönelim gibi özellikler de belirlenebilir. belirlir. X-ışını kırınımı (XRD) çalışmaları için Şekil 2.11'de gösterilen Panalytical X'pert pro kırınım ölçer cihazı ile yapılmıştır.





Şekil 2. 11. Panalytical X'Pert3 Powder XRD

#### 2.4.2. Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM) Analizi

Taramalı elektron mikroskobu, yüksek büyütme oranlarında analiz ve işleme yeteneği nedeniyle üstün özelliklere sahiptir ve optik mikroskopa göre çok farklı bir çalışma mekanizmasına sahiptir (Goodhew vd., 2001; Egerton, 2005). Taramalı elektron mikroskobunda, yüksek voltajlı hızlandırılmış elektronları numune üzerinde odaklanması ve daha sonra bu elektronlar numune yüzeyinde taranırken elektronlar ve numune atomları arasındaki etkileri bir katot ışın tüpünün ekranına aktararak bir görüntü elde edilir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) çalışmaları Şekil 2.12'de verilen ZEISS EVO LS10 cihazı ile 15 kV'da gerçekleştirilmiştir. Deney sonucunda elde edilen numuneler, SEM analizi öncesinde yüzeyi iletken hale getirmek için altın ile kaplanmıştır.



Şekil 2. 12. ZEİSS EVO LS10 SEM cihazı

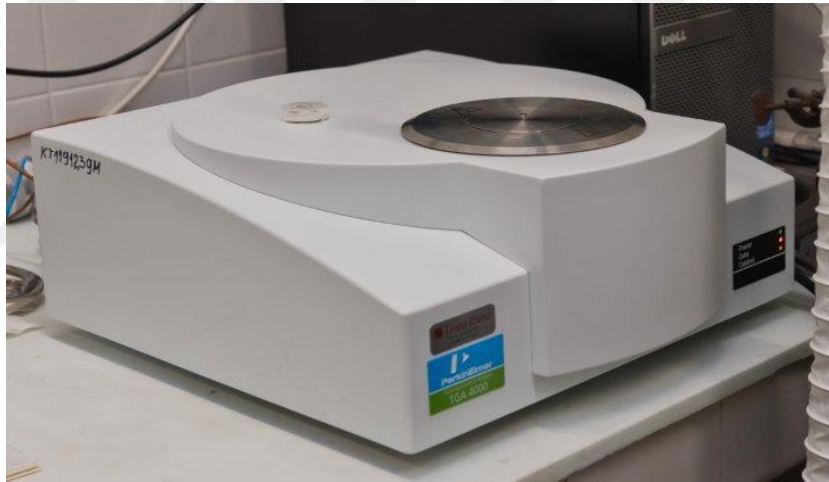
## 2.5. Termal Analiz Testi

Isı analizi; Bir maddenin veya bu maddenin türevlerinin belli bir sıcaklık programı altında özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin incelenmesi, tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısıнын ölçülmesi için kullanılan metotların hepsine termal analiz metotları (TA) denir. ısı analizi; camsı geçiş ( $T_g$ ), erime noktası ( $T_m$ ), buharlaşma, kristalleşme, faz geçişleri, bozunma, termal genleşme katsayısı, boyutsal değişim, elastik modül ( $G'$ ), kayıp modülü ( $G''$ ), sönme faktörü ( $\tan \delta$ ), Reaksiyon entalpisi ve kinetik, katkı maddelerinin etkisi, bileşim, termal kararlılık, yumuşama sıcaklığı ve kütleme reaksiyonları gibi özelliklerin ve geçişlerin belirlenmesine yardımcı olabilir.

### 2.5.1. Termogravimetri Analiz (TGA)

Numunenin kütlesinin kontrollü bir atmosferde kontrollü bir sıcaklık programı altında sıcaklığın (termal) veya zamanın bir fonksiyonu olarak izlendiği bir tekniktir. TGA, hassas bir terazi ile desteklenen bir numune tavaşından oluşur. Bu tava bir fırın içindedir ve deney sırasında ısıtılır veya soğutulur. Numunenin kütlesi deney sırasında izlenir. Numune temizleme gazı numune ortamını kontrol eder. Bu gaz, inert veya numune üzerinden akan ve egzozdan çıkan reaktif bir gaz olabilir.

TGA, kimya ve ilaç endüstrilerinde yaygın olarak kullanılan bir analiz yöntemidir. Polimerler, gıdalar, ilaçlar ve diğer birçok malzemeye uygulanır. Bu çalışmada Şekil 2.13'te gösterilen Per Elmer TGA 4000 cihazı kullanılmıştır.



Şekil 2. 13. Perkin Elmer Tga 4000 cihazı

### 2.5.2. Diferansiyel Tarama Kalorimetre (DSC)

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), termal analizin ana teknikleridir. DSC, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak katıların ve sıvıların dönüşüm sıcaklıklarını ve entalpilerini belirlemek gibi endotermik ve ekzotermik geçişleri algılar. Bir izotermal deneyde ısı alımını ve salınımını izlemek için bir numunenin yalıtılmış bir metal kaba yerleştirildiği klasik kalorimetriden farklı olarak, diferansiyel tarama kalorimetrisi dinamik bir prosedürdür. Numune daha sonra belirli bir miktarda ısı ile ısıtılır. Numune ile çevre

ortam arasındaki sıcaklık farkı, numunenin ısı kapasitesi ve numunenin ısı salınımı ve tüketimi hakkında bilgi verir. Ayrıca, diferansiyel tarama tekniği aynı koşullara bakarak bir örnek ve referans kullanır ve bunların sinyalleri doğrudan birbirinden çıkarılır. DSC analizi, polimerler gibi çok çeşitli endüstrilerdeki birçok uygulamanın yanı sıra akademideki temel araştırmalar için kullanılır. Örnekler arasında cam geçiş tayini ve kimyasal reaksiyonların araştırılması, erime ve kristalleşme davranışı sayılabilir. Diğer DSC uygulamaları, katkı maddelerinin, dolgu maddelerinin veya malzemelerin işlenmesinin etkisiyle ilgilendir. Bireysel DSC eğrilerinin karakteristik şekli, kalite kontrol uygulamaları için de kullanılır. Kullanılan cihaz şekil 2.14'da verilmiştir.

DSC yaygın olarak aşağıdaki analizler için kullanılmaktadır:

- Camsı geçiş sıcaklığının tayini ( $T_g$ )
- Erime sıcaklığının tayini ( $T_m$ ) , Faz değişimlerinin belirlenmesi
- Termal geçişin belirlenmesi
- Kristalleşme enerjisinin hesaplanması ( $T_c$ )
- Ekzotermik ve endotermik reaksiyonlarda reaksiyon entalpisinin hesaplanması
- Malzeme saflığının kontrolü
- Bileşenlerde komponentlerin cinsinin belirlenmesi
- Spesifik ısı kapasitesinin hesaplanması ( $C_p$ )
- Sertleşme ve kürlenme derecesinin belirlenmesi
- Malzemelerde termal hafızanın incelenmesi



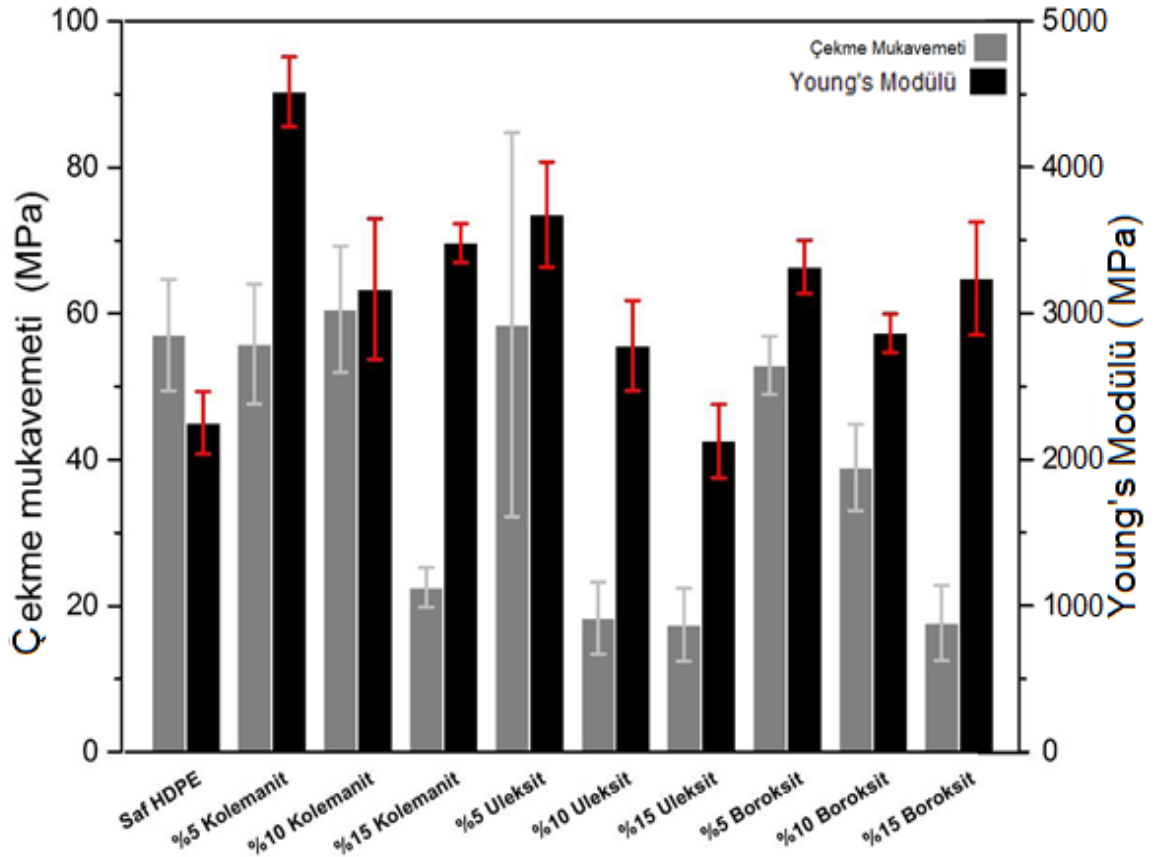
Şekil 2. 14. Termal analiz DSC cihazı

### 3. BULGULAR VE TARTIRŞMA

#### 3.1. Standart Deney Numunelerin Mekanik Testleri

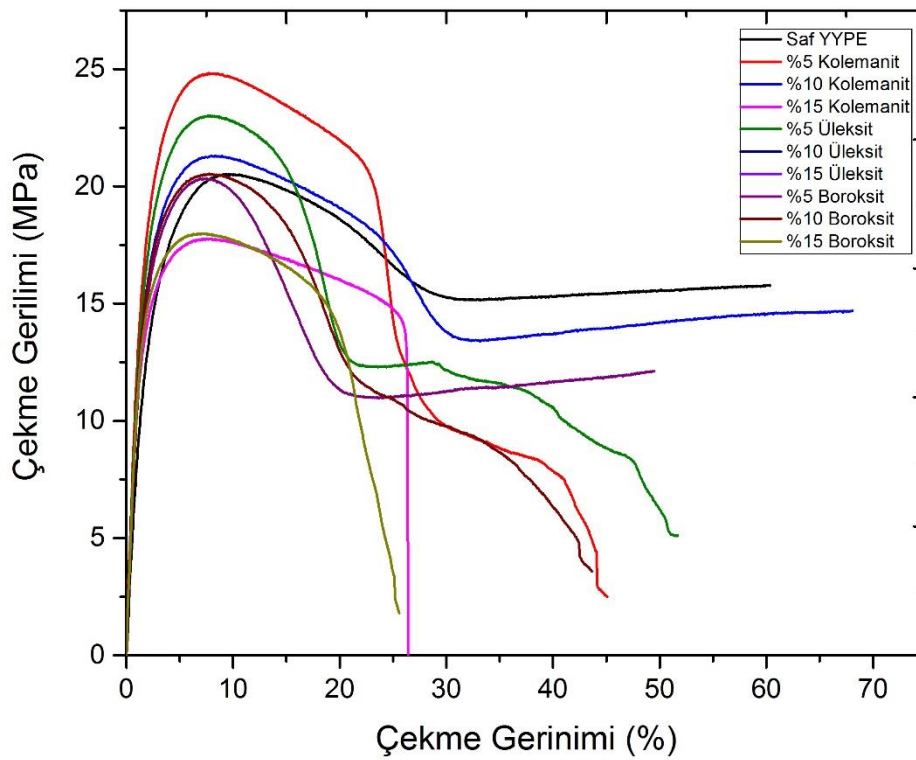
##### 3.1.1. Çekme Testi

Yüksek lisans tez çalışmasında yapılan ilk adımlardandır. Çekme numunelerine uygulanan testin sonuçlarına ait sütun grafik Şekil 3.1’ de verilmiştir. Yapılan çekme testinde en yüksek çekme mukavemeti %10 kolemanit katkılı YYPE ile 60 MPa iken, çekme mukavemeti en düşük numune 17 MPa ile %15 üleksit katkılı YYPE olmuştur. Yapılan testin devamında numunenin elastisite modülü’ne baktığımızda en yüksek değer sahip numune, 4500 MPa ile %5 kolemanit katkılı YYPE olmuştur. Burada en düşük elastisite değeri ise 2000 MPa ile %15 üleksit olmuştur.



Şekil 3. 1. YYPE/Bor bileşiklerin çekme testi sonucu sütun grafiği

Çekme mukavemeti değerlerinde saf YYPE ve %5 lik katkılı numunelerin mukavemet değeri % katkı oranı artıkça değeri düşmektedir. Katkı oranı artıkça numunenlerin gevrek davranışkarı artmakta olup daha hızlı kopmaktadır. Bir başka sebep ise katkı oranı artıkça polimer yapının içerisindeki hava boşlukları artığından çekme sonucu katkı oranı artıkça mukavemet düşüş göstermiştir. Nitekim elastik davranışlarına genel olarak baktığımızda %5 bor katkı YYPE, %10 ve %15lik oranlara nazaran daha yüksek çekme gerilimi saptanmıştır.



Şekil 3. 2. YYPE/Bor minerallerin çekme testin gerilim grafiği

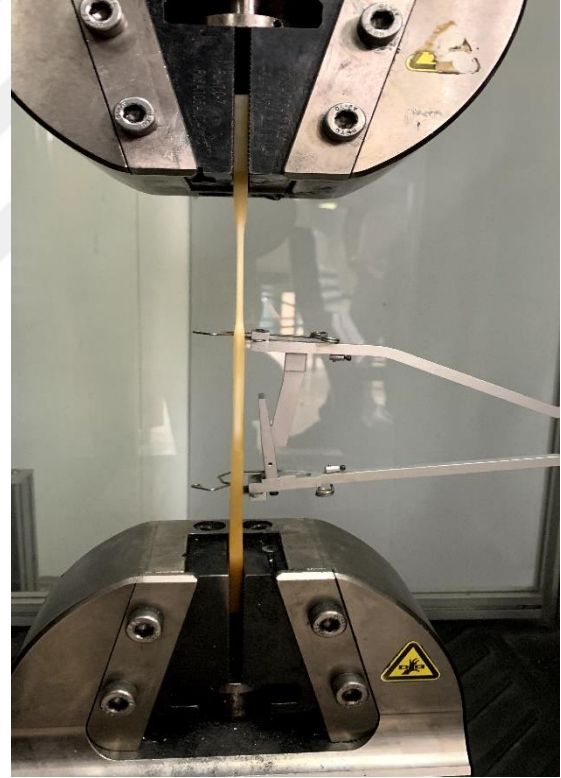
Çekme testinden elde edilen sonuçlar, elastikiyet modülü, akmadaki gerilim, kopmadaki gerilim ve çekme gerilimi tablo 3.1' de gösterilmektedir. Burada kopma anındaki gerilim değeri %5 kolemanit ve %5 üleksit filamentlerinden elde edilen numunelerde gözlemlenmiştir ve en düşük değerler sırasıyla %15 kolemanit ve %15 boroksit'e aittir.



Çekme anındaki numunelerin davranışları elde edilen verilerle uyushmaktadır. Şekil 3.3 gerilim / birim şekil değışimi grafiğine incelendiğinde saf YYPE numunesi (siyah çizgi) %5 kolemanit, %15 kolemanit ve %5 üleksit'den sırasıyla 5,3 ve 2 Mpa daha az kopma dayanımı sergilemiştir. Bilindiğı üzere saf YYPE genel olarak testler de daha yüksek tokluk sergilediğinden ve sünek davranış biçiminden dolayı diğer katkılı bor minerallere nazaran daha yüksek sonuçlar vermiştir lakin buradaki kopmadaki davranışını yukarıda saydığımız katkılı numunelerden daha düşük sonuç vermesi üretilen numunelerin hava boşlukları ile doğru bağlantılı olduğı düşünölmektedir. Tablo 3.1 de numunelerin çekme testindeki değeri gösterilmiştir.



(a) Saf YYPE



(b) Kolemanit

Şekil 3. 3. (a),(b),(c) ve (d) YYPE katkılı bor minerallerin çekme cihazındaki görüntüleri

Şekil 3.3'ün devamı



(c) Üleksit



(d) Boroksit



Şekil 3. 4. Çekme deneyinde kullanılan MTİ programı



Numunelerin gövdesine bağlanan ekstansometre numunelerin anlık olarak tüm verileri şekil 3.4 de verilen bilgisayar programına anlık olarak aktarılır. Veriler detaylı bir şekilde grafik eşliğinde bilgi vermektedir.

Tablo 3. 1. YYPE/Bor minerallerin çekme testi sonuçları

| Malzeme       | Çekme Mukavemeti (MPa) | Elastikiyet Modülü (GPa) | Makimum Çekmedeki Birim Şekil Değişimi % | Kopmadaki Birim Şekil değişimi ( $\epsilon$ ) |
|---------------|------------------------|--------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Saf YYPE      | 57                     | 2                        | 12                                       | 20                                            |
| %5 Kolemanit  | 56                     | 5                        | 13                                       | 24                                            |
| %10 Kolemanit | 60                     | 3                        | 10                                       | 21                                            |
| %15 Kolemanit | 22                     | 3                        | 10                                       | 17                                            |
| %5 Üleksit    | 58                     | 3                        | 6                                        | 23                                            |
| %10 Üleksit   | 18                     | 2                        | 7                                        | 18                                            |
| %15 Üleksit   | 17                     | 3                        | 8                                        | 18                                            |
| %5 Boroksit   | 53                     | 4                        | 6                                        | 20                                            |
| %10 Boroksit  | 39                     | 2                        | 7                                        | 20                                            |
| %15 Boroksit  | 18                     | 4                        | 10                                       | 18                                            |

Tablo 3.1’de YYPE/Bor minerallerin çekme testindeki mekanik sonuçları verilmiştir. Maksimum çekmedeki birim şekil değişimi (%) en yüksek değer %13 değişimle %5 katkılı kolemanit/YYPE numunesi göstermiştir. Ayrıca en düşük maksimum birim şekil değiştirme ise %6’lık bir değişimle %5 katkılı üleksit numunesine aittir. Kopmadaki birim şekil değişimi ise ( $\epsilon$ ). En yüksek yüksek ve en düşük değer sırasıyla % 5 kolemanit/YYPE ve %15 kolemanit/YYPE katkılı numunelerde gözlemlenmiştir.



a) Saf YYPE



b) K Colemanite / YYPE

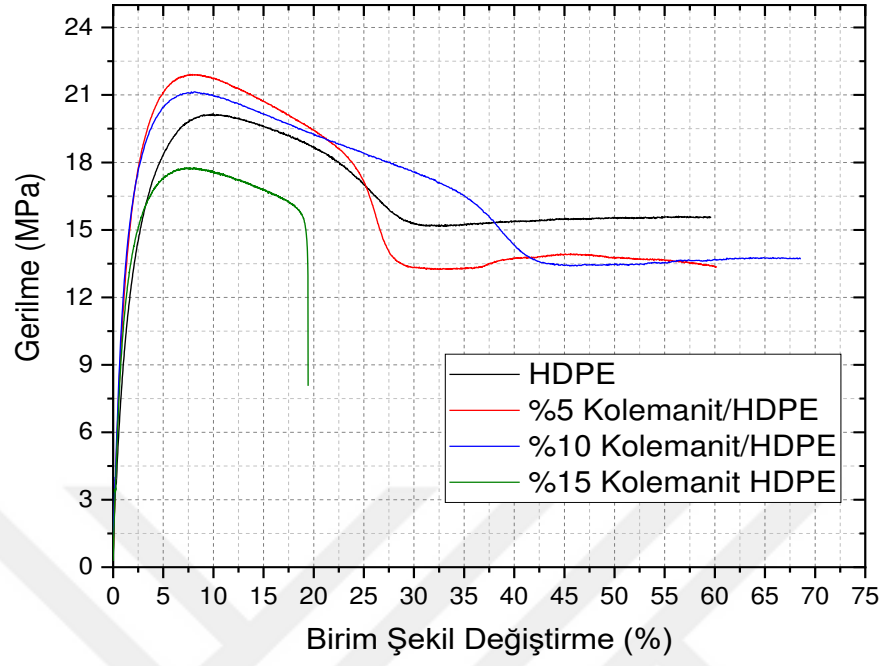


c) Üleksit / YYPE

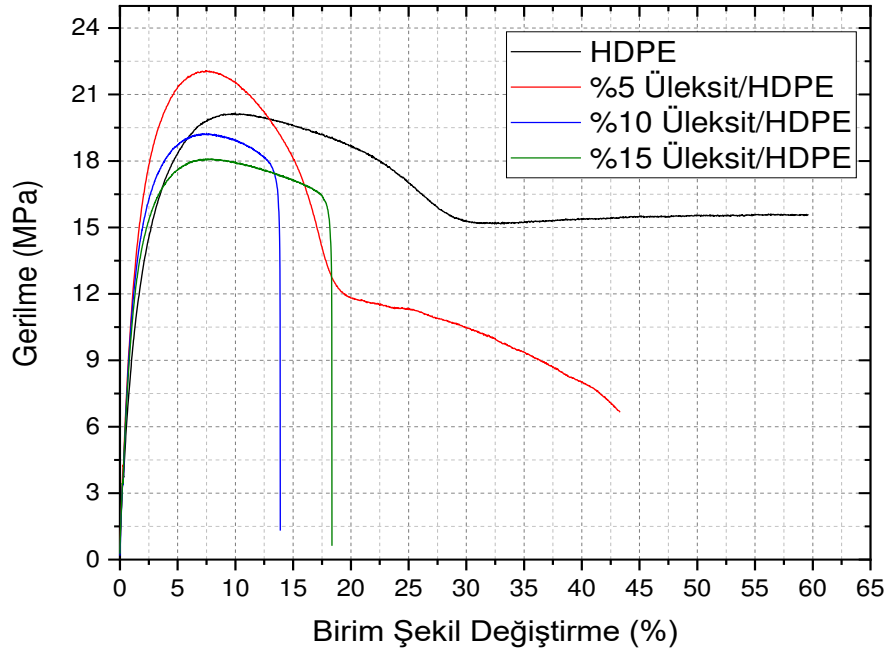


d) Boroksite / YYPE

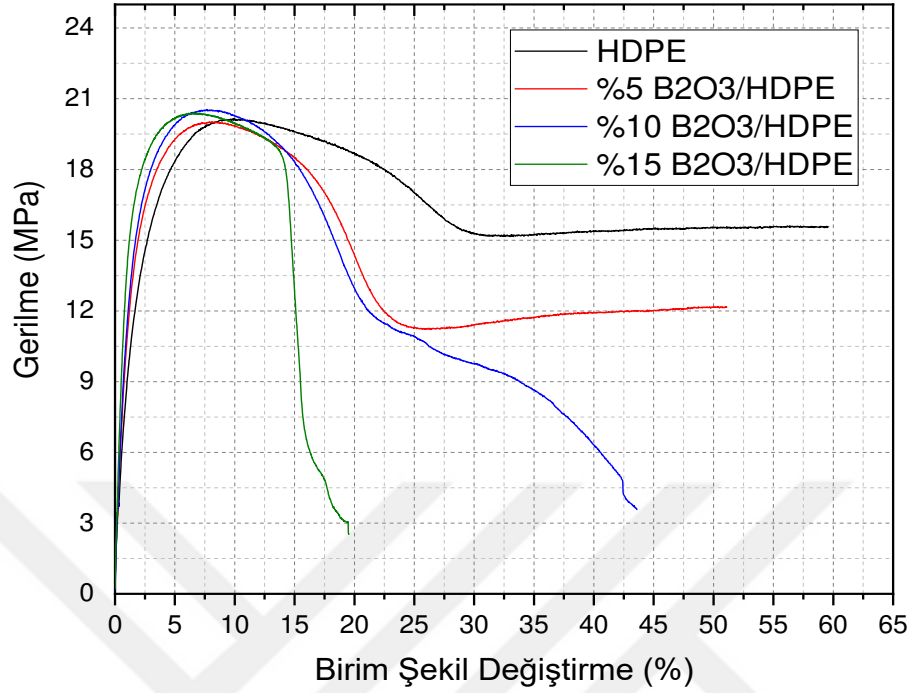
Şekil 3. 5. YYPE/Bor minerallerin çekme deneyi sonrası görüntüler



Şekil 3. 6. %5,10,15 Kolemanit/YYPE (HDPE) polimerinin birim şekil değişirme eğrileri



Şekil 3. 7. %5,10,15 Üleksit/YYPE (HDPE) polimerinin birim şekil değişirme

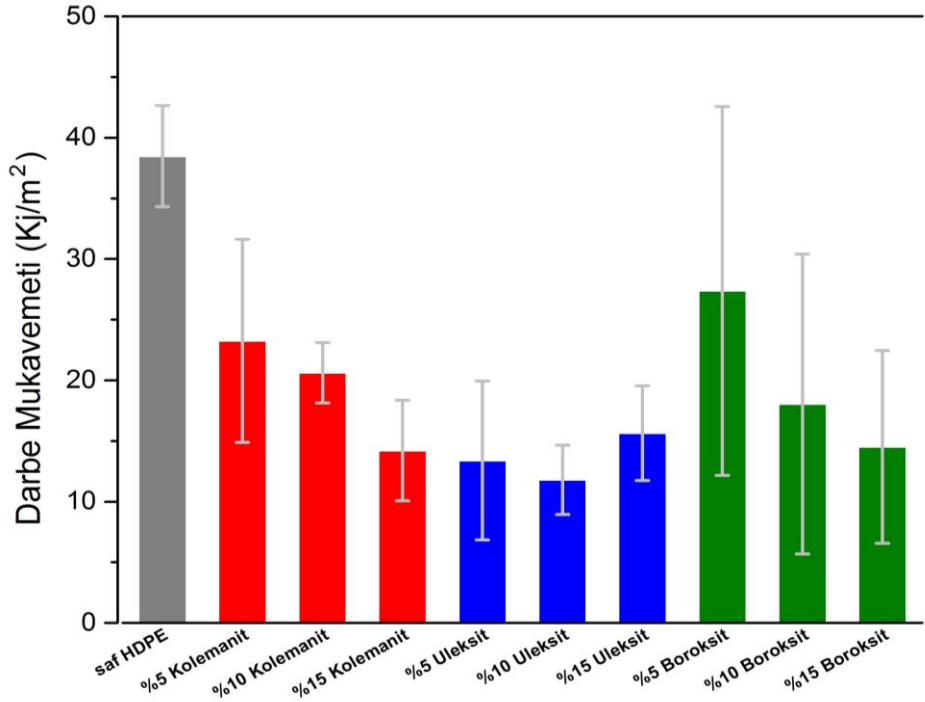


Şekil 3. 8. %5,10,15 Boroksit/YYPE (HDPE) polimerinin birim şekil değiştirme eğrileri

Çekme testine tabi tutulan numuneler Şekil 3.3`de gösterildiği gibi, bazı numunelerde %5 üleksit ve saf YYPE de boyun verme şeklinde yaşanırken %5 ve %10 kolemanit de test numunelerin uzama gözlemlenip yırtılma ve kopma uzaması yüksek olarak hesaplanmıştır. numunelerin genellikle orta kısımlardan kopma ve boyun verme görünmüştür fakat saf YYPE numunelerin çeneye yakın bölgelerden kopması iç yapılarındaki olası hava boşluğuna yorumlanmıştır. Gerilim (MPa) / birim şekil değişimi (%) grafiğine baktığımız zaman (Şekil 3.2) numunelerin hemen hemen hepsi birbirine yakın kopma değeri gösterilmiştir. Burada Kopmadaki Çekme Gerinimi en yüksek değeri %2.45 ile %5 kolemanit olup en düşük değer ise %2 saf YYPE aittir.

### 3.1.2 Darbe Testi

Oda sıcaklığında Enjeksiyonda üretilen numuneler üzerinde yapılan darbe testinin sonuçları Şekil 3.9 ve Tablo 3.2'de gösterilmiştir. Bu test sonucunda oda sıcaklığında yapılan darbe testinde darbe dayanımı en yüksek malzemenin 37.84 kJ/m<sup>2</sup> ile saf YYPE olduğu tespit edilmiştir. Darbe dayanımı en düşük numune, 12,74 kJ/m<sup>2</sup> ile %10 Üleksit den üretilen darbe numunesidir.



Şekil 3. 9. YYPE/ Bor bileşenlerin darbe dayanımı sonuçları

Tablo 3. 2. YYPE/Bor bileşenlerine ait darbe testi sonuçları

| Malzeme              | Joule | kJ/m <sup>2</sup> | %     |
|----------------------|-------|-------------------|-------|
| <b>Saf YYPE</b>      | 37,84 | 39,68             | 75,83 |
| <b>%5 Kolemanit</b>  | 24,10 | 22,86             | 40,22 |
| <b>%10 Kolemanit</b> | 20,19 | 20,34             | 30,27 |
| <b>%15 Kolemanit</b> | 19,30 | 15,81             | 30,58 |
| <b>%5 Üleksit</b>    | 10,28 | 14,12             | 20,58 |
| <b>%10 Üleksit</b>   | 10,95 | 12,74             | 10,45 |
| <b>%15 Üleksit</b>   | 10,80 | 19,56             | 30,61 |
| <b>%5 Boroksit</b>   | 30,97 | 29,57             | 17,41 |
| <b>%10 Boroksit</b>  | 30,20 | 16,23             | 16,51 |
| <b>%15 Boroksit</b>  | 20,23 | 13,29             | 14,49 |

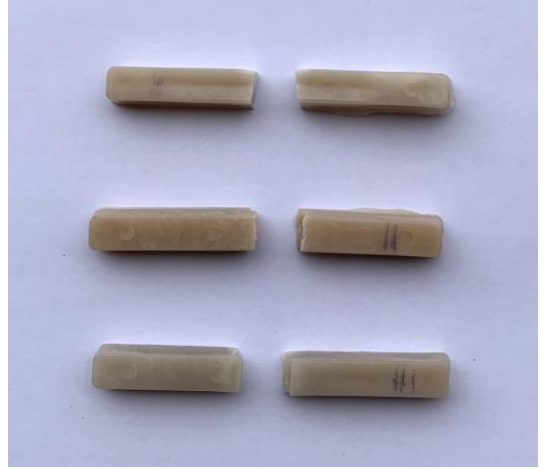
Tablo 3.3. YYPE/Bor bileşenlerine ait darbe testi sonuçları verilmiştir. katkıli kompozitlerden en yüksek enerji sönümleme değeri 29.57 kJ/m<sup>2</sup> ile %5 lik boroksit numunelerde elde edilmiştir. Tüm bor bileşenlerinde %5 ile 15 arasında artan katkı maddesi ilavesiyle YYPE polimerinin darbe dayanımında %30 ile %40 azalma olmuştur.

Darbe testi ASTM D256 standartlarına göre yapılmıştır. Bor minerallerin, YYPE matris etkisinin dayanıklılığını önemli ölçüde düşürmüştür. Saf YYPE'ye göre bor mineral katkıli YYPE kompozitlerde darbe tokluğu kJ/m<sup>2</sup>'de genel olarak %20 düşürülmüştür. Diğer testlerde görülen düşük katkı miktarındaki azalma, darbe testin'de hızın da etkisiyle daha belirgin hale gelmiştir. Kritik oranın altındaki katkı miktarı darbe dayanımında azalmaya neden olup, kritik değerin üzerindeki % katkı değerleri artıkça darbe dayanımın'da azalma gözlemlenmiştir. Beklendiği gibi boroksit, çatlak büyümesinin direncinde önemli bir artış gözlemlendi ve bu da darbe mukavemetinde önemli bir artışa neden oldu. Bu sonuç, mikro görüntülemelerde meydana gelen çatlak yayılımının farklı mekanizmalar tarafından gerçekleştirildiğini doğrulamaktadır. Bu kırılma mekanizmaları, fiber çözünmesi, fiber köprüsü, fiber çekme ve fiber kırılması gibi daha önce tarif edilmiştir. Yukarıda bahsedilen değerler etkili olsa da darbe testlerinde kırılma davranışı en etkili mekanizmadır. Saf YYPE'den sonra en yüksek darbe dayanımı değerleri 29,57 kJ/m<sup>2</sup> ile %5 boroksit katkıli numunelerde elde edildi. Fakat boroksit oranı artıkça darbe dayanımı azalma olmuştur. Nitekim diğer katkıli numuneler de ise % katkı oranı artıkça numune içerisindeki tane sayısı ve boşluklardan sebep daha düşük dayanım seğılendiği gözlemlenmiştir.

Tanrikulu ve ark. [25], bor mineralleri içeren polietilen ve poliüretan malzemelerin mekanik ve termal özellikleri incelenmiştir. Numuneler ekstrüderde üretilmiş sonrasında ise enjeksiyon kalıplama yöntemi ile çekme ve darbe test çubukları elde edilmiştir. Polietilen tabanlı malzemelerin darbe dirençlerinde dikkate değer bir düşüş söz konusuyken, poliüretan malzemeler için beklenenin aksine bazı örnekler için artış gözlenmiştir



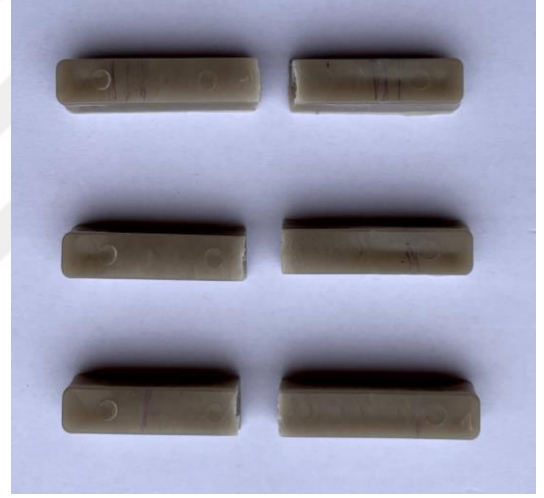
(a) Saf YYPE



(b) K Colemanit / YYPE



(c) Üleksit / YYPE



(d) Boroksit / YYPE

Şekil 3. 10. Saf YYPE ve bor katkılı numunelerin darbe deneyi görüntüleri

Şekil 3.10 (a) da saf YYPE numunesinin darbe testinde yüksek tokluk sergilediğinden kırılma gerçekleşmemiştir ve bu durum sonuçlara yansımıştır. Bor katkılı kolemanit (b), üleksit (c) ve boroksit (d) katkılı saf YYPE numuneler gevrek kırılma gerçekleşmiştir. Buda numuneleri katkı oranları saf YYPE göre daha gevrek duruma geldiğini göstermektedir.

### 3.1.3. Üç Nokta Eğme Testi

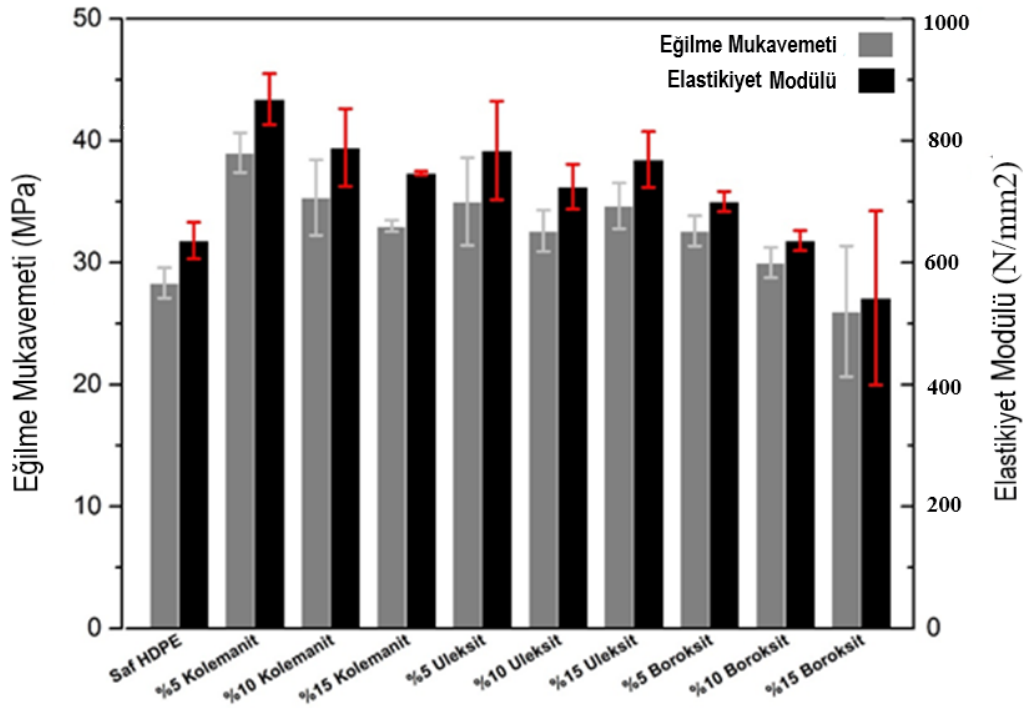
Eğme testlerinden elde edilen sonuçlara hemen hemen aynı değerler eldi edilmiştir. Buna göre en yüksek eğilme dayanımı 39 MPa ile %5 kolemanit den üretilen numunede gözlenirken en düşük eğilme dayanımı 26 MPa ile %15 üleksit'den elde edilen numunesinde görünmüştür. Eğilme deneyinden elde edilen eğilme gerilimi / sehim grafiği Şekil 3.11'de verilmiştir.

Eğilme test numuneleri ASTM D790 uluslararası standartlara göre hazırlanmıştır. Tasarlanan numuneler yuvarlak veya dikdörtgendir. Bu çalışmada kullandığımız dikdörtgen çubukların 3 nokta eğme testi sonuçları yukarıda verilmiştir. Numunelere uygulanan kuvvet sonucu şekil değiştirme veya deformasyon gözle görülür bir biçimde meydana gelmemektedir. Numunenin yüksek tokluk ve absorpsiyon eneji sayesinde herhangi bir çatlak veya yüzey gerilmesi saptanmamıştır. Eğilme testinde içindeki katkı mineralli farketmeksizin eğilme dayanımı ve elastikiyet modülü birbirine çok yakın sonuçlar vermiştir.

Tablo 3. 4. YYPE/Bor bileşiklerine ait eğme testi sonuçları

| Malzeme              | Eğilme Dayanımı (MPa) | Eğilmedeki Elastikiyet Modülü (N/mm <sup>2</sup> ) |
|----------------------|-----------------------|----------------------------------------------------|
| <b>Saf YYPE</b>      | 28                    | 700                                                |
| <b>%5 Kolemanit</b>  | 39                    | 900                                                |
| <b>%10 Kolemanit</b> | 35                    | 810                                                |
| <b>%15 Kolemanit</b> | 33                    | 750                                                |
| <b>%5 Üleksit</b>    | 35                    | 800                                                |
| <b>%10 Üleksit</b>   | 32                    | 790                                                |
| <b>%15 Üleksit</b>   | 34                    | 840                                                |
| <b>%5 Boroksit</b>   | 32                    | 770                                                |
| <b>%10 Boroksit</b>  | 30                    | 700                                                |
| <b>%15 Boroksit</b>  | 26                    | 580                                                |





Şekil 3. 11. YYPE/Bor bileşiklerine ait eğme testi sonucu sütun grafiği

Şekil 3.11’de gösterildiği gibi saf YYPE (HDPE) ye eklenen çeşitli bor minerallerin eğilme mukavemeti ve eğilmede elastikiyet modulu, katkı minerali içermeyen YYPE’nin eğilme mukavemeti 28.33 MPa olarak gösterilmiştir. Kolemanit katkılı bor minerali diğer mineral gruplarına nazaran daha yüksek mukavemet göstermiştir. Bu grup içerisinde %5 katkılı kolemanit en yüksek değere ulaşmış, katkı oranı arttıkça numunelerde mukavemet değerinin azaldığını görülmüştür. Ortalama 3 ayrı bor minerallerin bir birlerine yakın değerlere ulaşılmıştır. Üleksit katkılı bor mineralin diğer numune gruplarının aksine, katkı oranı arttıkça azalma olmamıştır. %5 kolemanit numunesi 39 MPa ile aynı grup dahilinde en yüksek değere ulaşmıştır. Diğer numunelerin tersine saf YYPE eğme deneyinde diğer gruplardan daha düşük mukavemet değeri göstermiştir. Burada lineer baskı sonucu numunede oluşan eğilme mukavemetini katkı mineralleri doğrudan bağlantılı olduğunu gösterir. Katkı minerallerin saf YYPE nazaran daha yüksek mukavemet değeri göstermesi, mineral-dolgu bağlarından kaynaklanmaktadır. Yapılan deney de hiçbir numune kırılmamıştır. Genel olarak yüksek tokluğu gösterdiler. Sinan Göktaş, ve arkadaşları [26] cam elyaf takviyeli polyester malzemenin, çinko borat katkısı ile üretimi, malzemede meydana gelen mekanik ve kimyasal etkileri araştırmışlar. Eğme

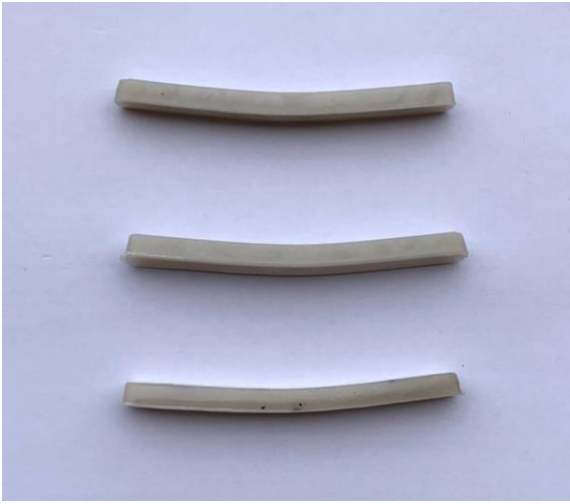
mukavemetine göre Katkı oranının artması çekme dayanımında kayba neden olmuştur. Üç nokta eğme testinde çinko borat %10 oranında eklendiğinde eğilme gerilmesinde saf YYPE'ye göre %14' lük artış meydana gelmiştir.



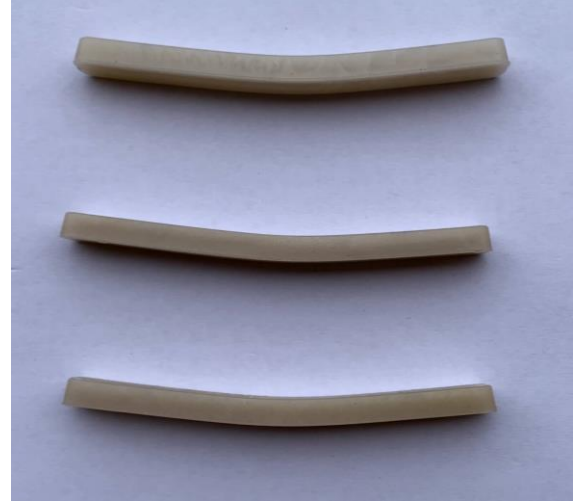
(a) Saf YYPE



(b) K Colemanit / YYPE



(c) Üleksit / YYPE



(d) Boroksit / YYPE

Şekil 3. 12. YYPE/Bor bileşiklerine ait eğme testi sonrası fotoğrafları

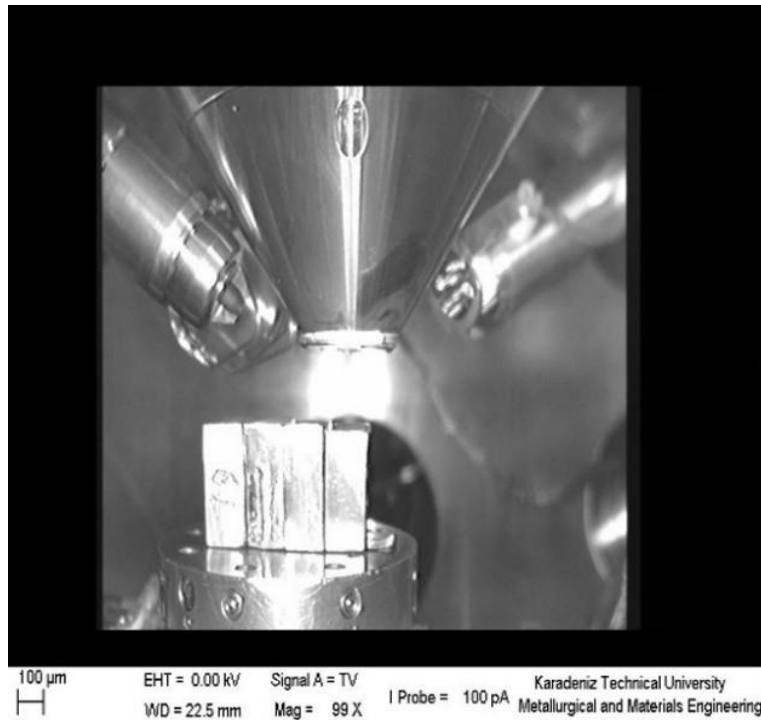
Numunelere uygulanan maksimum eğilme dayanımı 70 MPa ile 80 MPa arasında olmasına rağmen numuneler deney sonrası nispeten şekillerini koruyabilmiş ve herhangi bir deformasyon gerçekleşmemiştir. Şekil 3.12’de deney sonrası numunelerin fotoğrafları gösterilmektedir.

### 3.2. Standart Deney Numunelerin Morfolojisi

#### 3.2.1. SEM (Taramalı Elektron Mikroskopi)

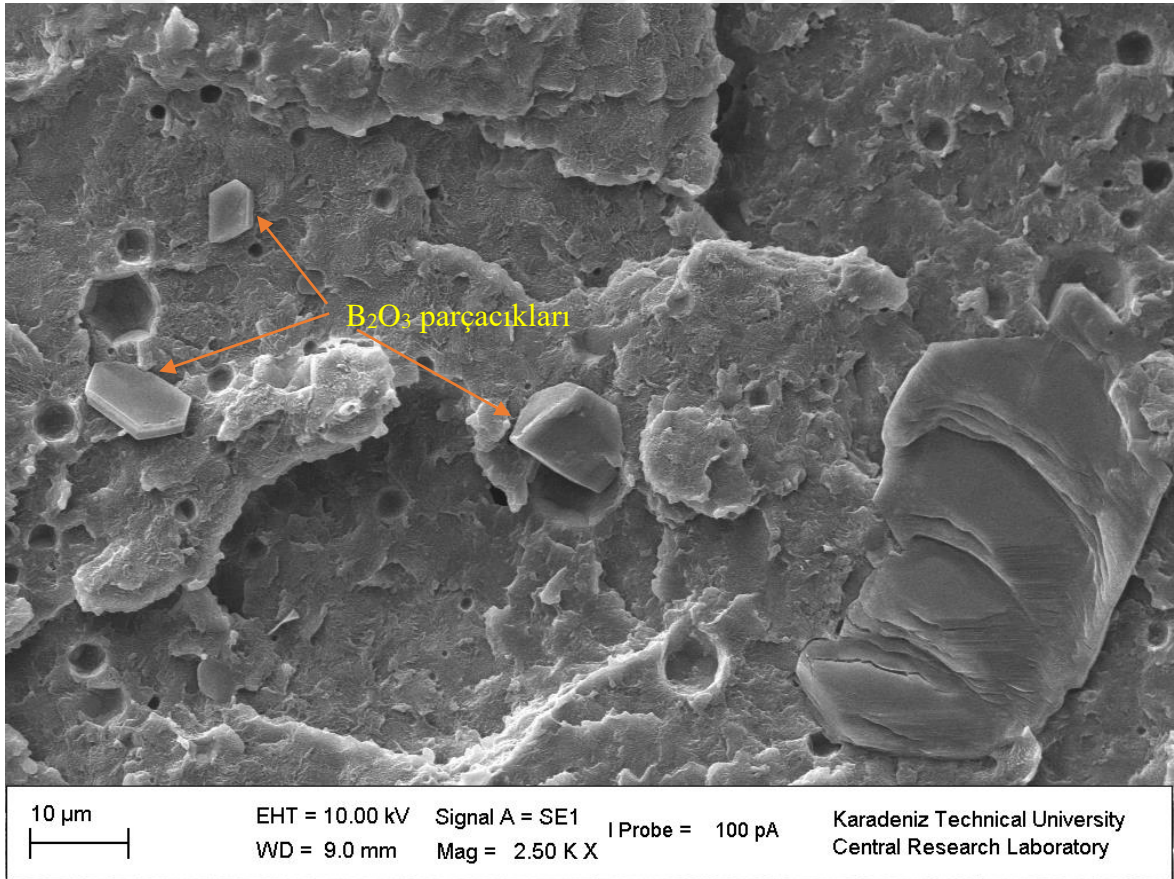
SEM-EDS analizleri ile maddenin içeriği ve bulunuyorsa alt bileşenleri hakkında kalitatif ve yarı kantitatif bilgi elde edilebilmektedir. Analize başlamadan önce numunelere Altın kaplama yapılmıştır. Kaplama yapılmasının amacı iletken olmayan numunelerden elektron akışını sağlayarak görüntü alabilmektir.

Çalışmanın bu aşamasında enjeksiyon kalıplama yöntemi ile üretimi gerçekleştirilen Saf YYPE, %5, %10, %15 kolemanit, üleksit ve boroksit numunelerin SEM-EDS analizleri yapılmıştır. Şekil 3.13’da, SEM analizleri verilmektedir.



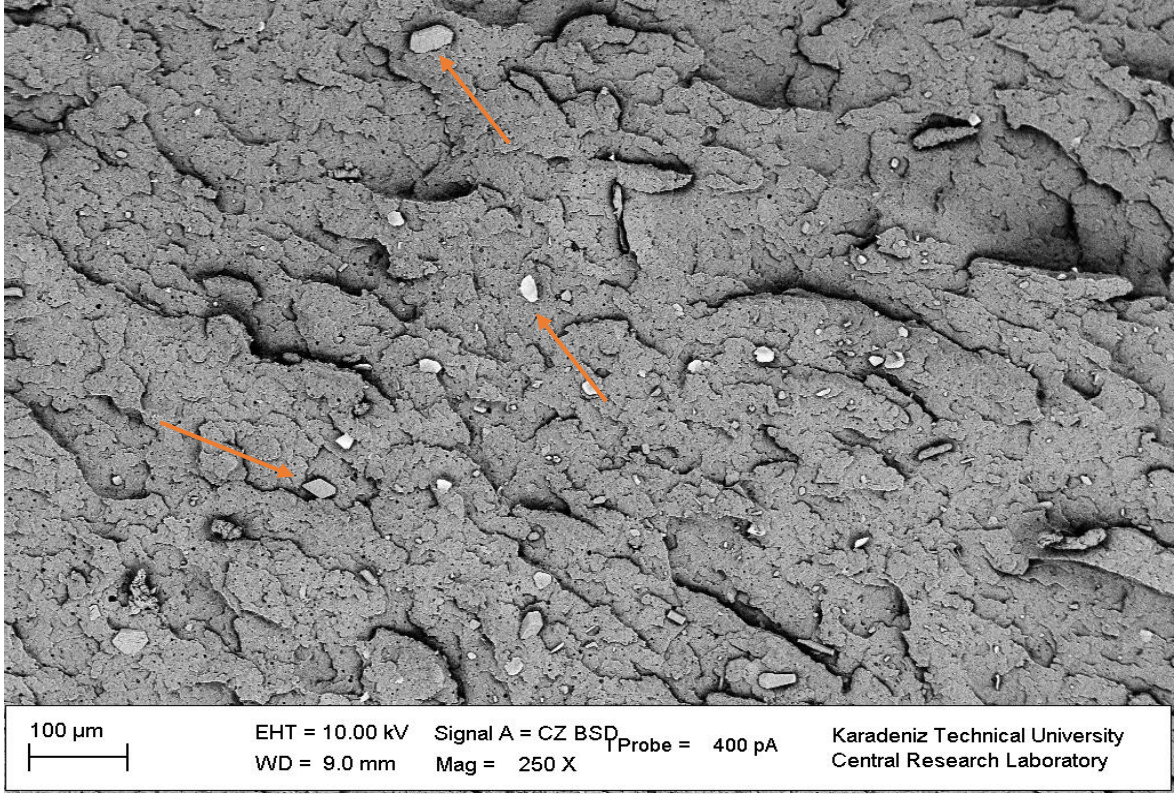
Şekil 3. 13. Numunelerin SEM cihazındaki görüntüsü

Kullanılan bor bileşiklerinin ve üretilen YYPE-Bor kompozitlerin'in mikro yapıları taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla incelendi. Bor bileşiklerinin ve üretilen kompozitler'in kırılan yüzeyi altın ile kaplandıktan sonra çeşitli büyütme oranlarında SEM görüntüleri elde edildi. Mekanik test sonrası kolemanit, üleksit ve  $B_2O_3$  katkılı YYPE kompozitlerinin SEM görüntüsü Şekil 3.14 ile Şekil 3.22 arasında verilmiştir. SEM görüntülerinden görüldüğü gibi kolemanit, üleksit  $B_2O_3$  tozlarının ortalama büyüklükleri 1-100 nm aralığında değişmektedir.  $B_2O_3$  parçacıkları daha çok birbirinden bağımsız parçacıklar olarak görünürken, üleksit ve kolemanit tozlarının ara ara kümeleştiği (topaklandığı) görülmektedir.

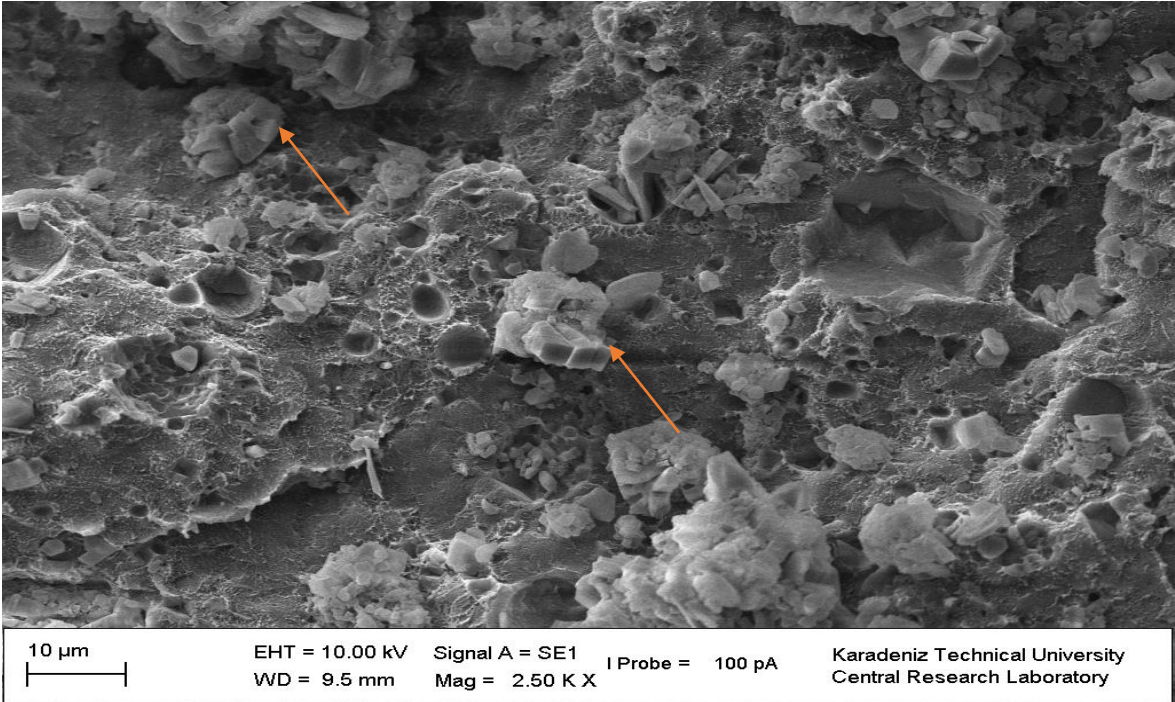


Şekil 3. 14. %5 Boroksit katkılı YYPE SEM görüntüsü



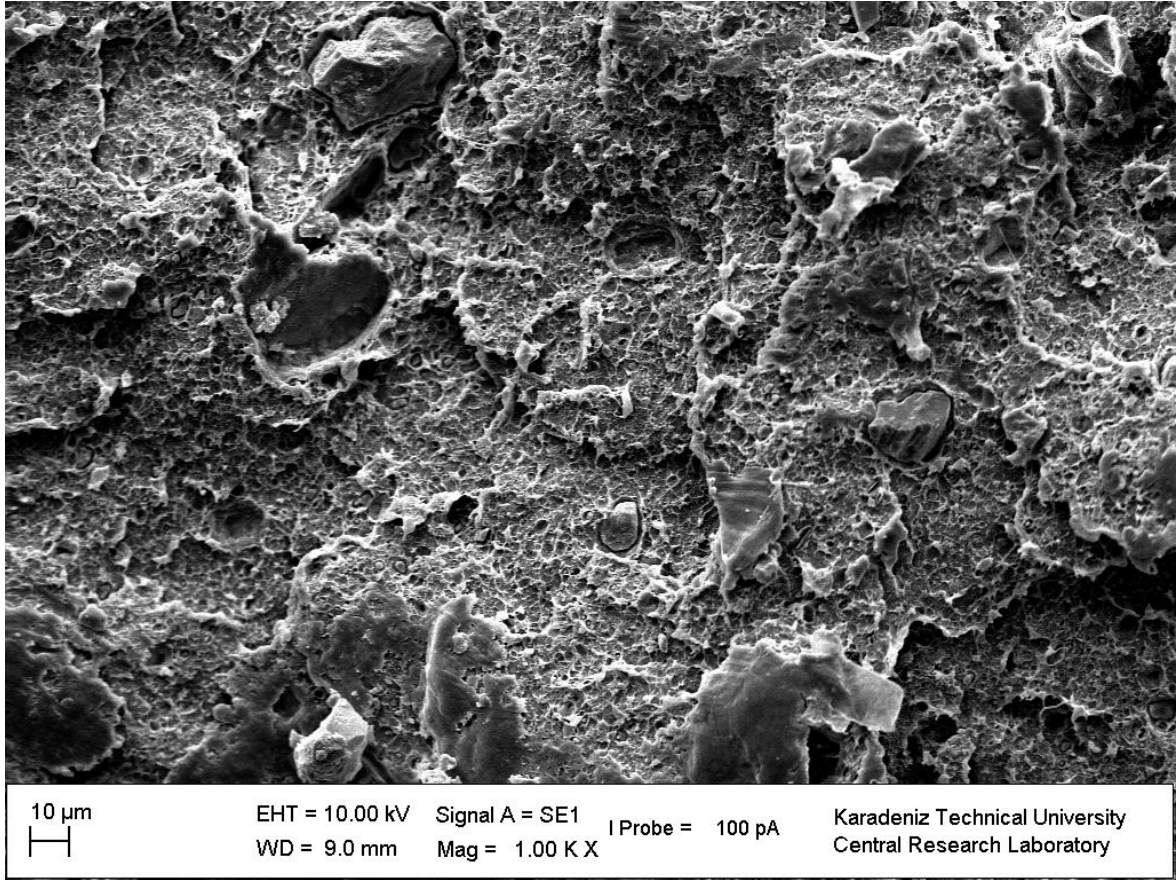


Şekil 3. 15. %10 Boroksit katkılı YYPE SEM görüntüsü



Şekil 3. 16. %15 Boroksit katkılı YYPE SEM görüntüsü

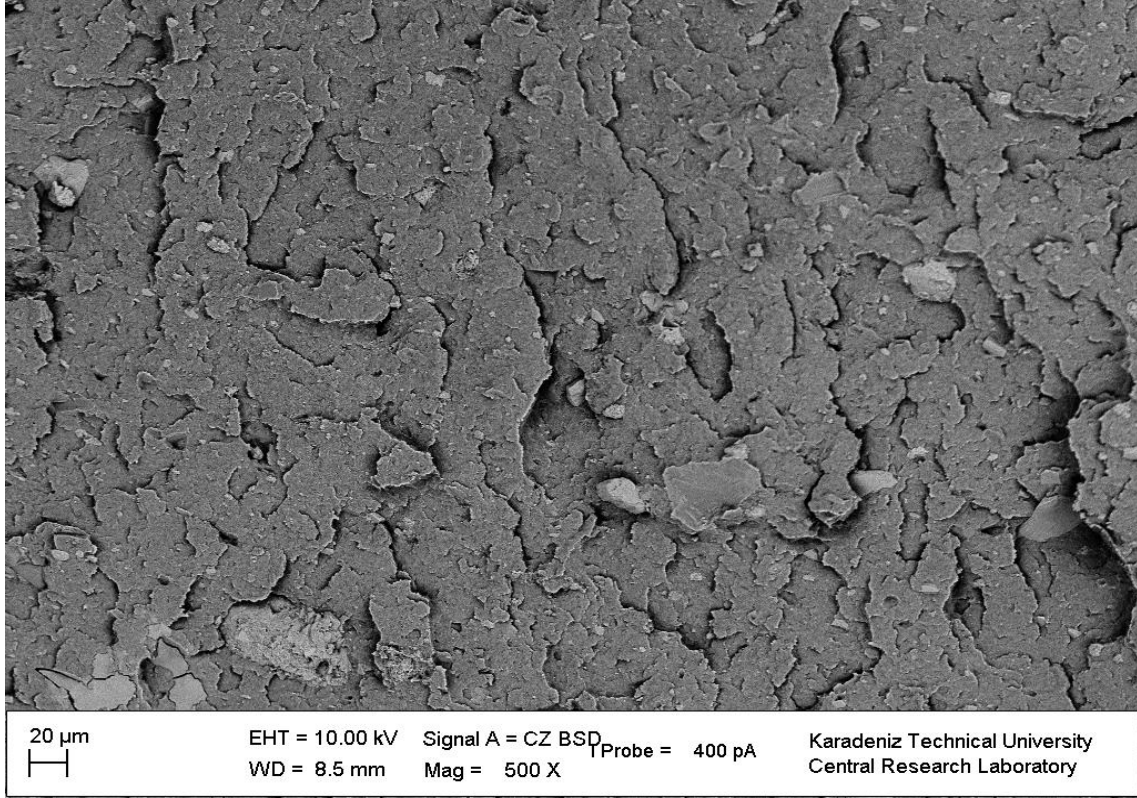
%5, %10 ve %15 üleksit katkılı YYPE kompozit numunenin SEM görüntüsü Şekil 3.17'den şekil 3.19'e verilmiştir. Görüntü, YYPE-%5 üleksit kompozit numunenin darbe testi sonucu kırılan yüzeyinden elde edilmiştir. Kılıma anındaki yüzeyde oluşan kırılma şekli ve üleksit tanelerin nispeten iri taneli ve köşeli olduğundan daha net bir şekil'de görülmektedir.



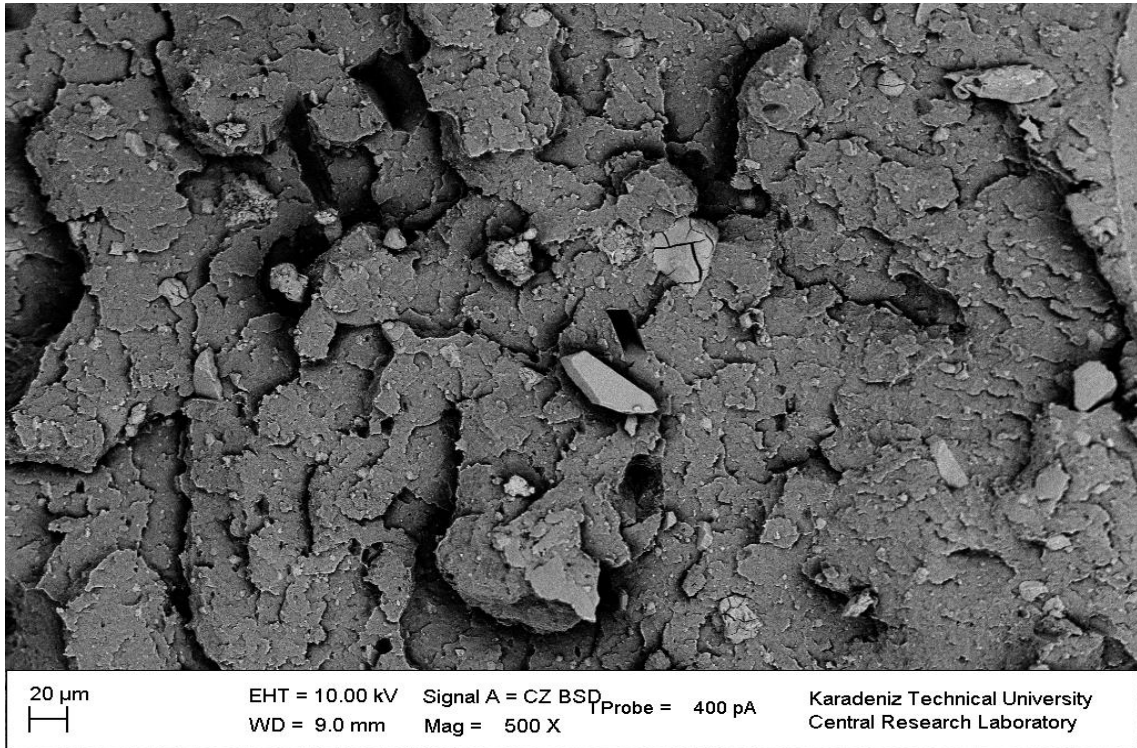
Şekil 3. 17. %5 Üleksit katkılı YYPE numunesinin SEM görüntüsü

SEM ve EDS görüntüleri darbe deneyi sonucunda elde edilmiştir. Diğer testlerin aksine darbe testinde düz bir yüzey elde edildiğinden tercih edilmiştir. Ayrıca saf YYPE numunesinin SEM görüntüleri numunenin kırılmamasından dolayı görüntü alınmamıştır.



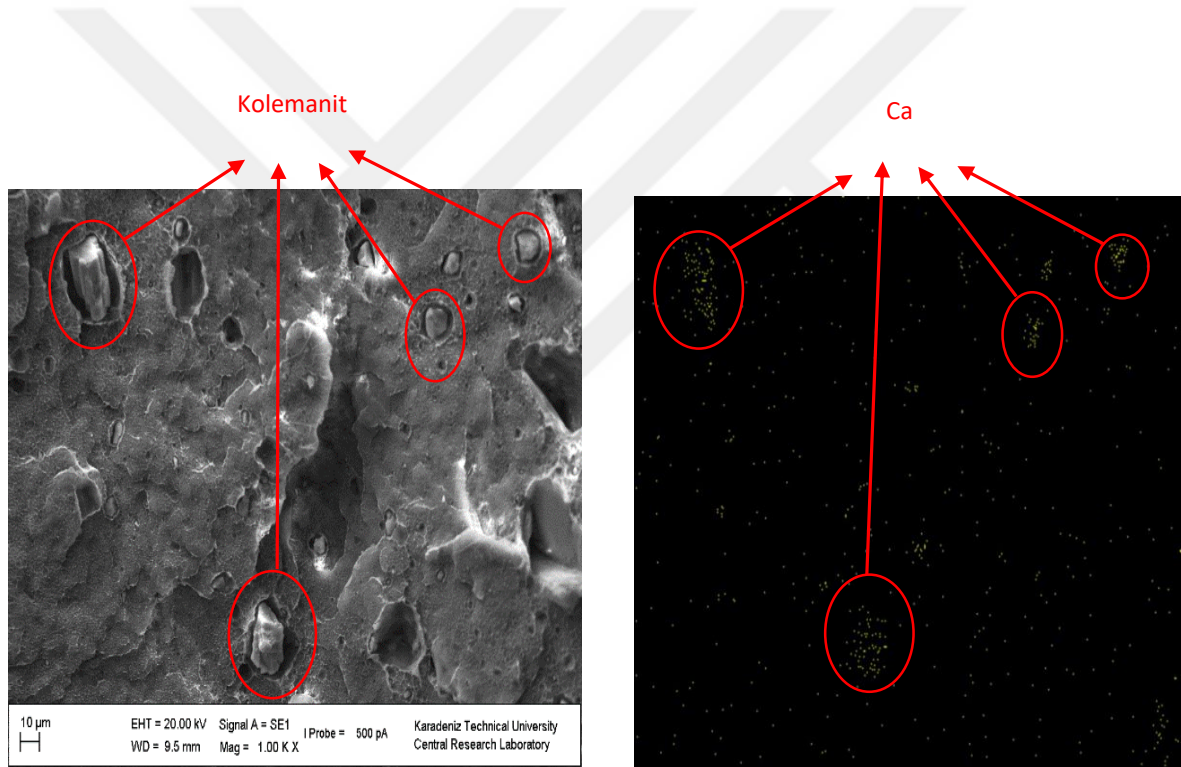


Şekil 3. 18. %10 Üleksit katkılı YYPE numunesinin SEM görüntüsü



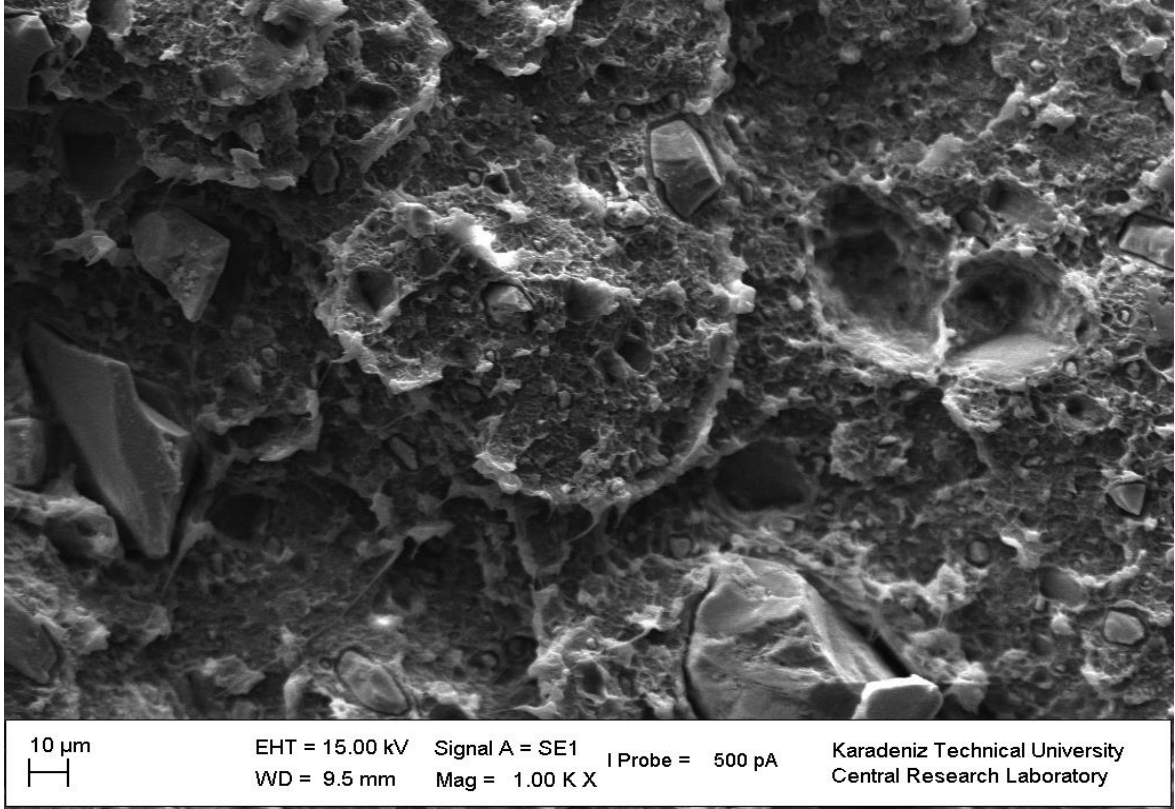
Şekil 3. 19. %15 Üleksit katkılı YYPE numunesinin SEM görüntüsü

%5 kolemanit katkılı YYPE kompozit malzemesinin SEM ve EDS mapping görüntüsü Şekil 3.20 (a)'de verilmiştir. Görüntü YYPE-%5 kolemanit kompozit malzemesinin darbe testi sonucu kırılan yüzeyinden elde edilmiştir. Şekilden YYPE içine dağılan farklı büyüklükteki kolemanit tozları belirgin şekilde görülmektedir. SEM görüntülerindeki tozların kolemanit olduklarını belirlemek için EDS (Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi) analizi gerçekleştirilmiştir. EDS, X-ışınlarının numune ile etkileşimi esasına dayanan ve numunelerin elemental analizi ya da kimyasal karakterizasyonunda kullanılan bir yöntemdir. Kolemanitin ( $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) kimyasal bileşimi Ca içerdiği için EDS mapping analizin'de SEM fotoğrafındaki Ca atomları'nın dağılımı başka bir deyişle yapı içinde kolemanit dağılımı gözlemlenmiştir.

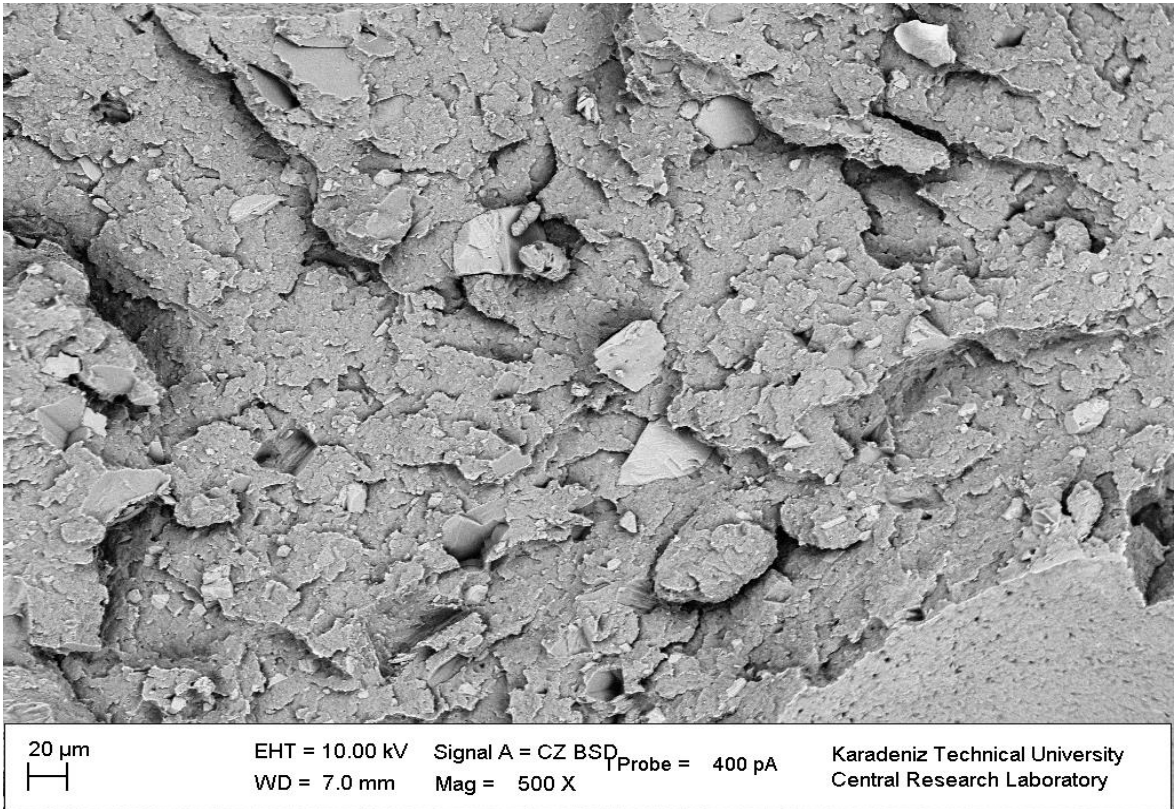


Şekil 3. 20. (a) YYPE %5 Kolemanit'in SEM ve (b) EDS mapping görüntüsü

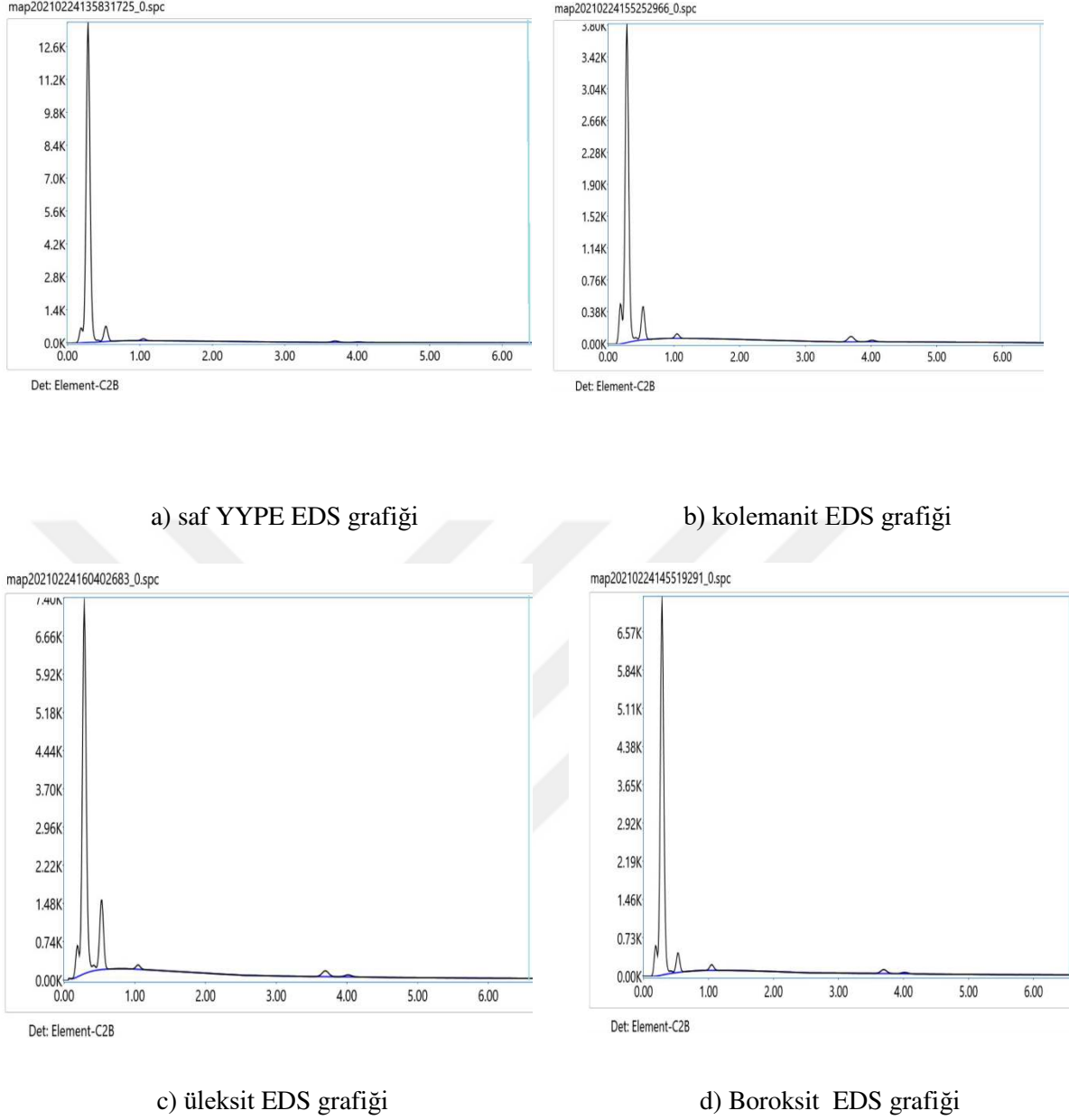




Şekil 3. 21. %10 kolemanit katkılı YYPE numunesinin SEM görüntüsü



Şekil 3. 22. %15 kolemanit katkılı YYPE numunesinin SEM görüntüsü

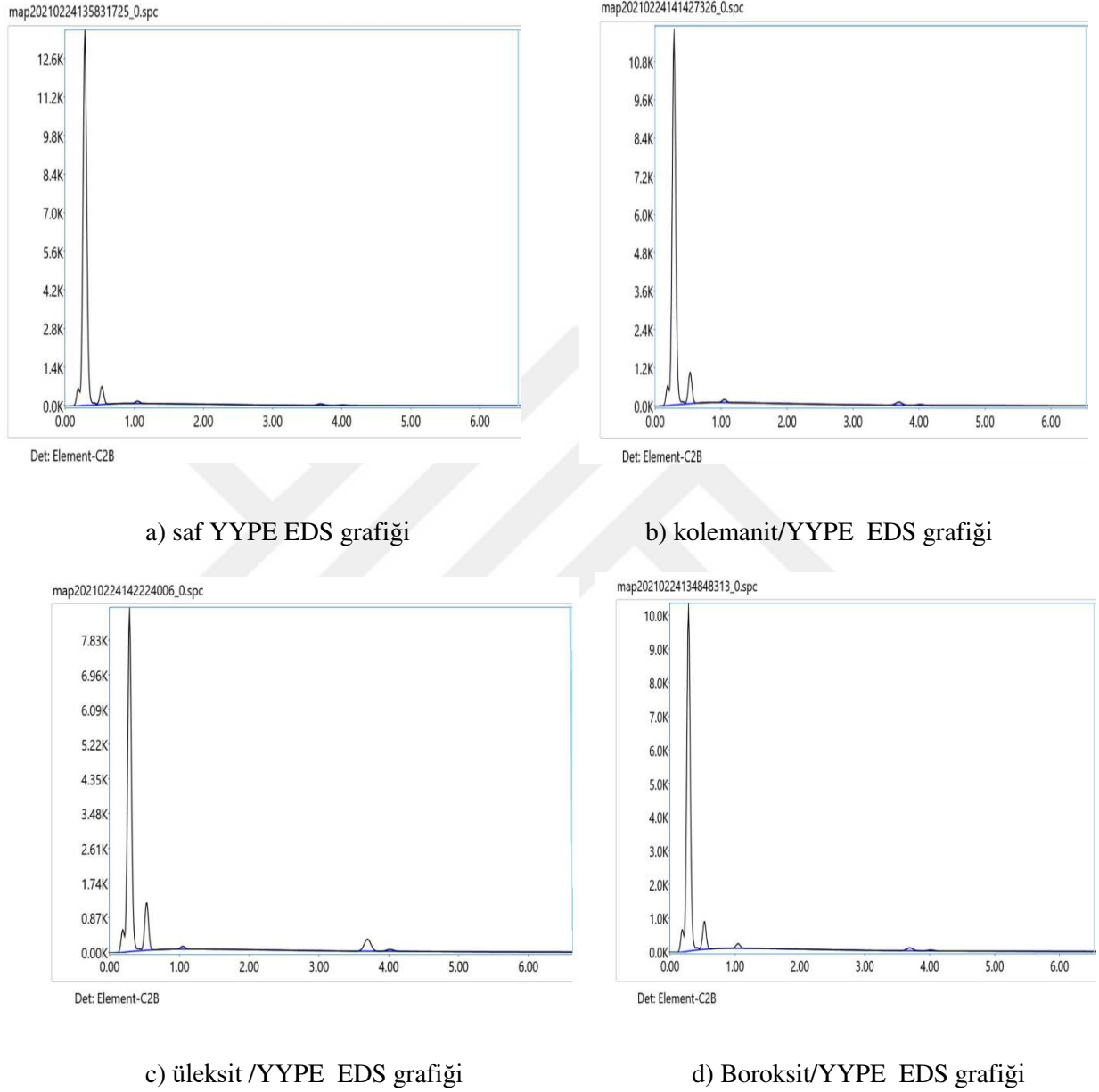


Şekil 3. 23. YYPE/Bor minerallerine ait darbe testi sonucu EDS grafikleri

Darbe deneyinin SEM görüntüleri incelediğimizde YYPE içerisinde katılan minerallerin tane boyutu ve katkı miktarına bağlı olarak numunelerde boşluk oranı ve darbe sonucu oluşan yüzeyi inemsi yapıya dönüştüğünü gözlemlenmiştir.

%5 kolemanit ve %5 üleksiti karşılaştırdığımızda üleksitin daha iri taneli olması YYPE kompozitin çekme deneyinde kopmaya daha direnci davranmıştır. %5 kolemanit katkılı YYPE yüzeyi daha sünek ve pürüzsüz gözükürken %5 üleksit katkılı YYPE is daha

iğnemi görüntü sergilemiştir. %10 kolemanit darbe deneyi SEM görüntü incelendiğinde çekme sonucu daha saçaklı ve ince yapılar gözlemlenmiş, daha homojen yapı elde edildiğinden çekme sonucu sünek davranış sergilemiştir.



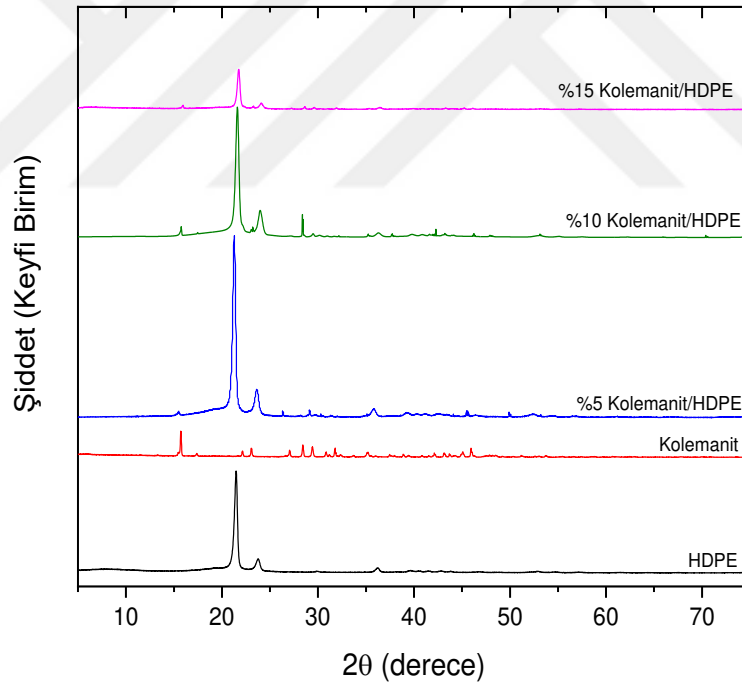
Şekil 3. 24. YYPE/Bor minerallerine ait darbe testi sonucu EDS görüntüleri

Darbe deneyin sonucu numunelerin SEM görüntüleri eklendi (Şekil 3.22). 10 ile 15 kV arasında 500x büyütmede sıvı azot ortamında darbe sonucu kırılan numunelerin yüzeyleri incelendi. Numunelerin kırılan kısımların parlak bölgeleri altın kaplama sonucu

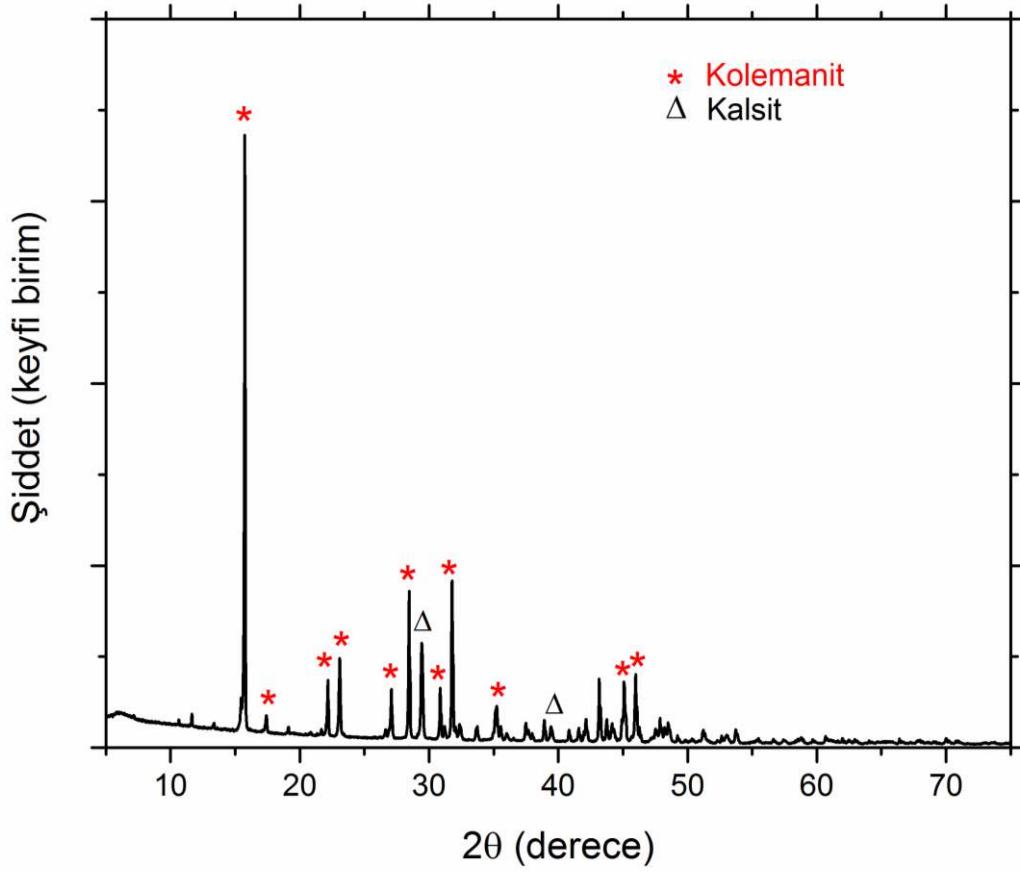
ve düzensiz yüzeye sahip olduğundan dolayı farklı kontrast’da görülmektedir. Numuneleri içindeki katkı miktarları ve onlara bağlı tane boyutları net bir şekilde tamamen homojen olmayan yapılarda gözlemlendi.

### 3.2.2. XRD Test Analizi

Şekil 3.25’de kullanılan YYPE ve kolemanit katkılı kompozitler’in XRD analiz pik grafiği görülmektedir. Şekil 3.26 saf kolemanit ait XRD grafiği verilmiştir verilmiştir. Benzer şekilde Şekil 3.27, 3.28, 3.29 ve 3.30 da sırasıyla üleksit/YYPE, üleksit tozu, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YYPE ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozunun XRD desenleri verilmiştir.

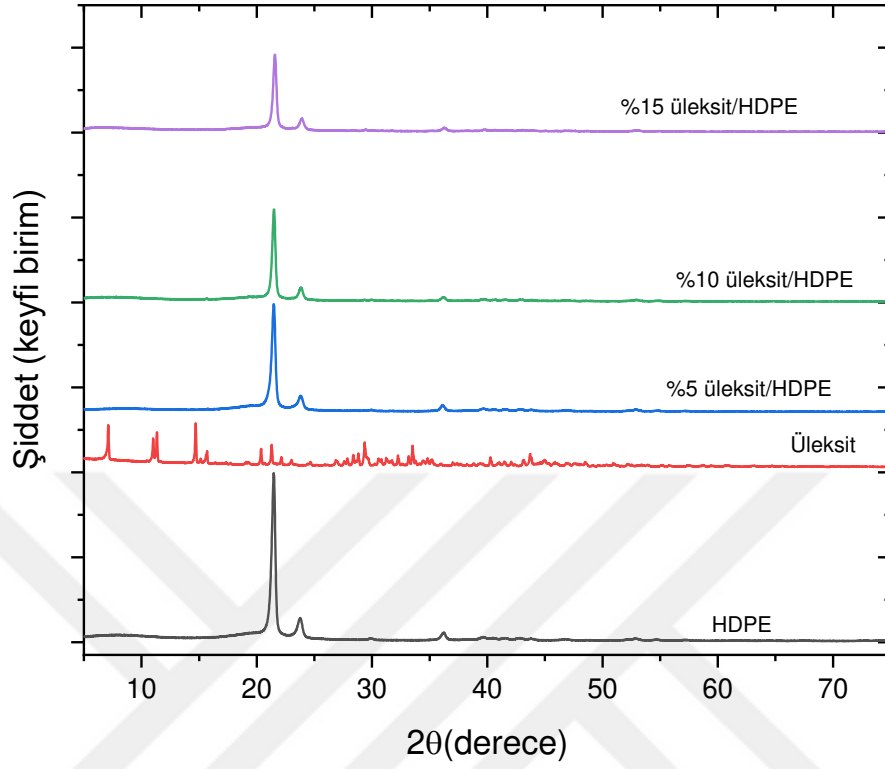


Şekil 3. 25. %5 %10 %15 kolemanit/YYPE kompozitlerin XRD analizleri

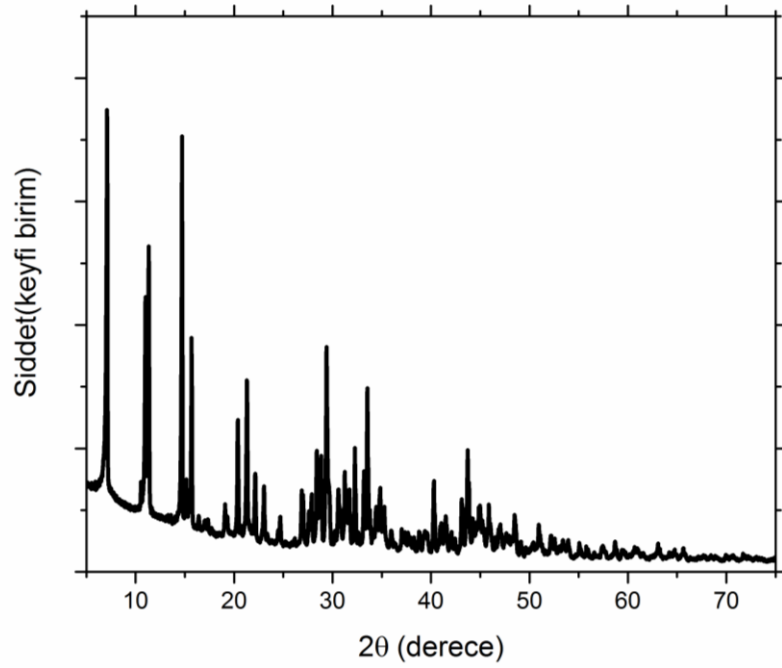


Şekil 3. 26. Kolemanit tozunun XRD grafiği

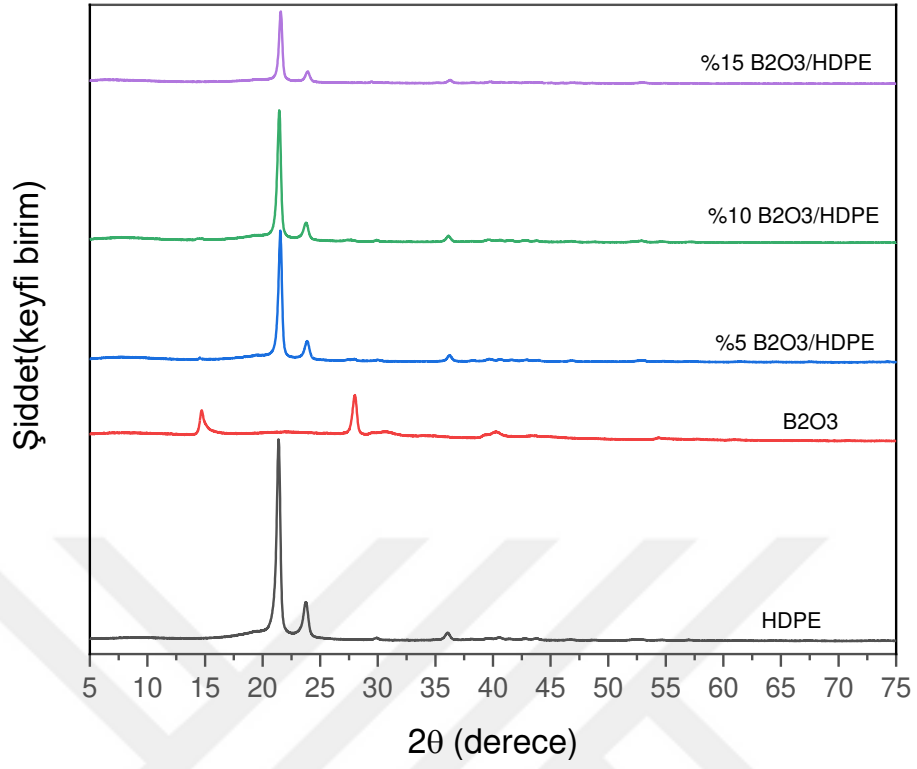
Bu analiz de, karışık minerallerin kristal boyutları dikkate alınmadan sadece pik yoğunlukları dikkate alınarak nicel bir analiz yapılmıştır. Teorik olarak, büyük bir karışımdaki bir mineralin tepe değeri, saf haldeki tepe değerinden daha düşüktür. Aynı mineralin pik değerleri farklı karışım oranlarında değişiklik göstermektedir. Bu nedenle bir numunedeki çok küçük mineral oranları (ppm) kantitatif olarak sağlıklı bir şekilde belirlenemez. Kantitatif analizler ile % düzeyinde analizler yapılabilmektedir. Pik değerlere dayalı analiz sonuçları özetlenmiştir.



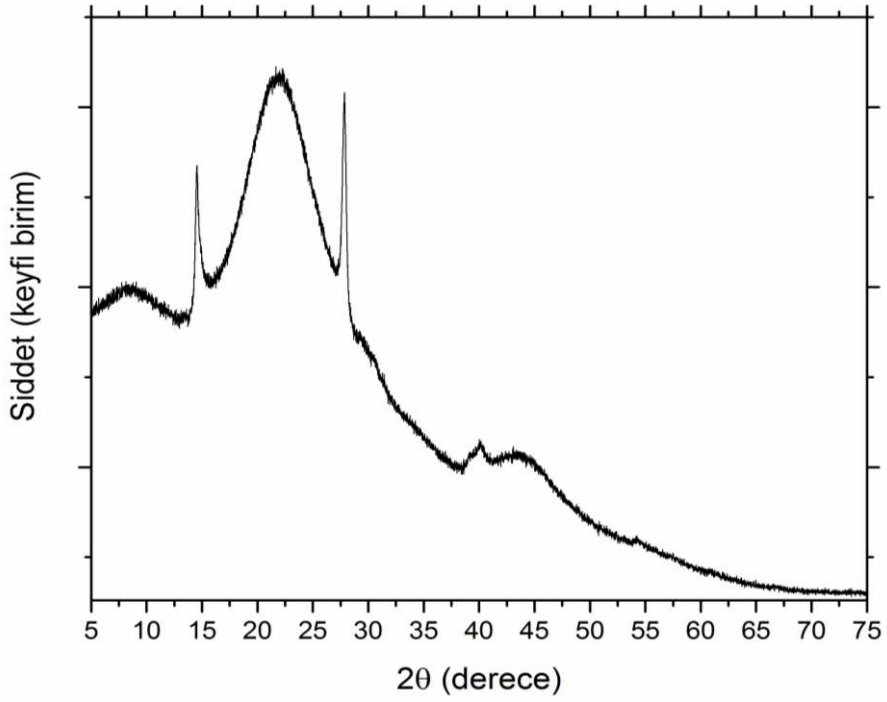
Şekil 3. 27. %5 %10 %15 üleksit/YYPE kompozitlerinin XRD analizleri



Şekil 3. 28. Üleksit tozunun XRD grafiği



Şekil 3. 29. %5 %10 %15 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YYPE kompozitlerin XRD analizleri



Şekil 3. 30. Boroksit tozunun XRD grafi



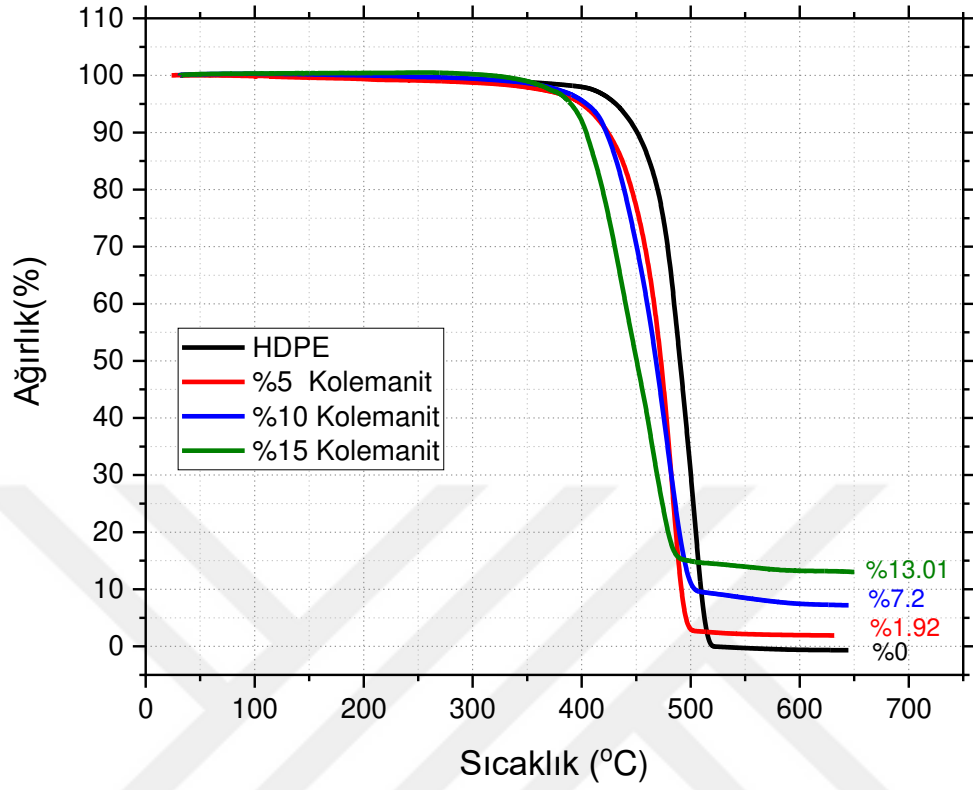
Şekil 3.26, 3.28 ve 3.30 incelendiğinde tepe değerlere göre beklenenden farklı değerler olduğu görülmektedir. Bu sayede kristal yapı dikkate alınmadan yapılan analizlerde yanlış değerlerin ortaya çıkacağı görülmektedir. Ayrıca sadece analizlerde yer alan ve içeriğini bildiğimiz karbon ve kalsiyum minerallerinin seçilmesinden sonra aday listesinde hala birçok mineralin olduğu görülmektedir. Bunun nedeni tepe değerlerinin yanında yer alan ikincil dalga boylarının  $K\alpha_1$  ve  $K\alpha_2$  değerlerinin de analize dahil edilmesidir. Yani 2. seviye dalga boyunun sadece analiz edilmesi gereken 1. seviye dalga boyuna eşlik etmesi de 2. seviye dalga boyunun kristal yapı olarak algılanmasına ve var olmayan bir mineral oluşmasına neden olur. Yazılım analizinde, kullanıcı tarafından benzer faktörlerin dikkate alınması gerekir.

### **3.3. Standart Deney Numunelerine Uygulanan Termal Testler**

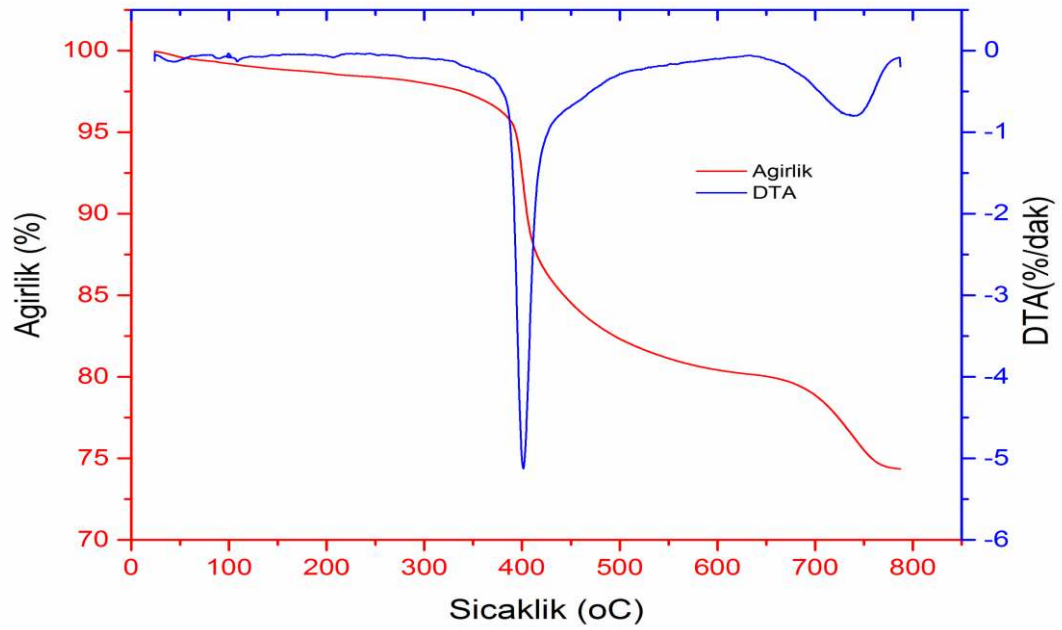
#### **3.3.1. Termogravimetre (TGA) Analizi**

Bu çalışmada, YYPE ve katkılı bor minerallerinin TG veya TGA termal analizi incelenmiştir. Birleştirilmiş numunelerin 30-650 °C sıcaklık aralığında termal davranışları incelenmiş ve tarama aralığında TGA eğrileri alınmıştır. Düşük ısıtma hızları ile yapılan taramalarda elde edilen TGA eğrisinde daha detaylı olarak görülebilirken, daha yüksek tarama hızlarında birçok detay kaybolmaktadır. Bu nedenle, bozunma kinetiği incelenirken tüm kompozitlerin 10 °C/dk'lık bir ısıtma hızında taranmasından elde edilen TGA eğrisi kullanıldı. Şekil 3.31'de 10 °C/dk ısıtma hızında elde edilen YYPE ve katkılı kolemanitin TG eğrileri belirlenmiştir.

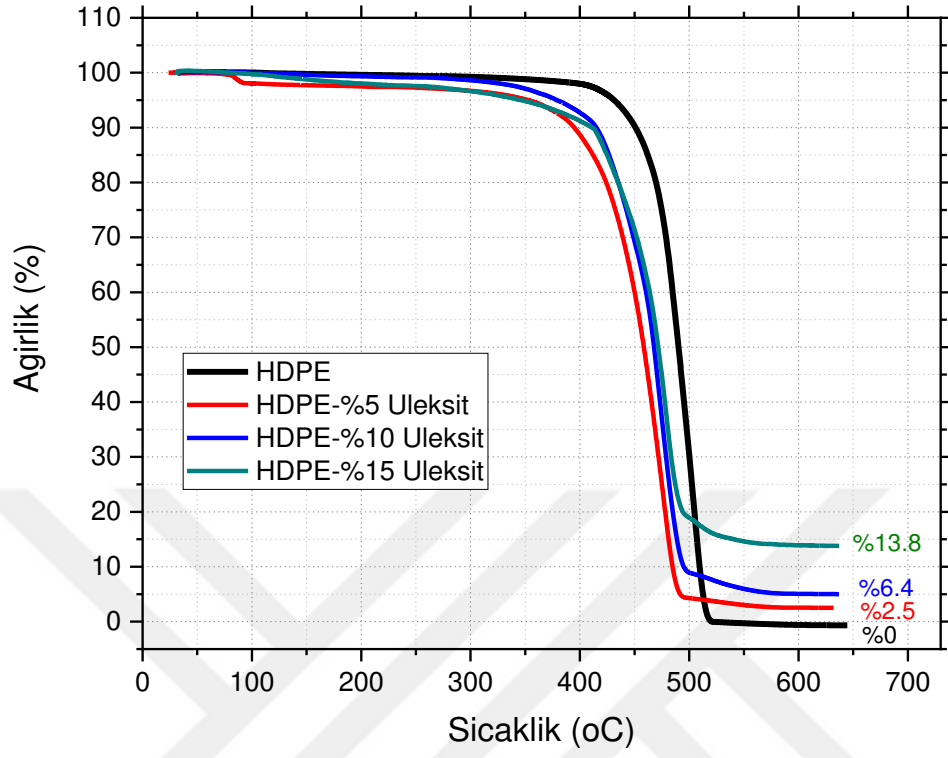
Şekil 3.31'de görüldüğü gibi saf YYPE ve katkılı kolemanit grupları yaklaşık 350 °C/dk kadar ağırlık kaybı yaşanmamıştır. En erken bozulma gösteren numune %15 katkılı kolemanit olup ve diğer katkılı numunelere nazaran daha az ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. Saf YYPE ise en yaklaşık 420 °C/dk kadar bozulma sergilememiştir fakat en fazla ağırlık kaybına uğrayan numunedir. Bilinen üzere bor 500 °C de kalsine edilir bu yüzden uygulanan sıcaklıkla birlikte numunelerin içerisindeki kolemanit mineralleri yanma sonucu % ağırlık oranlarında gözle görülür bir azalma gözlemlenmiştir.



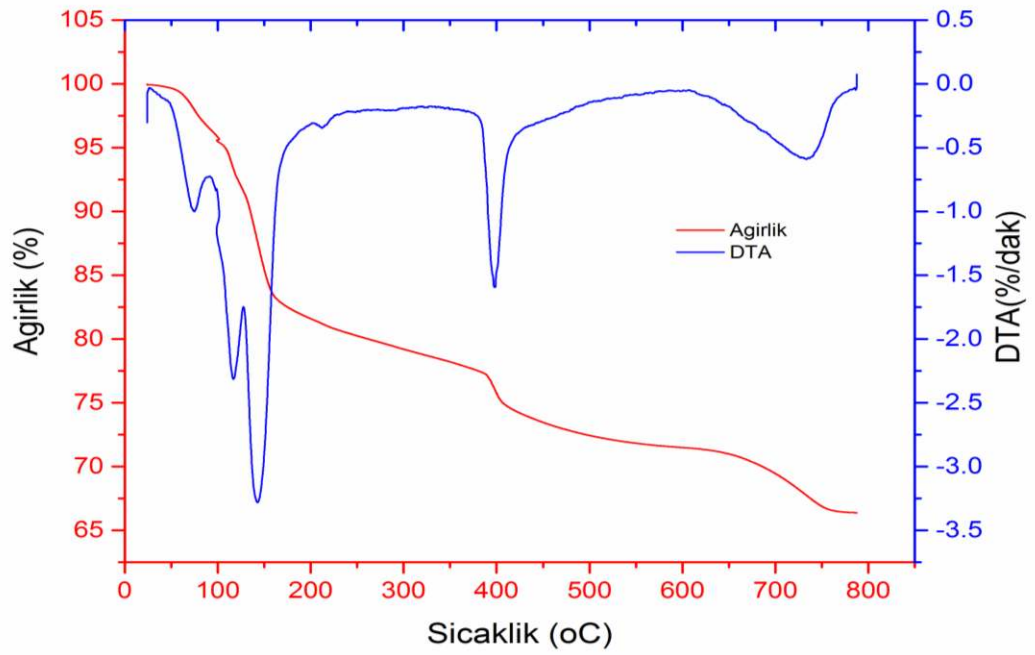
Şekil 3. 31. (a) YYPE / Kolemanit ait TGA grafiği



Şekil 3. 32. (b) Kolemanite ait DTA grafiği



Şekil 3. 33. (a) YYPE / Üleksit ait TGA grafiği



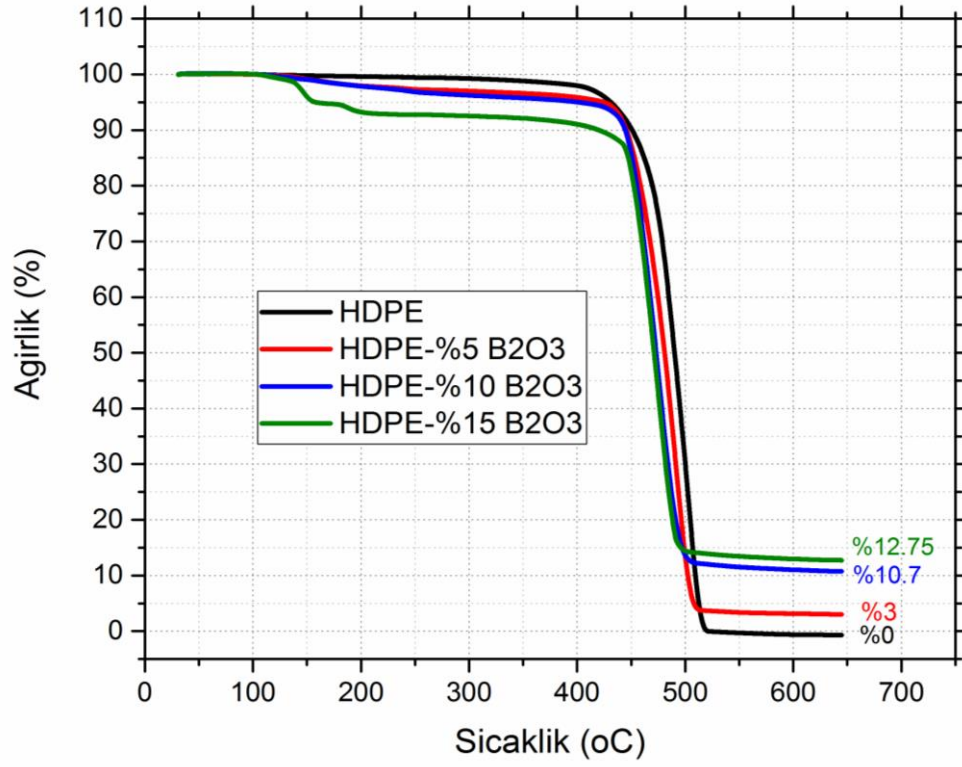
Şekil 3. 34. (b) Üleksite ait TG ve DTA grafiği

Şekil 3.32 (a) ve 3.33 (b)'de saf YYPE ve katkılı üleksit gurupları yaklaşık 250-300 °C/dk civarında ağırlık kaybı yaşanmıştır. En erken bozulma gösteren numune %5 katkılı üleksit ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. Saf YYPE ise en yaklaşık 420 °C/dk kadar bozulma sergilememiştir fakat katkısız olduğundan dolayı en fazla ağırlık kaybına uğrayan numunedir. Bilinen üzere bor 500 °C de kalsine edilir bu yüzden uygulanan sıcaklıkla birlikte numunelerin içerisindeki kolemanit mineralleri yanma sonucu % ağırlık oranlarında gözle görülür bir azalma gözlemlenmiştir.

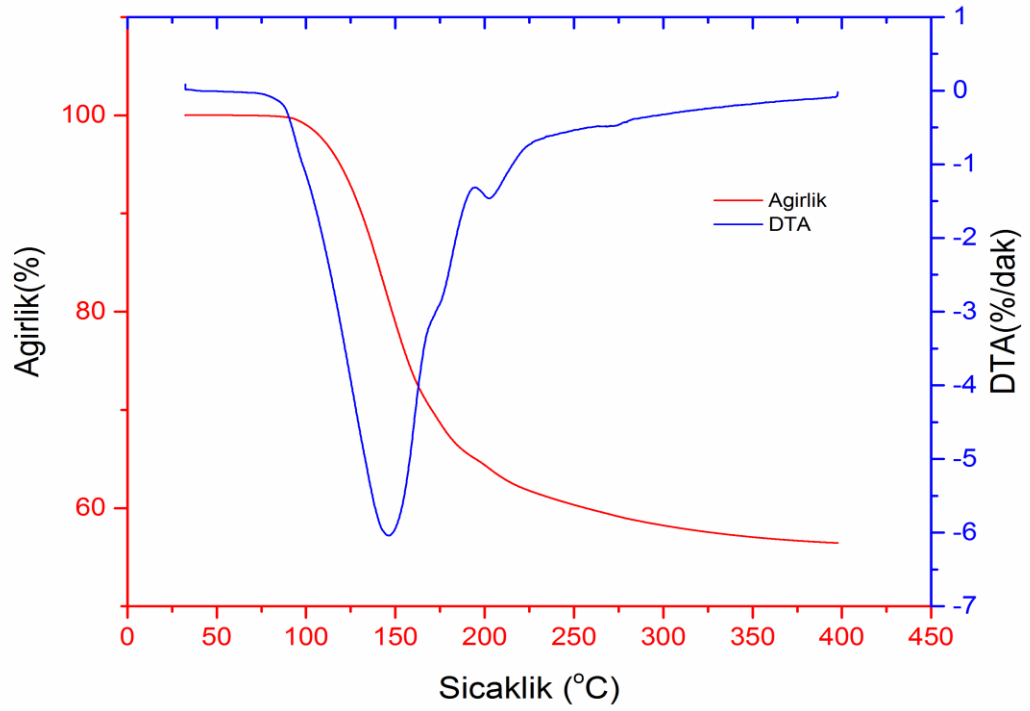
DTA enerji değişiminde numunenin sıcaklık farkı değişim pikleri 150 °C de yaklaşık %35 ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. Daha sonra soğutulup tekrar 400 °C de ısıtıldığında %15 ağırlık kaybı tespit edilmiştir.

Şekil 3.34 (a) ve 3.35 (b)'de saf YYPE ve katkılı boroksit gurupları yaklaşık 300-350 °C/dk civarında ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. En erken bozulma gösteren numune %15 katkılı boroksit ağırlık kaybı tespit edilmiştir. Fakat en az ağırlık kaybı numune ise yine %15 katkılı boroksit numunesi olmuştur. Saf YYPE haricinde en fazla ağırlık kaybı %5 katkılı boroksit numunesi olmuştur. Saf YYPE ise en yaklaşık 420 °C/dk kadar bozulma sergilememiştir fakat katkısız olduğundan dolayı en fazla ağırlık kaybına uğrayan numunedir.

DTA enerji değişiminde numunenin sıcaklık farkı değişim tek pik olarak 150 °C de yaklaşık %40 ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. Daha sonra soğutulup tekrar ısıtıldığında küçük pikler haricinde herhangi bir ağırlık kaybı tespit edilmemiştir.



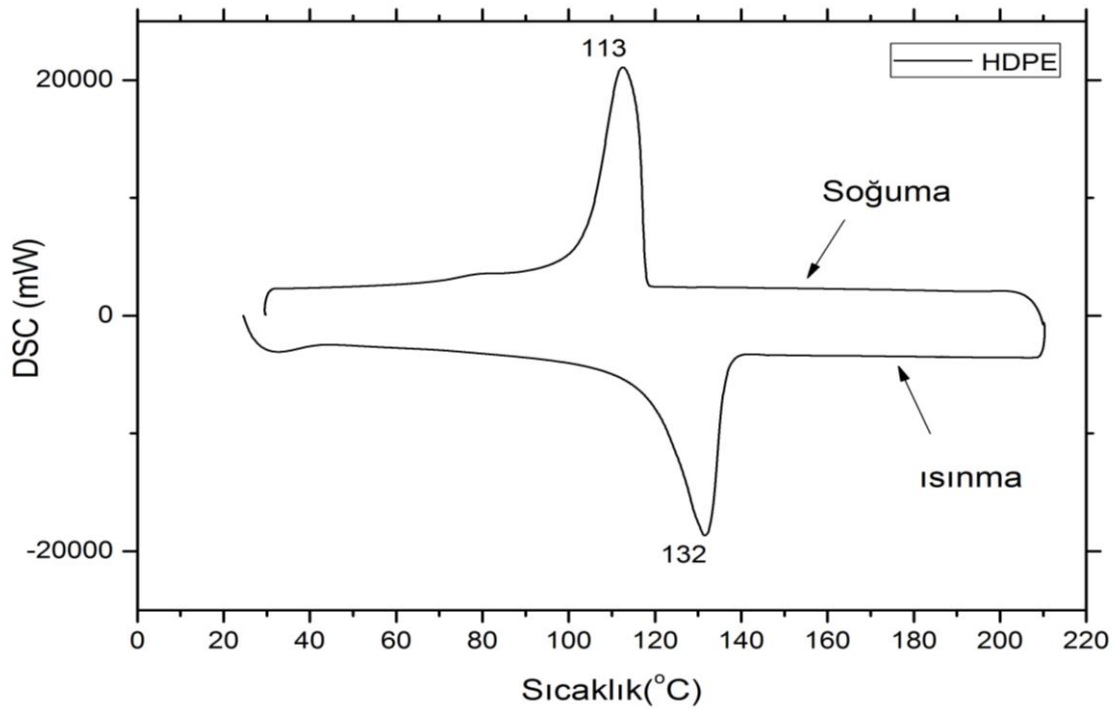
Şekil 3. 35. (a) YYPE / Boroksit ait TGA grafiği



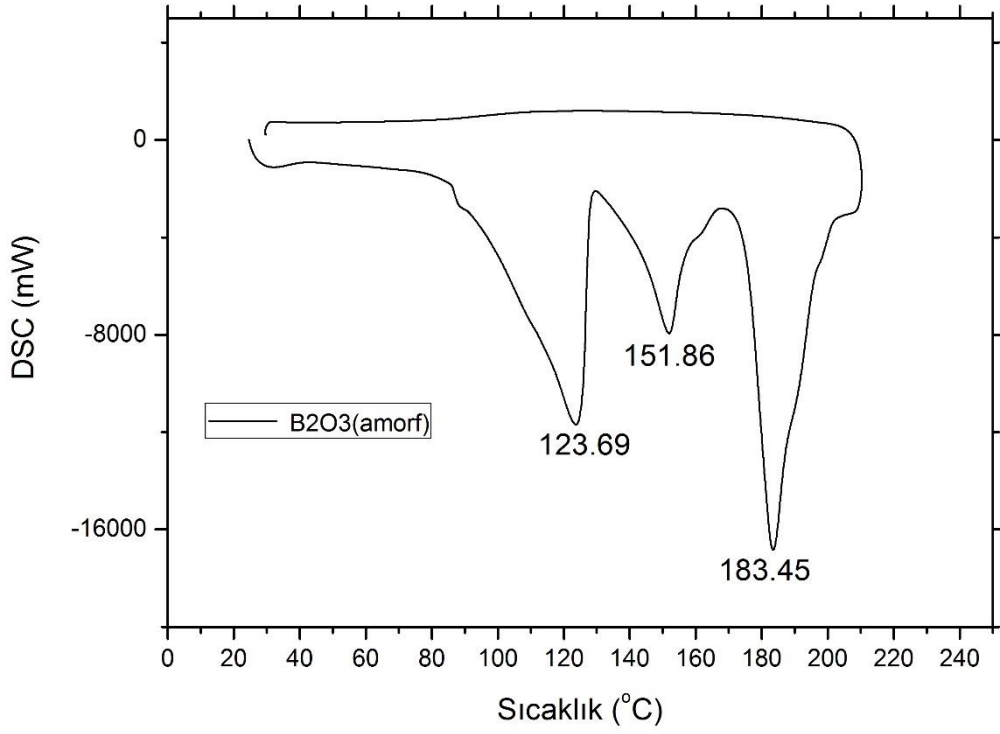
Şekil 3. 36. (b) Boroksitite ait TG ve DTA grafiği

### 3.3.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi

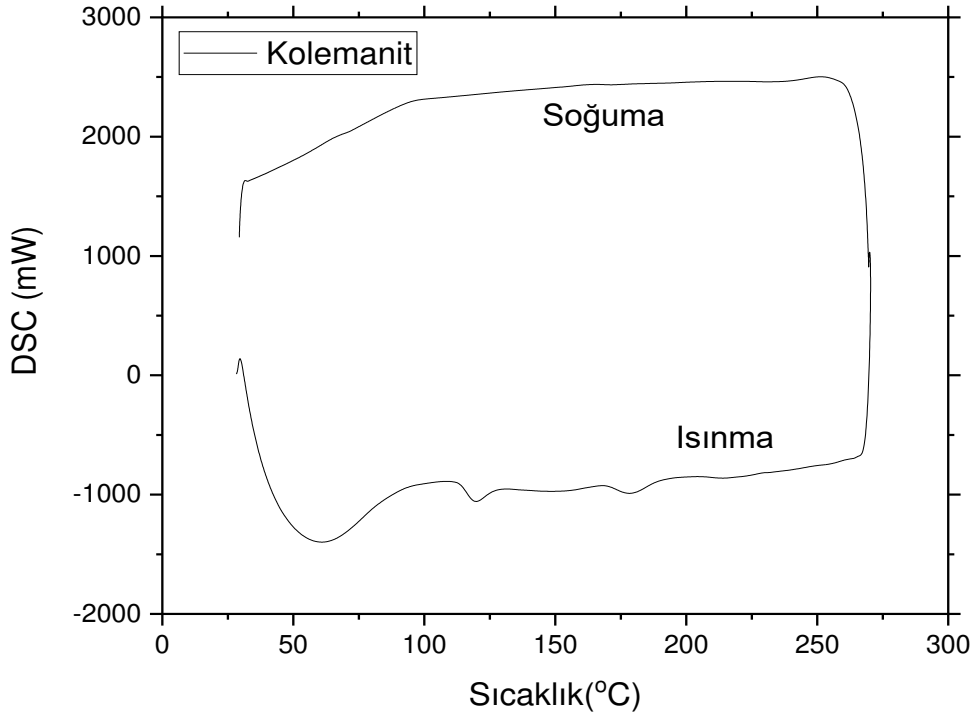
Çalışma kapsamında saf YYPE'nin ve katkılı bor minerallerin Kolemanit erime/kristalleşme faz değişim davranışları Şekil 3.41'de verilen DSC eğrileri üzerinden belirlenmiştir. Eğrilerden de görüleceği üzere saf YYPE düzenli erime-kristalleşme davranışı göstermiştir. Dahası, YYPE'nin farklı mineraller ile karıştırılması sonucu elde edilen malzemeler de saf YYPE ye benzer erime-kristalleşme faz davranışı göstermişlerdir. Bu durum, YYPE'nin termal özelliklerinin katkılandırma işlemlerinden sonra değişmediği anlamına gelir. DSC eğrileri incelendiğinde saf YYPE'nin 135 °C de eridiğini 110 °C de kristalleştiği görülebilir. YYPE ye sırasıyla %5, 10 ve 15 kolemanit katılmasıyla erime sıcaklıkları 138, 140 ve 135 °C olarak ölçülmüştür; aynı şekilde kristalleşme sıcaklıkları 128, 120 ve 115 °C olarak ölçülmüştür. Bu değerlerden görülebileceği gibi faz dönüşüm sıcaklıklarında çok küçük ihmal edilebilir değişimler gerçekleşmiştir.



Şekil 3.37. Saf YYPE (YYPE) DSC Termal analiz grafiği

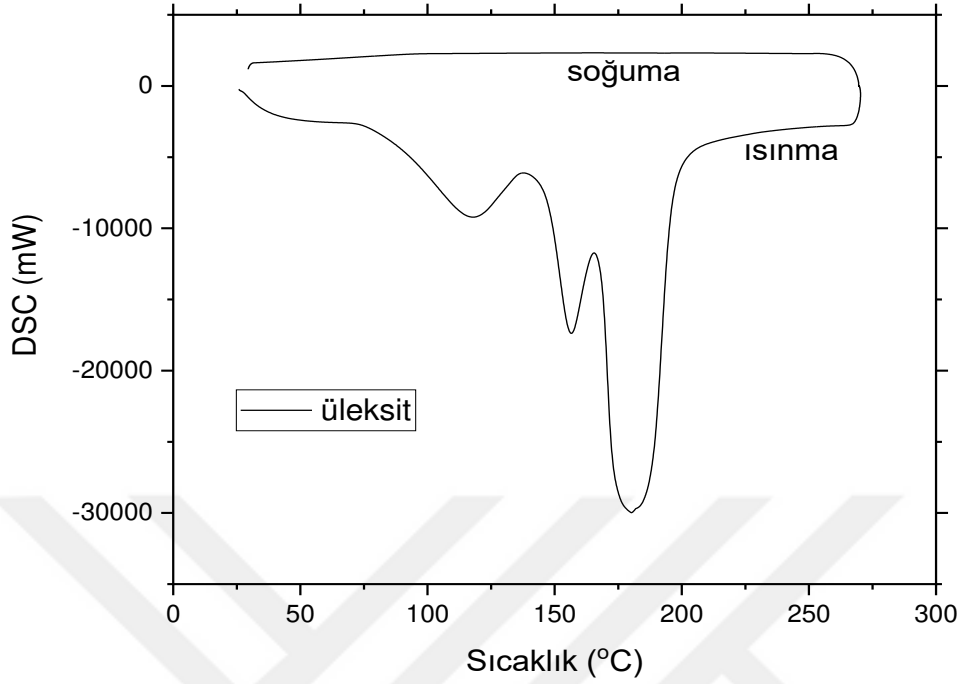


Şekil 3.38. Borosit tozunun DSC Termal analiz grafiği



Şekil 3. 39. Kolemanit tozunun DSC Termal analiz grafiği

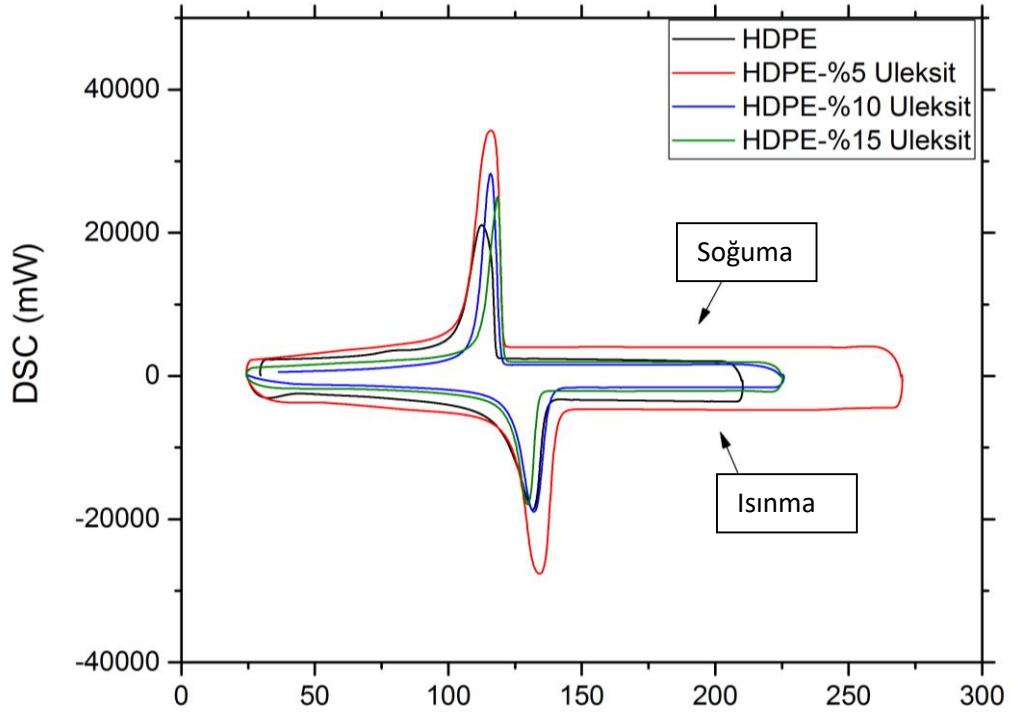




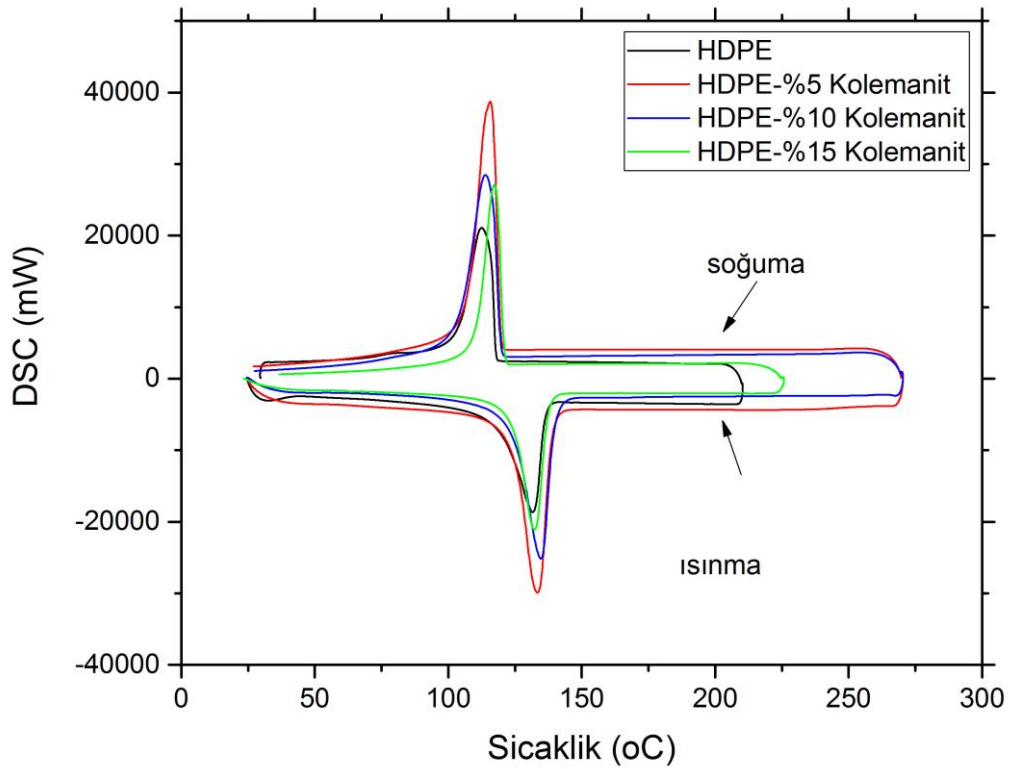
Şekil 3. 40. Üleksit tozunun DSC Termal analiz grafiği

Şekil 3.37 ile 3.40'de saf YYPE ve saf mineral tozların DSC termal analiz gösterilmiştir. Saf YYPE numunesinin 132 °C de erime gerçekleşmiştir daha sonra soğutulduğunda 113 °C de kristal yapıya geçmiştir.

Amorf boroksit'e baktığımızda sadece erime pikleri gerçekleşmiş be kristal yapı elde edilememiştir. 123°C, 151°C ve 183 °C de 3 ayrı pik gözlemlenmiştir. Kolemanit tozunun DSC sine ısıtılma ve soğuma esnasında herhangi bir pik görülmemiştir. Aynı benzer durum üleksit tozunun DSC sine baktığımızda ısınma esnasında 3 ayrı pik görülmekte olup sırayla 120°C, 160°C ve 180 °C pikler elde edilmiştir.

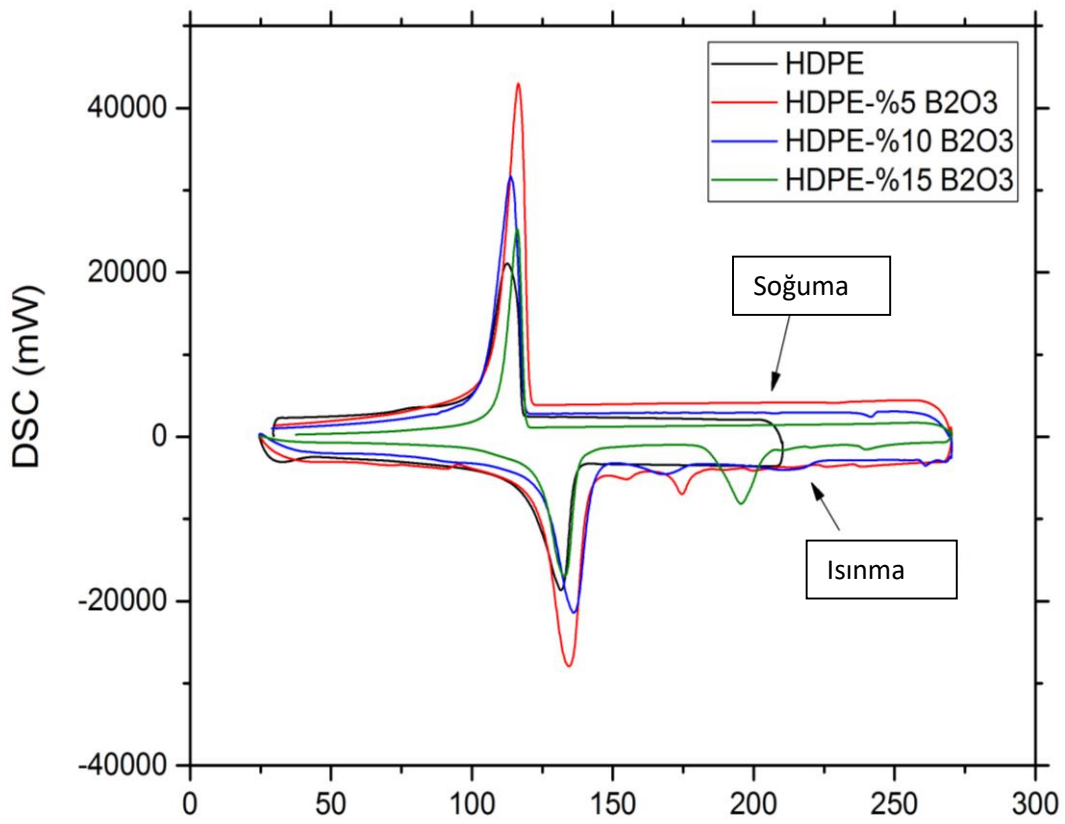


Şekil 3. 41. YYPE/Kolemanit DSC Termal analiz grafiği



Şekil 3. 42. YYPE/Üleksit DSC Termal analiz grafiği

Bu durum, YYPE'nin termal özelliklerinin katkılandırma işlemlerinden sonra değişmediği anlamına gelir. DSC eğrileri incelendiğinde saf YYPE'nin 135 °C de eridiğini 110 °C de kristalleştiği görülebilir. YYPE ye sırasıyla %5, 10 ve 15 üleksit katkı, erime sıcaklıkları 130, 129 ve 127 °C olarak ölçülmüştür; aynı şekilde kristalleşme sıcaklıkları 125, 119 ve 114 °C olarak ölçülmüştür. Bu değerlerden görülebileceği gibi faz dönüşüm sıcaklıklarında çok küçük ihmal edilebilir değişimler gerçekleşmiştir.



Şekil 3. 43. YYPE/Boroksit DSC Termal analiz grafiği

Saf YYPE'nin ve Boroksit katkılı bor minerallerin erime/kristalleşme faz değişim davranışları Şekil 3.43'de verilen DSC eğrileri üzerinden belirlenmiştir. YYPE'nin farklı mineraller ile katkılanırılması sonucu elde edilen malzemeler de saf YYPE ye benzer erime-kristalleşme faz davranışı göstermişlerdir. DSC eğrileri incelendiğinde saf YYPE'nin 135 °C de eridiğini 110 °C de kristalleştiğı görülebilir. YYPE ye sırasıyla %5, 10 ve 15 kolemanit katılmasıyla erime sıcaklıkları 130, 140 ve 126 °C olarak ölçülmüştür; aynı şekilde kristalleşme sıcaklıkları 120, 115 ve 110 °C olarak ölçülmüştür. Bu değerlerden görülebileceğı gibi faz dönüşüm sıcaklıklarında çok küçük değişimler gerçekleşmiştir. Bunun yanında, farklı oranlarda B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> takviyesi sonrası erime faz dönüşümü sonrası küçük karakteristik pikler görülebilir; bu durum YYPE'nin termal yapısının bozulduğu anlamına gelmeyip sadece YYPE ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> arasındaki zayıf fiziksel (yüzey gerilimi ve kapiler kuvvetler gibi) etkileşimlere bağlanabilir.

#### 4. SONUÇLAR

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. %5 katkılı kolemanit / YYPE diğer katkılı ve saf numunelere göre %20-%30 daha yüksek Young's modülü ve %10 katkılı kolemanit / YYPE çekme mukavemeti yaklaşık 60 MPa ileen yüksek değere ulaşmıştır.
2. katkı miktarı ile beklenen şekilde saf YYPE'ye göre kompozitlerin darbe dayanımı azalmış. Kompozitler arasında en yüksek bor oksitte %5 boroksit 30 KJ/m<sup>2</sup> değeri ile belirlenmiştir.
3. Üç nokta eğilme testinde numunelerin eğilme dayanımları hemen hemen aynı seviyede olup en iyi sonucu veren 39 MPa ile %5 katkılı kolemanit / YYPE olmuştur.
4. YYPE ve Bor minerallerini ekstruder'da karıştırılarak üretilebilir. Bor minarellerin karıştırılmasında özellikle bazı karışımlarda özellikle çekme mukavemeti düşük olan numunelerde, yapı içerisindeki kristal suyun üretim esnasında gözenek oluşumunda porozite oluşumuna yol açmaktadır.
5. Bor mineral katkılı YYPE granüller enjeksiyon işlemi için uygun olup kolaylıkla kalıba basılabilir.
6. DSC termal analiz deneyinde bor minerallerin ve saf YYPE numunelerin erime sıcaklıkları 130, 129 ve 127 °C olarak ölçülmüştür; aynı şekilde kristalleşme sıcaklıkları 125, 119 ve 114 °C olarak ölçülmüştür.
7. TGA analizinde YYPE/ Kolemanit katkılı numunenin diğer guruplara göre yaklaşık %2-%3 oranında ağırlık kaybını görülmekte olup, kolemanit gurubu değişen sıcaklığa göre daha fazla dayanıklılık göstermiştir.
8. Genel olarak saf YYPE'ye katılan bor mineralleri %5 katkılar daha yüksek değerlere ulaşp %katkı oranı artıkça genel özelliklerde azalma saptanmıştır.

## 5. KAYNAKLAR

1. Balasubramanian, M., composite Materials and Precessing, International Standard Book Number-13: 978-1-4398-8054-8, by Taylor & Francis Group, LLC, 2014.
2. <https://www.martanplastik.com/polietilen-nedir/>. Polietilen nedir. 4 Nisan 2021.
3. Ayrilmis, N., Combined effects of boron and compatibilizer on dimensional stability and mechanical properties of wood/HDPE composites, Elsevier, 1, B, 745-749.
4. <https://tr.wikipedia.org/wiki/HDPE>. 15.37, 1 Mart 2021
5. Ceresana Research, Marke Polyethylene HDPE. <https://www.ceresana.com/en/market-studies/plastics/polyethylene-hdpe/>. Ekim 2019.
6. <https://www.petkim.com.tr/Sayfa/1/1771/ARGE-MERKEZI.aspx>, Petkim, Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı, 1965. 15 Haziran 2021
7. Duha, D., Plastik Yapı Malzemeleri, Research Gate, sorbone : Sorbonne Université, 2010.
8. Malpass, D. ve Band, E., Introduction to Industrial Polyethylene: Properties, Catalysts, and Processes, 1. 1, ISBN 978-0-470-62598-9, Scrivener Publishing LLC, 2010.
9. <https://www.etimaden.gov.tr/storage/pages/March2021/Bor%20Oksit-Camsı4.pdf>. Ürün Teknik Bilgi Formu. etimaden. 11 Nisan 2021.
10. <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Colemanite>. Weitere Funktionen. 27 Haziran 2020.
11. Klein, Cornelis and Cornelius S., Manual of mineralog, Kolemanit mineralin formülü :Ca<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub>.5H<sub>2</sub>O, 20, 347, ISBN-10: 0471422266, John Wiley & Sons; 19th edition(January 1, 1977),1985.
12. <https://www.etimaden.gov.tr/uleksit>. ETIMADEN. 9 Nisan 2021
13. <https://www.corapcikimya.com.tr/tr/ürünler~5/boraks~88.corapcikimya>. kimya evi, Haziran 2020.
14. Ocak, G. ve Baba, E. ve Terlemezoğlu, A., Masaüstü Plastik Ekstrüzyon Makinesi, Lisans Bitirme Projesi, Karadeniz teknik üniversitesi, Trabzon, 2018.
15. <https://www.plastikciyiz.biz/bilgi-kutuphanesi/teknik-bilgi-vidalar>, Temmuz 2019.

16. Plastik Teknolojisi, Enjeksiyon Makinelerinde Üretim, Milli Eğitim Bakanlığı, Ankara, s.n., 543M00246, 2011.
17. <https://plastikenjeksiyonmakinesi.blogspot.com/p/blog-page.html>. Plastik Enjeksiyon Makineleri, Doğal Taş Makineleri, 2 Mart 2019.
18. Taşgın, Y., Katalizör Olarak Katılan Bor Oksit ve Borik Asidin Polyester Üzerindeki Etkilerinin Mekanik ve Mikroyapı Açısından İncelenmesi, Fırat Üniv. Müh. Bil. Dergisi, 30, 2 (2018) 303-311.
19. Alsayed, Z. ve Badawi, M., Investigation of Thermal and Mechanical Behavior of HDPE/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Composite, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 31, 7 (2021) 1.
20. Altuntaş, E. ve Yılmaz, E. ve Salan, T. ve Hakki, M., Biodegradation Properties of Wood-plastic Composites Containing High Content of Lignocellulosic Filler and Zinc Borate Exposed to Two Different Brown-Rot Fungi, Bioresources, 1, 1 (2017) 10-15.
21. Hees, T. ve Schirmeister, CG., 3D printing of high density polyethylene by fused filament fabrication, Erik Licht, Rolf Mülhaupt, ResearchGate, 10, 1 (2019) 1060.
22. Ulutan, S. ve Göktepe, E., Yüksek Yoğunluklu Polietilenden Geri Dönüşüm Sonrası Üretilen Boruların Mekanik ve Yapısal Özellikleri. S.L, Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, 2017.
23. Tanrıkulu, YE. ve Yaşar, A., Investigation of Mechanical And Thermal Properties of Boron, Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 2017, Cilt 1, 32.
24. Tanrıkulu, YE. ve Yaşar, A., Investigation Of Mechanical And Thermal Properties Of Boron Minerals DOPED Plastic Materials, Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 32 1 (2018) 1-8.
25. Göktaş, S. ve Duru, E. ve Aslan, S., Çinko Borat Katkılı CTP Kompozit Malzemelerin Üretimi Mekanik Ve Kimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi, 40 (2022) SSN:2148-2683. 111-116.

## ÖZGEÇMİŞ

2009 yılında 22 Bahman lisesinden mezun oldu. 2011 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünü kazandı. 2017 yılında lisans öğrenimini tamamlamıştır. 2018 yılında K.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitime başladı. 2018-2022 yılları arasında sunulmuş olan 1 adet makale 1 adet bildirisi bulunmaktadır. İyi derecede İngilizce ve Arapça bilmektedir.

