

**NANO-MELEZ SİSTEMLERİN KARBON FİBER TAKVİYELİ
POLİMER MATRİS KOMPOZİTLERDE (KFTP) ARAYÜZ
TOKLAŞTIRMA AMACIYLA KULLANIMI**

**USE OF NANO-HYBRID SYSTEMS IN CARBON FIBER
REINFORCED POLYMER MATRIX COMPOSITES (CFRP)
FOR INTERFACIAL TOUGHENING**

MELİKE KILIÇOĞLU

Doç. Dr. BORA MAVİŞ
Tez Danışmanı

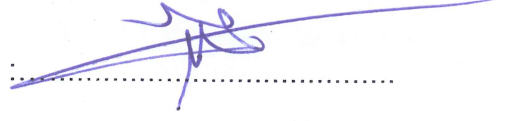
Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Makina Mühendisliği Anabilim Dalı için Öngördüğü
YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2018

Melike KILIÇOĞLU'nun hazırladığı “Nano-Melez Sistemlerin Karbon Fiber Takviyeli Polimer Matris Kompozitlerde (KFTP) Arayüz Toklaştırma Amacıyla Kullanımı” adlı çalışma aşağıdaki jüri tarafından MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

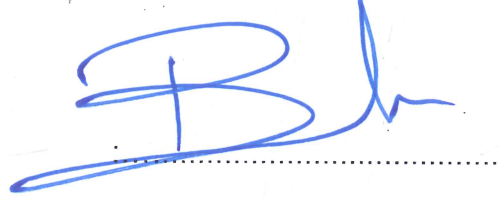
Doç. Dr. Bora MAVİŞ

Başkan (Danışman)



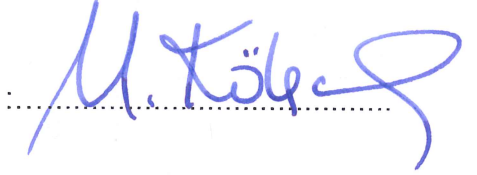
Prof. Dr. Bora YILDIRIM

Üye



Prof. Dr. Murat KÖKSAL

Üye



Doç. Dr. Benat KOÇKAR

Üye



Doç. Dr. İsmail Cengiz KOÇUM

Üye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Tezin kendi orijinal çalışır
tezimin tek yetkili sahibi
telif hakkı bulunan ve
metinlerin yazılı izin alar
teslim etmeyi taahhüt eder

VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

- ☐ **Tezimin/Raporun** alan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya kısmı veya tamamını (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda (Bu seçenekle tezime açma iznini Hacettepe üniversitesine verdiğimi üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri hakları kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları kalmaya devam ederim.
- ☒ **Tezimin/Raporun** fotokopi alınmasını istemiyorum. olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve olduğunu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan (Bu sürenin son sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanması zorunlu tezimin/raporumu kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye gösterilmek şartıyla ederim.
- ☐ **Tezimin/Raporun** nun tamamı dünya çapında erişime açılabilir ve bir kısmının fotokopisi alınabilir. istemiyorum, ancak aramaya izin arama motorlarında indekslenebilecek, daha sonra atüsünün değiştirilmesini talep etseniz ve kütüphane bu yetirse bile, tezinin arama motorlarının önbelleklerinde
- ☐ **Serbest Seçenek/debilecektir.)**

nun 01.06.2019 tarihine kadar erişime açılmasını ve kısmını (İç Kapak, Özet, İçindekiler ve Kaynakça hariç)

ında uzatma için başvuruda bulunmadığım takdirde, tezin tamamı her yerden erişime açılabilir, kaynakla bir kısmı ve ya tamamının fotokopisi alınabilir)

ının tarihine kadar erişime açılmasını ancak kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı veya tamamının alınmasını onaylıyorum.

Yazarın Seçimi

19 / 05 / 2018

Melike

(imza)

Öğrencinin Adı Soyadı

Melike Kılıçoğlu

YAYINLAMAMA

Enstitü tarafından onay
herhangi bir kısmını, baş
verilen koşullarla kullar
bildiririm. Bu izinle Üni
mülkiyet haklarım bend
mülkiyet hakkı saklıdır.

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içerisindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normalara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü üniversitede veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı beyan ederim.

29.05.2018



Melike KILIÇOĞLU

ÖZET

NANO-MELEZ SİSTEMLERİN KARBON FİBER TAKVİYELİ POLİMER MATRİS KOMPOZİTLERDE (KFTP) ARAYÜZ TOKLAŞTIRMA AMACIYLA KULLANIMI

Melike KILIÇOĞLU

Yüksek Lisans, Makina Mühendisliği

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Bora MAVİŞ

Eş Danışman: Yrd. Doç. Dr. Erhan BAT

Mayıs 2018, 89 sayfa

Kompozit malzemeler yüksek mukavemet ve düşük ağırlık avantajları sebebi ile özellikle havacılık sektöründe sıklıkla tercih edilmekte ve kullanım oranları giderek artmaktadır. Tabakalı kompozitlerde gözlenen düşük tabakalar arası tokluk ve buna bağlı delaminasyon problemlerinin çözümüne yönelik olarak, kırılma tokluğuna etkileri farklı kompozit sistemlerinde incelenmiştir. Bunun yanında, tekil polimerler yerine, birden fazla polimerin gerek tabakalar halinde, gerek çoklu nozul kullanılarak aynı anda elektroëirilmesiyle, gerekse çekirdek kabuk yöntemi ile bir araya getirilmesi ile elde edilen polimer karışımlarının kullanımına da rastlanmaktadır. Tekil bir polimerin veya kopolimerlerin çok duvarlı

karbon nanotüp (ÇKDN) eklentileriyle elektroëirilerek tabakalar arasına eklendiği ve grafen (G) veya grafen oksit (GO) gibi iki boyutlu karbon bazlı eklentilerin bir polimer matrisi içinde kullanıldığı, “melez” toklaştırıcılara dayalı çalışmalar ise diğer bir kategoriye oluşturmaktadır. Polimerlerin zincir seviyesinde karıştırılmasıyla elde edilecek nanofiberler ve bu polimer karışımı halindeki nanofiber tabakaların arasına harici olarak püskürtülecek GO parçacıklarıyla oluşturulabilecek yeni “melez” malzemeler, epoksi bazlı KFTP’lerin tabaka ayrışması sırasındaki etkin toklaşma mekanizmalarının sayısını arttırmakta kullanılabilecek ve literatürde henüz örneği olmayan malzemelerdir.

Bu çalışmada, naylon 6 (N6) ve PCL belirli kütle oranlarında (N6/PCL: 100/0, 80/20, 60/40, 40/60 ve 0/100) ortak bir çözücüde karıştırıldıktan sonra elektroëirilmiş ve elde edilen nanofiber tüller KFTP prepreg arayüzlerine aktarılmıştır. Polimer karışımlarından elde edilen sonuçlar ışığında, tül arayüzlerine harici olarak GO parçacıkları eklenmiş ve kompozitlerin Mod I arayüz toklukları belirlenmiştir.

Üretilen nanofiberler Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile incelenmiş ve polimerlerin birleşme oranlarının polimerlerin karışma karakteristiğini etkilediği tespit edilmiştir. Çift Ankastre Kiriş (DCB) testi sonrası ayrılma yüzeylerinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri incelendiğinde; oluşan farklı karışımların, çatlak ilerlemesine karşı farklı toklaşma mekanizmalarını etkinleştirdiği görölmüştür. En iyi artışların sağlandığı, kütlece 60/40 N6/PCL oranında, karışım arayüz eklentisi yapılmamış referans numunesine göre Mod 1 yönünde G_{IC} başlangıç değerinde %69, G_{IC} ilerleme değerinde %59 artış göstermiştir. 60/40 karışımında, N6 ve PCL polimerlerinin nanofiber içinde faz ayrışması sonucu birbirlerinden ayrı bölgelerde bulunduğu ve bu bölgelerin, arayüzde oluşan çatlağın ilerleyişine karşı direnç oluşturacak bağaçımı, sıyrılma ve köprüleme mekanizmalarını işbirliği içerisinde aynı anda devreye soktuğu tespit edilmiştir.

Harici GO eklentisi yapılan çalışmalarda ise, farklı boyutlarda hazırlanmış GO yaprakçıklar kullanılmış, yaprakçıklar nanofiber tüllerinin arasına bir sandviç yapı oluşturacak şekilde püskürtölmüştür. Fakat gerek elektropüskürtme işleminin parametrelerinin optimizasyonunda, gerekse GO parçacıklarını homojen dağıtımı konusunda yaşanılan problemlerden dolayı bu setlerden beklenen performans elde edilememiştir. Ancak kompozitlerin yük-uzanım davranımında GO eklenmemiş tüllere göre çarpıcı farklılıklar elde edilmiş ve nedenleri tartışılmıştır.

Performans düşüklüğünün temel nedeni püskürtme işlemi sırasında GO'ı dağıtmak için kullanılan çözücünün elektroëirilmiş nanofiber katmanlarını çözererek, o bölgedeki nanofiber yapısını bozmuş olmasıdır. Bu şekilde bozulan sandviç yapısında ilerleyen çatlağın, tok tül tabaka yerine gevrek epoksi katmana doğru geçebileceğı belirlenmiştir. Tabaka asimetrisi sorunlarının çözümüyle, hem başlangıç hem de ilerleme bölgesinde elde edilmiş dikkat çekici davranım değışikliklerinin mekanik performansı pozitif yönde etkileyecek şekilde kullanılabileceğine dair ön veriler elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: karbon fiber takviyeli polimer matrisli kompozit (kftp), arayüz toklaştırma, elektroëirme, elektropüskürtme, nanofiber, polimer karışımları, grafen oksit, tabakalar arası kırılma tokluğu

ABSTRACT

USE OF NANO-HYBRID SYSTEMS IN CARBON FIBER REINFORCED POLYMER MATRIX COMPOSITES (CFRP) FOR INTERFACIAL TOUGHENING

Melike KILIÇOĞLU

Master of Science, Department of Mechanical Engineering

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Bora MAVİŞ

Co-supervisor: Assist. Prof. Dr. Erhan BAT

May 2018, 89 pages

Composite materials are widely used in aircraft industry as they have high specific strengths. To increase the delamination resistance of layered composites, tough particles, films or fibers at different length scales can be interleaved between composite layers. Until now, electrospun nanofibers from homopolymers such as polycaprolactone (PCL), polyacrylonitrile (PAN), polyvinylidene difluoride (PVDF), polysulfone (PS), nylon 6,6, have been used to investigate their effects on the interlaminar fracture toughness. Besides the use of homopolymers, physically mixed polymer systems have also been used. In such systems, alternatives like; spinning of alternating layers of two polymers, co-electrospinning of different polymers at the same time from different needles, or core-shell configurations have been tried. Another category which could be named as, ‘hybrids’ were formed between different polymers and carbon based materials such as multi wall carbon nanotube (MWCNT), graphene (G) or graphene-oxide (GO) flakes.

Nanofibers from polymer blends mixed in molecular chain level could bring certain advantages in improving the interlaminar toughness of layered composites.

In addition, these blends can be hybridized with externally sprayed-on G or GO to trigger multiple toughening mechanisms.

In this study, nylon 6 (N6), PCL and their blends with different mass ratios (N6/PCL: 100/0, 80/20, 60/40, 40/60 and 0/100) were electrospun and interleaved between carbon fiber reinforced polymer composites (CFRP). In addition, GO flakes were sprayed between the nanofiber layers to investigate the effect of these hybrid interleaves on Mode I interlaminar fracture toughness of CFRPs.

With Differential Scanning Calorimetry (DSC) analyses, it was identified that weight ratios of polymers affect the phase separation characteristic of polymer blends. In Scanning Electron Microscope (SEM) analyses which were carried out after Double Cantilever Beam (DCB) test, it was observed that the specific phase separation behaviors facilitates the activation of different toughening mechanisms. N6/PCL with 60/40 ratio showed the best result with respect to the unmodified reference sample with a 69% improvement on the Mode 1 G_{1c} initiation and 59% on that of G_{1c} propagation. At 60/40 ratio, a phase separation between PCL and N6 was observed and this lead to a cooperative synergistic increase in the resistance against crack progression by activating the debonding and fiber bridging mechanisms simultaneously.

GO flakes that were synthesized in different sizes were electrosprayed between elektrospun nanofiber veils and hybrids with different sandwich structures were produced. Due to the problems in optimization of electrospraying process parameters and dispersion of GO flakes in the spray solvent, the improvements in G_{1c} were insignificant. However, load-displacement behavior of the composites were significantly altered. The reasons of this change were discussed.

The main reason behind the poor mechanical performance was the dissolution of the veil layers by the spray solvent. Losing the structural integrity of base layer formed an asymmetry in the sandwiches' mechanical behavior, which in turn lead to a crack diversion from tough veil layers to the brittle epoxy layers. However, it can be anticipated that, upon rectification of process parameters in spraying the GO component, the already observed significant changes in the load-displacement behavior can be utilized in favor of building structures with even higher interlaminar toughness.

Keywords: carbon fiber reinforced polymer matrix composites (cfrp), interfacial toughening, electrospinning, electrospraying, polymer blends, graphene oxide, interlaminar fracture toughness



TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde büyük katkısı olan, bilgi ve deneyimlerini çalışmanın her aşamasında benimle paylaşan değerli danışmanım Doç. Dr. Bora MAVİŞ'e katkılarından dolayı derin saygılarımı sunarım.

Gerek deneysel çalışmalarımı sürdürebilmem, gerekse çalışmalarım süresince daha başarılı bir yol izleyebilmem adına verdiği destekler için saygıdeğer hocam Prof. Dr. Güngör GÜNDÜZ ve yardımcı danışmanım Yrd. Doç. Dr. Erhan BAT'a, deneysel çalışmalarımın bir kısmını beraber yürüttüğüm ve bu süreçte yardımlarını benden esirgemeyen proje çalışma arkadaşım Cansu ÇAYLAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvarda beraber çalıştığım, desteğe ihtiyacım olduğu her durumda yanımda olan sevgili arkadaşım Nur Merve KAZAROĞLU SÖNMEZ'e teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca beni destekleyen, yaptığım her işte yanımda olan aileme sonsuz saygılarımı sunarım.

Son olarak TÜBİTAK'a 214M110 numaralı projeye finansal katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ETİK	iv
ÖZET	i
ABSTRACT	iv
İÇİNDEKİLER.....	viii
ÇİZELGELER.....	x
ŞEKİLLER	xi
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	6
2.1. Elektroeğirme	6
2.2. Kompozit Malzemeler	7
2.3. Kompozit Malzemelerle Metalik Malzemelerin Farkı	8
2.4. KFTP'de Hasar Mekanizmaları ve Hata Modları	10
2.5. Delaminasyon Direncini Arttırma Yöntemleri	14
3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR	25
3.2 Malzemeler	25
3.2.1 Malzeme Seçim Prensipleri	25
3.2.2 Polimerler ve Çözücüler	27
3.2.3 Grafen Oksit (GO) Parçacıkları	27
3.2.4 Prepreg	30
3.3 Arayüz Eklentilerinin Üretimi	30
3.4 Test Numunesi Üretimi	37
3.5 Mekanik Testler	38
3.6 Karakterizasyon Çalışmaları	40
3.6.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	40
3.6.2 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)	40

3.6.3	Differansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC)	40
4	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	43
4.1	Referans Plakalar	43
4.2	Elektroeğirme Plakaları	46
4.3	Elektropüskürtme Çalışmaları	62
5	SONUÇLAR.....	69
	KAYNAKLAR.....	71
	EKLER	75
	EK 1: Sıcak Pres Sıcaklık Kontrolü	75
	EK2: Kompozit plakalarındaki fiber-reçine oranlarının hesaplanması	76
	EK3: ASTM-D5528'e göre incelenen örnek bir DCB test verisi	81
	EK 4: DSC Verileri tepe ayrıştırması yöntemiyle incelenmesi	87

ÇİZELGELER

Tablo 2-1.	Tekil polimerlerle arayüz toklaştırması yapılan çalışmalar	18
Tablo 2-2.	Nanofiber karışımlarıyla arayüz toklaştırması yapılan çalışmalar	20
Tablo 2-3.	Nanofiber karışımlarıyla arayüz toklaştırması yapılan çalışmalar	22
Tablo 3-1.	Literatürde sık rastlanan polimerlerin tokluk değerleri.....	26
Tablo 3-2.	Farklı işlemler sonucu oluşan GO'lerin üretim koşulları ve boyutları.	29
Tablo 3-3.	Epoksi ve karbon fibere ait fiziksel ve mekanik özellikler	30
Tablo 3-4.	Polimer ve polimer karışımları çözeltilerinin kütlece oranları	31
Tablo 3-5.	Elektropüskürtme çözelti parametreleri.....	33
Tablo 3-6.	Elektroeğirme ve aktarma işlemleri parametreleri.....	36
Tablo 3-7.	Elektropüskürtme parametreleri.....	36
Tablo 3-8.	Üretilen numunelerin reçine/fiber oranı	38
Tablo 4-1.	G_{IC} değerlerinin başlangıç ve ilerleme bölgesi için karışımda artan PCL miktarına göre değişimleri ve R1'e göre değişim yüzdeleri.....	49
Tablo 4-2.	Elektropüskürtme plakalarına ait G_{IC} başlangıç ve ilerleme değerleri	65

ŞEKİLLER

Şekil 1-1. Tabakalar arasına nanofiber eklenmiş kompozit yapısı [4]	2
Şekil 1-2. Köprüleme durumundaki nanofiberle çatlak ucunun etkileşimi. (a) gömülü nanofiberin çatlak ucuyla etkileşiminin şematik görünümü, (b) bağaçımına (debonding) uğramamış nanofiberlerin gerinimi (straining), (c) epoksiden kısmi bağaçımına uğramış nanofiberler [5].....	3
Şekil 2-1. Taylor konisinin oluşumu ve jet çıkışı	6
Şekil 2-2. Tipik bir elektroegirme düzeneği.....	7
Şekil 2-3. Kompozit malzeme katman serimi [2]	8
Şekil 2-4. Malzemelerin özgül modül-özgül mukavemet çizelgesi [2]	9
Şekil 2-5. Tipik havacılık malzemelerinin düzlem dışı çekme mukavemetleri [2] ..	9
Şekil 2-6. KFTP hasar mekanizmaları[3]	10
Şekil 2-7. Kırılma modları [16]	11
Şekil 2-8. DCB testinde kullanılan piyano menteşeleri veya yükleme blokları ..	11
Şekil 2-9. Direnç eğrisi.....	12
Şekil 2-10. DCB testinde yük-uzanım eğrisi	13
Şekil 2-11. “a”ya göre “C ^{1/3} ” grafiği [17]	14
Şekil 2-12. a) 3-Boyutlu ortogonal ve örülü fiber [15] b) Kenar tasarımı değişiklikleri [14] c) Kenar güçlendirme [14]	14
Şekil 3-1. Üç seviyeli toklaştırma stratejisi.....	25
Şekil 3-2. Grafen oksit üretiminde kullanılan yöntemlerin şematik olarak gösterimi [43].....	28
Şekil 3-4. a) Elektroegirme düzeneği, b) Döner toplaç sistemi c) Hareketli şırınga sistemi d) Yardımcı elektrot	35
Şekil 3-5. Kompozit üretiminde kullanılan kurlama döngüsü.....	37
Şekil 3-6. DCB test kuponu.....	39
Şekil 3-7. DCB kupon sabitleme kafaları	39

Şekil 4-1.	Referans plakalarına ait ortalama yük – uzanım eğrileri	43
Şekil 4-2.	Referans plakalarına ait G_{IC} değerlerinin çatlak boyuyla değişimleri	43
Şekil 4-3.	R1 kırılma ara yüzlerinin başlangıç (A, B) ve ilerleme (C, D) bölgeleri. B'de başlangıç bölgesinde yoğunlukla görülen “kirli” bölgelere, D'de (ilave mikrografikte) ilerleme bölgesinde görece az yoğunlukta görülen “kirli” bölgelere örnekler görünmektedir.	44
Şekil 4-4.	R2 kırılma ara yüzlerinin başlangıç (A, B, C) ve ilerleme (D, E, F) bölgeleri. A ve B'de başlangıç bölgesinde görülen “kirli” bölgelere, D'de ilerleme bölgesinde görülen “kirli” bölgelere örnekler görünmektedir.	45
Şekil 4-5.	N6/PCL karışımı melez tüller: (A,B) 0% N6, (C,D) 40% N6, (E,F) 60% N6, (G,H) 80% N6, (I,J) 100% N6 (sol $\times 5,000$; sağ $\times 10,000$).....	47
Şekil 4-6.	Fiber çaplarının karışımdaki PCL miktarına bağlı değişimi	48
Şekil 4-7.	Test plakalarına ait yük-uzanım grafikleri	48
Şekil 4-8.	Test plakalarına ait G_{IC} değerlerinin; (A) başlangıç, (B) ilerleme bölgesi için karışımda artan PCL miktarına göre değişimleri, (C) R1'göre değişim yüzdeleri	50
Şekil 4-9.	N6/PCL karışımı melez tüllerin numune ağırlığına göre normalize edilmiş birinci ısıtma döngüsü davranışları.....	51
Şekil 4-10.	N6/PCL karışımı melez tüllerin N6 erime bölgesinde numune ağırlığına göre normalize edilmiş birinci ısıtma döngüsü davranışları (verinin tepe ayrıştırması için zemindeğer çıkartması yapılmış hali).....	53
Şekil 4-11.	N6/PCL karışımı melez tüllerdeki N6 kristal tip ve miktarlarının PCL içeriğiyle değişimi	54
Şekil 4-12.	N6 (100/0) kompozitlerinin kırılma arayüzleri, (A, B) başlangıç, (C,D) ilerleme.	56
Şekil 4-13.	80/20 kompozitlerinin kırılma arayüzleri, (A, B, C, D, E) başlangıç, (F) ilerleme.	59
Şekil 4-14.	N6 60/40 kompozitlerinin kırılma arayüzleri, (A, B) başlangıç, (C, D, E, F) ilerleme.	60

Şekil 4-15. 0/100 (PCL) kompozitlerinin kırılma arayüzleri, (PCL): (A, B) başlangıç, (C, D) ilerleme.....	61
Şekil 4-16. Elektropüskürtme numunelerinin arayüzlerine eklenen sandviç yapılı melez tüller: (A) PCL-GO1, (B) PCL-GO1-60/40-GO1-PCL, (C) PCL-GO3, (D) PCL-GO3-60/40-GO3-PCL.....	62
Şekil 4-17. Elektropüskürtme numunelerinin arayüzlerine eklenen sandviç yapılı melez tüller: (A,C) PCL-GO1; (B,D) PCL-GO3 (bar uzunlukları; üst satır 200 nm; alt satır 500 nm)	63
Şekil 4-18. Elektropüskürtme numunelerinin arayüzlerine eklenen sandviç yapılı melez tüller: (A,C) PCL-GO3-PCL; (B,D) 60/40-GO3-60/40 (üst satır $\times 5,000$; alt satır $\times 10,000$)	64
Şekil 4-19. Elektropüskürtme plakalarına ait Yük-Uzanım grafiği	64
Şekil 4-20. Elektropüskürtme plakalarının kırılma arayüzleri; (A,B,C) üç tabakalı PCL sandviç , (D,E) üç tabakalı 60/40 sandviç.....	67
Şekil E1. Kontrol Deneyi 1 sıcaklık-süre grafikleri.....	75
Şekil E2. Termocupl'ların yerleştirilme düzeni	76
Şekil E3. Kontrol Deneyi 2 sıcaklık-süre grafikleri.....	76
Şekil E4. Presten çıkan numunenin görüntüsü	80
Şekil E5. DCB test numunesinin hazırlanışı.....	82
Şekil E6. Yükleme bloklarının numuneye takılıp, test cihazına yerleştirilmesi .	82
Şekil E7. Numunede oluşan çatlağın ilerlemesi	83
Şekil E8. Numuneye ait yük – uzanım grafiğinin ve değerlerinin kaydedildiği tablo	83
Şekil E9. Test bittikten sonra kaydedilen a, P ve d değerleri	84
Şekil E10. a, P ve d değerlerinin Excele aktarımı	84
Şekil E11. Δ değerinin hesaplanması	85
Şekil E12. “ $G_{IC} - a$ ” grafiklere ve standart sapmalarıyla ortalamalarının çizilmesi .	86

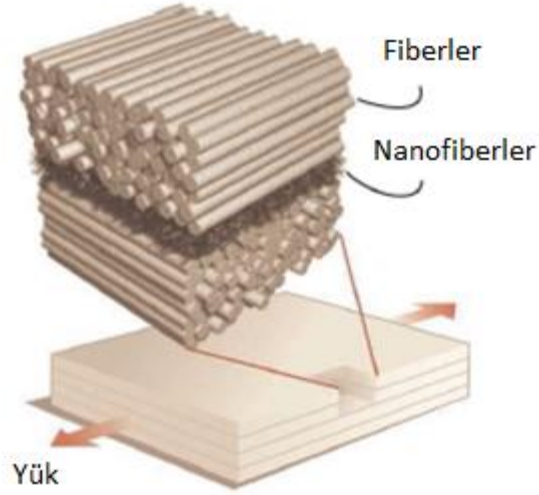
SİMGELER VE KISALTMALAR

G _{IC}	Mod I Tabakalar Arası Kırılma Tokluğu
KFTP	Karbon Fiber Takviyeli Polimer Matris
PCL	Polikaprolakton
N6	Naylon 6
ÇDKN	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
G	Grafen
GO	Grafen Oksit
SEM	Scanning Electron Microscope
TEM	Transmission Electron Microscope
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EDX	Energy Dispersive X-ray
DCB	Double Cantilever Beam
ASTM	American Society for Testing and Materials

1. GİRİŞ

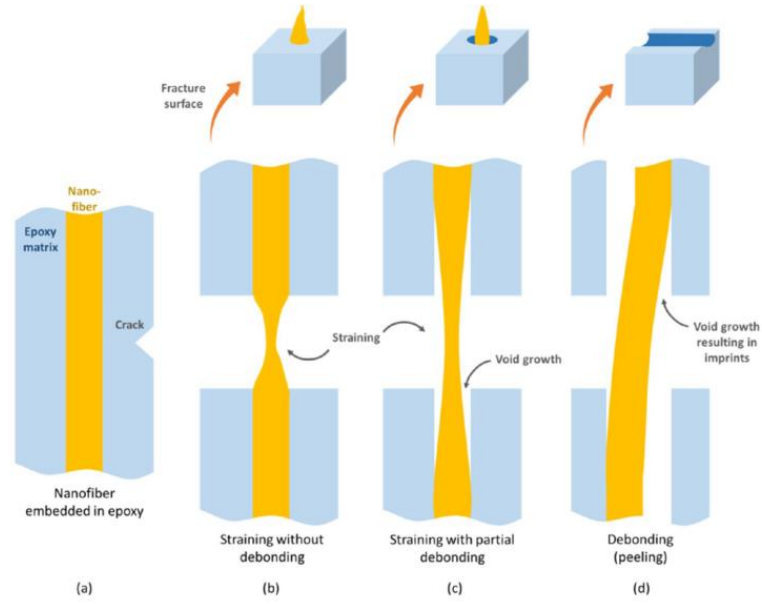
1970'lerin başından itibaren havacılık sektöründeki kullanımlarıyla dikkat çekmeye başlayan kompozit malzemelere, günümüzde birçok alanda gereksinim duyulmaktadır [1]. Kompozit malzemelerin zaman içinde diğer yapısal malzemelerin önüne geçmesinin başlıca sebepleri mukavemet, sertlik, hafiflik, korozyon direnci, yorulma ömrü gibi özellikleridir. Metalik malzemeler ile kıyaslandığında özgül dayanç ve özgül modül değerleri oldukça yüksektir. Bu nedenle kullanıldıkları bölgelerde yapısal verimliliği arttıırırlar. Bunun yanında maliyetleri ve izotropik olmayan yapılarından kaynaklanan katman ayrışması (delaminasyon) problemi, katmanlı yapıdaki kompozit malzemelerin tekil malzemeler karşısındaki dezavantajlarıdır [2]. Delaminasyon, katmanlı kompozit malzemelerde düzlem dışı yükler altında yükün matris tarafından taşınamaması sebebi ile tabakalar arasında başlayan çatlağın tabaka yüzeyi boyunca ilerlemesi ile oluşan ve kompozit malzemelerde sıklıkla karşılaşılan bir hasar biçimidir. Bu soruna çözüm getirmek için birçok yöntem kullanılmakta veya birçok yöntemin üzerinde çalışılmaktadır. Bu yöntemler arasında en etkilisi tabakalar arasına eklentiler yapmaktır. Tabakalar arasına yerleştirilen toklaştırıcı filmler, parçacıklar ve tok reçineler, tabakalar arası kırılma tokluğunu arttırmakta faydalı olabilmekte, fakat kompozit yapısına hacim ve ağırlık dezavantajı (cezası) getirmektedir [3].

Bu dezavantajın üstesinden gelebilmek için, elektroegirme yöntemi kullanılarak üretilen tekil polimer (homopolimer) nanofiber tüllerin kompozit tabaka arayüzlerine kürlenme öncesi eklenmesiyle (Şekil 1.1), kompozitin kalınlığında ve ağırlığında büyük bir artış yaratmadan tokluk özelliklerinde iyileşme sağlanabildiği görülmüştür



Şekil 1-1. Tabakalar arasına nanofiber eklenmiş kompozit yapısı [4]

Tabakalar arası eklenen bu yapıların delaminasyon sırasında bir takım toklaşma mekanizmalarını aktive ederek çatlak ilerlemesini zorlaştıracı etkiler göstermesi beklenir. Bu mekanizmalardan en etkin olanı köprüleme mekanizmasıdır. Nanofiberlerin iki katman arası köprü pozisyonlarına geçişleri sırasında üç farklı durum meydana gelebildiği gözlenmiştir (Şekil 1.2): Epoksiyle kuvvetli bir arayüz bağı kurulması durumunda herhangi bir bağaçım (debonding) izi olmaz ve sünek (ductile) kopma göstergesi olarak, ara yüzde incelerek kopmuş olan fiberler görülür (Şekil 1.2.a). Epoksiyle zayıf bir ara yüz etkileşimi varsa, ayrılan yüzeylerde fiber morfolojilerinin birebir negatif izlerini taşıyan oluklu sıyrılma (peeling) görüntüleri oluşur (Şekil 1.2.c). Kısmi bağaçımı iki uç noktanın arasında bir durumu temsil eder ve arayüz görüntülerinde incelerek kopmuş fiber uçlarının etrafında oluşmuş boşluk çemberlerinin ortaya çıkması ile belirginleşir (Şekil 1.2.b) [5].



Şekil 1-2. Köprüleme durumundaki nanofiberle çatlak ucunun etkileşimi. (a) gömülü nanofiberin çatlak ucuyla etkileşiminin şematik görünümü, (b) bağaçımına (debonding) uğramamış nanofiberlerin gerinimi (straining), (c) epoksiden kısmi bağaçımına uğramış nanofiberler [5]

Tek bileşenli nanofiber sistemler yerine polimer karışımlarının ya da fiberlere yapılacak nanoparçacık düzeyindeki eklentilerle oluşturulacak melez sistemlerin kullanımı sonucunda toklaşma mekanizmalarını, ‘sinerjik’ bir etkiyle çeşitlendirmek mümkündür. Birden fazla polimerin “kopolimer” şeklinde kullanıldığı bir çalışmada; P(St-coGMA) kopolimerinin veya bu kopolimer sistemine eklenen çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) melezinin elektroëğirilmesiyle elde edilen malzeme sistemlerinin Mod II tabakalar arası kırılma tokluğunda artış sağladığı belirlenmiştir [6]. Birden fazla polimerin karıştırılarak kullanıldığı sistemlerde; tüllerin katmanlar halinde ya da iki elektroëğirme şırıngasından aynı anda eğilerek karıştırıldıkları fiber düzeyinde karışımlar olarak [7] ya da polimerlerin fiber boyunca çekirdek kabuk halinde, kullanımlarının etkinlikleri çalışılmıştır [8]. İlerleyen bölümlerde daha detaylı olarak incelemek olan yukarıda değinilen örnek çalışmalar değerlendirildiğinde, toklaşma mekanizmalarının sadece çeşitlenmesinin yetmeyeceği, bunların arasında birbirini destekleyen bir ilişki olması gerektiği belirlenebilmektedir.

Monolitik polimer bünyelerin içine farklı toklaşma mekanizmalarını ortaya çıkarma potansiyeline sahip parçacıklar eklenmesiyle oluşan sistemlerde karbon bazlı malzemelerin kullanımı artmıştır. Özellikle üzerinde, üretim basamakları

sonrasında kalan hidroksil, epoksi ve karboksilik asit grupları sayesinde, epoksi ve diğer reçine sistemleriyle kolay uyum sağlayan ve üstün özellikler gösteren grafen oksit (GO) polimerik nanokompozitler alanında tercih edilen malzemelerden biridir [9]. Katmanlı kompozitlerin arayüzünde GO kullanılan üç çalışmaya rastlanmıştır. GO içeren polivinil pirolidon (PVP) nanoparçacıkların karbon fiber takviyeli epoksi matris kompozit (KFTP) arayüzüne eklendiği bir çalışmada G_{IC} değerinde %30 artış sağlanmıştır [10]. Diğer iki çalışmadan birincisinde; 3 boyutlu ağ yapılı GO, cam fiber katkılı epoksi matris kompozit arayüzüne kimyasal buhar birikimi yöntemiyle eklenmiş ve G_{IC} değerlerinde %70 artış sağlanmıştır [11]. Diğerindeyse GO katkılanmış epoksi matrisi KFTP arayüzüne oldukça karmaşık bir yöntemle eklenmiş ve Mod I arayüz tokluk değerinde %170 artış olduğu görülmüştür [12]. GO'nin tabaka arayüzlerine termoplastik nanofiberler içinde ya da eşliğinde eklenmesiyle arayüz tokluklarının yükseltip yükseltilemeyeceği henüz bilinmemektedir.

Bu çalışmada, tek başlarına kullanımlarında farklı toklaşma mekanizmalarını aktif hale getirerek kompozit tabakaları arası kırılma tokluğunda artış sağlayan polikaprolacton (PCL) ve polyamide 6 – Nylon 6 (PA6) polimerleri kullanılmıştır. Literatürdeki benzer polimerlerle yürütülmüş çalışmalarda, yukarıda anılan polimerler (yani PCL ve PA6) fiber düzeyinde fiziksel olarak karıştırılmıştır. Burada ise literatürden farklı olarak, bu polimerlerin değişen oranlarda bir araya getirilmesiyle oluşturulan moleküler düzeydeki karışımlar, elektroegirme yöntemiyle nanofiber tül haline getirilmiş ve tüller prepreg bazlı KFTP katmanları arasına eklenmiştir. Kurlama sonrası, eklentilerin tabakalar arası kırılma tokluğuna (G_{IC}) etkisi incelenmiştir. Salt polimer karışımlarının arayüzdeki etkilerinin yanında, yukarıda çalışıldığı anlatılan polimer sistemlerine harici olarak eklenmiş farklı boy ve miktarlarda GO'lerin ortaya çıkardığı toklaştırma mekanizmaları ve bunların tabakalar arası kırılma tokluğuna (G_{IC}) etkisi de çalışmanın bir sonraki aşamasını oluşturmaktadır.

Polimerlerin farklı oranlarda bir araya getirilmesiyle oluşturulan karışımlar Differansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) ile karakterize edilmiş ve her bir karışımda birbirinden farklı kristallenme davranışı gözlemlenmiştir. Yapılan DCB testleri ve ayrılma sonrası arayüz incelemelerinden sonra bu kristal davranışların çatlak ilerlerken farklı toklaştırma mekanizmalarının ortaya çıkmasını sağlayarak

Mod I G_{IC} ilerleme değerinde literatürde bulunan fiber seviyesi karışımlardan daha etkili bir artış sağladığı görölmüştür.

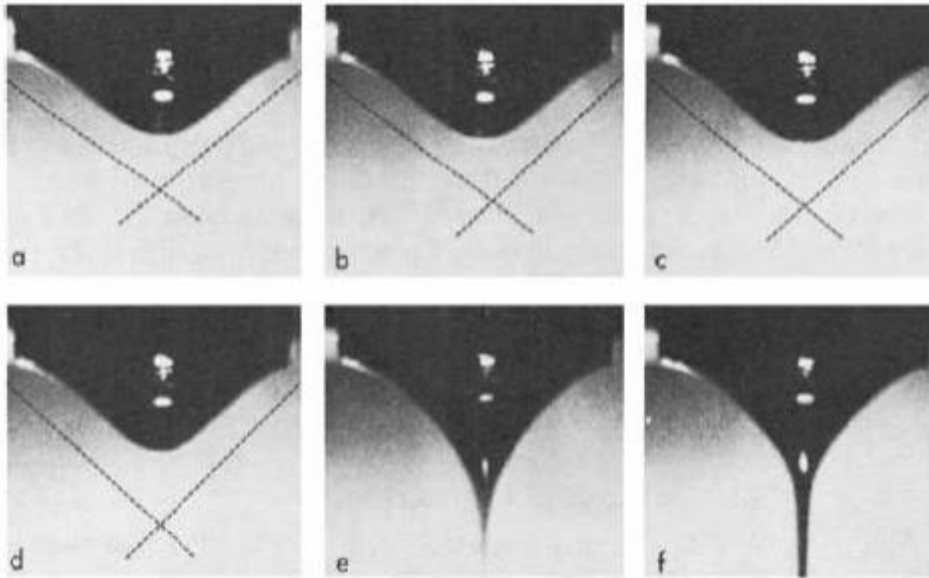
Harici GO eklentisi yapılan sistemlerde ise oluşturulan sandviç yapılarını karakterize etmek için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) incelemeleri yapılmıştır. Yapılan DCB testleri ve test sonrası ayrılma yüzlerinin incelenmesinin ardından oluşturulan bu melez sistemlerin beklenen performansı neden göstermediğı tartışılmıştır.



2. LİTERATÜR ÖZETİ

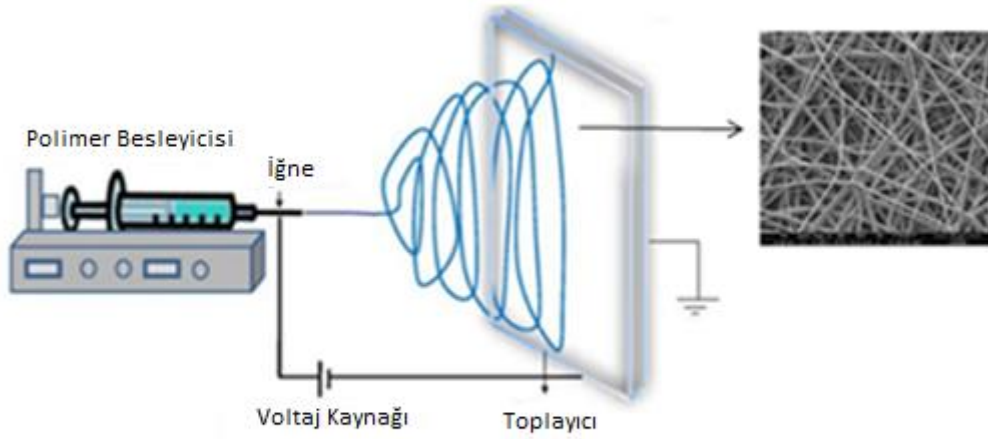
2.1. Elektroeğirme

Elektroeğirme, elektrostatik kuvvetler kullanılarak polimer esaslı çapları nanometre ile mikrometreler arasında değişen fiberler üretme yöntemidir. Bu yöntemde bir pipet ya da şırıngaya yerleştirilen polimer çözeltisi veya eriyiği ile toplayıcı arasında kV mertebelerinde gerilim uygulanır. Bu gerilim altında yük kazanan polimer jeti karşı yükle yüklenmiş toplaca doğru ivmelenir. İğnenin ucunda bulunan polimer çözelti damlası yüzey gerilim kuvvetlerinin etkisi ile küresel bir biçimdedir. Uygulanan potansiyel gerilim eşik voltaj değerine ulaştığı anda, elektrostatik kuvvetler ile yüzey gerilimi kuvvetleri eşitlenir. Bu noktada polimer çözelti damlası Taylor Konisi adı verilen koni şeklini alır ve bu noktadan sonra kamçı hareketi yaparak ve elektrik alan altında çekilerek toplayıcıya doğru hareketlenir. Bu hareket süresince çözücü buharlaşıp geriye polimer kalarak toplaç üzerinde toplanma gerçekleşir. Şekil 2.1’de Taylor konisinin oluşumu ve bu koninin jet olarak çıkışı gösterilmektedir [13].



Şekil 2-1. Taylor konisinin oluşumu ve jet çıkışı

Tipik bir elektroeğirme düzeneği (Şekil 2.2) temel olarak yüksek voltaj kaynağı, polimer besleyicisi, iğne ve toplayıcıdan oluşur.



Şekil 2-2 Tipik bir elektroğirme düzeneği

Elektroğirme proses parametreleri aşağıdaki gibi gruplanabilir:

Polimer çözelti parametreleri: polimer moleküler ağırlığı, çözelti akma hızı, çözelti yüzey gerilimi, çözelti elektrik iletkenliği ve çözücü dielektrik katsayısı

Proses bazlı koşullar: voltaj, çözelti besleme debisi, toplayıcı malzemesi/şekli, iğne ucu çapı, iğne-toplayıcı mesafesi

Ortam koşulları: sıcaklık, nem, hava basıncı

2.2 Kompozit Malzemeler

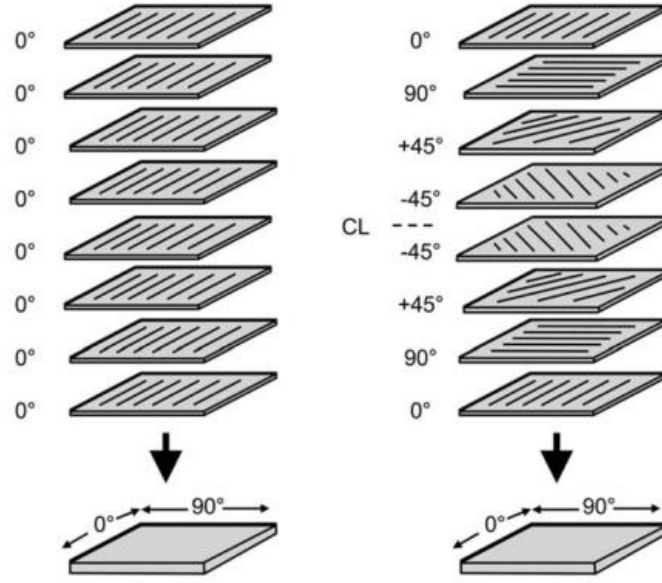
Kompozit malzeme iki veya daha fazla malzemenin bir araya gelerek her birinin en iyi özelliklerinin ortaya çıktığı malzeme türüdür. Metalik alaşımların aksine, kompozit malzemeyi bir araya getiren bileşenler kimyasal, fiziksel ve mekanik özelliklerini korurlar [2].

Kompozit malzemelerin temel iki temel fazı matris ve güçlendiricidir. Güçlendirici fazı malzemeye mukavemet ve sertlik sağlayarak malzemeye gelen yükü taşır. Bu bileşen parçacık, kırılmış fiber veya devamlı fiber olabilir. Matris fazı güçlendiricileri olmaları gereken oryantasyonda tutarak onları dış etkenlerden ve aşınmadan korur. Güçlendirici faza göre daha az mukavimdir, yük taşımaz [2].

Metal, polimer gibi sık kullanılan mühendislik malzemeleri genellikle homojen ve izotropik malzemelerdir. Bu malzemelerin aksine kompozit malzemeler heterojen

ve ortotropik özellik göstermektedir. Kompozit malzemeler izotropik olmayan yapıları dolayısıyla fiber yönü dışında gelen yükleri taşıyamazlar [14].

Fiber takviyeli kompozit malzemeler farklı fiber açılarında dizilen katmanlı yapılardan oluşur. Bu yapıda malzemenin yüklenme yönüne göre serim açıları seçilir. Tüm fiberler aynı yönde serilebileceği gibi (tek yönlü) $\pm 90^\circ$ veya $\pm 45^\circ$ farklı açılarda da serilebilir. Örnek bir katman serimi Şekil 2.3'te gösterilmektedir.

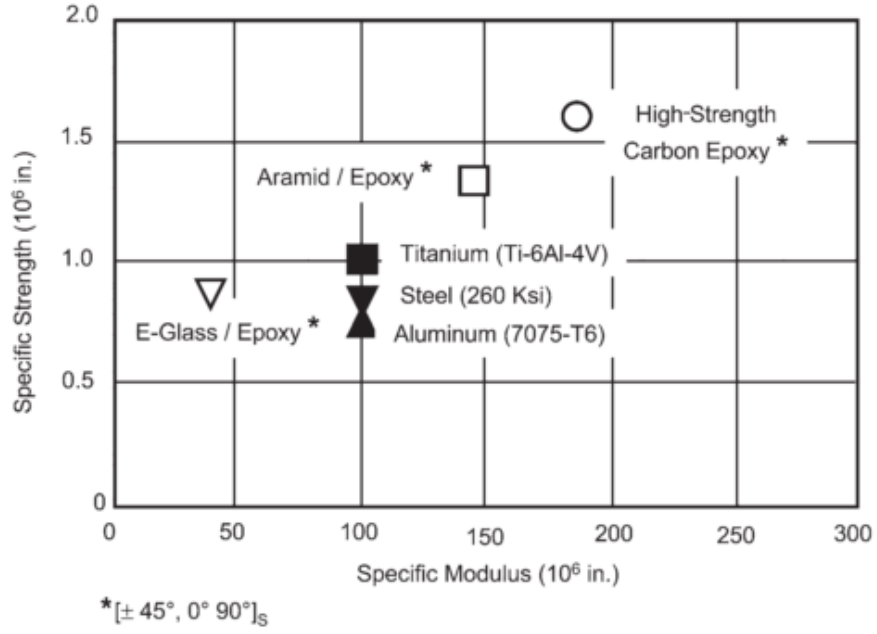


Şekil 2-3. Kompozit malzeme katman serimi [2]

2.3 Kompozit Malzemelerle Metalik Malzemelerin Farkı

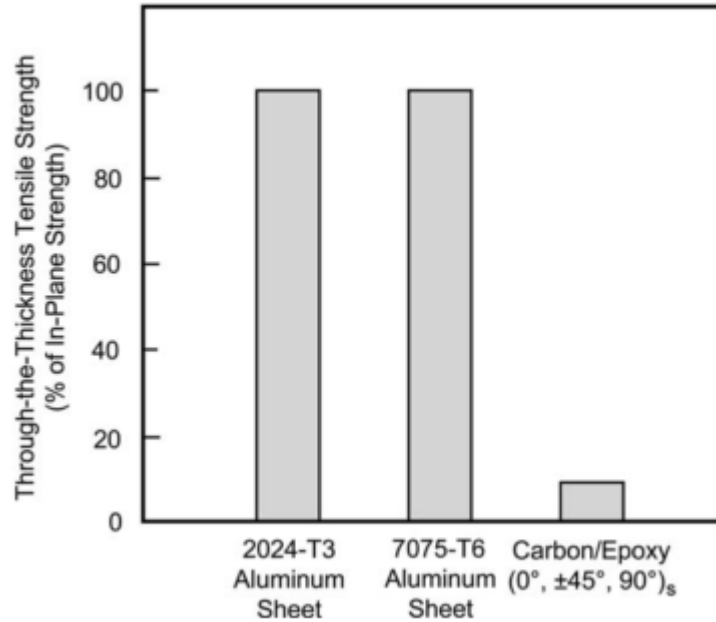
Günümüzde havacılık sanayi başta olmak üzere KTFP kompozit malzemeler enerji, otomobil, denizcilik, spor endüstrisi gibi birçok alanda yaygın olarak kendine yer edinmiştir. İlk olarak 1970 yılında U.S. Navy F-14 aracının yatay stabilizatöründe kullanılmıştır. 2000'li yıllar itibari ile kullanım oranı artmış ve ticari hava araçlarında %30 kütle kazancı sağlayan bir malzeme haline gelmiştir [1].

Kompozit malzemelerin metalik malzemelerin yanında bu kadar tercih edilmesinin sebebi doğru katman dizilimi ile optimum mukavemet ve sertlik erişilebilmesi, korozyon direnci, yüksek yorulma ömrü gibi özellikleridir. Yüksek mukavemetli fiberlerin özgül mukavemet (mukavemet/yoğunluk) ve özgül modül (elastik modülü/yoğunluk) gibi özellikleri diğer metalik malzemelerden daha yüksektir (Şekil 2.4). Yapısal verimliliği bu malzemelere göre çok daha yüksektir [2].



Şekil 2-4. Malzemelerin özgül modül-özgül mukavemet çizelgesi [2]

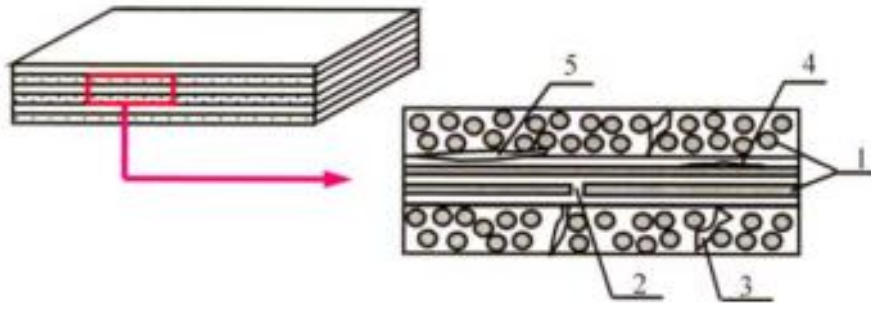
Maliyet dezavantajının yanında KTFP'lerin metalik malzemelerin yanında başlıca dezavantajı heterojen ve ortotropik yapısı sebebi ile düzlem dışı gelen yüklere karşı mukavemetinin düşük olmasıdır. Şekil 2.5'te tipik havacılık malzemelerinin düzlem dışı mukavemet değerleri verilmektedir.



Şekil 2-5. Tipik havacılık malzemelerinin düzlem dışı çekme mukavemetleri [2]

2.4 KFTP’de Hasar Mekanizmaları ve Hata Modları

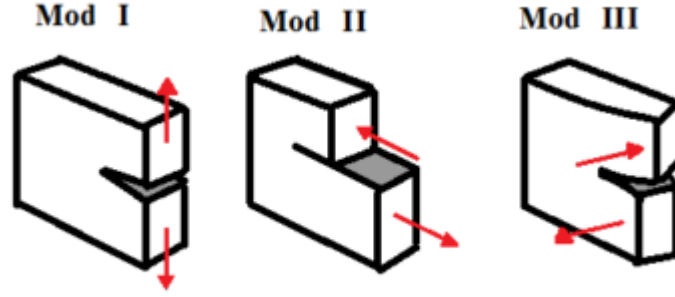
Tipik bir KFTP’de meydana gelebilecek hasar mekanizmaları Şekil 2.6’da gösterilmektedir. Bir KFTP’de malzemeye gelen yük fiberler tarafından karşılanır. Fiberlere yük iletimi ise matris aracılığı ile gerçekleşir. 1 numaralı hasar mekanizması düzlem içi gerilmelerde fiberin yüke dayanamadığı noktada ortaya çıkar. Mekanizma 3, matris ile fiber arasındaki bağın gücüne bağlıdır ve bu da matristen fibere yük aktarımı mekanizmasını etkiler. 2 ve 4 numaralı mekanizmalar ise düzlem dışı yükler altında yükün fiberler tarafından değil matris tarafından taşındığı durumlarda meydana gelir. 5 numaralı mekanizma (delaminasyon) kompozit malzemelerde en yaygın gözlenen hasar mekanizmasıdır ve malzemenin yorulma ömründe azalmaya sebep olur [15].



Şekil 2-6. KFTP hasar mekanizmaları[3]

- 1) Takviye fiberler
- 2) Fiber kopması
- 3) Matris çatlaması
- 4) Fiber-matris ayrışması
- 5) Tabaka ayrışması (delaminasyon)

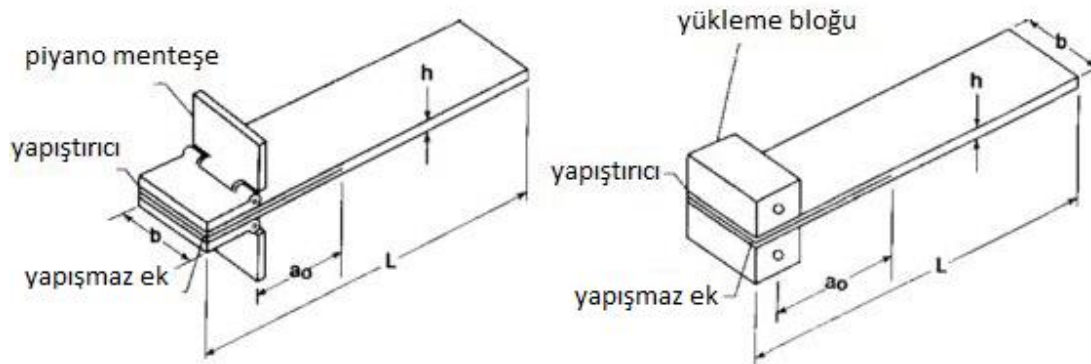
Delaminasyon mekanizmasında Şekil 2.7’de gösterilen 3 adet temel hasar modu vardır. Bunlar, çekme modu (Mod I), kesme modu (Mod II) ve burma modudur (Mod III). Ayrıca bunların birlikte görülebileceği karışık modlar vardır [16]. Delaminasyon hasarı malzemenin maruz kaldığı yüke göre bu üç moddan birinde veya bunların karışımından meydana gelebilir.



Şekil 2-7. Kırılma modları [16]

KFTP malzemenin bu mod'larda çatlağın başlamasına ve ilerlemesine karşı gösterdiği direnç ise tabakalar arası kırılma tokluğu (Mod I için G_{IC}) olarak adlandırılır ve malzemenin mekanik özelliği olarak kendini gösterir. Malzemenin bu özelliğini belirlemek için birtakım test yöntemleri kullanılır. European Structural Integrity Society (ESIS), American Society for Testing and Materials (ASTM), Japan High Polymer Center (JHPC) gibi uluslararası standart kuruluşları bir takım test yöntemleri hazırlamaktadır. Çalışma boyunca, ASTM D 5528 "Standard Test Method for Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites" [17] isimli standart referans alınmıştır.

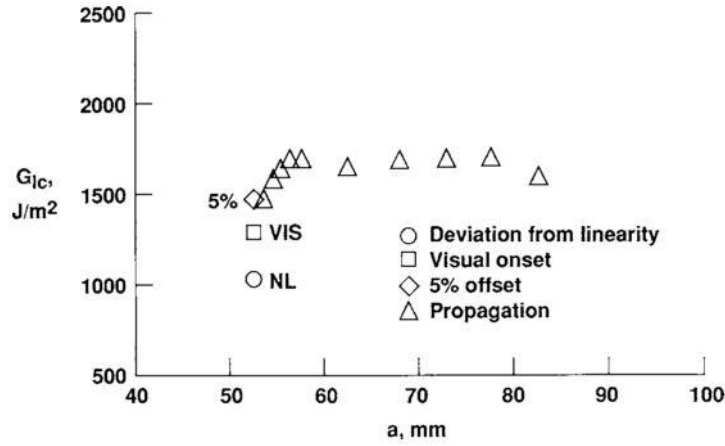
Bu standart fiber takviyeli kompozit malzemelerin çift ankastre kiriş (DCB) numunesi kullanılarak Mode I tabakalar arası kırılma tokluğu G_{IC} değerinin belirlenmesi için kullanılır. Burada DCB numunesi dikdörtgen, değişmez kalınlıkta, orta katmanında çatlak başlangıcı için kullanılan yapışmaz ek (YE) olan kompozit malzemedir. Katman ayırma yükü numuneye Şekil 2.8'de gösterilen piyano menteşeleri veya yükleme blokları aracılığıyla aktarılır.



Şekil 2-8. DCB testinde kullanılan piyano menteşeleri veya yükleme blokları

Test süresince numuneye uygulanan yük ve uzanım değerleri kaydedilir. Bu değerler kullanılarak Mode I tabakalar arası kırılma tokluğu G_{IC} değeri hesaplanabilir.

DCB testinde delaminasyon, orta katmana yerleştirilen yapışmaz ekten başlar ve daha sonra artıp sabit bir şekilde devam eder. Çatlak boyunun bir fonksiyonu olarak G_{IC} değeri Direnç Eğrisi üzerinde çizilir (Şekil 2.9).

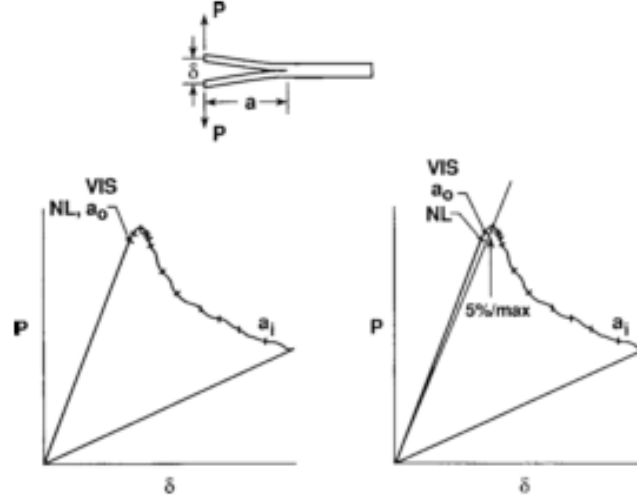


Şekil 2-9. Direnç eğrisi

VIS, NL ve 5% değerleri görülmektedir. Bu tanımlar G_{IC} başlangıç değerlerinin belirlenmesi için kullanılır. VIS (visual – görsel) değeri ayrılmanın gözle görülmeye başladığı ilk an kaydedilen değerlerdir. NL (nonlinearity – doğrusal olmayan) değeri yük-uzanım grafiğinin doğrusal davranıştan doğrusal olmayan davranışa geçtiği noktada kaydedilen değerlerdir. Gevrek matrisler için bu iki değer benzer olabilir. “5%” değeri ise yük-uzanım grafiğinin “eğim⁻¹” değerinin %5 arttırılması sonucu grafiğin kesim noktasında kaydedilen değerlerdir. Eğer bu kesişim maksimum yük noktasından sonraysa maksimum yük alınır. NL kullanılarak elde edilen G_{IC} değeri diğer değerlerden daima daha küçüktür ve dayanıklılık ve hasar toleransı analizlerinde bu değer kullanılması önerilir.

Başlangıç ve ilerleme değerlerinin ölçülmesi için ise DCB numunesi test edilmeden önce, numunenin her iki yüzü, YE tabakasından sonrası olacak şekilde su bazlı bir kalemle boyanır ve planlanan ön çatlak uzunluğu ince bir kalemle çizilerek belirlenir. Ön çatlaktan sonraki 5 mm’nin her 1 mm’si tek tek işaretlenirken, daha sonraki 45 mm 5’er mm aralıklarla işaretlenir. Numune test edilirken çatlak işaretli yerlere ulaştığında yük-uzanım değerleri kaydedilir. Bu işlem görsel olarak veya bir

büyüteç yardımıyla yapılabilir. Ayrıca her iki yüzde çatlak ilerlemesinin paralel olup olmadığı test bitiminden sonra incelenmesi gereken başka bir noktadır ki; eğer her iki yüzeyde çatlağın konumları arasındaki fark 2 mm'den fazlaysa asimetrik yükleme söz konusu olabilir ve bu konu değerlendirilmelidir.



Şekil 2-10. DCB testinde yük-uzanım eğrisi

Yukarıda anlatılan yöntemle belli çatlak ayrılma uzunluklarında Şekil 2.10'da kaydedilen yük-uzanım verileri elde edildikten sonra her bir ayrılma uzunluğu için G_{IC} değeri hesaplanabilir. Modifiye Kiriş Teorisi ASTM standardının önerdiği yöntemdir ve 'kiriş teorisi'nin revize edilmiş halidir. Kiriş teorisi formülü Denklem 1 ile verildiği gibidir:

$$G_I = \frac{3P\delta}{2ba} \quad \text{Denklem 1}$$

P = yük

δ = uzanım (deplasman)

b = numune genişliği

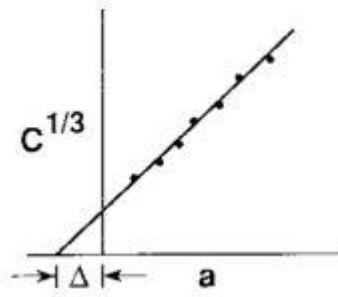
a = katman ayrılma (çatlak delaminasyon) uzunluğu

Kiriş teorisiyle hesaplanan G_I değeri olması gerekenden yüksektir çünkü DCB numunesinin mükemmel hazırlandığını ve yükleme sırasında herhangi bir dönme olmadığını kabul eder. Bu nedenle bir düzeltmeye gereksinim duyulur. Buna göre

anlık ayrılma uzunluğunun “a” değerinden daha büyük ve “a+|Δ|” değerine eşit olduğu kabul edilir ve formül şu şekilde revize edilir:

$$G_I = \frac{3P\delta}{2b(a + |\Delta|)} \quad \text{Denklem 2}$$

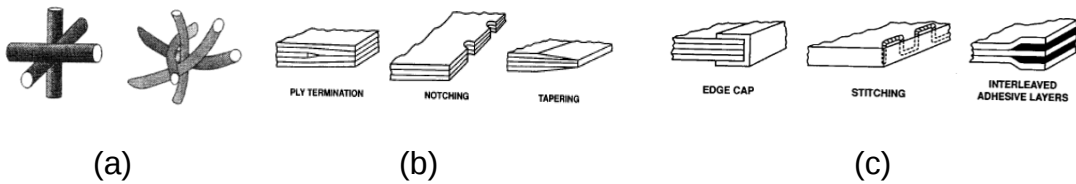
Δ değerini elde etmek için ‘compliance – uyum’ C değeri kullanılır. C, δ/P’ye eşittir. C^{1/3} değerinin katman ayrılma uzunluklarına karşı çizildiği grafikte, grafiğin x eksenini kestiği nokta (Şekil 2.11) Δ değerini verir.



Şekil 2-11. “a”ya göre “C^{1/3}” grafiği [17]

2.5 Delaminasyon Direncini Arttırma Yöntemleri

Tabaka ayrışmasının ve diğer hasar mekanizmalarının etkinliğini düşürmek veya tamamen durdurmak için birçok yöntem bulunmaktadır. Bunlardan malzeme üzerinde yapılabilecek değişiklikler ve/veya eklemeler olarak 3-boyutlu fiber kullanmak veya tabakaların kenar tasarımlarını kat sonlandırılması, çentik açma ve kenarların kademe kademe inceltilmesi gibi yöntemler Şekil 2.12’de görülebilir.



Şekil 2-12. a) 3-Boyutlu ortogonal ve örülü fiber [15] b) Kenar tasarımı değişiklikleri [14] c) Kenar güçlendirme [14]

Kompozit matrisini güçlendirmek ve/veya toklaştırmak amacıyla matrise elastomerik [18], termoplastik [19], mikro [20] / nano [21] boyda inorganik parçacık veya polimerik nanofiber [22] eklentisi yapmak yaygın olarak çalışılmaktadır. Bu şekilde tekil malzemelerle yapılan reçine toklaştırma çalışmalarının yanında;

melez sistemlerin, epoksi reçinelerde ya da epoksi tabanlı kompozitlerin epoksi matris kısmında kullanımına dayanan toklaştırma çalışmaları da görülmektedir. Örneğin Sprenger ve arkadaşları elastomerik toklaştırıcıların epoksinin elastik modülünü düşüren etkisini bertaraf etmek için nano silika parçacıklar ile oluşturulan bir melez sistemi incelemiştir. Sadece elastomer kullanılan sistemde kırılma tokluğunda artış gözlenirken elastik modülde azalma görülmüş, sadece nano silika kullanılan kompozitlerde ise kırılma tokluğunda ve modülde artış gözlenmiştir. Nano silika parçacık elastomer karışımı ile melezleştirilmiş sistemde ise elastik modüldeki azalmanın neredeyse engellenebildiği ve kırılma tokluğunda önemli bir artış sağlandığı görülmüştür [23]. Bir başka örnekte Mirmohseni ve Zavareh epoksi reçinesini bir termoplastik olan poli(akrilonitril-ko-bütadiyen-kostiren) (ABS), nano kil ve nano titanya parçacıklarından oluşan melez bir sistem ile güçlendirmiştir. Bu sinerjik sistem sayesinde çekme ve darbe dayanımında aynı anda bir artış gözlemlenmiştir [24].

Matris reçinesine grafen veya grafen oksit eklenmesiyle gerçekleştirilen toklaştırma çalışmaları ise son dönemde literatürde önemli bir yer tutmaktadır. Izzuddin ve arkadaşları grafen nano-parçacıklarını %2,5 ağırlık oranında epoksi matrisiyle karıştırmış ve ardından bunu kauçuk kalıba dökerek belirli bir sıcaklıkta kürlemiştir. Oluşan kompozitin G_{IC} ve K_{IC} 'sinde sırasıyla %104,3 ve 57% artış kaydedilmiştir [25]. Zanjani ve arkadaşları grafen oksit yapraklarını epoksi ile karıştırmış ve bu takviyeli matrisi karbon kumaşlara emdirerek kompozit yapısını elde etmiştir [26]. Darbe dayanım, çekme ve esneklik mukavemetlerinin ölçüldüğü testlerde sırasıyla %16.6, %9.6 ve % 18.5 artış elde edilmiştir. Matris reçinelerinin güçlendirilmesi için literatürde çeşitli yöntemler olmasına rağmen her bir yöntem dezavantajlarını da beraberinde getirmektedir. Elastomerik parçacıklar kırılma tokluğunda artış sağlayabilirken, elastik modülde düşüşler görülebilmekte veya reçineye eklenen termoplastik ve inorganik partiküller reçinenin akmazlık değerinin artmasına ve proses kolaylığının düşmesine sebep olabilmektedir [21]. Bunun yanında bu eklentiler matrisin camsı geçiş sıcaklığı'nda (T_g) düşüşe de neden olmaktadır [27].

Karbon fiber takviyeli polimer matris kompozitlerde (KFTP) kullanılan karbon fiberlerin çeşitli kimyasallarla veya yapılarla kaplanması (işlevselleştirme) tabakalar arası mekanik özellikleri arttırmak için kullanılan bir diğer yöntemdir. Bir

örnekte Sager, karbon fiberlerle güçlendirilmiş epoksi matrisli kompozitlerin fiberlerini, karbon nanotüplerle kaplamış ve bu yöntemin kompozitin tabakalar arası mekanik özelliklerini üzerinde etkilerini incelemiştir. Fiberlerin kaplanması kompozitin çekme yönündeki özelliklerinde azalmaya sebep olurken, tabakalar arası kesme direncinde artış meydana getirmiştir [28].

Kompozitlerde kırılma tokluğunu arttırmanın bir diğer yöntemi ise kompozit tabakaları arasına toklaştırıcı filmler, parçacıklar, tok reçineler, mikro/nanofiberler veya bunların bir arada kullanıldığı melez sistemler yerleştirmektir. Jiang ve arkadaşları kompozit tabakaları arasına polietilentetrafitalat (PET) filmler yerleştirmiş ve Mod I kırılma tokluğunda azalma, Mod II kırılma tokluğunda artış gözlenmiştir [29]. Stevanovic ve arkadaşları tabakalar arasına yerleştirilen ABS parçacıkların tabakalar arası kırılma tokluğunu arttırdığını gözlemiştir [30]. McGarry ve arkadaşları silikon matris reçineli kompozit tabakalarının arasına, matris reçinesinden farklı daha tok bir silikon reçine yerleştirmiş, kompozitin tokluğunda artış gözlemlemiş ve yöntemlerini patentlemişlerdir [31]. Hogg, tabakalar arasına polipropilen (PP) ve naylon mikrofiberler yerleştirmiş, mikrofiberlerin tabakalar arası kırılma tokluğunda artış sağladığını gözlemlemiştir [32]. Arayüz toklaştırma yöntemlerinde birden fazla malzemenin kullanıldığı melez sistemlere de rastlanmaktadır. White ve Sue tabakalar arasına, poliamit (PA) parçacıklar eklenmiş epoksi katman (epoksi/PA) ve PA parçacıklarla beraber karbon nanotüpler eklenmiş epoksi katmanlar (epoksi/PA/KNT) yerleştirmiştir. Epoksi/PA ile arayüzeyi güçlendirilmiş kompozitin kırılma tokluğunda artış gözlenmiştir. Bunun yanında epoksi/PA/KNT ile güçlendirilmiş kompozitin kırılma tokluğunun epoksi/PA içeren kompozitin 1,5 katı olduğu gözlenmiştir [27].

Jingjing ve arkadaşları cam fiberle güçlendirilmiş epoksi reçineli prepreg'lerin orta katmanına 3 boyutlu ağ yapılı grafen koyarak kürleme işlemi yapmıştır. Yapılan testler sonucunda Mod I ve Mod II değerlerinde sırasıyla %70 ve %206, tabakalar arası kesme mukavemetinde ise %36 artış görülmüştür [11]. Seshasai tez çalışmasında KFTP mukavemetini arttırmak için grafen oksit- polivinilpirolidon (PVP) çözeltisini 16 kat prepreg'in her birinin yüzeyine kaplayarak oluşturduğu yapılara Mod I kırılma tokluk ve 3 nokta eğme testi uygulamıştır. Testler sonucunda G_{IC} değerinde %107, elastik modül değerinde ise %5 artış gözlemlenmiştir [10]. Wardle ve arkadaşları bir çalışmalarında hizalanmış karbon

nanotüpleri prepreg katmanları arasına yerleştirmiş ve katmanların ayrılması sırasında nanotüplerin z yönünde dikiş etkisi göstererek çatlak ilerlemesine direnç oluşturduğunu gözlemlemiştir. Tabakalar arası kesme mukavemetinin ölçüldüğü testlerde %69 artış elde edilmiştir [33].

Tüm bu uygulamalarda kırılma tokluğunu arttırıcı etkiler gözlemlense de; tabakalar arasına konan malzemenin miktarının belli bir seviyeye kadar artması gerekmektedir. Bu eklentilerle gelen ağırlık cezasının yüksek olmasına neden olmaktadır. Literatürde, ara yüz toklaştırma stratejilerinde kullanılan malzemelerin, boyutlarının mikron-altı ve nano ölçeğine çekilmesiyle ve ara yüze biçim olarak fiber formunda eklenmeleriyle, bu zayıf noktanın üzerine gidilmekte olduğu gözlenmektedir [15]. KFTP tabakaları arasına termoplastik nanofiber ekleme stratejisi 1. Bölüm Şekil 1.1'de daha önce gösterilmiştir. Nanoboyutta hafif termoplastik tüllerin önemli bir avantajı yüksek gözeneklilikleri sayesinde kürlleme sırasında reçine akışını engellemeleridir. Ayrıca, yüksek özgül yüzey alanına sahip olmaları matris reçinesiyle daha iyi bağ kurma olanağı sağlamakta, ince ve hafif olmaları sayesinde eklendikleri kompozitlerin tabaka kalınlıklarını ve ağırlıklarını önemli derecede etkilememektedirler [8].

Literatürde yer alan tabakalar arasına nanofiber ekleme yöntemi ile arayüz toklaştırma çalışmaları temelde üç gruba ayrılabilir. Bunlar; (i) tekil polimer (homopolimer) nanofiberlerinin kullanıldığı, (ii) birden fazla polimer nanofiberlerinin; fiber karışımları halinde, birden fazla katman halinde veya çekirdek kabuk biçiminde kullanıldığı, (iii) polimerin içine başka bir bileşen karıştırılarak elde edilen melez sistemlerin nanofiber haline getirilerek kullanıldığı çalışmalardır. Birinci, ikinci ve üçüncü gruptaki bu çalışmalar sırasıyla Tablo 2.1, 2.2 ve 2.3'te özetlenmiştir. Her çalışmada tabakalı kompozitin hazırlanış biçimi değişebildiği gibi (prepreg kullanarak, reçine transfer kalıplamayla, elle sererek); takviye olarak kullanılan ana fiber malzemesinde veya matris reçinesinde, uygulanan kürlleme yöntemi ve programlarında; elektroegirme, eğrilen tabakanın arayüze alınma yönteminde, miktarında ve bunun raporlanış biçiminde önemli farklılıklar olabilmektedir. Farklı sistemlerde elde edilen toklaşma artışları testin hangi modda yapıldığına (G_{IC} veya G_{IIC}) da bağlıdır.

Tablo 2-1. Tekil polimerlerle arayüz toklaştırması yapılan çalışmalar

Polimer	G_{IC}	G_{IIC}	Diğer Test	Kaynak
poli-benzimidazol (PBI)	$G_{IC} +144\%$		$K_{1C} +76\%$ Elastik Modülü $+27\%$	[22]
poliakrilonitril (PAN)	$G_{IC} +75\%$	$G_{IIC} +15\%$		[15]
polisülfon (PSF)	$G_{IC} +180\%$			[34]
polieterketon cardo (PEK-C)	$G_{IC} +80\%$			[35]
polivinilidin diflorit (PVDF)	$G_{IC} -20\%$	$G_{IIC} +53\%$		[36]
poli(bisfenol A'nın hidroksieteri) (fenoksi)	G_{IC} başlangıç $+97,5\%$ G_{IC} ilerleme $+118\%$ G_{IC} maksimum $+106\%$	$G_{IIC} +21\%$	Tabakalar arası kayma mukavemeti (ILSS) değişmiyor	[37]
PCL	farklı çaplar (nm): 103, 125, 210 G_{IC} başlangıç $+55\%, +92\%, +87\%$ G_{IC} ilerleme $+16\%, +34\%, +37\%$		Esneklik Modülü $+11\%$	[38]
PAN	G_{IC} azalıyor			

PVDF

G_{IC} azalıyor

naylon 6,6
(PA66)

G_{IC} +5%

Esneklik Modülü

+0,9%

Esneklik
Mukavemeti

+6%

[39]

naylon 66
(PA66)

farklı miktar: 1.5, 4.5, 9 g/m²

G_{IC} başlangıç 'insert'

+55%, +156%, +173%

G_{IC} başlangıç ön çatlak

+3%, +34%, +11%

G_{IC} ilerleme

-5%, -6%, -6%

farklı

miktar

(g/m²)

G_{IIC}

1.5: +29%

4.5: +69%

9: +54%

PCL

G_{IC} başlangıç 'insert' +14%

G_{IC} başlangıç ön çatlak +4%

G_{IC} ilerleme +12%

G_{IIC} +7%

[8]

PSF

G_{IC} başlangıç 'insert' -44%

G_{IC} başlangıç ön çatlak -52%

G_{IC} ilerleme -52%

poliamid-imid
(PAI)

G_{IC} başlangıç 'insert' -36%

G_{IC} başlangıç ön çatlak -58%

PCL nanofiberlerin (ortalama 103, 125 ve 210 nm çapında boncuklu yapıda) kullanıldığı bir çalışmada nanofiberler kuru karbon fiber kumaş üzerine çekilmiş, epoksi reçinenin diğer tarafa emdirilmesi sonrası bu tabaka ortada ve toplamda ağırlıkça %0.2 olacak şekilde kompozit laminelerin oluşturulduğu tarif edilmiştir. Diğer katmanların da benzer şekilde elle serim yöntemiyle elde edilip edilmediğine dair bir bilgi yoktur. Otoklavda (3.5kPa) 125 ve 175°C’de iki basamaklı kürleme uygulanmıştır. Erime sıcaklığı 60°C olan PCL’in kürlenme öncesi yüksek sıcaklıkta çözünmediği epoksiden, kürlenme sonrası silindirik parçacık morfolojisinde “faz ayrışması” gösterdiği söylenmektedir. Kontrol grubuna göre, G_{IC} başlangıç değerleri çarpıcı derecede yüksek olsa da, G_{IC} ilerleme değerlerindeki gelişim limitlidir [38]. Diğer bir çalışmada PCL nanofiberler waxlı bir kağıt üstüne çekildikten sonra temin edilmiş prepreg tabakaları arasına alınmış ve otoklavda (120°C, 3.5bar) kürlenmiştir. Tüller alansal ağırlıklarıyla raporlanmıştır. G_{IC} başlangıç ve G_{IC} ilerleme değerlerinde elde edilen artışlar sırasıyla %4 ve %12’dir. Aynı çalışmada benzer yöntemlerle üretilmiş farklı alansal ağırlıktaki N66 tülleriyle G_{IC} başlangıç değerinde kontrole göre en fazla %34 artış sağlanırken, G_{IC} ilerleme değerinde %6’lık bir düşüş söz konusudur. Yazarlar toklaşma mekanizmalarının henüz tam anlaşılamadığını; ancak G_{IC} değerlerinde görülen düşük artışları, PCL nanofiberlerinin matris epoksisi içinde bu kürleme programında çözünmesine ve belirgin bir sünek PCL fazının kırılma yüzeylerinde görülmemesine bağlamışlardır. Diğer yandan N66’da ilerleme bölgesinde görülen düşüşlerin çatlağın ön-çatlak bölgesini bir miktar geçtikten sonra toklaştırılmamış bölgeye (yani bir alt veya bir üst tabakaya) geçiş yapması nedeniyle olduğu öne sürülmüştür [8].

Tablo 2-2. Nanofiber karışımlarıyla arayüz toklaştırması yapılan çalışmalar

Polimerler	G _{IC}	G _{IIC}	Kaynak
P(St-co-GMA)		G _{IIC} +55%	[6]

PCL ve PA66 (fiber tabakaları)	G_{IC} +21%	G_{IIC} +56%	[40]
PCL ve PA66 (fiber karışımı)	G_{IC} başlangıç +65% G_{IC} ilerleme +16%		[7]
PA66 ve PVB (fiber tabakaları)	G_{IC} başlangıç 'insert' -33% G_{IC} başlangıç ön çatlak -48% G_{IC} ilerleme -63%		[8]
PA66 ve PVB (çekirdek kabuk)	G_{IC} başlangıç 'insert' -26% G_{IC} başlangıç ön çatlak -48% G_{IC} ilerleme -64%		

Papila ve arkadaşları epoksi matrisi ile uyumlu bir kopolimer ve çok duvarlı karbon nanotüplerin (ÇDKN) eklendiği nanofiber sistemlerini tabakalar arasına yerleştirdiği ve bunların tabaka arası çatlak ilerlemesine karşı direncini inceledikleri bir çalışmada, P(St-co-GMA) kopolimerinin epoksi matrisi ile kimyasal uyumu sayesinde kompozit malzemenin G_{IIC} değerinde %55 artış sağladığını raporlamışlardır [6]. Saghafi ve arkadaşları PCL ve N66'nın tekil olarak ve katmanlar halinde üst üste kullanıldığı sistemlerin kompozitlerin katman ayrılma davranışına etkilerini incelemişlerdir. Çalışmada tek yönlü cam elyaf takviyeli epoksi prepreg tabakalar arasına üretilen tüller yerleştirilmiş ve vakum torbasında otoklavda (basınç belirtilmemiş, 150°C) kürleme gerçekleştirilmiştir. Tabakalar arasına yerleştirilen polimer miktarına dair net bir bilgi yoktur. N66, PCL ve N66/PCL tabakalı fiber karışımları G_{IC} değerinde sırasıyla ortalama %4.5, %25 ve %21 artış sağlamıştır. Ayrıca N66 ve PCL polimerlerinin G_{IC} başlangıç ve G_{IC} ilerleme aşamalarında birbirlerinin tam tersi etki gösterdiği sonucuna varılmış, her iki polimerin karışımının her iki aşamada da etkili olduğu gösterilmiştir. Aynı çalışmada yapılan G_{IIC} testlerinde N66'nın Mod II yönünde PCL'den daha etkili olduğu, G_{IIC} değerinde karışımın toplamda %56 artış gösterdiği gözlemlenmiştir. Kırılma yüzeylerinde yapılan gözlemlerden sonra, PCL fiberlerinin kürlenmede eriyip matriste faz ayrışması sonucu ikinci bir faz halinde durduğu, N66 fiberlerinin ise yapılarını koruduğu yorumu yapılmıştır [40]. Grup benzer yöndeki diğer bir

çalışmasında karbon elyaf takviyeli prepregler arasına yine N66, PCL yerleştirmiş, ancak ilk anılan çalışmalarından farklı olarak bu kez N66/PCL fiberlerini eş zamanlı, farklı şiringalardan aynı anda eğirmiş ve fiziksel bir fiber karışımı elde etmiştir. Benzer şekilde çatlak başlangıç aşamasında N66'nın etkili olduğu, çatlak ilerleme aşamasında ise PCL'in etkili olduğu, böylelikle her iki polimerin de kullanıldığı sistemde iki aşamada da artış görüldüğü (G_{IC} başlangıç ve G_{IC} ilerleme için sırasıyla %65 ve %16) ve çatlağın modifiye olmamış tabakaya saptığı raporlanmıştır [7].

Tablo 2-3. Nanofiber karışımlarıyla arayüz toklaştırması yapılan çalışmalar

Polimer ve Takviye	G_{IC}	G_{IIC}	Diğer Test	Kaynak
P(st-co-GMA)ve ÇDKN		$G_{IIC} +68\%$	Esneklik Mukavemeti +15% Esneklik Modülü +25% Çekme Mukavemeti +27%	[6]
PA66 ve ÇDKN	PA66 G_{IC} ilerleme +214% PA66+ÇDKN G_{IC} ilerleme +290%	PA66 $G_{IIC} +41\%$ PA66+ÇDKN $G_{IIC} +66\%$		[41]
PSF ve ÇDKN		$G_{IIC} +48\%$	Esneklik Mukavemeti +13% Esneklik Modülü +23% ILSS +12%	[42]
PA ve AgNO ₃	G_{IC} başlangıç 'insert' +126% G_{IC} başlangıç ön çatlak +17% G_{IC} ilerleme -8%			[8]

Melez sistemlere örnek olan Hamer ve arkadaşlarının çalışmasında araştırmacılar, N66'nın içine ÇDKN eklemiş ve sadece N66 eklenmiş nanofiberlere göre arayüz toklaşmasındaki gelişmeyi incelemişlerdir. Kuru karbon fiberlerine epoksi reçine

emdirtikleri tabakalardan oluşan kompozitleri vakum torbasında önce oda sıcaklığında, ardından 80°C'de kürlemişlerdir. G_{IC} değerlendirmelerinde tam anlaşılammış noktalar olmakla birlikte, en iyi ve en kötü değerlerin elendiğini belirtmişlerdir. Sadece N66'nın eklendiği durumda çarpıcı bir G_{IC} ilerleme değeri artışı gözlenmiş (%214), ÇKDN eklentisi ile bu değer %24 arttırılabilmektedir (toplamda %290). ÇKDN eklentisinin G_{IIC} değerleri üzerinde sağladığı ek artış %18 civarındadır. ÇKDN'lerin homojen dağılımının çok büyük bir önemi olduğu üzerinde durulan çalışmada, yük-uzanım grafiklerinde görülen doğrusal olmayan düşüşlerin kaynağı olarak çatlak ucunda N66 bölgelerine yakın plastik bölgeler oluşması gösterilmiş ve bu bölgelerin çatlağı yakalama (crack pinning) yoluyla tokluk artışına yol açtığı iddia edilmiştir. Ayrıca tabakalar ayrılırken matrsten sıyrılan N66 nanofiberlerinin çatlak ilerleyişini köprüleme yoluyla da yavaşlatabileceği belirtilmiştir. Sisteme ÇKDN eklendiğinde ise sıyrılma oranının görece arttığı ve köprüleme mekanizmasının daha iyi çalıştığı, bunun yanında ÇKDN'lerin aynı zamanda bulundukları N66 matrisini katılaştırarak çatlak yakalama özelliğine de katkı sağladığı belirtilmiştir [41].

Bu çalışmada N6 ve PCL polimerleri kullanılarak üretilecek karışım malzemelerin KFTP katman arayüzlerine yerleştirilmesiyle, kompozitlerin arayüz kırılma tokluğunda (G_{IC}) artış sağlanması hedeflenmiştir. Hedeflenen melez arayüz katkılı KFTP'lerin mekanik dayanım unsurları iki farklı boyut ölçeğinde incelenebilir:

Nanofiberlerin eğirme kuvvetleri altında ve kürleme sırasında değişim gösteren erime ve kristallenme davranımlarının etkin olduğu mikron-altı karışım ölçeği. Tekil olarak ya da zincir düzeyinde karışım halinde üretilen nanofiberlerin uzun eksenleri ve kesitleri boyunca görülebilecek faz ayrışmalarının sınırı ve biçimi bu ölçekte ortaya çıkacaktır. Bu seviye, ayrıca, GO eklenen durumlarda GO'nin karışım yapısı içinde nasıl dağılım göstereceği gibi, bir üst boyut ölçeğine etkileri olabilecek parametrelerin önemi olan bir seviyedir.

Fiber yüzeylerinin ve tellerinin KFTP matrisi olan epoksiyle etkileşime geçtiği ikinci seviye. Bu seviyede yüzey etkileşimleri mikron-altından moleküler düzeye kadar geniş bir yelpazede gerçekleşebilir. Fiberler ise tek tek teller ya da birlikler halinde farklı toklaşma mekanizmalarına yol açacak şekilde, ilerleyen çatlakla genelde mikron-üstü boyutta etkileşim halindedir. Bu ölçekte bir alt seviyenin de belirlediği çerçevede tek başlarına ya da senkronize bir biçimde ortaya çıkması beklenen

temel toklaşma mekanizmaları; bağaçım (debonding), köprüleme (bridging) ve çatlak yakalamadır (crack pinning).

Melez sistemlerinin oluşturulması çalışmaları paralelinde, oluşturulan kompozitlerin mekanik özelliklerinin ölçülebilmesi için gerekli ekipmanların tasarım, temin ve optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Çalışma boyunca yapılan arayüz toklaştırmı çalışmaları Bölüm 3'te anlatılacak olan Üç Seviyeli Toklaştırmı Strateji'si baz alınarak gerçekleştirilmiştir.

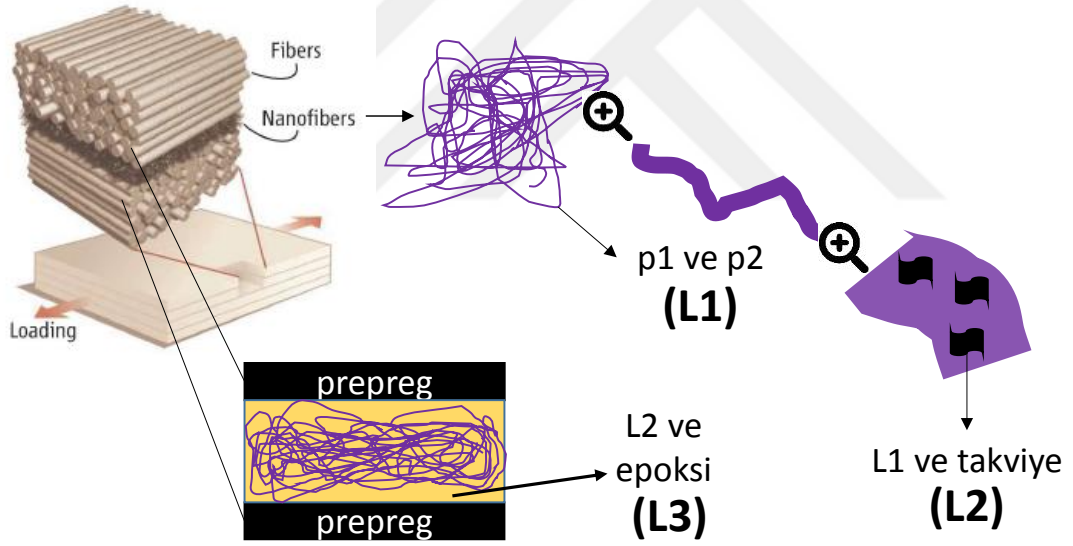


3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.2 Malzemeler

3.2.1 Malzeme Seçim Prensipleri

Literatürde ara yüz toklaştırma çalışmalarında, birden fazla homopolimerden elektroeğirme aracılığıyla ayrı ayrı üretilen nanofiberin çeşitli şekillerde ara yüze eklendiği örnekler Bölüm 2’de anlatılmıştır. Moleküler düzeyde hazırlanmış polimer karışım çözeltilerinin elektroeğrilmesi durumu sistemdeki en küçük boyut seviyesindeki melez malzemeyi temsil etmektedir. Şekil 3.1’de görülebilen bu seviye “L1”, olarak adlandırılmaktadır ve “*polimer1*” ve “*polimer2*” karışımı seviyesidir. Buradaki polimer1 ve polimer2 bu çalışmada N6 ve PCL’dir. N6 ve PCL gerek literatür araştırmalarından çıkarılan sonuçlar doğrultusunda epoksi matrisi ile olan uyumları, gerekse de epoksiye oranla çok daha yüksek tokluk değerleri (Tablo 3.1) ile ideal karışım bileşenleri olarak belirlenmiştir.



Şekil 3-1. Üç seviyeli toklaştırma stratejisi

Tablo 3-1. Literatürde sık rastlanan polimerlerin tokluk değerleri

POLİMER	$G_0 = \frac{K_{IC}^2}{E} \left(\frac{kJ}{m^2} \right)$
PA (46,supertough)	14,1
PA(6,toughened)	11,2
PA(66,toughened)	10,1
PA(6)	10,0
PCL	9,91
PET	8,53
POM (polioksimetilen)	5,97
PI (poliimit)	5,79
PLA (polilaktid)	4,86
PEK	4,05

Tabo 3.1 incelendiğinde en üst sırada toklaştırılmış N6 ve N66 polimerleri yer almaktadır. Çalışmanın ilk aşamalarında ‘süper tok N66’ polimerlerinin kullanılması hedeflenmiş fakat polimere uygun çözücü kullanılarak ışığa tam geçirgen yani polimerlerin içinde iyi çözündüğü elektroegirme çözeltileri hazırlanmasında güçlükler yaşanmıştır. Bu nedenle çalışmalar N6 ile devam ettirilmiştir.

L2, L1’de oluşturulmuş karışım polimerinin içine takviye eklenmesiyle melez nanofiber yapısının oluşturulduğu seviyedir. Burada melez yapısına girecek olan takviye malzemesi belirlenirken: (i) literatürde rastlanan karbon bazlı yapıların epoksi matrisi ile uyumu, (ii) arayüzde farklı toklaştırıcı mekanizmaları devreye sokması olasılığı ve (iii) öz kütle avantajının yüksek ağırlık cezası yaratmayacak olması gibi nedenlerin yanında, (iv) çalışma grubumuzda grafen oksit (GO) üzerinde çalışılıyor olması nedeniyle GO bu seviyedeki takviye malzemesi olarak belirlenmiştir. Bu seviyede L1’de oluşturulan tekil ve karışım polimer sistemlerinin arasına GO parçacıkları elektropüskürtme yöntemi ile eklenmiş ve sandviç bir yapı oluşturulmuştur.

L2’de melez sistem oluşturulduktan sonra elde edilen malzeme, L3’te arayüz epoksisi ile birleştirilmektedir. Burada birleştirme oranı yaklaşık %9 hacimce melez sistem olacak şekildedir.

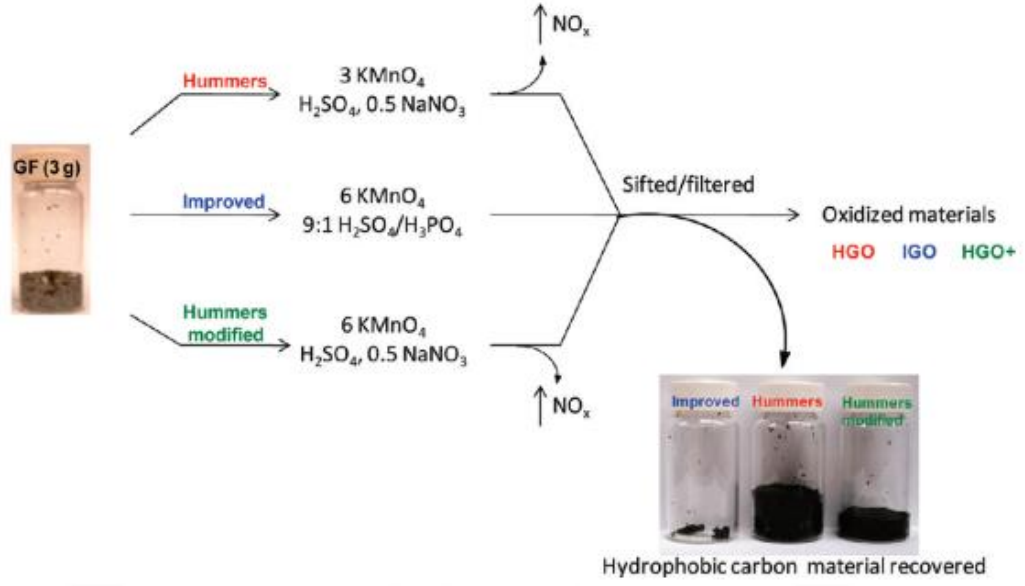
3.2.2 Polimerler ve Çözücüler

Nanofiber matların üretiminde polimer olarak N6 (Aldrich, Almanya) ve PCL (Aldrich, Almanya) peletleri, çözücü olarak diklorometan (DCM, Merck, Almanya), N,N-dimetilformaid (DMF, Mercprk, Almanya) ve 2,2,-trifluoroetanol (TFE, Merck, Almanya) kullanılmıştır.

3.2.3 Grafen Oksit (GO) Parçacıkları

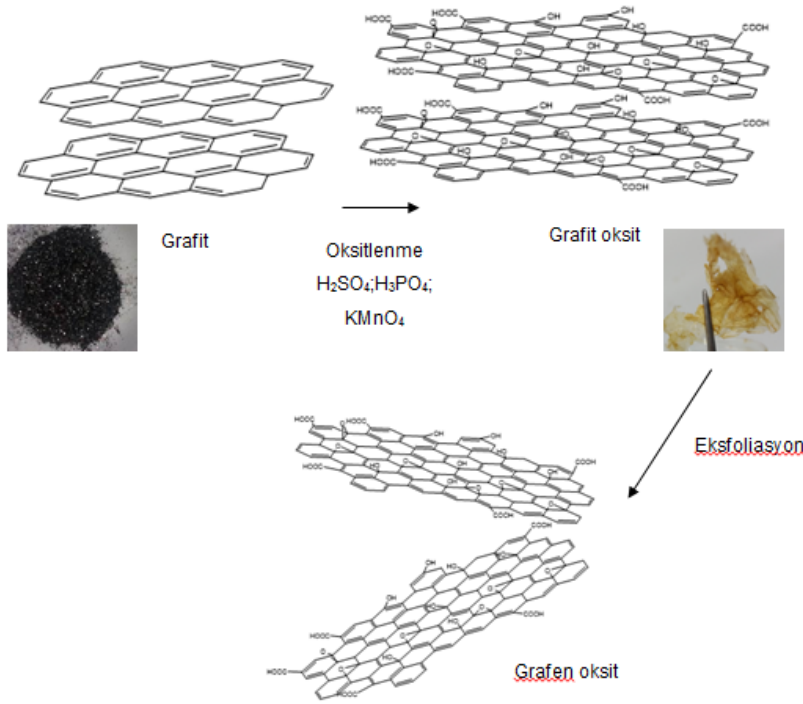
Çalışmalar boyunca kullanılan Grafen Oksit parçacıklar eş danışmanım Yrd. Doç. Dr. Erhan Bat’ın ODTÜ Kimya Mühendisliği’nde bulunan laboratuvarında Cansu ÇAYLAN ve laboratuvar arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. Parçacıkların üretim şekli aşağıda anlatılmaktadır.

Grafen oksit üretimi ilk olarak Brodie tarafından 1859 yılında açıklanmıştır. Brodie nitrik asitin (HNO_3) içinde bulunan bir miktar grafitin içine potasyum klorat (KClO_3) ekleyerek bu üretimi gerçekleştirmiştir. 1898 yılında, Staudenmaier bu çalışmayı biraz değiştirip, yoğun sülfürik asit (H_2SO_4), nitrik asit ve klorat kullanarak bu üretimi gerçekleştirmiştir. 1958 yılında, Hummers günümüzde de en çok kullanılan metodu raporlamıştır. Grafen oksit üretmek için kullanılan bu üç metot da NO_2 , N_2O_4 ve ClO_2 gibi zehirli gazlar üretmektedir ve sentez sırasında patlama yaşanma olasılığı vardır (Şekil 3.2). Daha sonrasında, Tour ve arkadaşları tarafından geliştirilen metot ile hem grafitin oksitlenme verimi arttırılmış hem de diğer metotlarda açığa çıkan zehirli gaz çıkışı engellenmiştir. Ayrıca bu metot ile üretimde sıcaklık kontrolü daha kolay sağlanmıştır [43].



Şekil 3-2. Grafen oksit üretiminde kullanılan yöntemlerin şematik olarak gösterimi [43]

Bu çalışmada 'Tour Yöntemi' daha güvenilir ve daha ekonomik olması sebebiyle tercih edilmiş ve tüm üretimlerde bu yöntem izlenmiştir. Üretimde takip edilen basamaklar şu şekildedir (Şekil 3.3). İlk olarak reaktöre gerekli malzemelerin eklenmesiyle bu karışım 12 saat yağ banyosu içinde karıştırılmaya bırakılır. Karışma sonrası reaktör yağ banyosundan çıkartılıp oda sıcaklığına geldikten sonra içine %30'luk H₂O₂ ve buz kalıpları eklenip karışmaya bırakılır. Daha sonrasında bu solüsyonun falkon tüplere bölünerek 8000 rpm hızda yarım saat santrifüj edilmesinin ardından, yüzeyde kalan asit karışımı dökülür. Dipte kalan katı yıkama aşamasından geçtikten sonra, dönel evaporatör kullanılarak sıvı ile katı ayrılır ve son aşama olarak da dipteki katı, üzerini ıslatmakta olan asetondan arındırmak için vakum etüvünde yaklaşık 2 gün süreyle bekletilir. Bu aşamalar sonrası tabakalar halinde elde edilen sarı malzeme 'grafen oksit'tir.



Şekil 3-3. Grafen oksitin üretim şeması

GO içinde bulunduğu çözeltilerde dağıtımında homojenlik sağlamak amacıyla, farklı yöntemler denenmiştir. Çalışmada kullanılan 2 farklı tip GO için uygulanan ultrasonik prob tipi, süresi, santrifüj zamanı ve elde edilen son ortalama boyutuna göre isimlendirilmiştir. Çalışma ekibinin hazırladığı, Tablo 3.2’de özellikleri verilen farklı GO’lerden GO1 ve GO3 bu çalışmada kullanılmıştır. Burada GO3 parçacıkları GO1 parçacıklarının ek sonikasyon prob ve santrifüj çalışmaları ile boyutlarının küçültülüp daha homojen parçacık boyu dağılımına sahip çözeltiler elde edildiği halidir.

Tablo 3-2. Farklı işlemler sonucu oluşan GO’lerin üretim koşulları ve boyutları

	Prob Tipi/Süresi	Santrifüj	Ortalama (nm)
GO1	-	-	466.4
GO2	A/30 dk	8000 rpm, 20 dk	231.8
GO3	B/120 dk	8000 rpm, 40 dk	185.4

3.2.4 Prepreg

Polimer karışımlarının incelendiği tüm test numuneleri SPM Kompozit firmasından temin edilen VTP H 300 CFA 210 3KT RC35 HS (karbon fiber prepreg – R1) kullanılarak üretilmiştir. GO eklentisinin yapıldığı test numuneleri ise yine SPM Kompozit firmasından temin edilen VTP H 300 CFA 200 3KT RC42 HS HS karbon fiber prepreg (R2) kullanılarak üretilmiştir. Bu preregler 2x2 örülü kumaşlar olup karbon fiber miktarları R1’de 210 g/m²’ken R2’de 200 g/m²’dir. Reçine miktarları ise R1’de kütlece %35’ken, R2’de %42’dir. epoksi ve karbon fiberine ait özellikler Tablo 3-3’te verilmiştir.

Tablo 3-3. Epoksi ve karbon fibere ait fiziksel ve mekanik özellikler

Karbon Fiber	
Çekme Modülü (GPa)	249
Çekme Dayanımı (MPa)	4518
Yoğunluk (g/cm ³)	1.79
Uzanim (%)	1.7
Epoksi Reçine	
Kırılma Tokluğu (Mpa√m)	0.7 - 0.8
Kırılma Enerjisi (J/m ²)	130 - 170
Yoğunluk (g/cm ³)	1.19

3.3 Arayüz Eklentilerinin Üretimi

Nanofiber tülleri elektroegirme yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Farklı oranlarda N6 ve PCL polimerleri kullanılarak hazırlanan karışımların karışım oranları, kullanılan çözücüler ve çözeltilerin kütlece yüzdeleri Tablo 3.4’te verilmiştir.

Tablo 3-4. Polimer ve polimer karışımları çözeltilerinin kütlece oranları

Polimer	Naylon/PCL kütlece%	PCL (g)	Naylon (g)	Çözücü Naylon/PCL (mL)	Çözelti PCL kütlece%	Çözelti Naylon kütlece%
PCL	0/100	1.2	-	8.8 DCM/DMF (50:50)	10.7	0
N6/PCL	40/60	0.9	0.6	11.91 TFE	5.4	3.4
N6/PCL	60/40	0.6	0.9	10.61 TFE	3.7	5.6
N6/PCL	80/20	0.3	1.2	9.314 TFE	2.1	8.4
N6	100/0	-	1.2	6.409 TFE	-	12

Tüm karışımlar oluşturulurken çözeltiler manyetik karıştırıcıda bir gece 300 rpm'de bekletilmiştir.

Elektropüskürtme çalışmaları sırasında ilk sandviç yapısında (PCL-GO1-60/40-GO1-PCL) ilk tabakaya çok az miktarda, yalnızca polimer tüllerinin toplaştan rahat kaldırılmasını sağlamak amacıyla PCL nanofiberleri elektroëğirilmiştir. İlk PCL tabakanın üzerine GO1 elektropüskürtme işlemi gerçekleştirilmiş, püskürtülen GO'lerin üzerine N6/PCL (60/40) karışımı elektroëğirilmiştir. Daha sonra tekrar GO1 püskürtme işlemi gerçekleştirilmiş ve en üst katmana baz katmandaki ile aynı miktarda PCL elektroëğirilmiştir. Böylelikle simetrik bir sandviç elde edilerek, polimer nanofiberlerine harici olarak kütlece %2 GO1 eklenmiştir. Bu çalışma gerçekleştirilirken GO'lerin boyutlarının büyüklüğü sebebi ile püskürtme sırasında iğne ucunda tıkanmalar gerçekleşmiş ve damlamalar gözlemlenmiştir. İkinci sandviç yapısında ise (PCL-GO3-60/40-GO3-PCL) ilk yapı değiştirilmemiş, yalnızca GO1 yerine boyut olarak daha küçük olan GO3 kullanılmıştır. Püskürtme sırasında tıkanma ve damlama gözlemlenmemiştir. İlk iki sandviç yapısı beşer katmandan oluşmaktadır. Üçüncü sandviç yapısında (PCL-GO3-PCL) ilk iki kompozitteki görece kompleks yapı yerine, yalnızca PCL fiberlerinden oluşan bir altyapının üzerine kütlece %1 GO3 püskürtme işlemi gerçekleştirilmiş ve en üste tekrar aynı miktarda PCL fiberi elektroëğirilmiştir. Son yapıda ise (60/40-GO3-

60/40) 3. yapıya benzer, fakat PCL yerine N6/PCL (60/40) karışımı elektroeğirilmiştir. Son iki sandviçte katman sayısı üçtür.

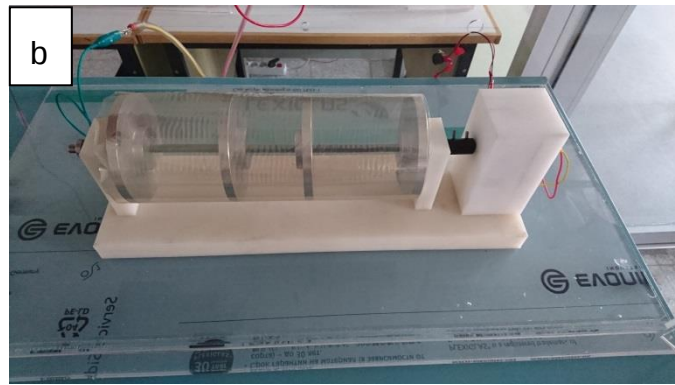
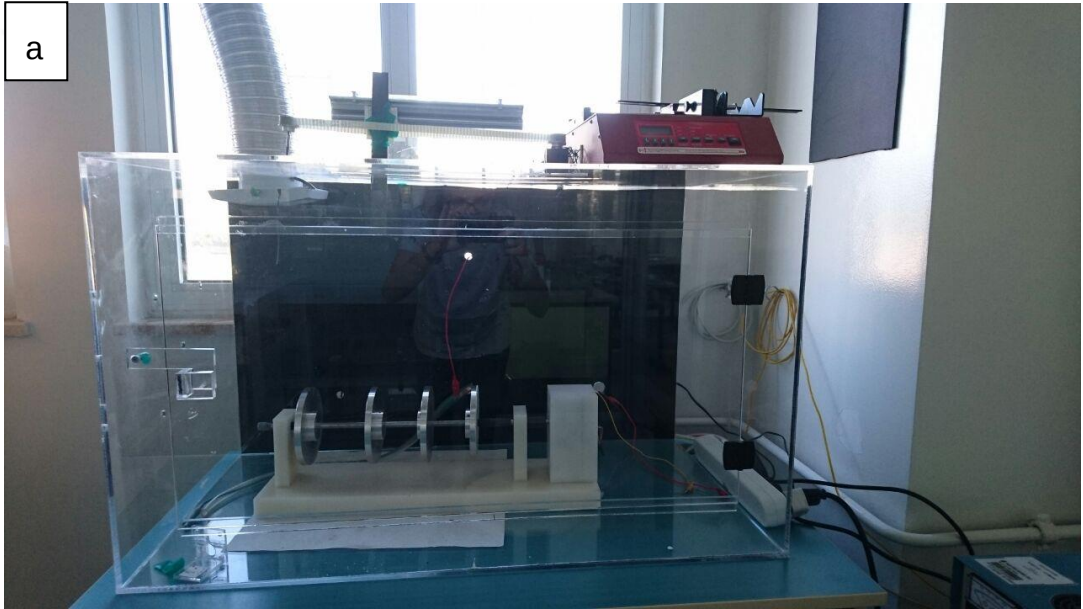
Üretilen dört yapı birbirinden farklı polimer katmanları ve farklı boy ve miktarlarda GO yaprakları içermektedir. Bu sandviç yapılarının oluşturulduğu çözelti parametleri Tablo 3-5'te verilmektedir.

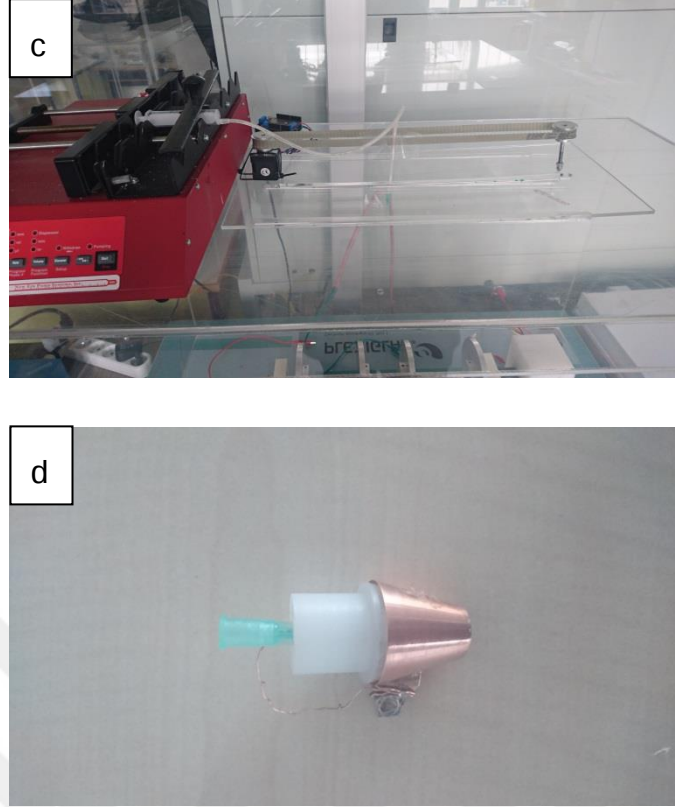


Tablo 3-5. Elektropüskürtme çözelti parametreleri

Sandviç Adı	GO Tipi	Baz polimer	Ara polimer	GO (mg)	GO Dağıtıcı (TFE) (mL)	Baz Polimer (g)	Baz Polimer Çözücüsü (mL)	Ara Polimer (g)	Ara Polimer Çözücüsü (mL)	Polimere göre GO (kütlece%)
PCL-GO1-60/40/GO1PCL	GO1	PCL	N6/PCL 60/40	33	8	1.2	DCM:DMF (1:1) – 8.8	1.5	TFE - 10.6	2
PCL-GO3-60/40-GO3-PCL	GO3	PCL	N6/PCL 60/40	40	8	1.2	DCM:DMF (1:1) – 8.8	1.5	TFE - 10.6	2
PCL-GO3-PCL	GO3	PCL	-	40	8	1.2	DCM:DMF (1:1) – 8.8	-	-	1
60/40-GO3-60/40	GO3	N6/PCL-60/40	-	25	5	1.72	TFE 9.19	-	-	1

Elektroegirme ve elektropuskurtme islemleri Şekil 3.4'te gösterilen havalandırmalı düzenek kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Düzenek kurulurken nanofiberlerin toplaç üzerinde her iki ekseninde de homojen dağılımını sağlamak amacı ile, yatay ekseninde kayış yardımı ile 1 cm/saniye hızla hareket eden ve bakır yardımcı elektrot ile çevrelenmiş 18 gauge'lik şırınga iğnesi ile 100 rpm hızda dönen 13 cm çapındaki 4 alüminyum diskten oluşan toplaçtan oluşan sistem tasarlanmıştır. Nanofiberler, oksit tabakası alınmış bakır levha üzerinde toplanmıştır. İğne ucundaki elektrik alanı yoğunlaştırarak daha kararlı bir polimer jeti elde etmek amacı ile iğnenin ucunda bakır malzemeden yapılmış Şekil 3.4 d'de gösterilen yardımcı bir elektrot kullanılmıştır.





Şekil 3-3. a) Elektroeğirme düzeneği, b) Döner toplaç sistemi c) Hareketli şırınga sistemi d) Yardımcı elektrot

Arayüze aktarılabilecek fiber miktarlarının numuneden numuneye benzer kalabilmesi için, her biri üretimin ilk anında optimize edilen ve farklı bir akış hızında eğrilebilen nanofiberlerin toplamda ne kadar süre toplanması gerektiği numune bazında hesaplanmıştır. Bunun için aşağıda verilen Denklem 3 kullanılmıştır:

$$t = \frac{100 \times y}{v_{\text{çözeltili}} \times \rho_{\text{çözeltili}} \times k} \quad \text{Denklem 3}$$

Burada;

t = toplama süresi (saat),

y = arayüzde hedeflenen polimer miktarı (gr),

$v_{\text{çözeltili}}$ = çözelti akış hızı ($\frac{ml}{saat}$),

$\rho_{\text{çözeltili}}$ = çözelti yoğunluğu ($\frac{gr}{ml}$),

k = çözeltideki polimer miktarının kütlece yüzdesi'ni temsil eder.

Elektroegirme islemi sonrası bakır levha üzerinde toplanan nanofiberler sıyrılıp tabakalar arasına aktarılırken bir miktar kayıp gerçekleşmiştir. Tabakalar arasına aktarılabilen etkin miktar nanofiberin (y_{etkin}) belirlenebilmesi için, elektroegirme süresince toplaça aktarılan polimer kütlesinden ($y_{toplaç}$), aktarma sonrası bakır levha üzerinde kalan nanofiber tül ($y_{taşan}$) kütlesi tartılarak çıkarılmıştır.

$$y_{etkin} = y - (y_{toplaç} + y_{taşan}) \quad \text{Denklem 4}$$

Elektroegirme ve aktarma işlemleri ile ilgili parametreler Tablo 3-6'da, elektropüskürtme işlemleri ile ilgili parametreler Tablo 3-7'de verilmiştir.

Tablo 3-6. Elektroegirme ve aktarma işlemleri parametreleri

	Voltaj (kV)	Debi (mL/saat)	İğne Ucu- Toplaç Mesafesi (cm)	Toplama Süresi (dakika)	Toplaçta Toplanan Miktar ($y_{toplaç}$) (g)	Arayüze Aktarılan Miktar (y_{etkin}) (g)
PCL	19	2	18	150	0.6	0.41
N6/PCL 40/60	20	1.5	20	240	0.73	0.51
N6/PCL 60/40	20	1.5	18	240	0.73	0.51
N6/PCL 80/20	21	1.5	20	210	0.73	0.45
N6	20	1.5	20	168	0.65	0.39

Tablo 3-7. Elektropüskürtme parametreleri

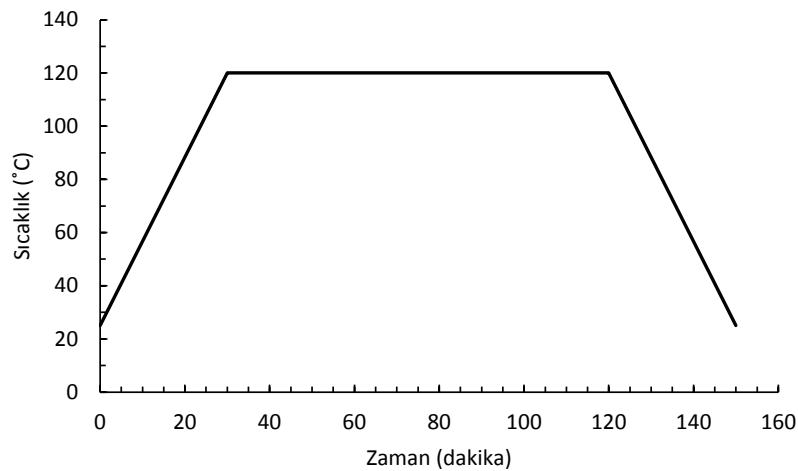
Kompozit	Baz Polimer Elektroegirme		GO Elektrospreyeme		Ara Polimer Elektroegirme	
	Voltaj (kV)	Akış Hızı (mL/saat)	Voltaj (kV)	Akış Hızı (mL/saat)	Voltaj (kV)	Akış Hızı (mL/saat)
PCL-GO1-60/40/GO1PCL	20	2	25	6	18	1.5
PCL-GO3-60/40-GO3-PCL	20	2	28	6	18	1.5
PCL-GO3-PCL	25	2	28	6	-	-
60/40-GO3-60/40	19	1.5	28	6	-	-

3.4 Test Numunesi Üretimi

Mode I tabakalar arası kırılma tokluğu ölçümleri için uygulanan Çift Ankastre Kiriş (DCB) test numuneleri temiz odada 18°C'de ASTM D5528 'Standard Test Method for Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites' standardına uygun hazırlanmıştır. Bunun için 215x300 mm eninde ve boyunda 18 kat prepreg kesilerek üst üste serilmektedir. Ön çatlak oluşturmak için 75µm kalınlığında teflon bant kullanılmıştır. Orta katmana teflon bant 60 mm boyunca yerleştirilmiş, geriye kalan katmanlar teflonlu tabakanın üstüne serilmiştir.

Kürleme işlemi için sıcak pres kullanılmıştır. Sıcak pres sistemi, içine ısıtıcı yerleştirilmiş 2 adet alüminyum kalıptan ve ısıtıcıların kontrolünü sağlayan PLC kontrolcüsünden (Gemo TT109) oluşmaktadır. Presin basma kapasitesi 20 ton'dur. Bu yük hidrolik sistem aracılığı ile kalıba ve numuneye aktarılmaktadır. Pres hidrolik sistemi üzerindeki basınç, manometre aracılığı ile okunmaktadır.

Kürleme işlemi 120°C'de DCB numunesinin üzerinde 7 atm oluşacak şekilde yapılmıştır. Kürleme işlemi için kullanılan sıcaklık-süre döngüsü Şekil 3.4'te verilmiştir. Bu işlem sırasında dikkat edilmesi gereken hususlardan biri kürleme sırasında tüm plakanın eşit sıcaklık dağılımına sahip olması ve iyi bir kontrolcü ile Şekil 3.4'te verilen döngünün minimum sapma ile yakalanmasıdır. Yaptırılan sıcak presin bu hususları sağlayıp sağlayamadığını kontrol etmek için bir takım çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar EK1'de anlatılmaktadır.



Şekil 3-4. Kompozit üretiminde kullanılan kürleme döngüsü

Kürlenmiş plakadan 5'er adet ASTM D5528 standardına uygun test kuponu çıkarılmıştır. Bunun için 13000 rpm hızında çalışan elmas uçlu testere kullanılmıştır. Kesim sonrası kalınlığı 3,4 mm olan 25x275 mm eninde ve boyunda test numuneleri elde edilmiştir. Her bir numune için reçine/fiber oranları Tablo 3.8'de verilmektedir. Örnek bir numune için reçine-fiber oranı belirleme yöntemi EK2'de anlatılmıştır.

Tablo 3-8. Üretilen numunelerin reçine/fiber oranı

Plaka Adı	Güçlendirici Polimer	GO tipi/kütlece %	MelezTül Alansal Ağırlık (g/m ²)	Reçine Oranı V _{reçine}	Fiber Oranı V _{fiber}
R1	Referans Numune	-	-	36	64
R2	Referans Numune	-	-	42	58
0/100 (PCL)	PCL	-	6.0	36	64
40/60	N6/PCL	-	7.0	33	67
60/40	N6/PCL	-	7.9	35	65
80/20	N6/PCL	-	6.2	37	63
(N6) 100/0	N6	-	6.4	37	63
PCL-GO1-60/40-GO1PCL	N6/PCL	GO1/2%	7.7	41	59
PCL-GO3-60/40-GO3-PCL	N6/PCL	GO3/2%	7.7	41	59
PCL-GO3-PCL	PCL	GO3/1%	5.8	41	59
60/40-GO3-60/40	N6/PCL	GO3/1%	6.4	41	59

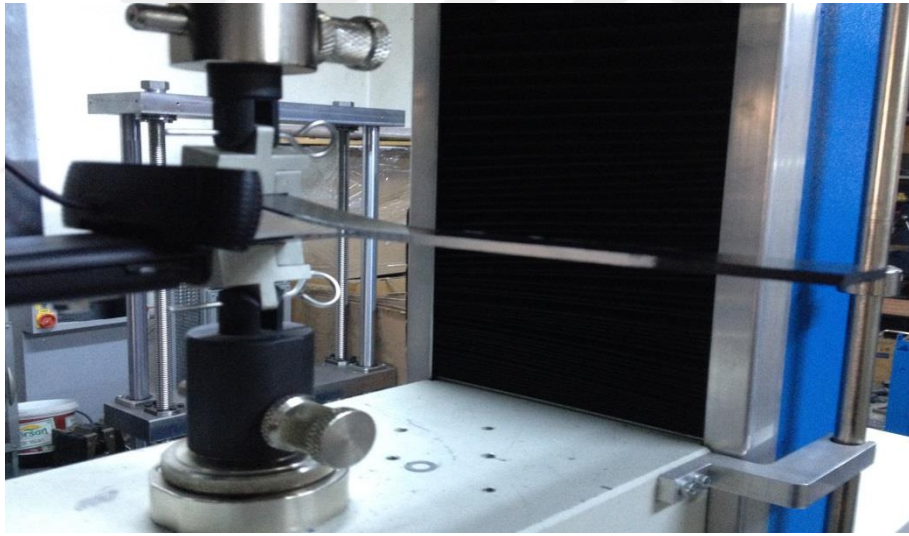
3.5 Mekanik Testler

Üretilen test plakalarının Mode I tabakalar arası kırılma tokluğu değerlerinin hesaplanabilmesi için ASTM D5528 standardına uygun DCB testleri

gerçekleştirilmiştir. Daha önce belirtildiği gibi her bir plakadan 5'er adet 3,4x25x275 mm ölçülerinde test kuponu kesilmiş (Şekil 3.6) ve Şekil 3.7'de gösterildiği gibi DCB kupon sabitleme kafalarına mekanik olarak monte edilmiştir.



Şekil 3-5. DCB test kuponu



Şekil 3-6. DCB kupon sabitleme kafaları

DCB testlerinde 1 kN kapasiteli yük hücresi kullanılmış ve test 1 mm/dakika hızda gerçekleştirilmiştir. Çatlak takibi için 1080p çözünürlükte 16:9W video yakalama özelliği bulunan bir kamera (Logitech – HD Pro C920) kullanılmıştır.

Tüm test kuponlarının testleri Bölüm 2.4'te anlatılan ASTM D 5528 test yöntemine uygun yapılmıştır. Bu standarda uygun bir DCB test numunesi hazırlama ve test etme yöntemi EK3'te anlatılmıştır.

3.6 Karakterizasyon Çalışmaları

3.6.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Üretilen nanofiberlerin boyut ve morfolojilerinin analizinde ve DCB testi sonrası kupon kırılma yüzeylerindeki yapısal değişikliklerin incelenmesinde, Bilkent Üniversitesi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Laboratuvarı (UNAM) altyapısındaki SEM (FEI Quanta 200F) kullanılmıştır. Elektroeğirme veya elektropüskürtme işlemleri bittikten sonra toplaçta biriken tabakadan küçük bir miktar kesilerek, alüminyum altlıkların üzerine yapıştırılan karbon bant üzerine yerleştirmiş ve altınla kaplandıktan sonra SEM analizi gerçekleştirilmiştir. Kırılma yüzeylerinin analizi için DCB kuponun test sonrası ayrılmış olan tabakaları geri birbirine yaklaştırılmış ve bir bant aracılığıyla kapatılarak ara yüzlerinin analiz anına kadar zarar görmemesi hedeflenmiştir. Kırılma yüzeyi numuneler hem çatlak başlangıç hem de ilerleme bölgelerinden alınmıştır. Kesim sırasında oluşacak talaşın ara yüzey analizini etkileyebileceği düşünülerek, talaşlı kesim cihazı kullanılmamıştır ve kenarları bantlı numuneler bir giyotin aracılığıyla SEM numune portu boyutlarına uygun hale getirilmiştir. Bantlar analizden hemen önce açılmıştır.

3.6.2 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

Nanofiberlerin yapısını, GO'nin fiber içinde ve üzerinde nasıl yerleştiğini ve homojen bir dağılım gösterip göstermediğini incelemek için Bilkent Üniversitesi UNAM altyapısındaki TEM (Model: FEI TECNAI F30) kullanılmıştır. TEM örnekleri için bakır ızgaralar kullanılmış ve eğirme veya püskürtme sırasında işlem belli bir noktada durdurulup, ızgara toplaç üzerine tutturulmuştur. Izgara, üzerinin ince bir film halinde kaplanması sağlandıktan sonra toplaçtan ayrılıp analiz gerçekleştirilmiştir. Eğirme işlemlerinde arayüz tülü için gerekli süre tamamlandıktan sonra yapılan numune toplama işlemi için yaklaşık 6 saniye yeterli olmaktadır. Püskürtme işlemlerinde alınan numuneler GO'nin bulunduğu katmanın pozisyonuna bağlı olarak farklı anlarda alınmıştır.

3.6.3 Differansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC)

DSC yönteminde numune ısıtılırken, soğutulurken veya sabit sıcaklıkta tutulurken soğurulan veya salınan enerji miktarını ölçülür. Bu şekilde malzeme içinde sıcaklıkla meydana gelen değişimler bulunabilir, erime ya da camsı geçiş

sıcaklıkları tespit edilebilir, erime tepeleri altında kalan alana bakılarak kristal tipleri belirlenip miktarları hesaplanabilir. PCL içeren numune için analiz -100°C sıcaklıktan başlanıp 100°C sıcaklığa dakikada 10°C artış ile yapılırken, N6/PCL içerikli numuneler için 25°C 'den başlanıp 250°C 'ye yine dakikada 10°C artış ile gerçekleştirilmiştir. DSC analizleri için Bilkent Üniversitesi UNAM altyapısındaki 150 ile 550°C aralığında azot ortamında çalışan DSC cihazı (Model: TA Q2000 DSC) kullanılmıştır. Deneylerde numuneler ikişer döngü ısıtılıp soğutulmuştur. Deneyler sırasında ortam gazı olarak azot kullanılmıştır.

DSC verileri incelendiğinde N6/PCL karışımlarının polimer bileşenlerinin farklı PCL oranlarında farklı kristallenme davranışı gösterdikleri ve bu davranışların GO eklentileriyle de ayrıca değişimler gösterebildiği tespit edilmiştir. DSC verileri üzerinde daha ayrıntılı tepe analizi için Fityk programı kullanılmıştır [44]. Kırılma sonrası durumu daha iyi yansıtacağı düşüncesiyle tüm numuneler için sadece ilk ısıtma anındaki değerler kullanılarak analizler yürütülmüştür. PCL'in erime noktası $59-64^{\circ}\text{C}$ arasında değişmektedir ve -60°C 'de camsı geçiş sıcaklığı vardır [45]. N6 içinse aynı bölgede çekim oranına veya neme bağlı olarak 43 ile 54°C arasında değişebilen camsı geçiş sıcaklığı gözlenmektedir [46]. Özellikle karışım numunelerde DSC verilerindeki camsı geçiş izlerinin PCL erime tepesininkilerle çakışması zemindeğer (background) çıkartma işleminde zorluklara yol açmıştır. Bu nedenle bu bölgede sadece niteliksel bir değerlendirme uygun görülmüştür. Bunun yanında yaklaşık 160 ila 235°C arasında farklı bölgelerde kristallenebilen N6 fazlarının analizi için zemindeğer çıkartması yapılabilmiş ve tepeler Fityk programında yer alan 'Pearson 7A' ve 'LorentzianA' fonksiyonlarından biriyle ayrıştırılabilmektedir. DSC verilerinin "1 – Isı akışı (mW) – Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)" birimleriyle çizilen halinden kristallerin erime sıcaklığı tayin edilmiştir. Verilerin "2 – Isı akışı (W/g) – Süre (saniye)" birimleriyle çizilmesiyle elde edilen grafikten, 1. grafikten tespit edilmiş olan sıcaklıkla ilişkili tepenin altında kalan alan hesaplanmıştır. Birbirinden ayrı alanların ilişkili oldukları kristal fazın erime entalpi'sine bölünmesiyle, fazın fiber bünyesi içindeki miktarı belirlenmiştir. N6 erime tepelerinin analizi sırasında $219-232^{\circ}\text{C}$ arasına gözlenen tepeler " α " fazına ait kabul edilmiş, $200-217^{\circ}\text{C}$ arasında gözlenenlerse " γ " fazının miktarının hesaplanmasında kullanılmıştır. 200°C altında görülen tepeler " γ " fazının uydu tepeleri olarak adlandırılmaktadır [47]. Uydu tepeler matematiksel olarak tepe

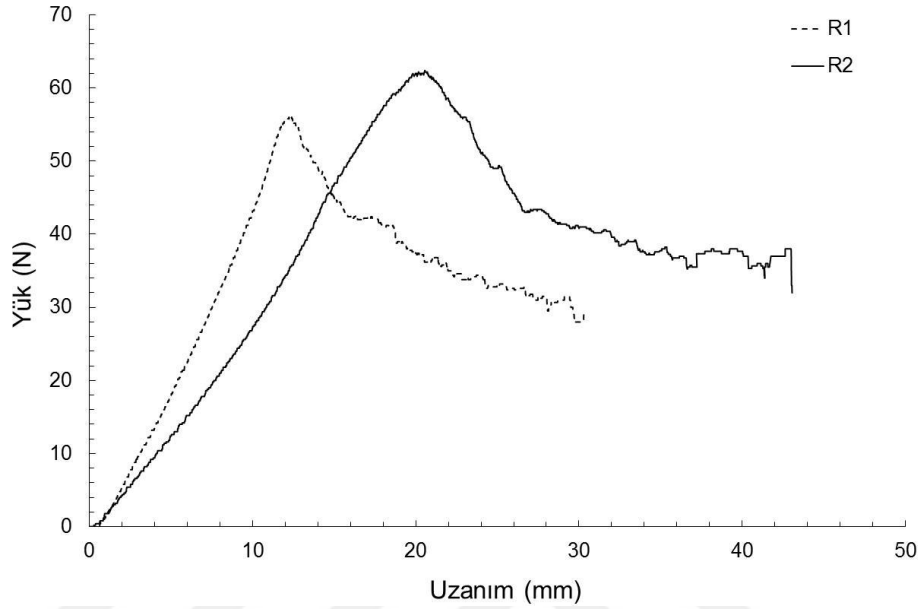
uyum hesabının (peakfit) sorunsuz yapılabilmesi için tepe ayrıştırma işlemine dâhil edilmişler, ancak asimetrik olmaları nedeniyle iyi bir uyum yapılamadığı için ve çoğu örnekte ihmal edilebilir derecede küçük bir alana sahip olmaları nedeniyle, “ γ ” fazının miktar hesaplarına katılmamışlardır. Hesaplarda “ α ” ve “ γ ” fazlarının erime entalpi’leri sırasıyla 241 ve 239 J/gr olarak kabul edilmiştir [48]. Örnek bir tepe analizi EK4’te sunulmuştur.



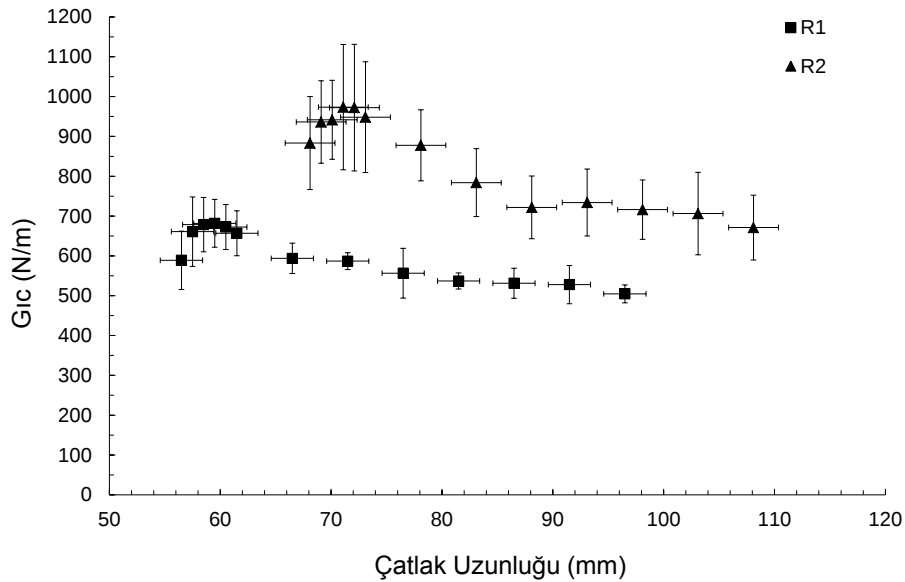
4 BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Referans Plakalar

Referans plakalarına ait ortalama yük – uzanım eğrileri Şekil 4.1’de, G_{IC} değerlerinin çatlak boyuyla değişimleri Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4-1. Referans plakalarına ait ortalama yük – uzanım eğrileri

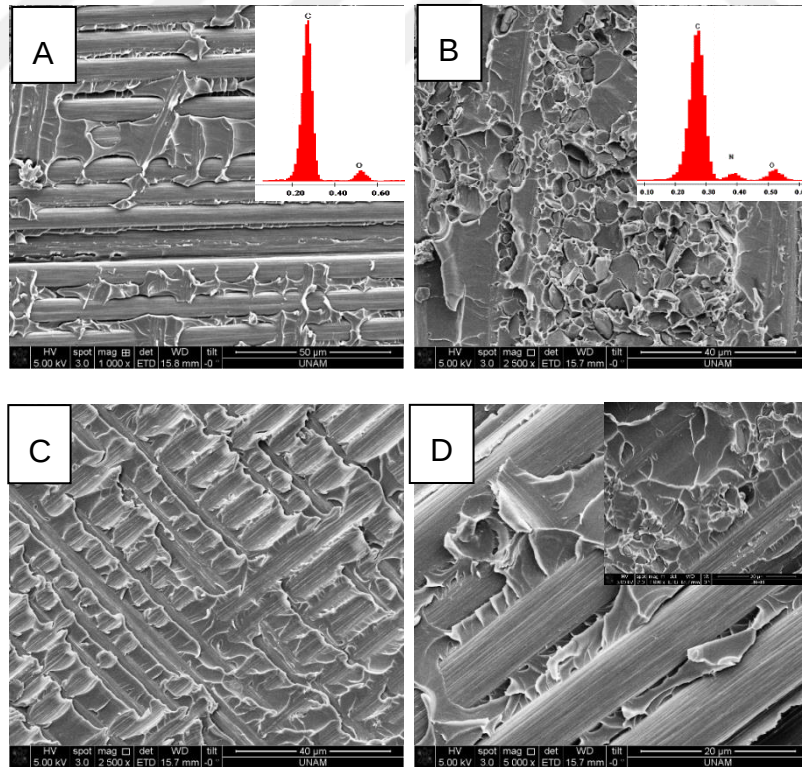


Şekil 4-2. Referans plakalarına ait G_{IC} değerlerinin çatlak boyuyla değişimleri

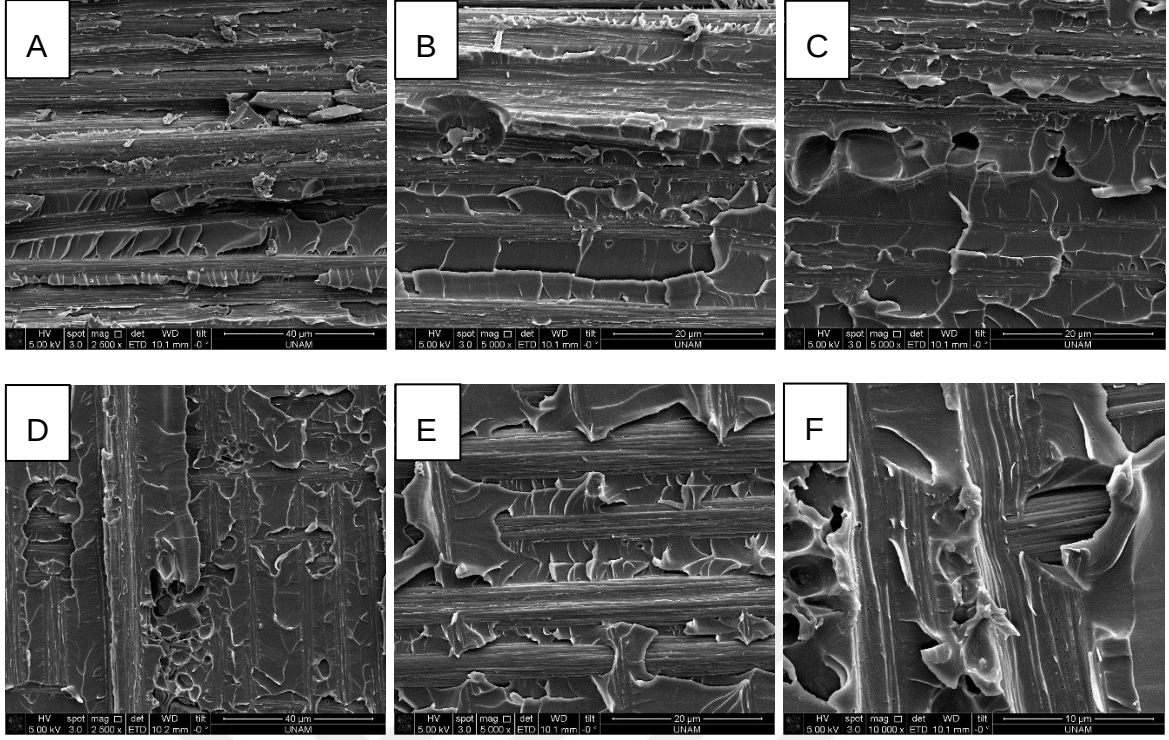
R1 ve R2 rulolarından üretilen plakaların G_{IC} başlangıç değerleri sırasıyla ortalama 589 ± 73 ve 883 ± 117 N/m olurken, G_{IC} ilerleme değerleri sırasıyla ortalama 599 ± 48 ve 832 ± 105 N/m olmuştur. Buna göre prepreg’lerde reçine miktarının artırılması

her iki G_{IC} değerini de arttırmaktadır. Bunun yanında standart sapma değerinin artıyor olması da dikkat çekicidir. Çalışmalarda aynı tip prepreg kullanılması hedeflenmiş ve bu şekilde sipariş verilmiş olmasına rağmen SPM firmasının sağladığı son prepreg'in reçine içeriği fazladır. Mekanik olarak farklı davranım göstereceği tahmin edilen rulolarla üretilen her numune üretildiği rulodan elde edilmiş referans değeriyle karşılaştırılmıştır. Bu genel anlamda deneyler arası "karşılaştırılabilirlik" açısından oluşmuş sorunu büyük oranda çözmektedir. Kompozitin bütününde ara katmana konmuş olan etkin melez tül miktarının oransal olarak R1 ve R2'den üretilmiş kompozitlerde fark etmeyeceği söylenebilir. Ancak her bir katman arasında kürlenecek olan epoksi miktarının R2'de artacağı öngörülebilir ve bu durumda R2 kompozitlerinin arayüz lokalinde melez tül oranı açısından R1 kompozitlerine göre eksikli olacağı göz önünde tutulmalıdır. Referans plakalarından gerçekleşen kanama oranları benzerdir (R1'in kütlegece %11'i, R2'nin kütlegece %14'ü).

R1 ve R2 kırılma ara yüzlerinin başlangıç ve ilerleme bölgelerinden alınan SEM görüntüleri (ve R1 için EDX analizleri) sırasıyla Şekil 4.3 ve 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4-3. R1 kırılma ara yüzlerinin başlangıç (A, B) ve ilerleme (C, D) bölgeleri. B'de başlangıç bölgesinde yoğunlukla görülen "kirli" bölgelere, D'de (ilave mikrografikte) ilerleme bölgesinde görece az yoğunlukta görülen "kirli" bölgelere örnekler görünmektedir.



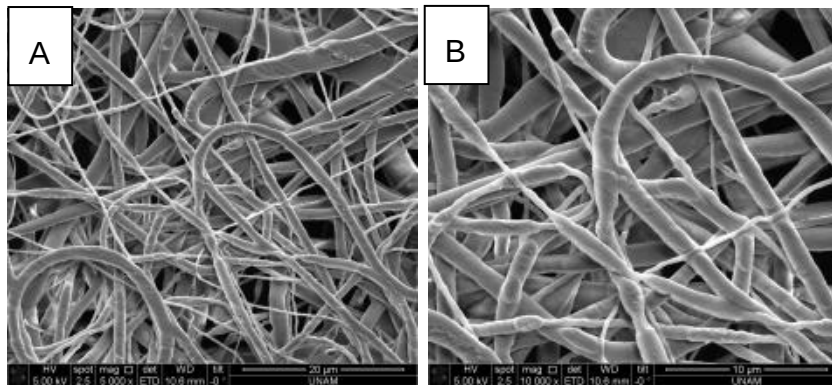
Şekil 4-4. R2 kırılma ara yüzlerinin başlangıç (A, B, C) ve ilerleme (D, E, F) bölgeleri. A ve B’de başlangıç bölgesinde görülen “kirli” bölgelere, D’de ilerleme bölgesinde görülen “kirli” bölgelere örnekler görülmektedir.

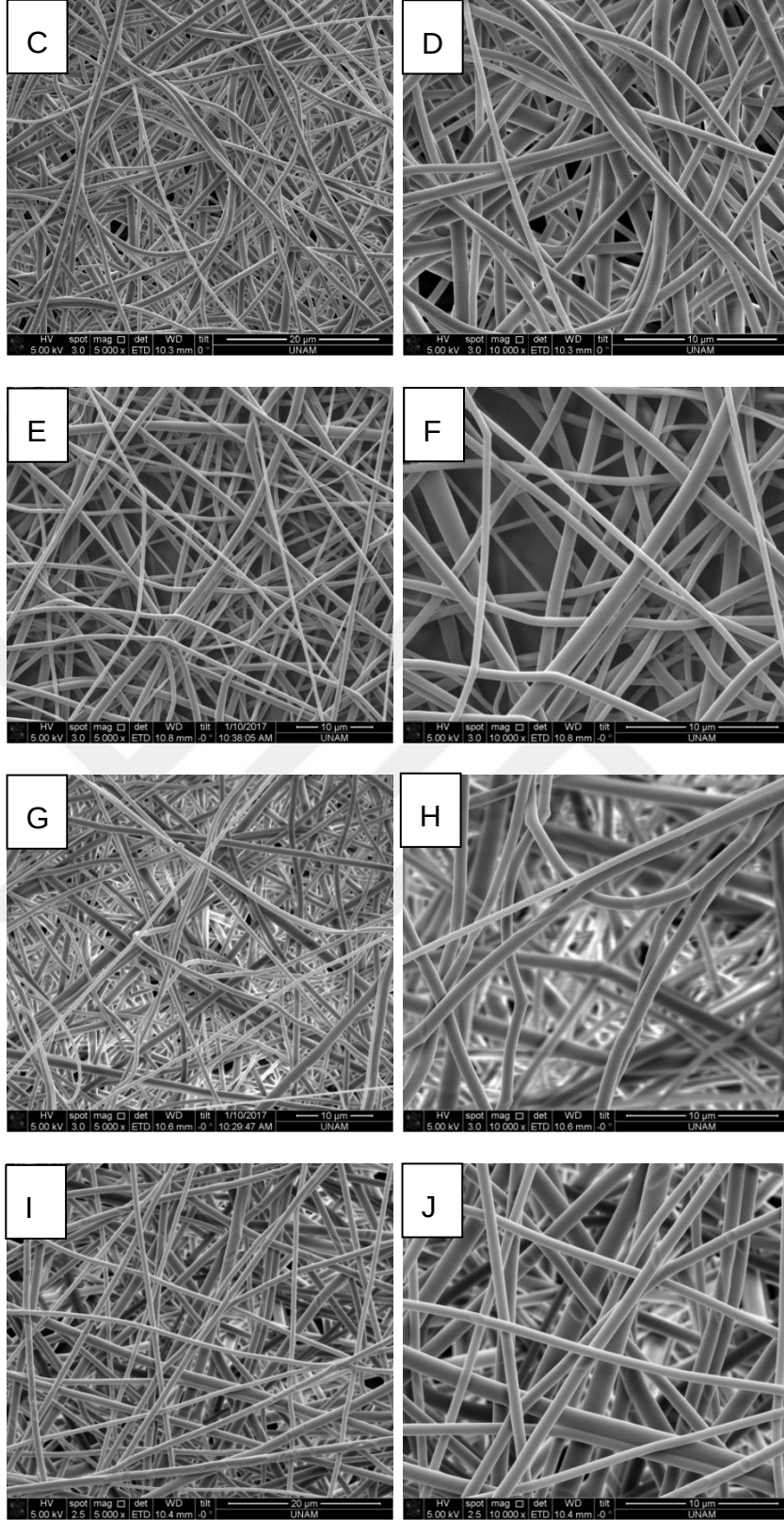
Kırılma yüzeylerinde görülmekte olan karakteristik yapılar KFTP kompozitlerinde görülen limitli plastik gerinim sonucu oluşan gevrek tipte kırılma yüzeyleriyle benzeşmektedir. Benzer büyütmede, karbon fiberlerden sıyrılarak oluşmuş kırık yüzeylerinde kompozitler arası epoksi miktarı farkını ortaya çıkaran kanıtlar görmek mümkündür (Şekil 4.3E’ye karşılık 4.4D). Dikkat çeken diğer unsur özellikle Şekil 4.4B’de göze çarpmaktadır. Öbekler halinde yabancı parçacıklar halinde duran bölgelerden ve bunların bulunmadığı temiz bölgelerden yapılan bölgesel elementel EDX analizlerine (Şekil 4.3A ve 4.3B şekil iç ilaveleri) göre, “kirli” bölgelerde yaklaşık %5 oranında “nitrojen” elementine rastlanmıştır. Firmayla yapılan görüşmeler sonucu, bunların epoksi reçine içinde topaklanmış ve kürelemede tepkimeye girmemiş “amin” bazlı sertleştirici parçacıkları olabileceği tespit edilmiştir. Reçine miktarı daha fazla olan R2’de bu bölgelerin görece daha az olduğu söylenebilir.

4.2 Elektroeğirme Plakaları

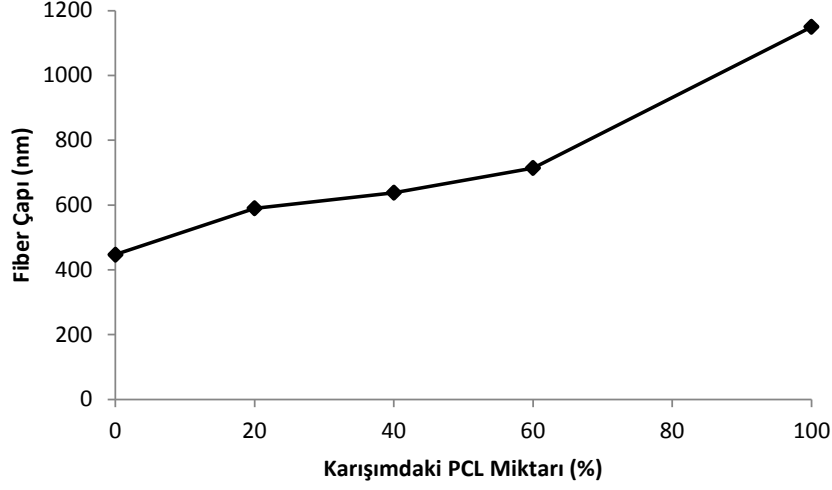
Fiber çaplarının ölçümü için ImageJ programındaki DiameterJ eklentisi kullanılmıştır.

Üretilen PCL nanofiberlerine ait kürlenme öncesi SEM görüntüleri Şekil 4.5'te verilmiştir. Şekil 4.5 incelendiğinde fiber dağılımlarının rastgele olduğu görülmektedir. Bu şekilde dağılmış fiberler sayesinde her yönden gelebilecek çatlak ilerlemesine karşı koyma kabiliyetinin artırılması hedeflenmektedir. PCL morfolojisi incelendiğinde boğumlanmış fiber olduğu görülmektedir. PCL polimerinin erime sıcaklığı 60°C'dir ve 120 °C kürlenme sırasında bu polimerler erimekte ve fiber morfolojisini kaybetmektedir. Bu sebeple boğumlu nanofiber yapısının düzeltilmesi üzerine bir çalışma gerçekleştirilmemiştir. Fiber ortalama çapı $1,15 \pm 0,49 \mu\text{m}$ olarak belirlenmiştir. Fiber çaplarında homojen olmayan dağılım SEM görüntülerinden de görülebilmektedir. N6/PCL 40/60 fiberleri incelendiğinde PCL nanofiberlerinin aksine boğumlu bir yapı gözlemlenmemiştir. Bu fiberlerin çapları ise $714 \pm 163 \text{ nm}$ olarak belirlenmiştir. N6/PCL 60/40 fiberleri incelendiğinde ait ortalama çap ise $638 \pm 210 \text{ nm}$ olarak belirlenmiştir. N6/PCL 80/20 fiberleri incelendiğinde ait ortalama çap ise $590 \pm 171 \text{ nm}$ olarak belirlenmiştir. Saf N6 nanofiberlerinin ortalama çapları $447 \pm 147 \text{ nm}$ olarak belirlenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde karışım içerisindeki PCL miktarı arttıkça fiber çaplarının arttığı görülmektedir (Şekil 4.6).



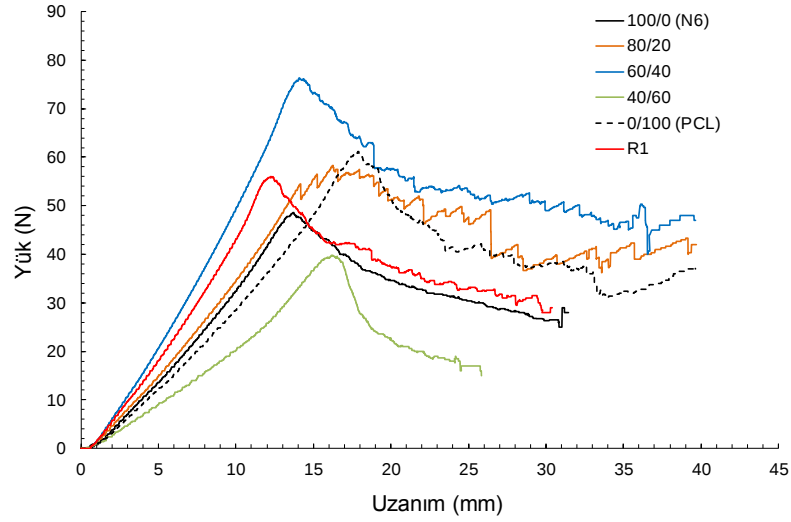


Şekil 4-5. N6/PCL karışımı melez tüller: (A,B) 0% N6, (C,D) 40% N6, (E,F) 60% N6, (G,H) 80% N6, (I,J) 100% N6 (sol $\times 5,000$; sağ $\times 10,000$)



Şekil 4-6. Fiber çaplarının karışımdaki PCL miktarına bağlı değişimi

Bu bölümde karışım fiberlerinin tabakalar arası kırılma tokluğuna etkisinin incelenmesi için yapılan DCB test sonuçları verilmektedir. Bunun için ilk olarak nanofiber eklentisi yapılmamış yalın numune (R1) yine ASTM D5528 standardına uygun olarak üretilmiş ve test edilmiştir. Şekil 4.7’de tüm test numunelerine ait yük-uzanım grafikleri, Tablo 4.1’de ise G_{IC} başlangıç ve G_{IC} ilerleme değerleri verilmiştir.



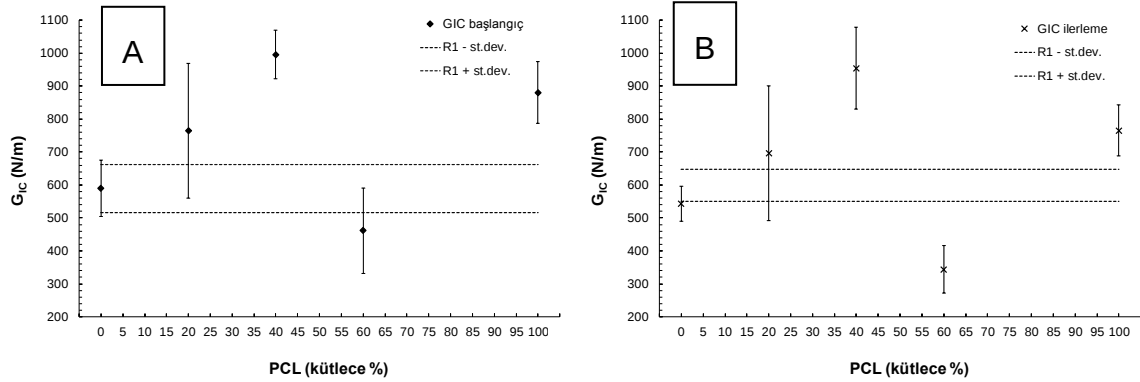
Şekil 4-7. Test plaklarına ait yük-uzanım grafikleri

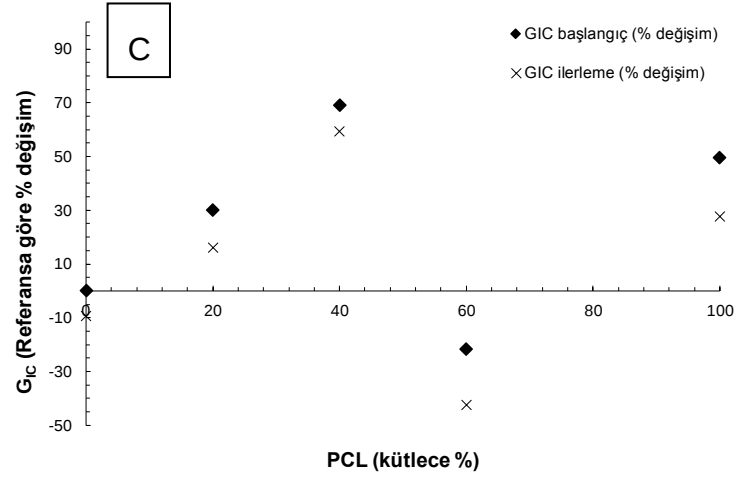
Tablo 4-1. G_{IC} değerlerinin başlangıç ve ilerleme bölgesi için karışımda artan PCL miktarına göre değişimleri ve R1'e göre değişim yüzdeleri

N6/PCL	%PCL	GIC başlangıç (N/m)	GIC başlangıç (St.Dev.)	GIC başlangıç (% değişim)	ΔGIC^1 (N/m)
R1	-	589	73	-	-10
(N6) 100/0	0	590	86	0	46
80/20	20	765	204	30	70
60/40	40	996	74	69	42
40/60	60	461	129	-22	117
(PCL) 0/100	100	881	94	50	115
N6/PCL	%PCL	GIC ilerleme (N/m)	GIC ilerleme (St.Dev.)	GIC ilerleme (% değişim)	
R1	-	599	53	-	
(N6)100/0	0	543	204	-9	
80/20	20	696	124	16	
60/40	40	954	72	59	
40/60	60	344	77	-43	
(PCL) 0/100	100	765	48	28	

$$^1 \Delta G_{IC} = G_{IC} \text{ başlangıç} - G_{IC} \text{ ilerleme}$$

Karışım içerisindeki PCL miktarına göre G_{IC} başlangıç ve G_{IC} ilerleme değerleri Şekil 4.8'de gösterilmiştir.

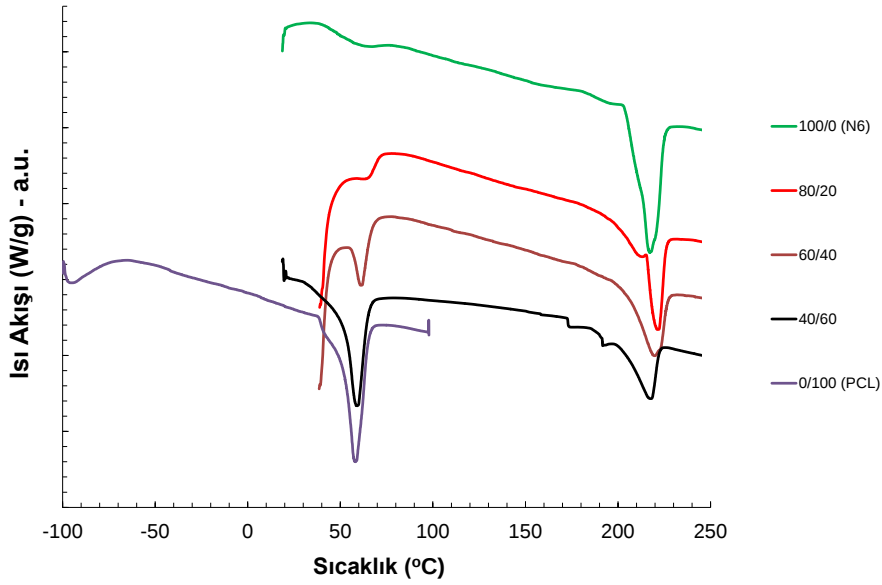




Şekil 4-8. Test plakalarına ait GIC değerlerinin; (A) başlangıç, (B) ilerleme bölgesi için karışımda artan PCL miktarına göre değişimleri, (C) R1'göre değişim yüzdeleri

Her iki G_{IC} değeri de karışımda artan PCL oranlarıyla artış göstermekte ve bu artış PCL oranı %40'a çıktığında maksimum seviyesine (referansa göre başlangıçta +%69, ilerlemede +%59) ulaşmaktadır. Ardından önemli oranda düşerek, %60 PCL içerikli örnekte referans değerlerinin de altında bir seviyeye ulaşmaktadır (referansa göre başlangıçta -%22, ilerlemede -%43). Saf PCL örneğinde referansa göre yine daha yüksek değerler gözlenmektedir (referansa göre başlangıçta +%50, ilerlemede +%28). Saf N6 içeren örnekte başlangıç değerinde bir değişim olmazken, ilerleme değerinde referansa göre %9'luk bir düşüş vardır. %20 PCL içerikli örneğin arada bir performans gösterdiği söylenebilir. Bu örneğe ait G_{IC} değerleri saf PCL'den düşük, saf N6'dan yüksektir (referansa göre başlangıçta +%30, ilerlemede +%16). Örnek kuponlarının arasındaki varyasyonun belirteci olan standart sapmalar açısından, %20 PCL içerikli örneğin ilk sırada olduğu not edilmelidir. Performans açısından en iyi olan %40 içerikli örneğin örnekler arası varyasyonu da düşüktür. G_{IC} başlangıç ve ilerleme değerleri arasındaki farklar incelendiğinde, artan performans gösteren karışım numunelerinde (80/20 ve 60/40) farkın az, düşük performanslı karışımlarda ve saf PCL örnekte ise farkın daha fazla olduğu söylenebilir.

N6/PCL karışımı melez tüllerin birinci ısıtma döngüsündeki davranışları Şekil 4.9'da verilmiştir.



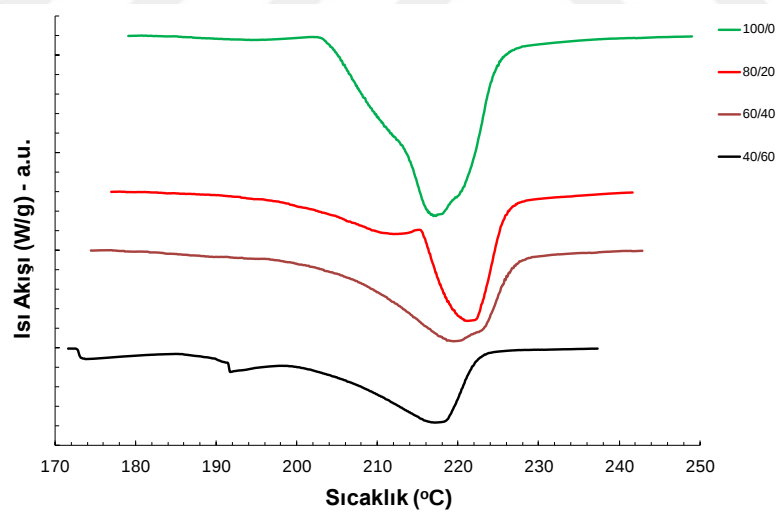
Şekil 4-9. N6/PCL karışımı melez tüllerin numune ağırlığına göre normalize edilmiş birinci ısıtma döngüsü davranışları.

PCL erime sıcaklığını gösteren tepeler incelendiğinde saf PCL nanofiberlerinin literatürde belirtilen 59-64°C aralığından önce de erimeye başlayabileceği görülmektedir [45]. Örneklerin üretim koşullarına bağlı olarak ortaya çıkabilen bu erken erime belirteçlerine bir eğirme kuvvetiyle yapılan süreçlerde daha çok rastlanmaktadır [49]. Düşük sıcaklıklara kayan erime noktasını polimer kristalinitesindeki ve kristal boylarındaki düşüşle ilişkilendirmek mümkündür [50]. N6/PCL karışımlarında PCL oranı %60 (40/60) olduğunda benzer bir eğilim kısmen sürmektedir ve PCL kristallenme miktarı görece yüksektir. Ancak N6 için 43-54°C aralığında olabileceği belirtilen [46] N6 camsı geçiş sıcaklığı, bu bölgede sağlıklı bir tepe ayrıştırması prosedürünü engellemektedir. Saf PCL ve %60'lık PCL karışımlarında benzer erime davranışları, bu iki numune arasındaki mekanik davranım benzerliği ışığında irdelenmelidir; her iki numunenin de GIC başlangıç ve ilerleme değerleri arası fark yüksektir. Karışımda PCL oranının %40 olması durumunda ise PCL kristal miktarı görece azalmakta ancak erime 60°C civarında yani literatürde raporlanmış değerlerde olmaktadır. Bu PCL oranında aynı zamanda en yüksek mekanik davranımın ve en düşük GIC başlangıç ve ilerleme değerleri arası farkın elde edilmesi dikkat çekicidir. Karışım oranının %20 PCL olduğu durumda PCL kristallenme bölgesinde bir hareket vardır. Ancak bunun PCL kristallerinin erimesinden mi, yoksa camsı geçiş sıcaklığından geçmekte olan ve örnekteki oranı artık %80 seviyesine çıkmış olan N6'nın amorf bölgelerindeki

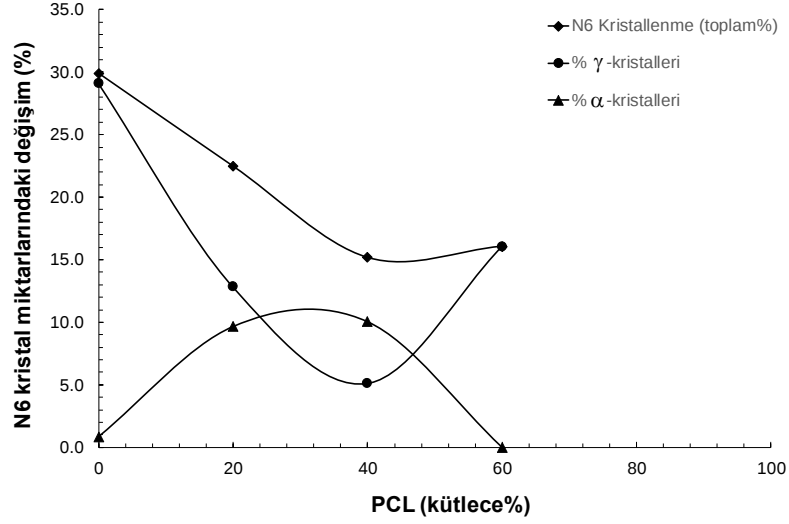
zincirlerin birbiri üzerinden kaymasından mı kaynaklı olduğunu tespit etmek güçtür. Pratikte bu numunede PCL ve N6 amorf bölgelerinin birbiri içinde çözündüğü yani fiber kesiti ve boyunda bölgesel faz ayrışmalarının kalmadığı söylenebilir. %40 ve %60 PCL içerikli örneklerde ise PCL'in fiber kesiti ve boyunca bölgesel olarak faz ayrışmasına uğramış halde olduğu açıktır. Ancak bu iki numunedeki PCL kristal bölgelerinin aynı nitelikte olduğunu söylemek zordur. %40 içerikli örnekte bu ayrışık bölgelerin standart PCL kristal bölgeleri gibi davranması daha olasıdır. Ayrışmış olan fazların fiber kesiti içinde keseler halinde mi, yoksa dış çeperlerde öbeklenmiş ya da bu iki olasılığın karışımı bir halde mi olduğu çalışma çerçevesinde yapılan analizlerle belirlenememiştir¹. Ancak karışım numunelerdeki mekanik davranış farkının nedenlerini açıklamada “faz ayrışması” kavramı kullanılabilir. Bunun için incelenmiş verilerdeki yönelim yeterlidir. Buna göre örneğin %40 içerikli örnekte PCL faz bölgeleri kürlenme döngüsünde 60°C’de erimeye başlayacaktır. Eğer kese halinde sadece fiber kesitine hapsolmamışlar ve yüzeye yakın bölgelerde de etkileşime açıklarsa; 80°C’ye gelindiğinde artık giderek daha hızlı düşmekte olan bir akmazlığa (viskozite) sahip epoksi, fiberler arasına daha rahat sızmaya başlayabilir ve bu noktalarda PCL ve epoksinin, literatürde de örnekleri görülmüş, birbiri içine geçişmiş ağlar (interpenetrating network – IPN) oluşturması beklenebilir [38]. Bunlar fiber boyunca belli aralıklarla oluşacaktır. Belli aralıklarla oluşmaya başlayacak bu bölgelerin; epoksi ile saf N6’ya göre daha güçlü bir bağ kuruyor olmaları ve aynı zamanda daha yüksek miktarda plastik deformasyon kapasitesine sahip olacak olmaları nedeniyle, normalde kolayca bağaçımına uğrayabilecek fiberler için, birbirinden uzaklaşmakta olan iki epoksi zemin arasında birer tutunma noktasına dönüşebilecekleri tahmin edilebilir. Bu numunelerin kırılma yüzeylerinde bağaçım sonrası köprüleme mekanizmasının kanıtlarının gözlenmesi bu hipotezin doğruluğu yönünde önemli bir kanıt sayılabilecektir. Bu etkinin %20 PCL içerikli örnekte farklı bir oranda ya da tam bir zincir karışımı elde edilmişse hiç gözlenmemesi, %60 PCL içerikli numunede ise aşırı derecede gözlenmesi beklenebilir.

¹ Faz ayrışmasına uğrayan bölgelerin PCL'in amorf bölgeleriyle ilişkisini tahmin etmek zordur. Yani amorf PCL bölgelerinin ayrışmış PCL kristal bölgelerine ne yakınlıkta durdukları, amorf PCL bölgelerinin aynı zamanda N6 zincirleriyle kurduğu ilişkiye bağlıdır. %20 içerikli örnekte kristal bölge gözlenmeyip, %40 içerikli numunede gözlenmeye başlaması, en azından N6 ve PCL amorf bölgelerinin birbirleri içinde çözünbildikleri bir “sınır değer” olduğunu göstermektedir.

Kürlenme sürecince sıcaklıktan daha az etkilenmesi beklenen bileşen N6'dır. Yukarıdaki öngörüye göre, PCL'in öbek halinde bulunduğu yerler dışında N6'nın kısmen kristallenmiş, kısmen de serbest PCL zincirleriyle karışım halinde bulunması beklenmektedir. Örneğin %40 içerikli örnekte yukarıdaki gibi bir senaryo etkinse, ayrılmakta olan iki tabakayı birbirine bağlı tutan fiber köprüsünün iki ucunda PCL yoğun bölge varsa, köprü boyunca da N6 yoğun bir bölge olmalıdır. Bu durumda fiberin mukavemetinin yüksek olduğu uzun eksenine yükü transfer etmek ve taşıtmak mümkündür. Buna göre N6 ağırlıklı bu bölgelerde, N6 mukavemetini birebir etkileyen faktörlerden biri olan N6 kristal miktarı, tipi (γ ve α) ve bunların PCL eklentisiyle oransal değişimlerinin tespit edilmesi önemlidir. N6 erime bölgesi verileri PCL bölgesine göre daha iyi analiz edilebildiğinden zemindeğer çıkartması sonrası tepe ayrıştırması yöntemi kullanılarak bölge tüm örnekler için analiz edilmiştir. Zemindeğeri alınmış N6 erime bölgesine ait DSC verileri Şekil 4.10'da sunulmuştur. Erime tepeleri altında kalan alanların analizi sonucu toplam N6 kristal ve kristal tiplerine göre ayrıştırılmış miktarları bulunmuş ve sonuçlar Şekil 4.11'de sunulmuştur.



Şekil 4-10. N6/PCL karışımı melez tüllerin N6 erime bölgesinde numune ağırlığına göre normalize edilmiş birinci ısıtma döngüsü davranışları (verinin tepe ayrıştırması için zemindeğer çıkartması yapılmış hali)



Şekil 4-11. N6/PCL karışımı melez tüllerdeki N6 kristal tip ve miktarlarının PCL içeriğiyle değişimi

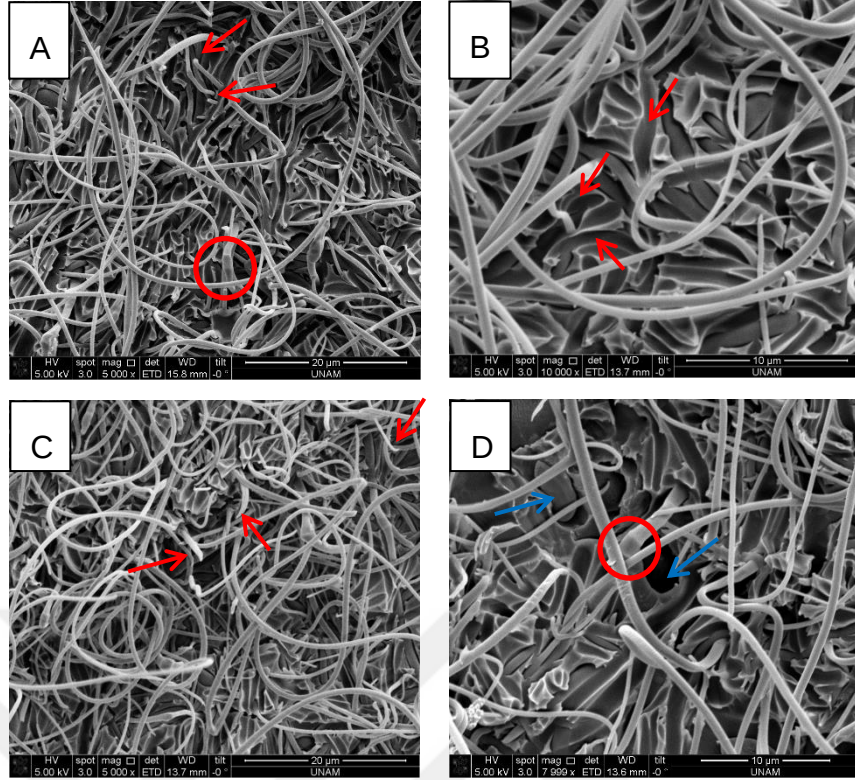
Karışımlarda PCL miktarının artmasıyla toplam N6 kristal miktarında azalma olmaktadır. Bu N6 ile PCL arasında bir etkileşimin gerçekleştiğine işarettir ve birbiri içinde iyi dağılmış amorf N6/PCL bölgelerin oluştuğunu gösterir. Bunun yanında ilginç bir değişim daha meydana gelmektedir. Eğrilmiş saf N6'nın neredeyse tamamı γ fazındadır. Ancak PCL artışıyla beraber kristallerin γ 'dansa α fazında oluşmaya başladığı ve α fazının en çok %40 içerikli örnekte gerçekleştiği görülmektedir. Bu faz tipleri arasındaki oransal dönüşüm, %40 içerikli numunede gözlenen performans artışıyla çarpıcı bir uyum içindedir. Bu miktardaki bir PCL eklentisi, 1. Seviyede (yani zincir karışımı seviyesinde), N6 içinde α faz bölgelerinin γ fazı bölgelerine oranını arttırmıştır. Bu oran %20 eklentili örnekte birin altındayken, %40 eklentili numunede birin üstündedir. Oluşan içyapısal değişimlerin mekanik performansın yükselmesine yardımcı olduğu söylenebilir. %60 PCL eklentili örnek %40 PCL eklentili numuneyle hemen hemen aynı N6 kristal miktarına sahiptir. Ancak kristallerin tümü saf N6'daki gibi γ fazında kalmıştır. Bu numunedeki performans düşüşüyle kristal faz tipinin ilişkisi yine çok ilişkili görünmektedir.

%20 eklenti durumunda PCL'in neredeyse tamamının N6 amorf bölgesiyle karışım halinde olduğu, PCL erime bölgesinin analizinde tespit edilmişti. %40 PCL eklentisinde ise PCL bölgelerinde kısmi faz ayrışması meydana gelmektedir. Faz ayrımıyla koordineli olarak, N6 içinde faz oluşumu α ağırlıklı hale gelmektedir. Bu oranda N6 ile PCL arasında farklı bir etkileşim olmaktadır. Yine faz ayrımı

gösteren %60 PCL eklentili numunede benzer bir miktarda kristal oluşumu tetiklense de, oluşan bölgelerin γ fazında kaldığı gözlenmiştir. Bu, N6-PCL etkileşiminin zayıflamış olabileceğine ve iki polimerin bu karışım oranında, kürlleme sırasında ve arayüze gelen yüke karşı birbirinden görece daha bağımsız davranma olasılığına işaret eder.

Yukarıda oluşturulan senaryoların kırılma sırasında gerçekleşip gerçekleşmediğini anlamak üzere örneklerin kırılma ara yüzleri incelenmiştir. Saf N6, %20 PCL ve %40 PCL içerikli ve saf PCL nanofiber tül yüklü ara yüzler için sonuçlar sırasıyla Şekil 4.12, 4.13, 4.14 ve 4.15’de verilmektedir.

Şekil 4.12’de verilen saf N6 kırılma yüzeylerinde başlangıç ve ilerleme aşamalarının her ikisinde de, yük altında sıyrılan fiberlerin geride bıraktığı bağaçımlı oluklarına rastlamak mümkündür (4.12B’de kırmızı oklar). Bağaçımlı sonrası oluk yüzeylerinde ve fiberlerde deformasyona uğrama ve yük altında kopma izleri minimaldir (4.12A ve D’de kırmızı daire, 4.12A ve C’de kırmızı oklar). Az sayıdaki kopma uçlarının küt olması kopana kadar oluşan deformasyonun limitli, boğumlanma izleri ise deformasyonun heterojen gerinim bölgeleri oluşturduğu şeklinde yorumlanabilir. Yani fiberler neredeyse hiç deforme olmadan sıyrılmışlardır. Şekil 4.12D’de mavi oklarla işaret edilen parçacık ve boşluk, referans örneklerde de görülmüş olan ve homojen dağılmamış sertleştirici topaklarıdır. Bu örnekte mekanik veriler referansla benzerdir. Bu nedenle bağaçımlı sonrası uzun ekseninde yük taşıyacak fırsat bulamaması durumunda arayüz tül fiberlerinin çatlak ilerleyişine engel olamadığı söylenebilir. Ek olarak bazı fiber öbeklerinin yakınında çok az bir miktar fiberin uzun eksen boyunca yük taşımaya fırsat bulduğu, ancak diğer bölgelerde epoksi ile N6 bağının zayıflığından dolayı yığınlar halinde sıyrılmaların gerçekleştiği anlaşılmaktadır.



Şekil 4-12. N6 (100/0) kompozitlerinin kırılma arayüzleri, (A, B) başlangıç, (C,D) ilerleme.

%20 PCL içerikli örneğin kırılma arayüzünde aynı saf N6 örneğindeki gibi bağaçım oluklarına rastlanmakta ve sıyrılma yüzeyleri pürüzsüzlüğünü büyük ölçüde korumaktadır (tüm mikrofotografikler) (Şekil 4.13). Ancak farklı olarak sıyrılma sonrası uzun eksenli boyunca yüklenmiş, bunun sonucunda bir miktar esneyerek kopmuş ve kopma sonrası boncuklaşarak geri büzülen sonlanmış fiberlerin sayısı artmaktadır (4.13A, B, C ve D'de kırmızı oklar). Bu fiberin PCL sayesinde plastik deformasyon kabiliyetinin arttığını gösterir. Ancak boğumlanarak deforme olup kopmuş (4.13B mavi ok), kopmak üzereyken bağaçımına uğrayarak olukların yakınında yarım halka halinde kopmadan ya da koparak kalmış (4.13A ve B kırmızı daireler) veya aşırı incelenerek sünüp kopmuş (4.13E ve F kırmızı oklar) fiberlerin varlığı deformasyonun her fiberde farklı seviyede yani heterojen olduğunu göstermektedir. Çatlak ucu hattı boyunca farklı anlarda yük taşıma evresine erişen fiberlerin varlığı, bu örneğin yük-uzanım grafiğinde diğer numunelere göre daha yoğun görülen ani düşüşleri açıklamaktadır. Oysa, eş güdümlü bir deformasyonun ve kopma anının delaminasyon çatlak ucunun eni boyunca yakalanması durumunda, mekanik performansın pozitif yönde artacağı açıktır. Bu numunede PCL'in N6 ile zincir düzeyinde kristallenmeden, büyük ölçüde karışım halinde kalması sayesinde fiber uzunluğu boyunca hemen her

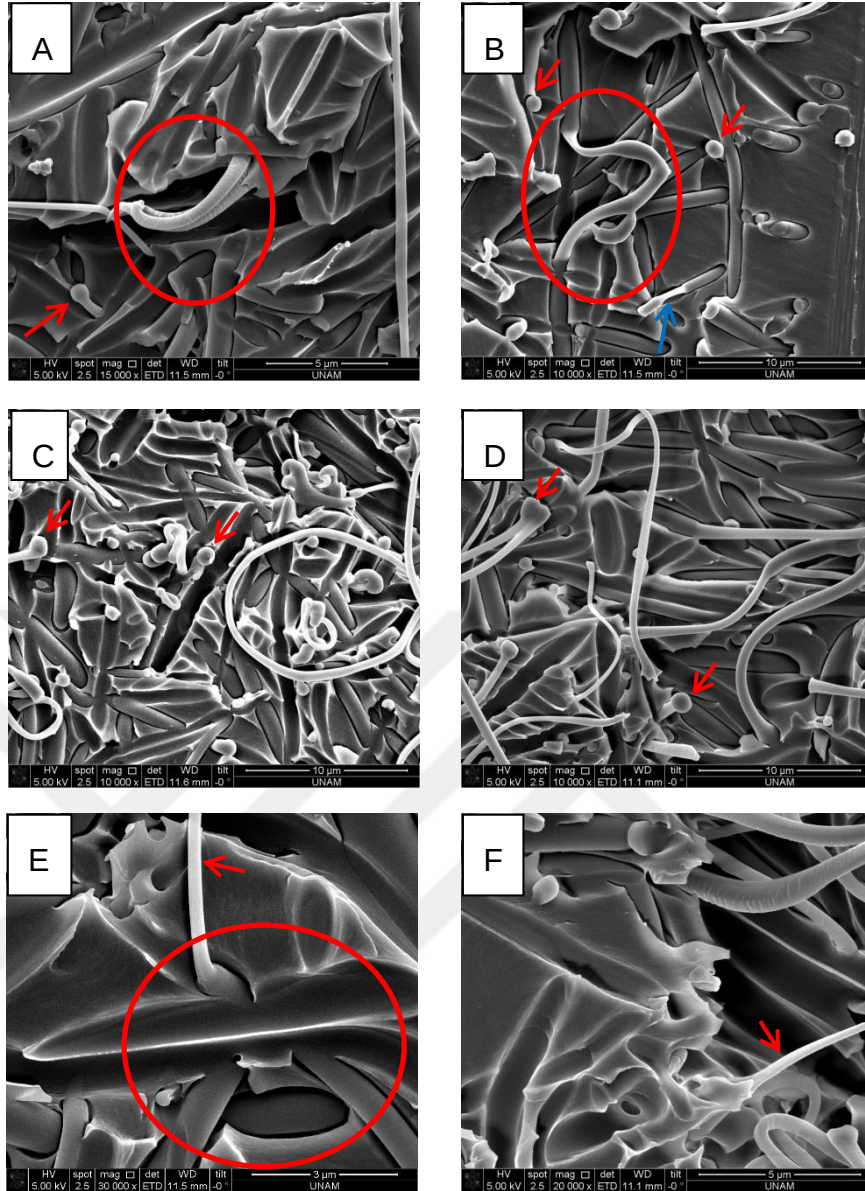
yerde N6'ya göre daha iyi bir bağ kurma şansı vardır (4.13B ve D kırmızı daire). Bu nedenle tamamen bağaımına uğrayıp yığın halinde sıyrılan fiberler yerine, kısmi olarak matrizen sıyrılıp gerinime uğrayarak incelmış ya da kopmuş fiberlerin görülmüş olması anlaşılmalıdır. Bu fiberlerin iç yapısında mekanik olarak görece kararsız olan γ fazının daha baskın olması ise aynı anda gerilen fiber demetlerinin, tahminen eşgüdümlü gerinime uğramamasına neden olmaktadır. Birbiriyle yarışan bağaımını sonrası sıyrılma ve gerinime uğrayarak kopma mekanizmalarının, PCL'in kristallenip faz ayrışımına uğramaması sonucu, sıyrılma yönünün daha baskın olduğu söylenebilir (tüm mikrofotografiklerde fiber çeperinde görülen yoğun boşluk çemberleri). Bu ve buna paralel olarak N6 kristal faz tipinin fiberlerin deformasyon ve kopma anlarını belirleyecek faktörler arasında olması nedeniyle, bu numunede hem genel, hem de ani görülen performans düşüklükleri anlaşılır hale gelmektedir.

Bu set deneyler içinde en iyi performansı göstermiş olan ve Şekil 4.14'da verilen %40 PCL içerikli örnekte ise yine bağaımını oluklarına (4.14A kırmızı oklar) ve fakat çok daha yoğun fiber gerinim ve kopma ucu izlerine rastlanmıştır (4.14A, B, C,D). Bağaım oluklarının pürüzlü ve fiber çeperi bağaım oranının %20 PCL içeren örneğe göre çok daha kısmi olduğu söylenebilir (4.14B ve E kırmızı oklar). Kısmi bağaım bölgelerinde fiber çeperi boşluk çemberlerinin tam olmaması ve hatta yarı yarıya matrisle bütünleşik olmaları birbiri içinde çözünen bölgeler oluşumuyla açıklanabilir (4.14E kırmızı ok). Bu örnekte daha önce DSC verilerine dayanarak, faz ayrımına uğramış PCL kristallerinin epoksiyle kürlenme sırasında bölgesel olarak IPN yapısı oluşturarak, köprüleme pozisyonundaki fiberler için birer köprü ayağı gibi davranabileceklerini öngörmüştük. Kopmuş fiber köklerinde gözlenen yapıların bunu doğruladığı düşünülmektedir. Kopuk fiberlerin daha yüksek orandaki PCL eklentisine rağmen, aşırı gerinime uğramamış olmaları bu fiberlerdeki N6 kristal bölgelerinin mekanik kararlılığı daha fazla olan α fazı ağırlıklı olmalarıyla açıklanabilir. Performans sürekliliği yorulma dayanımının önemli olduğu uygulamalar için kritik önemdedir. Ortalamadan kalın nadir sayıdaki fiber dışında (4.14A), kopmuş olan fiber boylarında bir homojenlik gözlenmektedir. Kopmaların çatlak hattı boyunca eşzamanlı olduğunu düşündüren bu gözlemlerle, çatlak başlangıç ve ilerleme performanslarının birbirine yaklaşması arasında bir ilişki kurmak mümkündür (4.14A ve C'deki kopuk fiberlerin boy benzeşimi). Kristal bölgeleri haricindeki PCL'inse miktarının fazla olması nedeniyle fiber boyunca, yer

yer fiber yapısından hemen çeperine kusulduğu gözlenmektedir (6.14F’de kırmızı daire). Kürlenme sırasında ortaya çıkan IPN yapısının, düşen sıcaklıkla geri fakat kısmi olarak PCL’i yapı dışına itmesi (kusma) içerikli sistemde beklenen bir durumdur. Böyle bölgelerin bir miktar büyümesiyle oluşmuş olduğu tahmin edilen ve matriste plastik bir deformasyon olduğunu düşündüren böylesi bölgeler kırılma anında sivrilerek kendilerini göstermektedir (4.14C ve D’de kırmızı daireler) [38]. Bu bölgelerde çatlak yakalama mekanizmalarının aktifleştigi söylenmektedir. Yapı dışına itilmenin izleri aynı zamanda olukların ve fiber yüzeylerinin pürüzleşmesinde de görülmektedir (4.14B,E’de yüksek büyütmede görülen kopuk fiber yüzeyleri, 4.10F’de kırmızı daire içindeki fiber çeperindeki potansiyel oluk). Sonuç olarak limitli bir bağaçım sonrası, etkin köprülemeyle, kararlı mekanik faz ağırlıklı iç yapısı sayesinde homojen boylarda ve tahminen benzer anlarda kopan fiberler nedeniyle ve fiberlerin çeperinde oluşan IPN sonucu matrisin plastikleşmesiyle ortaya çıkan ek toklaşma mekanizmalarının sonucu, bu örnekte yüksek çatlak başlama ve ilerleme direnci oluşmakta ve örnekler arası varyasyon düşmektedir.

%40 PCL örneğinde bir diğer tartışılması gereken nokta, PCL kristal bölgelerinin kürlenmede erimeleri sonucu geride kalan fiber yapısının genel özelliklerinde erime ve yapıdan uzaklaşma sonucu beklenebilecek etmenlere rastlanmamasıdır. Yani morfolojik olarak fiber bütünselliği korunmaktadır.

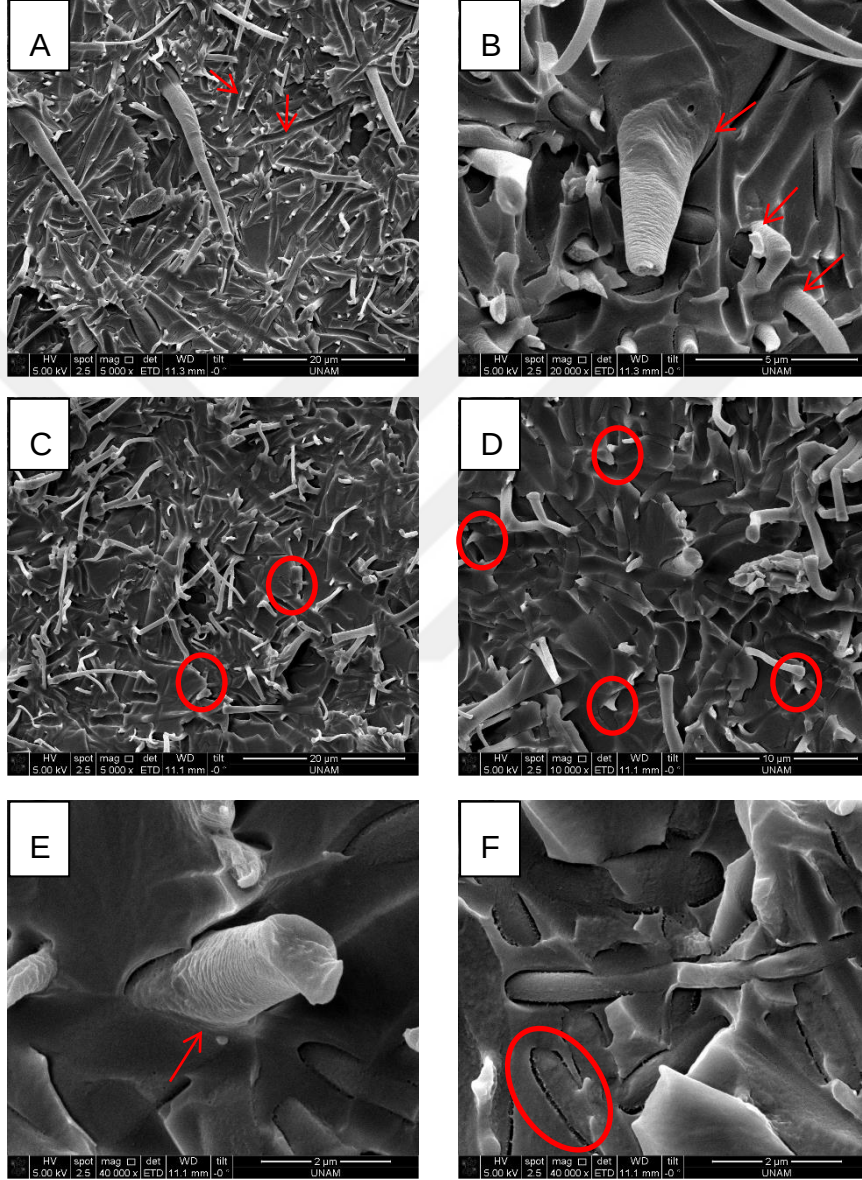
Sonuçları Şekil 4.15’te verilen saf PCL’e ait arayüzlerdeki en belirgin fark kürlenme sıcaklığında erimiş olan PCL’in fiber morfolojini göstermemesidir. Onun yerine tül katkısız epoksi kırılma yüzeylerine benzer görüntüler ortaya çıkmaktadır. Ancak bu numunede mekanik performansın görece özellikle başlangıç bölgesinde yüksek olduğunu, ilermede ise bunun düştüğünü söylemek mümkündür. Bu nedenle daha yakın bir inceleme yapıldığında aslında epoksi matris içine çözünerek IPN yapısına girmiş bölgelerin, soğutma sonrası kısmi olarak epoksiyle yine bütünleşik ancak farklı bir morfolojiyle kırılan bölgeler olarak karşımıza çıktığı görülmektedir (4.15B ve C kırmızı oklar). PCL fiber kalıntısı sayılabilecek bu bölgelerin çatlak yakalama mekanizmasıyla çatlak başlangıç enerjisini etkin biçimde engellerken, çatlağın ilerleme enerjisininin karşısında yetersiz bir engel oluşturduğu ve çatlak tarafından aşıldığı durumda yük-uzanım eğrisinde ani performans teraslarına neden olduğu düşünülmektedir.



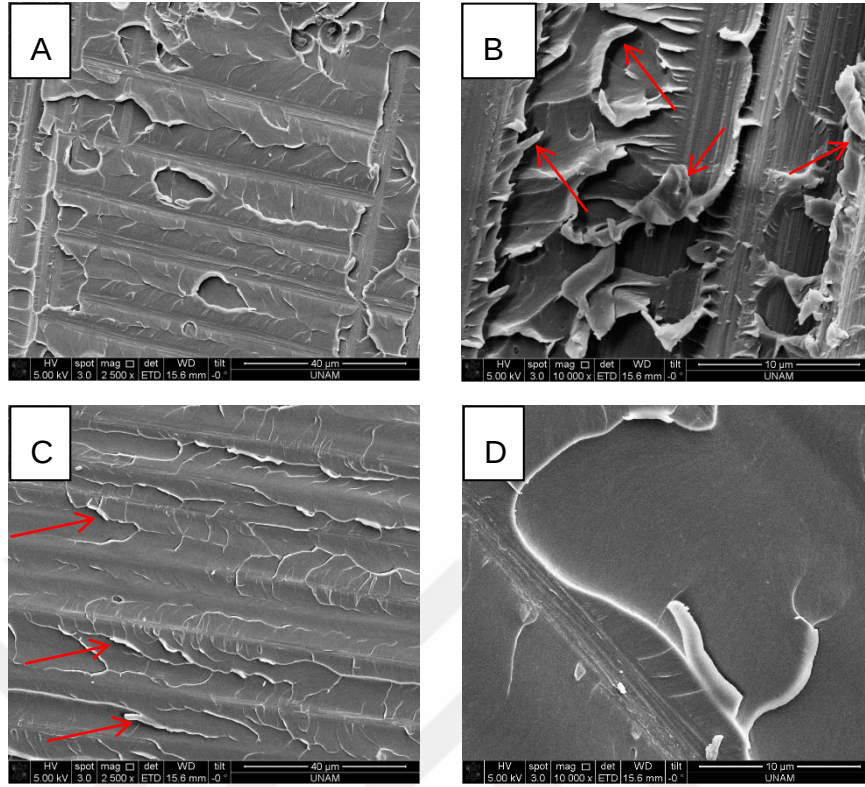
Şekil 4-13. 80/20 kompozitlerinin kırılma arayüzleri, (A, B, C, D, E) başlangıç, (F) ilerleme.

%60 PCL içerikli numune için arayüz görüntüsü analizi yapılmamıştır. Ancak mekanik davranımındaki zayıflıkları göz önünde tutularak bir tartışma yürütülebilir. Bu numunede yüksek oranda kristallenmiş PCL'in ayrık bölgeler halinde durduğu söylenebilir. N6 ise hemen hemen %40 içerikli numunedeki miktarlarda kristallenmiş ancak kristal fazı γ 'dır. Bu numunede, erime ve epoksi ile IPN ilişkisine girme potansiyeli olan PCL bölgelerinin, saf PCL numunesindeki homojenlikten uzak olacağı tahmin edilmiştir. Ayrıca PCL'in yapıda daha yüksek oranda bulunması nedeniyle, epoksi – PCL etkileşimi sonrası fiber çaplarında ve morfolojilerinde %40 PCL içeren numunede görülmemiş olan bozulmalar, hatta

fiber hatlarında kopukluklar meydana geleceği söylenebilir. Bunun sonucu aşırı heterojen bir fiber parçaları (fragment) dağılımı ve yük altında yine homojen uzamayan ve farklı anlarda kopan fiber parça veya kümelerinin oluşması muhtemeldir. Bu açıdan bakılırsa performansın referanstan, %40PCL ve %100 PCL içerikli numunelerden kötü olması doğal görünmektedir.



Şekil 4-14. N6 60/40 kompozitlerinin kırılma arayüzleri, (A, B) başlangıç, (C, D, E, F) ilerleme.

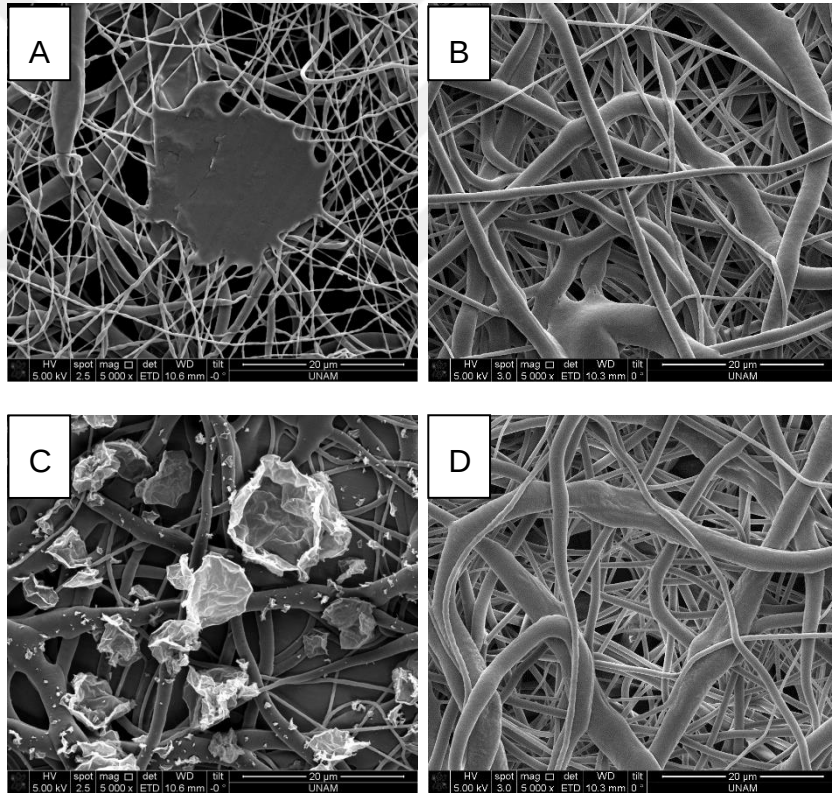


Şekil 4-15. 0/100 (PCL) kompozitlerinin kırılma arayüzleri, (PCL): (A, B) başlangıç, (C, D) ilerleme.

Özet olarak 1. Seviye olan zincir karışım seviyesinde görülen iki temel etken sonucu, 2. Seviye sayılabilecek fiber – epoksi arayüz ve toklaşma mekanizmalarının etkinliği değiştirilebilmektedir: (i) fibere uzun ekseninde yük aktarımı için gerekli tutunma noktalarını oluşturan faz ayrışması (bu ek mekanizmalarında oluşmasında da etkilidir), (ii) fiberin yük altındaki davranımını etkileyen kristal faz tipi gibi iç yapı farklılıkları. Toklaşma mekanizmalarının birbirlerini destekleyici bir biçimde çalışmasıyla, mekanik performansın artırılabilirdiği ve belki daha önemlisi tutarlı hale getirilebildiği sonucuna varılmıştır. Tutarlı performansın koşullarından biri olarak, çatlak ucu eninde; bağaçım sonrası çatlağı köprüleyerek deforme olup kopacak fiber birliklerinin, benzer anlarda birbirleriyle benzer gerinime ulaşmasının kritik önemde olduğu tespiti önemlidir.

4.3 Elektropüskürtme Çalışmaları

Kütlece 2% GO içeren PCL-GO1-60/40-GO1-PCL ve PCL-GO3-60/40-GO3-PCL sandviçlerin kürlenme öncesi SEM görüntüleri Şekil 4.12’de verilmektedir. Büyük boyutlu GO (GO1) kullanıldığında (4.16A) iğne ucunda yaşanan tıkanma sonrası büyüyen GO-TFE zerrrelerinin damlayarak PCL nanofiberlerinin üzerine düşmesi sonucu, buharlaşamayan TFE’ün ıslattığı yerde polimerin çözünmesine sebep olduğu görülmektedir. Daha küçük boyutlu GO kullanıldığında ise (4.16C) püskürtme işleminin daha başarılı olduğu ve GO yapraklarının nanofiber tülünün üzerine 5-20 μm çapına ulaşabilen yaprak birlikleri olarak dağıldığı görülmektedir. Üretimi tamamlanmış sandviç yapılarının en üst tabakası incelendiğinde GO yapraklarının üstünün ilk tabakaya benzer PCL tülleri ile örtüldüğü görülmektedir (4.16B ve 4.16D).

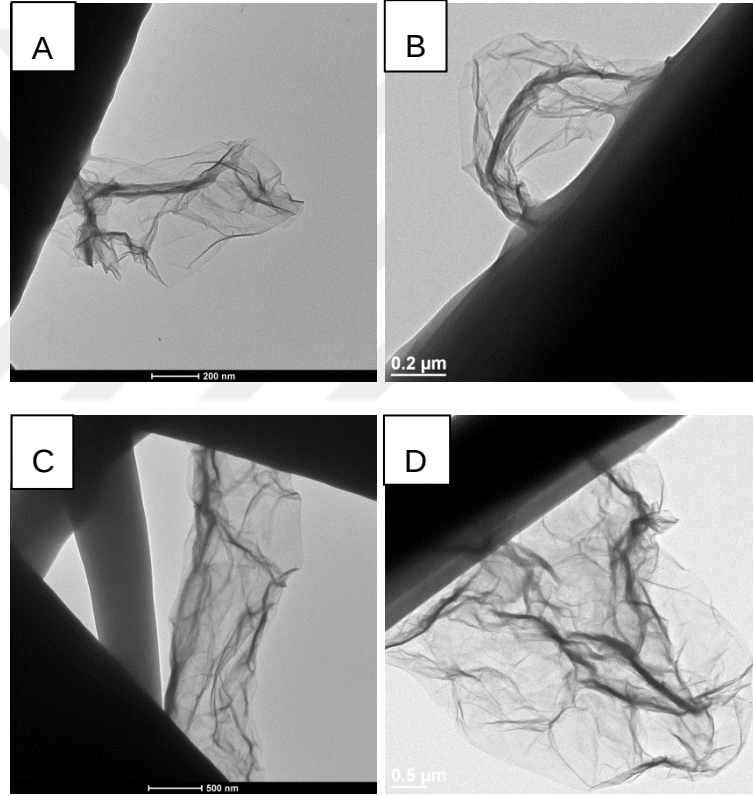


Şekil 4-16. Elektropüskürtme numunelerinin arayüzlerine eklenen sandviç yapıları: (A) PCL-GO1, (B) PCL-GO1-60/40-GO1-PCL, (C) PCL-GO3, (D) PCL-GO3-60/40-GO3-PCL

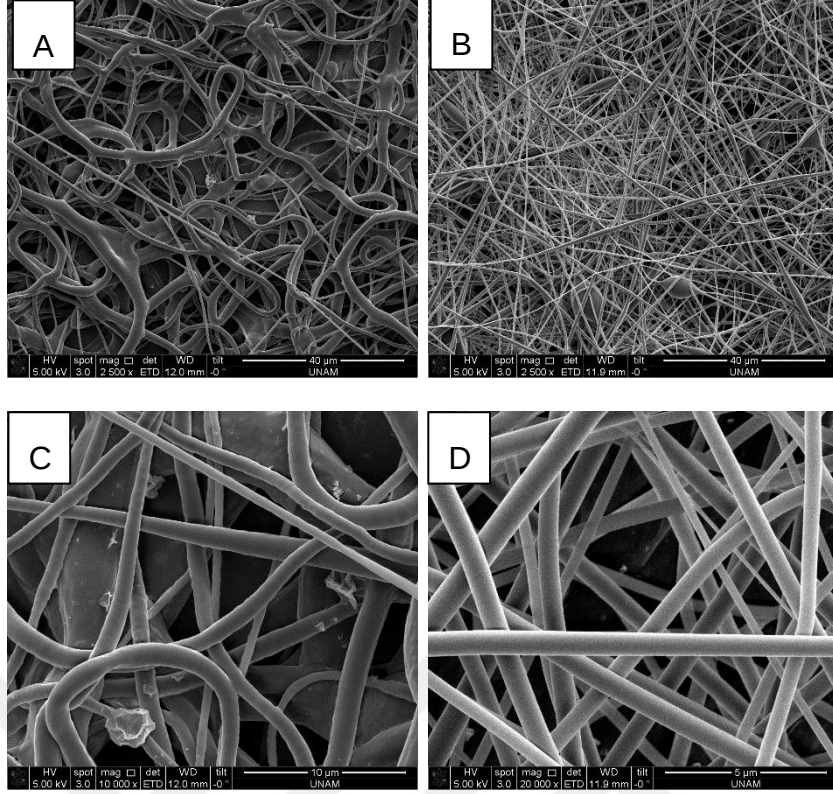
Bu çalışmalara ait TEM görüntüleri Şekil 4.17’de verilmektedir. Şekiller incelendiğinde GO yapraklarının fiber üzerine bölgesel çözünme etkisiyle etkin biçimde tutunduğu görülmektedir. GO3 yapraklarının iğne ucunda tıkanma

olmadan püskürtüldüğü çalışmalarda ek olarak iğne ucu-toplaç mesafesinin artırılması (çözücü buharlaşmasına fırsat tanımak için) ve buna göre değişen optimum elektropüskürtme parametrelerinin bulunması için ek püskürtme deneyleri yapılmıştır.

Ara fiber katmanının kullanılmadığı ve GO'nun birbirinin aynı iki fiber katmanı arasına alındığı bu iki kompozit tüllünün SEM görüntüleri Şekil 4.18'de verilmektedir. Sandviçin en üst yüzeylerinden alınan bu görüntülerde sadece GO yaprakları tam olarak seçilememektedir. Ancak PCL fiberlerinin oldukça kaba ve heterojen, karışım fiberlerinse homojen bir çap ve çap dağılımı gösterdiği gözlenmektedir.

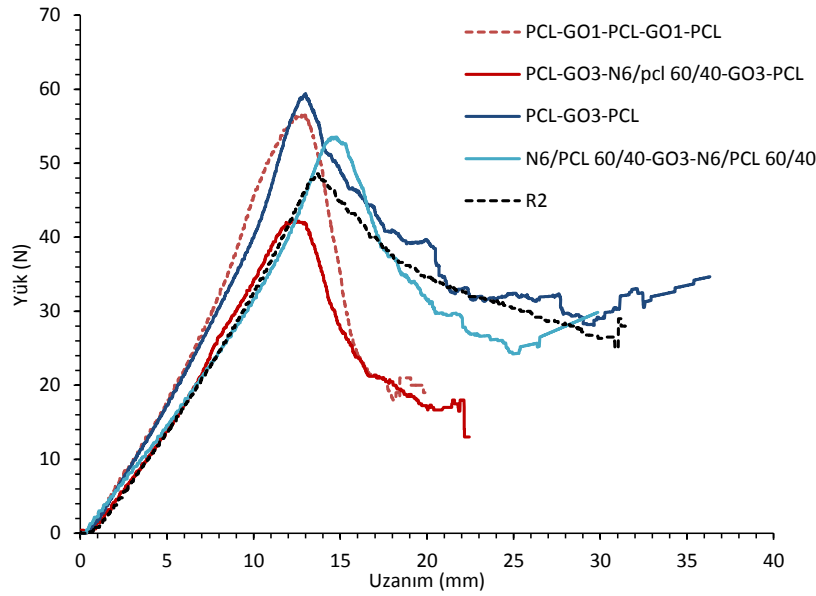


Şekil 4-17. Elektropüskürtme numunelerinin arayüzlerine eklenen sandviç yapılı melez tüller: (A,C) PCL-GO1; (B,D) PCL-GO3 (bar uzunlukları; üst satır 200 nm; alt satır 500 nm)



Şekil 4-18. Elektropüskürtme numunelerinin arayüzlerine eklenen sandviç yapılı melez tüller: (A,C) PCL-GO3-PCL; (B,D) 60/40-GO3-60/40 (üst satır $\times 5,000$; alt satır $\times 10,000$)

Elektropüskürtme plakalarına ait ortalama yük uzanım eğrileri Şekil 4.19'da, sayısal değerler Tablo 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4-19. Elektropüskürtme plakalarına ait Yük-Uzanım grafiği

Tablo 4-2. Elektropüskürtme plakalarına ait G_{IC} başlangıç ve ilerleme değerleri

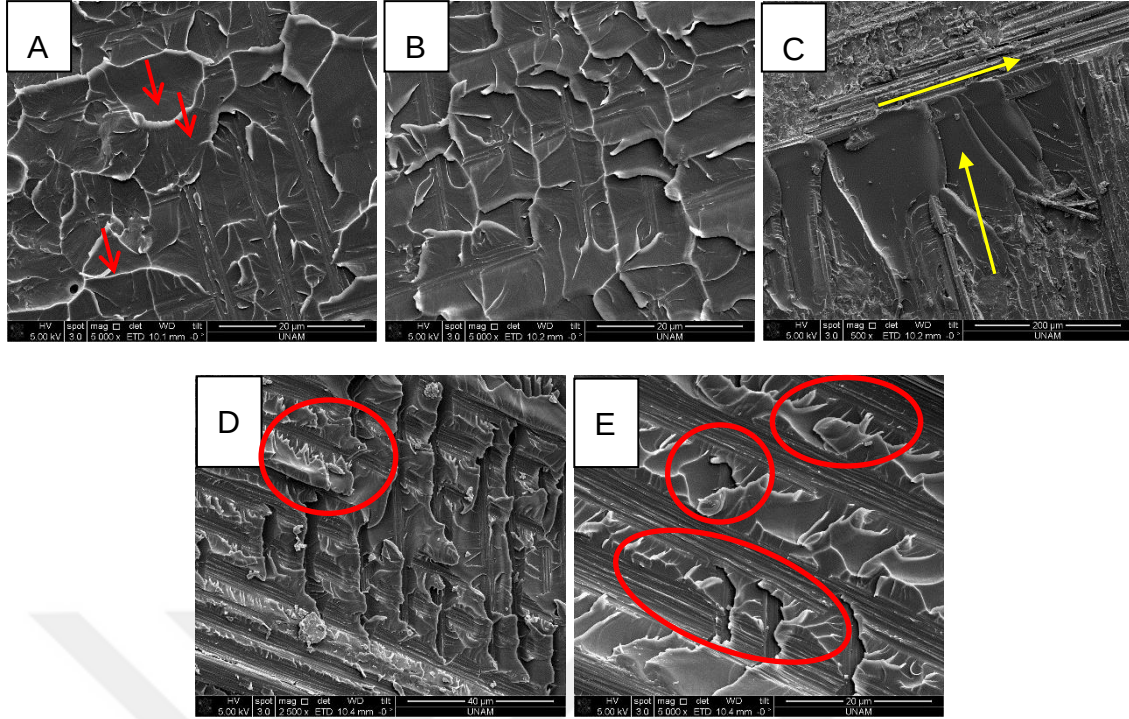
Kod	GO Tipi	GO kütlece %	G_{IC} başlangıç (N/m)	G_{IC} başlangıç (St.Dev.)	G_{IC} başlangıç (% değişim)	ΔG_{IC} (N/m)
R2	-	-	883	117	-	51
PCL-GO1-60/40-GO1PCL	GO1	2	501	136	-43	85
PCL-GO3-60/40-GO3-PCL	GO3	2	355	108	-60	34
PCL-GO3-PCL	GO3	1	764	129	-13	122
60/40-GO3-60/40	GO3	1	905	147	2	230
Kod	GO Tipi	GO Kütlece %	G_{IC} ilerleme (N/m)	G_{IC} ilerleme (St.Dev.)	G_{IC} ilerleme (% değişim)	
R2	-	-	832	105	-	
PCL-GO1-60/40-GO1PCL	GO1	2	416	103	-50	
PCL-GO3-60/40-GO3-PCL	GO3	2	321	58	-61	
PCL-GO3-PCL	GO3	1	642	105	-23	
60/40-GO3-60/40	GO3	1	675	99	-19	

Bu set plakalarının tümü R2 rulosu ile üretildiğinden tüm sonuçlar Referans 2 (R2) numunesi ile kıyaslanmaktadır. Beş katmanlı sandviç yapıların davranışları incelendiğinde GO boyutundan bağımsız olarak her iki numunede de referansa göre çatlak başlangıcından hemen sonra yük değerinde hızlı bir düşüş gözlemlenmektedir. Bunun yanında GO1 kullanıldığında çatlak başlangıcına karşı direnç artmaktadır. Ancak bu artış doğrusal olmadığından G_{IC} başlangıç değerleri yine de R2'ye göre düşük olarak hesaplanmaktadır (-%43). İlerleme bölgesinde ise GO1 kullanılan numunedeki düşüş GO3 kullanılabileceğine göre çok daha hızlıdır ve her iki numunede de düşüş süreklidir. Başlangıç ve ilerleme bölgelerindeki davranım farklarına bakılarak, beş tabakalı arayüz yapısının kullanıldığı durumlarda genel

olarak epoksinin tabaka yapılarına nüfuz etkinliğinde bir düşüş olduğu tahmin edilmektedir.

Görece daha basit yapıdaki üç tabakalı melezlerden saf PCL sandviç numunesinde G_{IC} başlangıç değeri R2 numunesinin yine altında kalmıştır (-%13). 60/40 sandviç yapısı için G_{IC} başlangıç değerinde %2 artış gözlemlenmektedir. Her iki numunede de G_{IC} ilerleme değerlerinde referansa göre düşüş vardır sırasıyla -23% ve -19%. Ancak GO yapraklarının varlığından beklenen etkinin beş katmanlı meleze göre belli açılardan daha iyi gerçekleştiği söylenebilir. Her iki üç katmanlı için Şekil 6.19 incelendiğinde yük ve uzanım değerlerinin referansa göre doğrusal olmayan ciddi bir artış gösterdiği görülmektedir. Doğrusal olmayan artışın standartlardaki hesaplama biçimi nedeniyle sonuca yansımadağı fark edilmiştir. Kuvvet-uzanım grafikleri altındaki alan olarak da bakılabilecek olan tokluğun PCL-GO3-PCL'de daha fazla olması ve fakat değerlerinin düşük çıkmış olması bu numunelerin ilk çatlak boylarının normalden uzun olabileceğini düşündürmektedir. Bir diğer ilginç davranış özelliği, uzanım artışıyla hemen hemen tüm örneklerde kuvvette görülen sabit düşüşün yerine bu numunelerde, uzamış çatlak boylarında dahi uzanımın, daha fazla kuvvet gerektirdiği bölgelerin bulunmasıdır. Bu sette GO fiber yüzeylerinde arayüze eklendiği için fiberlerin ısı davranımları incelenmemiştir. Elektropüskürtülmüş GO3 içerikli üç katmanlı sandviç yapıların kırılma arayüz SEM analiz sonuçları Şekil 4.20'da verilmiştir.

Sadece PCL içeren sandviçte kütleme sırasındaki erime nedeniyle fiber kalıntılarının görülmemesi beklenen bir sonuçtur. Çatlak yakalama unsurları bir önceki set numunelerindeki gibi fark edilmektedir (4.20A kırmızı oklar). Bir başka dikkat çeken nokta literatürde de örneklerine rastlanan ve çatlağın toklaştırılmamış bölgeye (bir alt veya üst tabakaya) geçmesi durumunun izlerine bu numunede rastlanmış olmasıdır (4.20C'de sarı oklar farklı tabakalardaki karbon fiber yönlerini ve bunların arasındaki kalın epoksi basamağını göstermektedir) [8]. Bu, çatlak ilerleme bölgesinde kuvvet-uzanım grafiğindeki ani düşüşleri ve çatlağın geri tok tabakaya dönmesiyle gerçekleşebilecek ve tipik olmayan geri artışları açıklar. SEM analizinde gözlenebilmiş çatlak ucu sapmalarının bir tabaka ötesine geçmemesi sayesinde geri dönüşlerin gerçekleşmesi olası görünmektedir.



Şekil 4-20. Elektropüskürtme plakalarının kırılma arayüzleri; (A,B,C) üç tabakalı PCL sandviç , (D,E) üç tabakalı 60/40 sandviç

60/40 içerikli sandviçte kırılma arayüzünde bu kadar az kopuk fiber kalıntısı görmek şaşırtıcıdır (4.20D,E kırmızı halkalar). 60/40 numunesinde ise kırılma yüzeylerinde bu denli çözünme görünmemektedir. Bu numune 60/40 fiberlerinin yapısının en azından GO3 üstüne eklenen tabakada bozulmadığı gözlenmiştir. Bu nedenle akla gelen ilk açıklama, GO3 altında kalan 60/40 tabakasının, püskürtme nedeniyle çözündüğü ve fiber yapısını kaybettiği (yani püskürtme parametrelerinin yeterince optimize edilemediği), bunun yanında üst tabakadan alınan SEM görüntüsünün yanıltıcı olduğudur. Bu durum 3 katlı saf PCL sandviç numunesinde de aynı şekilde olabilir. Onun da alta gelen PCL tabakasının püskürtme çözücüsü nedeniyle bozunup bozunmadığı incelenmemiştir. Ek olarak, her iki numune de kırılma yüzey analizinin; kolay gerçekleştiği öngörülen kırılma nedeniyle, mecburen, bakır üstüne alınan ilk ve bozulduğu tahmin edilen PCL veya 60/40 tabakasına denk gelen kupon tarafında yapılmış olduğu tahmin edilmektedir. Bu durum yok olmuş 60/40 numunesinde fiber görüntüsünü açıkladığı gibi, çatlak ilerleyişinin de neden beklenmedik doğrusal olmayan başlangıç ve kararsız ilerleme karakteri gösterdiğini açıklamaktadır. 60/40 numunesinde çatlak ilerleyişinde, toklaşmış orta tabakada kalmayıp, karbon fiber tabakası

değiştirdiğine dair özel bir inceleme yapılmadığından, bunun olmadığını söylemek elimizdeki verilerle mümkün olmamıştır.

GO yaprak öbeklerinin kırılma arayüzündeki durumlarını SEM analiziyle görüntülemek ve epoksi kırılma teraslarının uçlarında oluşan kontrastı yüksek bölgelerden ayırtmak mümkün görünmemektedir.

Püskürtme işlemi TEM analizlerinden anlaşılacağı gibi, fiber çeperinde hedeflenmiş mikroyapıyı sağlamakta oldukça başarılıdır. Tül tabaka yapısının sadeleştirilmesi pozitif sonuçlar vermiştir. Ancak makro ölçekte tül tabakalarından bakıra yakın olanının üzerinde heterojen çözünme bölgelerinin oluşumu, iyileştirme çalışmalarına rağmen engellenememiş görünmektedir. Çatlak uçlarının bu nedenle ağırlıklı olarak, bütünlüğünü yitirmiş tül tarafından ilerlemiş olma, hatta bununla kalmayıp ona yakın ilk alt komşu karbon fiber tabakasına geçmiş olma olasılığı yüksektir. GO üzerindeki işlevsel gruplar nedeniyle epoksiyle kuvvetli bir bağ kurması ve bu aracılıkla arayüz toklaşmasına katkı koyması bu set deneylerdeki temel hedeftir. GO'nun bu şekilde fiber dışında arayüze eklenmesi sonucu beş katmanlı sandviç yapısı içinde epoksiyle buluşamamış olma olasılığı yüksektir. Bunun yanında bir tarafı heterojen çözünmüş, yapısal asimetrisi bulunan üç katmanlı sandviçte, GO'nun epoksiyle etkin bir bağ kurmuş olma olasılığı çok yüksektir. Aşırı kuvvetli epoksi-GO bağlarının görüleceği bir orta katman, çatlağı; sandviğin asimetrik yapısı nedeniyle, tok üst tül yerine gevrek epoksi katmana doğru itebilir. Bu senaryo için yeterince kanıt elde edilememiş olsa da, çok yüksek miktarlarda çözücü eşliğinde yapılan püskürtmenin koşulları üzerinde daha detaylı çalışmaya gereksinim vardır. Tabaka asimetrisi sorunlarının çözümüyle, hem başlangıç hem de ilerleme bölgesindeki dikkat çekici davranım değişiklikleri mekanik performansı pozitif yönde etkileyecek şekilde değiştirilebilir.

5 SONUÇLAR

1. KFTP kompozitlerde katmanlar arasına termoplastik polimer karışımlarından üretilmiş nanofiber tüllerin yerleştirilmesi, G_{IC} (Mod I) arayüz tokluk değerlerini hem çatlak başlangıç ve hem de ilerleme aşamalarında yükseltmektedir.
2. Ağırlıkça %40 PCL'in zincir seviyesinde N6 ile karıştırılmasıyla üretilmiş melez tüllerde elde edilen artışlar; çatlak başlangıcı için +%69, çatlak ilerlemesi için %59'dur.
3. Bu ilerleme kompozitte 0.12 ± 0.01 (6.4 ± 0.8 g/m²) seviyesinde tül kullanımıyla elde edilmiştir.
4. Yorulma dayanımı gerektiren uygulamalarda çatlak ilerleme kararlılığı daha önemli bir göstergedir. Zincir seviyesindeki polimer karışımının literatürdeki fiziksel fiber karışımı örneklerine göre üstün yanı, çatlak ilerleme bölgesinde elde edilmiş kararlılıktır.
5. Karışım tüllerde üstün tokluk özelliklerinin ortaya çıkmasındaki önemli etkenler ve toklaşma mekanizmaları şunlardır:
 - a. Düşük sıcaklıkta eriyebilen ve matrisle polimeriyle etkileşime geçebilen bileşenin (PCL), faz ayrımı kompozisyonunun üstünde bir oranda kullanılarak (%40), kürlenme sırasında erimeye hazır kristal bölgeler halinde fiber boyunca belli aralıklarla bulunması,
 - b. Kısmi faz ayrışmasına uğrayan bölgelerin kürlenme sırasında, fiber yapısını aşırı bozmadan epoksi matrisle etkileşime geçmesi,
 - c. Bu etkileşimin fiber yüzeyleri boyunca bağaçımını görece zorlaştırması, ancak olanaksız hale getirmeyecek bir düzeyde kalması,
 - d. Belli aralıklara oluşan bu etkileşim yörelerinin (fiber köprü ayakları) aralarında kalan ve morfolojik olarak bozunmamış fiber dilimlerinin, görece zorlu bağaçımı sonrası uzun eksenleri boyunca yük taşıy hale gelebilmeleri (fiber köprülerinin oluşması),
 - e. Köprü pozisyonundaki fiber dilimlerinde; kopma direncinin doğal olarak yüksek olması beklenen uzun eksen boyunca, karışımda baskın oranda kullanılan kürlenme sıcaklığına dirençli bileşenin (N6),

aynı zamanda optimum kristal miktarı ve kristal faz dağılımına erişmesi (N6 için α ve γ fazlarının bir kombinasyonu),

- f. Köprüleme pozisyonundaki fiberlerin iç yapısal homojenliği ile sağlanabilecek homojen dilim uzunlukları sayesinde, dilim gerinimlerinin çatlak ucu boyunca eş zamanlı ilerlemesi ve fiber birliklerinin aynı anda kopma noktasına gelmesi.
6. GO üretim basamaklarına prob (2 saat) ve banyo (25 dakika) sonikasyon adımlarının eklenmesiyle GO yapraklarının eğirme ve püskürtme çözeltilerinde daha homojen asıltılar halinde dağılması sağlamıştır.
7. Elektropüskürtme yöntemiyle GO yapraklarının termoplastik tül tabakalar arasına alınmasında görece basit üç katmanlı yapılar daha iyi sonuç vermiştir.
8. Kuvvet-uzanım verilerine göre, elektropüskürtme parametrelerinin ve tabaka yapılarının optimizasyonu ile tokluk artışı sağlanmış, ancak davranım özellikle çatlak başlangıç bölgesinde doğrusal hale gelmemiştir.

KAYNAKLAR

- [1] D. Tenney and R. B. Pipes, *Advanced Composites Development for Aerospace Applications* **2001**.
- [2] F. C. Campbell, *Inroduction to Composite Materials*, ASM International, p. 630, **2010**.
- [3] X.-F. Wu and A. L. Yarin, Recent progress in interfacial toughening and damage self-healing of polymer composites based on electrospun and solution-blown nanofibers: An overview, *Journal of Applied Polymer Science*, *130*, 2225-2237, **2013**.
- [4] Y. Dzenis, Materials science. Structural nanocomposites, *Science*, *319*, 419-420, **2008**.
- [5] L. Daelemans, S. van der Heijden, I. De Baere, H. Rahier, W. Van Paepegem and K. De Clerck, Damage-Resistant Composites Using Electrospun Nanofibers: A Multiscale Analysis of the Toughening Mechanisms, *ACS Appl Mater Interfaces*, *8*, 11806-11818, **2016**.
- [6] K. Bilge, E. Ozden-Yenigun, E. Simsek, Y. Z. Menceloglu and M. Papila, Structural composites hybridized with epoxy compatible polymer/MWCNT nanofibrous interlayers, *Composites Science and Technology*, *72*, 1639-1645, **2012**.
- [7] F. Bovicelli, H. Saghafi, T. M. Brugo, J. Belcari, A. Zucchelli and G. Minak, On Consideration the Mode I Fracture Response of CFRP Composite Interleaved by Composite Nanofibers, *Procedia Materials Science*, *3*, 1316-1321, **2014**.
- [8] G. W. Beckermann and K. L. Pickering, Mode I and Mode II interlaminar fracture toughness of composite laminates interleaved with electrospun nanofibre veils, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, *72*, 11-21, **2015**.
- [9] A. Bedeloğlu and M. Taş, Grafen ve Grafen Üretim Yöntemleri, *Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering*, *16*, 544-554, **2016**.
- [10] G. Seshasai, *Selective Toughening of Carbon/Epoxy Composites Using Graphene Oxide*, Master of Science, Mechanical Engineering, Osmania University, **2008**.
- [11] J. Jia, X. Du, C. Chen, X. Sun, Y.-W. Mai and J.-K. Kim, 3D network graphene interlayer for excellent interlaminar toughness and strength in fiber reinforced composites, *Carbon*, *95*, 978-986, **2015**.
- [12] H. Ning, J. Li, N. Hu, C. Yan, Y. Liu, L. Wu, F. Liu and J. Zhang, Interlaminar mechanical properties of carbon fiber reinforced plastic laminates modified with graphene oxide interleaf, *Carbon*, *91*, 224-233, **2015**.
- [13] B. Okyay, *Elektroeğirme Yöntemi İle Poli(4-Vinilpiridin) Nanoliflerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu*, Hacettepe Üniversitesi, **2016**.
- [14] R. M. Jones, *Mechanics Of Composite Materials, Second Edition*, **1999**.
- [15] X.-F. Wu, *Fracture of Advanced Polymer Composites with Nanofiber Reinforced Interfaces*, PhD, Department of Engineering Mechanics, University of Nebreska, **2003**.
- [16] B. B. Kumbasar, *Progressive Interlaminar Failure Analysis In Composite Missile Structures*, Master of Science, The Graduate School Of Natural and Applied Sciences - Aerospace Engineering, Middle East Technical University, **2016**.

- [17] ASTM-International in *Standard Test Method for Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites*, Vol. **2013**.
- [18] Y. Sun, S. Zhao, X. Lin and X. Wang, Study on the Toughening Mechanism of Rubber Toughened Epoxy, *Chinese Journal of Polymer Science* 4, 229-234, **1986**.
- [19] Z. Fu and Y. Sun, Epoxy Resin Toughened by Thermoplastics, *Chinese Journal of Polymer Science* 7, 367-378, **1989**.
- [20] T. Kawaguchi and R. A. Pearson, The effect of particle–matrix adhesion on the mechanical behavior of glass filled epoxies. Part 2. A study on fracture toughness, *Polymer*, 44, 4239-4247, **2003**.
- [21] A. J. Kinloch, B. B. Johnsen, R. D. Mohammed, A. C. Taylor and S. Sprenger, *5th Australasian Congress on Applied Mechanics (ACAM 2007)* (Brisbane, Australia), pp. 441-446, **2007**.
- [22] J.-S. Kim and D. H. Reneker, Mechanical Properties of Composites Using Ultrafine Electrospun Fibers, *Polymer Composites*, 20, 124-131, **1999**.
- [23] S. Sprenger, A. J. Kinloch and A. C. Taylor in *Fibre Reinforced Composites Optimized by the Synergy Between Rubber-Toughening and Sio2-Nanoparticles*, Vol. **2009**.
- [24] A. Mirmohseni and S. Zavareh, Preparation and characterization of an epoxy nanocomposite toughened by a combination of thermoplastic, layered and particulate nano-fillers, *Materials & Design*, 31, 2699-2706, **2010**.
- [25] I. Zaman, T. T. Phan, H.-C. Kuan, Q. Meng, L. T. Bao La, L. Luong, O. Youssf and J. Ma, Epoxy/graphene platelets nanocomposites with two levels of interface strength, *Polymer*, 52, 1603-1611, **2011**.
- [26] J. S. M. Zanjani, B. S. Okan, Y. Z. Menciloglu and M. Yildiz, Nano-engineered design and manufacturing of high-performance epoxy matrix composites with carbon fiber/selectively integrated graphene as multi-scale reinforcements, *RSC Adv.*, 6, 9495-9506, **2016**.
- [27] K. L. White and H.-J. Sue, Delamination toughness of fiber-reinforced composites containing a carbon nanotube/polyamide-12 epoxy thin film interlayer, *Polymer*, 53, 37-42, **2012**.
- [28] R. Sager, *A Characterization of the Interfacial and Interlaminar Properties of Carbon Nanotube Modified Carbon Fiber/Epoxy Composites*, Texas A&M University, **2008**.
- [29] W. Jiang, S. C. Tjong, P. K. Chu, R. K. Y. Li, J. K. Kim and Y. W. Mai, Interlaminar Fracture Properties of Carbon Fibre/Epoxy Matrix Composites Interleaved with Polyethylene Terephthalate (PET) Films, *Polymers and Polymer Composites*, 9, 141-145, **2001**.
- [30] D. Stevanovic, P.-Y. B. Jar, A. Lowe and S. Kalyanasundaram in *The Influence of Rubber Particle Concentration on Fracture Toughness of Interlayer Toughened Vinyl-Ester/Glass Fibre Composite*, Vol. (Ed. T. M. a. A. Vautrin), **1999**.
- [31] F. J. McGarry, B. Zhu and D. E. Katsoulis in *Silicone Resin Based Composites Interleaved for Improved Toughness*, Vol. Dow Corning Corporation, United States, **2003**.
- [32] P. J. Hogg, Developments in Toughening Composites, *Materials Science and Engineering: A*, 412, 97-103, **2005**.

- [33] E. Garcia, B. Wardle, A. Johnhart and N. Yamamoto, Fabrication and multifunctional properties of a hybrid laminate with aligned carbon nanotubes grown In Situ, *Composites Science and Technology*, 68, 2034-2041, **2008**.
- [34] G. Li, P. Li, Y. Yu, X. Jia, S. Zhang, X. Yang and S. Ryu, Novel carbon fiber/epoxy composite toughened by electrospun polysulfone nanofibers, *Materials Letters*, 62, 511-514, **2008**.
- [35] J. Zhang, T. Lin and X. Wang, Electrospun nanofibre toughened carbon/epoxy composites: Effects of polyetherketone cardo (PEK-C) nanofibre diameter and interlayer thickness, *Composites Science and Technology*, 70, 1660-1666, **2010**.
- [36] K. Magniez, C. De Lavigne and B. L. Fox, The effects of molecular weight and polymorphism on the fracture and thermo-mechanical properties of a carbon-fibre composite modified by electrospun poly (vinylidene fluoride) membranes, *Polymer*, 51, 2585-2596, **2010**.
- [37] K. Magniez, T. Chaffraix and B. Fox, Toughening of a Carbon-Fibre Composite Using Electrospun Poly(Hydroxyether of Bisphenol A) Nanofibrous Membranes Through Inverse Phase Separation and Inter-Domain Etherification, *Materials*, 4, 1967-1984, **2011**.
- [38] J. Zhang, T. Yang, T. Lin and C. H. Wang, Phase morphology of nanofibre interlayers: Critical factor for toughening carbon/epoxy composites, *Composites Science and Technology*, 72, 256-262, **2012**.
- [39] R. Palazzetti, A. Zucchelli, C. Gualandi, M. L. Focarete, L. Donati, G. Minak and S. Ramakrishna, Influence of electrospun Nylon 6,6 nanofibrous mats on the interlaminar properties of Gr-epoxy composite laminates, *Composite Structures*, 94, 571-579, **2012**.
- [40] H. Saghafi, A. Zucchelli, R. Palazzetti and G. Minak, The effect of interleaved composite nanofibrous mats on delamination behavior of polymeric composite materials, *Composite Structures*, 109, 41-47, **2014**.
- [41] S. Hamer, H. Leibovich, A. Green, R. Avrahami, E. Zussman, A. Siegmann and D. Sherman, Mode I and Mode II fracture energy of MWCNT reinforced nanofibrilmats interleaved carbon/epoxy laminates, *Composites Science and Technology*, 90, 48-56, **2014**.
- [42] P. Li, D. Liu, B. Zhu, B. Li, X. Jia, L. Wang, G. Li and X. Yang, Synchronous effects of multiscale reinforced and toughened CFRP composites by MWNTs-EP/PSF hybrid nanofibers with preferred orientation, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 68, 72-80, **2015**.
- [43] D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu and J. M. Tour, Improved Synthesis of Graphene Oxide, *American Chemical Society*, 4, 4806-4814, **2010**.
- [44] M. Wojdyr, Fityk: a general-purpose peak fitting program, *Journal of Applied Crystallography*, 43, 1126-1128, **2010**.
- [45] E. K. Kostakova, L. Meszaros, G. Maskova, L. Blazkova, T. Turcsan and D. Lukas, Crystallinity of Electrospun and Centrifugal Spun Polycaprolactone Fibers: A Comparative Study, *Journal of Nanomaterials*, 2017, 9, **2017**.
- [46] Y. P. Khanna, W. P. Kuhn and W. J. Sichina, Reliable Measurements of the Nylon 6 Glass Transition Made Possible by the New Dynamic DSC, *Macromolecules*, 28, 2644-2646, **1995**.

- [47] D. Cho, E. Zhmayev and Y. L. Joo, Structural studies of electrospun nylon 6 fibers from solution and melt, *Polymer*, 52, 4600-4609, **2011**.
- [48] T. D. Fornes and D. R. Paul, Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites, *Polymer*, 44, 3945-3961, **2003**.
- [49] Z. McEachin and K. Lozano, Production and characterization of polycaprolactone nanofibers via forcespinning™ technology, *Journal of Applied Polymer Science*, 126, 473-479, **2012**.
- [50] T. Potrc, S. Baumgartner, R. Roskar, O. Planinsek, Z. Lavric, J. Kristl and P. Kocbek, Electrospun polycaprolactone nanofibers as a potential oromucosal delivery system for poorly water-soluble drugs, *Eur J Pharm Sci*, 75, 101-113, **2015**.

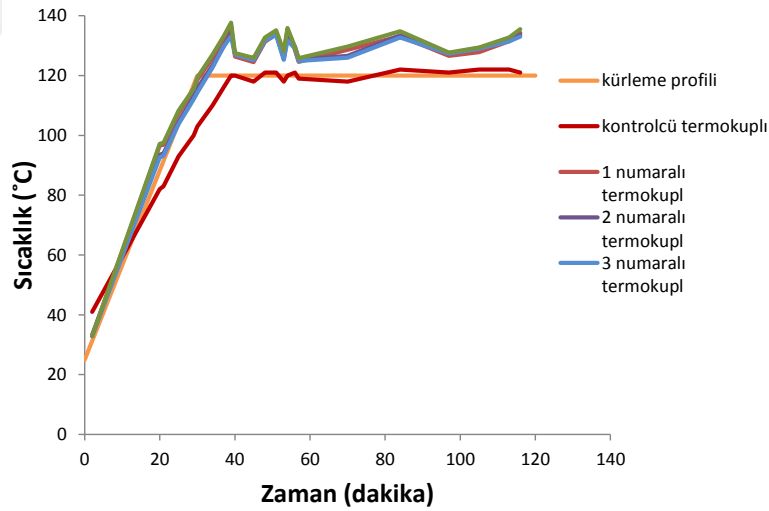


EKLER

EK 1: Sıcak Pres Sıcaklık Kontrolü

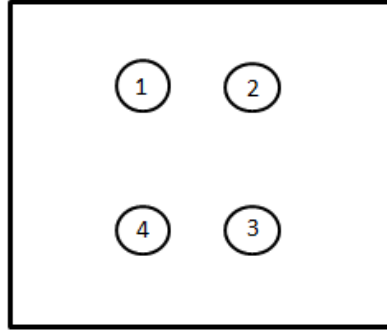
Sıcak presin kontrolörüne, ilgili döngünün programlanmasının ardından sıcaklık geri-beslemesinin yapılması amacı kontrolcüye bir geri bildirim termokupl bağlanmış ve termokupl presin kalıbının alt yüzeyinde merkezine yerleştirilmiştir. Bunun dışında kalıbın farklı noktalarında sıcaklık dağılımının tespiti için harici 4 adet termokupl kullanılmış, kalıp yüzeyindeki farklı bölgelerin sıcaklık profilleri çıkarılmıştır. Bu profillerin çıkarılması için 3 adet kontrol deneyi gerçekleştirilmiştir.

Kontrol Deneyi 1’de tüm termokupl’lar kalıbın merkezine yerleştirilmiştir. Şekil E1’de verilen değerler incelendiğinde kontrolörü besleyen termokupl kalıbın dışından besleme aldığından programı yaklaşık olarak 12 dakika geriden takip etmektedir. Bu termokupldan gelen geri besleme doğrultusunda ısıtıcıların daha fazla çalıştırılmasıyla kalıbın içinin sıcaklığı olması gerekenden yüksek kalmaktadır. 4 harici termokupl ortalama 130 ± 4 °C bir sıcaklık profilini takip etmektedir.

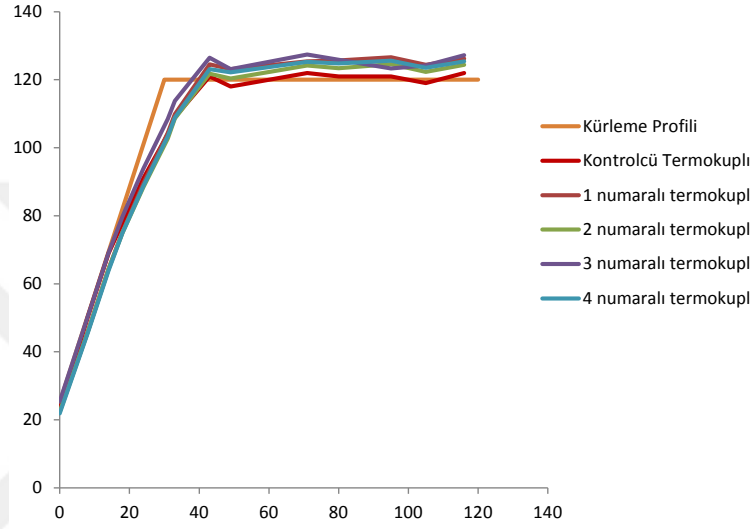


Şekil E21. Kontrol Deneyi 1 sıcaklık-süre grafikleri

Kontrol Deneyi 2’de ise her bir termokupl Şekil E2’de verildiği gibi DCB testine uygun üretilen bir numunenin 4 köşesine gelecek şekilde yerleştirilmiş ve kompozit numune boyunca sıcaklığın nasıl iletildiği kontrol edilmiştir.



Şekil E22. Termocupl'ların yerleştirilme düzeni



Şekil E23. Kontrol Deneyi 2 sıcaklık-süre grafikleri

Şekil E3'te verilen değerler incelendiğinde kontrolörü besleyen termokupl programı yaklaşık olarak 13 dakika geriden takip etmektedir. 4 harici termokupl ise benzer profiller gösterip ortalama 124 ± 1 °C sıcaklığında seyretmektedir. Buradan sıcak presin içindeki numunenin kenarları boyunca homojen bir sıcaklık dağılımına sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

EK2: Kompozit plakalarındaki fiber-reçine oranlarının hesaplanması

Tabakalar arasına yerleştirilen nanofiber tülünün ağırlığının tüm kompozit yapısının içindeki kütlece oranını hesaplamak için öncelikle prepreg spesifikasyon bilgileri kullanılır. Çalışmada kullanılan VTP H 300 CFA 210 3KT RC35 HS (R1) ve VTP H 300 CFA 200 3KT RC42 HS karbon fiber prepreg (R2) preregler 2x2 örülü kumaşlar olup karbon fiber miktarları R1'de 210 g/m^2 'ken R2'de 200 g/m^2 'dir. Reçine miktarları ise R1'de kütlece %35'ken, R2'de %42'dir. Yani birim m^2 prepreg kumaşının kütlece %35'i ve %42'si epoksi reçineden oluşmaktadır. Kullanılan prepreglerin teknik dökümanı aşağıda verilmiştir.



Technical Data Sheet

VTP H 300 Resin System Technical Data Sheet

90-120 °C Cure
Long Shelf Life
High Gloss
Out of Autoclave

Prepreg Shelf Life

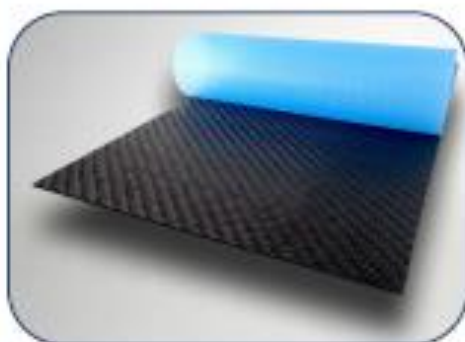
6 to 8 weeks @ RT
12 months @ -18°C

Store carbon fiber-epoxy prepreg tape at low temperatures, approximately -18°C [5°F], to prolong the usefulness of the material. Allow the sealed packages of material to warm to ambient temperature before the seal is opened to ensure that the material does not absorb moisture from the atmosphere.

FR-01-00-74 R01

VTP H 300 Variable Temperature Cure Epoxy Prepreg

automotive
sport equipments
accessories
maritime equipments



- Pinhole free surface with out of autoclave (OOA) manufacturing.
- Easy processing with vacuum bagging and reusable vacuum bagging processes
- Provides very high chemical and UV resistance.
- This system is available with carbon, glass and aramid fabrics reinforcements.



The resin system complies with the applicable requirements as given in the Rules and Regulations of Germanischer Lloyd.

PROPERTIES OF THE CURED, NEAT FORMULATION

	Cure: after B-stage	Ta
	4h 90 °C	80 °C
	6h 100 °C	110 °C
	2h 120 °C	110 °C
Glass Transition Temperature T_g (°C) (IEC 1005, DSC, 10 K/MIN)		
	Flexural Strength	125-135 MPa
Flexural Test (ISO 178) Curing: 2h 120 °C Tested at 23 °C	Ultimate elongation	7-10 %
	Flexural Modulus	2900-3100 MPa
Fracture Properties of Bend Notch Test (ISO 13586) Curing: 2h 120 °C Tested at 23 °C	Fracture Toughness, K_{IC}	0.7-0.8 MPa√m
	Fracture Energy, G_{IC}	130-170 J/m ²

SPM Composites



VTP H 300

Resin System
Technical
Data Sheet

VTP H 300

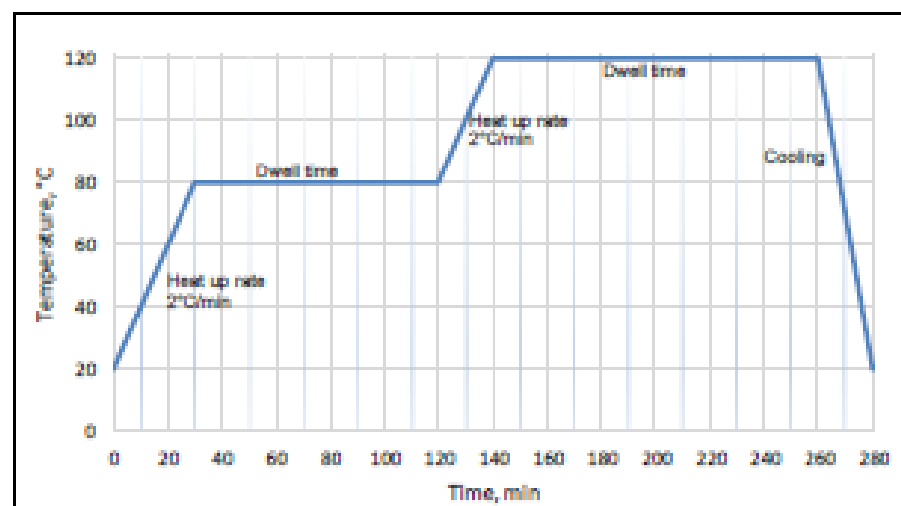
Variable Temperature Cure Epoxy Prepreg

PROPERTIES OF THE CURED, REINFORCED FORMULATION

Samples: 12 layers of unidirectional E-glass fabric (425 gsm)
Laminate thickness: 3.1-3.3 mm

INTERLAMINAR SHEAR TEST	Cure cycle 2h 120 °C	Tested at 23 °C
(ASTM D 2344)	Shear Strength	55-65 MPa

CURE SCHEDULE



Important Note: Recommended schedule is based on curing of 6 layers of prepreg in the vacuum bagging process. According to processing conditions and demanded T_g, dwell time and heat up rates can be altered.



VTP H 300
Resin System
Technical
Data Sheet

VTP H 300

Variable Temperature Cure Epoxy Prepreg

HEALTH and SAFETY

- a. Avoid skin contact - wear disposable rubber gloves and use skin barrier creams.
 - b. Avoid eye contact. If this occurs, flush with clean, running water for 10 to 15 minutes. A doctor should then be consulted.
 - c. Ensure good ventilation of vacuum pump exhaust during laminate cure.
 - d. Avoid Inhalation and eye contact with sanding dust. After any sanding operation of reasonable size a shower or bath should be taken and should include hair washing.
 - e. Wear overalls or other protective clothing. Thoroughly clean or discard soiled garments.
 - f. Use only resin removing creams/soap and water on exposed skin. Do not use solvents.
- Washing should be part of routine practice:
- before eating or drinking
 - before smoking
 - before using the lavatory
 - after finishing work
- In all cases of doubt call for medical assistance.

SPM Composite produces a separate full Materials Safety Data Sheet for this product covering usage, transport, storage and emergencies. Please ensure that you have the correct MSDS's to hand for the materials you are using before commencing work.

Important

All advice, instruction or recommendation is given in good faith but SPM only warrants that advice in writing is given with reasonable skill and care. No further duty or responsibility is accepted by SPM. All advice is given subject to the terms and conditions of sale (the Conditions) which are available on request from SPM or may be viewed at the Company's Website: <http://www.spmkompozit.com/trs.pdf>

SPM strongly recommends that Customers make test panels and conduct appropriate testing of any goods or materials supplied by the Company to ensure that they are suitable for the customer's planned application. Such testing should include testing under conditions as close as possible to those to which the final component may be subjected. SPM specifically excludes any warranty of fitness for purpose of the goods other than as set out in writing by the company. SPM reserves the right to change specifications and prices without notice and customers should satisfy themselves that information relied on by the customer is that which is currently published by SPM on its website. SPM is continuously reviewing and updating literature. Please ensure that you have the current version, by contacting SPM and quoting the revision number in the bottom left-hand corner of this page.

SPM Kompozit ve İleri Malzeme Teknolojileri A.Ş

Phone: 00 90 312 395 67 47 – 48

Fax: 00 90 312 395 67 49

Web: www.spmkompozit.com

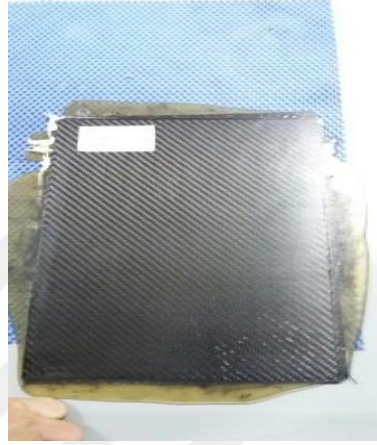
Adres: İvedik OSB 21.Cad. 1435. Sokaç. No:27 06378 Yenimahalle / ANKARA /

TÜRKİYE

e-mail: info@spmkompozit.com

DCB testi için üretilen plakanın tüm kütlesi (m_{toplaml}) tartıldıktan sonra içindeki reçine (%35) ile çarpılarak plakadaki epoksi kütlesi hesaplanır ($m_{\text{epoksi_hesaplanan}}$). Şekil E4'te gösterilen kenarlardan kanayan epoksiler kesilerek temizlendikten sonra, kesilen parçalar tartılır ($m_{\text{epoksi_akan}}$). Hesaplanan değerden akan kütle çıkarıldığında DCB plakasının içinde kalan epoksi kütlesi hesaplanır ($m_{\text{epoksi_kalan}}$). Plaka içindeki fiber kütlesi ise m_{toplaml} değerinden $m_{\text{epoksi_hesaplanan}}$ değeri çıkarılarak elde edilir.

$$m_{\text{epoksi_kalan}} = m_{\text{toplaml}} - m_{\text{epoksi_hesaplanan}} - m_{\text{epoksi_akan}}$$



Şekil E24. Presten çıkan numunenin görüntüsü

Nanofiber tülünün ağırlığı hesaplanırken ise elektroeğirme parametreleri kullanılır. Elektroeğirme işlemi sırasında pompanın akış hızı (mL/saat) ile elektroeğirme süresi (saat) çarpılarak, işlem süresince topluca gönderilen çözelti miktarı mL cinsinden hesaplanır. Daha sonra bu değer toplam çözelti içerisindeki polimer kütlesine oranlanarak $m_{\text{tül}}$ değeri hesaplanır.

PCL elektroeğirilmiş, R1 rulosu ile üretilmiş herhangi bir numune için örnek bir hesap yapılacak olursa:

387,7 gram (m_{toplaml}) tartılmış bir DCB testi plakasının kütlece %35'i epoksi reçinedir. Bu durumda epoksi reçine kütlesi ($m_{\text{epoksi_hesaplanan}}$) 135,7 gramdır. Plaka sıcak presten çıktıktan sonra kanayan epoksileri tartılmıştır ve bu değer ($m_{\text{epoksi_akan}}$) 45 gram olarak kaydedilmiştir. Bu durumda $m_{\text{epoksi_kalan}}$ değeri 90,7 gram olmaktadır. m_{fiber} değeri ise 246,4 gramdır.

Prepreg verileri (fiber yoğunluğu= 1,779 g/cm³, reçine yoğunluğu= 1,19 g/cm³) kullanılarak fiber hacmi 137,7 cm³, epoksi hacmi 76,2 cm³ olarak hesaplanmıştır.

Buradan da toplam hacmin %36'sının reçine (V_{matris}), %64'ünün de fiber (V_{fiber}) olduğu sonucu çıkarılmaktadır.

Plaka arasına aktarılan fiber miktarının tayini için ise elektroeğirme parametreleri kullanılmaktadır. PCL elektroeğirilmiş C15 numunesi için 1,2 gr PCL polimeri 8,8 mL çözücü kullanılmıştır. Çözücünün yoğunluğu 1,139 g/mL'dir (8,8 mL çözücü yaklaşık 10 gram'dır). Şırıngaya aktarılan 10 gram çözelti ile beraber 1,2 gr polimer olduğu ve elektroeğirme işlemi 2 mL/saat debide 2,5 saat gerçekleştirilmiş olduğu için, işlem süresince 5 mL çözelti akıtıldığında, 0,6 gr polimer topluca gönderilmiştir.

Aktarma işlemi sonrası tabakalar arasına aktarılamayan nanofiber tülü 0,19 gram olarak tartılmıştır. Bu durumda tabakalar arasına aktarılan polimer (y_{etkin}) 0,41 gramdır.

215 mm x 300 mm plakanın alanı ise 0,645 m²'dir.

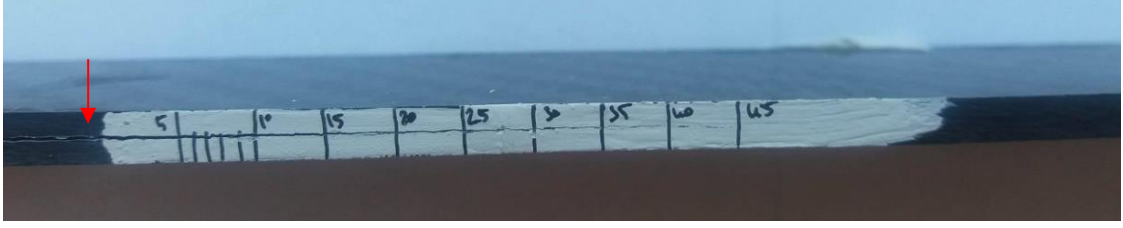
Bu durumda birim alana aktarılan nanofiber tülü $\frac{0,41}{0,645} = 0,64$ olarak hesaplanmaktadır. $\frac{y_{\text{etkin}}}{\text{kompozit}}$ değeri ise $\frac{0,41}{(387,7-45)} \times 100 = \%0,12$ olarak hesaplanabilmektedir.

EK3: ASTM-D5528'e göre incelenen örnek bir DCB test verisi

Tez metninde de anlatıldığı gibi arayüz toklaştırma çalışmaları boyunca Mod I yönünde kırılma tokluğu ölçümleri gerçekleştirilmiş ve bunun için DCB testi ASTM-D5528'e göre uygulanmıştır.

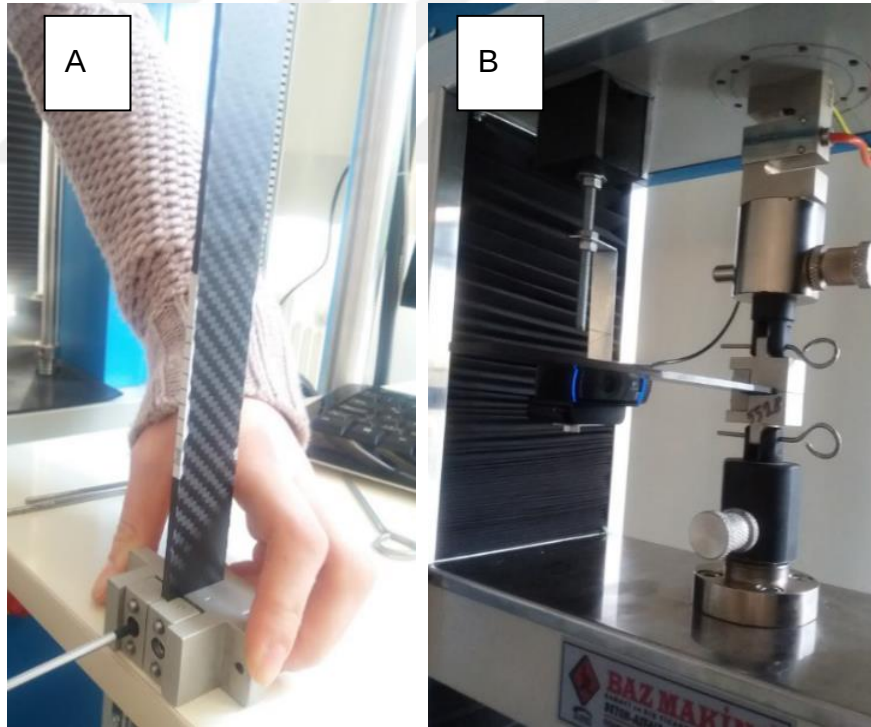
Bu testin sonunda kompozit malzemenin başlangıç ve ilerleme kırılma tokluklarını karakterize eden G_{IC} 'nin çatlak boyunun bir fonksiyonu olarak çizilmesiyle bir direnç eğrisi oluşturulur.

Bir test için en az 5 numune test edilir. Teste başlamadan önce her numunenin iki yan yüzü teflon eklentisinin bittiği noktadan (Şekil 1 kırmızı ok) itibaren beyaz daksil ile boyanır. Teflonun bitiş noktasından 5 mm sonrası ön çatlak noktası olarak işaretlendikten sonra, ön çatlak çizgisinden sonraki ilk 5 mm her 1 mm'de bir, sonraki 45 mm her 5 mm'de bir işaretlenmelidir (Şekil E5)

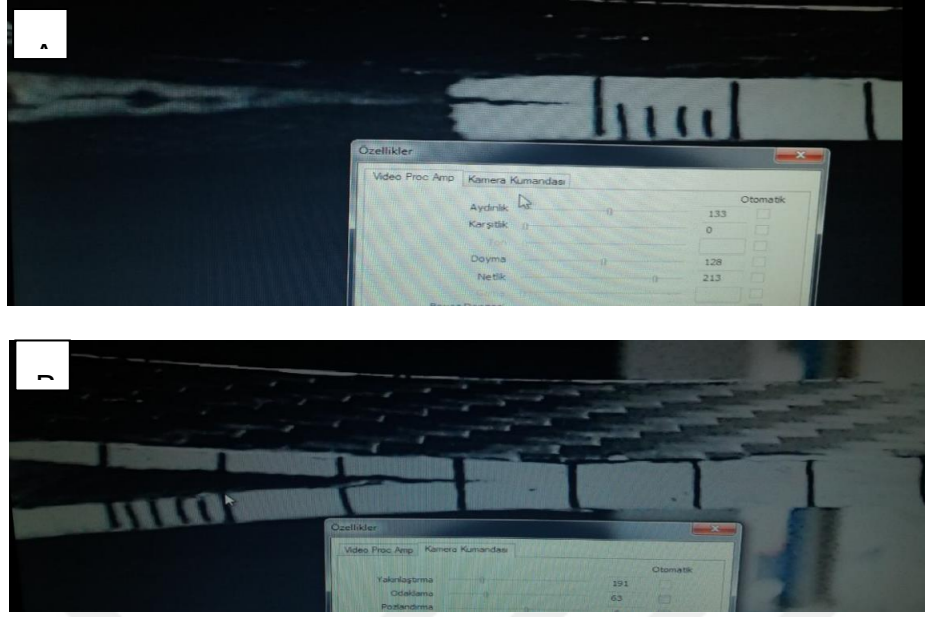


Şekil E25. DCB test numunesinin hazırlanışı

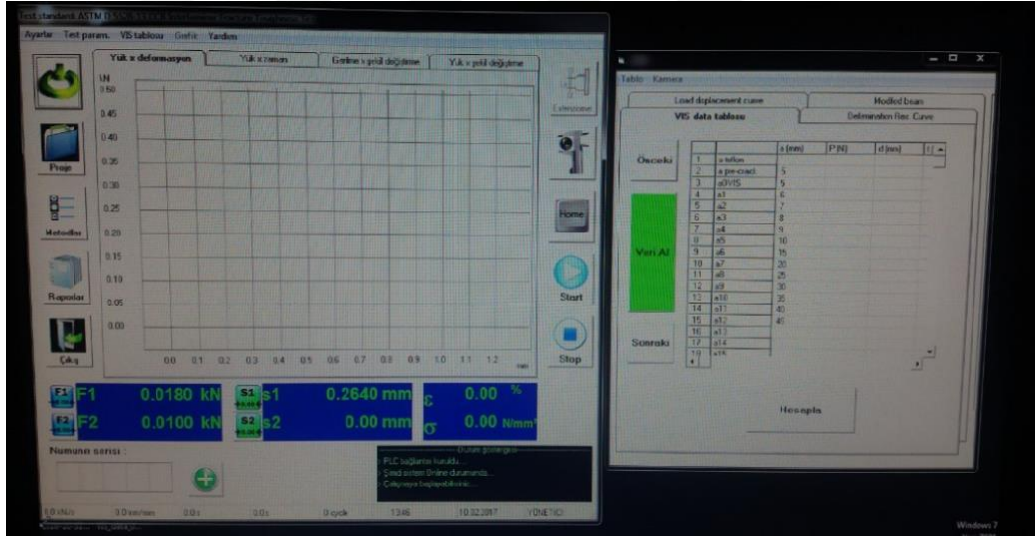
Numune hazırlandıktan sonra yükleme blokları numuneye takılır (Şekil 6A) ve cihaza yerleştirilir (Şekil E6B). Numune cihaza yerleştirildikten sonra yükleme yapılmaya başlanır ve yükleme yapıldıkça yük – uzanım okumalarının kaydedileceği sayfaya ilk olarak “a teflon”daki değer çifti kaydedilir ve test başlatılır. Pencerelerden birinde değerler kaydedilirken, diğerinde numuneye ait yük – uzanım grafiği şekillenmektedir. Numunede oluşacak çatlak numune üzerinde işaretlenen noktalara her geldiğinde, ilgili çatlak boyu için yük – uzanım değer çifti kaydedilmelidir. Çatlağın ilerleyiş anlarından görüntüler Şekil E7A ve B’de verilmiştir.



Şekil E26. Yükleme bloklarının numuneye takılıp, test cihazına yerleştirilmesi

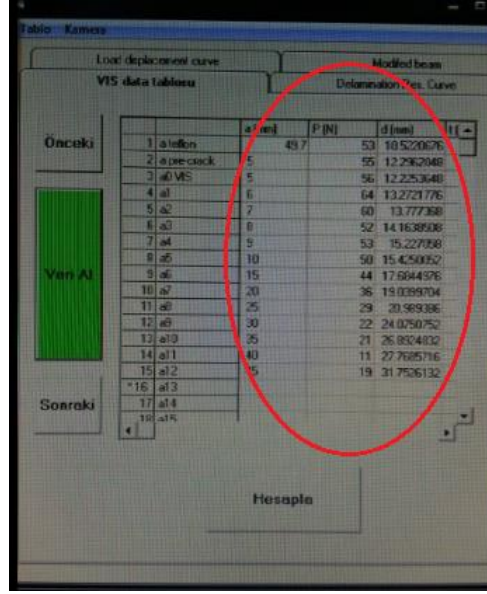


Şekil E27. Numunede oluşan çatlağın ilerlemesi



Şekil E28. Numuneye ait yük – uzanım grafiğinin ve değerlerinin kaydedildiği tablo

Test bitiminde Şekil 8'in sağ tarafında yer alan tablodaki yük (P) ve uzanım (d) kolonundaki değerler Excel'e aktarılarak hesaplamalar her numune için yapılır. 5 numune içinde test tamamlandıktan sonra kaydedilen (Şekil E9) çatlak boyu (a), yük (P) ve uzanım (d) değerleri Excelde uygun kolonlara kopyalanır.



Şekil E29. Test bittikten sonra kaydedilen a, P ve d değerleri

B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
	a(mm)	P(N)	d(mm)	t(s)	G(J/m ²)	C		C^(1/3)	a (m)	a (mm)	G
1 a teflon	56.1	64	12.105746	659.83		0		0			
2 a pre-crack	5	51	12.601829	686.94	631.12	0		0			476.95233
3 a0 VIS	5	32	12.632088	688.69	396.95	0.395		0.734	0.0611	61.1	299.98279
4 a1	6	32	12.666293	690.44	391.61	0.396		0.734	0.0621	62.1	297.12013
5 a2	7	31	12.699588	692.36	374.35	0.410		0.743	0.0631	63.1	285.10843
6 a3	8	31	12.715578	693.11	368.97	0.410		0.743	0.0641	64.1	282.0629
7 a4	9	31	12.7681	696.31	364.8	0.412		0.744	0.0651	65.1	279.89
8 a5	10	31	12.802306	697.98	360.25	0.413		0.745	0.0661	66.1	277.37087
9 a6	15	31	12.915448	704.23	337.87	0.417		0.747	0.0711	71.1	264.42193
10 a7	20	28	13.553918	739.18	299.22	0.484		0.785	0.0761	76.1	237.56477
11 a8	25	24	15.560613	848.17	276.29	0.648		0.866	0.0811	81.1	222.18426
12 a9	30	21	16.426278	895.62	240.38	0.782		0.921	0.0861	86.1	195.53245
13 a10	35	20	18.382575	1002.32	242.14	0.919		0.972	0.0911	91.1	198.99946
14 a11	40	18	19.209582	1047.41	215.88	1.067		1.022	0.0961	96.1	179.0794
15 a12	45	16	21.287116	1160.73	202.13	1.330		1.100	0.1011	101.1	169.09915

Şekil E30. a, P ve d değerlerinin Excele aktarımı

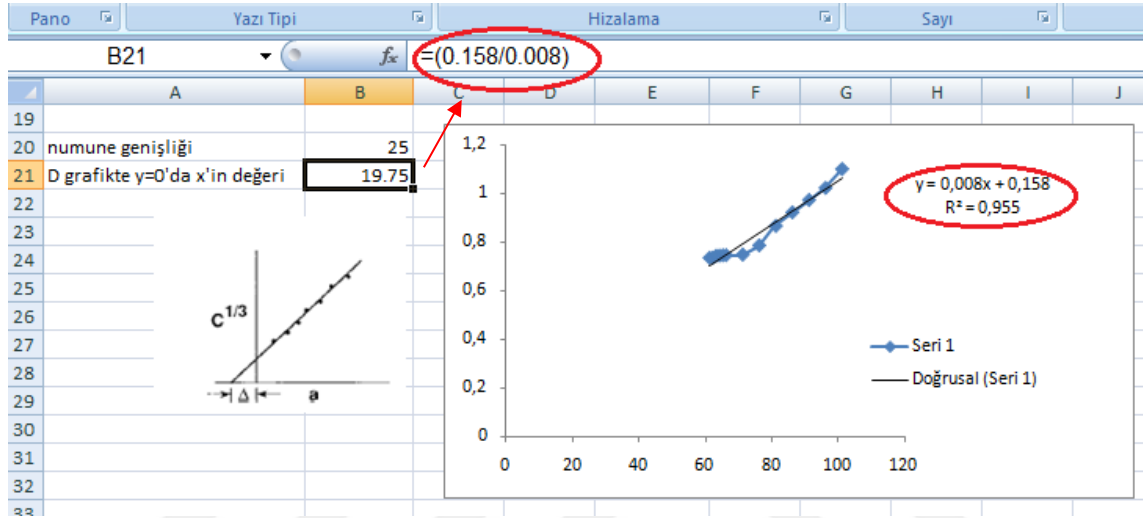
a, P ve d değerleri excelde uygun kolona (Şekil E10 C,D,E kolonu) yerleştirildikten sonra, G_{IC} değeri (M kolonu) hesaplanır. Fakat G_{IC} değerinin hesaplanması için öncesinde ara hesaplamalar yapılması gereklidir. G_{IC} 'nin hesaplanması için Modifiye Kiriş Teorisi kullanılır. Bu teoride uygulanan denklem tez metninde de verilmiştir, aşağıdaki gibidir:

$$G_I = \frac{3P\delta}{2b(a + |\Delta|)} \quad \text{Denklem 2}$$

Δ değerini elde etmek için 'compliance – uyum' C değeri (kolon H) kullanılır. C, δ/P 'ye eşittir. $C^{1/3}$ değerinin (J kolonu) katman ayrılma uzunluklarına (L kolonu)

karşı çizildiği grafikte, grafiğin x eksenini kestiği nokta Δ değerini verir. K kolonunda yer alan a değeri başlangıç çatlak boyu ve numunede işaretlenmiş ilerleyen anlık çatlak boyunun toplamına eşittir. L kolonu ise K kolonundaki değerlerin metre cinsinden hesaplanmış halidir.

J ve L kolonundaki değerler kullanılarak aşağıda gösterilen grafik çizilmiş ve grafiğin x eksenini kesen nokta kırmızı yuvarlak içine alınan denklemde y yerine sıfır konularak hesaplanmıştır (Şekil E11).

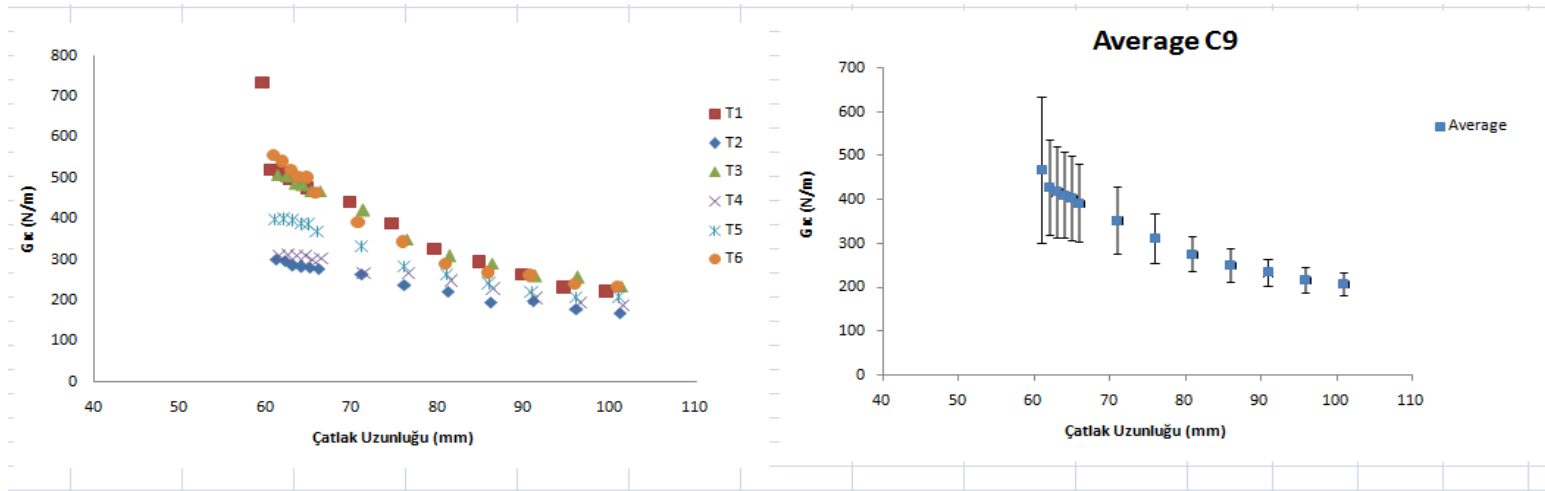


Şekil E31. Δ değerinin hesaplanması

Δ değerinin ardından Denklem 2 kullanılarak her numune için G_{IC} değeri hesaplatılır. Her numune için Şekil E10'da gösterilen L ve M kolonundaki a(mm) ve G_{IC} değerleri kullanılarak G_{IC} (N/m) – a (mm) ve tüm numunelerin ortalama değerleri alınarak standart sapmaları ile beraber grafikleri çizilir. Örnekteki tüm numunelerin çatlak uzunluklarıyla beraber G_{IC} değerleri aşağıdaki Excel'de gösterilmiştir. Ayrıca çatlak boyu ve G_{IC} değerlerinin en sonunda ortalamaları (Şekil E12 M, O kolonu) ve standart sapma değerleri (N ve P kolonu) hesaplanmıştır.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q
1																	
2	a	T1	a2	T2	a3	T3	a4	T4	a5	T5	a6	T6	avg.	s.d.	avg.	s.d.	
3	59.7	735.806773	61.1	299.982785	61.3	507.836263	61.5	309.897721	61	400.106501	60.8	557.50275	468.52	166.825	60.9	0.63561	
4	60.7	521.158472	62.1	297.120134	62.3	503.62081	62.5	309.169532	62	397.363369	61.8	539.077592	427.92	108.558	61.9	0.63561	
5	61.7	514.579388	63.1	285.108433	63.3	486.078016	63.5	310.256929	63	393.720231	62.8	521.005573	418.46	104.335	62.9	0.63561	
6	62.7	495.782157	64.1	282.062902	64.3	482.494039	64.5	311.039553	64	388.801418	63.8	504.781715	410.83	98.1875	63.9	0.63561	
7	63.7	490.882011	65.1	279.890003	65.3	468.992448	65.5	300.949833	65	384.112681	64.8	499.660437	404.08	97.3052	64.9	0.63561	
8	64.7	473.398412	66.1	277.37087	66.3	468.079592	66.5	303.416493	66	370.171486	65.8	464.193459	392.77	88.4144	65.9	0.63561	
9	69.7	441.065848	71.1	264.421932	71.3	421.137937	71.5	266.638283	71	332.590532	70.8	393.121972	353.16	77.109	70.9	0.63561	
10	74.7	389.918197	76.1	237.564767	76.3	349.584838	76.5	268.444037	76	284.289169	75.8	341.440609	311.87	57.5433	75.9	0.63561	
11	79.7	327.2256	81.1	222.184264	81.3	308.514365	81.5	246.819273	81	264.160076	80.8	290.045897	276.49	39.4079	80.9	0.63561	
12	84.7	291.730059	86.1	195.532454	86.3	290.66513	86.5	226.4054	86	239.171696	85.8	265.670193	251.53	38.1241	85.9	0.63561	
13	89.7	264.534245	91.1	198.999461	91.3	258.927829	91.5	203.969081	91	221.388085	90.8	259.390868	234.53	29.9422	90.9	0.63561	
14	94.7	229.196656	96.1	179.079397	96.3	256.740747	96.5	195.050552	96	208.045976	95.8	240.573331	218.11	29.2447	95.9	0.63561	
15	99.7	220.10885	101.1	169.099146	101.3	235.197875	101.5	188.492604	101	207.391807	100.8	235.24458	209.26	26.5079	100.9	0.63561	
16	avg.	388.30		240.70		377.50		260.89		307.60		379.52	325.75	66.2233			
17	s.d.	146.96	14.00	47.09	14.00	106.01	14.00	47.62	14.00	78.98	14.00	125.55	56.57				
18																	
19	load cell	100		100		100		100		100		100					
20																	

G1C init: 469 N/m
G1C prop: 326 N/m



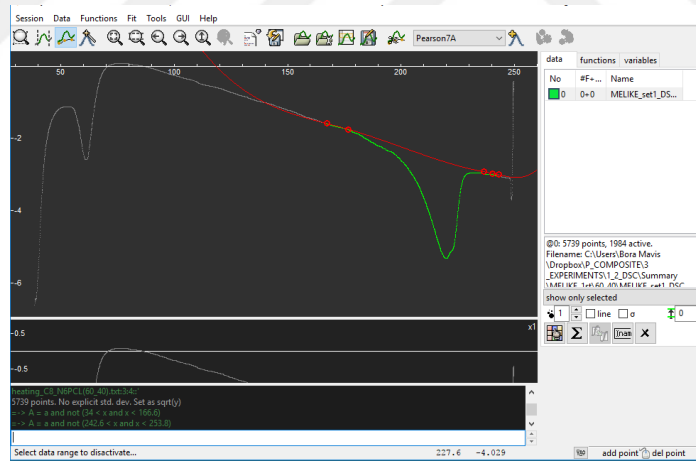
Şekil E32. “G_{IC} – a” grafiklere ve standart sapmalarıyla ortalamalarının çizilmesi

EK 4: DSC Verileri tepe ayrıştırması yöntemiyle incelenmesi

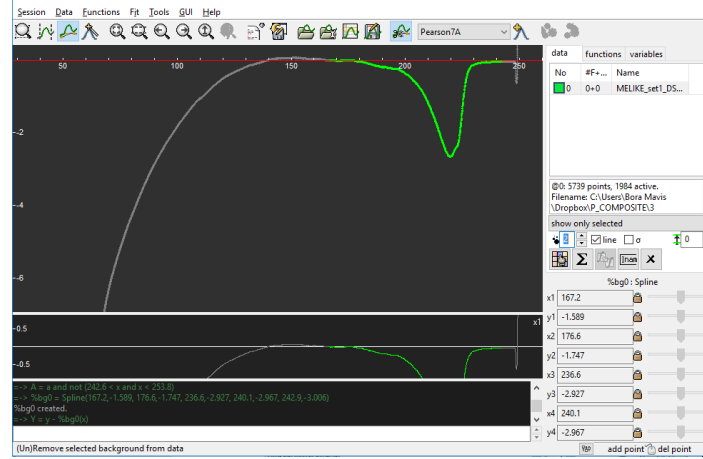
DSC verileri incelenirken öncelikle 3 kolondan oluşan ham veriler (süre – dk, sıcaklık - °C, ısı akışı – mW), ilgili grafiklerde kullanılacak doğru birimlere (süre – saniye) ve örnek ağırlığına göre normalize edilmiştir. Bu bölümde örnekler 40%PCL içerikli N6/PCL karışımına ait DSC verisi üzerinden verilecektir.

Fityk programında; erime sıcaklığını bulmak için ısı akışı (mW) – sıcaklık ikilisinden (1), erime entalpisi içinse ısı akışı (W/g) – süre (sn) (2) ikilisinden inceleme yapılmıştır. 1. İkiliye tepe ayrıştırmasında kullanılan fonksiyon, 2. ikiliye aynen uygulanmıştır. Her örnekte öncelikle “Pearson 7a” fonksiyonu denenmiş, eğer iyi bir sonuç alınamazsa “Lorentzian A” ile ayrıştırma yapılmıştır.

Programın arayüzü standart zemindeğer çıkartmasının yanında elle ayarlanabilen bir algoritmaya da sahiptir. Dalgalı tipte bir zemindeğer veren verilerde elle tepe bölgelerinden yeterince uzak bölgelere kadar bir zemindeğer ayarı sonrası çıkartma yapılmıştır. Yeşil çizgiler uyum için seçilen veri bölgesi, kırmızı çıkarılacak zemindeğer çizgisidir.



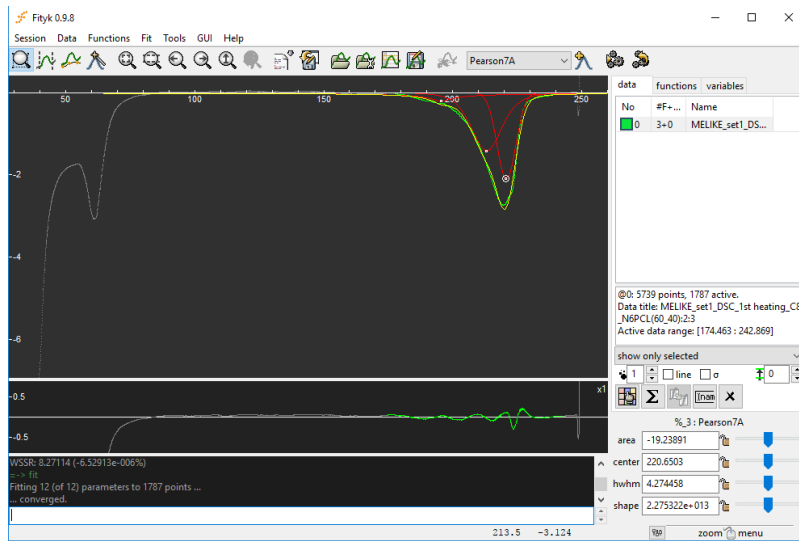
Çıkartma sonrası, ilgi bölgesindeki ham veri.



İlk tepe yerleştirimi; yeşil ham veri, sarı toplam, kırmızı ayrılmış tepeler



Uyum algoritmasının çalıştırılması sonrası birbirine yaklaşan sarı ve yeşil çizgiler.



Bu aşamadan sonra her bir ayrılmış tepenin merkez noktası (1. Veri seti) ve alanına (2. Veri seti) ait veriler bir Excel tablosuna aktarılır.

Örnek olarak polimer karışım numuneleri için N6 erime bölgesinde yapılan tablo hesapları aşağıda verilmiştir.

- a. 1. Veri setinde farklı kompozisyonda tüllerde görülmüş erime sıcaklığı verileri ve faz ilişkilendirmesi;

N6-PCL	%PCL	Melting Temperatures (POWERvsTEMP)					Function Used
				N6- γ (shoulder)	N6- γ	N6- α	
100-0	0	-	-	210.5	217.2	221.5	PEARSON7A
80-20	20	-	-	212.4	-	221.1	PEARSON7A
60-40	40	-	195.5	213.0	-	220.7	PEARSON7A
40-60	60	175.7	195.6	211.6	217.5	-	LORENTZIAN A

- b. 2. Veri setinde farklı kompozisyonda tüllerde görülmüş alan verileri ve faz ilişkilendirmesi;

Area (POWERvsTIME)					Function Used
		N6- γ (shoulder)	N6- γ	N6- α	
-	-	-16.4	-53.1	-2.0	PEARSON7A
-	-	-30.7	-	-23.3	PEARSON7A
-	-7.8	-12.3	-	-24.2	PEARSON7A
-1.9	-13.6	-23.6	-14.8	-	LORENTZIAN A

- c. Entalpi, alan bilgisinin birleştirildiği hesap bölgesi;

Total Area (J/g)	Main Peaks Total Area (J/g)	ΔH_{γ} (J/g)	ΔH_{α} (J/g)	% γ -crsvals	% α -crsvals	TOTAL %N6 Crystallinity
-71.5	-71.5	239	241	29.1	0.8	29.9
-53.9	-53.9	239	241	12.8	9.7	22.5
-44.3	-36.5	239	241	5.1	10.0	15.2
-54.0	-38.4	239	241	16.1	0.0	16.1

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı: Melike KILIÇOĞLU

Doğum Yeri: Van

Medeni Hali: Bekar

E-posta: melike.kilicoglu@gmail.com

Adres: Mürsel Uluç Mah. 956. Sok 48/14 Dikmen/Ankara

Eğitim

Lisans: Hacettepe Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü Otomotiv Programı (2009-2014)

Yüksek Lisans: Hacettepe Üniversitesi Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı (2014-2018)

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce (İyi)

Almanca (Başlangıç)

İş Deneyimi

Roketsan A.Ş. (2017/-)

Deneyim Alanları

Yapısal Tasarım Mühendisliği

Tezden Üretilmiş Projeler

214M110 numaralı TÜBİTAK Projesi

Tezden Üretilmiş Yayınlar

-

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu il Katıldığı Toplantılar

-





HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS/DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 29/05/2018

A- Tez Başlığı / Konusu: NANO-MELEZ SİSTEMLERİN KARBON FİBER TAKVİYELİ POLİMER MATRİS KOMPOZİTLERDE (KFTP) ARAYÜZ TOKLAŞTIRMA AMACIYLA KULLANIMI

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam **104** sayfalık kısmına ilişkin, 28/05/2018 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 3 'tür.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç
- 3- 5 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

29.05.2018

Tarih ve İmza

Adı Soyadı: Melike Kılıçoğlu

Öğrenci No: N14122423

Anabilim Dalı: Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Programı: Makine Mühendisliği

Statüsü: ☒ Y.Lisans ☐ Doktora ☐ Bütünleşik Dr.

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

Doç Dr. Bora MAVİŞ

(Unvan, Ad Soyad, İmza)