

**TERMOPLASTİK MALZEMELER İÇİN ELYAF
UYUMLAŞTIRMA SİSTEMLERİ VE LİF/MATRİS ARA
YÜZEY PERFORMANSININ İNCELENMESİ**

Eslem KUZU



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TERMOPLASTİK MALZEMELER İÇİN ELYAF UYUMLAŞTIRMA
SİSTEMLERİ VE LİF/MATRİS ARA YÜZEY PERFORMANSININ
İNCELENMESİ**

Eslem KUZU

ORCID ID: 0000-0002-0067-0931

Prof. Dr. Murat YAZICI

(Danışman)

ORCID ID: 0000-0002-8720-7594

YÜKSEK LİSANS TEZİ
POLİMER MALZEMELER ANABİLİM DALI

BURSA – 2021

Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans

TERMOPLASTİK KOMPOZİTLER İÇİN ELYAF UYUMLAŞTIRMA SİSTEMLERİ VE LİF/MATRİS ARA YÜZEY PERFORMANSININ İNCELENMESİ

Eslem KUZU

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Polimer Malzemeler Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Murat YAZICI

Karbon fiber kompozit malzemeler otomotivden havacılık sektörüne kadar geniş bir alanda kullanıma sahiptir. Yüksek mekanik, fiziksel ve kimyasal özellikleri sayesinde tercihler arasında yer alan karbon fiber, benzersiz kombinasyonu ile öne çıkar. Polar bir yüzeye sahip olmayan karbon fiberin ara yüzey bağlanma kuvveti düşüktür. Bu çalışmada ara yüzey performansının yükseltilmesi için oksidatif bir yöntem olan elektrokimyasal oksidasyon işlemi uygulanmıştır. Matris ve fiber arasındaki bağlanmayı artıran son adımda ise silan ajanları ile yüzeyde fonksiyonel gruplar oluşturulmuştur. FTIR testi ile karbon fiber üzerindeki yüzey işlemlerinin etkili olup olmadığı gözlemlenmiştir. Bu denemelerden elde edilen bulgular sayesinde bir karbon fiber için gerekli olan sizing-desizing aşamaları belirlenerek, sanayide uygulanabilir bir sistem geliştirildi. Termoplastik matris olarak kullanılan PP ile karbon fiber arasında oluşan ara yüzey uyumunun gözlemlenmesi için optik mikroskop ve SEM görüntüleri alındı. Ara yüzey performansının ölçümü için de Pull-out testi yapıldı.

Anahtar Kelimeler: Karbon fiber, PP, ara yüzey, FTIR, SEM, optik mikroskop, Pull-out test

2021, ix + 76 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

FIBER COMPATIBILITY SYSTEMS FOR THERMOPLASTIC COMPOSITES AND INVESTIGATION OF FIBER/MATRIX INTERFACE PERFORMANCE

Eslem KUZU

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Polymer Materials

Supervisor: Prof. Dr. Murat YAZICI

Carbon fiber composite materials have a wide range of uses from the automotive to aviation industry. Carbon fiber, which is among the choices thanks to its high mechanical, physical and chemical properties, stands out with its unique combination. The interfacial bond strength of carbon fiber without a polar surface is low. In this study, the electrochemical oxidation process, which is an oxidative method, was applied to increase the interface performance. In the last step, which increases the bonding between the matrix and the fiber, functional groups are formed on the surface with silane agents. With the FTIR test, it was observed whether the surface treatments on the carbon fiber were effective or not. Thanks to the findings obtained from these trials, the sizing-desizing steps required for a carbon fiber were determined and an industrially applicable system was developed. Optical microscope and SEM images were taken to observe the interfacial compatibility between PP used as a thermoplastic matrix and carbon fiber. Pull-out test was also performed to measure the interface performance.

Key words: Carbon fiber, PP, interfacial, FTIR, SEM, optical microscope, Pull-out test

2021, ix + 76 pages.

TEŐEKKÖR

Hayatım boyunca desteğini her alanda hissettiren aileme ve her koőulda benimle olan Umut Őahin'e; üniversite hayatımın baőından itibaren her zaman yanımda olan ve akademik çalıőmalarıyla bana yön veren Prof. Dr. Murat Yazıcı'ya; yüksek lisans sürecimde yanımda olan ve çalıőlarımda desteklerini esirgemeyen Arő. Gör. Hakkı Özer, Arő. Gör. Çaęatay Özada, Arő. Gör. Merve Ünal'a; tez çalıőmam sürecinde her türlü teknik desteği sağlayan Dr. Hasan Kasım'a ve PEGA firmasına teőekkürlerimi sunarım.

Eslem KUZU
29/06/2021

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ	
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Kompozit Malzeme Bileşenleri.....	3
2.1.1. Matris elemanları.....	3
2.1.2 Takviye elemanları.....	7
2.2. Ara Yüzey.....	14
2.3. Yüzey İşlemleri.....	20
2.4. Sizing (Boyutlandırma) İşlemi.....	25
2.5. Mekanik Testler.....	29
2.5.1. Pull-out testi.....	30
2.5.2. Push-out.....	31
2.5.3. Tek lif parçalanması (Single fiber fragmentation).....	32
2.6. Literatürde Yer Alan Genel Çalışmalar.....	34
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	37
3.1 Kullanılan Malzemeler ve Özellikleri.....	37
3.2. Kullanılan Yöntemler.....	38
3.2.1. Desizing işlemi için kullanılan yöntemler.....	38
3.2.2. Elektrokimyasal yöntem.....	41
3.2.3. Ultrasonik banyoda yıkama.....	42
3.2.4. Silanlama işlemi.....	42
3.3. Matris ve Fiberlerin Hazırlanması.....	46
3.4. Pull-Out Test Düzeneği.....	47
3.5. Desizing-Sizing İşlemi İçin Tasarlanan Uyumlaştırma Sistemi.....	48
4. BULGULAR.....	52
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	66
KAYNAKLAR.....	68

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
σ_f	Maksimum gerilme
τ_c	Ara yüzey kesme mukavemeti
%	Yüzde
θ	Islanabilirlik temas açısı
γ	Yüzey gerilimi

Kısaltmalar	Açıklama
A	Amper
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
AL	Alüminyum
APS	Amonyum persülfat
BR	Polibütadien kauçuk
C ₂ H ₅ OH	Etanol
C ₃ H ₆ O	Aseton
CF	Karbon fiber
CF-APS	1. yöntem uygulanarak sizing yapılan CF
CF-ASETON	Asetonda bekletilen CF
CF-C	İşlem görmemiş Toray 3K CF
CF-EX	Ekstraksiyon yapılan CF
CF-OVEN	600 °C’de yakılan CF
CF-Si	2. yöntem kullanılarak sizing yapılan CF
CO ₂	Karbondioksit
CTE	Termal genleşme katsayısı
d	Lif çapı
dk	Dakika
DMA	Dinamik mekanik analiz
EH	Epoksi, yüksek
EL	Epoksi, düşük
F	Matris kesme kuvveti
H ₂ O ₂	Hidrojen Peroksit
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
HM	Yüksek modül
HNO ₃	Nitrik asit
HT	Yüksek gerilim, düşük modül
ILSS	Katmanlar arası kesme mukavemeti
IM	Orta modül
KFK	Karbon fiber takviyeli polimer matrisli kompozitleri
L	Gömülü lif uzunluğu
l _c	Kritik elyaf uzunluğu
m ²	Metrekare

MA	Maleik Anhidrit
ml	Mililitre
mm	Milimetre
N	Newton
N ₂	Nitrojen
NaOH	Sodyum hidroksit
Neat CF	İşlem görmeyen Toray 3K CF
NH ₃	Amonyum nitrat
NaOH	Sodyum hidroksit
NH ₄ HCO ₃	Amonyum bikarbonat
(NH ₄) ₂ CO ₃	Amonyum karbonat
O ₂	Oksijen
OH	Hidroksit
Oven CF	600 °C’de yakılan CF
PAN	Poliakrilonitril
PE	Poliyeten
PES	Polietersülfon
PET	Poliyeten tereftalat
PP	Polipropilen
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SFFT	Single Fiber Fragmentation (Tek lif parçalanma testi)
SHT	Süper yüksek gerilim
Si	Silisyum
TEM	Transmisyon elektron mikroskobu
UHM	Ultra yüksek modül
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2. 1. Kompozit malzeme bileşenleri	3
Şekil 2. 2. Matris fazlarının sınıflandırılması.....	4
Şekil 2. 3. Takviye malzemelerin yapılarına göre sınıflandırılması	7
Şekil 2. 4. Takviye malzemelerinin orijinlerine göre sınıflandırılması	8
Şekil 2. 5. Toray 3K karbon fiber	9
Şekil 2. 6. Dokuma ve rastgele cam elyaf mat	11
Şekil 2. 7. Aramid elyaf	12
Şekil 2. 8. Aramid fiberin kimyasal yapısı.....	13
Şekil 2. 9. Elyaf ve matris malzemelerin gerilme-uzama diyagramı	14
Şekil 2. 10. Fiber, matris ve ara yüzeyin şematik gösterimi	15
Şekil 2. 11. Farklı ıslanabilirliğe sahip iki farklı fiber üzerindeki PE damlası	16
Şekil 2. 12. Islanabilirlik temas açısı	17
Şekil 2. 13. (a) İnterdifüzyon sonrasında moleküler dolanma ile oluşan ara yüzey bağları, (b). Elektrostatik çekimin oluşturduğu ara yüzey bağları, (c) Bir anyonik yüzeye çekilen moleküllerin sonunda katyonik grupların oluşturduğu ara yüzey bağları, (d) Kimyasal reaksiyonla oluşan ara yüzey bağları, (e) Mekanik kenetlenme ile oluşturulan ara yüzey bağları.....	19
Şekil 2. 14. Karbon fiberler için uygulanan yüzey işlemleri.....	21
Şekil 2. 15. Karbon fiberlerin farklı koşullar altında maruz kaldığı elektrokimyasal işlemin şematik gösterimi	23
Şekil 2. 16. Elektrokimyasal işlem için gerekli olan ekipman şeması.....	23
Şekil 2. 17. Atmosferik basınçlı plazma cihazının şeması.....	24
Şekil 2. 18. Silan bağlanma ajanları ile işlem görmüş organik reçine ve dolgu malzemesinin birbirine bağlanması.....	27
Şekil 2. 19. Organik reçinelerin inorganik maddelerle bağlanması	28
Şekil 2. 20. (a) Çatlak ucundaki gerilmeler, (b) Ara yüzeyde çatlak oluşumu, (c) Ara yüzey bölünmesiyle çatlak oluşumu	29
Şekil 2. 21. Pull-out test metotları.....	31
Şekil 2. 22. Push-out tekniklerinin şematik çizimleri; (a) Küresel bir girinti kullanarak yapılan fiber itme yöntemi, (b) Vickers mikrosertlik girintisinin kullanılarak fiber itme yöntemi, (c) İnce dilimler kullanılarak uygulanan fiber itme yöntemi	32
Şekil 2. 23. Tek lif parçalanma	33
Şekil 3. 1. Sokslet ekstraksiyon işlemi.....	39
Şekil 3. 2. 600 °C'deki kül fırınına yerleştirilen karbon fiberler	40
Şekil 3. 3. Asetonun içerisinde 24 saat bekletilen CF.....	40
Şekil 3. 4. Elektrokimyasal oksidasyon işlemi için kurulan düzenek	41
Şekil 3. 5. Birinci yöntemin hazırlanışı.....	42
Şekil 3. 6. İlk durumdaki pH.....	43
Şekil 3. 7. Son durumdaki pH	43
Şekil 3. 8. Hazırlanan silanlama işlemi içerisinde bekletilen CF.....	44
Şekil 3. 9. Sizing karışımının hazırlanmasının şematik gösterimi	45
Şekil 3. 10. Hazırlanan karışım içerisine bırakılan CF'nin ilk hali (a) ve son hali (b) ...	45
Şekil 3. 11. Matrisin hazırlık aşaması	46
Şekil 3. 12. 10, 20, 30, 40, 50 mm'lik numuneler.....	47

Şekil 3. 13. 5 / 7,5 / 10 / 12,5 / 15 / 17,5 / 20 / 22,5 / 25 mm'lik numuneler.....	48
Şekil 3. 14. Desizing-sizing işlemi için tasarlanan uyumlaştırma sistemi	48
Şekil 3. 15. Tasarlanan sistemin üstten görünümü.....	49
Şekil 3. 16. Tasarlanan sistemin 3B görünümü.....	49
Şekil 3. 17. Elektrokimyasal işlemin gerçekleşeceği kısım	50
Şekil 3. 18. Ultrasonik banyo	51
Şekil 3. 19. Silanlama işleminin gerçekleşeceği kısım	51
Şekil 4. 1. Toray 3K CF (CF-C), yakılan CF (CF-OVEN), Ekstraksiyon yapılan CF (CF-EX) ve asetonda bekletilen CF'lerin (CF-ASETON) FTIR sonuçları	52
Şekil 4. 2. (a) 600 C'de yakılan karbon fiberin Raman spektrumu, (b) Epoksi reçine kaplı karbon fiberin Raman spektrumu	54
Şekil 4. 3. Toray CF (Neat CF) ve yakılan CF (Oven CF) 'nin FTIR sonuçları.....	54
Şekil 4. 4. 600 °C'de yakılan CF'lerin elektrokimyasal işleme uğramış (CF-OVEN-E) ve uğramamış (CF-OVEN) örneklerinin FTIR sonuçları	55
Şekil 4. 5. 1. yöntem ile sizing yapılan (CF-APS) ve 2. yöntem ile sizing yapılan (CF-Si) CF'lerin FTIR sonuçları	56
Şekil 4. 6. PP matris ile kaplanan iki farklı özellikteki karbon fiberin optik mikroskoptaki görünümü	57
Şekil 4. 7. Elektrokimyasal işlem ve sizing işlemi uygulandıktan sonra PP ile kaplanan CF'ler	58
Şekil 4. 8. Elektrokimyasal işlem uygulanmadan sizing işlemi uygulanan ve sonra PP ile kaplanan CF'ler.....	59
Şekil 4. 9. Elektrokimyasal işlem uygulanan ve uygulanmayan CF'lerin farklı oranlarda MA eklenerek hazırlanmış yapıları	60
Şekil 4. 10. Pull-out testi için kullanılan cihaz	61
Şekil 4. 11. 600 °C + Elektrokimyasal işlem ve sizing işlemi uygulandıktan sonra PP ile kaplanan CF'ler.....	61
Şekil 4. 12. 600 °C'de yakılan + Elektrokimyasal işlem yapılmayan + Sizing işlemi yapılan ve PP ile kaplanan CF'ler.....	62
Şekil 4. 13. 600 °C'de yakılan + Elektrokimyasal işlem ve sizing işlemi uygulanmayan PP ile kaplanan CF'ler	62
Şekil 4. 14. Pull-out testi için hazırlanan kalıplar ve PP ile doldurulan örneği	63
Şekil 4. 15. Numunelerin pull-out testinin yapıldığı çekme cihazı.....	63
Şekil 4. 16. Pull-out test	64
Şekil 4. 17. 600 °C + Elektrokimyasal işlem ve sizing işlemi uygulandıktan sonra PP ile kaplanan CF'ler.....	64
Şekil 4. 18. 600 °C'de Yakılan + Elektrokimyasal işlem yapılmayan + Sizing işlemi yapılan ve PP ile kaplanan CF'ler.....	65
Şekil 4. 19. 600 °C'de yakılan + Elektrokimyasal işlem ve sizing işlemi uygulanmayan + PP ile kaplanan CF'ler	65

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2. 1. Bazı matris malzemelerin özellikleri	4
Çizelge 2. 2. Termoplastik ve termoset malzemelerin avantajları	6
Çizelge 2. 3. Termoplastik ve termoset malzemelerin dezavantajları	6
Çizelge 2. 4. Karbon fiberin mekanik özellikleri	9
Çizelge 2. 5. Fiberler için tipik boyutlandırma bileşenleri	26
Çizelge 3. 1. Toray 3K fiberin özellikleri	37
Çizelge 3. 2. PP genel özellikleri	37
Çizelge 3. 3. Ksilen genel özellikleri	37
Çizelge 3. 4. (3-aminopropyl)triethoxysilane özellikleri	38

1. GİRİŞ

Yaklaşık 60 yıldır birçok sektörde tercih edilmesiyle bilinen karbon fiber, hafif ve dayanıklı olmasının getirdiği avantajlar ile öne çıkar. Takviye lifleri arasında yüksek özgül modülü ve yüksek özgül mukavemeti ile dikkat çekmeyi başarır. Karbon fiber kompozitler, mukavemet, sertlik, düşük ağırlık ve olağanüstü yorulma özellikleri ile kritik parçalarda kullanıma uygundur (Xu, Chen, Huang, J. Li, Wu, X. Li ve Jiao, 2008). Bunlara ek olarak, iyi elektriksel ve termal iletkenliğe sahip olup, düşük doğrusal termal genişleme katsayısı ile hassas üretimlerde tercih edilebilir.

Karbon fiberler yüzey işlemine uğramış veya uğramamış şekillerde kullanılabilir. Fakat bu iki farklı durumda bulunan fiberleri kullanırken, alınan sonuçlarda farklılıklar meydana gelir. Yüzey işlemi olmadığı durumlarda matris ve takviye lifi arasındaki bağ ve yapışma zayıf olur. Yüzey işlemleri, yüzey alanını ve yüzeydeki fonksiyonel grupları artırarak lif ve matris arasındaki bağı güçlendirir. Bu işlemlere uğramış karbon fiberlerin ıslanabilirliği ve interlaminar kesme kuvveti artar. (Tiwari ve Bijwe, 2014)

Yapışma iki faz arasındaki fiziksel ve kimyasal etkileşimlerle sağlanır. (Szcurek, Barcikowski, Leluk, Babiarczuk, Kaleta ve Krzak, 2017) Bu etkileşim ne kadar iyi sağlanırsa, meydana gelecek malzeme de o oranda iyi özelliklere sahip olur.

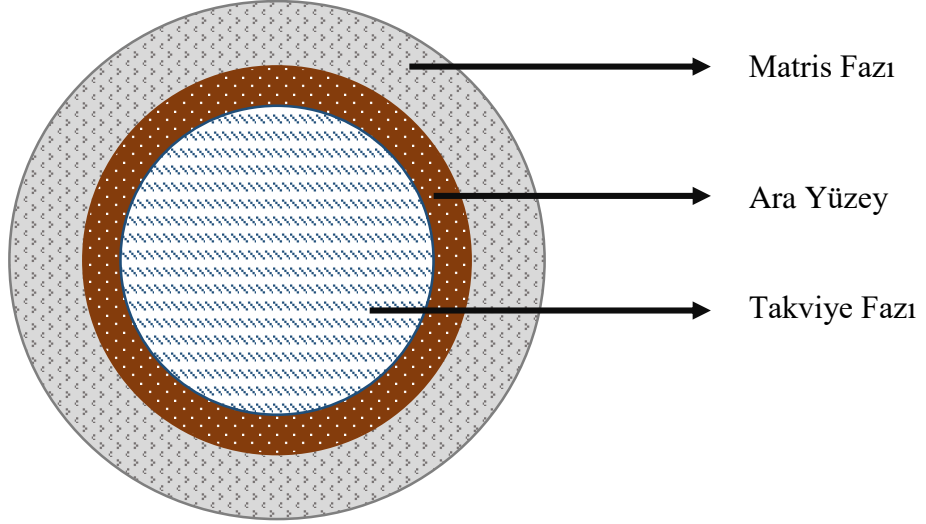
Karbon fiber takviyeli polimer matrisli kompozitler (KFK), yüksek yük taşıma kapasitesi ve alçak yoğunlukları nedeniyle, özellikle son yirmi yılda, hafif yapıların tasarımı ve imalatında kullanılır. Yüksek performanslı kompozitlerde termosetlerin yaygın olarak kullanımının yanı sıra, termoplastikler de düşük su absorpsiyonu, yüksek sıcaklıklarda kimyasal direnç, yüksek darbe dayanımı, şekillendirilebilirlik, boyutsal kararlılık, geri dönüşüm, toksik ve korozif olmama gibi çeşitli özellikleri nedeniyle talep görmeye başlamıştır. Diğer yandan, düşük çözünürlük, yüksek erime viskozitesi, reaktif grupların azlığı gibi nedenlerden dolayı, termoplastiklerde fiber/matris ara yüzeyinde gerekli bağı sağlamak termosetlere göre daha zordur. Bu yüzden, fiber yüzey işlemleri ya da matris modifikasyonu gibi değişik yöntemlerle fiber/matris ara yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi gerekir. (Erden, Sarıkanat ve Yıldız, 2009)

Bu tez kapsamında, iyi bir ara yüzey elde etmek için gerekli olan desizing (haşılama), yüzey işlemleri ve sizing (boyutlandırma) elemanları incelenmiştir. Yapılan incelemelerin ardından seri üretime uygunluğu yüksek olan yöntemler tespit edilerek, bir uyumlaştırma sistemi tasarlanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Kompozit Malzeme Bileşenleri

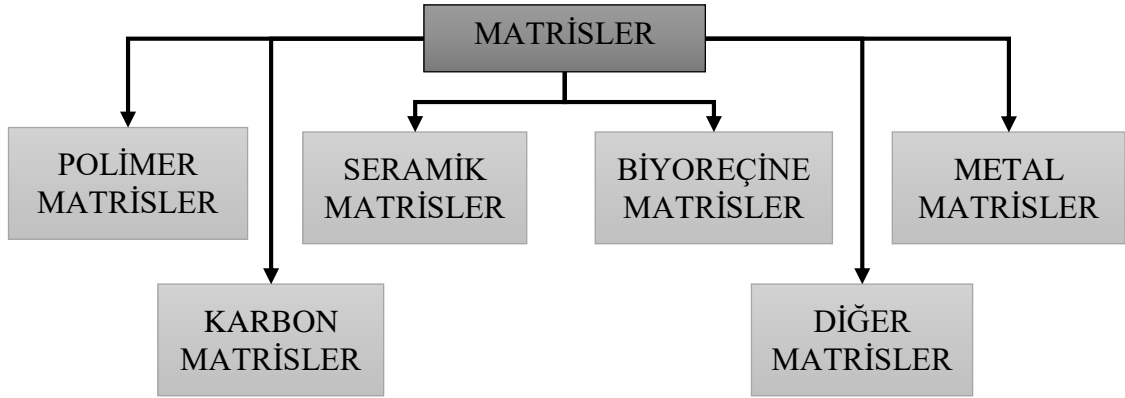
Kompozit malzemelerin bileşenleri arasında yer alan matris elemanları ana faz olarak bilinirken, takviye elemanları ikincil faz olarak bilinmektedir. Bu iki faz arasında yer alan bölge de ara yüzey olarak adlandırılmaktadır. (Şekil 2.1) (Anonim, 2002)



Şekil 2. 1. Kompozit malzeme bileşenleri

2.1.1. Matris elemanları

Matris elemanları Şekil 2.2’de görüldüğü gibi polimer, metal, seramik gibi malzemelerden meydana gelmektedir. Sektörde kullanılan bazı matris malzemelerin özellikleri ise Çizelge 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2. 2. Matris fazlarının sınıflandırılması (Beşergil, 2016)

Çizelge 2. 1. Bazı matris malzemelerin özellikleri

MALZEME	SINIF	Yoğunluk (g/cm ³)	Modül (GPa)	Gevşeme (%)	Termal İletkenlik (W/m.K)	Termal Genleşme Katsayısı (ppm/K)
Epoksi	Polimer	1.8	3.5	3	0.1	60
Al (6061)	Metal	2.7	69	10	180	23
Silikon Karbide	Seramik	2.9	520	<0.1	81	4.9
Cam	Seramik	2.2	63	<0.1	2	5
Karbon	Karbon	1.8	20	<0.1	5-90	2

Matris elemanlar arasında bulunan polimer matrisler, son zamanlarda oldukça popüler hale gelmiştir. Polimerler matrisler termoplastik ve termoset reçinelere olarak ikiye ayrılır. Termoset reçineler, ısıyla sertleşerek tekrar geri döndürülemez bir polimer

malzemedir. Bu malzemelerin sertleşmesi ısı, kızılötesi ve ultraviyole ışıkları, kimyasal reaksiyonlar gibi faktörlerden etkilenebilir. Bu işlemlerin ardından ise malzeme tekrardan ısıtılamaz ve ilk hali elde edilemez. Termoset malzemeler, ucuz oluşu ve kolay işlenmesiyle sıklıkla kullanılmıştır. Isıyla sertleşen reçineler arasında, siyanat ester, epoksi, fenolik, polyester, karbon fiber takviyeli polimer kompozitler için polimer matrisler olarak kullanılabilir.

Termoset malzemeler termoplastiklere göre daha yüksek sıcaklıklara çıkmasıyla ve daha güçlü bir yapıda olmasıyla dikkat çekmektedir. Fakat günümüzde termoplastik malzemeler daha ön plana çıkmaktadır. Çapraz bağlı olmayan termoplastik reçineler, yeniden kullanılabilir olmasıyla tercihler arasında yer almaktadır. Termoset malzemelere göre birçok üstünlüğü bulunan termoplastikler, kür prosesine ihtiyaç duymaması, yüksek darbe dayanımı, sıfır emisyon değeri ve seri üretime olan uygunluğuyla öne çıkmaktadır. Ayrıca, diğer termoplastiklerle kolay bir şekilde bağ kurabilme yapısına sahip olması da kullanılabilirliğini artırır. Termoplastik reçineler arasında akrilonitril bütadien stiren, poliamid, polikarbonat, polietereterketon, polieterimid, polietersülfon, polietilen ve polipropilen reçineler, CF takviyeli polimer kompozitler için polimer matrisleri olarak kullanılabilir. (Park, 2018)

Termoplastik malzemelerin avantajları Çizelge 2.2’de, dezavantajları Çizelge 2.3’te verilmiştir. (Anonim, 2019) (Anonim, t.y.-a)

Çizelge 2. 2. Termoplastik ve termoset malzemelerin avantajları

Termoplastik Avantajları	Malzemelerin	Termoset Malzemelerin Avantajları
Geri dönüşüme uygun		Yüksek sıcaklıklara karşı daha dayanıklı
Yüksek darbe dayanımına sahip		Esnekliği yüksek
Yeniden şekillendirilerek, işlenebilir		Yüksek boyutsal kararlılık seviyeleri
Kimyasallara karşı dayanımı yüksek		İlk yatırım maliyet daha uygun
Yüzeyleri daha estetik		

Çizelge 2. 3. Termoplastik ve termoset malzemelerin dezavantajları

Termoplastik Dezavantajları	Malzemelerin	Termoset Dezavantajları	Malzemelerin
Üretim için ilk yatırım ve kalıp maliyetinin pahalı olması		Geri dönüştürülemez.	
Düşük ısılarda yumuşaması ve erimesi		Yeniden şekillendirilemez, şekilsel deformasyona uğrarsa düzeltilemez.	

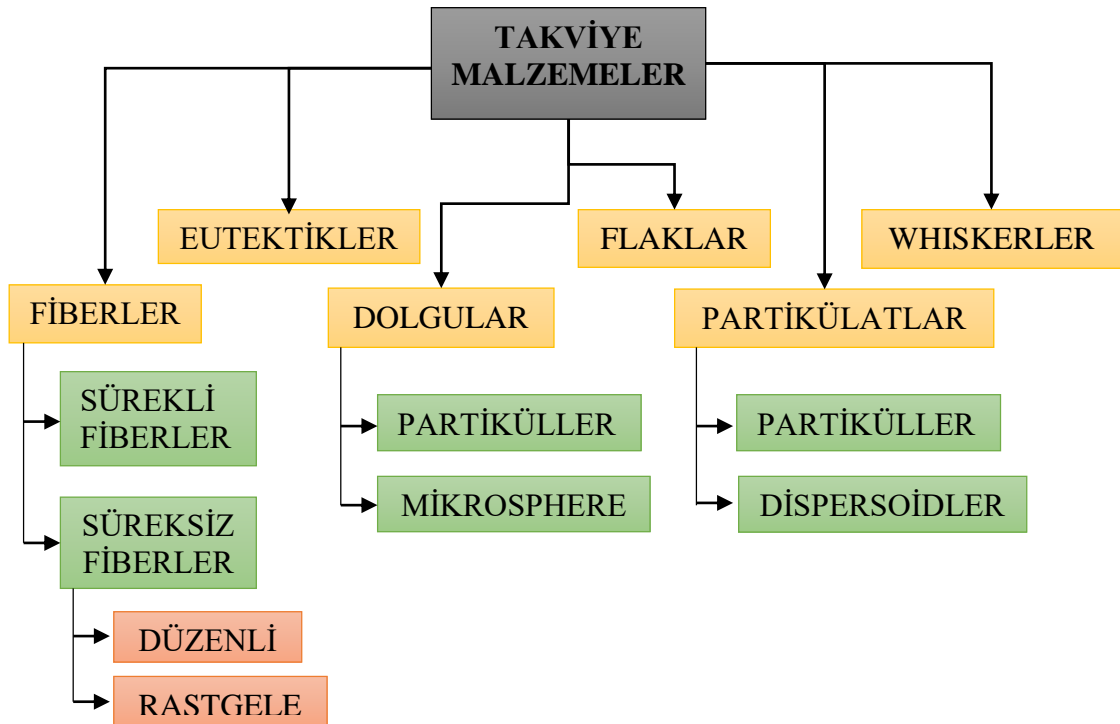
Sektörde sık kullanılan termoplastik ve termoset malzemeler aşağıdaki gibidir. (Beşergil, 2021d)

- ❖ **Termoplastikler:** Polietilen, polipropilen, poli(vinil klorür), polistiren, akrilik polimer, poliester, PET, polikarbonat, asetaller, poliamid,

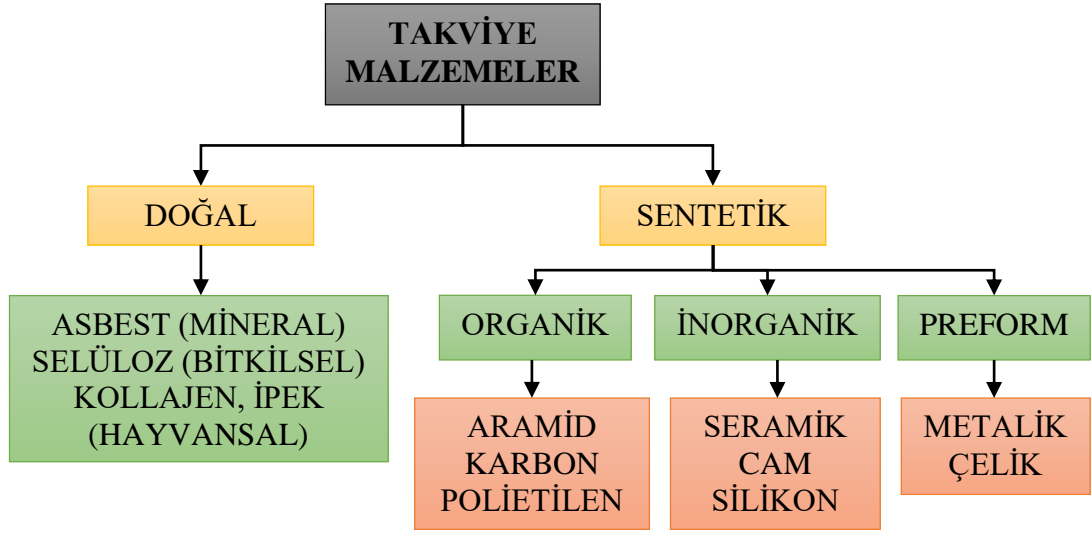
- ❖ **Termosetler:** Poliüretan, fenol-formaldehit reçine, amino reçine, doymamış poliester, epoksi, alkid reçine, takviyeli plastikler, stiren-bütadien kopolimerleri, polibütadien kauçuk (BR)

2.1.2 Takviye elemanları

Matrisin dayanımını artıran takviye elemanı, matris içerisine dağılmış bir şekilde bulunmaktadır. Dispers faz veya kuvvetlendirici faz olarak da adlandırılan bu eleman, matris ile çözünmeden birbirine bağlanmaktadır. Yapılarına ve orijinlerine göre sınıflandırılan bu takviye elemanlarına Şekil 2.3 ve Şekil 2.4'te yer verilmiştir.



Şekil 2. 3. Takviye malzemelerin yapılarına göre sınıflandırılması



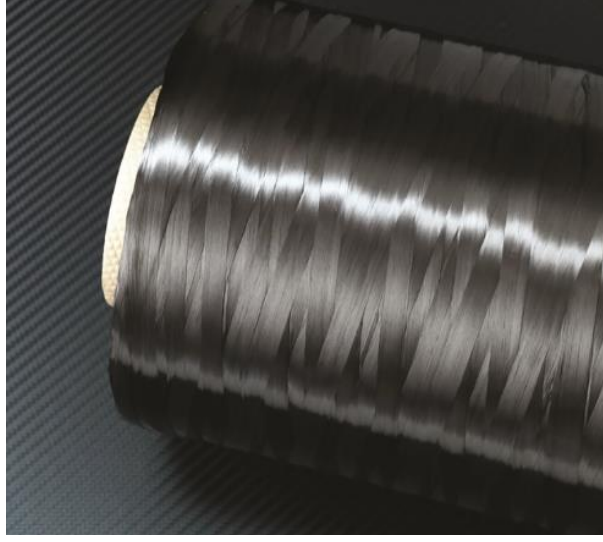
Şekil 2. 4. Takviye malzemelerinin orijinlerine göre sınıflandırılması

Cam, karbon, aramid, bor, polietilen, poliamit, poliester, doğal lifler veya dokumalar kompozit hazırlamada kullanılan liflere örneklerdir. Bu lifler içerisinde genel amaçlı ticari kompozitlerde en fazla cam lifler, ileri kompozitlerde ise aramid ve karbon lifleri kullanılmaktadır. (Bodur, 2016)

Fiber takviyeli kompozitler, hafif ağırlıkları ve metalik malzemelere göre üstün özgül mukavemetleri nedeniyle sürekli dikkat çekmiştir. Bu nedenle, malzemeler havacılık, otomotiv ve inşaat endüstrileri gibi çok sayıda mühendislik alanında kullanılmaya başlanmıştır. Kompozit yapılar farklı türlere sahip olup, mekanik özellikleri esnek bir şekilde kontrol edilebilir. Tek yönlü katların farklı yönlerde istiflenmesiyle lamine kompozitler üretilebilir. Kompozit malzemelerin doğası gereği, mekanik özellikleri anizotropiktir. Özellikle tek yönlü lamine kompozitler mühendislik uygulamalarında ortotropik elastik malzeme olarak kabul edilebilir. (C. Kim, J.-H. Kim ve Lee, 2020)

- **Karbon fiber**

Yüksek mukavemet, sertlik ve hafiflik gibi özellikleriyle öne çıkan karbon fiberler (Şekil 2.5), kompozit malzemelerde önemli bir takviye malzemesi haline gelmiştir.



Şekil 2. 5. Toray 3K karbon fiber

Çizelge 2. 4. Karbon fiberin mekanik özellikleri (Beşergil, 2021c)

Fiber Tipi	Gerilme Kuvveti, GPa	Young's Modülü, GPa
Yüksek kuvvetli (HT)	3,3-6,9	200-250
Orta modüllü (IM)	4,0-5,8	280-300
Yüksek modüllü (HM)	3,8-4,5	350-600
Ultra yüksek modüllü (UHM)	2,4-3,8	600-960

Termal ve elektrik iletkenlikleri iyi olan karbon fiberlerin, fiber yönündeki CTE değeri negatiftir. Yüksek modüllü karbon fiberler kusurlara karşı daha hassastır ve kuvvetleri daha düşüktür.

Karbon fiberlerin bazı tipik özellikleri:

- 1800 kg/m³ yoğunluğu olan karbon fiberler, diğer takviye fiberler arasında en yüksek spesifik modül ve spesifik kuvvete sahiptir.
- Yüksek gerilme modülü ve gerilme kuvveti özelliklerini yüksek sıcaklıklarda da sürdüren karbon fiberler, yüksek sıcaklıklarda oksitlenme sorunları ortaya çıkarabilir.
- Oda sıcaklığında nemden etkilenmeye karbon fiberler, birçok farklı özellikteki solvente, aside ve baza karşı dayanıklıdır.
- Karbon fiberlerle çok çeşitli fiziksel ve mekanik özellikte kompozitler üretmek mümkündür. Bu sayede, karbon fiberlerin mühendislik malzemeleri arasında önemli bir yeri vardır.

Karbon (grafit) fiberlerin önemli bir dezavantajı kırılğan olmalarıdır. Karbon fiberler çeşitli tiplerde olabilir:

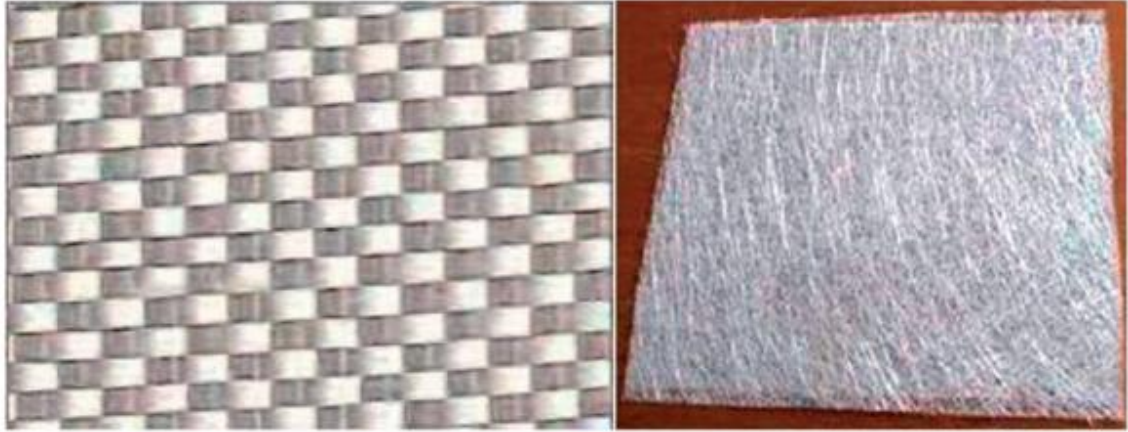
- ✓ UHM (ultra yüksek modül); elastik modülü > 450 GPa.
- ✓ HM (yüksek modül); elastik modülü 350-450 GPa.
- ✓ IM (orta modül); elastik modülü 200-350 GPa.
- ✓ HT (yüksek gerilim, düşük modül); gerilme kuvveti>3 GPa, modül~100 GPa.
- ✓ SHT (süper yüksek gerilim); gerilme kuvveti > 4,5 GPa

Karbon fiberler tümüyle kristalin yapıda değildir, grafitik ve non-kristalin bölgelerin her ikisini de içerir; kristalin olmayan bölgelerde, grafit için karakteristik olan üç boyutlu hekzagonal karbon ağ yapısı bulunmaz. (Beşergil, 2021c)

- **Cam elyaf**

Polimerik bir yapıda bulunan cam, 3 boyutlu moleküler yapıdaki bir silisyum atomu ve dört oksijen atomundan oluşan amorf bir malzemedir. Cam eldesi için silis kumu, katkı malzemeleri ile birlikte kuru halde iken 1260 °C civarına ısıtılır ve soğumaya bırakıldığında sert bir yapı elde edilir.

1930'lu yıllarda yüksek sıcaklıktaki elektrik uygulamasında kullanılmak için üretilen cam elyaf (Şekil 2.6) , günümüzde havacılıktan otomotive kadar geniş bir kullanım alanına sahip olmuştur. Bu elyaflar, yüksek mukavemet, kimyasal zararlara karşı direnç, sertlik, esneklik gibi birçok önemli özelliğiyle öne çıkar. Farklı formlara sahip olan elyaflar, fitil, iplik, kumaş ve hasır şeklinde kullanılabilir. Sıradan bir şişe camından yüksek saflıktaki kuartz camına kadar pek çok tipte imal edilen cam elyafı, polimer kompozitler şeklinde üretilerek eşsiz özelliklerini öne çıkarır.



Şekil 2. 6. Dokuma ve rastgele cam elyaf mat (Sathishkumar, Satheeshkumar ve Naveen, 2014)

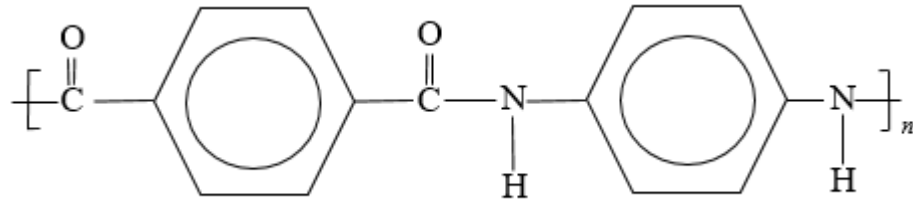
Birim ağırlık başına düşen mukavemet değeri çeliğinkinden yüksek olan cam elyaf, yüksek çekme mukavemetiyle geniş bir uygulama alanına sahip olur. Bununla birlikte elektriği iletmemesi ve düşük ısı direnciyle cam elyaflı kompozitlerin kullanımında önemli bir yer edinir. Yanmaya karşı direnciyle güvenilir bir kullanım sunan cam elyaf, yüksek sıcaklıkla yumuşama özelliğine sahiptir. Nem absorbe etme özelliği olmayan bu elyaflardan üretilen kompozit yapılarda matris ile elyaf arasında nemin etkisi ile bir çözülme olabilir. Bu durum özel elyaf kaplama işlemleri ile ortadan kaldırılabilir. (Sathishkumar ve diğerleri, 2014; Gülmez, 2018)

- **Aramid elyaflar**

Nem emme ve düşük basınç dayanımı gibi olumsuzluklarından dolayı uygulamaları sınırlı olan aramid elyaf (Şekil 2.11), yüksek fiziksel, kimyasal, mekanik özellikleri sayesinde öne çıkar. (Vara Prasad ve Talupula, 2018) Aromatik poliamidden (Şekil 2.12) oluşan aramid sentetik bir lif olup, moleküler yapısında altı karbon atomu birbirine hidrojen atomu ile bağlanmıştır. Benzen halkasının sert yapısı sayesinde diğer birçok kumaştan daha iyi spesifik sertliğe ve spesifik mukavemete sahiptir. Havacılık, otomotiv ve askeri alanlardaki çeşitli uygulamalarda yaygın kullanımlarını teşvik eder (Tan, Tay ve Teo, 2005). Özellikle aramid kumaşlar üstün mekanik özellikleri, konforu ve hareket kabiliyeti nedeniyle kurşun geçirmez malzemelerde kullanılmaktadır (Han, Na, Ahn ve Yu, 2021). 29, 49, 100, 119, 129, 149 gibi birçok farklı tipte bulunan aramid elyaf, Du Pont firması tarafından geliştirilen Kevlar 29 ve Kevlar 49 olarak bilinen 2 farklı tipi sektörde daha ön plandadır.



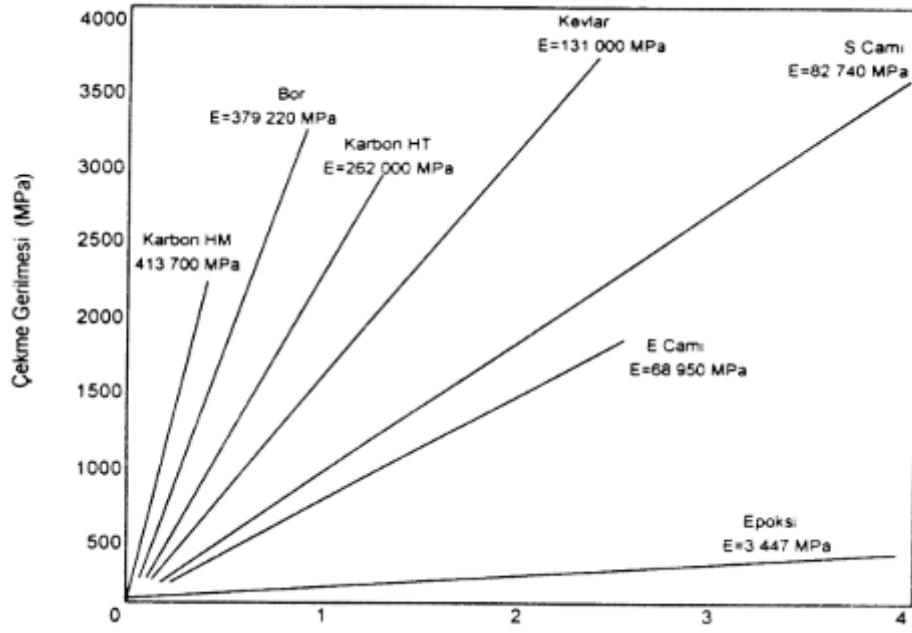
Şekil 2. 7. Aramid elyaf (Vara Prasad ve Talupula, 2018)



Şekil 2. 8. Aramid fiberin kimyasal yapısı (Vara Prasad ve Talupula, 2018)

Bu elyafın mekanik özellikleri elyaf eksenine doğrultusunda çok iyi iken elyaflara dik doğrultuda çok zayıftır. Aramid elyaflar düşük ağırlık, yüksek çekme mukavemeti ve düşük maliyet özelliklerine sahiptir. Darbe direnci yüksektir. Gevrekliği düşük olan bu elyafa kolay bir şekilde şekil verilebilir. Doğal kimyasallara dirençlidir ancak asit ve alkalilerden etkilenir.

Her iki Kevlar da 2344 MPa değerinde çekme mukavemetine sahiptir ve kopma uzaması %1,8'dir. Kevlar 49'un elastik modülü Kevlar 29'ununkinden iki kat fazladır. Kevlar elyafın yoğunluğu cam ve grafit elyafların yoğunluklarından daha düşüktür. Kevlar49/Epoksi kompozitlerinin darbe mukavemeti grafit epoksi kompozitlere oranla yedi kat, bor/epoksi kompozitlere oranla dört kat daha iyidir. Uçak yapılarında, düşük basma mukavemetleri nedeniyle, karbon elyaflarla birlikte hibrid kompozit olarak, kumanda yüzeylerinde kullanılmaktadırlar. Aramid elyaflar elektriksel iletkenliğe sahip değildir. Basma mukavemetlerinin iyi olmamasının yanı sıra Kevlar epoksi kompozitlerinin nem absorbe etme özellikleri kötüdür. Şekil 2.9'da farklı elyaf malzemelerin ve epoksi matrisin gerilme- uzama diyagramı verilmiştir.



Şekil 2. 9. Elyaf ve matris malzemelerin gerilme-uzama diyagramı (Vatangül, 2008)

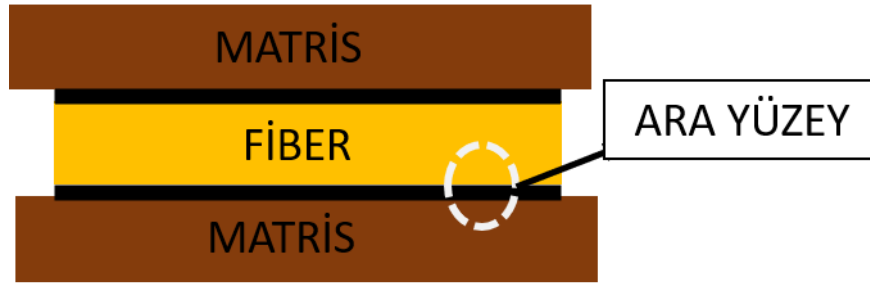
2.2. Ara Yüzey

Fiber takviyeli kompozit malzemelerin mikro yapısı, genel olarak fiber dolgu, bağlayıcı matris ve ara bölgeden (interphase) (Şekil 2.14) oluşur (Erden ve diğerleri, 2009).

Üstün mekanik özelliklere sahip olan fiber takviyeli kompozitler özellikler, liflerin benzer ve benzersiz yapıdaki matris malzemesi içinde çeşitli şekillerde birleştirilmesiyle elde edilir. Bu sayede fiber ve matris arasında ara yüzeyler oluşur. Kompozitlerde hem fiber hem de matris fiziksel ve kimyasal kimliklerini korurlar, ancak bileşenlerden herhangi birinin tek başına hareket etmesiyle elde edilemeyen mekanik özelliklerin bir kombinasyonunu üretirler (Tripathi ve Jones, 1998).

Fiber ve matrisin ara yüzey yapışma özellikleri, kompozit malzemelerin genel performansında önemli bir rol oynar (Penn ve Bowler, 1981). Kimyasal bileşim ve lif yüzey özellikleri, lif ve matrisin ara yüzey mukavemetini belirleyen ana parametrelerdir (Désarmot ve Favre, 1991).

Çekme testi, parçalanma testi, itme testi, mikro bağ testi gibi ara yüzey özelliklerini değerlendirmek için geliştirilmiş çeşitli yöntemler vardır (Zhandarov ve Pisanova, 1997; Day ve Rodrigez, 1998). Çekme ve mikro bağ testi, deneylerin yürütülmesinde fazla sayıda tekrarlanabilirlik sağlaması ve uygulanmasındaki basit teknikleri nedeniyle daha ön planda yer almaktadır (Brantseva, Antonov, Gorbatkina, Kerber, Kravchenko ve Rybin, 1999). Bu yöntemlerle ara yüzey özelliklerini analiz etmek için gerilmeye dayalı (ara yüzey kesme dayanımı, IFSS değerlendirilerek) ve enerjiye dayalı kırılma mekaniği yaklaşımları (enerji salınım hızı değerlendirilerek) geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin tümü, ara yüzey ayırma fenomenini tatmin edici bir şekilde açıklar (S. Zhandarov, Pisanova ve Schneider, 2000; Chandran ve Padmanabhan, 2019; Gao, Fan, Zeng, Chen, Xu, Nie ve Zhou, 2021).



Şekil 2. 10. Fiber, matris ve ara yüzeyin şematik gösterimi

Ara yüzey, oluşturulan kompozitin özelliklerini etkileyen en önemli noktadır. (Beşergil, 2021b) Fiziksel olarak ayrı özelliklere sahip elemanların birleşim noktası olan ara yüzeyin kuvvetli bir şekilde bağlanması gerekmektedir. Bu sayede matris ve fiber arasındaki etkileşim önemli avantajlara sahip olur.

Fiber ve matrisin ara yüzey yapışma özellikleri, kompozit malzemelerin genel performansında önemli bir rol oynar. Kimyasal bileşim ve lif yüzey özellikleri, lif ve matrisin ara yüzey mukavemetini belirleyen ana parametrelerdir. (Chandran ve Padmanabhan, 2019)

Güçlü bir ara yüzey, örnek mukavemet ve sertlik gösteren, ancak matriste ve elyaf üzerinden kolay çatlak yayılımı ile çok gevrek olan bir malzeme oluşturur. Zayıf bir ara yüzey, matristen elyafa geçen stres değerlerinin etkinliğini azaltır. Bu durum, mukavemet ve sertlik değerlerini düşürürken, tokluk değerini artırır (Aktuna, 2018).

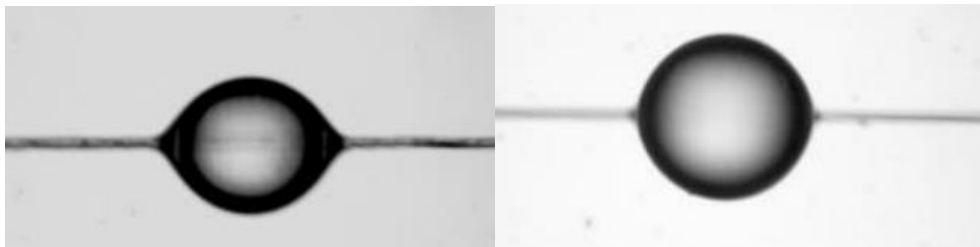
Ara yüzey özellikleri, iki bileşenin kimyasal ve morfolojik yapısına, fiziksel ve termodinamik uyumuna bağlıdır. Ve bu durum oluşan kompozitin performansını etkilemektedir. Kompozit malzeme mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla ara yüzeyin gerektiğinde kontrolü, her bir fiber/matris sistemine özgü olan tutunma yani adezyon mekanizmasının anlaşılmasını ve ara yüzeyin fiziko-kimyasal karakterizasyonunu gerektirir. Temel mekanizmaların yanı sıra, hidrojen bağı, Van der Waals kuvvetleri ve diğer düşük enerjili kuvvetler de göz önüne alınabilir. (Erden ve diğerleri, 2009)

Adezyon bağlanma mekanizmalarına yardımcı olur. Ara yüzeyin farklı yapışma mekanizmaları bulunmaktadır. Bunlar, yüzey gerilimi/ıslanabilirlik, kimyasal bağlar, elektrostatik etkileşimler ve mekanik bağlanmadır. (Beşergil, B., t.y.-a)

- **Islanabilirlik**

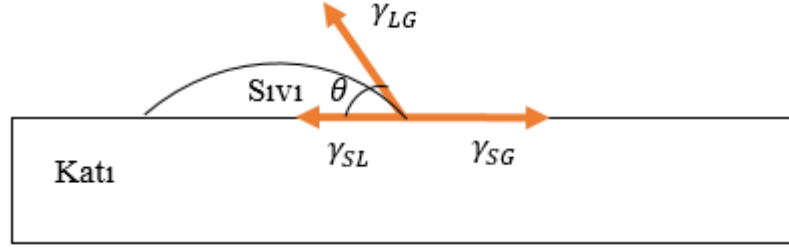
Matrislerin çoğu bir fiber preform içinde yer alır. İnfiltrasyon olarak adlandırılan bu olay, bir sıvının katı yüzeydeki yayılma yeteneğine yani ıslanabilirliğine bağlıdır. (Beşergil, t.y-a)

İyi ıslanabilirlik, sıvının matrisin pürüzlü yüzeyini tamamen kaplayan takviye lifler üzerine akacağı ve tüm havayı alacağı anlamına gelir. (Aktuna, 2018)



Şekil 2. 11. Farklı ıslanabilirliğe sahip iki farklı fiber üzerindeki PE damlası

Islanabilirlik, Young denklemindeki temas açısıyla tarif edilir.



Şekil 2. 12. Islanabilirlik temas açısı

Islanabilirliğin bir ölçüsü olan θ değeri, Young- Dupre eşitliği (2.1) kullanılarak hesaplanmaktadır:

$$\cos \theta = (\gamma_{SG} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LG} \quad (2.1)$$

- $\theta = 0^\circ$ ise mükemmel ıslanabilirlik
- $0 < \theta < 180^\circ$ ise kısmen ıslanabilirlik
- $\theta = 180^\circ$ ise ıslanabilirliğin olmadığını göstermektedir.

• Bağlanma Mekanizmaları

Ara yüzeyde oluşan bağların elektrostatik çekim, kimyasal reaksiyon, mekanik bağlanma, interdifüzyon, moleküler karmaşıklık gibi birçok farklı türü vardır.

Yüzeyler arasındaki bağlanma kompozitte yük transferi, iletkenlik gibi durumların iyileşmesi için matris ve fiber arasında iyi bir etkileşimin olmasını sağlar (Beşergil, 2021a).

İnterdifüzyon: İki yüzey arasında, yüzeylerdeki atomlar veya moleküllerin karşılıklı difüzyonuyla bir bağ meydana gelmesi interdifüzyon olarak adlandırılır. İnterdifüzyon mekanizmasının gerçekleşebilmesi için iki atom veya partikül arasında termodinamik bir denge olması gerekir. Takviye ve matris özelliklerinin değiştiği bu ara yüzey

oluşumunu sağlayan difüzyon yöntemi, uygun solventlerle ve difüzyon miktarıyla yükseltilebilir (Şekil 13.a).

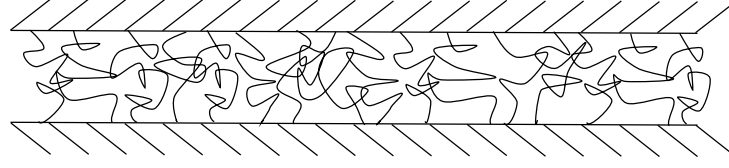
Elektrostatik Etkileşim: Atomlar arasında oluşan ara yüzeyde moleküler seviyedeki yükler arasındaki farklılık etkileşim bağının oluşmasını kolaylaştırır. Yük yoğunluğuyla orantılı olan ara yüzey kuvveti, az mesafelerde etkili sonuçlar verir. (Şekil 13.b)

Reaksiyon Bağlanma: Kimyasal reaksiyonlar sonucunda ara yüzeyde yeni bir madde oluşturan bu bağlanma türü, farklı özelliklerdeki kompozitlerde gözlemlenebilir. Difüzyon kontrolüyle gerçekleştirilen bu yöntem, yer değiştirme reaksiyonu ve oksit bağı oluşmasıyla özel bir kullanım alanına sahiptir (Şekil 13.c).

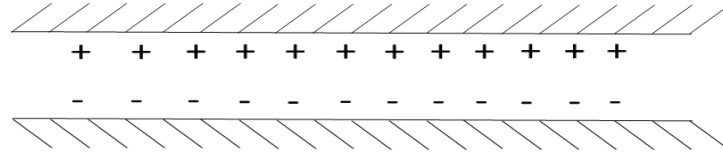
Kimyasal Bağlanma: Uzun zamandır kullanılan kimyasal bağlanma, ara yüzeyde primer bağ oluşturarak etkili bir bağlanma sağlar. Atomik veya moleküler taşınma olayı kimyasal reaksiyonlarla desteklenerek iyonik ve kovalent bağ oluşmasını sağlar. Kimyasal bağlanma Polimer matrisli kompozitlerde polimerik matris organik sertleştiricilerin difüzyonuyla ağ yapısının içinde yer alırken, metal matrisli kompozitlerde ve seramik matrisli kompozitlerde matris ve fiber arasındaki kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesiyle olur. Burada oluşan reaksiyon bölgeleri, kalınlık, denge sabitler, sıcaklık gibi fonksiyonların değiştirilmesiyle malzeme özelliklerine zarar vermeden kullanım imkanı sunar (Şekil 13.d).

Mekanik Bağlanma: Yüzeyin pürüzlülüğüne bağlı olarak gerçekleşen mekanik bağlanma iki farklı pürüzlü yüzey arasında bir denge kurarak mekanik kenetlenme sağlar. Kayma mukavemetini iyileştiren bu bağlanma türü, matris ve fiber arasındaki teması artırarak ıslanabilirlik özelliğinin de iyileşmesine de imkan verir. Fakat ara yüzeyde dik bir bağlantı oluşturamayan mekanik bağlanma, normal kuvvetlerde çok kararlı bir yapı sergilemez (Şekil 13.e).

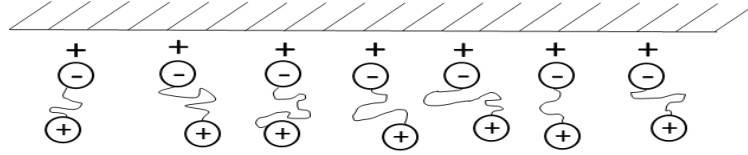
Ara yüzey, Şekil 2.13'te görüldüğü gibi çeşitli bağlanma yüzeylerine sahiptir.



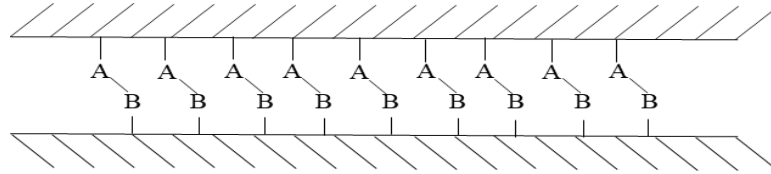
(a)



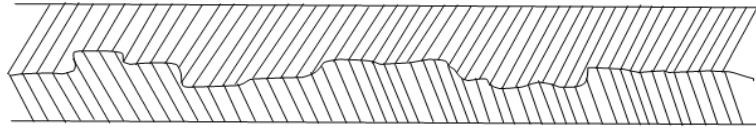
(b)



(c)



(d)



(e)

Şekil 2. 13. (a) İnterdifüzyon sonrasında moleküler dolanma ile oluşan ara yüzey bağları, (b). Elektrostatik çekimin oluşturduğu ara yüzey bağları, (c) Bir anyonik yüzeye çekilen moleküllerin sonunda katyonik grupların oluşturduğu ara yüzey bağları, (d) Kimyasal reaksiyonla oluşan ara yüzey bağları, (e) Mekanik kenetlenme ile oluşturulan ara yüzey bağları

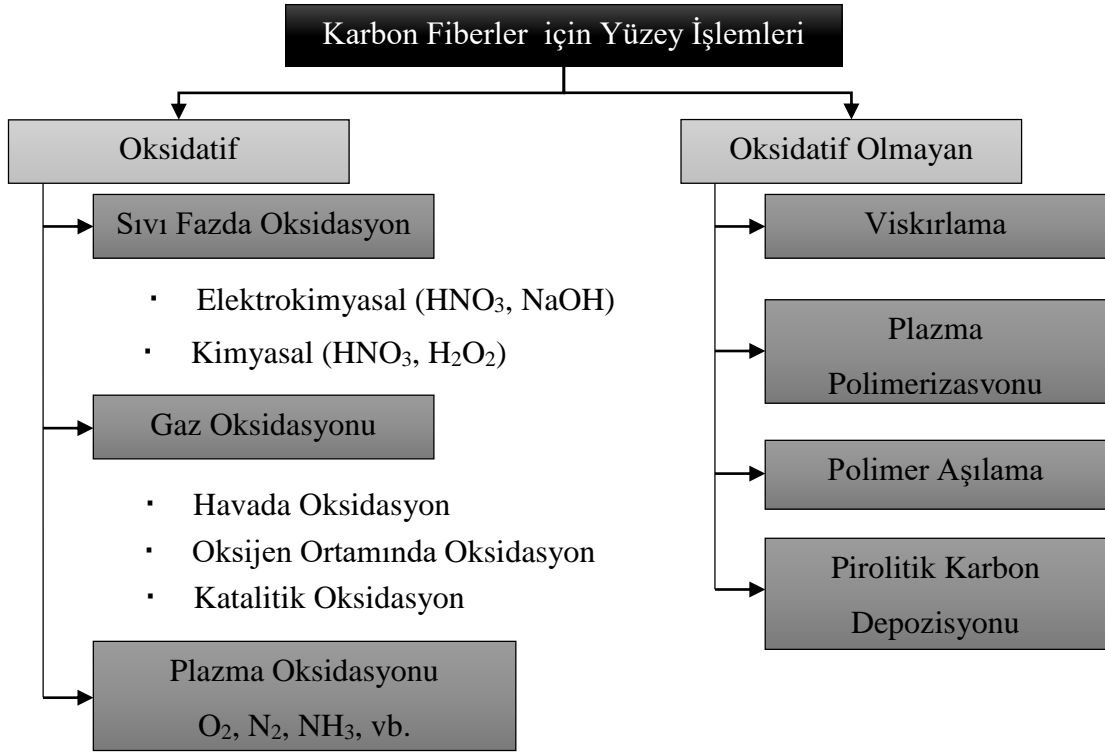
Elyaf ve reçineyi birleştirerek, mukavemeti ve sertliği elyaflara yakın olan ve plastiğin kimyasal direncine sahip bir malzeme (kompozit) üretilebilir. Olağanüstü bir performans elde etmek için, bu elyaf takviyeli kompozitlerin, elyaflar ve matrisler arasında optimum yapışma sergilemesi gerekir. Elyaf-matris yapışmasını desteklemek için, elyaf yüzeylerine farklı yüzey işlemleri/bağlama maddeleri uygulanır. Silan tipi birleştirme ajanları normalde imalat sırasında cam elyaf yüzeylere uygulanırken (Zarges, Kaufhold, Feldmann ve Heim, 2018), karbon elyaflar genellikle oksidatif olarak yüzey işlemine tabi tutulur ve aramid elyaflar genellikle epoksi cila ile işlenir (Kalantar ve Drzal, 1990; Tripathi ve Jones, 1998).

2.3. Yüzey İşlemleri

Yüzey işleme sisteminin uygun bir şekilde seçilmesi, desizing ve sizing işlemlerinden kompozitin üretimine kadar geçen süreçte CF'lerin yüksek mukavemetinin korunmasını sağlamak için bir gerekliliktir. CF matris ara yüzeyinin oluşması için yüzey işleme ve boyutlandırma yöntemleri oldukça önemli bir yere sahiptir (Nie, 2010).

Genel olarak bakıldığında oksidatif ve oksidatif olmayan olarak iki çeşit yüzey işlemi bulunur. Oksidatif yüzey işlemlerinin en fazla kullanılan yöntemleri arasında kimyasal veya elektrokimyasal oksidasyon, gaz fazı oksidasyonu, katalitik oksidasyon tedavileri yer almaktadır. Oksidatif olmayan yüzey işlemleri arasında ise pirolitik karbon birikimi, daha aktif karbon formlarının birikmesi, viskırılama tedavileri bulunmaktadır.

Ayrıca plazma yöntemiyle de lif ve matris arasındaki bağ iyileştirilir. Bu işlemlerin yer aldığı şematik gösterim Şekil 2.14'te verilmiştir.



Şekil 2. 14. Karbon fiberler için uygulanan yüzey işlemleri (Erden ve diğerleri, 2009)

Bu işlemler arasında kimyasal ve elektrokimyasal işlemlerden oluşan sıvı faz oksidasyon işlemleri daha etkilidir ve diğerlerine göre daha fazla tercih edilir (Tiwari ve Bijwe, 2014).

Sık kullanılan yüzey işlemlerine dair detaylı bilgilere aşağıda yer verilmiştir.

❖ Kimyasal oksidasyon

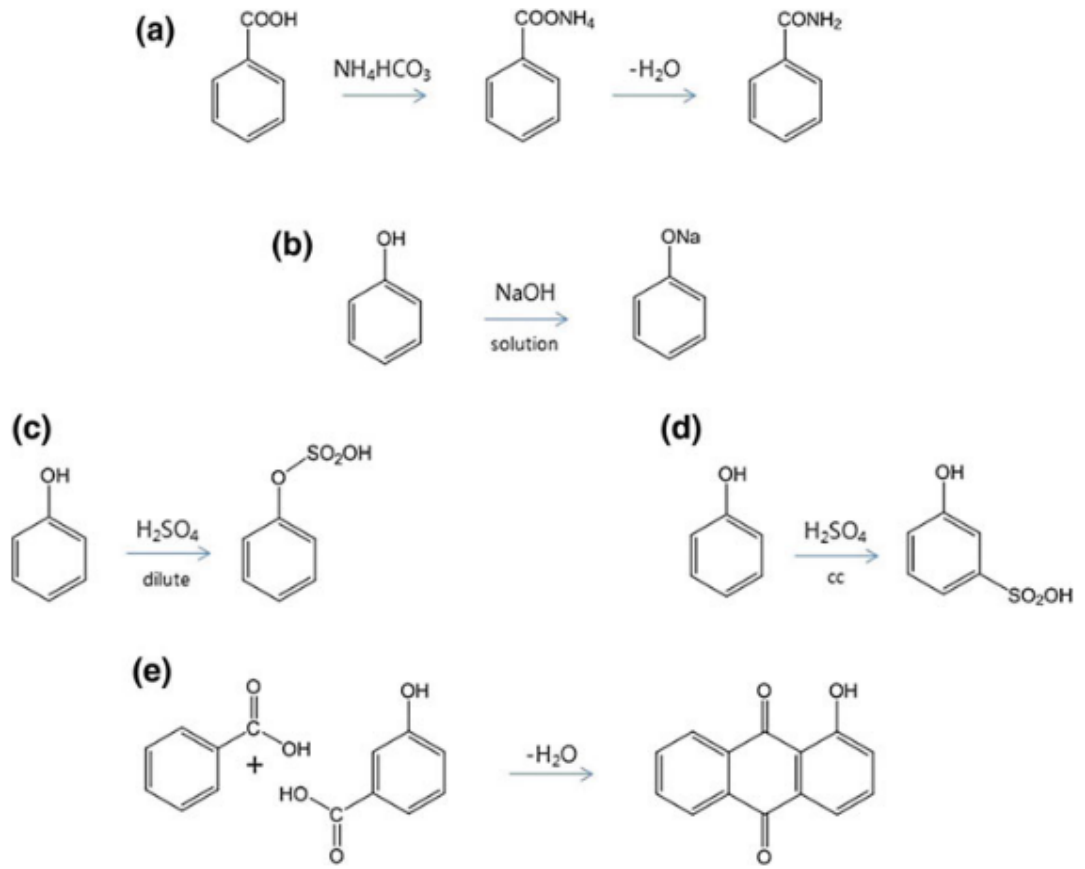
Asit oksidasyonu olarak da bilinen sıvı fazdaki bu işlem, CF'lerin diğer malzemelerle olan yapışmasında etkili bir rol oynuyor. CF yüzeylerinin oksidasyonunun temel amacı daha fazla hidrofiliklik elde etmektir.

Yüzeje oksijen atomlarının eklenmesi, daha iyi kimyasal bağlanma özellikleri sağlar. Genel olarak, oksijen içeren gruplar, iyon değiştirme özelliklerine sahip asitler veya bazlar gibi davranarak polimerik matristeki ara yüzey kuvvetini artırır. Oksidasyon işlemleri arasında asit oksidasyonu, ıslak oksidasyon işlemi sırasında toplam asitliği arttırmak için en yaygın kullanılan yöntemdir (Park, 2018).

❖ Elektrokimyasal yöntem

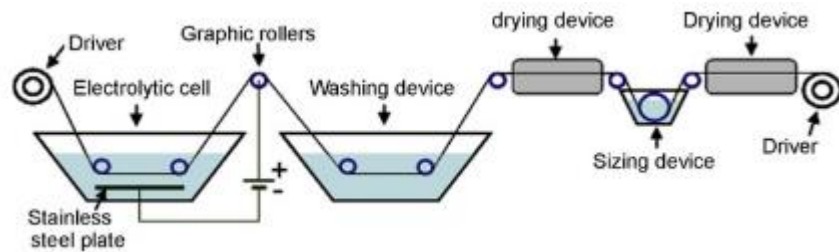
Akım, potansiyel veya elektrolit bileşimi gibi parametreleri kolaylıkla kontrol edilebilen elektrokimyasal yöntem, sürekli lifleri işlemek için verimli bir şekilde uygulanabilen çok pratik bir yöntemdir (Li, Liebscher, Ranjbarian, Hempel, Tzounis, Schröf ve Mechtcherine, 2019).

Çevresel uygulamalarıyla ön plana çıkmış olan elektrokimyasal yöntemden maksimum verim almak için uygun koşulların kullanılması gerekmektedir. Bu elektrokimyasal süreç, az yer kaplaması ve az yan ürün üretmesiyle dikkat çekerken, aynı zamanda kimyasal ayarlamalar da gerektirmez. Elektrokimyasal oksidasyon, deneysel koşullara bağlı olarak doymamış bileşiklerle kolayca reaksiyona girerek oksijenli ürünler veya elektrofilik türler meydana getirmektedir. Elektrolit olarak genellikle sodyum hidroksit (NaOH), amonyum hidrojen karbonat (NH_4HCO_3), amonyum karbonat ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$), sülfürik asit (H_2SO_4) ve nitrik asit (HNO_3) (Şekil 2.15) tercih edilmektedir (Liu, Tian, Chen, Liang, 2010; Fathi, Esfandeh, Soltani ve Amraei, 2011; Yusong, Jiaheng ve Jie, 2019; Altay ve Sarıkanat, 2019). Süreklilik gerektiren oksidasyon işlemi, fiberin elektrolit içinden doğrusal olarak geçmesiyle gerçekleştirilir. Bu işlemin ardından oksitlenmiş lifler bir damıtılmış su banyosu içerisinde yıkanarak bir sonraki işlem adımlarına hazır hale getirilir.



Şekil 2. 15. Karbon fiberlerin farklı koşullar altında maruz kaldığı elektrokimyasal işlemin şematik gösterimi (Shim, Park ve Ryu, 2001)

Elektrokimyasal işlemin şematik gösterimi Şekil 2.16'daki gibidir.

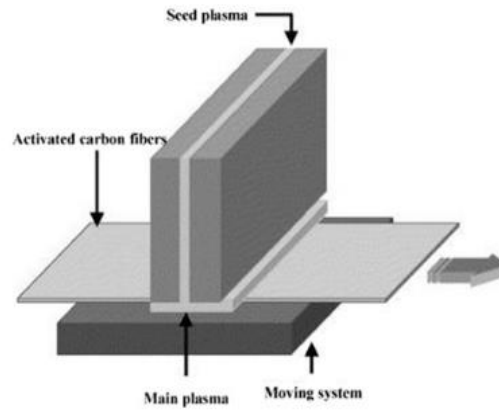


Şekil 2. 16. Elektrokimyasal işlem için gerekli olan ekipman şeması (Liu ve diğerleri, 2010)

Elektrokimyasal oksidasyon, CF'lerin yüzey enerjisini yükseltmek ve lifler ile polimer matris arasındaki ara yüzey bağına geliştirmek için yaygın olarak kullanılır (Li ve diğerleri, 2019).

❖ Plazma oksidasyonu

Plazma, elektronlar, iyonlar ve nötr atomlar veya moleküller içeren kısmen veya tamamen iyonize bir gazdır; aynı zamanda maddenin dördüncü hali olarak da adlandırılır (Su, Yeh ve Wang, 2004; Heo ve Park, 2012; Park, 2018). Elektriksel olarak iletken bir ortam olarak tanımlanan plazma, genellikle negatif yüklü elektronlardan, pozitif yüklü iyonlardan, nötr atomlardan veya moleküllerden oluşur (Tiwari ve Bijwe, 2014). Gaz plazması, istenen gazın tipik olarak 0.1-10 Torr'luk bir vakum odasına verilmesi ve ardından gazı radyofrekans enerjisi kullanılarak uyarılmasıyla üretilir. Plazmada oluşturulan serbest radikaller ve elektronlar, malzemenin açığındaki yüzeyi ile çarpışarak kovalent bağları koparır ve serbest radikaller oluşturur. Argon, helyum, hidrojen, nitrojen ve oksijen gibi inorganik gazlardan oluşan plazma atomlarının implantasyonuna, radikal oluşumuna ve aşındırma reaksiyonlarına yol açarken, hidrokarbonlar ve alkilsilanlar gibi organik gazlardan oluşan plazma polimer oluşturma reaksiyonlarına yol açar. Plazma cihazının şeması Şekil 2.17'de gösterilmektedir.



Şekil 2. 17. Atmosferik basınçlı plazma cihazının şeması

Plazma, polimer oluşturmaz gazların bulunduğu ortamda, polimer zincirlerinden hidrojenlerin soyutlanması yoluyla liflerle reaksiyona girer. Daha sonra havaya maruz kaldığında polar gruplarla oksitlenebilen serbest radikaller oluşturarak lif yüzey kimyasını değiştirir. Bu yöntemin diğer önemli etkileri, yüzeylerden istenmeyen elementlerin giderilmesi, yüzey alanının artırılması veya zayıf bir sınır tabakasını çıkarmak için mikro aşındırma ile malzemenin çıkarılması, yüzeyi koheziv bir şekilde güçlendirmek için çapraz bağlanma veya dallanma ve yüzey kimyası modifikasyonudur. Plazma oluşturan gazlar durumunda, fiber yüzeyi üzerinde reaktif/fonksiyonel gruplar içeren bir polimerik film biriktirilir. Bu filmler, kovalent kimyasal bağları ve polar yapıları nedeniyle genellikle alt tabakaya iyi yapışır. Ayrıca çapraz bağlı yapıları nedeniyle üstün termal stabiliteye ve düşük çözünürlüğe sahiptir (Dilsiz, 2000).

2.4. Sizing (Boyutlandırma) İşlemi

Ticari olarak temin edilebilen karbon fiberlerin yüzeyinde genellikle polimerik bileşenlerden oluşan bir çözelti veya emülsiyon olan bir boyutlandırma tabakası yer alır. CF'lerde boyutlandırma işlemi, kompozitlerin belirli özelliklerinin kontrolünde önemli bir rol oynamaktadır (Park, 2018). Silan birleştirme ajanları, organik ve inorganik malzemeler arasında dayanıklı bir oluşturmak için kullanılmaktadır. (Kavanagh, 2004) Farklı malzemeler arasında kovalent bir bağ oluşturma yeteneğine sahip olan bu ajanlar, genellikle fiber yüzeyini korumak ve fiber ile matris arasındaki yapışmayı desteklemek için tasarlanmıştır. Tipik boyutlandırma malzemeleri arasında epoksi, polyester, naylon, üretan sayılabilir. Çizelge 2.5'te, tipik boyutlandırmada yer alan ana bileşenleri ve kısaca her bir bileşenin ana amacını listelemektedir. Sizing uygulaması fiberi matrisle birleşmeye hazır hale getiren bitiş uygulaması olarak görülebilir. Bu uygulama aşağıdaki gibi gerçekleştirilebilir:

- Bir polimer çözeltisinden biriktirme,
- Elektro-biriktirme ile bir polimerin elyaf yüzeyine biriktirilmesi,
- Bir polimerin elektropolimerizasyon ile elyaf yüzeyine biriktirilmesi,

- Plazma polimerizasyonu.

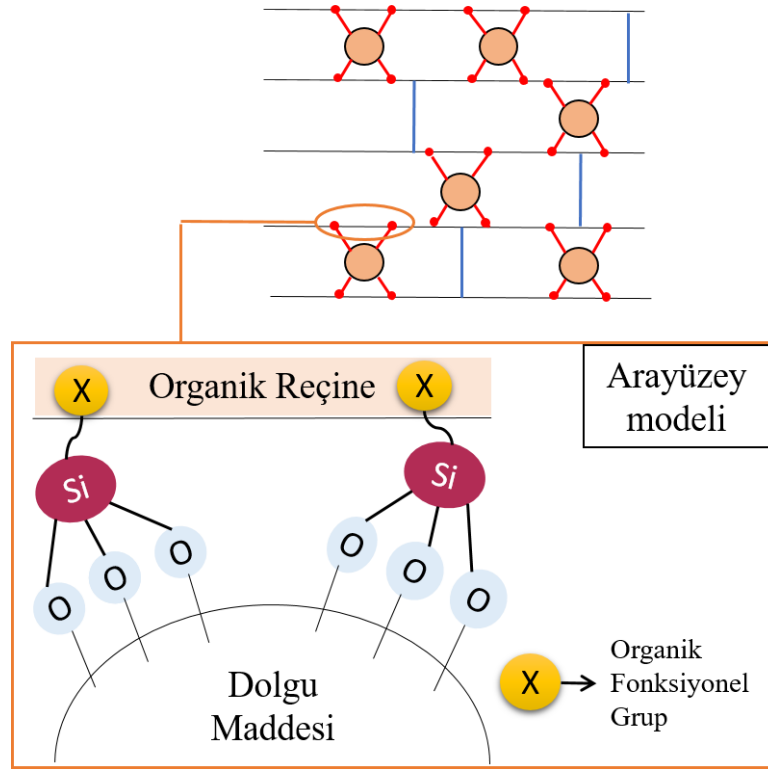
Çizelge 2. 5. Fiberler için tipik boyutlandırma bileşenleri (Park, 2018)

BİLEŞEN	BAŞLICA FONKSİYON
Su	Karışımı boyutlandırma için taşıyıcı
Birleştirici madde	Matris ve takviye arasındaki bağı iyileştirir.
Yağlayıcı	Liflere mekanik hasarı önler.
Film yapıcı	Lif demetlerini bir arada tutar ve koruma için lifleri kaplar.
Islatma maddesi	Reçine matrisi ve film oluşturucu yoluyla elyafları ıslatmaya yardımcı olur.
Çapraz bağlayıcı madde	Reçine matrisine veya film oluşturucuya veya her ikisine çapraz bağlantılar.
Antistatik ajan	Lifler üzerinde oluşan statik yükü dağıtır.

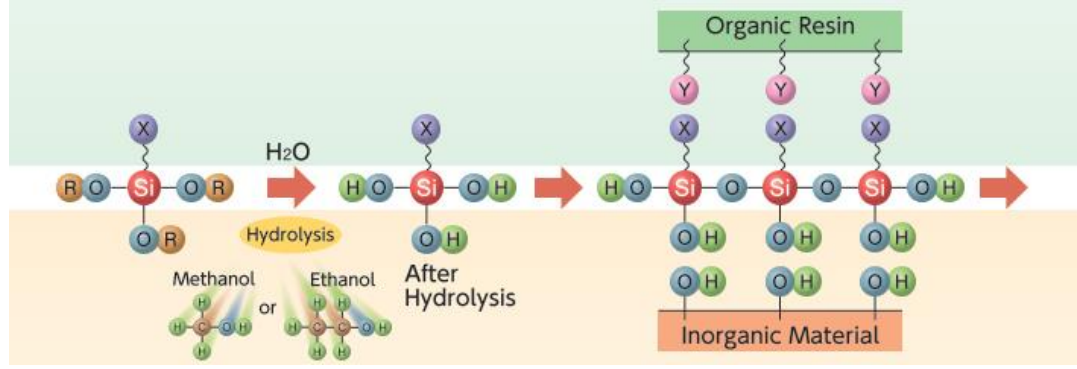
Benzer olmayan malzemeler arasından en az biri silisli veya silisli özelliklere sahip silikatlar, alüminatlar, boratlar gibi yüzey kimyasına sahip olmalıdır. Farklı fazların özelliklerinin bir araya gelmesini ve istenen heterojen ortamları oluşturan bu tip ara yüzeyler, yüzeyde dinamik bir alan meydana getirmektedir (Wang, Garra, Szillat, Fouassier ve Lalevée, 2019).

Yaygın olarak kullanılan organosilanların çoğu, bir organik reçineye ve üç hidrolize edilebilir moleküle sahiptir. Yüzey işleme uygulamalarının çoğunda trialkoksisilanların alkoksi grupları, silanol içeren türler oluşturulmak üzere hidroliz işlemi gerçekleştirilir.

Silanların reaksiyonu dört aşamadan oluşur. Başlangıçta, üç kararsız grubun hidrolizi meydana gelir. Bu aşamayı oligomerlere yoğunlaşma izler. Oligomerler daha sonra substratın OH gruplarıyla hidrojen bağı kurar. Son olarak, kurutma veya kütleme sırasında, su kaybıyla birlikte substrat ile bir kovalent bağ oluşur. Sıralı olarak tarif edilmesine rağmen, bu reaksiyonlar ilk hidroliz adımından sonra aynı anda meydana gelebilir. Organik reçine ve dolgu maddesinin birbirine bağlanmasıyla gelişmiş ısı direnci, hava koşullarına dayanıklılık, nem direnci gibi iyileşmeler gözlemlenir. Şekil 2.18 ve Şekil 2.19’da silanlama işleminin şematik gösterimleri yer almaktadır (Arkles, 2014).



Şekil 2. 18. Silan bağlanma ajanları ile işlem görmüş organik reçine ve dolgu malzemesinin birbirine bağlanması



Şekil 2. 19. Organik reçinelerin inorganik maddelerle bağlanması (Kavanagh, 2004; Wang, Huang, Yang ve Song, 2018)

İmalat bölümlerinde elyafları korumak ve yüzey oksidasyon işleminden sonra kullanımı kolaylaştırmak için CF'ler genellikle çeşitli polimerlerle boyutlandırılır veya kaplanır. Bu işlem lif ve matris arasındaki ara yüzey yapışmasını iyileştirmede önemli bir rol oynamaktadır (Berg ve Jones, 1998). Bir araştırmada (Yuan, Zhang, Lu, He ve An, 2013) poliamik asit nanoemülsiyonu kullanılarak CF ile polietersülfon (PES) arasında ara yüzey iyileşmesi gözlemlenmiştir. Boyutlandırma işleminden sonra CF'lerin yüzey enerjisinde ve ara yüzey kayma mukavemetinde artış gözlemlenmiştir. Geliştirilmiş ara yüzey yapışmasının başlıca nedenleri olarak matris ve boyutlandırma katmanı arasındaki artan Van der Waals kuvvetleri ve boyutlandırma katmanı ile fiber yüzeyi arasındaki kimyasal bağ olduğu görülmüştür.

CF'ler öncelikle yüksek mukavemetli yapısal uygulamalar için tasarlanmıştır ve mükemmel özellikleri sayesinde uçak, savunma, katalizör, hücre ve spor endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Saf CF'lerin ıslatılabilirliği, karbon fiber ve polar olmayan reçinenin hidrofilik inorganik dolgu maddeleri arasındaki yüzey uyumsuzluğu nedeniyle ortaya çıkan kompozitlerin fiziksel ve mekanik özelliklerini olumsuz etkileyebilir. Bu nedenle, bu bölümün ana amacı CF yüzeylerinin yüzey işlemlerini ve yüzey ıslanabilirliğini incelemektir. Buna göre, ara yüzey yapışmasını teşvik etmek ve kompozitlerin özelliklerini iyileştirmek için CF'lerin yüzeylerini değiştirmek için çeşitli yüzey işleme yöntemleri uygulanmıştır.

Bu yöntemler arasında oksidasyon, elektrokimyasal ve plazma işlemleri, florlama ve elektron ışını ışınlama ön işlemleri bulunur (N. Zheng, He, Zhao, Huang, Gao ve Mai, 2016; Park, 2018; L. Zheng, Zhou, J. Shen, Qi, Li ve S. Shen, 2018; Fiore, Orlando, Sanfilipp, Badagliacco ve Valenza, 2020).

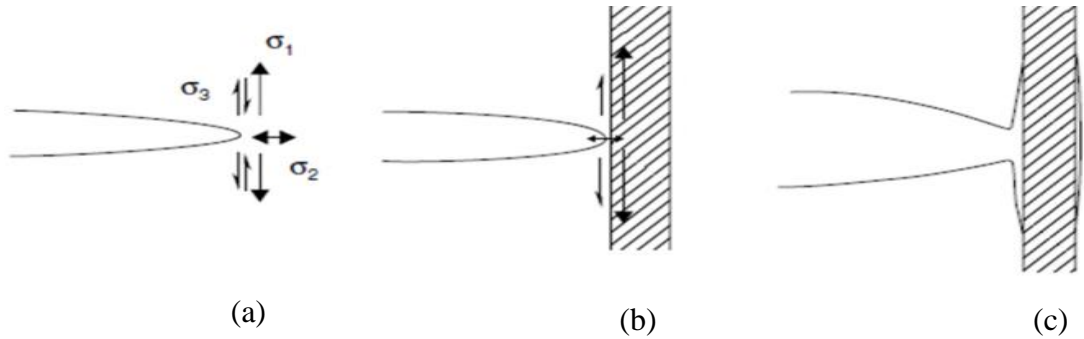
2.5. Mekanik Testler

Mekanik testler, ara yüzey özellikleri hakkında fikir sahibi olmak ve elyaf matris arasındaki bağlanmayı ortaya koymak için yapılan basit testlerdir.

Fiber/matris ara yüzeyi, fiber kompozitlerin makroskobik mekanik özelliklerini kontrol etmede önemli bir rol oynar (Sørensen ve Lilholt, 2016). Tek fiber çekme testleri (Kim ve Nairn, 2002), tek fiber parçalanma testleri ve fiber dışarı itme testleri gibi tek fiberli numuneleri içeren bir dizi test geliştirilmiştir (Tripathi ve Jones, 1998).

Elyaf ve matris sıyrılma sürecinde kompozitlerde yeni yüzeyler açığa çıkar. Bu yüzeyler açığa çıkarken adheziv ve koheziv hatalar meydana gelebilir. Adheziv hatalar, matris ve fiber arasında oluşan ara yüzey üzerinde kırılma meydana gelmesi sonucunda oluşur. Koheziv hatalar ise, elyaf veya reçine üzerinde meydana gelen hasarlardır.

Kompozit malzemenin çatlak ilerlemesi sonucunda elyaf kırılması, matris üzerinde mikro çatlakların oluşması ve bir süre sonra kırılması, elyaf ve matris arasındaki sıyrılma ve delaminasyon gibi hasar tipleri oluşabilir (Şekil 2.20).



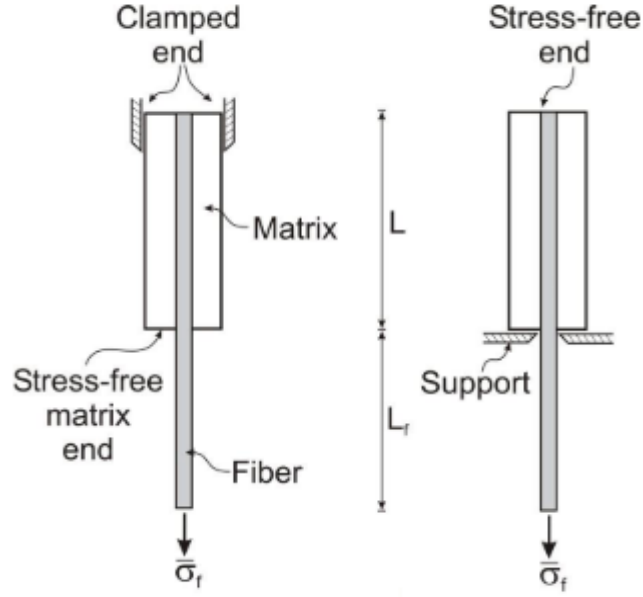
Şekil 2. 20. (a) Çatlak ucundaki gerilmeler, (b) Ara yüzeyde çatlak oluşumu, (c) Ara yüzey bölünmesiyle çatlak oluşumu

Sürekli elyaf kompozitlerde elyaf ve matris sıyrılmasından sonra kırılma meydana gelir. Matris ve fiber arasında oluşan ara yüzeyden bir elyaf yırtılması gözlemleniyorsa bu adheziv hasar olarak değerlendirilir. Bu durum lif ve matris arasında zayıf bir ara yüzey olduğu hakkında bilgi verir. Eğer test sırasında lif veya matristen biri zarar görüyorsa bu durum koheziv hasar olarak biliniyor olup, lif ve matris arasında güçlü bir ara yüzey olduğu anlaşılmaktadır.

Matrise çekme yükü uygulandığında, matristen fibere, fiber ve matris arasındaki ara yüzey bölgesi aracılığıyla stres transferleri gerçekleşir. Gömülü fiberlerin kırılma gerilimi epoksi matrisinkinden çok daha düşük olduğu için fiber matristen önce kırılır. Lifteki ilk kırılma, lif uzunluğu boyunca en zayıf noktada meydana gelir. Lif kırıldığında, lif kopma noktasındaki lif gerilimi sıfır olur. Uygulanan kuvvet arttıkça fibere daha fazla stres aktarılır ve dolayısıyla fiber kırılma sayısı da artar. Bir lif parçası iki küçük parçaya bölünür ve her bir lif kopmasının yakınında kayma gerilimi oluşur. Fiber, parçalar daha fazla kırılmayacak kadar kısa olana kadar daha küçük parçalara ayrılmaya devam eder. Parçaların son uzunluğuna kritik uzunluk denir (Kim ve Nairn, 2002).

2.5.1. Pull-out testi

Elyaf çekme deneyi olarak bilinen pull-out testinde bir kısmı matris içerisinde gömülü halde bulunan elyaf kullanılır. Ara yüzey bağı kırılmak için gereken elyaf kuvvetinin ölçüldüğü bu test, tamamen bağlanmadan sonra lifin sürtünme direncine karşı çekilmesiyle gerçekleştirilir (Şekil 2.21).



Şekil 2. 21. Pull-out test metotları (Sørensen ve Lilholt, 2016)

Bu test sonucunda kritik lif boyuna bağlı olarak *ara yüzey kesme mukavemeti* (τ_c), *maksimum gerilme* (σ_f), *lif çapı* (d) ve *kritik elyaf uzunluğu* (l_c) ile ilişkili olup, denklem 2.2'deki (Vallittu ve Kurunmäki, 2003) gibi hesaplanabilir.

$$\tau_c = \frac{\sigma_f \cdot d}{2l_c} \quad (2.2)$$

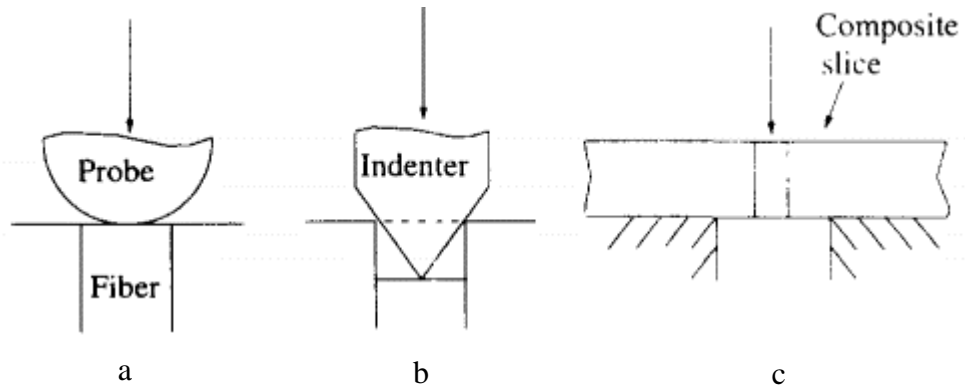
Matris kesme kuvveti (F) ise *kesme gerilmesi* (τ_c), *lif çapı* (d) ve *gömülü lif uzunluğu* (L) ile ilişkili olup, Denklem 2.3'teki (Viel, Esposito, Saiter ve Santulli, 2018) gibi hesaplanabilir:

$$F = \pi \cdot \tau_c \cdot d \cdot L \quad (2.3)$$

2.5.2. Push-out

Push-out testi fiber dışarı itme testi olarak biliniyor olup, kompozit malzeme içerisine gömülen fiberleri inceleyen tek fiber testidir. Matris bloğunun içerisinde yer alan fiberin ucunu itmek amacıyla çeşitli boyutlardaki uç şekillerinde olan mikrosertlik girintisi ile sıkıştırma kuvveti uygulanır. Şekil 2.22.a.'da testin orijinal hali görülmektedir. Küresel

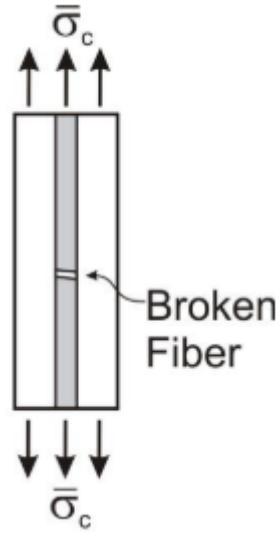
girintiler artan kuvvetlerle yüklenerek fiberi iter. Ayrılma gözlemlenene kadar devam eden bu işlem, ara yüzey bağlanması hakkında bilgi verir. Şekil 2.22.b'deki yaklaşımda fiberi yüzeyde itmek için Vickers mikrosertlik girintisi kullanılmıştır. Sürekli bir kuvvet uygulanarak gerçekleştirilen bu işlem sonucunda kaymaya karşı ortalama ara yüzey kesme gerilimi, fiber ucunun yer değiştirmesinden tahmin edilen bir kayma gerilmesi üzerinden hesaplanır. Bu iki tip test varsayımına ek olarak Şekil 2.22.c.'de görülen yöntemde ise kalın numunelerin aksine, itme için lif uzunluklarına sahip ince dilimler kullanılır (Zhou, Mai ve Ye, 1995).



Şekil 2. 22. Push-out tekniklerinin şematik çizimleri; (a) Küresel bir girinti kullanarak yapılan fiber itme yöntemi, (b) Vickers mikrosertlik girintisinin kullanılarak fiber itme yöntemi, (c) İnce dilimler kullanılarak uygulanan fiber itme yöntemi (Zhou ve diğerleri, 1995)

2.5.3. Tek lif parçalanması (Single fiber fragmentation)

Tek lif parçalanma testi (SFFT) (Şekil 2.23), çoklu lif koparmalarında arada kalan boşlukların doymuş dağılımının bir ara yüzey kesme mukavemetinin hesaplanması için geliştirilmiştir (Sørensen ve Lilholt, 2016).



Şekil 2. 23. Tek lif parçalanma (Sørensen ve Lilholt, 2016)

Fiber ve matris arasındaki ara yüzeyde meydana gelen fenomenleri gözlemlemek için yaygın olarak kullanılmaktadır. SFFT'nin en önemli avantajları, numune hazırlama süreci, test prosedürlerinin basit olması ve hasar süreci hakkında çok daha fazla bilgi edinilmesine imkan vermesidir. Tek fiberin matrise gömülmesiyle hazırlanan numuneye harici bir stres uygulanmaktadır. Bu stres ara yüzey kesme gerilimi ile içerideki fibere aktarılmaktadır. Çekme yükü arttıkça elyaf üzerindeki çekme gerilimi artmaktadır. Yükleme devam ettikçe elyaf üzerindeki çekme gerilimi, elyafın kırılma gerilimini aşarak elyafın kırılmasına neden olmaktadır. Yük daha artırılmaya devam ettiğinde lifler kırılmayacak kadar kısalmış ve en son kalan en kısa parça kritik uzunluktaki lif parçası olmaktadır. Doyma durumuna gelen fiber daha fazla kırılmaz. Bu süreç bir optik mikroskop yardımıyla gözlemlenebilir (Kim ve Nairn, 2002).

2.6. Literatürde Yer Alan Genel Çalışmalar

İnşaat, otomotiv, havacılık endüstrisi gibi oldukça geniş bir kullanım alanına sahip olan karbon fiber takviyeli polimer matrisli malzemeler, yüksek dayanımı, hafifliği ve daha birçok avantajıyla literatür çalışmalarında öne çıkmaktadır.

Fiber-matris bağına odaklanan nano çalışmalar (Erden, 2009) konusunda Finegan ve Tibbetts (2003) tarafından da yapılan bir çalışmada, nanofiber-matris yapışması, çeşitli yöntemler kullanılarak karbon nanoliflerin yüzey işlemleriyle elde edilen yapıları incelenmiştir. Termoplastik matris olarak PP tercih edilirken, takviye elemanı olarak Pyrograf karbon nanofiber kullanılmıştır. Karbon nanofiberler farklı kimyasal işlemler ile (daha grafitik nanofiber elde etmek için yüksek sıcaklıklarda ısıl işlem, yüksek diamin karboksilik asit tuzu, düşük diamin karboksilik asit tuzu, EH (epoksi, yüksek) ve EL (epoksi, düşük) işlemleri ile havada oksitlenme ve CO_2 ile oksidasyon işlemlerine tabi tutma) modifiye edilmiştir. Elyaf matris yapışmasının SEM ve DMA ile gözlemlendiği çalışmada doğrudan ölçüm yöntemlerinin tutarlı sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir. Bununla birlikte yapılan çekme testleri sonucundan daha grafitik olan fiberlerin PP'ye daha zayıf tutunduğuna dair bir çıkarımda bulunulmuştur. Ayrıca, havada veya CO_2 ortamında oksitlenerek geliştirilen elyaf matris yapışmasının bir dereceye kadar iyileştirebileceğini, aşırı oksitlemenin ise olumsuz sonuçlara neden olabileceğini gözlemlenmiştir.

Szczurek ve diğerleri (2017), karbon fiberler üzerindeki kaplamalar üzerine yaptığı bir çalışmada kaplanmış lifler ve kompozitlerdeki reçine arasındaki etkileşimleri iyileştirmek için organik fonksiyonel gruplara sahip 4 farklı silika kaplama kullanmıştır. Organik olarak işlevsel hale getirilmiş sol-jel kaplama birikimi ile karbon fiber modifikasyonunun etkisini incelemiştir. Kaplama işleminden sonra karbon fiber üzerindeki değişiklikleri görmek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM); kaplamaların kalınlığını ise transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ile incelenmiştir. Nano ölçekteki çalışmalar arasında yer alan bu çalışmada, lifler, morfolojilerini değiştiren nano ölçekli silika katmanlarla ayrı ayrı kaplanarak organik fonksiyonel

grupların tanıtımı, yüzey serbest enerji değışiklikleri ve spesifik polar yüzey enerji bileşenlerinde artış gözlemlenmiştir.

Moosburger-Will, Bauer, Laukmanis, Horny, Wetjen, Manske, Schmidt-Stein, Töpker ve Horn (2018) tarafından yapılan bir çalışmada karbon fiberlerin ve epoksi bazlı polimer boyutlandırma etkileşiminin ıslatma davranışı, elyaf ve haşılama arasındaki yapışma gücü ve haşılama tabakasının termal stabilitesi gibi yönleri araştırılmıştır. Farklı derecelerde anodik oksidasyon lifleri ve farklı reaktiviteye sahip boyutlar kullanılmıştır. Yüksek derecede anodik oksidasyon, yani yüksek yüzey oksijen konsantrasyonu ve yüksek yüzey enerjisi, fiber ve haşıl dispersiyonu arasında düşük bir temas açısı oluşturmuştur. Ayrıca boyutlandırma dağılımının yüksek reaktivitesi, yani molekül başına düşen yüksek sayıda reaktif epoksi grubu da ıslatma davranışını geliştirmiştir. Bu çalışmada ıslatma davranışının karbon lifler üzerinde bulunan haşıl miktarını etkilediği gözlemlenmiştir. Boyutlandırma tabakasının kimyasal olarak bağlanmış kısmını açığa çıkarmak için boyutlandırılmış liflerin kimyasal haşıl sökülmesi kullanılmıştır. Kimyasal olarak bağlı haşılama moleküllerinin miktarı ağırlıklı olarak fiber yüzeylerin anodik oksidasyon derecesine bağlıdır. Bu nedenle, reaktif yüzey fonksiyonel gruplarının sayısı, lif ve haşılama arasında kimyasal bağların oluşması için sınırlayıcı faktör gibi görünmektedir. Kimyasal ve fiziksel olarak bağlı bulunan boyutlandırma malzemesinin termal haşıl sökme ile çıkarıldığı bu çalışmada boyutlandırmayla birlikte fiber yüzeyinden absorbe olan anodik oksidasyon kaynaklı oksijen fonksiyonelliklerine kıyasla karbonizasyondan sonra fiberden oksijen gruplarının daha yüksek termal stabiliteye sahip olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlar, fiber matris etkileşiminin ve kompozit mekanik özelliklerinin iyileştirilebilir olduğunu göstermiştir. Anodik oksidasyonun neden olduğu boyutlandırma ve ek işlevselliklerin 600 °C'de ısı ile kaldırıldığını ve karbon fiberin karbonizasyondan sonra orijinal durumunda bırakıldığını bulunmuştur.

Altay ve Sarıkanat (2019) tarafından yapılan çalışmada, yüzey modifikasyon işlemlerinin karbon lif takviyeli malzemelerin özelliklerine etkileri incelenmiştir. Kimyasal yüzey işlemine tabii tutulan yüzey işlemsiz PAN tabanlı karbon lifler, silan modifikasyon işlemiyle fonksiyonel yüzeylere sahip olmaktadır. Karbon lif takviyeli epoksi tabanlı prepreg üretilerek oksidasyon işlemi ve silan modifikasyonun karbon lif ve kompozitlerin

özelliklerine etkisi mikro ve makro testlerle incelenmiştir. Yüzey işlemi ve silan modifikasyonun karbon lif ve kompozit plakaların özelliklerine olan etkileri, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), lif çekme testi, lif sıyırma, kısa kırıç kayma, tabakalar arası kırılma tokluğu deneyi ve Iosipescu kayma gerilmesi testleri ile gözlemlenmiştir. Çalışma sırasında, okside edilmiş karbon lifler silan ile modifikasyona uğradıktan sonra üretilen karbon lif takviyeli epoksi tabanlı prepreglerden tek yönlü kompozit plakalar elde edilmiştir. Kimyasal modifikasyon işlemi, lif yüzeyindeki O oranını yükseltirken, silan modifikasyon işlemi, bu oranı %99'luk seviyeye taşımıştır. Bununla birlikte O içeren -C-OH / -C-OR fonksiyonel bağının bulunma yüzdesini de artıran bu işlemler, karbon fiber ve epoksi arasındaki yapışmanın iyi düzeyde olduğunu göstermektedir. Uygulanan işlemler ara yüzeyin kayma oranını, lifin çekme dayanımını, ILSS değerlerini ve tek yönlü karbon lif takviyeli epoksi kompozitlerin lif doğrultusunda ve lif doğrultusuna dik doğrultuda kayma dayanım ve kayma modülü değerlerini artırdığı gözlemlenmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu bölümde kullanılan fiber ve matris malzemesine, sizing-desizing işlemleri için kullanılan yöntemlere, bu yöntemlerin kullanıldığı tasarıma ve test yöntemlerine yer verilmektedir.

3.1 Kullanılan Malzemeler ve Özellikleri

Dolgu malzemesi olarak Toray'ın karbon fiberi (3K) (Çizelge 3.1) seçildi. Matris malzemesi olarak da PP (Çizelge 3.2) tercih edildi. Fiberin teste hazır hale gelene kadar geçtiği işlemlerde NH_4HCO_3 , etanol, saf su ve Ksilen (Çizelge 3.3), (3-aminopropyl)triethoxysilane (Çizelge 3.4) kullanılmıştır. Bu malzemelerin özellikleri aşağıda verilmiştir.

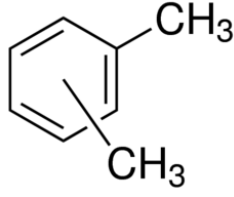
Çizelge 3. 1. Toray 3K fiberin özellikleri (Kawakami, 2010)

ÖZELLİKLER	TORAY 3K KARBON FİBER
Gerilme Direnci	3,530 MPa
Gerilim Modülleri	230 GPa
Başarısızlık Zorlanması	1.5%
Yoğunluk	1.76 g/cm ³
Filament Çapı	7 µm
Akma Dayanımı	198 g / 1000 m

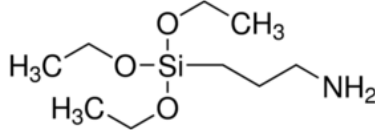
Çizelge 3. 2. PP genel özellikleri (Öktem, Kır, Sarı ve Çöl, 2016)

ÖZELLİKLER	POLİPROPİLEN (C ₃ H ₆) _n
Eriyik Yoğunluğu (g/cm ³)	0,90-0,91
Eriyik akış hızı (°C/kg)	1,3
Isıl İletkenlik (W/m. °C)	2,8
Spesifik Isı (J/Kg. °C)	0,46
Erime Noktası (°C)	160-170 °C
Malzeme Yapısı	Yarı kristal

Çizelge 3. 3. Ksilen genel özellikleri (Anonim, t.y.-b)

ÖZELLİKLER	KSİLEN $C_6H_4(CH_3)_2$
Kimyasal Yapısı	
Yoğunluk (20°C)	0,860-0,870
Tutuşma Sıcaklığı (°C)	463.8
Kaynama Noktası (°C)	139
Malzeme Yapısı	Sıvı
Görünüm	Berrak

Çizelge 3. 4. (3-aminopropyl)triethoxysilane özellikleri (Anonim, t.y.-c)

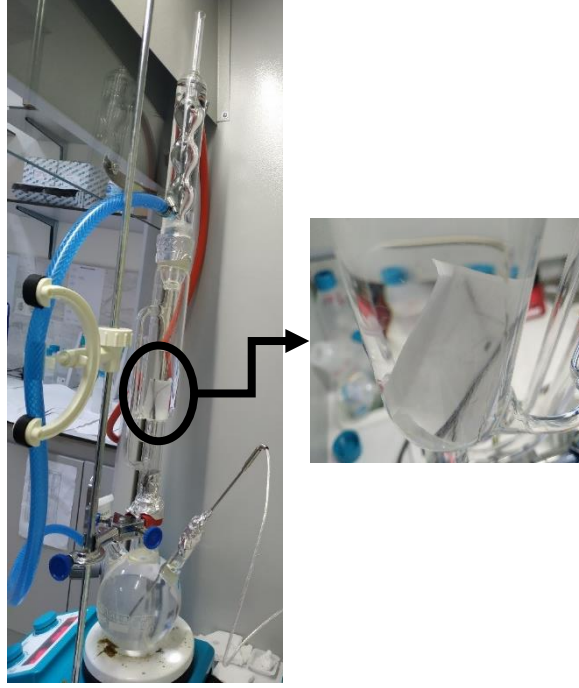
ÖZELLİKLER	(3-aminopropyl)triethoxysilane $(H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3)$
Kimyasal Yapısı	
Yoğunluk (25°C)	0.946 g/mL
pH	11
Kaynama Noktası (°C)	217
Malzeme Yapısı	Sıvı

3.2. Kullanılan Yöntemler

3.2.1. Desizing işlemi için kullanılan yöntemler

- Sokslet ekstraksiyonu

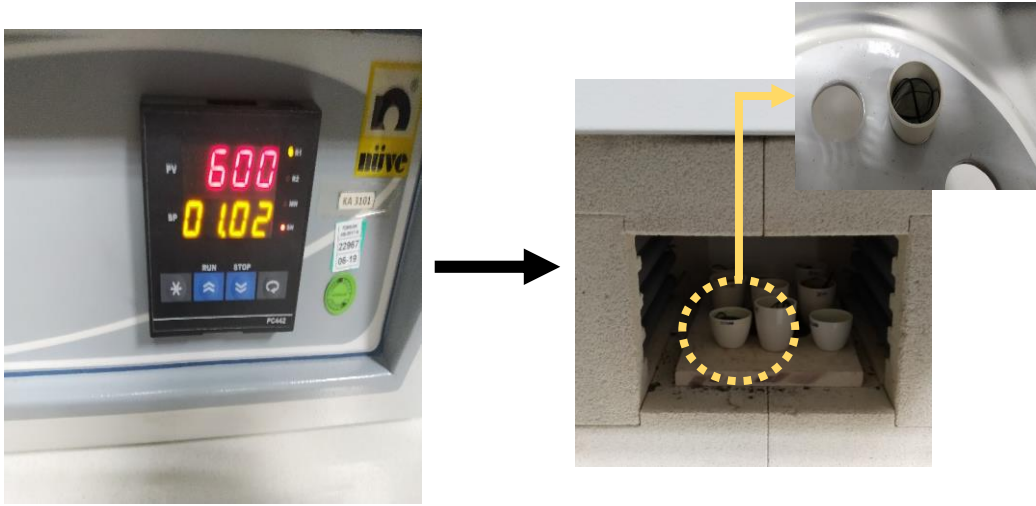
Sokslet ekstraksiyonu, katı bir malzemeden herhangi bir bileşiği ekstrede etmek için kullanılan deney düzeneğidir (Şekil 3.1). Kullanılan karbon fiberin yüzeyi epoksiyle kaplı olup, buradaki fonksiyonel grupların kaldırılması için Sokslet ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. 24 saat boyunca gerçekleşen bu işlemde çözücü olarak aseton (C_3H_6O) kullanılmıştır. Sistemin içerisinde yer alan aseton 56 °C'de kaynamaya başlayarak işlem boyunca iki saatte bir devir daim yapmıştır. Yerleştirilen CF üzerinde 12 kez toplanarak boşaltılmıştır.



Şekil 3. 1. Soxhlet ekstraksiyon işlemi

- **Termal desizing**

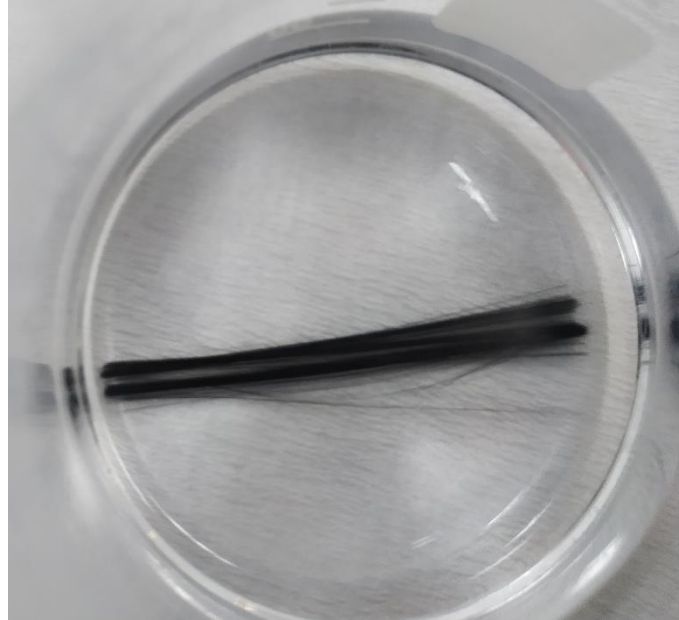
Yüzeydeki kaplamanın kaldırılması için kullanılan bir diğer yöntem olarak termal desizing kullanılmıştır. Soğuk halde bulunan kül fırınına yerleştirilen karbon fiber, 600 C'ye kadar ısıtılarak 1 saat boyunca Nüve MF 106 kül fırını içerisinde bekletilmiştir (Şekil 3.2).



Şekil 3. 2. 600 °C'deki kül fırınına yerleştirilen karbon fiberler

▪ **Aseton ile gerçekleştirilen desizing işlemi**

50 ml aseton çözücü içerisinde yerleştirilen karbon fiber 24 saat boyunca bekletilmiştir (Şekil 3.3).

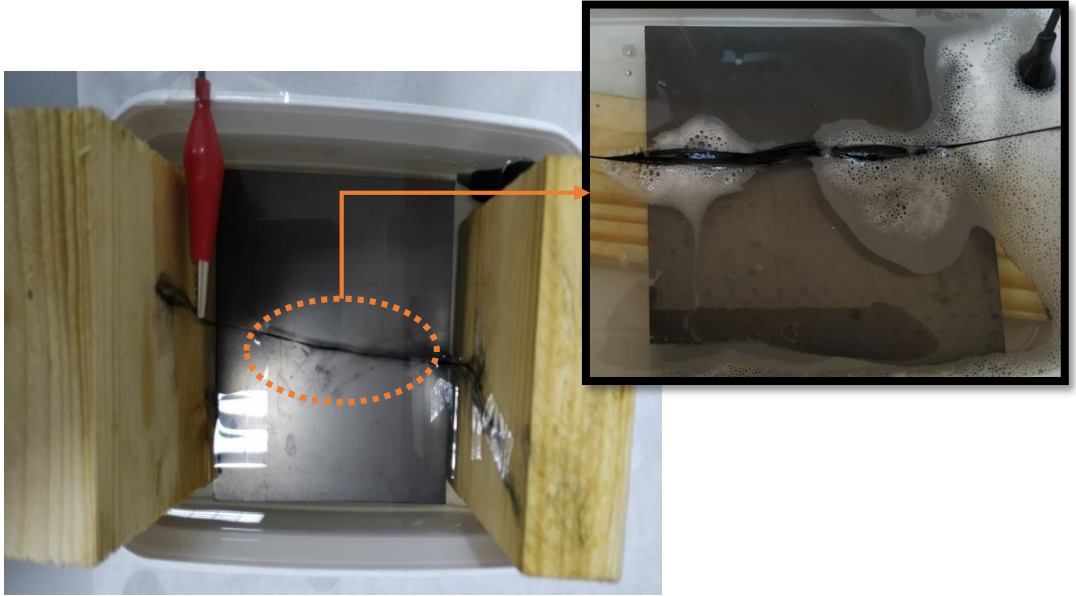


Şekil 3. 3. Asetonun içerisinde 24 saat bekletilen CF

3.2.2. Elektrokimyasal yöntem

Desizing işlemleri arasından seçilen termal desizing işlemine maruz kalan CF'yi kullanarak yüzey işlemlerine devam edilmiştir. Desizing işlemi uygulanarak yüzeyindeki kaplaması kaldırılan CF üzerinde yeni bağlar kurması için fonksiyonel gruplar oluşturulması istenir. Yüzeyde yeni fonksiyonel gruplar oluşturmak için oksidatif yüzey işlemleri arasından elektrokimyasal oksidasyon işlemi seçilmiştir. Bu işlem için hazırlanan tasarımda %5'lik amonyum bikarbonat (NH_4HCO_3) + saf su karışımının yer aldığı bir kap içerisine grafit plaka yerleştirmiştir.

Karbon lif yüzeyinde aktif fonksiyonel gruplar oluşturmak için karbon lif üzerine 0.5 A/m² DC güç kaynağı kullanarak kimyasal oksidasyon işlemi uygulanmıştır. Bu işlem sırasında karbon lif ve grafit plaka sırasıyla katot ve anot olarak kullanılmıştır (Şekil 3.4). Bu işlem için Wen, Xu, Qian, Y. Zhang, Wang, Song, Dai ve C. Zhang (2019)'in yaptıkları çalışma göz önünde bulundurulmuştur.



Şekil 3. 4. Elektrokimyasal oksidasyon işlemi için kurulan düzenek

3.2.3. Ultrasonik banyoda yıkama

Elektrokimyasal işlem uygulanan karbon fiberler ultrasonik banyodan geçirilerek üzerinde kalan partiküllerden ayrılması sağlanıyor. Bu işlem 30 dakika boyunca gerçekleştirilmiştir. İşlemin sonunda fiber tekrardan saf su ile yıkanarak 60 °C’de 2 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır.

3.2.4. Silanlama işlemi

Silanlama işlemi için 2 farklı yöntem denenmiştir.

❖ 1. Yöntem

%95 etanol + %5 saf su çözeltisine 2 gr APS eklendi (Şekil 3.5). Çözeltinin pH’ı ilk durumda 7’nin üzerindediydi (Şekil 3.6). C_2H_5OH kullanılarak 4-5’e düşürüldü (Şekil 3.7). Çözelti bir saat karıştırıldıktan sonra, içerisine CF konularak 40 dakika bekletildi (Şekil 3.8) ve ardından saf su ile yıkanarak 80 °C’de 12 saat kurutuldu.



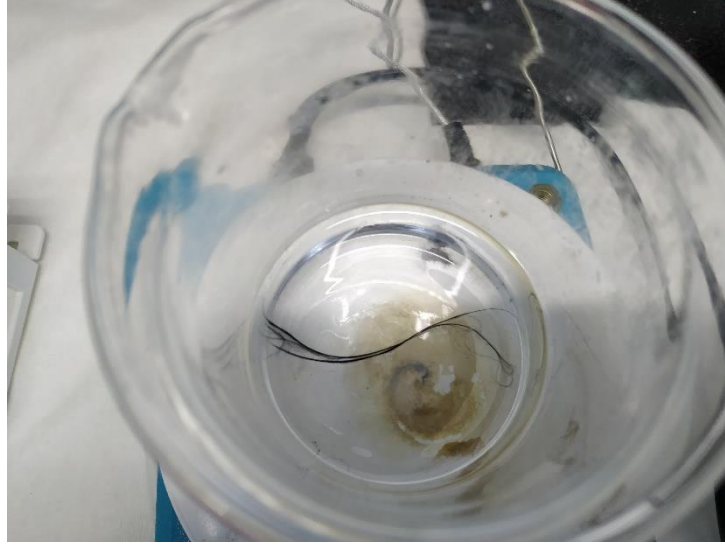
Şekil 3. 5. Birinci yöntemin hazırlanışı



Şekil 3. 6. İlk durumdaki pH



Şekil 3. 7. Son durumdaki pH



Şekil 3. 8. Hazırlanan silanlama işlemi içerisinde bekletilen CF

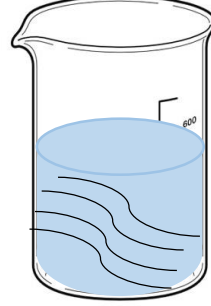
❖ 2. Yöntem

%5 (3-aminopropyl)triethoxysilane; %90 etanol+%5 saf su içerisinde eklenerek bir saat boyunca karıştırılır (Şekil 3.9) ve ardından içerisinde CF konularak bekletilir (Şekil 3.10). Ardından CF saf su ile yıkanarak 80 °C’de kurumaya bırakılır.

1 Saat Karıştırma İşlemi



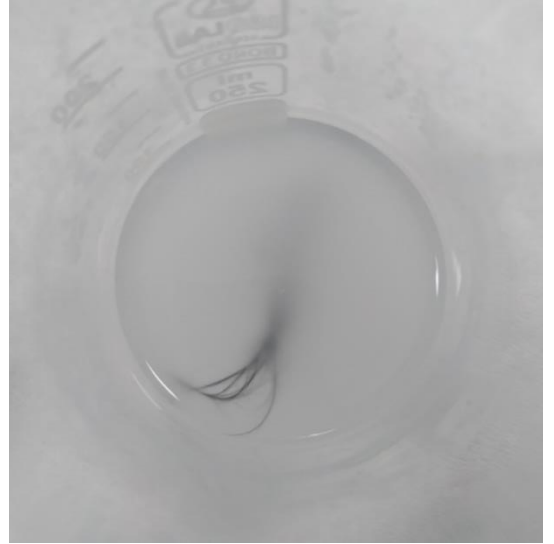
CF'lerin Hazırlanan Karışım
İçerisinde 40 Dakika Bekletilmesi



Şekil 3. 9. Sizing karışımının hazırlanmasının şematik gösterimi (T. Zhang, Song, Zhao ve B. Zhang, 2018)



(a)

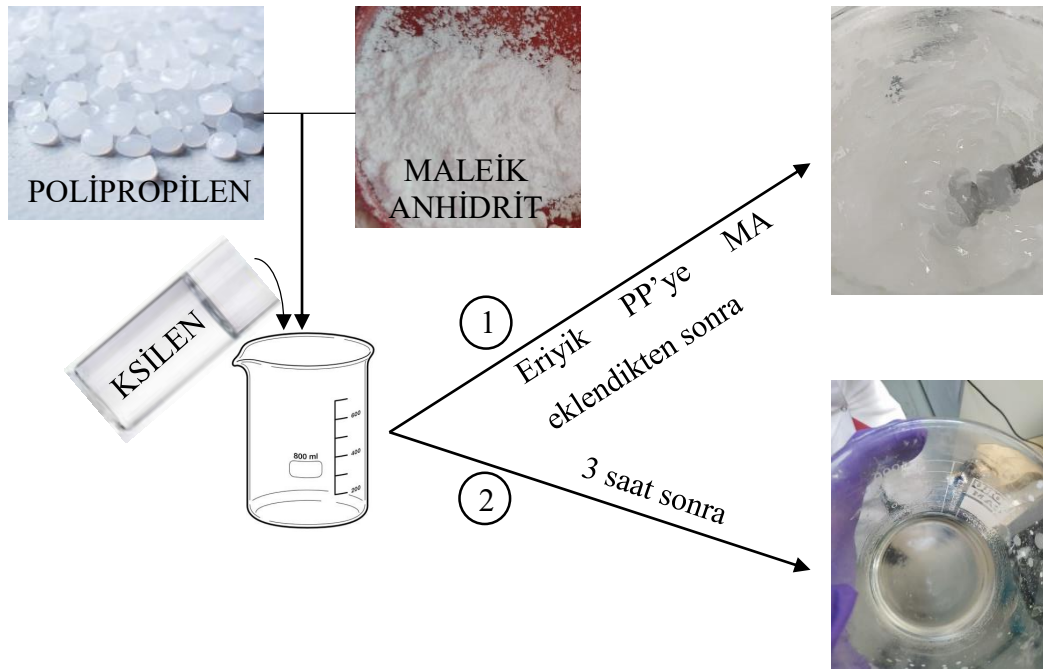


(b)

Şekil 3. 10. Hazırlanan karışım içerisine bırakılan CF'nin ilk hali (a) ve son hali (b)

3.3. Matris ve Fiberlerin Hazırlanması

Bu çalışmada PP matris ve karbon fiber kullanılarak termoplastiklerin fiberle olan ara yüzeyi incelenmiştir. PP matris, organik bir çözücü olan Ksilen ile çözdürüldü. Erime noktası 160 °C olan PP'ye 1:10 oranında ksilen eklenerek erime noktası 153 °C'ye kadar düşürüldü ve daha kısa sürede erimesi sağlandı. 1 saatte tamamen eriyik hale gelen PP'ye %5 ve %10 oranında maleik anhidrit eklendi (Mutlu, 2005). Eklenen maleik anhidrit ile homojen bir yapı oluşması için 120 °C'de 2 saat bekletilen matris malzemesi, tamamen sıvı haldeyken dökme işleminin rahat bir şekilde yapılmasını sağlar. Matrisin hazırlık aşaması Şekil 3.11'de görüldüğü gibidir.



Şekil 3. 11. Matrisin hazırlık aşaması

3.4. Pull-Out Test Düzenegi

Pull-out testi için hazırlanan numunelerde 3 farklı durum ele alınmıştır. Bunlar, elektrokimyasal işlem ve silanlama işlemi uygulanan; elektrokimyasal işlem uygulanmadan silanlama işlemine tabii tutulan ve yalnızca yakma işlemi uygulanmış olup başka bir işleme tabii tutulmamış olanlardır.

İlk yapılan deneyde 10, 20, 30, 40, 50 mm boylarındaki 5 adet numune (Şekil 3.12) 100 mm/dk hızla test edilmiştir. Bu test sırasında elde edilen veriler Denklem 2.3'te verilen formülde kullanılarak elde edilen çıktılara göre lif boyu-kuvvet grafiğini oluşturmuştur.



Şekil 3. 12. 10, 20, 30, 40, 50 mm'lik numuneler

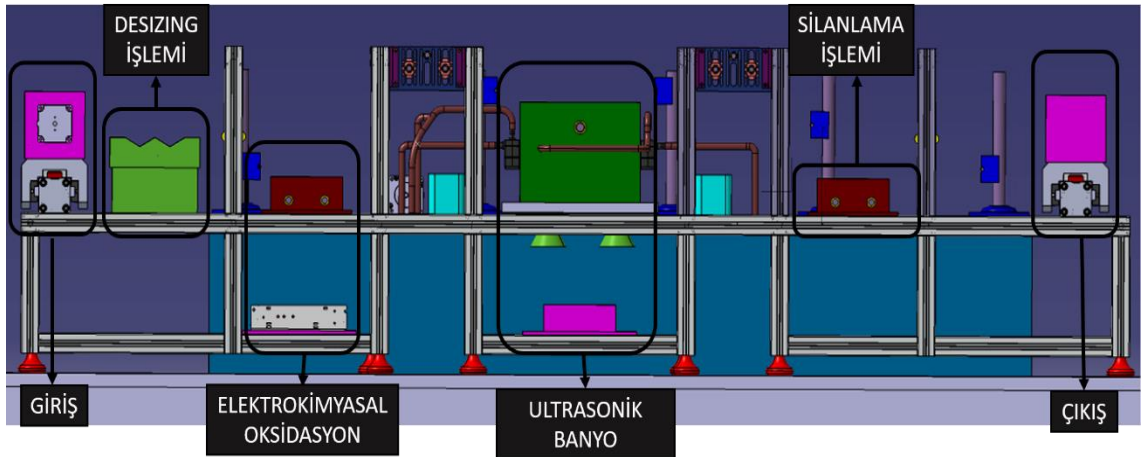
İkinci denemede ise 5 / 7,5 / 10 /12,5 / 15 / 17,5 / 20 / 22,5 / 25 mm boylarındaki 9 adet numune (Şekil 3.13) kullanılmıştır.



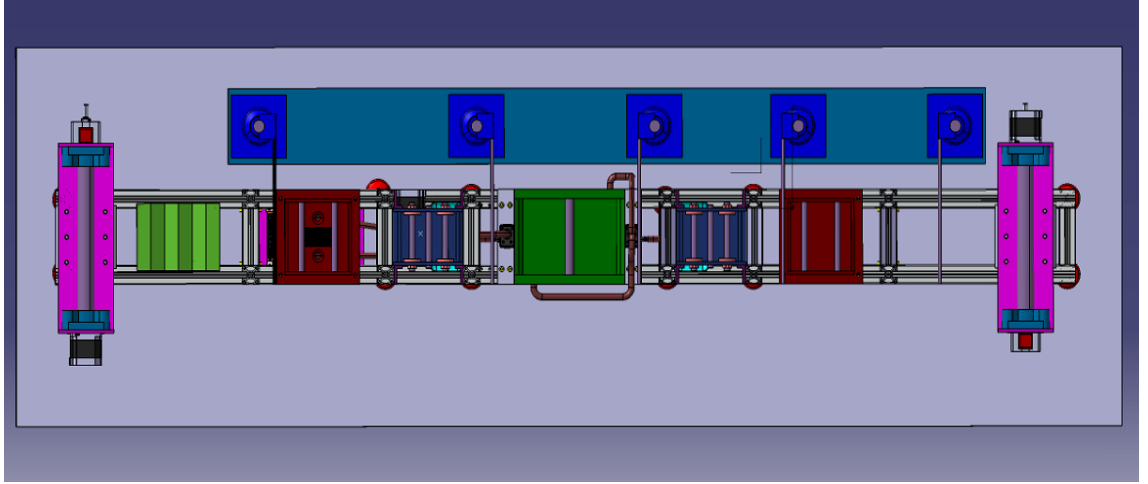
Şekil 3. 13. 5 / 7,5 / 10 / 12,5 / 15 / 17,5 / 20 / 22,5 / 25 mm'lik numuneler

3.5. Desizing-Sizing İşlemi İçin Tasarlanan Uyumlaştırma Sistemi

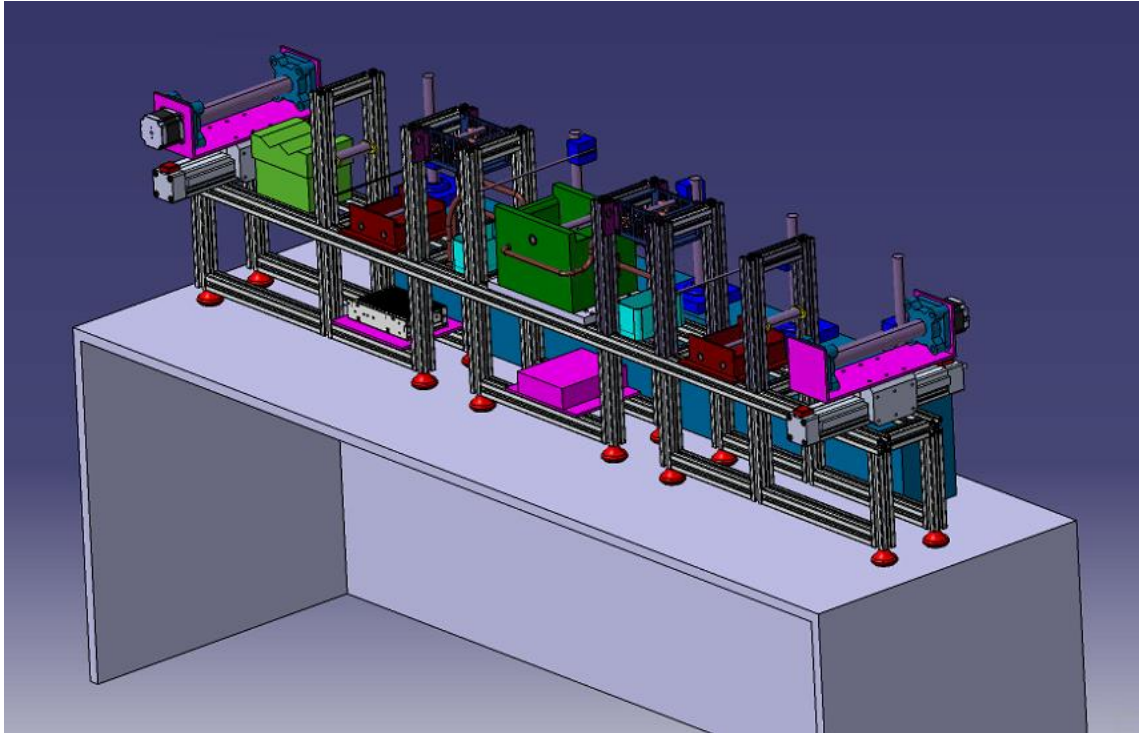
Desizing işleminden sizing işlemine kadar adım adım gerçekleştirilen denemelerin seri hale getirilmesi için Catia V5 programı aracılığıyla bir uyumlaştırma sistemi tasarlanmıştır (Şekil 3.14, Şekil 3.15, Şekil 3.16).



Şekil 3. 14. Desizing-sizing işlemi için tasarlanan uyumlaştırma sistemi



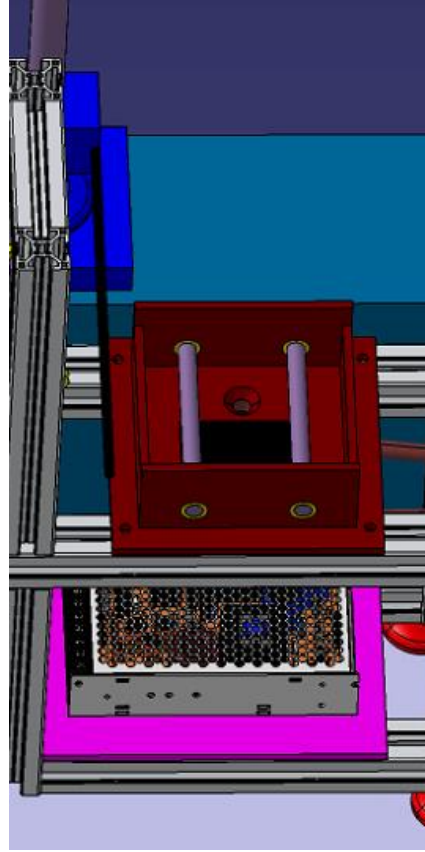
Şekil 3. 15. Tasarlanan sistemin üstten görünümü



Şekil 3. 16. Tasarlanan sistemin 3B görünümü

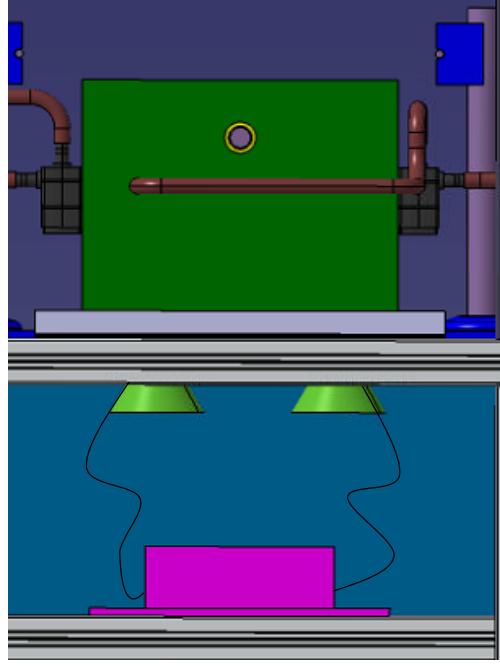
Bu sistem endüstride sıklıkla kullanılan karbon fiber ve buna ek olarak aramid ve cam fiber malzemesi için uygun olarak tasarlanmıştır. Sisteme giren fiberler, öncelikle bir desizing işlemi için yüksek sıcaklıktaki kül fırınından geçiriliyor.

Ardından gerginleştirici miller yardımıyla elektrokimyasal işlemin gerçekleşeceği havuza geliyor (Şekil 3.17). Fiberin havuza yaklaştığı noktada yer alan mil ve havuzun içerisinde yer alan plaka grafitten yapılmış olup, buradaki anot ve katot görevini üstleniyor. Bu havuzda ortak kullanıma uygun olması amacıyla bir su pompası yer alıyor. Bu su pompası gerektiği durumlarda içerisinde yer alan sıvıyı çekerek sistemi boşaltıyor.



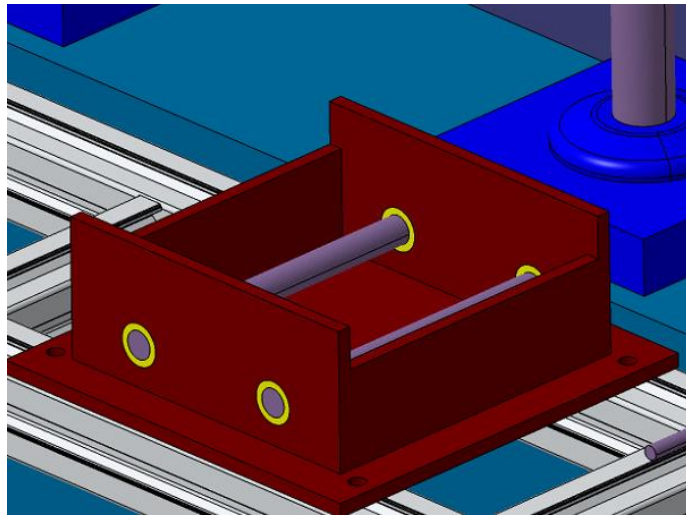
Şekil 3. 17. Elektrokimyasal işlemin gerçekleşeceği kısım

Aynı prensibe sahip olan ultrasonik banyo (Şekil 3.18) adımında ise bir Ultrasonik jeneratör ve titreştirici kullanılarak işlem gerçekleştiriliyor. Bu işlem sırasında titreşimin iyi bir şekilde iletilmesi için alüminyum bir kap tasarlandı.



Şekil 3. 18. Ultrasonik banyo

Ultrasonik banyo işleminden sonra sıcak hava üfleme bir kurutma sistemi kullanılarak fiber kurutulur ve son adımda silanlama işleminin gerçekleşeceği havuza gelir. (Şekil 3.19). Bu işlem tüm fiber elemanlarda kullanılıyor.

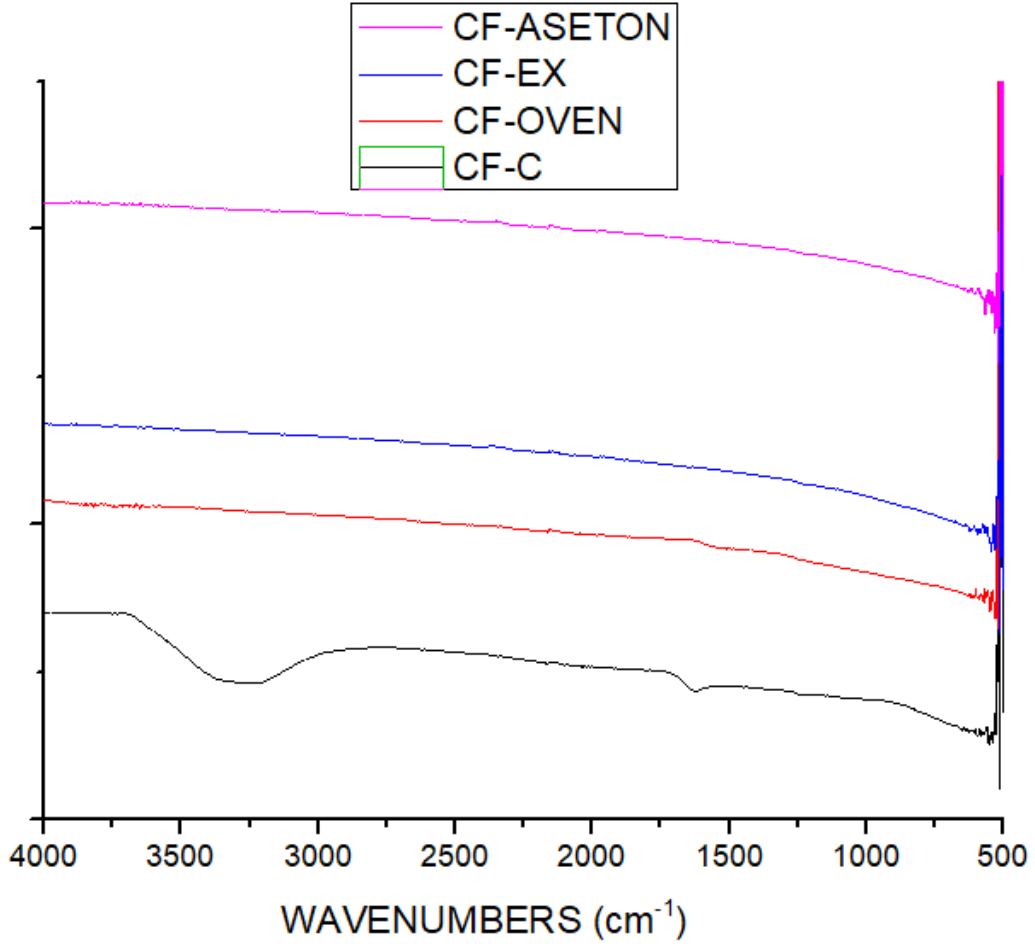


Şekil 3. 19. Silanlama işleminin gerçekleşeceği kısım

4. BULGULAR

Yapılan denemelerin sonuçları bu bölümde yer almaktadır.

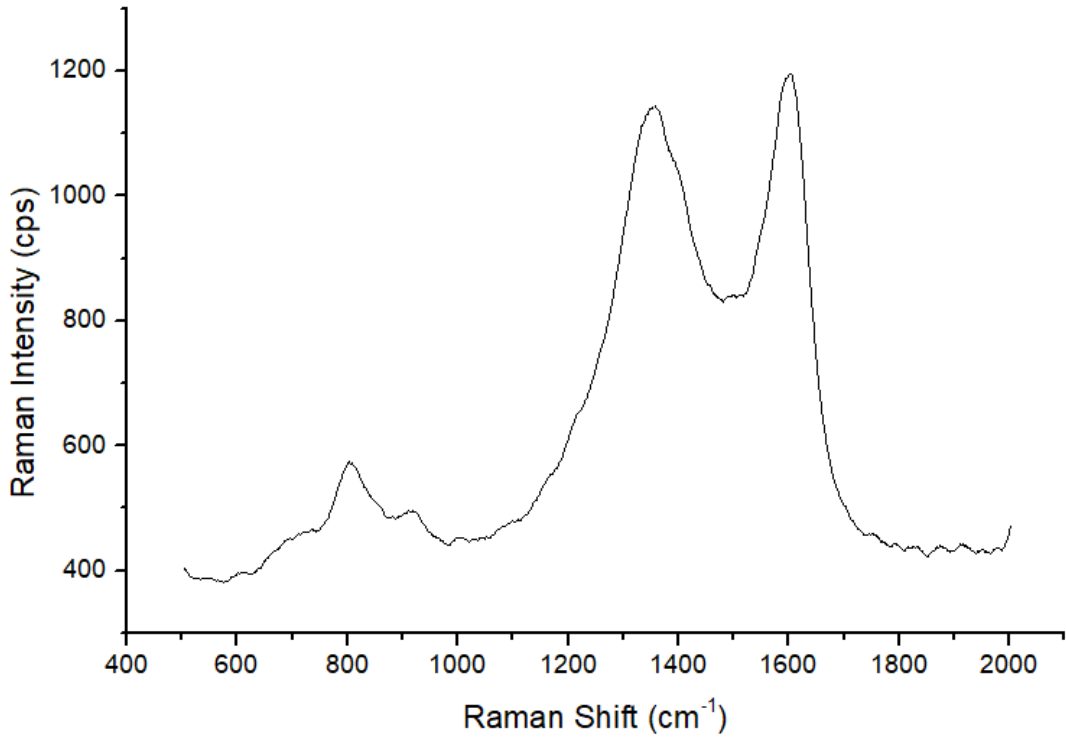
İşlemlerin 1. adımında yer alan desizing işlemi için uygulanan üç yöntem için FTIR sonuçları Şekil 4.1’de verilmiştir.



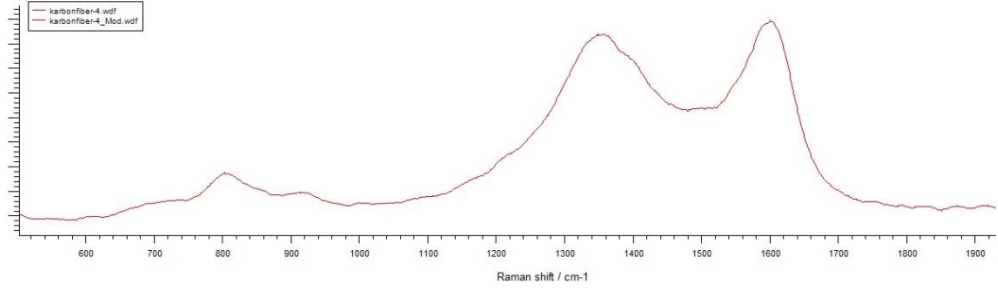
Şekil 4. 1. Toray 3K CF (CF-C), yakılan CF (CF-OVEN), Ekstraksiyon yapılan CF (CF-EX) ve asetonda bekletilen CF’lerin (CF-ASETON) FTIR sonuçları

Asetonla, Sokslet ekstraksiyon yöntemiyle ve yakma ile yapılan 3 farklı desizing yönteminin FTIR sonuçları değerlendirildiğinde saf Toray CF üzerinde bulunan kaplamanın kalkmasında etkili olduğu görüldü. Kül fırınında 600 °C’de yakılan karbon fiberin RAMAN spektrumu da Şekil 4.2.a’da, epoksi reçine kaplı karbon fiberin RAMAN spektrumu ise Şekil 4.2.b’de verilmiştir. RAMAN analizi Bursa Teknoloji Koordinasyon

ve Ar-Ge Merkezi'nde 532 nm lazer ile çalışılarak gerçekleştirilmiştir. 600 °C'de yakılan karbon fiberde 802, 1349 ve 1602 cm^{-1} dalga boylarında pikler gözlemlenmiştir. İşlem görmemiş karbon fiberde ise 825, 1385 ve 1620 cm^{-1} dalga boylarında pikler gözlemlenmiştir. Literatürde yer alan çalışmalarla da (Zhang, Yi ve Wang, 2017) (Li ve Xian, 2019) karşılaştırılan bu grafiklerde dalga boylarının değerleri birbirine çok yakın çıkmıştır. 1385 ve 1620 cm^{-1} dalga boylarında oluşan pikler D ve G bandı olarak adlandırılır. Sp² hibritleşmesi bulunan karbon fiberlerde gözlemlenen D bandı, fiber sisteminin düzensiz yapısından kaynaklanmaktadır. G bandı ise C-C bağıını ifade eder ve bu modlar tüm sp² hibritleşmesi bulunan karbon sistemlerinde ortaktır. Epoksi reçine kaplı CF'lerin ve 600 °C'de işlem görmüş CF'lerin RAMAN spektrumları karşılaştırıldığında fiberin karakteristik yapısında bir bozunma meydana gelmediği sonucuna varılmıştır.



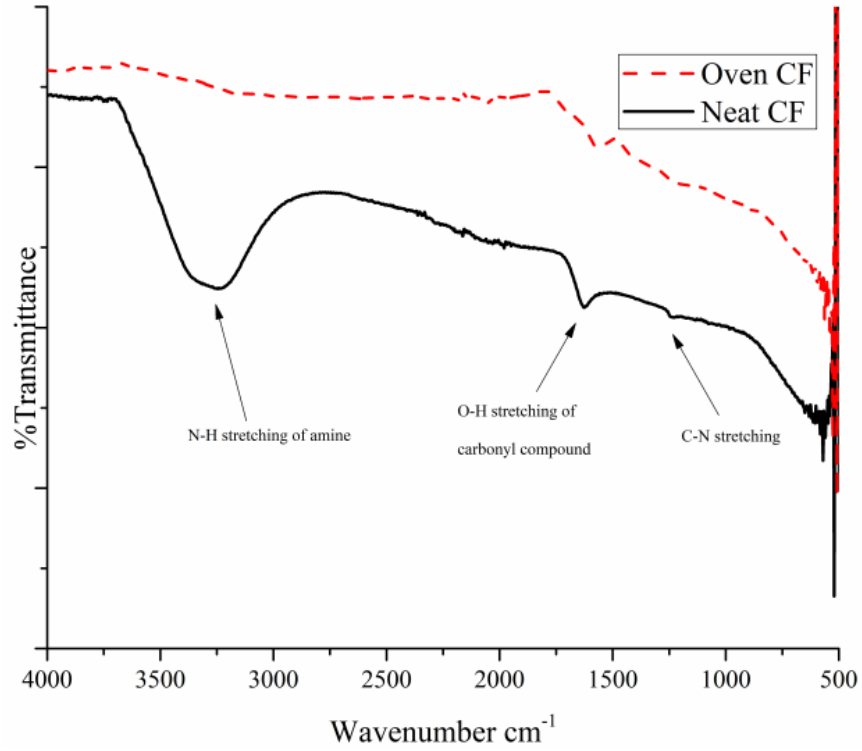
(a)



(b)

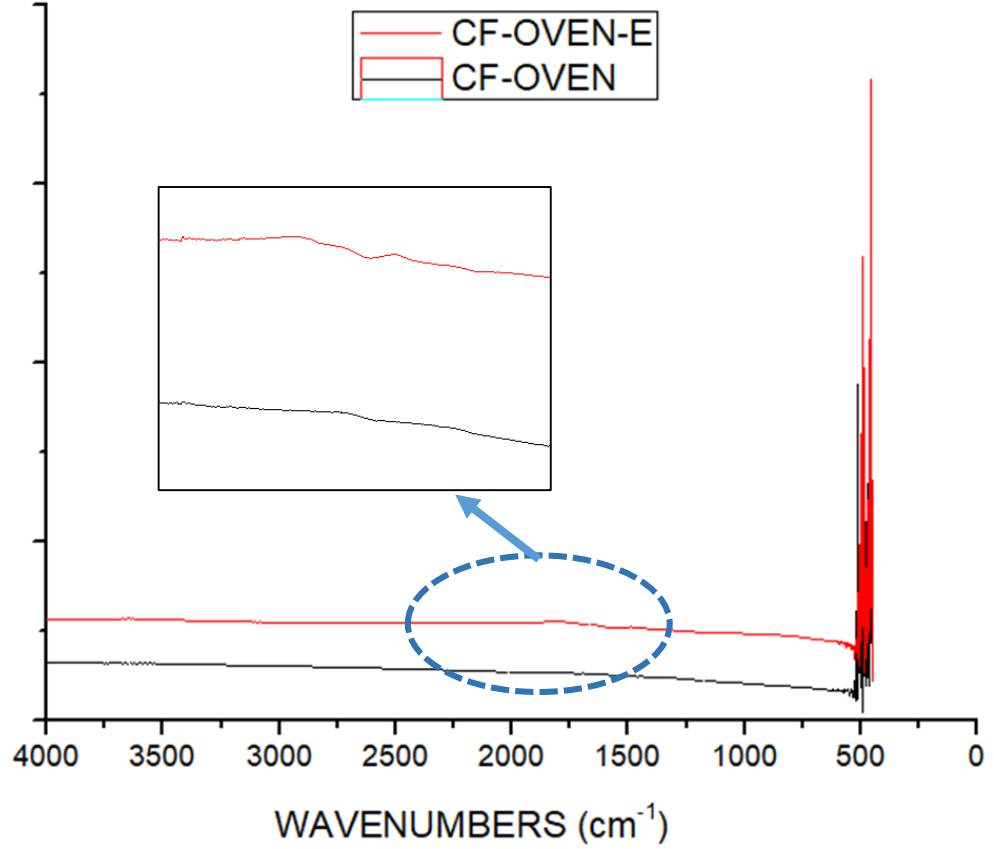
Şekil 4. 2. (a) 600 C'de yakılan karbon fiberin Raman spektrumu, (b) Epoksi reçine kaplı karbon fiberin Raman spektrumu

Yakma işlemi hem diğer yöntemlere göre daha kısa sürede uygulanabilir olması ve diğer yöntemlere göre daha pratik olması nedeniyle kullanılacak yöntem olarak belirlenmiştir. Şekil 4.3'te görüldüğü gibi 600 °C'de yakılan karbon fiber üzerindeki kaplama kaldırılmıştır.



Şekil 4. 3. Toray CF (Neat CF) ve yakılan CF (Oven CF) 'nin FTIR sonuçları

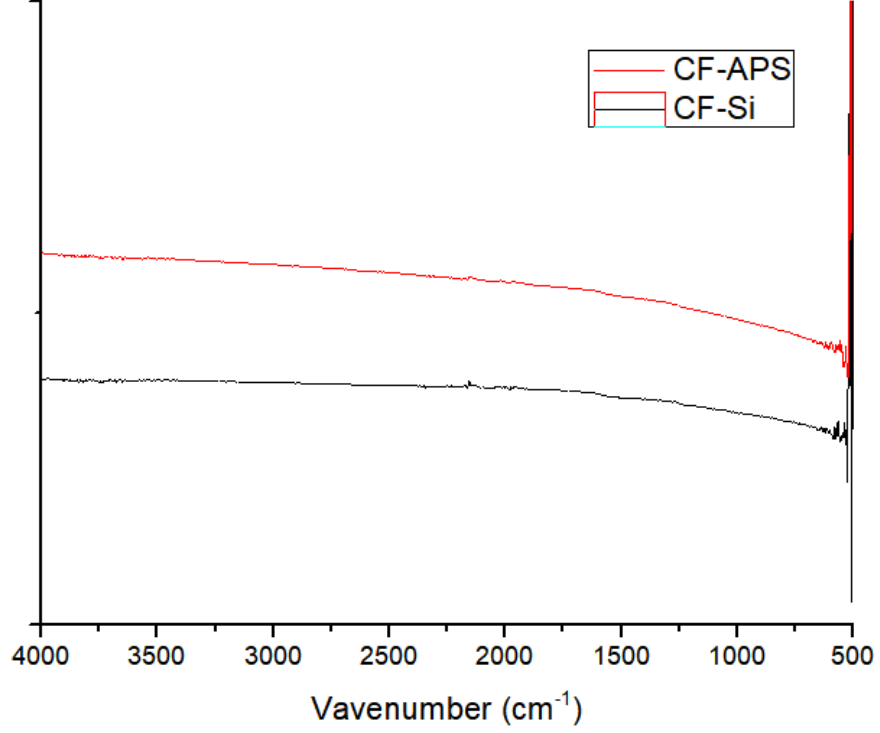
Yüzeydeki kaplamanın kalkmasından sonra yüzeyde fonksiyonel grup oluşması için uygulanan elektrokimyasal işlemin etkisi de Şekil 4.4'teki FTIR sonuçların yer almaktadır. Yapılan çalışmalarda elde edilen FTIR grafiğine bağlı olarak, bu çalışmada elde edilen veriler değerlendirilmiştir (Dai, Shi, B. Zhang, Li ve Z. Zhang, 2011).



Şekil 4. 4. 600 °C'de yakılan CF'lerin elektrokimyasal işleme uğramış (CF-OVEN-E) ve uğramamış (CF-OVEN) örneklerinin FTIR sonuçları

Elektrokimyasal işlemde önce ve sonra alınan verilerdeki farkın belirgin bir düzeyde olmaması sonucunda bu işlemin gerekli olup olmadığı konusunu öne çıkarmıştır. Bunun için hem elektrokimyasal işlem uygulanan hem de uygulanmayan fiberler için ayrı ayrı test numuneleri hazırlanmıştır.

Fiberin matris ile birleşmesi için ihtiyaç duyulan desizing işlem adımlarının ardından sizing ajanı ile silanlama işlemi gerçekleştirilmiştir.

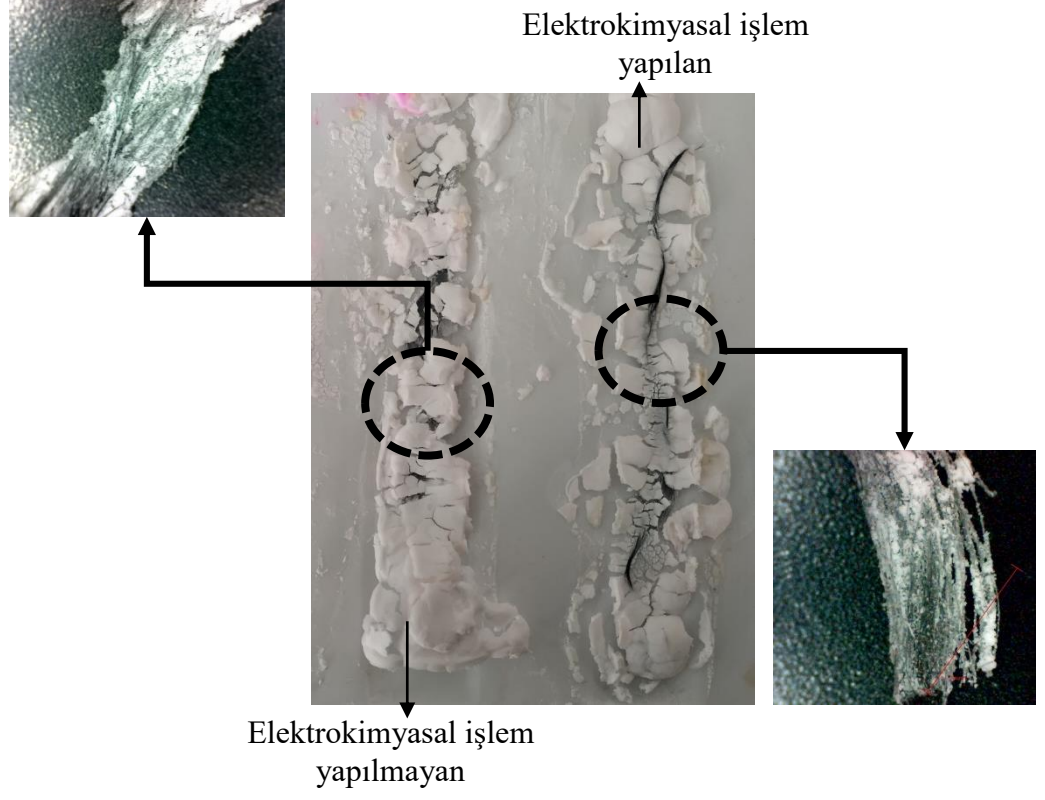


Şekil 4. 5. 1. yöntem ile sizing yapılan (CF-APS) ve 2. yöntem ile sizing yapılan (CF-Si) CF'lerin FTIR sonuçları

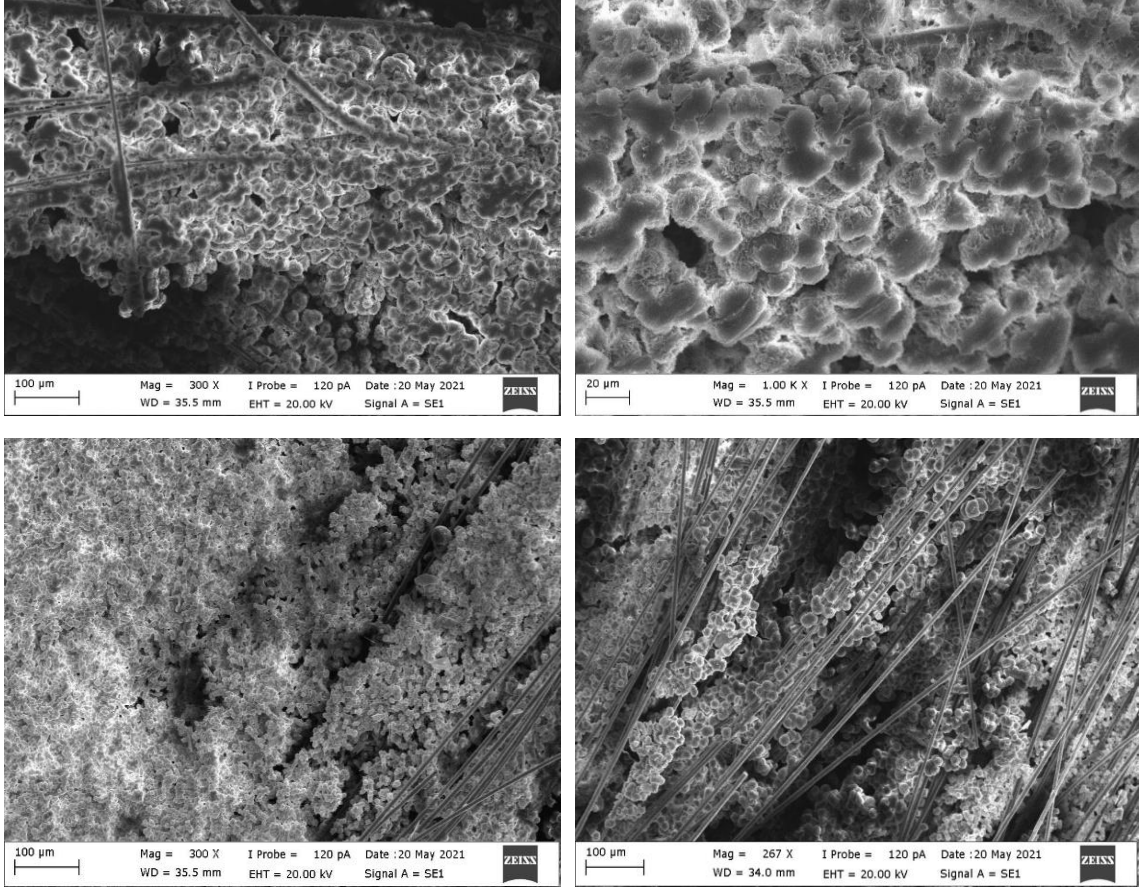
Kullanılan iki farklı silanlama işlemlerinin uygunluğunu değerlendirmek için yapılan FTIR sonucu Şekil 4.5'te verilmiştir. 1 yöntemde APS kullanılarak yapılan işlem ile 2. yöntemde (3-aminopropyl)triethoxysilane ile yapılan işlemin FTIR sonuçlarının birbirine çok yakın çıkmasıyla uygulanabilirliği daha pratik olan 2. yöntemin kullanılmasına karar verilmiştir.

Desizing ve sizing işlemlerinin ardından elde edilen CF'ler termoplastik malzemeyle kaplanmaya hazır hale getirildi. Uygulanan işlem adımları arasından elektrokimyasal işlemin yapıldığı ve yapılmadığı CF'lerin yüzeyiyle termoplastik malzeme olarak seçilen PP'nin oluşturduğu ara yüzeyin optik mikroskop görüntüleri Şekil 4.6'daki gibidir. Şekil 4.7'de ise elektrokimyasal işlemin yer aldığı işlem adımlarına maruz kalarak PP ile

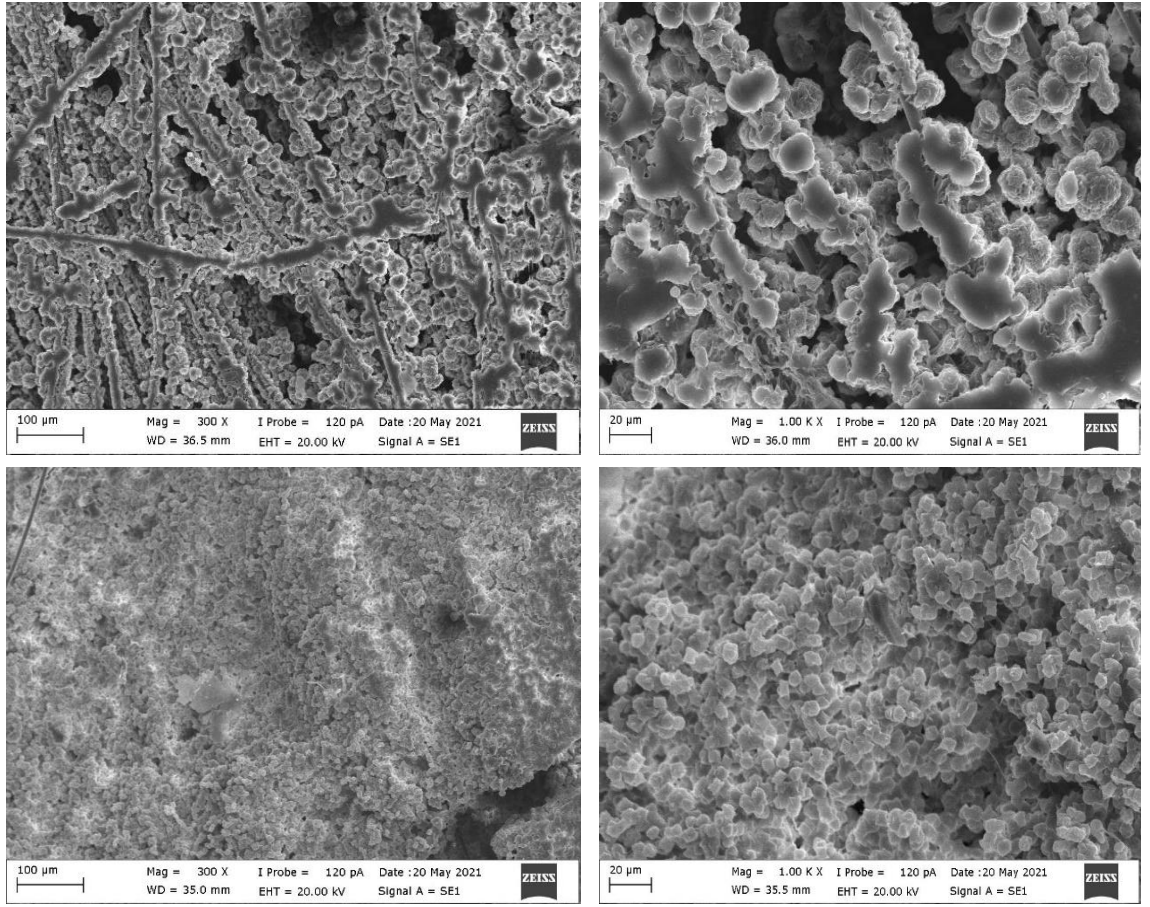
kaplanan CF'lerin SEM görüntüleri verilmiş olup, Şekil 4.8'de elektrokimyasal işlem görmeden PP ile kaplanan CF'lerin SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4. 6. PP matris ile kaplanan iki farklı özellikteki karbon fiberin optik mikroskoptaki görünümü

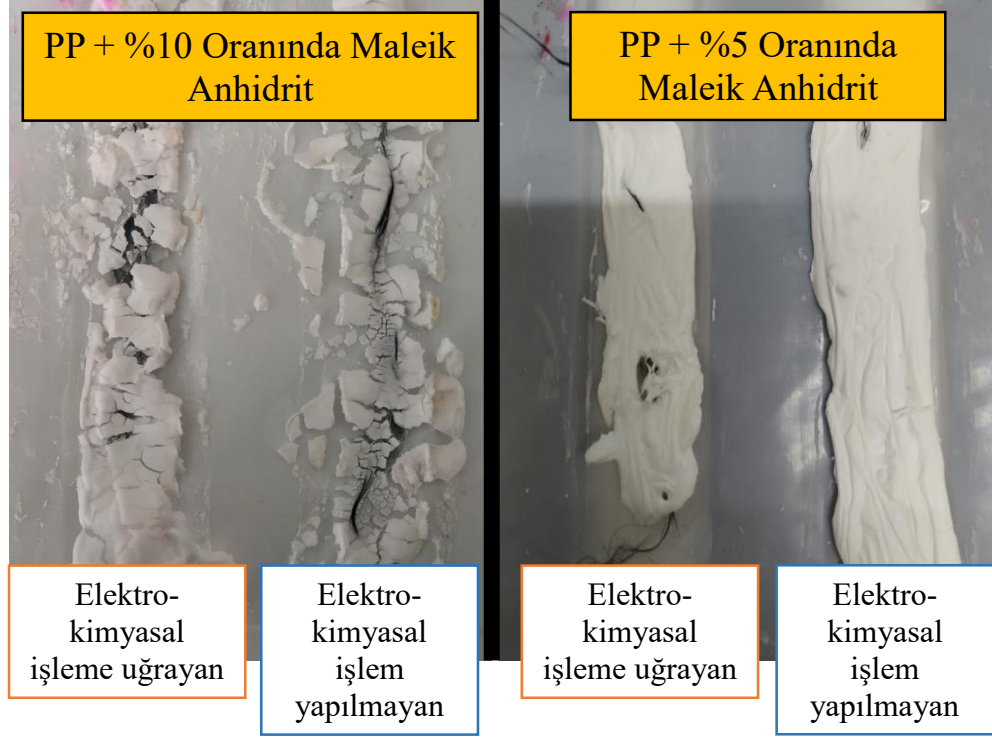


Şekil 4. 7. Elektrokimyasal işlem ve sizing işlemi uygulandıktan sonra PP ile kaplanan CF'ler



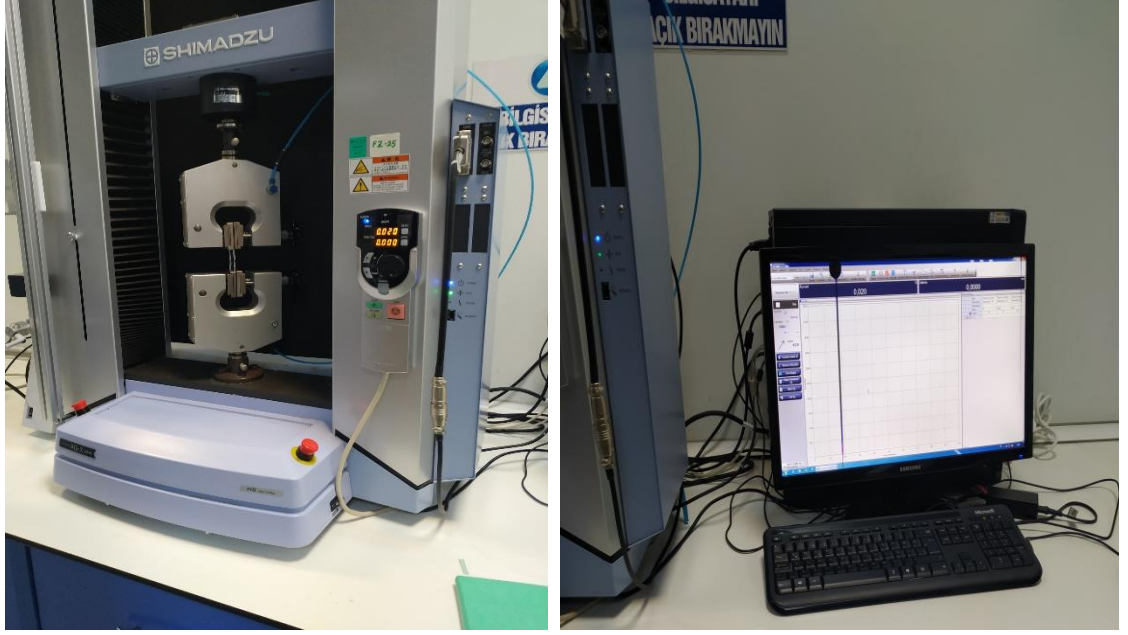
Şekil 4. 8. Elektrokimyasal işlem uygulanmadan sizing işlemi uygulanan ve sonra PP ile kaplanan CF'ler

Maleik anhidrit miktarının etkisini gözlemlemek için iki farklı oranda MA kullanıldı. Maleik anhidrit oranının yükseldikçe matraste parçalanmalar meydana getirdiği gözlemlendi (Şekil 4.9).



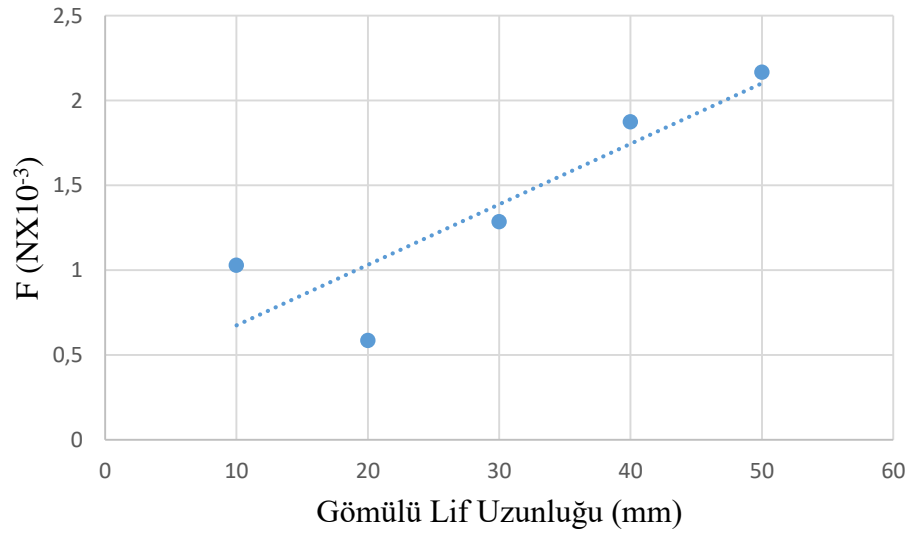
Şekil 4. 9. Elektrokimyasal işlem uygulanan ve uygulanmayan CF'lerin farklı oranlarda MA eklenerek hazırlanmış yapıları

10,20,30,40 ve 50 mm boylarında hazırlanan pull-out test numuneleri, 3 farklı durumu test etmek için tek tek hazırlanmıştır. 5 numune elektrokimyasal işlem ve silanlama işlemi uygulandıktan sonra matris içerisinde yerleştiren fiberler, 5 numune elektrokimyasal işlem uygulanmadan silanlama işlemi yapılarak matris içerisinde yerleştirilen fiberler ve yalnızca 600 °C'de yakılarak matris içerisinde yerleştirilen fiberler Instron cihazında (Şekil 4.10) 100 mm/dk hızla çekilmiştir. 3 farklı özellikteki toplam 15 tane numunedan elde edilen sonuçlar Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de verilmiştir.

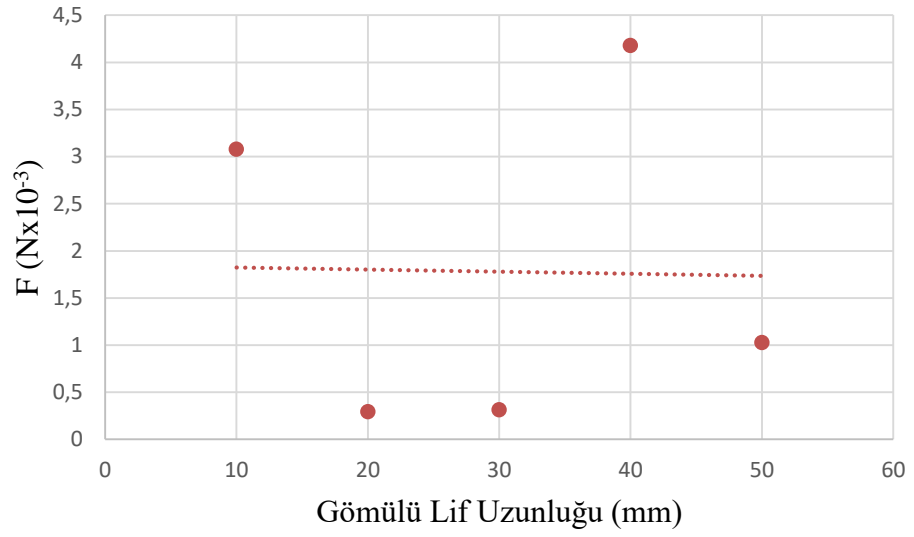


Şekil 4. 10. Pull-out testi için kullanılan cihaz

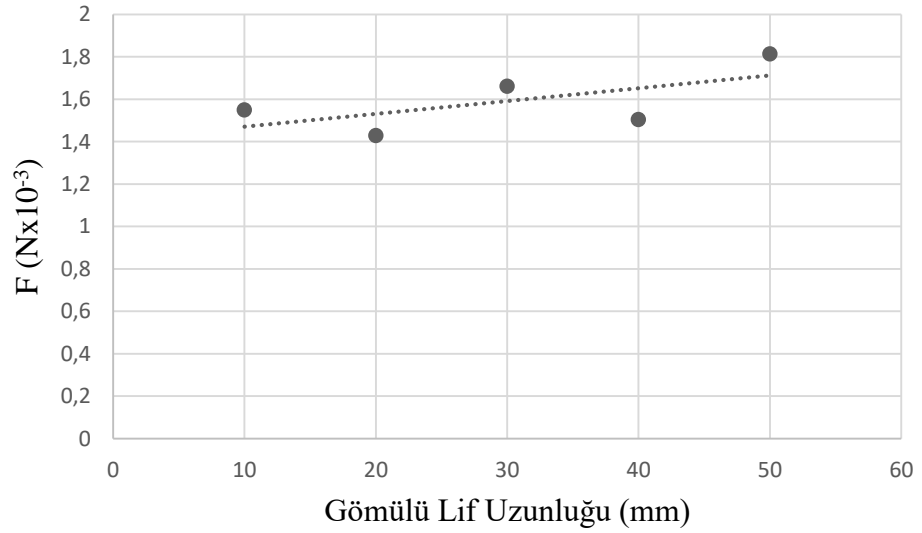
Bu işlem sonucunda elde edilen F-L grafiği aşağıdaki gibidir.



Şekil 4. 11. 600 °C + Elektrokimyasal işlem ve sizing işlemi uygulandıktan sonra PP ile kaplanan CF'ler

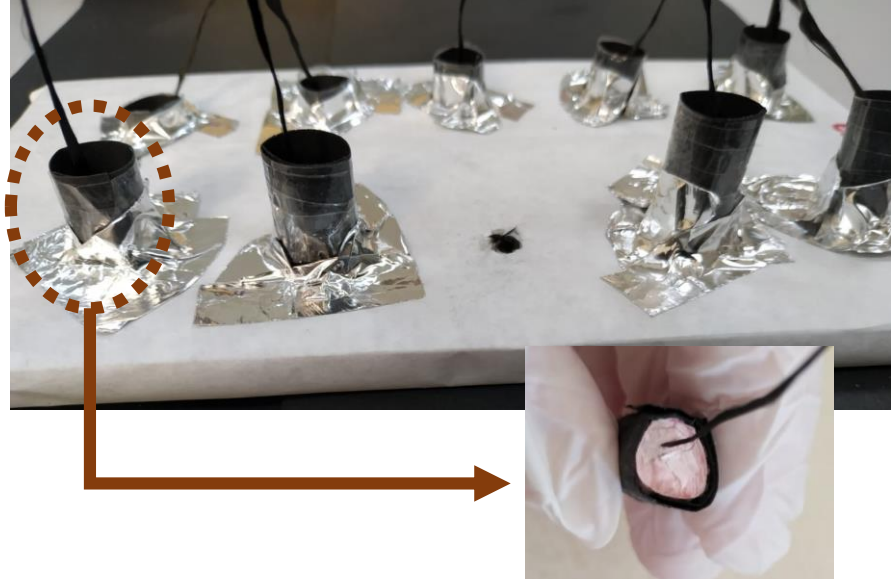


Şekil 4. 12. 600 °C’de yakılan + Elektrokimyasal işlem yapılmayan + Sizing işlemi yapılan ve PP ile kaplanan CF’ler

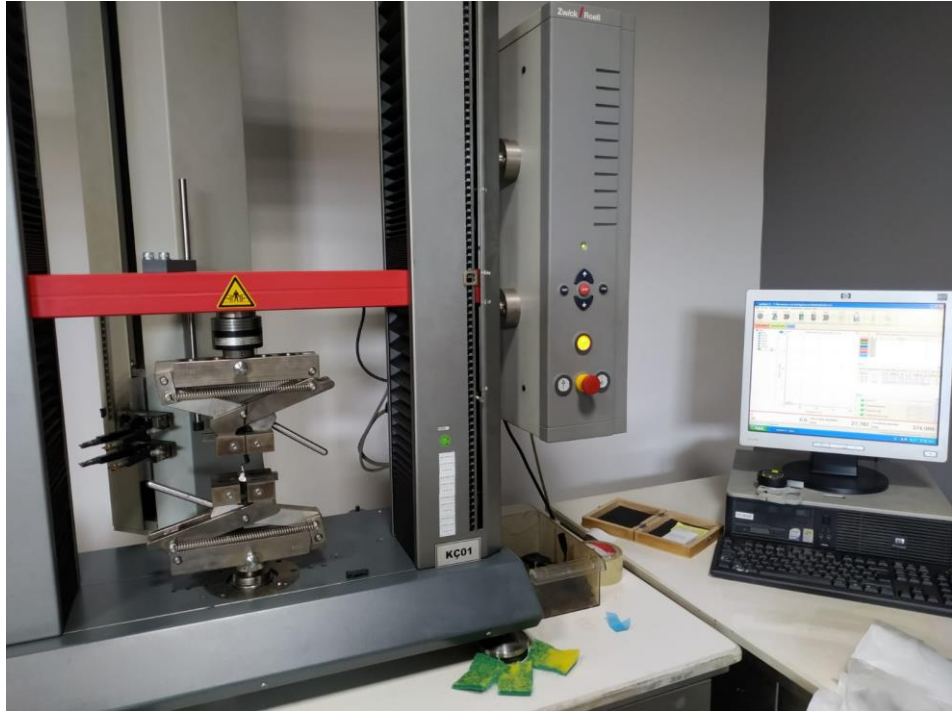


Şekil 4. 13. 600 °C’de yakılan + Elektrokimyasal işlem ve sizing işlemi uygulanmayan PP ile kaplanan CF’ler

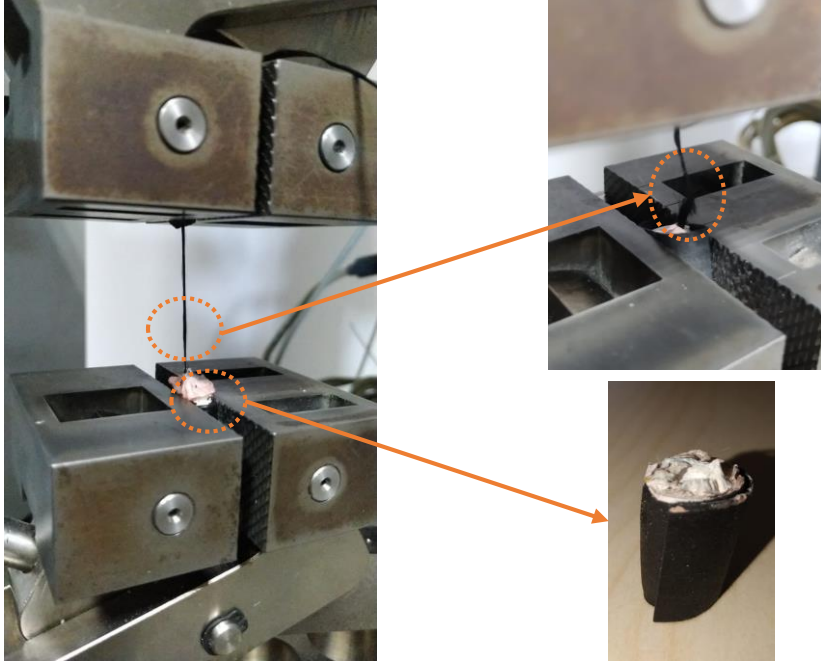
Şekil 4.13’te görülen Zwick/Roell çekme cihazında, 5 mm/dk hızla, gömülü lif uzunluğu 5 / 7,5 / 10 / 12,5 / 15 /17,5 / 20/ 22,5 /25 mm boylarındaki numunelerle (Şekil 4.14) tekrar denemeler yapılmıştır (Şekil 4.15). Cihaza yerleştirilen numune ve kopma gerçekleşen fiberin hasar aldığı bölgenin bulunduğu görsel Şekil 4.16’da verilmiş olup, elde edilen grafikler Şekil 4.17, Şekil 4.18 ve Şekil 4.19’daki gibidir.



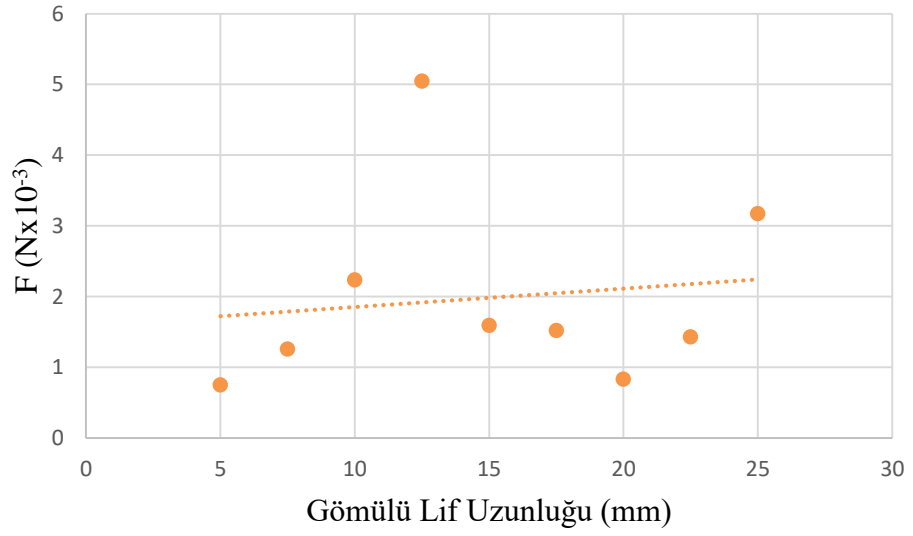
Şekil 4. 14. Pull-out testi için hazırlanan kalıplar ve PP ile doldurulan örneği



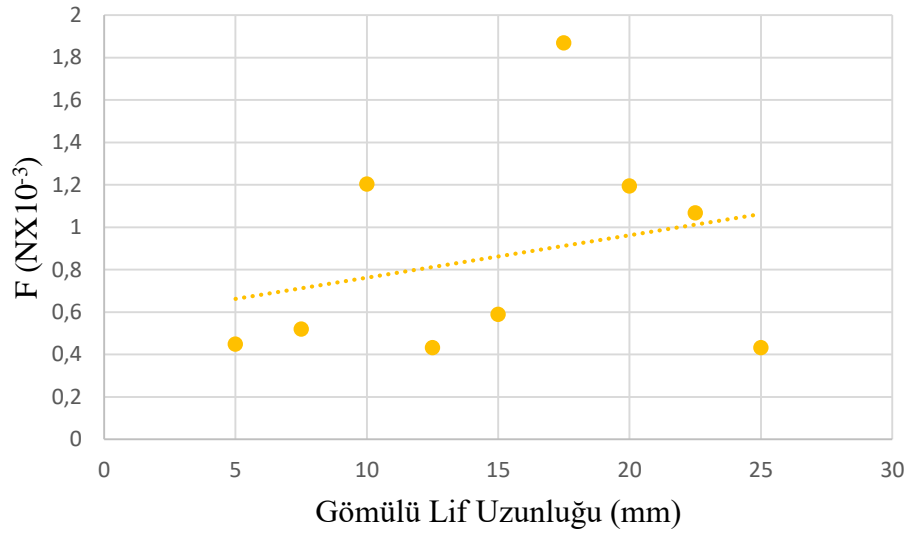
Şekil 4. 15. Numunelerin pull-out testinin yapıldığı çekme cihazı



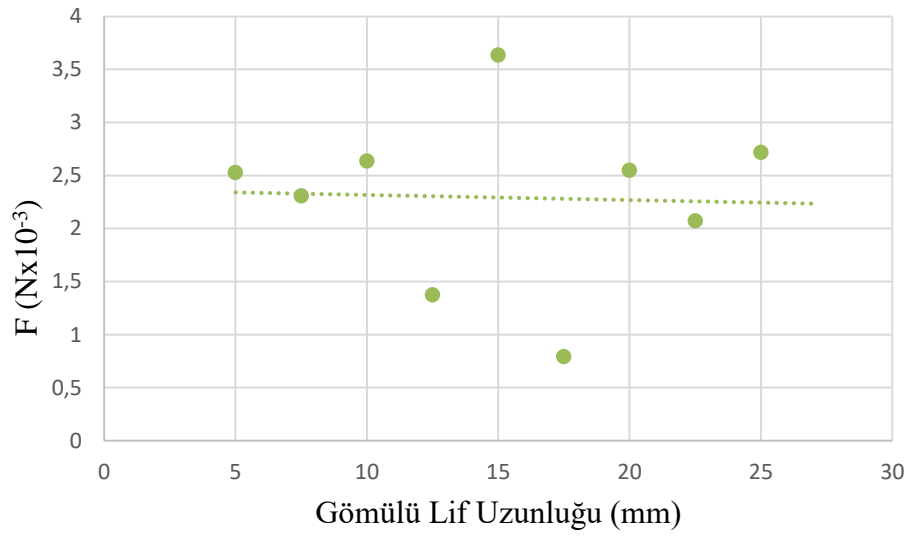
Şekil 4. 16. Pull-out test



Şekil 4. 17. 600 °C + Elektrokimyasal işlem ve sizing işlemi uygulandıktan sonra PP ile kaplanan CF'ler



Şekil 4. 18. 600 °C’de Yakılan + Elektrokimyasal işlem yapılmayan + Sizing işlemi yapılan ve PP ile kaplanan CF’ler



Şekil 4. 19. 600 °C’de yakılan + Elektrokimyasal işlem ve sizing işlemi uygulanmayan + PP ile kaplanan CF’ler

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Sektörde sıklıkla kullanılan karbon fiberler, istenilen matris malzemesiyle uyumlu hale getirilebilmesi için birtakım yüzey işlemlerine maruz kalması gerekmektedir. Fiberlerin yüzeyinde bulunan kaplamayı kaldırarak yeniden farklı bir malzemeyle uyumlu hale gelmesi için yapılan bu çalışmada uygulanabilir bir otomasyon sistemi geliştirilmiştir. Epoksi kaplamaya sahip Toray 3K karbon fiberin kullanıldığı bu çalışmada, Toray 3K karbon fiberin termoplastik bir malzeme olan PP ile iyi bir ara yüzey oluşturması istenmiştir. Öncelikle epoksi kaplamasının kaldırılması için pratik bir yöntem araştırıldı. Sokslet ekstraksiyon yöntemi, asetona yatırma işlemi ve yakma işlemine maruz bırakılan Toray 3K CF'lerin FTIR sonuçları değerlendirildi. Bu işlemler arasından en etkili ve kısa sürede sonuç veren yakma işleminin otomasyon sistemi için uygulanabilir olduğu görüldü. Yakma işlemi sonucunda CF'nin yapısında herhangi bir bozunma olup olmadığı da RAMAN spektrumuna bakılarak değerlendirildi. İşlem gören CF'lerin dalga boyları işlem görmemiş CF'lerin dalga boylarıyla yakın çıkmış olup, yoğunlukları arasında farklılık gözlemlenmiştir. İşlem gören CF'nin yoğunluğu, işlem görmemiş CF'den daha düşük çıkmış olup, CF'nin yüzeyindeki epoksi reçinenin kalktığı sonucuna varılmıştır. Yüzeyinde kaplama olmayan CF'nin yüzeyinde oksijen içeren yüzey gruplarının oluşturulması için uygulanan elektrokimyasal işlemin gerekli olduğu da pull-out testleriyle doğrulanmıştır. Elektrokimyasal işlemde sonra hidrofilik bir yüzey yapısına sahip olan CF'ler, yüzeyinde herhangi bir kalıntı kalmaması amacıyla saf su banyosundan geçirilmelidir. Matris ve fiber arasındaki bağı kurmanın önemli bir adımı olan silanlama işlemi için de farklı yöntemler denenmiş olup, sürekli bir sistem için en uygun olan yöntem olarak %90 etanol, %5 saf su ve %5 (3-aminopropyl)triethoxysilane karışımıyla hazırlanan yöntemin uygunluğu FTIR sonuçlarıyla kanıtlanmıştır. PP'nin bağlanmasını sağlamak için kullanılan maleik anhidrit oranının da önemli olduğu yapılan çalışmalarla gözlemlenmiştir. MA oranı arttıkça elde edilen matris yapısının bütünlüğünde dağılmalar meydana gelmiştir. Matris ve fiber ara yüzey performansı optik mikroskop görüntüleri, SEM görüntüleri ve pull-out test yöntemiyle değerlendirilmiş olup, en iyi sonuçlar mekanik test yöntemiyle elde edilmiştir. Daha uzun boyutlarındaki gömülü liflerin yüksek hızlarla çekildiği test sonuçları ve kısa boyutlardaki gömülü liflerin daha düşük hızlarda çekildiği testlerin sonuçları değerlendirilmiştir. Elde edilen bu test sonuçlarına

göre 600 °C’de yakılarak sırasıyla elektrokimyasal işlem, saf su banyosunda bekletilme ve silanlama işlemlerinin eksiksiz yapıldığı CF’lerde ara yüzey performansının daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Aktuna, Y. (2018). *Kompozit Malzemeler-Elyaf Matris Uyumu*. Erişim adresi: <https://docplayer.biz.tr/52355299-Kompozit-malzemeler-elyaf-matris-uyumu-arayuzey.html>
- Altay, L. ve Sarıkanat, M. (2019). Effect of carbon fiber surface modification on properties of carbon fiber and carbon fiber reinforced composite materials. *Journal of Textiles and Engineer*, 26(113), 25–32. doi: 10.7216/1300759920192611303
- Anonim. (t.y.-a). *Termoplastik ve Termoset Reçineler*. Erişim adresi: <https://tr.kyaaml.org/thermoplastic-vs-thermoset-resins-820405-6078>
- Anonim. (t.y.-b). *Xylenes*. Erişim adresi: https://www.sigmaaldrich.com/TR/en/product/aldrich/214736?gclid=Cj0KCQjwh_eFBhDZARIsALHjIKfCR_UWEu9PFvneGKtIEW39IGmP9EI2yt7Zuvk37C6vMa-IY7xkHtwaAg3aEALw_wcB
- Anonim. (t.y.-c). *(3-Aminopropyl)triethoxysilane*. Erişim adresi: <https://www.sigmaaldrich.com/TR/en/product/sial/a3648?context=product>
- Anonim. (2002). *Kompozit Üretim Teknolojileri*. Erişim adresi: <https://pdfslide.net/reader/f/kompozit-ueretim-teknolojilerikisideuedutrcesimataskompozit1 girispdf>
- Anonim. (2019). *Termoplastik ve Termoset*. Erişim adresi: <https://www.teknoresin.com/blog/Termoplastik-Ve-Termoset>
- Arkles, B. (2014). Silane Coupling Agents Conecting Across Boundaries. In *Gelest, Inc*. Erişim adresi: https://www.researchgate.net/publication/272494068_Silane_Coupling_Agents_Connecting_Across_Boundaries_Version_30
- Berg, J. ve Jones, F. R. (1998). The role of sizing resins, coupling agents and their blends on the formation of the interphase in glass fibre composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 29(9–10), 1261–1272. doi: 10.1016/S1359-835X(98)00091-8
- Beşergil, B. (t.y.-a). *Arayüzün Tanımlanması*. Erişim adresi: http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/blog-page_92.html
- Beşergil, B. (t.y.-b). *Kompozitlerde Arayüz*. Erişim adresi:

- http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/3_7.html
- Beşergil, B. (t.y.-c). *Takviye Malzemelerin Orijinlerine Göre Sınıflandırılması*. Erişim adresi: http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/a_6.html
- Beşergil, B. (t.y.-d). *Termoplastikler, Termosetler, Elastomerler, Fiberler*. Erişim adresi: http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/blog-page_630.html
- Beşergil, B. (2016). *Kompozitler Temel İlkeler-Test Metotları*. Ankara: Gazi Kitabevi.
- Bodur, M. S. (2016). *Doğal Lif Takviyeli Kompozitlerde Lif/ Matris Ara Yüzey İyileştirme Çalışmaları ve Çevresel Koşullara Göre Karakterizasyonu* (Doktora tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi). Erişim adresi: <http://hdl.handle.net/11527/14063>
- Brantseva, T. V., Antonov, A. V., Gorbatkina, Y. A., Kerber, M. L., Kravchenko, T. P. ve Rybin, A. A. (1999). Dynamic adhesive strength of fiber - Polymer systems. *Mechanics of Composite Materials*, 35(6), 453–460. doi:10.1007/BF02259466
- Dai, Z., Shi, F., Zhang, B., Li, M. ve Zhang, Z. (2011). Effect of sizing on carbon fiber surface properties and fibers/epoxy interfacial adhesion. *Applied Surface Science*, 257(15), 6980–6985. doi: 10.1016/j.apsusc.2011.03.047
- Day, R. J. ve Cauch Rodriguez, J. V. (1998). Investigation of the micromechanics of the microbond test. *Composites Science and Technology*, 58(6), 907–914. doi:10.1016/S0266-3538(97)00197-8
- Désarmot, G. ve J.-P.Favre. (1991). Advances in pull-out testing and data analysis. *Composites Science and Technology*, 42(1–3), 151–187. doi: 10.1016/0266-3538(91)90016-I
- Dilsiz, N. (2000). Plasma surface modification of carbon fibers: A review. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 14(7), 975–987. doi: 10.1163/156856100743013
- Erden, S. (2009). *Karbon Fiberlerden İmal Edilen Kompozit Yapılarda, Fiber Yüzey İşlemlerinin Fiber, Ara Bölge ve Kompozit Yapı Özelliklerine Etkilerinin İncelenmesi* (Doktora tezi, Ege Üniversitesi). Erişim adresi: <https://docplayer.biz.tr/106172420-Karbon-fiberlerden-imal-edilen-kompozit-yapılarda-fiber-yuzey-islemlerinin-fiber-ara-bolge-ve-kompozit-yapi-ozelliklerine-etkilerinin-incelenmesi.html>
- Erden, S., Sarıkanat, M. ve Yıldız, H. (2009). Karbon Fiber Takviyeli Termoplastik Kompozitlerde Ara Yüzey Dayanımının Arttırılmasında Kullanılan Yöntemler. *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 2009, 3(1)39–56. Erişim adresi:

<https://docplayer.biz.tr/7448107-Karbon-fiber-takviyeli-termoplastik-kompozitlerde-ara-yuzey-dayaniminin-arttirilmasinda-kullanilan-yontemler.html>

- Fathi, B., Esfandeh, M., Soltani, A. K. ve Amraei, I. A. (2011). Effect of fiber acid treatment on the dynamic mechanical properties of unsaturated polyester/carbon fiber unidirectional composites. *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, 50(6), 564–567. doi: 10.1080/03602559.2010.543243
- Finegan, I. C., Tibbetts, G. G., Glasgow, D. G., Ting, J. M. ve Lake, M. L. (2003). Surface treatments for improving the mechanical properties of carbon nanofiber/thermoplastic composites. *Journal of Materials Science*, 38(16), 3485–3490. doi: 10.1023/A:1025109103511
- Fiore, V., Orlando, V., Sanfilippo, C., Badagliacco, D. ve Valenza, A. (2020). Effect of silane coupling treatment on the adhesion between polyamide and epoxy based composites reinforced with carbon fibers. *Fibers*, 8(8). doi: 10.3390/FIB8080048
- Gao, H., Fan, Y., Zeng, S., Chen, P., Xu, Y., Nie, W. ve Zhou, Y. (2021). Enhanced interfacial adhesion in glass fiber fabric/epoxy composites employing fiber surface treatment with aminosilane-functionalized graphene oxide. *Textile Research Journal*, 91(7–8), 790–801. doi: 10.1177/0040517520960749
- Gülmez, S. (2018). *Otomotiv Endüstrisinde Kullanılan Polimer Matrisli Kompozit Malzemeler* (Tezsiz yüksek lisans projesi, Pamukkale Üniversitesi). Erişim adresi: <http://acikerisim.pau.edu.tr:8080/xmlui/handle/11499/2527>
- Han, S., Na, W., Ahn, H. ve Yu, W. R. (2021). Method for Characterizing the Rate-dependent Behavior of Aramid Fibers Coated with Shear Thickening Fluids. *Fibers and Polymers*, 22(2), 366–372. doi: 10.1007/s12221-021-0152-5
- Heo, G. Y. ve Park, S. J. (2012). Surface physical and chemical properties of atmospheric pressure plasma-treated polyamideimide fibrous mats using attenuated total reflection Fourier transform infrared imaging. *Carbohydrate Polymers*, 88(2), 562–567. doi: 10.1016/j.carbpol.2011.12.038
- Kalantar, J. ve Drzal, L. T. (1990). The bonding mechanism of aramid fibres to epoxy matrices - Part 1 A review of the literature. *Journal of Materials Science*, 25(10), 4186–4193. doi: 10.1007/BF00581071
- Kavanagh, P. (2004). Where Open Source Is Successful. *Open Source Software*, 19–40. doi: 10.1016/b978-155558320-0/50003-9

- Kawakami, D. (2010). Carbon fiber. *Journal of Fiber Science and Technology*, 66(6). doi: 10.2115/fiber.66.p_184
- Kim, C., Kim, J.-H. ve Lee, M.-G. (2020). A virtual fields method for identifying anisotropic elastic constants of fiber reinforced composites using a single tension test: Theory and validation. *Composites Part B*, 200(108338). doi: 10.1016/j.compositesb.2020.108338
- Kim, B. W. ve Nairn, J. A. (2002). Observations of fiber fracture and interfacial debonding phenomena using the fragmentation test in single fiber composites. *Journal of Composite Materials*, 36(15), 1825–1858. doi: 10.1177/0021998302036015243
- Li, C. ve Xian, G. (2019). Experimental investigation of the microstructures and tensile properties of polyacrylonitrile-based carbon fibers exposed to elevated temperatures in air. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 14. doi: 10.1177/1558925019850010
- Li, H., Liebscher, M., Ranjbarian, M., Hempel, S., Tzounis, L., Schröfl, C. ve Mechtcherine, V. (2019). Electrochemical modification of carbon fiber yarns in cementitious pore solution for an enhanced interaction towards concrete matrices. *Applied Surface Science*, 487(May), 52–58. doi: 10.1016/j.apsusc.2019.04.246
- Liu, J., Tian, Y., Chen, Y. ve Liang, J. (2010). Interfacial and mechanical properties of carbon fibers modified by electrochemical oxidation in $(\text{NH}_4\text{HCO}_3)/(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aqueous compound solution. *Applied Surface Science*, 256(21), 6199–6204. doi: 10.1016/j.apsusc.2010.03.141
- Moosburger-Will, J., Bauer, M., Laukmanis, E., Horny, R., Wetjen, D., Manske, T., Schmidt-Stein, F., Töpker, J. ve Horn, S. (2018). Interaction between carbon fibers and polymer sizing: Influence of fiber surface chemistry and sizing reactivity. *Applied Surface Science*, 439, 305–312. doi: 10.1016/j.apsusc.2017.12.251
- Mutlu, M. (2005). *Aşılanmış Poliolefinlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi* (Yüksek lisans tezi, İstanbul Üniversitesi). Erişim adresi: <http://nek.istanbul.edu.tr:4444/ekos/TEZ/40688.pdf>
- Nie, W.Z. ve Li, J. (2010). Effects of plasma and nitric acid treatment of carbon fibers on the mechanical properties of thermoplastic polymer composites. *Mechanics of Composite Materials*, 46(3), 251–256. doi: 10.1007/s11029-010-9143-0

- Öktem, H., Kır, D., Simooğlu Sarı, E. ve Çöl, M. (2016). Plastik Ürünlerin Mekanik Özelliklerini Etkileyen En Uygun Enjeksiyon İşlem Parametrelerinin Taguchi Yöntemiyle Belirlenmesi. *Makina Tasarım Ve İmalat Dergisi*, 14(1), 8–16. Erişim adresi: <https://dergipark.org.tr/tr/pub/matim/issue/36944/422627>
- Park, S.-J. (2018). *Carbon Fibers Second Edition*. Springer Series in Materials Science. doi: 10.1007/978-981-13-0538-2_5
- Penn, L. S. ve Bowler, E. R. (1981). A new approach to surface energy characterization for adhesive performance prediction. *Surface and Interface Analysis*, 3(4), 161–164. doi: 10.1002/sia.740030405
- Sathishkumar, T. P., Satheeshkumar, S. ve Naveen, J. (2014). Glass fiber-reinforced polymer composites - A review. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 33(13), 1258–1275. doi: 10.1177/0731684414530790
- Sharan Chandran, M. ve Padmanabhan, K. (2019). Microbond fibre bundle pullout technique to evaluate the interfacial adhesion of polyethylene and polypropylene self reinforced composites. *Applied Adhesion Science*, 7(1). doi: 10.1186/s40563-019-0121-z
- Shim, J. W., Park, S. J. ve Ryu, S. K. (2001). Effect of modification with HNO₃ and NaOH on metal adsorption by pitch-based activated carbon fibers. *Carbon*, 39(11), 1635–1642. doi: 10.1016/S0008-6223(00)00290-6
- Sørensen, B. F. ve Lilholt, H. (2016). Fiber pull-out test and single fiber fragmentation test - Analysis and modelling. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 139(1). doi: 10.1088/1757-899X/139/1/012009
- Su, C. I., Yeh, R. S. ve Wang, C. L. (2004). Performance of Plasma Modified Carbon Fiber Absorbents. *Textile Research Journal*, 74(9), 776–780. doi: 10.1177/004051750407400905
- Szczurek, A., Barcikowski, M., Leluk, K., Babiarczuk, B., Kaleta, J. ve Krzak, J. (2017). Improvement of interaction in a composite structure by using a sol-gel functional coating on carbon fibers. *Materials*, 10(9). doi: 10.3390/ma10090990
- Tan, V. B. C., Tay, T. E. ve Teo, W. K. (2005). Strengthening fabric armour with silica colloidal suspensions. *International Journal of Solids and Structures*, 42(5–6), 1561–1576. doi: 10.1016/j.ijsolstr.2004.08.013
- Tiwari, S. ve Bijwe, J. (2014). Surface Treatment of Carbon Fibers - A Review. *Procedia*

- Technology*, 14(December), 505–512. doi: 10.1016/j.protcy.2014.08.064
- Tripathi, D. ve Jones, F. R. (1998). Single fibre fragmentation test for assessing adhesion in fibre reinforced composites. *Journal of Materials Science*, 33(1), 1–16. doi: 10.1023/A:1004351606897
- Vallittu, P. K. ve Kurunmäki, H. (2003). Bond strength of fibre-reinforced composite to the metal surface. *Journal of Oral Rehabilitation*, 30(9), 887–892. doi: 10.1046/j.1365-2842.2003.01076.x
- Vara Prasad, V. ve Talupula, S. (2018). A Review on Reinforcement of Basalt and Aramid (Kevlar 129) fibers. *Materials Today: Proceedings*, 5(2), 5993–5998. doi: 10.1016/j.matpr.2017.12.202
- Vatangül Eren ve Sayman O. (2008). Kompozit malzemelerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi ve ANSYS 10 programı ile ısıl gerilme analizi. (Bitirme projesi, Dokuz Eylül Üniversitesi). Erişim adresi: http://ansys.deu.edu.tr/wp-content/uploads/cmdm/621/1450959921_EREN_VATANGUL_2002508078.pdf
- Viel, Q., Esposito, A., Saiter, J. M., Santulli, C. ve Turner, J. A. (2018). Interfacial characterization by pull-out test of bamboo fibers embedded in Poly(lactic acid). *Fibers*, 6(1). doi: 10.3390/fib6010007
- Wang, D., Garra, P., Szillat, F., Fouassier, J. P. ve Lalevée, J. (2019). Silane Based Redox Initiating Systems: Toward a Safer Amine-Free, Peroxide-Free, and Metal-Free Approach. *Macromolecules*, 52(9), 3351–3358. doi: 10.1021/acs.macromol.9b00233
- Wang, X., Huang, Z. X., Yang, G. Y. ve Song, J. Q. (2018). Preparation of the Anti-Oxidation SiO₂ Coating on Carbon Fibers by Modified Sol-Gel Method. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 423(1). doi: 10.1088/1757-899X/423/1/012173
- Xu, Z., Chen, L., Huang, Y., Li, J., Wu, X., Li, X. ve Jiao, Y. (2008). Wettability of carbon fibers modified by acrylic acid and interface properties of carbon fiber/epoxy. *European Polymer Journal*, 44(2), 494–503. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2007.11.021
- Yuan, H., Zhang, S., Lu, C., He, S. ve An, F. (2013). Improved interfacial adhesion in carbon fiber/polyether sulfone composites through an organic solvent-free polyamic acid sizing. *Applied Surface Science*, 279, 279–284. doi: 10.1016/j.apsusc.2013.04.085

- Yusong, P., Jiaheng, M. ve Jie, D. (2019). Effect of Carbon Fiber Surface Modification on the Mechanical Properties of Carbon-Fiber-Reinforced Ultrahigh-Molecular-Weight Polyethylene Composite. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 28(4), 1995–2005. doi: 10.1007/s11665-019-03983-7
- Zarges, J. C., Kaufhold, C., Feldmann, M. ve Heim, H. P. (2018). Single fiber pull-out test of regenerated cellulose fibers in polypropylene: An energetic evaluation. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 105, 19–27. doi: 10.1016/j.compositesa.2017.10.030
- Zhandarov, S. F. ve Pisanova, E. V. (1997). The local bond strength and its determination by fragmentation and pull-out tests. *Composites Science and Technology*, 57(8), 957–964. doi: 10.1016/S0266-3538(97)00037-7
- Zhandarov, S., Pisanova, E. ve Schneider, K. (2000). Fiber-stretching test: A new technique for characterizing the fiber-matrix interface using direct observation of crack initiation and propagation. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 14(3), 381–398. doi: 10.1163/156856100742663
- Zhang, J., Yi, D. ve Wang, B. (2017). Investigating the influence of ZnO nanowires on the interfacial micro-mechanical behavior of carbon fiber/epoxy microdroplet structures using micro-Raman spectroscopy. *Journal of Materials Science*, 52(7), 3992–4001. doi: 10.1007/s10853-016-0661-6
- Zhang, T., Song, Y., Zhao, Y. ve Zhang, B. (2018). Effect of hybrid sizing with nano-SiO₂ on the interfacial adhesion of carbon fibers/nylon 6 composites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 553(37), 125–133. doi: 10.1016/j.colsurfa.2018.05.050
- Zheng, L., Zhou, J., Shen, J., Qi, Y., Li, S. ve Shen, S. (2018). TEOS surface modification of CLST ceramic particles for PTFE-based composites. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(20), 17195–17200. doi: 10.1007/s10854-018-9811-8
- Zheng, N., He, J., Zhao, D., Huang, Y., Gao, J. ve Mai, Y. W. (2016). Improvement of atomic oxygen erosion resistance of carbon fiber and carbon fiber/epoxy composite interface with a silane coupling agent. *Materials and Design*, 109, 171–178. doi: 10.1016/j.matdes.2016.07.004
- Zhou, L. M., Mai, Y. W. ve Ye, L. (1995). Analyses of fibre push-out test based on the

fracture mechanics approach. *Composites Engineering*, 5(10–11), 1199–1219. doi:
10.1016/0961-9526(95)00053-P