

KOMPOZİT MALZEMELER VE JEOTERMAL UYGULAMALARI

Metin TANOĞLU
Murat TOĞULGA

ÖZET

Polimer matriks kompozit malzemeler, en önemli alternatif enerji kaynaklarından birisi olan jeotermal akışkanların taşınımında giderek artan bir oranda kullanım yeri bulmaktadır. Bu artışın en önemli nedeni, metaller, alaşımlar v.b. geleneksel malzemelerle kıyaslandığında kompozitlerin bir takım üstünlükler sunmasıdır. Bunlar yüksek spesifik mukavemet, hafiflik, dizayna yatkınlık ve jeotermal sıvı gibi oldukça agresif kimyasallar içeren ve sıcak-ıslak ortamlar altında dayanım olarak sıralanabilir. Bu çalışmada, jeotermal sıvı taşınımında kullanılan boru malzemeleri ve bu malzemelerin agresif jeotermal sıvı ortamı altındaki performansı hakkında genel bilgi verilmiştir. Daha kapsamlı olarak alternatif yeni boru malzemeleri olarak endüstriyel uygulamalarda öne çıkan polimer kompozitler, kompozit bileşenlerini oluşturan polimerler ve fiberler, kompozit üretim teknikleri ve kompozitlerin sıcak-ıslak ortam altında özelliklerinin bozunum mekanizmaları ile ilgili literatür özeti verilmiştir.

1. GİRİŞ

Jeotermal sıvı kompozisyonu kaynağa bağımlı olarak oldukça önemli değişkenlik gösterebilmektedir. Sıvı kompozisyonu, çoğu zaman sıvının maruz olduğu yüzey üstü çevre ve rezervuar bölgesi kayaçlarının içerdiği makro elementlerce etkilenmektedir. En yüksek oranda gözlemlenen bileşenler; Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SiO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} and CO_2 olmuştur [1]. Bu bileşenler jeotermal sistemlerinde kullanılan malzemeler üzerinde oldukça önemli etkiler göstermektedir. Kabuklaşma ve korozyon gibi etkiler özellikle taşıyıcı borularda hasarlara ve sistemde ekonomik kayıplara neden olabilmektedir. Jeotermal uygulamalarda kullanılan geleneksel boru malzemeleri karbon çeliği, paslanmaz çelik, polivinil klorür (PVC) ve polietilen (PE) olmuştur. Alternatif olarak, agresif ortamlara karşı yüksek dayanıklılık ve mekanik performansa sahip kompozit boru malzemeleri bu alanda artan oranda uygulanmaktadır. Örnek olarak, bu malzemeler İzmir çevresinde Çeşme Jeotermal Sisteminde kullanılmıştır.

Fiberglas olarak adlandırılan cam elyaf takviyeli (FRP, fiberglass reinforced plastic) borular genel olarak iki tip matriks malzemesinden üretilmektedir. Bunları epoksi ve poliester esaslı reçineler oluşturmaktadır. Her iki tip polimer sistemleride en fazla 150°C ye kadar sıcaklıklarda kullanılabilir. Daha yüksek sıcaklıklarda ve özellikle polimer camsı geçiş sıcaklığı (T_g) na yakın sıcaklıklarda deformasyonlar, buharlaşmış sıvıların kompozit yapıda tahribatı söz konusu olabilmektedir. Boru içerisinde taşınan sıvının buhar fazına geçebileceği durumlarda, FRP sistemleri hasara duyarlı hale gelmekte, boru iç yüzeyine yakın bölgelerdeki elyaflar etkilenebilmektedir. İç basınç ve eksenel yüklemelere maruz bırakılan borularda sızıntı hasarları sık olarak görülebilmektedir. Bu hasarlar, mikroçatlakların birleşmesi ile boru et kalınlığı boyunca çatlak ilerlemesi ile meydana gelebilmektedir. İlave olarak, boru yüzeyinden içeriye olabilecek sıvı penetrasyonu, delaminasyon (katmanlar arası kırılma) ve kalınlık boyunca elyaflara paralel olacak şekilde çatlak ilerlemesi ve dolayısı ile kompozitin uzun periyotta dayanımını etkileyebilmektedir. Polimer kompozit borularda en

sık gözlemlenen mikroyapı kusurları; katmanlar arası ve katman içi boşluklar, uniform olmayan elyaf dağılımı ve fiberlerin sarım açısı (θ) dan sapması olarak tanımlanabilir. Kompozit borularda hasar oluşumu ve performans bütün bu kusurlardan önemli derecede etkilenebilmektedir. İlave olarak, elyaf ve matris arasında oluşan arayüzey (interface) ve katmanlar arası oluşan lamineler arası bölge (interlaminar region) hasar oluşumu ve kırılma başlangıcı üzerinde oldukça belirgin etkileri bulunmaktadır. Kompozit boruların mekanik performansları ve suyun bu tip borular üzerindeki etkileri hakkında bir çok çalışma vardır [2-13]. Ancak jeotermal suyun kompozit boruların üzerindeki etkisi hakkında çalışmalar oldukça kısıtlıdır.

2. JEOTERMAL UYGULAMALARDA KULLANILAN BORU MALZEMELERİ VE OLUŞABİLECEK PROBLEMLER

Jeotermal ısıtma sistemleri için karbon ve paslanmaz çelik, asbest çimento, yumuşak demir, polivinil klorür (PVC) ve polietilen (PE), cross-linked polietilen (PEX), fiberglas borular ve FRP (fiberglass reinforced plastic) esaslı borular kullanılabilir [14]. Karbon çeliği en çok kullanılan ve kabul edilebilir servis yaşamına sahip boru malzemesidir [14-17]. Asbest çimento kullanılan malzemelerden biri olmasına rağmen çevresel etkenler kullanımını sınırlandırmıştır. Metalik boruların yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklılığı bu malzemeler için avantaj oluşturmamasına yanında, polimer malzemelerin jeotermal sıvı karşısındaki dayanımı ve korozyona uğramaması polimerler açısından avantaj oluşturmaktadır. Metalik yapılarda jeotermal sıvılar nedeniyle oluşan metal yüzeylerdeki korozyon ve kabuklaşma prosesi en önemli problemlerdir. Korozyonun kinetiği ve mekanizmaları çevrenin hem fiziksel hemde kimyasal karakterine ve malzemenin yapısına bağlıdır. Jeotermal sıvılardaki kimyasal bileşenler metallerdeki korozyona karar verirler. Çeşitli korozyon mekanizmaları jeotermal sistemlerde gözlemlenir [15]. Bunlar genel korozyon, galvanik korozyon, crevice korozyon, pitting, intergranular korozyon, selective leaching, stress corrosion cracking (SCC) and erozyon korozyondur.

3. JEOTERMAL SIVI ORTAMINDA BORU MALZEMELERİNİN PERFORMANSLARI

Karbon Çeliği: Korozyon jeotermal uygulamalarda çelik borular için önemli sorunlardan biridir. Bir çok jeotermal sıvıda çeşitli konsantrasyonlarda erimiş kimyasallar ve gazlar bulunmaktadır. Bunlar metal yüzeylerde pitting'e ve crevice korozyona neden olabilmektedir [15,18]. Galvanizli çelik jeotermal uygulamalarda kullanılmıştır. Ancak, çinko kaplamalar 60°C üzerinde etkili olamamıştır [19].

Sünek Demir: Küresel karbon içeriği zengin fazları içeren sünek demir (ductile iron), jeotermal sistemlerdeki boru uygulamaları için kullanılan diğer malzemelerden biridir [14]. Korozyona dayanıksız olduğundan hem iç yüzeyin, hem de dış yüzeyin izole edilmelisi gerekir. Bağlantılarda özel nem korumasına gereksinimi vardır. İçerden çimento (65°C) ve kömür zifti (50°C) ile astarlanır. Bunlar kullanılmadığı takdirde hizmet sıcaklığı 100°C 'dir.

Bakır: Bakır, jeotermal uygulamalar için pek tercih edilen bir boru malzemesi değildir. Jeotermal sıvının içerdiği düşük miktarda hidrojen sülfat (H_2S), bakır ve alaşımlarına zarar verebilmektedir. Ayrıca, bakır boruyu kaynaklamak için kullanılan lehim erimiş katı bileşenlerden etkilenebilir.

Cross-linked Polietilen (PEX): Cross-linked polietilen yüksek yoğunluğa sahip polietilen malzeme tipidir. Bu malzemedeki bireysel moleküller malzemenin üretimi sırasında cross-linked olarak bağlanmışlardır. Moleküllerin bağlanma derecesi, boru malzemesinin fiziksel kalitesini belirleyicidir. Bu tür yapılar standart polietilene göre daha yüksek sıcaklık ve basınç değerlerinde (6.8 atm , 82°C de) kullanım imkanı temin eder [14].

Polivinil Klorür (PVC) ve Chlorinated Polivinil Klorür (CPVC): PVC düşük sıcaklıklarda kullanılan (maksimum 80°C) rijit termoplastik bir malzemedir. Çelik gibi Schedule 40 and Schedule 80 tipleri bulunur. Çoğu uygulamalarda Schedule 40 yeterli olabilir. Yüksek sıcaklıklı, askıda olan sistemlerde Schedule 80 tipi kullanılır. Chlorinated PVC (CPVC), 100°C'a kadar kullanılabilmesine rağmen, bu sıcaklıkta basınca dayanıklılığı azalır [14].

Poliyeten (PE): Esnek bir malzeme olan PE'den 1.3 cm ile 106 cm çapında borular imal edilmiştir. Maksimum hizmet sıcaklığı 60-65°C olmasına rağmen çok yüksek moleküler ağırlıklı/yüksek yoğunlukta olan PE, düşük basınçlarda 80°C'ye kadar kullanılabilir [14].

Fiberglas Kompozitler (RTRP): Fiberglas borular FRP (fiberglass reinforced plastic) genel olarak iki ana matris malzemesinden (epoksi veya poliester) oluşmaktadır. Fiberglas boru sistemleri 150°C'a kadar kullanılabilirler [14]. Metal olmayan diğer malzemeler gibi, boru birleştirme yöntemi kompozit borular içinde özellikle zaman ve maliyet açısından önemli bir unsur oluşturmaktadır. Kompozit borular için kullanılacak, mekanik (flanşlı, vidalı v.b.) birleştirme, adhezyon ile yapıştırma gibi bir çeşit teknik söz konusudur. Bunlar arasında adhezyon ile birleştirme önemli bir yer tutmaktadır. Şekil 1 filament sarma tekniği ile üretilmiş cam-fiberle güçlendirilmiş poliester kompozit borularının adhezyonla kaynaklanmasını gösterir bir örnektir (Çeşme Jeotermal Sistemi, 2002). Şekilde görülen kompozit borular ayrıca poliüretan izolasyon tabakası ve kompozit (FRP) kılıf tabakaları içermektedir.



Şekil 1. Filament sarma tekniği ile üretilmiş cam-fiberle güçlendirilmiş poliester kompozit borularının adhezyonla birleştirilmesi.

Tablo 1 jeotermal uygulamalarda kullanılan boru malzemelerini, maksimum işletme sıcaklıklarını, servis süresince oluşabilecek hasar türlerini ve boru dayanımını özetlemektedir. Yüksek performanslı kompozitler gelecek uygulamalar için önemli bir boru malzemesini oluşturmaktadır.

Tablo 1. Jeotermal uygulamalarda kullanılan boru malzemelerinin karşılaştırılması [14].

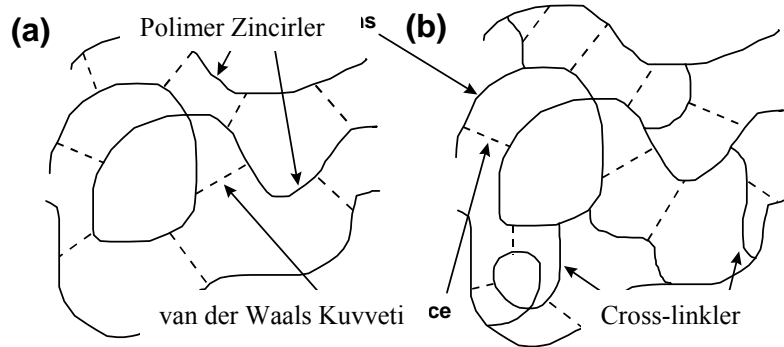
Boru Malzemesi	Maksimum Sıcaklık	Hasar Türü	Dayanıklılık
Karbon Çeliği	370°C	Uniform korozyon and pitting	Orta
Paslanmaz Çelik	370°C	Pitting and crevice korozyon	Orta
Yumuşak Demir	100°C	Uniform korozyon and pitting	Orta
PVC	80°C	Kırılma, sürünme	Düşük
PE	60°C	Kırılma, sürünme	Düşük
Kompozit	150°C	Korozyona dayanıklı	Yüksek

4. KOMPOZİT MALZEMELER

Kompozitler, birden fazla malzemenin biraraya gelmesi ile elde edilen ve bileşenlerinden daha üstün ve yeni özelliklere sahip yapılardır. Kompozitlerin genelde sahip oldukları yüksek spesifik mukavemet, hafiflik, kimyasal ortamlara dayanım, dizayn esnekliği v.b. özelliklerden dolayı metal gibi geleneksel malzemelere karşı önemli üstünlükler sunarlar. Kompoziti oluşturan matriks ve mukavemetlendirici bileşenlerinin çok çeşitli malzemelerden farklı form ve özellikte seçimi mümkündür. Genelde matriks fazı süreklilik içerir ve yapı içinde değişik mimaride dağılmış mukavemetlendirici fazı çevreler. Matriks fazı mukavemetlendirici bileşeni birarada tutan bir bağlayıcı gibi etki gösterip yapının yapısal bütünlüğünü sağlayıp, uygulanan yükün mukavemetlendirici faza transferini temin eder. Matriks fazı aynı zamanda mukavemetlendiriciyi çevresel etkilerden koruyup, çatlak oluşumunu başlatabilecek fiziksel hasarlara karşı korur. Matriks malzemelerinin tipine göre, seramik matriks kompozitler (SMK), metal matriks kompozitler (MMK) ve polimer matriks kompozitler (PMK) olarak sınıflandırılabilirler. Kompozitlerden, PMK'lar endüstride en yaygın uygulamaya sahiptir. En sık olarak kullanılan mukavemetlendiriciler fiber olarak adlandırılmaktadır ve bunlar cam, karbon ve organik esaslılardır. Bu tip fiberlerle birlikte poliester, vinyl-ester ve epoksi benzeri termosetting polimerlerin matriks olarak kullanımı en çok uygulamaya sahiptir.

4.1 Polimer Tipleri ve Özellikleri

Polimerler gelişigüzel sıralı hidrokarbon atomlarından oluşur. Kendi aralarında termoplastikler, termosetler ve elastomerler (lastikler) olmak üzere üç sınıfa ayrılırlar. Karbon atomları polimer zincirinin iskeletini oluşturur. Herbir zincir boyunca, 1,000 ile 100,000 karbon atomu vardır ve birbirlerine kovalent tip bağlarla bağlanmıştır. Polimer zincirinin yüksek mukavemette olmasının yanında, polimerin özellikleri polimer zincirinin birbirleriyle olan etkileşimi ile belirlenir. Termoplastiklerde, zincirler birbirlerine zayıf van der Waals kuvvetleriyle bağlıdır (Şekil 2). Bu zayıf etkileşimler bir zincirin diğer zincir üzerinde izafi olarak kolayca hareket etmesine izin verir. Bundan dolayı, termoplastikler düşük mukavemet ve sertlik değerlerine sahiptir, ergime sıcaklıkları üzerinde viskoziteleri yüksek oranda düşerek akışkan hale gelirler (Tablo 2). Termosetlerde ise moleküller genelde kovalen türü oldukça güçlü bağlarla bağlanıp ağ yapısı (cross-linked network) oluşturur. Bundan dolayı, termosetlerin mukavemet ve sertlik değerleri termoplastiklerden çok daha yüksektir, ergime yerine yüksek sıcaklıklarda geri dönüşümsüz yanma söz konusudur [20-23].



Şekil 2. (a) termoplastikler ve (b) termosetler arasındaki farklar [24].

Tablo 2. Değişik polimerler için Young's modülü değerleri (oda sıcaklığında), çekme kuvveti (σ_t) ve camsı geçiş sıcaklığı (T_g) [24].

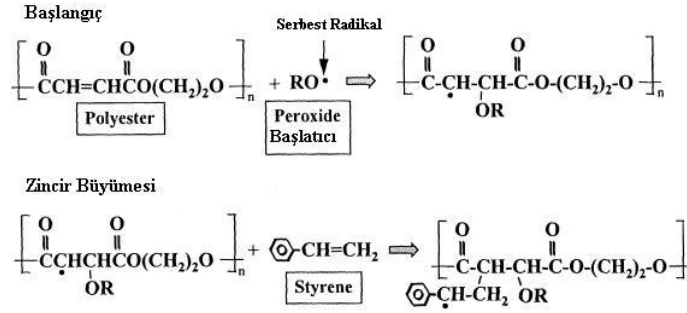
<u>MALZEME</u>	E (GPa)		σ_t (MPa)	
T_g (C)				
<u>Termoplastikler</u>				
Polyethylene (PE), düşük yoğunlukta	0.15 - 0.24	7 - 17	-125	
Polyethylene, yüksek yoğunlukta	0.55 - 1.0		20 - 37	27
Polypropylene (PP), isotactic	1.2 - 1.7		50 - 70	100
Polyvinyl Chloride (PVC)	2.4 - 3.0		40 - 60	81
<u>Termosetler</u>				
Polyesters	1.3 - 4.5		45 - 85	110
Epoxies	2.1 - 5.5		40 - 85	130
<u>Elastomerler</u>				
Polyisoprene	0.002 - 0.1	yaklaşık 10	220	
Polybutadiene	0.004 - 0.1		-102	

Termoset reçinelerin kompozit üretiminde kullanılması, sıvı polimerin mukavemetlendiriciyi ıslatması ile başlar ve reçine kalıplama sırasında katı hale geçer. Bu dönüşüm prosesi (crosslinking) geri dönüşümsüz bir süreçtir. Termoset reçineden oluşan kompozit malzemeler, ısı ve kimyasal dirençli, yüksek fiziksel özellikleri ve yapısal dayanıklılık yönünden termoplastik esaslı kompozit malzemelere göre daha iyidir. Uygun reçine seçimi tasarımcıya servis sıcaklık kapasitelerini, kimyasal direnç özelliklerini, elektriksel özelliklerini, ateşe karşı direncini ve kompozit ürünün adhezyonla yapışma karakterlerini değiştirmesini sağlar. Termoset reçinelerinin en önemlilerini; doymamış poliester, vinil ester, epoksi, fenolik, polimid ve bu reçinelerin geliştirilmiş versiyonları oluşturmaktadır. Termoset reçinler çok fonksiyonel monomerler veya oligomerlerle başlar. Bunlar daha sonra çözünmez ve infusible olan kovalent bağlı zincirlerin üç boyutlu ağını oluşturmak için polimerize (cure) olurlar. Termoset reçinenin cure olması; zincir genişlemesi (chain extension), dallanma (branching) ve ara-bağlanma (cross-linking) aşamalarını içerir. Cross-linking reçineye sertlik, mukavemet, ergime direnci, iyi termal ve oksitlenme direnci verir. Termoset reçine ile kompozit üretim teknolojileri oldukça gelişmiştir ve daha düşük maliyette hammadde ve üretim imkanına sahiptirler [24,25].

Doymamış poliesterler, fiber kompozite orta seviyede fiyatta değişik özellikler kazandırabilmektedir. Orta seviyedeki sıcaklıklarda, mekanik özellikler ve kimyasal dayanımın arasında iyi bir dengeyi gerektirdiği yerlerde kullanılır. Doymamış polimerlerin en önemli zayıf yönleri:

- Polimerizasyon esnasındaki nispeten yüksek derecede büzülme
- Bazı eritkenler ve kimyasallara karşı özellikle alkalın koşulları altında hassasiyetleri
- Bazı koşullarda önemli seviyede su absorblamalarıdır.

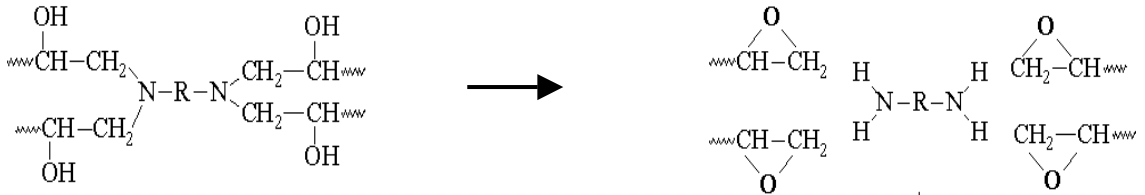
Doymamış poliesterler, bir glikol (propilen glikol v.b.) ile doymamış bir asitin (maleik anhidrat v.b.) reaksiyonu ve bunun sonucunda oluşan polimer ile doymamış bir monomerin (styrene, vinil toluene ve klorstyrene) polimerizasyonu sonucunda meydana gelir. İlk reaksiyon bir kondensasyon reaksiyonudur ve sürekli olarak ortamdaki uzaklaştırılması gereken su gibi ara ürünlerin oluşumunu içerir. Cross-linking reaksiyonu ise ilave-tip bir polimerizasyon reaksiyonudur. Doymamış poliesterler, metil etil keton peroksit (MEKP) gibi serbest radikal katalizörlerin ve ilave olarak kobalt naftanat (CoNaP), dietil anilin ve dimetil anilin gibi hızlandırıcıların eklenmesiyle katılaşırlar (curing) (Şekil 3). Anhidride ler olabilecek ara ürün oluşumunu engellemek ve dolayısı ile proses esnasında oluşabilecek zorlukları engellemek amacı ile ilave edilirler. Uzun moleküler yapısına sahip reaktiflerde kimyasal dayanım, termal kararlılık ve büzülme davranışını arttırmak için ilave edilebilmektedir.



Şekil 3. Doymamış poliesterin crosslink olması.

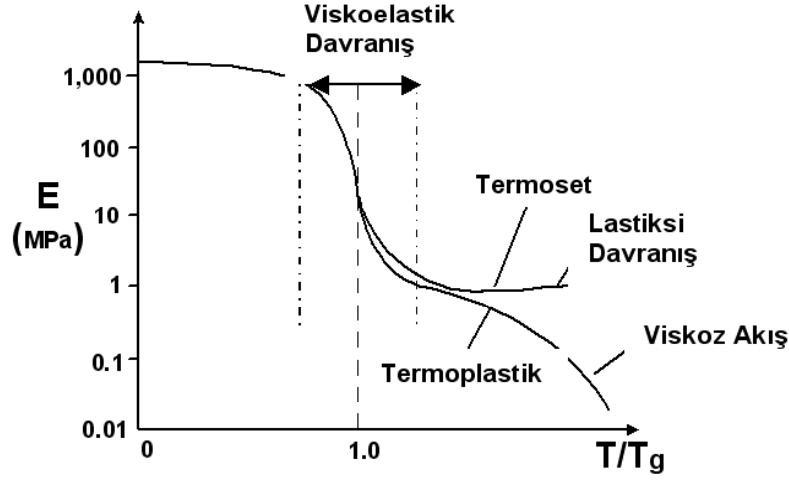
Epoksi reçinler cam, aramid ve carbon fiberlerle beraber iyi bağlanma karakterine sahiptirler. Ayrıca, poliester ve vinil ester reçinelere oranla daha iyi dengelenmiş fiziksel, mekanik ve elektriksel özellikler ve daha düşük derecede katılaşma büzülmesi (cure shrinkage) ne sahiptirler. Kompozit uygulamalar için diğer önemli özellikleri ise nispeten yüksek sıcak/nemli ortam altında mukavemet, kimyasallara karşı yüksek direnç, boyutsal kararlılık, proses kolaylığı ve düşük malzeme maliyetidir. Epoksi reçineler iki karbon ve bir oksijen atomundan oluşan üçlü halkanın bulunduğu epoksi gurubuyla tanımlanır. Epoksi gurubu diğer moleküllerle olan bağlanma noktasıdır ve elyaf yüzeyi gibi katı yüzeyler üzerinde yüksek adhezyon özelliğine sahiptir.

Epoksi reçineler genellikle katılaşma süresinin kısaltılması ve istenen özelliklerin kazanılması amacı ile bir sertleştirici (curing agents) ile birlikte kullanılır. Sertleştiricinin tipi genelde kimyasal dayanım, termal kararlılık ve camsı geçiş sıcaklığı gibi özellikleri belirler. Anhydride ler iyi elektriksel direnç, termal dayanım ve çevresel kararlılık sağlarlar. Aromatic amine ler yüksek termal dayanım sağlarlar ancak yüksek sertleştirme (cure) sıcaklıkları gerektirirler. Sertleştiricilere ilave olarak, epoksinin serleşmesine yardımcı olarak katalitik sertleşme ajanları veya hızlandırıcılarda kullanılabilir. Şekil 4 te amine tipi bir sertleştiricinin epoksi grubu ile olan reaksiyonu gösterilmiştir. Bu tip sertleştiricilere boron trifluoride, complexes of boron trifluoride and monoethyleneamine and stannous octoate dahildir [25].



Şekil 4. Amine tipi bir sertleştiricinin epoksi grubu ile olan reaksiyonu.

Polimerlerin özellikleri sıcaklıkla birlikte önemli derecede değişime uğrayabilmektedir. Elastik modülün sıcaklığa göre değişimi Şekil 5'da gösterilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi polimerin elastik modülü dar bir sıcaklık aralığında önemli bir ölçüde değişebilmektedir. Belli bir dereceye ısıtıldığı zaman, amorf yapıdaki katı yumuşar, lastiksi hale gelir ve esnekleşir. Böylece polimer molekülleri bir diğeri üzerinde kayması için gerekli enerjiye sahip olur. Bu geçiş sıcaklığı polimerin camsı geçiş sıcaklığı (glass transition temperature, T_g) olarak adlandırılır. Geçiş bölgesini üzerinde termoset ve termoplastik reçineler oldukça farklı davranışlar gösterir. Cross-linklerin olmadığı durumlarda (termoplastikler), bireysel zincirler birbirlerine izafen kayabilecek serbestliktedir ve bu yüzden polimer akışkan bir sıvıya dönüşür. Bu bazı durumlarda istenmeyen bir duruma dönüşebilir. Cross-linklerin mevcut olduğu durumlarda (termosetler), polimerin bir sıvı gibi akışkan hale geçmesi mümkün değildir, ancak, eğer sıcaklık yeterince yüksek ise polimer bağlarının kırılarak yapının bozunması (yanma) söz konusudur.



Şekil 5. Termoplastikler ve termosetler için Young modülünün sıcaklığa göre değişimi [24].

Su polimerlerin pek çoğu tarafından emilir ancak sadece belirli polimerlerin özelliklerinde değişime neden olur. Su moleküllerinin polimerin serbest hacminde yer aldığı var sayılır ve polimer zincirine hidrojen bağıyla bağlandığında aktiftir. Sıcaklığın düşük yada yüksek olmasına bağımlı olarak, polimer yapısına absorblanmış su elastik modülü ve camsı geçiş sıcaklığını düşürüp, kırılma strain ve darbe mukavemetini artırır. Bu davranışlar suyun polimer zincirleri arasında bir ayırıcı katman gibi etki gösterdiği düşünülerek izah edilebilir [23].

4.2 Fiberler

Fiberler kompozit yapının güçlendirici görevini üstlenen bileşenini olup, yükün taşınmasından sorumludur ve yapıya mukavemet sağlar. Aramid ve carbon fiberler gibi yüksek mukavemetli fiberler bir çok gelişmiş uygulamalarda kullanılmasına rağmen camdan oluşan fiberler en çok kullanılan malzemedir. Genelde, aramid dışındaki bütün fiberler yüksek elastik modüle ve mukavemete sahiptirler. Cam fiberlerin çapları 10 μm dir, carbon fiberlerin çapları 7 μm dir.

Cam fiberler, fiber uzunluğu ve çapı boyunca herhangi bir anizotropi içermezler. Bu tip fiberlerin avantajları, düşük maliyet, yüksek çekme ve darbe mukavemeti ve yüksek kimyasal dayanımdır. Dezavantajlarını ise izafi olarak düşük elastik modülleri, kendi-kendine aşınma, düşük yorulma dayanımı ve matris reçinesine karşı düşük adhezyondur. Cam fiberler kendi aralarında E (elektriksel), C (kimyasal) ve S (yüksek çekme gücüne sahip) olmak üzere üçe ayrılırlar [25,26]. Tablo 3 fiber üretimde kullanılan camların bileşenlerini ve bazı temel özelliklerini göstermektedir. Cam fiberler sürekli formda (continuous filament), kırpm (staples), keçe ve 2 yada 3 boyutta örme (fabric) ve ön-şekilli (preform) şekillerde elde etmek mümkündür.

Cam fiber yüzeylerine genelde sizing olarak adlandırılan malzemeler fiber üretim aşamasında uygulanır. Sizing, fiberin mekanik hasarlara karşı korunması, fiber yüzeyi ile matris reçinesi arasında adhezyonun artırılması ve fiberin taşınımı ve kullanımını kolaylaştırmak amacı ile uygulanmaktadır. Sizing, film oluşturucu polimer, surfactant, antistatik ajan ve bağlayıcı ajan gibi bileşenlerden oluşan kompleks bir karışımdır. Bağlayıcı ajanlar genelde organosilanes ($X_3\text{SiR}$), titanate ve diğer tip kimyasallar arasından seçilebilmektedir. Fonksiyonel grup, R polimer ile reaksiyona girebilirken, hydrolysable grup, X fiber yüzeyinde siloxane oluşturarak yüzeye kuvvetli bağlanma temin edebilmektedir.

Tablo 3. Cam fiber bileşenleri ve temel özellikleri [25].

Bileşen	E-glass	C-glass	S-glass
SiO ₂	55.2	65	65.0
Al ₂ O ₃	14.8	4	25.0
B ₂ O ₃	7.3	5	---
MgO	3.3	3	10.0
CaO	18.7	14	---
Na ₂ O	0.3	8.5	---
K ₂ O	0.2	---	---
Fe ₂ O ₃	0.3	0.5	---
F ₂	0.3	---	---
Özellikler	E-glass	C-glass	S-glass
Sıvılaştırma sıcaklığı, °C	1140	---	---
Elastik modülü 25 °C de, kg/mm ²	7700	7400	8800
Yoğunluk, g/cm ³	2.53	2.46	2.45
Termal genişleme katsayısı, 10 ⁻⁶ °C	5	8	5

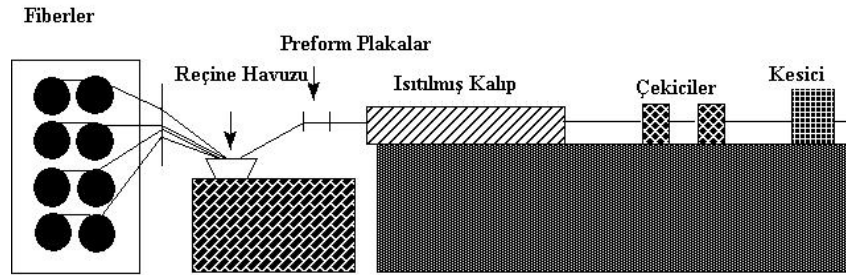
4.3 Kompozit Malzeme Üretim Teknolojileri

Kompozit malzemelerin üretimi için önemli sayıda teknik mevcuttur. Bunlar arasında, silindirik şekillerin üretimine uygun olanları filamant sarma tekniği (filament winding), santrifüj döküm (centrifugal casting), pultrüzyon (pultrusion) ve tüp çevirme (tube rolling) teknikleri yer alır. Bu tekniklerin herbiri spesifik parça boyut ve geometrisi için uygundur.

4.3.1 Pultrüzyon

Pultrüzyon, sürekli uzunluklara ve sabit kesitlere sahip olan parçaların (profil, boru, çubuk vs.) üretilmesinde kullanılır. Bu metod sürekli bir prosestir ve oluşan atıkların oranı oldukça düşüktür. Termoset reçineler için pultrüzyon prosesinde, güçlendirici fiberler reçineyle kaplamak üzere reçine emdirme banyosu içerisinde geçirek çekilir. Reçine ile ıslatılmış fiber/reçine demeti daha sonra şekillendirmek için bir kalıba sokulur. Şekillendirilmiş demet, reçinenin polimerize olması için ısıtılmış diğer bir kalıptan geçirilir. İstenen şekil ve boyutta sertleşen parça herhangi başka bir işleme gereksinim olmadan kalıptan çıkarılır (Şekil 6).

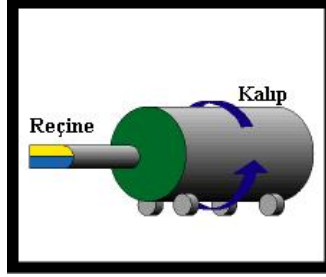
Bu proses basit görünmesine rağmen, çekme hızı, kalıp sıcaklığı, fiber/reçine ıslatma kalitesi ve fiber hacmi gibi bir çok proses değişkeni pultrüzyon metoduyla elde edilmiş kompozitin kalitesini etkileyebilir.

**Şekil 6.** Pultrüzyon süreci [27].

4.3.2 Santrifüj Döküm (Centrifugal Casting)

Santrifüj döküm süreci, güçlendirici elyafların ve reçinenin dönen bir kalıbın içine yerleştirilmesini içerir. Dönme sırasında oluşan merkezci kuvvetler kompozit malzemenin kalıbın iç duvarına preslenmesine neden olarak buranın tamamen kaplanmasına ve reçinenin polimerizasyonundan sonrada sert boru duvarının oluşumuna neden olur. Dönme ve dökme hızı dökümün boyutuna ve şekline bağlı olarak değişebilir. Santrifüj dökümde, elyaf ve reçinenin dökülmesinden sonra kalıp kendi

ekseninde yüksek hızda yaklaşık 900 ile 2400 rpm arasında döner. Bu hızlar altında, kompozit kalıp iç yüzeyini tamamen kaplayabilmektedir. Bu yöntemle sadece silindirik şekiller elde edilebilmektedir (Şekil 7).



Şekil 7. Santrifüj döküm prosesi [28].

Santrifüj döküm metodu ile 2-boyutlu örgü elyaf kullanılabilmektedir ve bu bir takım avantajlar sunar. 0/90 woven fibreglas fabrik boru yüzeyine hem boylamsal hemde hoop mukavemeti sağlar. Santrifüj döküm ile üretilen boru, aynı et kalınlığına sahip sürekli formdaki fiber glass ile değişik açılarda sarılmış filament-wound borulara oranla daha mukavemetli olabilmektedir.

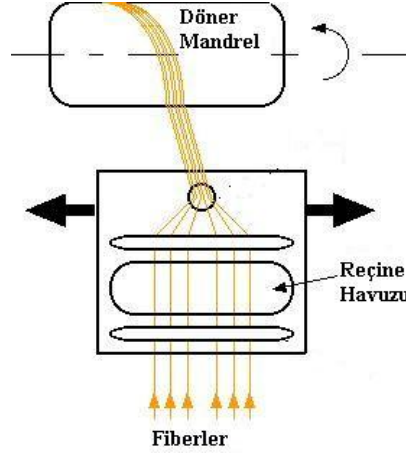
Proses sırasında, teknisyenler örgü elyaf topundan belli ölçüde fiberi çıkarıp, belirlenen tabakalama dizinine göre kesimler gerçekleştirirler. Döküm mandreline paralel düzende kesilen tabakalar bir masa üzerinde biriktirilir ve daha sonra mandrel üzerinde çevrilerek silindirik hale getirilirler. Daha sonra mandrel yüzeyine sarılı olan elyaf silindirik döküm kalıbı içerisine yerleştirilir. Kalıp iç çapı elde edilen borunun dış çapını belirleyecektir. Kalıp döndüğünde, elyaflar genişler ve kalıbın iç yüzeyine yapışmak için mandrelden ayrılırlar. Bu noktada, mandrelin kalıptan çıkarılması için dönme durdurulur. Fibreglas fabrik artık kalıbın şekline sahiptir ve kalıbın durmasına rağmen kalıp yüzeyinde sabit durmaktadır.

Mandrel çıkarıldıktan sonra, kalıp tekrar tam dönme hızıyla çalıştırılır. Reçineyi enjekte eden reçine tüp kalıp içerisine alınır. Gerekli miktarda reçine bırakıldıktan sonra reçine tübü dışarı çekilir. Kalıp döndükçe reçine elyaf katmanları içerisine penetrasyona zorlanmaktadır ve tüm elyaf ıslanmasına kadar çevrim sürdürülür. Bir miktar fazla reçine kalıp içerisine pompalanarak, kalıp iç yüzeyinde sadece reçineden oluşan ince bir katman oluşturulur. Reçine tabakası boruya korozyona ve aşınmaya karşı direnç kazandırır ve akış karakterlerini artırır. Yaklaşık bir saat sonra reçine polimerize olduğu zaman borunun çıkarılması için dönen kalıp durdurulur.

4.3.3 Filament sarma

Silindirik şekilli kompozit malzemelerin yüksek performansta üretilebildiği ana proses tekniklerinden birisidir. Bu yöntemde, sürekli elyafın bir mandrel üzerine önceden belirlenmiş paternler boyunca oldukça hassas bir biçimde sarılması ile kompozitler elde edilebilmektedir (Şekil 8). Proses sonrası, fiberler birbirlerine göre belli açılarda paketlenerek lamina yapısını oluşturarak yüksek mukavemet temin ederler. Bu yöntem, yüksek hacim oranlı ve fiber oriyantasyonun kontrol edilebildiği parçaların üretiminde kullanılır. Fiber demetleri, yüzeylerinin reçine ile kaplanacağı reçine banyosu içerisinden geçirilirler. Reçine ile ıslatılmış demetler daha sonra bir mandrel etrafına kontrollü bir patern ile sarılarak parçanın şekli oluşturulur. Sarma işleminin tamamlanmasının ardından, reçine tipik olarak ısıtmanında yardımı ile polimerize olarak katılır. Katılma sonrası, parça kalıptan sıyrılarak ayrılır. En önemli parametreler; elyaf üzerindeki kuvvet, reçine ıslatma etkinliği ve sarma geometrisi dir. Elyaf üzerindeki kuvvet, fiberin sarma sırasındaki pozisyonunu belirlemesi yanında, kompozit üzerinde stres oluşturarak parçanın kompaktlanmasına yardımcı olacaktır. Eğer bu yükler çok düşük seviyelerde kalırsa, kompozit üzerindeki stres local olarak kalacak ve bunun sonucunda da elyaf katmanları arasında reçinece zengin tabakaların oluşumuna neden olacaktır. Bu reçine zengin bölgeler laminalar arası kırılma (delaminasyon) ve matriks çatlaklarına açık bölgeler olarak yer alacaktır. Aynı zamanda

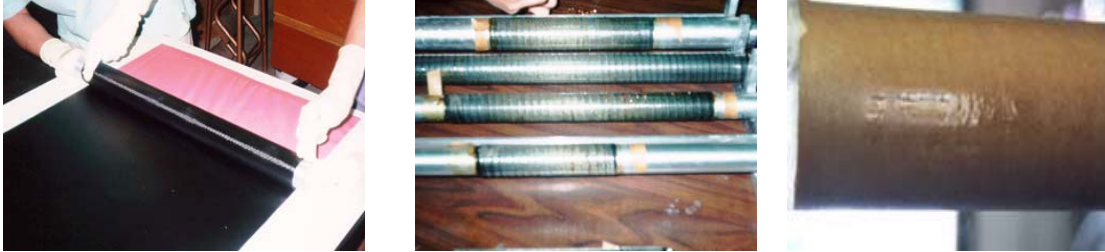
elyaf üzerindeki kuvvetin gerekenden çok olması durumunda, bu stresler reçinenin katılaşması sırasında açığa çıkabilecek termal kalıcı (residual) streslerle etkileşerek, kompozit yapının yük taşıma bakımından zayıflamasına neden olabilecektir. Filament sarma tekniği için oldukça yüksek otamasyona sahip makineler geliştirilmiş olup, bu yöntem ile yüksek mukavemetli, genelde içi boş silindirik veya 3-boyutlu ürünler; borular, depolama tankları, basınçlı kaplar v.b. üretmek mümkündür.



Şekil 8. Filament sarma prosesi [27].

4.3.4 Tüp Çevirme

Reçineyle emdirilmiş örgü fiberler tüp şeklini verebilmek için bir mandrel üzerine sarılır. Sarma tamamlandığı zaman, her tüp yüksek sıcaklık shrink bantı ile sarılır (Şekil 9). Dikkat edilmesi gereken husus bantta oluşan bütün kabarcıkların ve kırışıklıkların yok edilmesidir. Shrink bant kompozit üzerinde belli baskı oluşturarak, yapı içerisinde yer alabilecek mukavemet düşürücü boşlukları elemine etmeye yardımcı olur. Reçinenin oda sıcaklığında polimerizasyonundan (cure) sonra, mandrel post-cure için bir fırına taşınır. Son aşama olarak, kompozit parça mandrelden sıyrılarak elde edilir.



Şekil 9. Tüp Çevirme prosesi [29].

Bant malzeme de oluşan kuvvet düşürücü boşlukların azaltılmasını sağlar. Cure evresinden sonra mandrel fırına taşınır. Bu evreye post-curing denir. Bundan sonra ise kompozit boru bir yüzük yardımıyla mandrelden çıkartılır.

4.4 Kompozitlerin Dayanımı

Kompozit yapıların mekanik ve çevresel yükler altındaki dayanımının tahmini, bir takım fiziko-kimyasal ve mekanik bozunma mekanizmalarının birbirleri ile etkileşiminden dolayı oldukça komplekstir [30]. Dayanım analizi, malzemenin belli süreçler boyunca maruz bırakıldığı bir takım çevresel ortam değişimlerinden etkilenen kompleks mekanik yüklemeler altında, malzeme sisteminin özelliklerindeki değişimin tahmini ile yapılır [31]. Böyle bir çalışmanın sonuçlarını temel alarak malzemenin yapısal bütünlüğünün korunabileceği değerler elde edilebilir. Genelde kompozit yapıların yüksek dayanımda

olabilmesi için, fiber ve matris arayüzeyi (interface/interphase) optimumum özellikte adhesyona sahip olmalıdır. Aynı zamanda arayüzey adhezyonu, çevresel etkiler altında korunmalı, arayüzey çevresel bozunmalara direnç göstermelidir.

Kompozitlerin nemli-ıslak ortamlara karşı dayanımları genelde yüksektir. Suyun kompozit yapıya absorpsiyonu mekanik özellikleri etkileyen en önemli etken olarak değerlendirilir. Bunun yanında, belli sıcaklıklarda belli sürelerde bırakılmış yapılardaki hidrotermal yaşlanma matris çatlamlarına neden olabilmektedir. Hidrotermal yaşlanma sırasında kompozit arayüzeylerindeki hasarı gösterir pek çok çalışma olmuştur [32-34].

Kompozit yapıda su yada su buharı, matris, fiber, fiber/matris yüzeyi veya mikrokırılma (Şekil 10) ve delaminasyonun olduğu boşlukların içerisinde yer alabilir. Emilen su, polimer zincirleri arasında bir ayırıcı katman görevi yaparak kompozit mukavemeti, kopma strain, Young modülü değerlerini düşürür. Kompozitlerin mukavemetindeki düşüşle ilgili nemin ve çözeltinin etkisi çoğu zaman küçüktür, genel olarak 10-15 yılın üzerindeki zamanlarda 10% kadardır. Bunun yanında eğer fiber özelliklerindeki bozunma önemli mertebede ise, kompozit modulundaki değişimler yüksek seviyelerde olabilmektedir. Mekanik özelliklerdeki kayıplar matrisin plastikleşmesi ve fiber/matris ara yüzeyindeki bozunmalardan kaynaklanabilir. Ayrıca, su moleküllerinin yapıya geçişi matrisi genleştirebilmekte ve iç gerilimlerin oluşumuna ve esnekliğin kaybolmasına sebep olabilmektedir. Aramid fiberlerin dışındaki fiberler kendi başına nemi ememezler. Aramid fiberler is 3% oranında suyu emebilirler [32]. Kompozit katmanları arası bağlanmanın yok olması ile delaminasyon tipi kırılmalar oluşabilmektedir. Delaminasyon laminalar içerisinde tabakaların birbirinden ayrılması ile oluşan adhesive tip bir kırılma mekanizmasıdır. Lamina yapıdaki laminalar arası stresler mekanik streslerin yanı sıra sıcaklık ve nem oranına bağımlı olarak hidrotermal etkiler sonucuda oluşabilmektedir.

Kompozitin üretilmesi veya servis yaşamı süresince delaminasyonun başlangıcı ve büyümesi sertliğin ve mukavemetin azalmasına neden olabilmektedir. Bazı durumlarda, bozunma prosesi ani olup tabakaların katastrofik (ani) kırılmasına neden olabilmektedir.



Şekil 10. (a) Matris içindeki ve (b) fiberler arası mikroçatlaklar [32].

KAYNAKLAR

- [1] Stahl G., Patzay G., Weiser L., Kalman E., "Study of Calcite Scaling and Corrosion Processes in Geothermal Systems", *Geothermics* 29 (2000) 105-119
- [2] Kaynak C., Mat O., "Uniaxial Fatigue Behavior of Filament-wound Glass-fiber/epoxy Composite Tubes", *Composites Science and Technology* 61 (2001) 1833-1840
- [3] Perreux D., Suri C., "A Study of the Coupling Between the Phenomena of Water Absorption and Damage in Glass/Epoxy Composite Pipes", *Composite Science and Technology* 57 (1997) 1403-1413
- [4] Bai J., Seeleuthner P., Bompard P., "Mechanical Behaviour of $\pm 55^\circ$ Filament-Wound Glass-Fibre/Epoxy-Resin Tubes: I. Microstructural Analyses, Mechanical Behaviour and Damage Mechanisms of Composite Tubes Under Pure Tensile Loading, Pure Internal Pressure and Combined Loading" *Composites Science and Technology* 57 (1997) 141-153

- [5] Bai J., Seeleuthner P., Bompard P., "Mechanical Behaviour of $\pm 55^\circ$ Filament-Wound Glass-Fibre/Epoxy-Resin Tubes: II. Micromechanical Model of Damage Initiation and The Competition Between Different Mechanisms" *Composites Science and Technology* 57 (1997) 155-164
- [6] Bond I., Hucker M., Weaver P., Bleay S., Haq S., "Mechanical Behaviour of Circular and Triangular Glass Fibres and Their Composites", *Composites Science and Technology*
- [7] Kugler D., Moon T., "A Technique for Compression Testing of Composite Rings", *Composites: Part A* 33 (2002) 507-514
- [8] Harte A., Fleck N., "Deformation and Failure Mechanisms of Braided Composite Tubes in Compression and Torsion", *Acta Materialia* 48 (2000) 1259-1271
- [9] Song H., Du X., "Off-axis Crushing of GFRP Tubes", *Composite Science and Technology* 62 (2002) 2065-2073
- [10] Gupta N., Abbas H., "Lateral Collapse of Composite Cylindrical Tubes Between Flat Platens", *International Journal of Impact Engineering* 24 (2000) 329-346
- [11] Perreux D., Choqueuse D., Davies P., "Anomalies in Moisture Absorption of Glass Fiber Reinforced Epoxy Tubes", *Composites: Part A* 33 (2002) 147-154
- [12] Srivastava V., Kawada H., "Fatigue Behaviour of Alumina-fibre-reinforced Epoxy Resin Composite Pipes Under Tensile and Compressive Loading Conditions", *Composite Science and Technology* 61 (2001) 2393-2403
- [13] Mirmiran A., Shao Y., Shahawy M., "Analysis and Field Tests on the Performance of Composite Tubes Under Pile Driving Impact", *Composite Structures* 55 (2002) 127-135
- [14] Lund J., Lienau Paul, Lunis B., "Geothermal Direct-use Engineering and Design Guidebook", Geo-Heat Center, Oregon Institute of Technology
- [15] Haliloğlu N., "Korozyona Dayanıklı Malzeme Seçimi", Sınai Eğitim ve Geliştirme Merkezi
- [16] Hayashi Y., "Fundamentals of Corrosion", Textbook for the Fourth International Group Training Course on Geothermal Energy", Held at Kyushu University
- [17] Boulton L. H., Wright G. A., "Fundamentals of Metallic Corrosion and Its Prevention", Australasian Corrosion Association
- [18] Batis G., Kouloumbi N., Kotsakou K., "Corrosion and Protection of Carbon Steel in Low Enthalpy Geothermal Fluids. The Case of Sousaki in Greece", *Geothermics* Vol.26 No.1 (1997) 65-82
- [19] www.geothermal.marin.org
- [20] Buckley C., Harding J., Hou J., Ruiz C., Trojanowski A., "Deformation of Thermosetting Resins at Impact Rates of Strain. Part I: Experimental Study", *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 49 (2001) 1517-1538
- [21] Chen W., Lu F., Cheng M., "Tension and Compression Tests of Two Polymers Under Quasistatic and Dynamic Loading", *Polymer Testing* 21 (2002) 113-121
- [22] Khan M., Simpson G., Townsend C., "A Comparison of the Mechanical Properties in Compression of Two Resin Systems", *Material Letters* 52 (2002) 173-179
- [23] Baschek G., Hartwig G., Zahradnik F., "Effect of Water Absorption in Polymers at Low and High Temperatures", *Polymer* 40 (1999) 3433-3441
- [24] J. Brandrup, E.H. Immergut, and E.A. Grulke, eds, "Advanced Polymers Handbook", published by John Wiley and Sons, 1999
- [25] Bor Z Jang., "Advanced Polymer Composites", published by ASM, 1994
- [26] Hull D., Clyne T., "An Introduction To Composite Materials", Cambridge University Press, 1996
- [27] www.globalcomposites.com
- [28] http://www.vetrotexasiapacific.com/fabrication_processes/rap_centrif.html
- [29] www.eng.hawaii.edu/~asme/vehicle/design3.html
- [30] Schutte C., McAuliffe M., "Durability of Glass Fiber/Polymer Composites", Polymer Division
- [31] Cardon A. H., Quin Y., Van Vossle C., "Durability Analysis of Polymer Matrix Composites for Structural Applications", *Computers and Structures* 76 (2000) 35-41
- [32] Scida D., Aboura Z., Benzeggagh M., "The Effect of Ageing on the Damage Events in Woven-fiber Composite Materials Under Different Loading conditions", *Composites Science and Technology* 62 (2002) 551-557
- [33] Merdas I., ThomINETTE F., Tcharkhtchi A., Verdu J., "Factors Governing Water Absorption by Composite Matrices", *Composites Science and Technology* 62 (2002) 487-492
- [34] Schieffer A., Maire J., Leveque D., "A Coupled Analyses of Mechanical Behaviour and Ageing for Polymer-Matrix Composites", *Composite Science and Technology* 62 (2002) 543-549

ÖZGEÇMİŞLER

Metin TANOĞLU

1992 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Metalürji Mühendisliği Bölümü'nü bitirmiştir. 1996 yılında ABD'de University of Delaware'de Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans, 2000 yılında yine aynı üniversite ve bölümde doktora yapmıştır. 2000 yılından beri İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Makina Mühendisliği Bölümü'nde Yrd. Doç. Dr. olarak görev yapmaktadır. Kompozit malzemeler ve üretim teknolojileri, polimerik malzemeler, malzemelerin mikroyapı, fiziksel ve mekanik karakterizasyonu konularında çeşitli projelerde araştırmalarını sürdürmektedir.

Murat TOĞULGA

2000 yılında Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nü bitirmiştir. 2003 yılında İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Enerji Mühendisliği Programı'ndan "Jeotermal uygulamalar için yüksek performanslı boru malzemesi prosesi ve karakterizasyonu" isimli tezi çalışmasını bitirerek yüksek lisans derecesi almıştır.