

Characterization of Green Epoxy Matrix Composites Filled with Ceramic Wastes

^{1*} Gökhan Açıkbaz, ²Nurcan Çalış Açıkbaz, ²Emre İkizek, ²Murat Özel and ²Ahmet Sinan Eker

^{1*} Bilecik S.E.University, Vocational School, Metallurgy Program, Bilecik

² Bilecik S.E. University, Faculty of Engineering, Department of Mechanical and Manufacturing Engineering, Bilecik

Abstract

The main objective of this study is the use of porcelain and boron ceramic wastes as a filler in epoxy matrices in order to reduce resin cost and improve mechanical properties. Firstly optimum filler content had been determined and then the effect of particle size on mechanical properties such as hardness, bending strength and elastic modulus was evaluated. The characterization of fillers was carried out by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) techniques. The results show that addition of 60 wt.% of ceramic wastes is optimum content for casting. Epoxy matrix composites with porcelain waste added showed better properties than boron waste added composites due to more porosity evolution. The results revealed that addition of porcelain waste is an economic and effective method to increase mechanical properties and to reduce the residue of ceramic wastes from industrial production.

Keywords: Epoxy; porcelain waste; boron waste; mechanical properties; characterization

Özet

Bu çalışmanın temel amacı reçine maliyetini azaltmak ve mekanik özellikleri artırmak amacıyla porselen ve bor seramik atıklarının epoksi matris içinde dolgu olarak kullanmasıdır. Öncelikle optimum dolgu miktarı tespit edilmiş ve sonra partikül boyutunun sertlik, eğme mukavemeti ve elastisite modülü gibi mekanik özelliklere etkisi değerlendirilmiştir. Dolgu fazlarının karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-ray difraksiyon (XRD) teknikleriyle yapılmıştır. Sonuçlar döküm için optimum katkı oranının kütlece %60 seramik atığı olduğunu göstermiştir. Seramik atığı eklenen epoksi matrisli kompozitler, bor atığı eklenen kompozitler daha fazla porozite içerdiği için daha iyi özellikler göstermiştir. Sonuçlar porselen atığı eklemenin mekanik özellikleri ve endüstriyel üretimden çıkan seramik atıklarını azaltmak için ekonomik ve etkili bir metot olduğunu ortaya çıkarmıştır.

Anahtar Kelimeler: Epoksi; porselen atığı; bor atığı; mekanik özellikler; karakterizasyon

1. Giriş

Kompozit malzemeler bugünün ve geleceğin vazgeçilmez malzemesi olarak görülmektedir. Kompozit malzeme teknolojisi ile çelik kadar sağlam ve çeliğin 4'te 1'i yoğunluğa sahip bir malzeme üretmek mümkün olabilmektedir. Kompozit malzemelerin matris/takviye faz oranıyla ve takviye fazın matris içindeki yerleşimiyle yapı ve özelliklerinin kontrolü mühendislik uygulamalarında büyük avantaj sağlamaktadır. Kompozit malzeme elde edinmesindeki amaç, kendisini oluşturan bileşenlerinin tek başına içermediği özellikleri bileşimde elde etmektir. Dolayısıyla bileşenlerinden daha üstün malzeme elde edilmek istenmektedir. Ortaya çıkan malzeme; çoğu zaman kendisini meydana getiren malzemelerden dayanım, tokluk, elastiklik gibi özellikleriyle daha nitelikli hale gelmektedir [1,2,3].

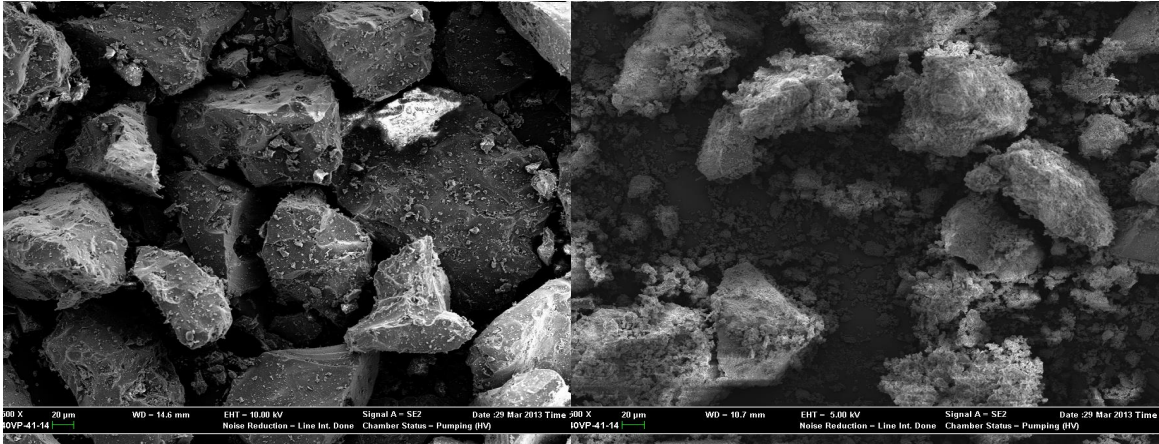
Polimer matrisli kompozitler en yaygın kullanılan kompozit malzeme grubudur. Takviye türünün şekline göre elyaf (uzun veya kısa), partikül, yaprakımsı, lamine ve dolgulu kompozitler olarak sınıflandırılır. Sanayide çok fazla miktarda çevreyi tehdit eden, toprağı ve suyu kirleten atıklar vardır. Bu tür atıkların değerlendirilmesi üzerine birçok ülkede geri kazanım çalışmaları yapılmaktadır. Bu atıkların polimer matrisli kompozit üretiminde dolgu fazı olarak kullanımı, temiz üretime, polimer kullanımında azalmaya, çevreye zararlı olmayışları nedeniyle ekstra avantajlar sağlamaktadır. Bacarji ve ark. nın yaptığı çalışmada mermer ve granit atıklarının dolgu maddesi olarak çimento yerine kullanımı, basma mukavemeti, elastik modül ve su absorplama testleri yapılarak mekanik özellikleri incelenmiştir [4]. Benzer şekilde Gürü ve ark.'nın yaptığı çalışmada polyester matris içerisine farklı oranlarda mermer tozu katılarak PMK üretilmiş ve mekanik özellikleri incelenmiştir [5]. Sarıbiyık ve ark.nın yaptığı çalışmada kuvars takviyeli polimer kompozitlerde (polimer beton) kuvarsın yerine 10%, 20%, 30%, 40% and 47% oranlarında atık cam tozu kullanımının basma ve eğme mukavemetine etkisi araştırılmıştır. Atık cam tozu miktarının artışıyla eğme ve basma mukavemeti de artmıştır [6]. Acikbas ve ark.nın yapmış olduğu çalışmada, çinko oksit/külçe pirinç üretim tesisi atık cürufu, ATH (alüminyum hidroksit) ve mermer tozu ile polyesteri farklı oranlarda kullanarak kompozit malzemenin özelliklerine etkisini farklı sertleştirici ve hızlandırıcı miktarları kullanarak incelemişlerdir. Belirli bir sertleştirici miktarından sonra mukemet değerlerinin düştüğünü, üretilen kompozit malzemenin sertliğinin ve eğme mukavemetinin yapısındaki cüruf miktarı ile orantılı bir şekilde arttığını göstermişlerdir [7].

Bu çalışmada, reçine maliyetini azaltmak ve mekanik özellikleri iyileştirmek amacıyla epoksi matris içerisine farklı miktarlarda ve farklı partikül boyutlarında porselen atığı ve bor atığı katılarak polimer matrisli kompozitler geliştirilmiştir. Çevresel atıklar değerlendirilerek katma değer yaratan nitelikli ürünlere dönüştürülmesi çalışmanın özgün yönüdür. Öncelikli olarak dökülebilir özellikte epoksi/dolgu oranı belirlenmiştir. Üretilen kompozitlerin yığınsal yoğunlukları, gözenek miktarları, sertlikleri, eğme dayanımları tespit edilmiş ve yapı-özellik ilişkisi tartışılmıştır.

2. Malzeme ve Yöntem

2.1. Malzemeler

Epoksi malzemesi sertleştiricisi ile birlikte Smoth-on, Kanada firmasından temin edilmiştir. Epoksi ve sertleştirici karışım oranları sırasıyla %73 ve %27'dir. Epoksinin yoğunluğu $1,54 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Dolgu elemanı olarak Porland A.Ş. Fabrikası'ndan temin edilen seramik tabak atığı kullanılmıştır. Porselen kırıkları Fritsch Pulverisette 9 model halkalı öğütücü kullanılarak toz haline getirilmiştir. Öğütülen tozlar farklı partikül boyutlarının özelliklere etkisini incelemek için $90 \mu\text{m}$, $150 \mu\text{m}$ ve $250 \mu\text{m}$ 'lik eleklerden elenmiştir. Porselen atığının teorik yoğunluğu Micromeritics marka Accupyc II 1340 model He-gaz piknometresiyle ölçülerek $2,45 \text{ g/cm}^3$ olarak bulunmuştur. Bor atığı ETİ Bank Kırka Tesisi'nden temin edilmiştir. Bor atığına öğütme öncesinde etüvde kurutma işlemi yapılmıştır. Öğütme ve eleme işlemleri seramik atığındaki gibidir. Teorik yoğunluk gaz piknometresiyle $2,42 \text{ g/cm}^3$ olarak bulunmuştur. Porselen atığı ve bor atığının mineralojik analizleri Panalytical Empyrean model XRD cihazı kullanılarak tespit edilmiştir. Porselen atığında ana faz mullit iken, bor atığında zeolittir. Şekil 2.1'de porselen ve bor atığının SEM-SE görüntüsü verilmiştir. Porselen atığı düzensiz keskin köşeli tanelere sahipken, bor atığı tanelerinin gözenekli bir yapıda olduğu görülmüştür.



(a)

(b)

Şekil 2.1. (a) Porselen ve (b) bor atığının taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron dedektörü görüntüsü

2.2. Karışım Hazırlama

4 farklı epoksi:dolgu oranlarında ve monolitik epoksi dökümü yapılmıştır. Çizelge 2.1'de epoksi:dolgu oranları gösterilmiştir. İşlem sırasında belirtilen oranlarda dolgu malzemesi ve epoksi reçine ilk olarak karıştırılmıştır. 500, 1000 ve 1500 d/dk değerlerinde 5'er dakika karıştırma yapıldıktan sonra vakum altında 10 dakika hava kabarcıklarını giderme işlemi yapılmıştır. Vakumdan sonra sertleştirici ilave edilip 500 ve 1200 d/dk değerlerinde 2'şer dakika karıştırma yapılmıştır. Her kompozisyon için farklı ağırlıkça yüzdeler olduğundan farklı

miktarlarda hızlandırıcı karışıma eklenmiştir. Hızlandırıcı karıştırılmasından sonra vakum altında 3 – 5 dakika arası bekletilmiştir. Bu işlemden sonra karışım kalıba dökülmüştür.

Çizelge 2.1. Ağırlıkça % epoksi:dolgu oranı

	Ağırlıkça %			
Epoksi	80	60	40	35
Dolgu	20	40	60	65

2.3. Eğme Deneyi

Üretilen kompozitlerin 3 noktalı eğme dayanımı TS 985 EN ISO 178 standardına göre Shimadzu marka cihazda yapılmıştır. Numuneye üç noktadan uygulanan belirli hızdaki yük ile eğme mukavemeti, % uzaması ve belirli alana uygulanan maksimum kuvvet belirlenmiştir. Testler 5 numuneye uygulanıp ortalama değerler alınmıştır.

2.4. Elastik Modülün Hesaplanması

Kompozitlerin elastik modül değerleri Eşitlik 2.1 kullanılarak yapılmıştır . Eğme deneyinden elde edilen grafiğin maksimum kuvvet noktasına kadar olan bölümünden eğim değeri elde edilmiştir.

$$E = \frac{L^3}{4WD^3} xm \quad (2.1)$$

Formülasyonda E, Elastik Modül, m eğim, L destekler arası mesafe, W numunenin genişliği ve D numunenin kalınlığıdır.Eğim = m

2.5. Sertlik Ölçümü

Kare şeklinde 5*5 cm boyutlarında numunelerin Shore D sertlikleri ölçülmüştür. 5 farklı noktadan ölçülen değerlerin ortalaması alınmıştır.

2.6. Kompozitlerin Teorik Yoğunluk, Bulk Yoğunluk ve Açık Porozitelerinin Hesaplanması

Numunelerin yoğunluğu Arşimet'in su ile yer değiştirme prensibine göre ölçülmüştür. Bu prensibe göre, bir maddenin sıvı içindeki ağırlığı, o maddenin kuru ağırlığı ile batmaya karşı gösterdiği direnç kuvvetinin farkına eşittir. Eşitlik 2.2'de yığımsal yoğunluk, Eşitlik 2.3'de % Açık Porozite ve Eşitlik 2.4'te % TY hesaplamaları gösterilmiştir. Kompozit malzemelerin teorik yoğunluğu epoksinin yoğunluğu ve içerdiği dolgu fazın hacim oranına bağlı olarak karışım kuralına göre hesaplanmıştır.

$$\text{Bulk Yoğunluk} = \frac{W_1}{W_3 - W_2} \times \rho_{su} \quad (2.2)$$

$$\% \text{ Açık Porozite} = \frac{W_3 - W_1}{W_3 - W_2} \times 100 \quad (2.3)$$

$$\% \text{ TY} = \frac{B.Y}{T.Y} \times 100 \quad (2.4)$$

$W_1 = \text{Kuru ağırlık}$, $W_2 = \text{Askıda ağırlık}$, $W_3 = \text{Sıvı sızdırılmış haldeki ağırlıkları}$, $B.Y. = \text{Bulk Yoğunluk}$, $T.Y. = \text{Teorik Yoğunluk}$

3. Sonuçlar ve Tartışma

Çalışmada geliştirilen porselen atığı ve bor atığı dolgulu kompozitlere ait kodlar Çizelge 3.1'de verilmiştir. Karışımlara eklenen dolgunun türü ve partikül boyutlarına göre kodlama yapılmıştır.

Çizelge 3.1: Porselen ve Bor atığı Dolgulu Kompozitlere Ait Kodlar

Kod	Numune Tanımı	Kod	Numune Tanımı
P90	90 mikron altı porselen atığı	B90	90 mikron altı bor atığı
P150	90-150 mikron arası porselen atığı	B150	90-150 mikron arası bor atığı
P250	150-250 mikron arası porselen atığı	B250	150-250 mikron arası bor atığı

3.1. Optimum Dökülebilir Epoksi : Dolgu Oranının Tespiti

Kompozit üretiminde ilk aşama optimum dökülebilir özellikte epoksi:dolgu oranının tespitidir. Her iki dolgu elemanı katıldığı durumda karışımın dökülme özelliğine ait gözlemler Çizelge 3.1 ve 3.2'de verilmiştir. Porselen atığı dolgulu kompozitlerde, porselen atığının epoksiye göre daha yüksek yoğunluğu olduğu için ve düşük viskoziteden dolayı porselen atığı yerçekiminin etkisiyle dibe çökmüş ve laminerleşmeye sebep olmuştur. Düşük miktarda porselen atığı içeren reçetelerde bu laminerleşme daha belirgin görülmektedir. Bor atığı partiküllerinin yüksek yüzey alanı nedeniyle dibe çökme problemi yaşanmamıştır. Her iki katkı elemanı için de optimum epoksi:dolgu oranının 40:60 olduğu tespit edilmiştir. Dolgu oranı %65 olduğunda yüksek viskoziteden dolayı dökümde problemler yaşanmıştır. *Bu nedenle farklı partikül boyutlarının fiziksel ve mekanik özelliklere etkisi epoksi:dolgu oranı 40:60 için araştırılmıştır.*

Çizelge 3.1. Epoksi: porselen atığı oranının döküm özelliklerine etkisi

	Ağırlıkça %			
Epoksi	80	60	40	35
Porselen atığı	20	40	60	65
Gözlemler	Düşük viskozite, gözenek oluşumu ve laminarleşme	Düşük viskozite, gözenek oluşumu ve laminarleşme	Viskozite optimum seviyede ve rahat dökülebilir	Yüksek viskozite ve gözenek oluşumu

Çizelge 3.2. Epoksi: bor atığı oranının döküm özelliklerine etkisi

	Ağırlıkça %			
Epoksi	80	60	40	35
Bor atığı	20	40	60	65
Gözlemler	Düşük viskozite ve kolay dökülebilir.	Düşük viskozite ve kolay dökülebilir.	Viskozite optimum seviyede ve rahat dökülebilir. Gözenek oluşumu var.	Çok yüksek viskozite ve zor döküm.

3.2. Yoğunluk Ölçümü

Eğme testi sonucunda her bir numune iki parçaya ayrılmıştır. Bu ayrılan parçaların bulk yoğunluk, % açık porozite ve % teorik yoğunluk değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.3.'de verilmektedir. Sonuçlar değerlendirildiğinde bor atığı takviyeli kompozitlerin porselen atığı takviyeli kompozitlere kıyasla açık porozite miktarlarının yüksek olduğu görülmüştür (~%5 ve ~%0.2) . Bu durum bor atığının partiküllerinin gözenekli yapıda oluşu (Şekil 2.3) ve dökümün daha zor olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bor atığı takviyeli kompozitlerin % teorik yoğunluğu 72-75 arasında iken porselen atığı takviyeli kompozitlerin daha yüksek olup 81-82 arasındadır.

Çizelge 3.3: Yoğunluk, Teorik Yoğunluk, % TY ve % Açık Porozite Değerleri

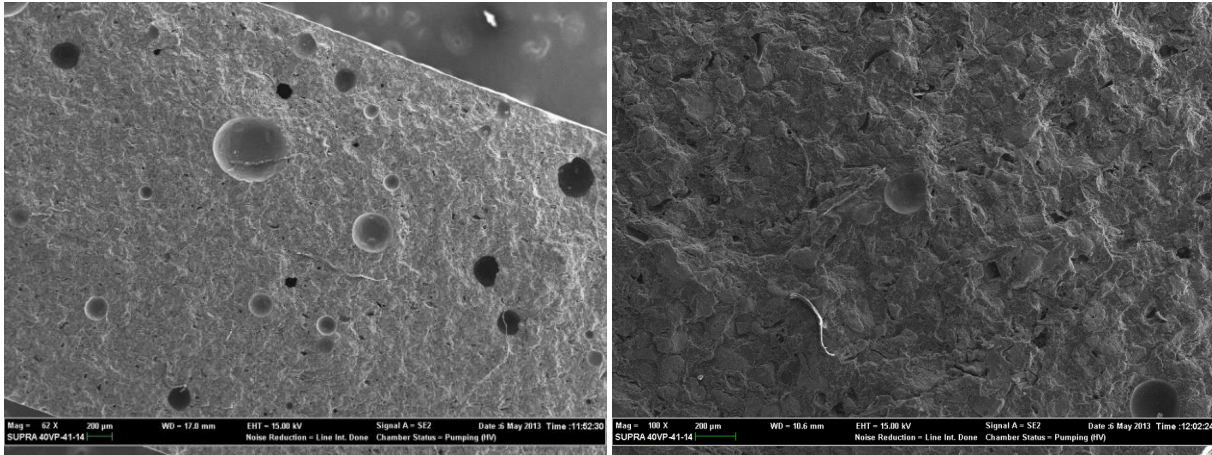
Numune Adı	B90	B150	B250	P90	P150	P250
Bulk Yoğunluk (g/cm³)	1,519	1,488	1,551	1,705	1,680	1,718
Teorik Yoğunluk (g/cm³)	2,068	2,068	2,068	2,086	2,086	2,086
% TY	73,45	71,95	75,00	81,73	80,54	82,35
% Açık Porozite	4,885	4,499	5,125	0,231	0,201	0,206

3.3. Sertlik

Kompozitlere ait Shore-D sertlik değerleri 5 farklı bölgeden alınmış olup sonuçlar Çizelge 3.4'de verilmiştir. Epoksinin sertlik değeri en düşük olup 82.8'dir. Atık dolgu ilavesiyle sertlik değerleri artmıştır. Bor atığı takviyeli kompozitler için en iyi sertlik değeri B150 kodlu numunede elde edilmiştir. Bunun sebebi en düşük açık porozite değerine sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Porselen atığının dolgu elemanı olarak kullanıldığı kompozitlerde en iyi sertlik değeri yine en düşük porozite miktarına sahip olan P250 kodlu numunede elde edilmiştir. Sonuç olarak porozite miktarı arttıkça sertlik azalmış ve dolgu fazın epoksi içine ilavesiyle sertliğin arttığı tespit edilmiştir. Gözenek oluşumundaki değişimler SEM-SE görüntüleri ile de tespit edilmiştir. Şekil 3.1'de bor atığı ve porselen atığı takviyeli kompozitlerin kırık yüzeyden alınmış SEM-SE görüntüleri verilmektedir. Görüntüler incelendiğinde bor atığı takviyeli kompozitlerin porozite miktarı daha fazladır.

Çizelge 3.4: Shore Sertlik Değeri Sonuçları

Numune	Sertlik değerleri					Ortalama Sertlik Değeri	% Açık Porozite
	1	2	3	4	5		
B90	86	86	87	88	82	85.8	4,885
B150	88	86	86	85	85	86.0	4,499
B250	85	86	84	84	84	84.6	5,125
P90	92	92	92	93	93	92.4	0,231
P150	92	93	93	93	92	92.6	0,201
P250	93	95	93	92	93	93.2	0,206
Monolitik Epoksi	80	82	83	85	84	82.8	0,210



(a)

(b)

Şekil 3.1. Kompozitlerin kırık yüzey görüntüleri (a) B90 ve (b) P90

3.4. Eğme Deneyi

Güvenilir sonuçlar elde edebilmek için eğme testinde aynı epoksi:dolgu oranına sahip 5 numune kullanılmıştır. Döküm esnasında reçinenin kalıbı doldurma davranışında farklılıklar sebebiyle aynı partikül boyutunda bile farklı kuvvetlerde kopma gözlenmiştir. Bor ve porselen atığı katkılarının farkı incelendiğinde ise porselen atığı dolgulu numunelerin bor atığı dolgulu numunelere göre daha yüksek kuvvetlerde koptuğu gözlemlenmiştir. Çizelge 3.2’de bor ve porselen atığı katkılı epoksi kompozitlerin eğme mukavemetleri değerleri verilmiştir. Bor atığı ve porselen atığı dolgulu kompozitlerin en yüksek eğme dayanımı değeri B150 ve P150 numuneleridir. Bu numuneler açık porozite miktarı en düşük olan numunelerdir. Beklendiği üzere porozite miktarı arttıkça kompozitlerin eğme dayanımı azalmıştır. Eğme deneyinde numuneler aynı epoksi: dolgu oranına ve aynı boyutta partikül ilavesine sahip olmalarına rağmen döküm esnasında reçine karışımının farklı kalıbı doldurma davranışından farklı eğme dayanımları elde edilmiştir.

Çizelge 3.2: Porselen ve bor atığı dolgulu kompozitlerin eğme mukavemetleri

Numune	Ort. Eğme Dayanımı (MPa)	Numune	Ort. Eğme Dayanımı (MPa)
P90	71,52	B90	46,64
P150	78,40	B150	52,32
P250	75,53	B250	43,30

3.5. Elastik Modül

Eğme dayanımı testleri sonrasında numunelerin elastik modülleri Eşitlik 2.1 kullanılarak hesaplanmıştır (Çizelge 3.3). Sonuçlar değerlendirildiğinde bor atığı dolgulu kompozitlerde açık porozite miktarının artışıyla elastik modül azalmıştır. Aynı zamanda dolgu elemanının partikül boyutunun artışıyla elastik modül değerleri azalmıştır. Porselen atığı katkılı kompozitlerde en yüksek elastik modül değeri en düşük porozite miktarına sahip P150 numunesinde elde edilmiştir. Porozite miktarının yanısıra porozitelerin boyutu, birbirine olan mesafeleri gibi etmenlerde mekanik özellikleri etkilemektedir.

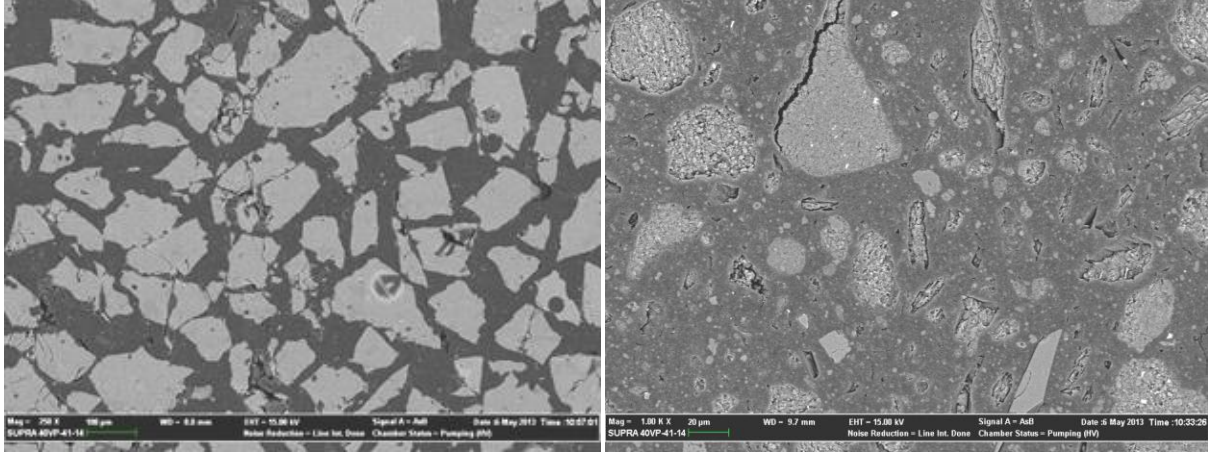
Çizelge 3.3: Elastik Modül Değerleri

Numune	Elastik modül (MPa)	Numune	Elastik modül (MPa)
B90	6173.802	P90	6154.384
B150	5615.517	P150	7119.802
B250	5283.377	P250	4814.287

3.6 Mikroyapı İncelemeleri

Üretilen kompozitlerin dolgu elemanı ve epoksi matris arayüzey özelliklerinin belirlenmesi için taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron dedektörü ile incelemeler yapılmıştır. S150 kodlu numunede parlatma sonrasında epoksi matris ve porselen taneleri arasında kuvvetli ara yüzey

bağı söz konusu olduğundan ara yüzeyde ayrılma görülmemiştir (Şekil 3.2a). Bor atığı dolgulu kompozitlerde takviye elemanı ve epoksi matris arasında ayrılmalar mevcuttur (Şekil 3.2b). Bu tür ayrılmalar mekanik özellikleri olumsuz yönde etkilemektedir.



(a)

(b)

Şekil 3.2. Kompozitlerin temsili SEM-SE görüntüleri (a) porselen atığı dolgulu kompozit (b) bor atığı dolgulu kompozit

4. Sonuçlar ve Tartışma

Üretilen bor atığı ve porselen atığı takviyeli kompozitlerin döküm özellikleri değerlendirilerek optimum epoksi:dolgu karışım oranının 40:60 olduğu tespit edilmiştir. Bor katkılı kompozitlerde proses esnasında gözenek oluşumu gözlemlendiği için sertlik, elastik modülü ve eğme dayanımı daha düşük olduğu görülmüştür. Porselen atığı katkılı kompozitlerin porozite gelişimi daha az düzeyde kaldığı için fiziksel ve mekanik özellikleri daha iyi seviyelerdedir. Partikül boyutunun mekanik özelliklere etkisi her bir numunede farklı gözenek miktarı olduğundan tespit edilememiştir. Bir sonraki çalışmalarda proses koşullarında optimizasyon yapılarak gözenek oluşumunun azaltılması planlanmaktadır.

Kaynaklar

1. F.L. Matthews, R.D. Rawlings, "Composite Materials Engineering and Science", 1994
2. D. Hull, "An Introduction to Composite Materials", 1981.
3. M.M.Shwartz, "Composite Materials", Prentice Hall PTR, New Jersey, 1-15:170-171 (1997).

4. E. Bacarji, R.D. Toledo Filho, E.A.B. Koenders, E.P. Figueiredo, J.L.M.P. Lopes, "Sustainability perspective of marble and granite residues as concrete fillers", *Construction and Building Materials* 45 (2013) 1–10.
5. M. Gürü, Y. Akyüz, E. Akın, "Mermer Tozu/Polyester Kompozitlerde Dolgu Oranının Mekanik Özelliklere Etkileri", *Politeknik Dergisi* Cilt: 8 Sayı: 3 s. 271-274, 2005.
6. M. Saribiyik, A. Piskin, A. Saribiyik, "The effects of waste glass powder usage on polymer concrete properties", *Construction and Building Materials* 47 (2013) 840–844.
7. T. Pehlivan, K. Akbulut, Ç. Furat, G. Açıkbaş, Ç. Açıköz, "Mermer atıkları ve çinko oksit/ külçe pirinç üretim tesisi çürüfunun polyester matrisli kompozit malzemelerin özelliklerine etkisi" Ankara Üniversitesi, 2. Ulusal Kimya Mühendisliği Öğrenci Kongresi, 4-6 Mayıs 2013, Ankara.