



**T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FARKLI ZAMANLARDA KRİYOJENİK İŞLEM GÖRMÜŞ
POLİOKSİMETİLEN MALZEMESİNİN MEKANİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

ALİRIZA ALTINSOY

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
DR. ÖĞR. ÜYESİ YUSUF ARSLAN**

DÜZCE, 2021

T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI ZAMANLARDA KRİYOJENİK İŞLEM GÖRMÜŞ
POLİOKSİMETİLEN MALZEMESİNİN MEKANİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Alırıza ALTINSOY tarafından hazırlanan tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Dr. Öğr. Üyesi Yusuf ARSLAN

Düzce Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Dr. Öğr. Üyesi Yusuf ARSLAN

Düzce Üniversitesi

Prof. Dr. Yusuf ÇAY

Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi

Prof. Dr. İlyas UYGUR

Düzce Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi: 15/03/2021

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve etik kurallar içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını beyan ederim.

15 Mart 2021

Alırıza Altınsoy

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimimde ve bu tezin hazırlanmasında gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı çok değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Yusuf Arslana'a en içten dileklerle teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca değerli katkılarını esirgemeyen Arş. Gör. Dr. Nurdan Kurnaz Yetim'e, Dr. Öğr. Üyesi Ferzan Katırcıoğlu'na Öğr. Gör. Dr. Zafer Cingiz'e Doç. Dr. Nuri Ően'e Prof. Dr. Hüsnü Gerengi'ye Doç. Dr. Ali Etem Gürel'e teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Bu çalışma boyunca yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen sevgili annem Nezahat Altınsoy'a babam Bayram Altınsoy'a abim Cebail Altınsoy'a sevgili eşim Merve Altınsoy ve biricik oğlum Ömer Altınsoy'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması, Düzce Üniversitesi BAP-2019-21.01.1047 numaralı Bilimsel Araştırma Projesiyle desteklenmiştir. Katkılarından dolayı BAP birimine teşekkür ederiz.

15 Mart 2021

Alırza Altınsoy

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	x
KISALTMALAR.....	xi
SİMGELER	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. POLİMERLERİN TARİHÇESİ.....	2
2.1. POLİMERLERİN ÜRETİMİ.....	4
2.2. POLİMERLERİN SINIFLANDIRILMASI.....	5
2.2.1. Kimyasal Yapılarına Göre	5
2.2.2. Bileşik Yapılarına Göre	5
2.2.2.1. Doğal Polimerler	5
2.2.2.2. Sentetik Polimerler.....	5
2.2.2.3. Yarı Sentetik Polimerler.....	6
2.2.3. Fiziksel Özelliklerine Göre	6
2.2.3.1. Termoplastikler	6
2.2.3.2. Termosetplastikler.....	6
2.2.3.3. Elastomerler.....	6
2.2.4. Bağ Yapılarına Göre	7
2.2.4.1. Doğrusal (lineer) Polimerler	7
2.2.4.2. Dallanmış Polimerler.....	7
2.2.4.3. Çapraz Bağlı Polimerler.....	7
2.2.5. Fiziksel Yapılarına Göre.....	8
2.2.5.1. Amorf Yapı.....	8
2.2.5.2. Yarı Kristal Yapı	8
2.2.5.3. Kristal Yapı	8
2.2.6. Monomer Türlerine Göre.....	9
2.2.6.1. Homopolimer	9
2.2.6.2. Kopolimer	9
2.2.6.3. Blok Kopolimer	9
2.2.6.4. Rastgele Kopolimer.....	9
2.2.6.5. Alternatif Kopolimer	10
2.2.6.6. Graft Kopolimer.....	10
2.2.6.7. Terpolimer	10
2.3. POLİMERLERDE ERİME VE CAMSI GEÇİŞ SICAKLIKLARI.....	10
2.4. POLİMERLERİN MEKANİK ÖZELLİKLERİ.....	12
2.5. AMORF YAPIDAKİ POLİMERLERİN MEKANİK DAVRANIŞI	13
2.6. KRİSTAL VE YARI KRİSTAL POLİMERLERİN MEKANİK DAVRANIŞI	
.....	14
3. KRİYOJENİK İŞLEM	15
3.1. KRİYOJENİK İŞLEMİN UYGULANMASI.....	16
3.2. KRİYOJENİK İŞLEMDE SOĞUTMA TÜRLERİ.....	18

3.2.1. Soğutma Yöntemleri	18
3.2.1.1. Doğrudan Soğutma	18
3.2.1.2. Dolaylı Soğutma	18
4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	19
4.1. LİTERATÜR ÇALIŞMASININ DEĞERLENDİRİLMESİ.....	22
5. DENEYSSEL ÇALIŞMALAR	23
5.1. DENEYSSEL ÇALIŞMADA KULLANILAN MALZEME	23
5.1.1. Polioksimetilen.....	23
5.2. POLİOKSİMETİLEN TÜRLERİ.....	24
5.2.1. Polioksimetilen Homopolimer	24
5.2.2. Polioksimetilen Kopolimer	24
5.3. POLİOKSİMETİLEN KULLANIM ALANLARI	25
5.4. DENEY NUMUNELERİNİN HAZIRLANMASI.....	26
5.5. DENEY NUMUNELERİNE KRİYOJENİK İŞLEMİN UYGULANMASI ..	27
5.6. DENEYLERİN UYGULANMASI	29
5.6.1. Çekme Deneyinin Uygulanması	29
5.6.2. Aşınma Deneyinin Uygulanması.....	30
5.6.3. Shore D Sertlik Deneyinin Uygulanması.....	32
5.6.4. Darbe Deneyinin Uygulanması	33
5.6.5. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)	34
5.6.6. Kızılötesi Spektrometresi (F-TIR)	34
5.6.7. X-ışını Kırınım Yöntemi (XRD).....	35
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	36
6.1. ÇEKME DENEYİ SONUÇLARI	36
6.2. AŞINMA DENEYİ SONUÇLARI.....	44
6.2.1. Aşınma Oranlarının Belirlenmesi.....	65
6.3. SERTLİK DENEY SONUÇLARI	67
6.4. DARBE DENEYİ SONUÇLARI	68
6.5. XRD DENEYİ SONUÇLARI	69
6.6. KIZILÖTESİ SPEKTROSKOPİ (FTIR) SONUÇLARI	71
6.7. MİKRO YAPI SONUÇLARI	72
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	75
7.1. SONUÇLAR.....	75
7.2. ÖNERİLER.....	77
8. KAYNAKLAR	78
ÖZGEÇMİŞ	81

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Parkes polimeri ile elde edilen ürünler	2
Şekil 2.2 Polivinil klorürden üretilen plak	3
Şekil 2.3 Polimerlerin üretim aşaması	4
Şekil 2.4 Kauçuk ağacı	5
Şekil 2.5. Doğrusal polimer zinciri	7
Şekil 2.6. Dallanmış polimer zinciri	7
Şekil 2.7. Çapraz bağlı polimer zinciri	7
Şekil 2.8. Amorf yapıdaki polimerler	8
Şekil 2.9. Yarı kristal polimer görüntüsü	8
Şekil 2.10. Polimerler kristal yapı görüntüsü	8
Şekil 2.11. Homopolimer dizilimi	9
Şekil 2.12. Blok kopolimer dizilimi.....	9
Şekil 2.13. Rastgele kopolimer dizilimi.....	9
Şekil 2.14. Alternatif kopolimer dizilimi.....	10
Şekil 2.15. Graft kopolimer dizilimi.....	10
Şekil 2.15. Terpolimer dizilimi.....	10
Şekil 2.16. Erimiş haldeki polimerlerin soğutulması sonucu oluşan özgül hacim- sıcaklık grafiği. a) Amorf b) Yarı-Kristal c) Kristal	11
Şekil 2.17. Farklı polimerlerde gerilme-birim değişim grafiği	12
Şekil 2.18. Farklı polimerlerde gerilme-birim değişim grafiği	13
Şekil 2.19. Yarı kristal polimerlerin gerilme-birim şekil değişimi eğrisi	14
Şekil 3.1. Kriyojenik işlem sıcaklık zaman grafiği	15
Şekil 3.2. Kriyojenik işlemin bilgisayar kontrolü ile uygulandığını gösteren şema	17
Şekil 3.3. Kriyojenik işlem fırınlarının şematik gösterimi	17
Şekil 5.1. Homo ve kopolimer Polioksümetilenin monomer yapısı	23
Şekil 5.2. Homopolimer yapısı	24
Şekil 5.3. Kopolimer yapısı	24
Şekil 5.4. Otomotiv sektöründe kullanılan polioksümetilen	25
Şekil 5.5. Polioksümetilenden üretilen dişliler	25
Şekil 5.6. ASTM 638 Type 3' e göre çekme deney numunesi ölçüleri.....	26
Şekil 5.7. ASTM 256 e göre darbe deney numunesi ölçüleri.....	26
Şekil 5.8. Su jeti tezgâhı ile darbe ve çekme numunelerin standartlara göre şekillendirilmesi.	26
Şekil 5.9. Torna tezgahında sertlik deney numunelerinin hazırlanması.	27
Şekil 5.10. Torna tezgâhında aşınma deney numunelerinin hazırlanma.	27
Şekil 5.11. Gruplara göre ayarlanmış çekme deneyi numuneleri.	28
Şekil 5.12. Kriyojenik fırının temel görünümü.....	28
Şekil 5.13. Çekme deneyi numuneleri.	29
Şekil 5.14. Çekme deney düzeneği.....	30
Şekil 5.15. Aşınma deney düzeneği.....	30
Şekil 5.16. Numunelerin kütle kaybının bulunmasında kullanılan hassas terazi.....	31
Şekil 5.17. Sertlik deney numuneleri.....	32
Şekil 5.18. Shore d sertlik deneyinin uygulanması.....	32
Şekil 5.19. Numunelerin freze tezgahında çentiklerin açılması.	33
Şekil 5.20. Darbe deneyinin uygulanması.	33
Şekil 5.21. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) cihazı.	34

Şekil 5.22. Kızılötesi Spektrometresi (F-TIR) cihazı.	34
Şekil 5.23. XRD cihazı görüntüsü.	35
Şekil 6.1. Çekme deneyi sonrası, deney numunesinin görüntüsü.	36
Şekil 6.2. Oda sıcaklığında bekletilen numunelerin çekme deney sonuçları.	37
Şekil 6.3. 6 saat kriyojenik işlem görmüş numunenin çekme deney grafiği.	38
Şekil 6.4. 12 saat kriyojenik işlem görmüş numunenin çekme deney grafiği.	39
Şekil 6.5. 18 saat kriyojenik işlem görmüş numunenin çekme deney grafiği.	40
Şekil 6.6. 24 saat kriyojenik işlem görmüş numunenin çekme deney grafiği.	41
Şekil 6.7. İşlem görmüş ve görmemiş numunelerin çekme deney sonuç grafiği.	43
Şekil 6.8. Kriyojenik işlem görmemiş numunenin 10 N yük altında aşınma deney grafiği.	45
Şekil 6.9. Kriyojenik işlem görmemiş ve 6 saat kriyojenik işlem görmüş numunelerin 10 N yük altında aşınma deney grafiği.	45
Şekil 6.10. 10 N yük altında işlem görmemiş numunenin aşınan yüzeyinin SEM görüntüsü.	46
Şekil 6.11. 10 N yük altında 6 saat kriyojenik işlem görmüş numunenin aşınan yüzeyinin SEM görüntüsü.	46
Şekil 6.12. Kriyojenik işlem görmemiş ve 12 saat kriyojenik işlem görmüş numunelerin 10N yük altında aşınma deney grafiği.	47
Şekil 6.13. 10 N yük altında 12 saat kriyojenik işlem görmüş numunenin aşınan yüzeyinin SEM görüntüsü.	47
Şekil 6.14. Kriyojenik işlem görmemiş ve 18 saat kriyojenik işlem görmüş numunelerin 10 N yük altında aşınma deney grafiği.	48
Şekil 6.15. 10 N yük altında 18 saat kriyojenik işlem görmüş numunenin aşınan yüzeyinin SEM görüntüsü.	48
Şekil 6.16. Kriyojenik işlem görmemiş ve 24 saat kriyojenik işlem görmüş numunelerin 10 N yük altında aşınma deney grafiği.	49
Şekil 6.17. 10 N yük altında 24 saat kriyojenik işlem görmüş numunenin aşınan yüzeyinin SEM görüntüsü.	49
Şekil 6.18. Numunelerin aşınma deneyi genel grafiği.	50
Şekil 6.19. Kriyojenik işlem görmemiş numunelerin 20 N yük altında aşınma deney grafiği.	52
Şekil 6.20. Kriyojenik işlem görmemiş ve 6 saat kriyojenik işlem görmüş numunelerin 20 N yük altında aşınma deney grafiği.	52
Şekil 6.21. 20 N yük altında kriyojenik işlem görmemiş numunenin aşınan yüzeyinin SEM görüntüsü.	53
Şekil 6.22. 20 N yük altında 6 saat kriyojenik işlem görmüş numunenin aşınan yüzeyinin SEM görüntüsü.	53
Şekil 6.23. Kriyojenik işlem görmemiş ve 12 saat kriyojenik işlem görmüş numunelerin 20 N yük altında aşınma deney grafiği.	54
Şekil 6.24. 20 N yük altında 12 saat kriyojenik işlem görmüş numunenin aşınan yüzeyinin SEM görüntüsü.	54
Şekil 6.25. Kriyojenik işlem görmemiş ve 18 saat kriyojenik işlem görmüş numunelerin 20 N yük altında aşınma deney grafiği.	55
Şekil 6.26. 20 N yük altında 18 saat kriyojenik işlem görmüş numunenin aşınan yüzeyinin SEM görüntüsü.	55
Şekil 6.27. Kriyojenik işlem görmemiş ve 24 saat kriyojenik işlem görmüş numunelerin 20 N yük altında aşınma deney grafiği.	56
Şekil 6.28. 20 N yük altında 24 saat kriyojenik işlem görmüş numunenin aşınan yüzeyinin SEM görüntüsü.	56

Şekil 6.29. 20 N yük altında aşınma deney sonrası numunelerin genel grafiği.....	57
Şekil 6.30. 30 N yük altında işlem görmemiş numunenin aşınma deney sonucu	59
Şekil 6.31. Kriyojenik işlem görmemiş ve 6 saat kriyojenik işlem görmüş numunelerin 30 N yük altında aşınma deney grafiği.	59
Şekil 6.32. 30 N yük altında işlem görmemiş numunenin aşınan yüzeyinin SEM görüntüsü.....	60
Şekil 6.33. 30 N yük altında 6 saat kriyojenik işlem görmüş numunenin aşınan yüzeyinin SEM görüntüsü.....	60
Şekil 6.34. Kriyojenik işlem görmemiş ve 12 saat kriyojenik işlem görmüş numunelerin 30 N yük altında aşınma deney grafiği.	61
Şekil 6.35. 30 N yük altında 12 saat kriyojenik işlem görmüş numunenin aşınan yüzeyinin SEM görüntüsü.....	61
Şekil 6.36. Kriyojenik işlem görmemiş ve 18 saat kriyojenik işlem görmüş numunelerin 30 N yük altında aşınma deney grafiği.	62
Şekil 6.37. 30 N yük altında 18 saat kriyojenik işlem görmüş numunenin aşınan yüzeyinin SEM görüntüsü.....	62
Şekil 6.38. Kriyojenik işlem görmemiş ve 24 saat kriyojenik işlem görmüş numunelerin 30 N yük altında aşınma deney grafiği.	63
Şekil 6.39. 30 N yük altında 24 saat kriyojenik işlem görmüş numunenin aşınan yüzeyinin SEM görüntüsü.....	63
Şekil 6.40. 30 N yük altında numunelerin aşınma deney sonucu grafiği.	64
Şekil 6.41. Tüm parametreler için aşınma oranları grafiği.	66
Şekil 6.42. Sertlik deneyi sonuç grafiği.	67
Şekil 6.43. Darbe deneyi sonuç grafiği.....	68
Şekil 6.44. Kriyojenik işlem sonrası numunelerin XRD deney sonuçları grafiği.	69
Şekil 6.45. Kızılötesi spektroskopi sonuç grafiği.	71
Şekil 6.46. Kriyojenik işlem görmemiş numunenin mikro yapı görüntüsü.....	72
Şekil 6.47. 6 saat kriyojenik işlem görmüş numunenin mikro yapı görüntüsü.	72
Şekil 6.48. 12 saat kriyojenik işlem görmüş numunenin mikro yapı görüntüsü.	73
Şekil 6.49. 18 saat kriyojenik işlem görmüş numunenin mikro yapı görüntüsü.	73
Şekil 6.50. 24 saat kriyojenik işlem görmüş numunenin mikro yapı görüntüsü.	74

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa No

Çizelge 2.1. Polimerlerin camsı geçiş ve erime sıcaklıkları.	11
Çizelge 3.1. Kriyojenik işlemlerde kullanılan gazların kaynama noktaları.....	16
Çizelge 6.1. İşlem görmemiş numunelerin çekme deneyi sonuçları.	37
Çizelge 6.2. 6 saat kriyojenik işlem görmüş numunelerin çekme deneyi sonuçları.	38
Çizelge 6.3. 12 saat kriyojenik işlem görmüş numunelerin çekme deneyi sonuçları.	39
Çizelge 6.4. 18 saat kriyojenik işlem görmüş numunelerin çekme deneyi sonuçları.	40
Çizelge 6.5. 24 saat kriyojenik işlem görmüş numunelerin çekme deneyi sonuçları.	41
Çizelge 6.6. Çekme deneyi genel sonuç tablosu (MPa).	42
Çizelge 6.7. Çekme deneyi % uzama genel sonuç tablosu.	42
Çizelge 6.8. 10 N kuvvet altında aşınma deney sonrası, sürtünme katsayısı (μ).	44
Çizelge 6.9. 10 N yük altında aşınma deney sonrası kütle kaybı grafiği (mg).	44
Çizelge 6.10. 20 N kuvvet altında aşınma deney sonrası, sürtünme katsayısı (μ).	51
Çizelge 6.11. 20 N yük altında aşınma deney sonrası kütle kayıpları (mg).	51
Çizelge 6.12. 30 N kuvvet altında aşınma deney sonrası, sürtünme katsayısı (μ).	58
Çizelge 6.13. 30 N yük altında aşınma deney sonrası kütle kaybı (mg).	58
Çizelge 6.14. Tüm parametrelerin aşınma oranları sonucu.	65
Çizelge 6.15. İşlem görmüş ve görmemiş numunelerin Shore d sonuçları.	67
Çizelge 6.16. İşlem görmüş ve görmemiş numunelerin darbe deneyi (kJ / m^2).	68
Çizelge 6.17. XRD deney sonuçları.....	70

KISALTMALAR

Ar-Ge	Araştırma geliştirme
ASTM	American society for test and materials
AISI	American iron and steel instute
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy
HRC	Rockwell scale
POM	Polioksimetilen
SEM	Scannig electron microscope
XRD	X-ray powder diffraction



SİMGELER

F	Uygulanan yük
K_0	Aşınma oranı
L	Kayma mesafesi
mm	Milimetre
N	Newton
Nm	Newton metre
μ	Sürtünme katsayısı
σ	Sigma
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
%	Yüzde
Δm	Kütle kaybı
ρ	Malzeme yoğunluğu
1/cm	Dalga sayısı



ÖZET

FARKLI ZAMANLARDA KRİYOJENİK İŞLEM GÖRMÜŞ POLİOKSİMETİLEN MALZEMESİNİN MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Alırza ALTINSOY

Düzce Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Yusuf ARSLAN

Mart 2021, 80 sayfa

Bir mühendislik plastiği olan polioksümetilen, termal dayanımları ve yüksek mekanik özelliklerinden dolayı günümüzde uçak ve havacılık sanayi, otomotiv parçaları, dişliler gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Mühendislik plastikleri içerisinde önemli bir yere sahip olan polioksümetilen ile ilgili literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde kriyojenik işlem sonrası mekanik deneylerin kısıtlı olduğu görülmektedir. Bu çalışmada birçok mekanik alanlarda kullanılan polioksümetilen kopolimer malzemelerinin aşınma direncini ve mekanik dayanımlarını artırmak hedeflenmektedir. Numunelere 6, 12, 18 ve 24 saat boyunca -175°C 'de kriyojenik işlem uygulayarak, kriyojenik işlemden sonra, oda sıcaklığında bekletilen numunelere, çekme, aşınma, darbe ve sertlik deneyleri uygulanmıştır. Mikro ve kristal yapılarıdaki değişimleri değerlendirmek için XRD, SEM ve FTIR analizleri yapılmış ve bu analizlere dayanarak polimerin yapısındaki farklılıklar karşılaştırılmıştır. Çekme deney sonuçlarında çekme dayanımında iyileşme olmadığı görülmüştür. Aşınma deney sonuçlarında kriyojenik işlem uygulanmış tüm numunelerin sürtünme katsayılarının ve kütle kayıplarının azaldığı görülmüştür. İşlem görmüş numunelerin sertliklerinde ve darbe dayanımlarında artış tespit edilmiştir. XRD sonuçlarında polimer malzemelerde kristal yönelimin arttığı ve daha düzenli bir yapı oluşturduğu, bundan dolayı aşınma ve darbe dayanımında pozitif etkisinin olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar sözcükler: Aşınma, Çekme, Darbe, Kriyojenik işlem, Polioksümetilen.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF MECHANICAL PROPERTIES OF POLYOXYMETHYLENE MATERIAL OF CRYOGENIC TREATED IN DIFFERENT HOLDING TIMES

Aliriza ALTINSOY

Düzce University

Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Mechanical Engineer
Master's Thesis

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Yusuf ARSLAN

March 2021, 80 pages

Polyoxymethylene, an engineering plastic, is used in many areas such as aircraft and aviation industry, automotive parts, gears, due to its thermal resistance and high mechanical properties. When the studies in the literature on polyoxymethylene, which has an important place in engineering plastics, are examined, it is seen that mechanical experiments after cryogenic processing are limited. In this study, it is aimed to increase the abrasion resistance and mechanical strength of polyoxymethylene copolymer materials used in many mechanical areas such as gears, seals, roller bearings, pumps. By cryogenic process at -175°C for 6, 12, 18 and 24 hours, after cryogenic processing, tensile, abrasion, impact and hardness tests were applied with the samples kept at room temperature. In order to evaluate the changes in micro and crystal structures, differences in the structure of the polymer were compared as a result of XRD, SEM and FTIR analyzes. No improvement in tensile strength was observed in the tensile test results. In the abrasion test results, it was observed that the friction coefficients and mass losses of all the samples treated with cryogenic process decreased. In the abrasion test results, it was seen that the friction coefficients and mass losses of all the samples that were cryogenically treated were reduced. An increase in the hardness and impact resistance of the treated samples has been detected. In XRD results, it was determined that crystal orientation in polymer materials increased and formed a more regular structure, therefore it had a positive effect on wear and impact resistance.

Keywords: Cryogenic process, Impact, Polyoxymethylene, Tensile, Wear.

1. GİRİŞ

Türkiye’de ve dünyada polimer sektörü hızlı bir gelişme göstermiştir. Polimerlere olan ilginin artmasıyla birlikte kimya mühendisleri, tıp sektörü, tekstil mühendisleri, makine mühendisleri, fizikçiler gibi meslek branşları da polimerler üzerinde çalışmalar gerçekleştirmiştir. Bu disiplinler arası çalışma sayesinde biyotıp, biyokimya, birçok mühendislik alanlarında teknolojik gelişmelerde önemli rol oynamıştır [1].

Dünya nüfusunun artması ile birlikte polimerlere olan talep de artmıştır. Türk Plastik Sanayicileri Araştırma, Geliştirme ve Eğitim Vakfı (PAGEV)’in verilerine göre 2018 yılının ilk 6 aylık döneminde Türkiye’de 5 milyon 52 bin ton polimer üretimi gerçekleştirilmiştir. Dünya genelinde polimer üretimi 350 milyon tona yaklaşmış bu üretimin % 25’ini Çin, % 21 Avrupa ülkeleri, % 20’sini Amerika, Kanada % 16’sını Asya ülkeleri, % 15’sini ise Afrika ve Latin Amerika ülkeleri karşılamıştır [2].

Polimerlere artan taleple beraber, polimerler üzerine yürütülen araştırma geliştirme (AR-GE) çalışmaları da artmıştır. Çalışma sonuçlarında birçok mühendislik polimeri elde edilerek günümüzde havacılık, savunma sanayi, yat ve gemi sanayi otomotiv sektörü gibi birçok alanda kullanılmaya başlanmıştır. Kullanım alanlarına göre polimerler düşük ve yüksek sıcaklıklarda, dinamik kuvvetler altında çalıştığından birçok yüke ve kuvvete maruz kalmaktadır. Bu nedenle polimerlerin dayanımının artırılması için çalışmalar yapılmıştır [3].

Bu yöntemlerden bir tanesi kriyojenik işlemdir. Kriyojenik işlem polimerin bütün yapısı etkilendiğinden bu geri dönüşü olmayan işlemdir. Kriyojenik işlem polimerlerin atom hareketini yavaşlatarak saf, homojen ve yoğun bir mikro yapı oluşturur. Böylece polimerlerin mekaniksel ve fiziksel özelliklerinde artış olur [4].

Bu çalışmada dişli, rulman, boru, conta gibi birçok alanda kullanılan mühendislik polimeri olan polioksümetilen kopolimerine (POM-C) -175 °C sıcaklıkta 6, 12, 18 ve 24 saat boyunca bekletildikten sonra çekme, aşınma, darbe, sertlik gibi mekanik testlerle beraber SEM, kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve XRD deneyleri incelenerek kriyojenik işlemin polioksümetilen polimeri üzerindeki etkileri incelenmiştir.

2. POLİMERLERİN TARİHÇESİ

Polimer ürünlerden olan doğal kauçuğun kullanımı 5000 yıl öncesine dayanmaktadır. Kızıldereliler sıvı haldeki doğal kauçuğu ayaklarına kapladığı, zamanla katılaştığını, gün boyuncu koruyucu olarak kullanıldığı bilinmektedir. İngiliz mucid John Osborne 17. Yüzyılda doğal polimer olan boynuzu ısıtarak kalıplara dökmüştür. 19. Yüzyılda boynuz endüstrisinin keşfedilmesiyle bu alanda gelişmeler artmıştır. 1800'lerde tropikal ağaçlardan üretilen kauçuklar büyük ilgi görmüştür. Thomas Hancock kauçuğa kükürt ekleyerek dayanımlarını artırmıştır bu işlemede vulkanizasyon denmiştir. Aynı dönemlerde Amerikalı Goodyear'da vulkanizasyon ile ilgilenmekteydi. Hancock ve Goodyear birbirinden haberi olmadan doğal polimerler üzerinde ilk vulkanizasyonu uygulamışlardır [5].

Yarı sentetik plastiklerin tarihçesi 100 yıl önceye dayanır, ancak diğer polimer türlerine göre en modern olanıdır. Polimerlerin kullanımı teknolojik olarak gelişmeye yol açmıştır. Ticari alanda ilk olarak üretilen polimerler yarı sentetiktir. Yarı sentetik polimerler genellikle pamuk artıklarından oluşturulan selülozdan üretilmektedir. Alexander Parkes, ilk polimeri, 1862 yılında pamuk artıklarına nitrik asit ilave ederek selüloz nitratı elde ederek üretmiştir. Elde edilen polimere parkes adı verilmiştir. Bu polimerler ile Şekil 2.1'de görülen takılar, bıçak sapları, düğme gibi birçok ürün elde edilmiştir [5].



Şekil 2.1. Parkes polimeri ile elde edilen ürünler [5].

1800'lü yılların sonralarına doğru John Wesley Hyatt, fildişi ve kaplumbağa kabuğunun yerine ticari alanda başarılı olan selüloidi üretmiştir. Günümüzde kullanılan bilardo topları selüloid plastiğinden üretilmektedir.

1900'lerin başlarında Belçikalı kimyager Leo Baekeland sert ve kırılğan olan günümüzde de yaygın olarak kullanılan bakaliti üretti. Bakalit tamamıyla sentetik olan bir plastiktir. Baekeland'ın tasarlamış olduğu bir düzenekle sıcaklık ve basıncı değiştirerek uçucu kimyasalların tepkimelerini kontrol ediyordu. Bu düzenek yardımıyla hızlı bir şekilde katılaşılan ve içinde bulunduğu kabın şeklini alan bir malzeme üretti. Bu malzeme yanmıyor, erimiyor ve çözücülerde çözünmüyordu. Sertleştikten sonra yapısı asla değişmiyordu. Böylece Baekeland termoset polimerini elde etmiştir .

1922 yıllarında Alman kimyager Hermann Staudinger kauçuklar üzerinde yapmış olduğu çalışma neticesinde, polimerlerin binlerce molekül ile elde edilen zincirlerden oluştuğunu ortaya çıkarmıştır. Aynı zamanda polivinil klörür, polimetil metakrilat ve üre-formaldehiti sentezlemiştir. Kopolimer sınıfının önemli bir üyesi olan ve birçok alanda kullanılan, üstün özellikleri olan stiren bütadien kopolimeri ve neopreni de sentezlemiştir. 1930'lu yıllara gelindiğinde polimer üreticileri petrolden polimer üretmeye başladılar. Polivinil klörür, polikarbonat ve polistiren bu yolla üretilmiştir. Birçok ürün bu tür malzemelerden üretilmiştir (Şekil 2.2). Epoksi reçineler 1938 yılında sentezlenmiş yapışkan özelliğinden dolayı birçok alanda kullanılmaya başlanmıştır .

İkinci dünya savaşı sonrasında polimer endüstrisi gelişmeye başlanmıştır. Polietilen, polyester ve silikonlar bu dönemde geliştirilmiştir .

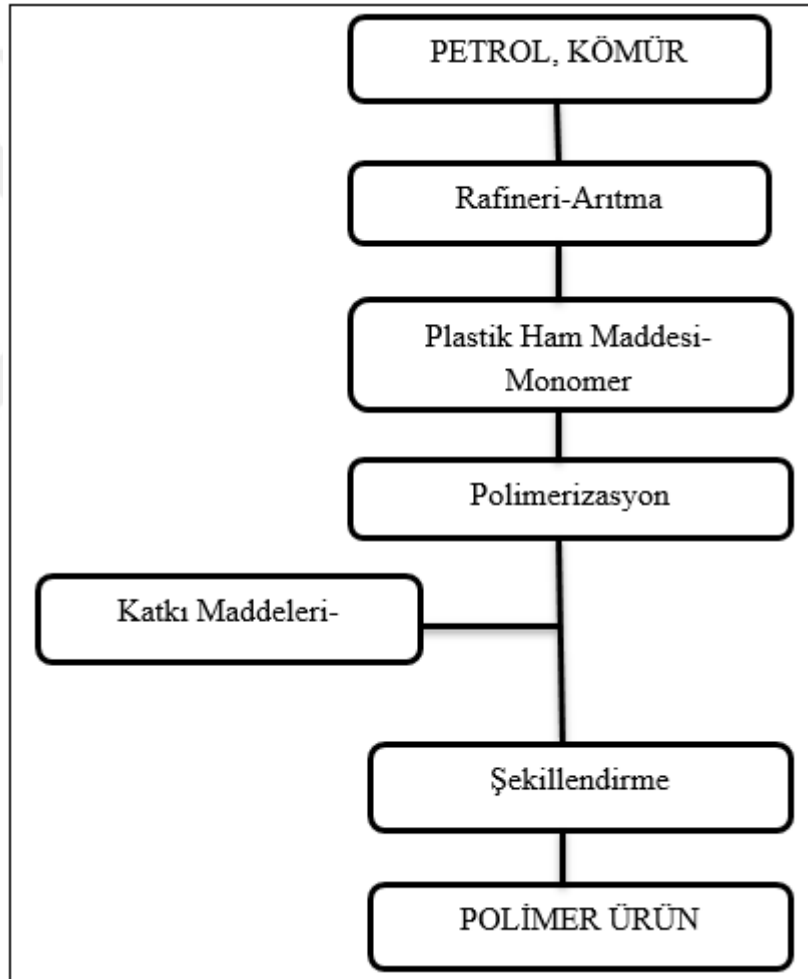
1950'li yıllarda tamamıyla yapay olan lif ve naylon önem kazanmıştır. Naylon, paraşüt ve döşeme sektörü gibi birçok alanda kullanılmaya başlanmıştır. Bu yıllarda polivinil klörür de büyük ilgi görmüş ve birçok alanda kullanılmaya başlanmıştır [5].



Şekil 2.2. Polivinil klorürden üretilen plak [6].

2.1. POLİMERLERİN ÜRETİMİ

1940'lı yılların sonrası, doğal polimerler kolay elde edilemediğinden, üretim sentetik polimerlere doğru yönelmiştir. O günden sonra sentetik polimer endüstrisi hızlı bir şekilde büyümüştür. Kömür ve selüloz gibi en doğal kaynaklardan da sentetik plastik üretilmekle birlikte, en önemli polimer hammaddesi kaynağı petroldür. Dünyada üretilen petrolün %4 kadarı polimerlerin üretiminde kullanılmaktadır. Üretilen polimerlerin % 80'ne yakını günlük hayatta kullandığımız televizyon, buzdolabı, mutfak gereçleri, otomobil gibi birçok sektöründe %20'si ise ambalaj sektöründe kullanılmaktadır. Polimerlerin üretim aşamaları Şekil 2.3'te verilmiştir [5].



Şekil 2.3. Polimerlerin üretim aşaması [5].

2.2. POLİMERLERİN SINIFLANDIRILMASI

2.2.1. Kimyasal Yapılarına Göre

Polimerler kimyasal bileşenlerine göre organik ve inorganik olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Organik polimerlerin yapısında çoğunlukla karbon ve hidrojen atomlarının yanı sıra azot, oksijen, brom, klor ve flor gibi atomlar bulunmaktadır. Polipropilen ve polikarbonat polimerleri organik polimerlere örnektir. İnorganik polimerlerde ise zincir yapısında C atomu yerine silisyum, germanyum, bor, fosfor gibi elementler bulunur. Alüminyum silikat, poli(dimetil siloksan) inorganik polimerlere örnektir [7].

2.2.2. Bileşik Yapılarına Göre

2.2.2.1. Doğal Polimerler

Doğal polimerleri günlük yaşantımızda çoğunlukla kullanılmaktadır. Hem tabiatta hem canlı vücudunda birçok alanda doğal polimeri gözlemleyebiliriz. Şekil 2.4'te tabiatta bulunan kauçuk ağacı görülmektedir. Elde edilen doğal kauçuklar ısıtılarak arabalar için lastikler, kemer gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Aynı zamanda insan ve hayvan vücudunda bulunan DNA, RNA, proteinde doğal polimerlere örnektir [7].



Şekil 2.4. Kauçuk ağacı [8].

2.2.2.2. Sentetik Polimerler

Günümüzde insan nüfusundaki artıştan kaynaklı taleplerin artması sentetik polimerlere olan ilgiyi arttırmıştır. Yapılan çalışmalar neticesinde petrol sentezlenerek sentetik polimerler üretilmiştir. Sentetik polimerlerden vana, mutfak gereçleri sapları, kalem, oyun parkları gibi birçok ürün elde edilmektedir. Polietilen, polipropilen sentetik polimerlere örnektir.

2.2.2.3. Yarı Sentetik Polimerler

Yarı sentetik polimerler, doğal polimerlerdeki bazı fonksiyonel grupların kimyasal reaksiyona sokulması ve yeni fonksiyonel grupların oluşturulması ile elde edilmektedir. Doğal bir polimer olan selülozun asetat uygulanması ile selüloz asetat, selüloza nitronlanması ile selüoid yarı sentetik polimerleri oluşmuştur.

2.2.3. Fiziksel Özelliklerine Göre

2.2.3.1. Termoplastikler

Yaygın olarak kullanılan termoplastikler genellikle doğrusal bir yapıya sahip olduğundan ısıtıldığında eriyen soğuduğunda ise tekrar katılaştıran polimerlerdir. Bu nedenle herhangi bir şekle rahatlıkla kalıplanırlar. Termoplastikler eritildikten sonra kimyasal özellikleri değişmediğinden birçok kez kullanılabilir. Genellikle kompozit malzemelerde kullanılarak malzemelerin mukavemetini artırmasını aynı zamanda esneklik kazanmasını sağlar. Poliamid, polietilen, polikarbonat termoset polimerlere örnektir.

2.2.3.2. Termosetplastikler

Termosetler yapılarında çapraz zincir bulunduğundan dolayı bütün sıcaklıklarda katı halde bulunabilir. Termoplastikler eritildikten sonra tekrar, kolay bir şekilde şekillendirilebilirken termosetler polimerler yapılarındaki çapraz bağlarından dolayı erimeden bozulurlar. Bundan dolayı eritilip tekrar eski haline getirilmesi çok zordur. Termoset, ısıya ve kimyasallara karşı oldukça dirençlidir. Termosetler genel olarak polimer matrisli kompozit malzemelerde kullanılır. Mekanik özellikleri termoplastiklere göre oldukça yüksektir. Epoksi reçine, poliüretan reçine, poliester reçine termosetlere örnektir.

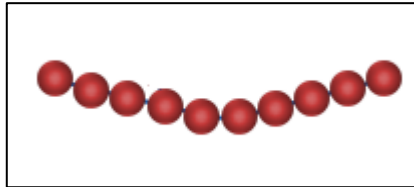
2.2.3.3. Elastomerler

Elastomerlerin zincir yapısında termosetlerde olduğu gibi çapraz bağlar mevcuttur. Ancak elastomerlerin yapısındaki çapraz bağ termosetlere göre daha azdır. Bundan dolayı elastomerler daha esnek bir yapıya sahiptir. Yüksek sıcaklıklarda ısıya maruz kaldıklarında tekrar eski haline gelmesi oldukça zordur. Elastomerlere çekme deneyi esnasında, çekme kuvveti arttırıldığında uzama artar, kuvvet azaldığında ise eski haline döner [7].

2.2.4. Bağ Yapılarına Göre

2.2.4.1. Doğrusal (lineer) Polimerler

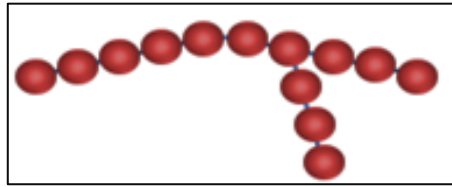
Yapısında dallanma ve çapraz bağ bulunmayan, zincir yapısı karbondan oluştuğu hidrokarbonlardır (şekil 2.5). Tekrar eritilip eski haline rahatlıkla getirilebilir. Polietilen doğrusal polimerlere örnek verilebilir [9].



şekil 2.5. Doğrusal polimer zinciri [10].

2.2.4.2. Dallanmış Polimerler

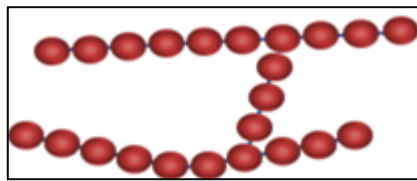
Zincir yapısındaki atom gruplarının temel zincirden serbest bir şekilde farklı yönlere doğru sarkması ile oluşmaktadır (şekil 2.6). Dallanmış polimerlere polipropilen örnektir [9].



şekil 2.6. Dallanmış polimer zinciri [10].

2.2.4.3. Çapraz Bağlı Polimerler

Doğrusal ve dallanmış şeklinde bulunan polimer yapısının çapraz bağlar aracılığıyla bir araya gelmesi ile oluşan polimer türleridir (şekil 2.7). Termoset polimerler çapraz bağlı polimerlere örnektir [9].



şekil 2.7. Çapraz bağlı polimer zinciri [10].

2.2.5. Fiziksel Yapılarına Göre

2.2.5.1. Amorf Yapı

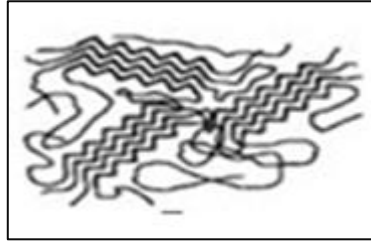
Amorf yapılarda molekül zincirleri dağınık ve karışık bir şekilde bulunur. Yapısal bir düzen göstermez (Şekil 2.8) [11].



Şekil 2.8. Amorf yapıdaki polimerler [11].

2.2.5.2. Yarı Kristal Yapı

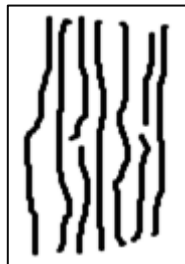
Polimer zinciri hem dağınık hem düzenli bir şekilde bulunur. Mekanik dayanımları amorfa göre daha yüksektir (Şekil 2.9) [11].



Şekil 2.9. Yarı kristal polimer görüntüsü [11].

2.2.5.3. Kristal Yapı

Kristal yapıda, zincir yapısı düzenli bir şekilde bir araya gelerek, moleküller arasında kendi kendini tekrar eden, düzenli boşluklar ve mesafeler oluşmaktadır (Şekil 2.10) [11].



Şekil 2.10. Polimerler kristal yapı görüntüsü [11].

2.2.6. Monomer Türlerine Göre

2.2.6.1. Homopolimer

Birbirleri ile aynı olan monomerlerin kimyasal bağlar sonucu bir araya gelmesi ile oluşan polimer zinciridir. Homopolimerler aynı tür monomerlerden oluştuğundan monomerin polimerleşmesi sonucunda fiziksel, kimyasal ve mekaniksel özellikler polimerlerin yapısında barındırmaktadır. Polietilen, homopolimerlere en iyi örnektir. Homopolimerin yapısını açıklayan çizim aşağıda verilmiştir [11].



Şekil 2.11. Homopolimer dizilimi.

2.2.6.2. Kopolimer

Farklı iki tür monomerin, kimyasal bağlar ile farklı sıralamalar sonucunda bir araya gelerek oluşan polimer zinciridir. Monomer türlerini değiştirerek homopolimerlere göre daha iyi özellikte ve daha uygun polimerler üretilebilir. Kopolimerler ise kendi arasında monomerlerin birbirine bağlanma şekline göre sınıflandırılır [11].

2.2.6.3. Blok Kopolimer

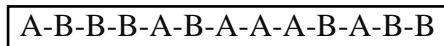
Birden fazla homopolimer birimi kovalent bağlarla birbirine bağlandığında, ortaya çıkan tek zincirli monomerlere blok kopolimer denir [11].



Şekil 2.12. Blok kopolimer dizilimi.

2.2.6.4. Rastgele Kopolimer

Birbirinden farklı monomerlerin rastgele bir şekilde bağlandığı tek zincirlik monomerlere denir. Üretimi pahalı ve zor olduğundan diğer kopolimerlere göre daha az kullanılmaktadır [11].



Şekil 2.13. Rastgele kopolimer dizilimi.

2.2.6.5. . Alternatif Kopolimer

İki tür farklı monomerin düzenli bir şekilde oluşturduğu zincire denir. Yaygın olarak kullanılan kopolimer türüdür [11].



Şekil 2.14. Alternatif kopolimer dizilimi.

2.2.6.6. Graft Kopolimer

Genellikle bir bileşimin doğrusal bir omurgasından ve farklı bir bileşimin rastgele dağılmış dallarından oluşur [11].



Şekil 2.15. Graft kopolimer dizilimi.

2.2.6.7. Terpolimer

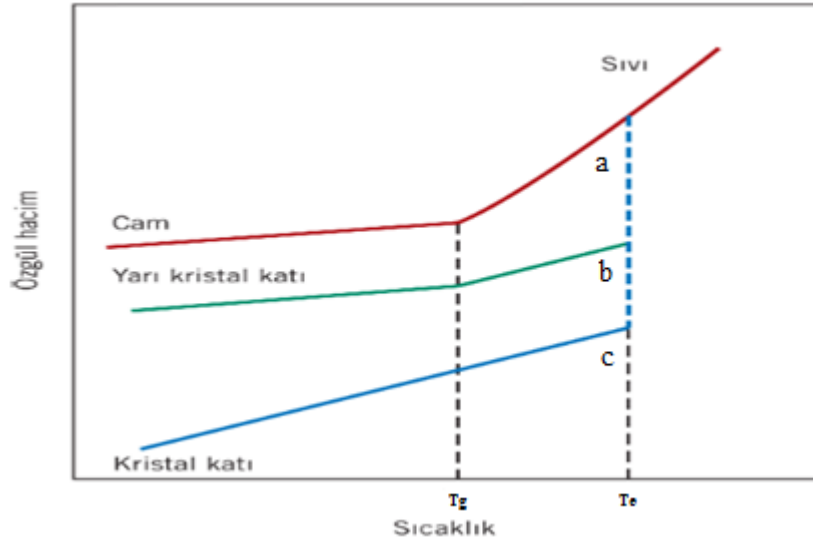
Birbirinden farklı üç monomerin kimyasal bağlar sonucunda bir araya gelmesiyle oluşan zincirlerdir. Akrilonitril bütadien stiren (ABS) terpolimerlere örnektir [11].



Şekil 2.16. Terpolimer dizilimi.

2.3. POLİMERLERDE ERİME VE CAMSI GEÇİŞ SICAKLIKLARI

Polimerlerdeki erime sıcaklığı T_e olarak ifade edilir, cam geçiş sıcaklığı ise T_g ile ifade edilir. Camlı geçiş sıcaklığı plastiklerin kristallik oranının ve fiziksel özelliklerinin değiştiği sıcaklıktır. Polimerler erime sıcaklığı üzerinde lastiksi, cam geçiş sıcaklığı altında ise daha gevrek bir hâl alırlar. Düşük sıcaklıklarda polimerler kristallenir. Ancak her polimer simetrik yapıda olmadığından kristalleşemez. Simetrik yapı yoksa polimer kristalleşmiyorsa sert ve camlı davranışa geçer. Polimerler ısıtıldığında ve sıcaklık erime sıcaklığına (T_e) doğru arttığında kauçuğumsu hale gelir. Şekil 2.11’de görüldüğü gibi sıcaklık daha fazla olduğunda polimer zamksı davranışa geçerek sıvı bir hal almaya başlar. Yarı kristal polimerler ise camlı geçiş sıcaklıktan sonra kauçuğumsu yapı haline gelir. Kristal yapıdaki polimerler camlı geçiş sıcaklığı yoktur. Katı halde ısıtılırsa ergime sıcaklığında kristal yapı bozularak aniden sıvı hale geçer [9].



Şekil 2.17. Erimiş haldeki polimerlerin soğutulması sonucu oluşan özgül hacim-sıcaklık grafiği. a) Amorf b) Yarı-Kristal c) Kristal [9].

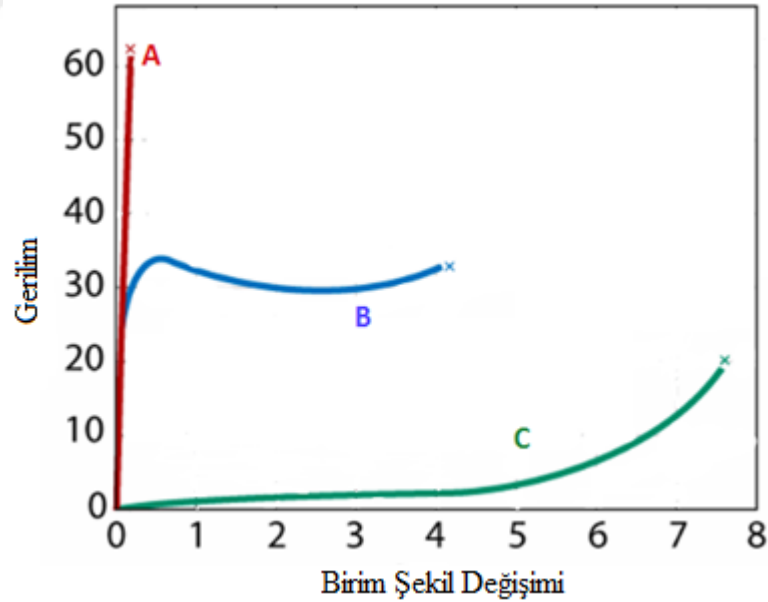
Polimerlerin fiziksel yapılarını etkileyen en önemli faktörler amorf, yarı kristal, kristal yapı olması ve sıcaklıktır. Sıcaklık değişimleri polimerlerin molekül zincirlerindeki dönme hareketlerini etkiler. Sıcaklık artışı moleküller arasındaki bağ zayıflayarak mekanik özelliklerin azalmasına neden olur. Sıcaklık azaldıkça zincir yapısı daha iyi hizalanır. Polimer çeşitlerinin bazılarının camsı geçiş sıcaklıkları oda sıcaklıklarına ve birbirine göre farklılık göstermektedir (Çizelge 2.1). Bundan dolayı polimerler camsı geçiş sıcaklıklarına göre, bulunduğu oda sıcaklığında sert ve yumuşak bir yapıda bulunabilir [9].

Çizelge 2.1. Polimerlerin Camsı Geçiş ve Erime sıcaklıkları [12].

Polimerler	T_g (°C)	T_e (°C)
Politetrafloroetilen	127	327
Polikarbonat	149	225
Poliakrilonitril	130	-
Polivinilklorür	87	212
Nylon 6	50	215
Nylon 66	60	260
Polistiren	105	240
Polietilentereftalat	69	267
Polioksimetilen	-60	160
Polipropilen	-20	150
Polietilen	-105	137
Doğal Kauçuk	-75	-

2.4. POLİMERLERİN MEKANİK ÖZELLİKLERİ

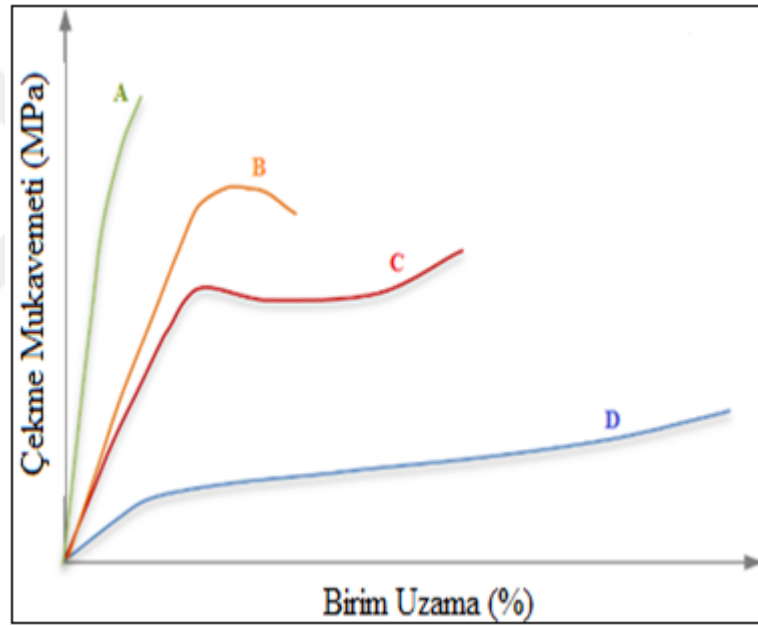
Polimer malzemeler fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre mekanik özellikleri farklılık gösterebilir. Polimerlerin amorf, yarı kristal ve kristal olması dinamik kuvvetler esnasında şekil değişikliklerini önemli ölçüde etkiler. Moleküllerin yapısında bulunan zincirlerin uzunlukları, zincir yapısının doğrusal, dallanmış ve çapraz bağ şeklinde olması da mekanik özellikleri için önemli bir parametredir (Şekil 2.12). Çapraz bağ yapısında olan polimerler doğrusal ve dallanmış yapıdaki polimerlere göre daha rijit ve daha üstün mekanik özelliktedir. Termoset polimerler çapraz bağa sahiptir. Bundan dolayı gerilme kuvvetleri arttıkça molekül zincirlerinde çapraz bağ bulunan termoset polimerlerin birim şekil değişimi oldukça düşüktür. (A eğrisi). Genellikle doğrusal ve dallanmış bağ yapısı bulunan termoplastikler moleküller arasında bağ yapısı düşük olduğundan, gerilme kuvveti esnasında belirli bir noktaya kadar dayanım sağlamaktır. Dayanım gücünün sona ermesi ile birlikte, oluşabilecek en küçük kuvvet polimerin şekil değişimine neden olur (B eğrisi). Termosetler kadar olmasa da çapraz bağ yapısına sahip olan elastomerler ise gerilme kuvveti esnasında ciddi bir şekil değişimine uğramaktadır. Bu değişim çoğu zaman malzemede kalıcı hale gelmektedir (C eğrisi) [7].



Şekil 2.18. Farklı polimerlerde gerilme-birim değişim grafiği [7].

2.5. AMORF YAPIDAKİ POLİMERLERİN MEKANİK DAVRANIŞI

Amorf polimerler düşük sıcaklıklarda cam gibi gevrek, camsı geçiş ve erime sıcaklığı arasındaki lastiğimsi yüksek sıcaklıklarda ise sıvı halde bulunurlar. Bu polimer bulunduğu sıcaklık ortamına göre farklı mekanik davranışlar sergiler. Şekil 2.13'de aynı polimerin farklı sıcaklıklardaki çekme deney grafiği verilmiştir. A eğrisinde polimer düşük sıcaklıklarda gevrek bir davranış göstermiştir. Bu eğride polimer çok az bir şekil değişimine uğrayarak kopar. Çekme mukavemeti B eğrisinde, A eğrisine göre yüksek ancak camsı geçiş sıcaklığının altında yapılan deneyde sünek olduğu gibi, kopmadan önce akma meydana gelmiştir. C eğrisinde akma ve süneklik artar. Cam geçiş sıcaklığı üzerinde bulunan çekme deneyinde ise D eğrisinde görüldüğü gibi polimer kopma anına kadar çok fazla şekil değiştiği görülerek lastiksi davranış sergiler [9].

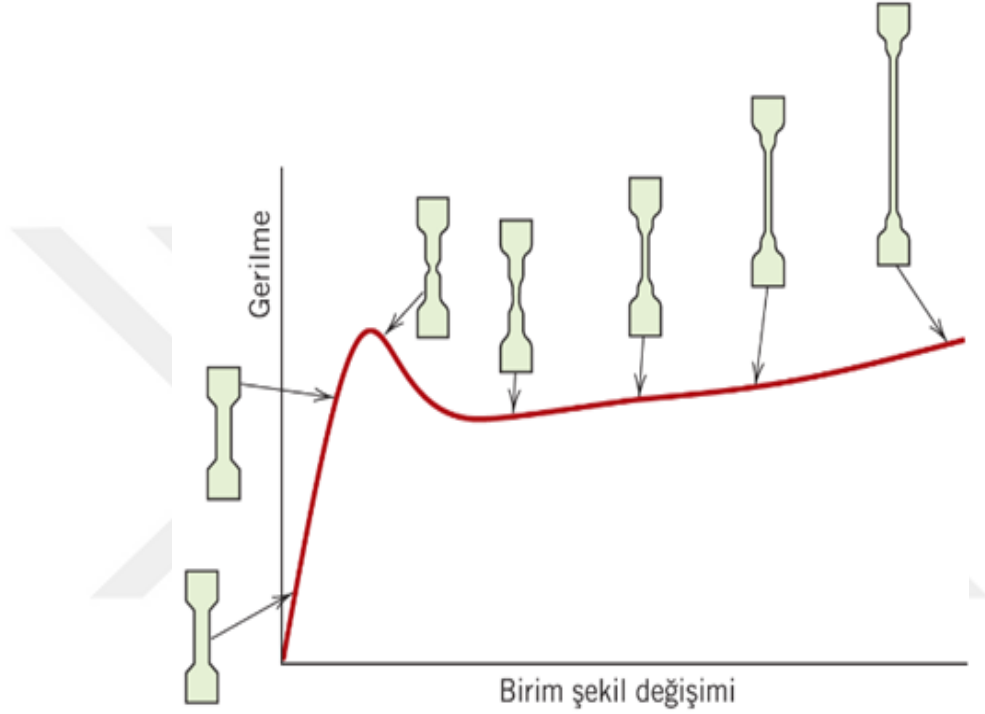


Şekil 2.19. Farklı polimerlerde gerilme-birim değişim grafiği [9].

Çekme mukavemeti esnasında sıcaklığın polimer üzerinde önemli bir etkisi olduğu görülmektedir. Artan sıcaklıkla beraber polimerlerin zincir yapısındaki bağlar zayıfladığı için çekme mukavemeti düşecek aynı zamanda, deney esnasında malzemedeki şekil değişimi artacaktır [9].

2.6. KRİSTAL VE YARI KRİSTAL POLİMERLERİN MEKANİK DAVRANIŞI

Yarı kristal polimerler karışık olan polimer zinciri içerisindeki daha düzgün olan zincirlerden bir araya gelmektedir. Şekil 2.14'te görüldüğü gibi gerilme kuvveti artmasına rağmen şekil değişimi artmamıştır. Ancak belirli bir gerilmeden sonra şekil değişiminde artış olduğu görülmüştür. Yarı kristal polimer içerisinde bulunan amorf ve kristal yapının oranı da gerilme kuvvetini üzerinde etkisi olacaktır [9].



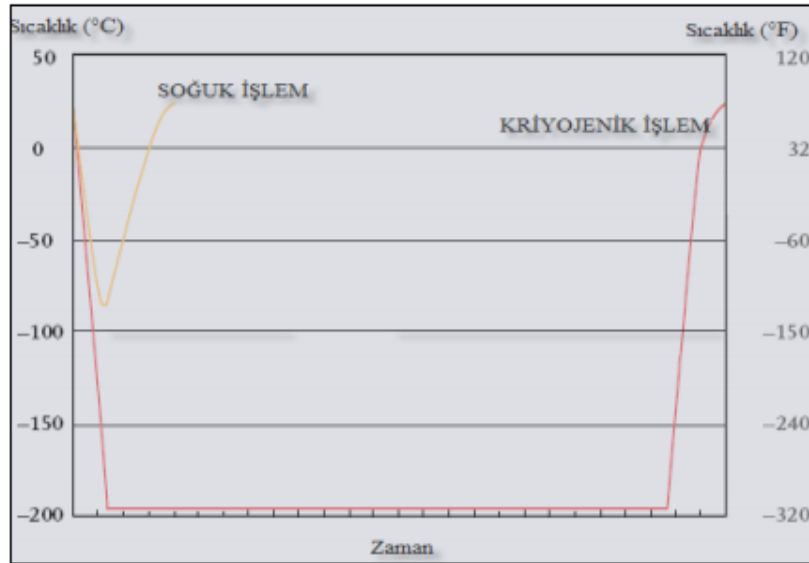
Şekil 2.20. Yarı kristal polimerlerin gerilme-birim şekil değişimi eğrisi [9].

Yüksek çekme gerilmeleri esnasında, gerilmelerin belirli yüklerinde polimerlerde yapısal değişiklik oluşmaktadır. Yeniden kristalleşme denilen bu yapı çekme yönüne doğru yeni bir kristal faza dönüşmesi şeklinde olacaktır. Kristallik oranına göre kopma bölgesi farklılık göstermektedir. Yüksek dereceli kristal olan polimerlerde gerilme kuvveti artmaktadır. Kristallenme oranı azaldıkça kopma sınırı diyagramın sol tarafına doğru hareket etmektedir [9].

3. KRİYOJENİK İŞLEM

Kriyojenik işlem, 19. yüzyılın sonlarına doğru sanayi alanında kullanılmaya başlanmıştır. Bu yıllarda bilim insanları vakum şişesinin buluşu ile beraber hidrojen, helyum ve azotu sıvılaştırarak kriyojenik işlemin ilk adımlarını atmışlardır. Yapılan ilk çalışma 1877 yılında oksijenin sıvılaştırılması ile başlamıştır. Oksijenin sıvılaştırılması ile birlikte sıcaklık -183°C kadar düşürülmüştür. 1900'ü yılların başında ise azot sıvılaştırarak -196°C sıcaklık elde edilmiştir. 1908 yılında helyum sıvılaştırılarak sıcaklık -267°C 'ye inmiştir. 1920'lere yaklaştığımızda mutlak sifıra yakın sıcaklıklara ulaşıldı. Bu proses kendi içerisinde iki gruba ayrılır. Oda sıcaklığından -120°C 'ye kadar soğuk işlem, -120°C ' den düşük sıcaklıklara ise kriyojenik işlem denilmektedir [13].

Kriyojenik işlem, kesici takımların daha çabuk aşınmasını engellemek için uygulanan soğutma işlemidir. Şekil 3.1'de görüldüğü gibi, kriyojenik işlem sıcaklığın istenilen sıcaklığa kadar düşürülüp daha sonra belirli zaman aralığında bekletilip tekrar oda sıcaklığına dönmektedir. Bu proses, kesici takımlara ısı işlem uyguladıktan sonra mikro yapıdaki kalıntı östenitin ortadan kaldırılması, mikro yapının martenzit hale gelmesini sağlar [14].



Şekil 3.1. Kriyojenik işlem sıcaklık zaman grafiği [15].

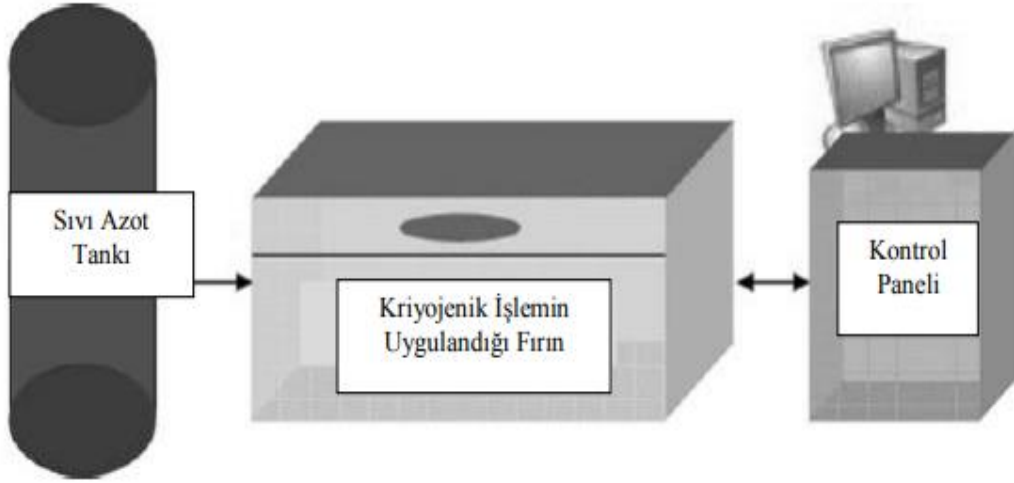
1930'lu yıllarda bir Alman firması olan Junkers Company ürettikleri uçak motorlarının üretim parçalarına kriyojenik işlem uygulamıştır. 1950'li yıllara gelindiğinde kriyojenik işlem ile alakalı ilk bilimsel çalışmalar dergilerde yayınlanmıştır. Malzemeler, 1960'lı yıllara kadar sıvı azot içerisinde bekletilerek testlere tabi tutulmuştur. Yapılan çalışmalar sonucunda kriyojenik işlem uygulanan malzemelerde aşınma, darbe ve çekme gibi mekaniksel özelliklerinde artış olduğu görülmüştür. 1980'li yıllara gelindiğinde kriyojenik işlem bilgisayar kontrolü yardımıyla yapılmaya başlanmış aynı zaman da işlem uygulanacak malzemeler sıvı azota temas etmeyecek şekilde tanklar üretilmeye başlanmıştır. 1990'lı yıllara gelindiğinde artık rulmanlar, dişliler, motor parçaları, savunma sanayi, sağlık sektörü gibi birçok alanda kriyojenik işlem uygulanmaya başlanmıştır. Çizelge 3.1'de gazların maksimum düşebileceği sıcaklıklar verilmiştir [16].

Çizelge 3.1. Kriyojenik işlemlerde kullanılan gazların kaynama noktaları [17].

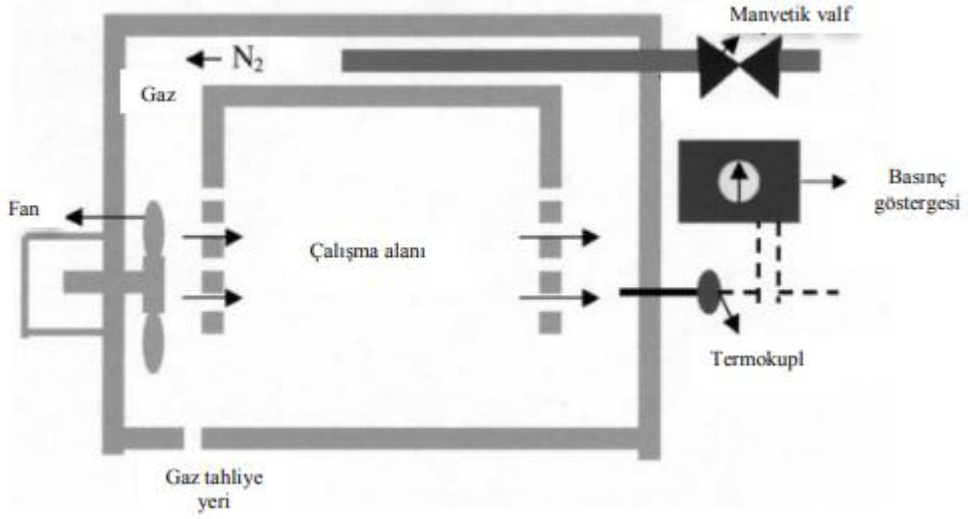
Gazlar	Kaynama Noktaları °C
Metan	-161,55
Oksijen	-182,95
Argon	-185,85
Azot	-195,85
Neon	-246,05
Hidrojen	-252,75
Helyum	-268,95
Karbondioksit	-78,50

3.1. KRİYOJENİK İŞLEMİN UYGULANMASI

İlk zamanlar kriyojenik işlem uygulanmak istenen malzemeler direkt olarak sıvı azot içerisine daldırılıp oda sıcaklığına getirildikten sonra numuneler termal şoka uğramaktaydı. Teknolojinin gelişmesi ile birlikte Şekil 3.2'de görüldüğü gibi kriyojenik işlem bilgisayar kontrolü yardımıyla, malzemelerin sıvı azota temas etmeyecek şekilde sistemlerin kurulması ile birlikte oluşabilecek sorunlar minimuma indirilmiştir. Şekil 3.3 de kriyojenik sistemin şematik gösterimi verilmiştir [18].



Şekil 3.2. Kriyojenik işlemin bilgisayar kontrolü ile uygulandığını gösteren şema [19].



Şekil 3.3. Kriyojenik işlem fırınlarının şematik gösterimi [20].

İşlem sırasında kriyojenik fırına sıvı azot ilave edildiğinde, azot gaz haline dönüşerek sıvı azotun numuneye temas etmesi engellenmiştir. Böylece numunelerin termal şok nedeniyle tahribatı ortadan kaldırılmıştır. Bilgisayar kontrolü yardımıyla sıcaklık ve zaman aralığı istenen parametrede kolaylıkla yapılabilmektedir [19].

3.2. KRİYOJENİK İŞLEMDE SOĞUTMA TÜRLERİ

3.2.1. Soğutma Yöntemleri

3.2.1.1. Doğrudan Soğutma

Doğrudan soğutma işleminde malzemelerin hızlı bir şekilde düşük sıcaklıklara gelmesi için soğutucu gazlar aktif bir şekilde kullanılır. Yaygın olarak kullanılan metod, sprey püskürtme yöntemiyle gazların atomize edilmesi ve çok düşük sıcaklıklarda buharlaşması sırasında parçanın soğutulmasıdır. Soğutma işleminin homojen olması için sıvı gazların numune ile direkt etkisi engellenmelidir. Engellenmediği takdirde dönüşecek martenzit yapının tüm yapıya değil, bölgesel etkisi olacaktır.

3.2.1.2. Dolaylı Soğutma

Dolaylı soğutma işleminde içerisinde alkol bulunan tankların düşük sıcaklıklara kadar soğutulması ve numunelerin bu tankların içerisine daldırılması işlemidir. Bu metod ile sıcaklık -120°C ' ye kadar düşmektedir [21].

4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Tez çalışmasının amacı mühendislik polimeri olan polioksimetilen kopolimerinin kriyojenik sıcaklıklardan sonra mekanik özelliklerinin karşılaştırılmasıdır. İncelenen ulusal ve uluslararası makalelerde polimerlere kriyojenik sıcaklıklarda ve kriyojenik sıcaklıklardan sonra yapılan mekanik deneyler ile alakalı çalışmalar incelenmiştir. İncelenen makalelerin tez çalışmasına yön vermesi için polimer türleri ile alakalı yayınlar aşağıda verilmiştir.

Politetrafloretillen, polikarbonat ve polietilentetraflat polimerlerine kriyojenik sıcaklıklarda çekme mukavemetini uygulanmıştır. Çalışma sonucunda sıcaklık azaldıkça çekme mukavemetinde artış olduğu görülmüştür [22].

Polietilen, politetrafloretillen, poliimid polimerlerine -196°C sıcaklıkta kriyojenik sıcaklıkta ve sıvı azot içerisinde -196°C 'de 6 hafta beklettikten sonra çekme deneyi uygulanmıştır. Sabit sıcaklık farklı bekletme sürelerinin mekanik özelliklerine etkisini incelemiştir. Deney sonuçları kıyaslandığında tüm polimerler için kriyojenik sıcaklıktaki deneye tabi tutulan numunelerin çekme mukavemetinin, 6 hafta sıvı azot içerisinde bekletilen polimere göre arttığı görülmüştür [23].

Poliimid polimerine oda sıcaklığında, -196°C ve -269°C sıcaklıklarda çekme testi uygulanmıştır. Test sonuçları karşılaştırıldığında -196°C deki çekme deneyi oda sıcaklığına göre % 40, -269°C 'deki çekme deneyinde ise % 60'lık bir artma olmuştur [24].

Upilex-s, upilex-r ve kapton polimer filmlerine -196°C sıcaklıkta çekme deneyi uygulayarak birbiri arasındaki çekme mukavemetini karşılaştırmışlardır. Sonuçlar incelendiğinde kriyojenik işlemin polimer zincir yapısını daha iyi hizaladığını, upilex-s polimer filminin diğer polimer filmlerine göre 1.5 kat daha yüksek çekme mukavemeti sergilerken, upilex-r ve kapton filmlerinin çekme mukavemeti birbirine yakın çıkmıştır [25].

Oda sıcaklığında , -196°C, -269°C ve -96°C sıcaklıklarda polifenilen sülfür polimerine çekme deneyi uygulanmıştır. Deney sonuçları irdelendiğinde sıcaklık azaldıkça zincir bağ açılarını iyileştirdiği, çekme mukavemetinde artış olduğu görülmüştür [25].

Poliimid polimerine oda sıcaklığında ve -196°C sıcaklıkta çekme deneyi uygulanmıştır. Sonuçlar incelendiğinde düşük sıcaklıklarda matris yapının daha düzenli hale geldiği, -196°C sıcaklıkta deneye maruz kalan poliimidin, oda sıcaklığına göre yaklaşık 2 kat daha yüksek çekme mukavemeti sergilediği rapor edilmiştir [26].

Polikarbonat polimerine oda sıcaklığında ve -196°C sıcaklığında çekme deneyi uygulanmıştır. Deney sonuçları incelendiğinde -196°C sıcaklıkta mikro yapının daha yoğun olduğu görülmüş aynı zamanda, çekme deneyi uygulanan numune oda sıcaklığına göre 3 kat daha yüksek çekme mukavemetine sahip olmuştur [27].

Poliamid ve politetrafloretillen polimerlerini 4, 8, 12, 20 ve 24 saat boyunca -80°C, -140°C, -185°C’de kriyojenik işlem uygulanmıştır. Kriyojenik işlem sonrası numunelerin kristallik oranında azalma olduğu, azalmanın çekme dayanımı üzerinde etkisinin olduğu anlaşılmıştır. Deney sonuçları incelendiğinde -185°C de 12 saat bekletilen her iki polimer içinde çekme dayanımında yaklaşık % 5 artış olurken diğer sıcaklık ve zamanlarda çekme mukavemetinde azalma olduğu görülmüştür [28].

3D yazıcılarda üretilen akrilonitril bütadien stiren (ABS) ve wero white polimerlerine oda sıcaklığında, -196°C ve -269°C sıcaklık esnasında çekme deneyi uygulanmıştır. Deney sonuçları incelendiğinde sıcaklık azaldıkça her iki polimer için çekme mukavemetinde artış olduğu görülmüştür [29].

Poliimid, poliamid, politetrafloretillen polimerlerine oda sıcaklığında, -196°C ve -269°C sıcaklıkta aşınma deneyi uygulanmıştır. Sıcaklık azaldıkça aşınma kaybının azaldığı üç polimer arasında en iyi aşınma performansını politetrafloretillenin gösterdiği görülmüştür [30].

Politetrafloretillen, poliklorotrifloroetilen, poliamid ve polioksitmetilen polimerlerine oda sıcaklığı, -196°C ve -265°C sıcaklıkta aşınma deneyi uygulanmıştır. Deney sonuçları irdelendiğinde sıcaklık azaldıkça aşınma performansının arttığı görülmüştür [30].

Polikarbonat, poliüretan, polieterimid, politetrafloretillen ve poliimid polimerlerine oda sıcaklığında ve 24 saat boyunca -196°C sıvı azotta beklettikten hemen sonra aşınma deneyi uygulanmıştır. Çalışma sonuçları incelendiğinde tüm polimerler düşük sıcaklıkta yüksek aşınma performansı performansında artış olmuştur [31].

Poliamid ve politetrafloretillen polimerlerini 4, 8, 12, 20 ve 24 saat boyunca -80°C , -140°C , -185°C 'de kriyojenik işlem uygulanmıştır. Kriyojenik işlem sonrası her iki polimere aşınma deneyi uygulanmıştır. Deney sonuçları incelendiğinde -185°C 'de 12 saat bekletilen her iki polimer içinde aşınma dayanımında oda sıcaklığına göre iki kat daha fazla aşınma performansı oluşmuştur. Aşınma performansındaki artmanın nedeni kristallik oranındaki artış ve yapının daha homojen hale gelmesidir [4], [28].

Poliimid, politetrafloretillen, ve polietereterketon polimerlerine -120°C , -100°C , -75°C , -50°C , 0°C ve 20°C 'de aşınma deneyi uygulamışlardır. Sonuçlar irdelendiğinde tüm polimerler için sıcaklık azaldıkça aşınma performansında artış olduğu görülmüştür [32].

3D yazıcılarda, polikarbonat, akrilonitril bütadien stiren ve polipropilen polimerlerinden deney numunelerini ürettikten sonra, oda sıcaklığında ve -196°C 'de 8 saat beklettikten sonra aşınma deneyi uygulamışlardır. Aşınma sonuçları irdelendiğinde -196°C 'de üç polimer içinde aşınma performansında artış olduğu görülmüştür [33].

3D yazıcılarda üretilen akrilonitril bütadiyen stiren numunelerini polimerine sıvı azot içerisinde -190°C sıcaklıkta 3, 6, 9 ve 12 saat boyunca kriyojenik işleme tâbi tutulmuştur. Deney sonuçları incelendiğinde -190°C 'de 9 saat bekletilen numunenin diğer zaman aralıklarına göre aşınma performansında artış olduğu görülmüştür [34].

Poliamid, politetrafloretillen ve ultra yüksek ağırlıklı polietilene -196°C sıcaklıkta sertlik deneyi uygulamışlardır. Yapılan sertlik deneyi sonunca kriyojenik sıcaklıkta polimerlerin sertliklerinde artış olmuştur. Politetrafloretillen polimerler arasında en yüksek orandaki sertlik artışına sahip olduğu görülmüştür [30].

Poliimid, polieterimid, politetrafloretillen, polikarbonat ve poliüretan polimerlerine 24 saat boyunca -196°C 'de sıvı azot içerisinde beklettikten sonra sertlik deneyi uygulamışlardır. Yapılan deney sonucunda polimerlerin sertliklerinde polieterimide % 12 artış, poliimide % 8 artış, politetrafloretilende % 22 artış, polikarbonatta % 2 artış ve poliüretanda % 10 artış olmuştur [31].

3D printerda üretilen polikarbonat, akrilonitril bütadien stiren ve polipropilen numunelerini -190°C 8 saat boyunca beklettikten sonra sertlik deneyi uygulamışlardır. Deney sonuçları incelendiğinde numunelerin sertliklerinde düşük bir artış olmuştur [34].

4.1. LİTERATÜR ÇALIŞMASININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Yapılan çalışma sonuçları değerlendirildiğinde kriyojenik sıcaklıklarda yapılan çekme deneylerinde genel olarak polimerlerin çekme mukavemeti üzerinde pozitif etkisi olmuştur. Belirli kriyojenik sıcaklık ve zaman aralığında yapılan çekme deneylerinde çekme mukavemetinin arttığı görülmüştür. Aşınma deneylerinde ise kriyojenik sıcaklık esnasında ve sonrasında aşınma dirençlerinde genel bir artış olmuştur. Kriyojenik sıcaklık esnasında darbe deneylerinde ise darbe mukavemetleri negatif yönde etkilenmiştir. Kriyojenik sıcaklık esnasında ve sonrasında polimerlerin sertliklerinde artış olmuştur.

Kriyojenik prosese maruz kalan polimerlerin mikro yapılarının etkilendiği, matris yapının ve kristal yapının daha düzenli ve homojen hale geldiği, bundan dolayı mekanik deney sonuçlarını etkilemesinde önemli bir etken olduğu görülmüştür. Literatür çalışmaları irdelendiğinde daha birçok mühendislik polimerine kriyojenik işlem uygulanmadığı, uygulanan polimerlerin darbe, burkulma, titreşim, yorulma gibi mekanik deneylerinin birçoğunun yapılmadığı anlaşılmıştır. Bu sebeple bu prosesin polimerler üzerinde daha çok bilimsel çalışmaya gerek olduğu anlaşılmıştır.

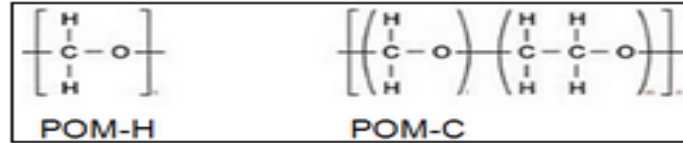
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışmasında günümüzde otomotiv, havacılık, gemi sanayi gibi birçok alanda kullanılan polioksimetilen kopolimer malzemesinin farklı zamanlarda kriyojenik işlem sonrasındaki mekanik özellikleri incelenmiştir.

5.1. DENEYSEL ÇALIŞMADA KULLANILAN MALZEME

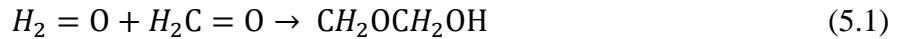
5.1.1. Polioksimetilen

Polioksimetilen 1960 yılına doğru Dupont firması tarafından üretilmiştir. Yılda 7000 ton üretim miktarı ile dünya piyasasına ihracı yapılmıştır. Bu polimer yaklaşık %75 oranında kristal yapıya sahiptir. Boyut kararlılığı, sertliği, aşınma direnci, üstün kimyasal ve fiziksel özellikleri olan bir mühendislik polimeridir. Dupont firmasından sonra başka firmalarda polioksimetileni farklı yöntemlerle üreterek poliasetal, delrin, poliformaldehid gibi farklı isimlerde sektörün talebini karşılamıştır. Şekil 5.1’de görüldüğü gibi polioksimetilenin monomer yapısı verilmiştir [35].

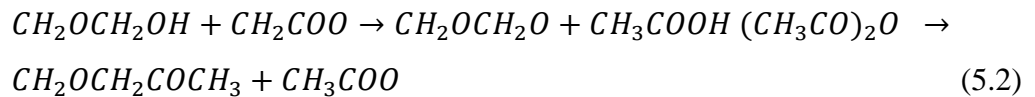


Şekil 5.1. Homo ve kopolimer Polioksimetilenin monomer yapısı [35].

Polioksimetilen formaldehitin polimerizasyonu sonucunda üretilen uzun zincirli bir polimerdir. Aşağıda görüldüğü gibi polimerizasyon Denklemi (5.1)’de verilmiştir.



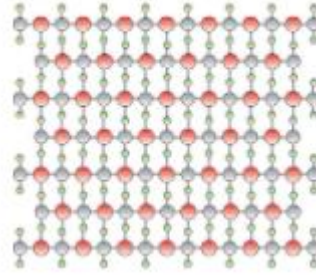
Üretim bu aşamada sonlandırılmayıp, polimere ısıl mukavemetini artırmak için asetilendirme süreci uygulanır. Denklem (5.2)’de görüldüğü gibi son aşamada aseton hidrit eklenir [35].



5.2. POLİOKSİMETİLEN TÜRLERİ

5.2.1. Polioksümetilen Homopolimer

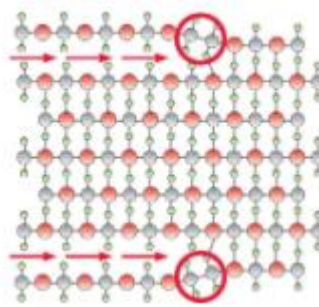
Homopolimerler, kopolimerlere göre daha yoğun bir yapıya sahiptir. Bundan dolayı çekme, darbe dayanımları ve tokluğu yüksektir. Polioksümetilen homopolimeri diğer termoplastikler arasında en iyi yorulma direncine sahiptir. Homopolimerler daha iyi kimyasal bağlanma sağlayan kopolimerlerden daha büyük kristal blok yapısına olup, tek tip temel yapıya sahiptir (Şekil 5.2). Bu polimer, günümüzde yaygın olarak kullanılan pirinç, alüminyum, çinko gibi malzemelerin yerini almaktadır [35].



Şekil 5.2. Homopolimer yapısı [36].

5.2.2. Polioksümetilen Kopolimer

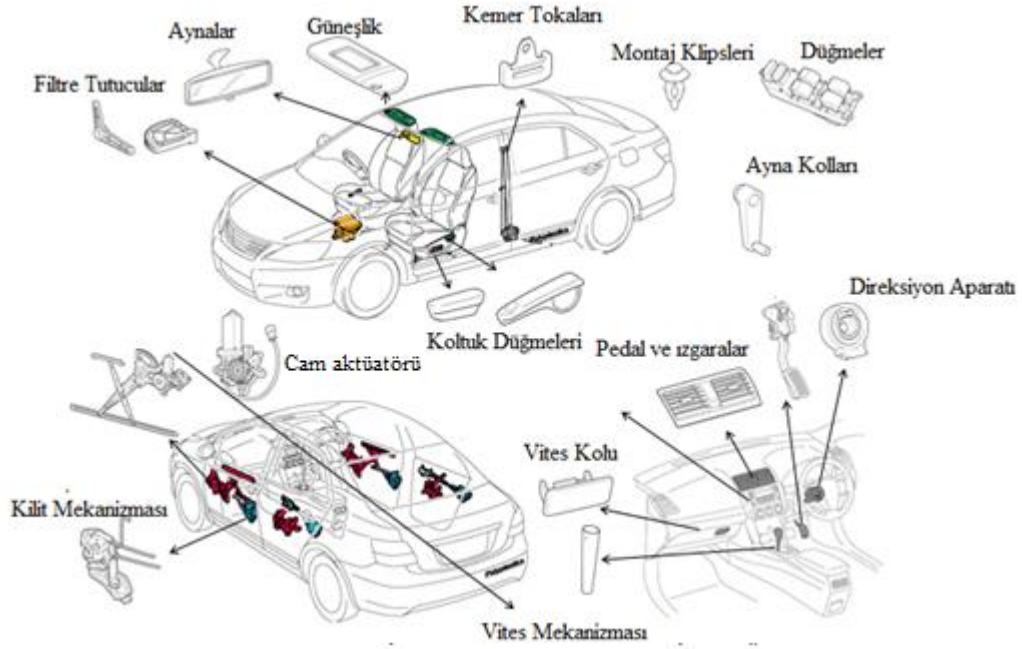
Polioksümetilen kopolimer, homopolimere göre mekanik özellikleri düşük olmasına rağmen kimyasal özellikleri yüksektir. Kopolimerler sert ve kristal bir yapıya sahiptir. Homopolimerlere daha düzensiz yapıya sahiptir (Şekil 5.3). Ergime sıcaklığı diğer polimerlere göre oldukça yüksektir. Kimyasal çözücülere karşı çok iyi direnç göstermekte bundan dolayı bulaşık makinalarının çoğunluk plastik yapısı polioksümetilen kopolimerden üretilmiştir. Sürtünme katsayısı düşük olduğundan aşınma direnci yüksektir [35].



Şekil 5.3. Kopolimer yapısı [36].

5.3. POLİOKSİMETİLEN KULLANIM ALANLARI

Polioksümetilen hafifliği ve üstün mekanik özelliklerinden dolayı Şekil 5.4’da görüldüğü gibi otomotiv alanında hafif olması, kolay şekillendirilmesinden dolayı birçok parçada kullanılmaktadır. Bu polimerler metanol bulunduran yakıtlara karşı oldukça dayanıklıdır. Polioksümetilenler genellikle Şekil 5.5’de görüldüğü gibi güç aktarım organlarında metallerin yerini almaktadır. Bulaşık makinalarında kullanılan ekipmanların deterjanlara karşı dirençli olmasından dolayı polioksümetilen kopolimeri tercih edilmektedir [35].



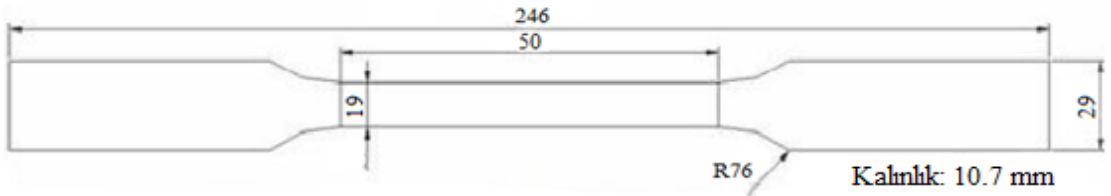
Şekil 5.4. Otomotiv sektöründe kullanılan polioksümetilen [37].



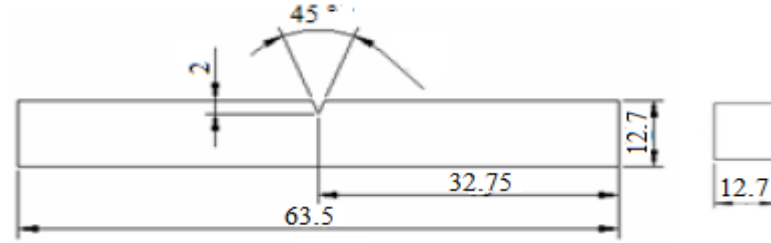
Şekil 5.5. Polioksümetilenden üretilen dişliler [38].

5.4. DENEY NUMUNELERİNİN HAZIRLANMASI

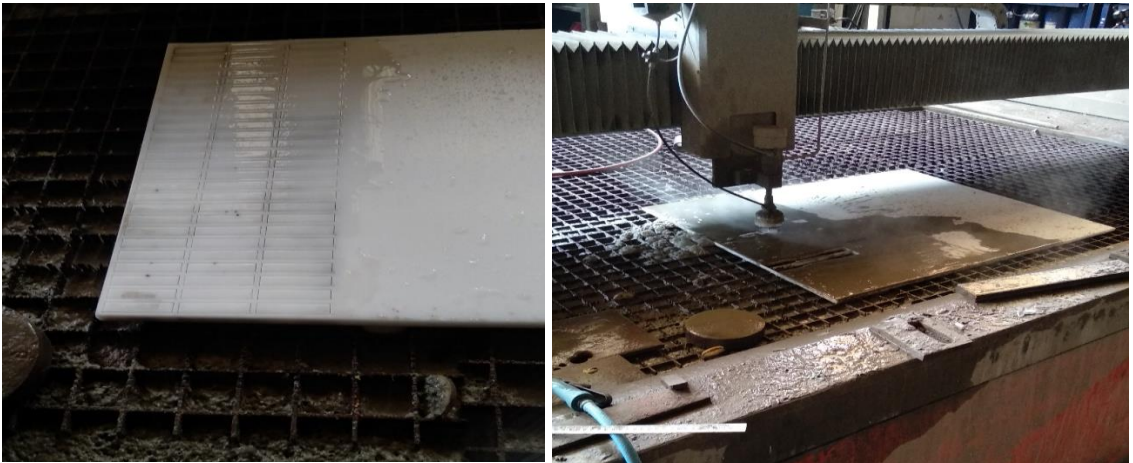
Yapılan tez çalışmasında, çekme ve darbe deneyi numuneleri kesme esnasında oluşan sıcaklıktan dolayı polimerler yapısal olarak bozulma ihtimali olacağından Sakarya'da bulunan Kaya Su Jeti firması tarafından su jeti tezgâhlarında Şekil 5.8 çekme deney numuneleri Şekil 5.6 da görüldüğü gibi American Society for Testing and Materials (ASTM) D638 type 3'e, darbe deney numuneleri ise ASTM D256 standartlarına göre Şekil 5.7'de görüldüğü gibi hazırlanmıştır. Sertlik deney numuneleri Shore D cihazı ölçüm tablasına göre Şekil 5.9, aşınma deney numuneleri ASTM G99 standardına göre torna tezgâhında Şekil 5.10'da görüldüğü gibi işlenmiştir.



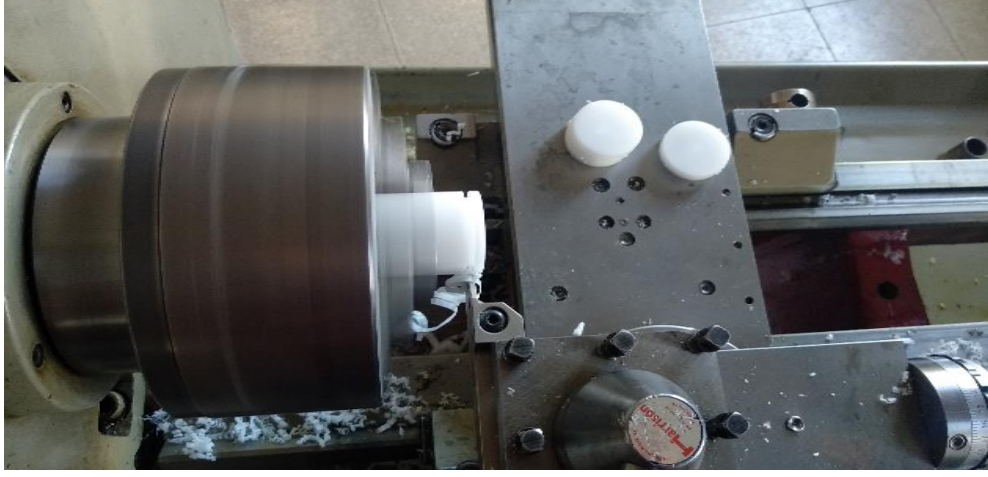
Şekil 5.6. ASTM 638 Type 3'e göre çekme deney numunesi ölçüleri.



Şekil 5.7. ASTM 256 e göre darbe deney numunesi ölçüleri.



Şekil 5.8. su jeti tezgâhı ile darbe ve çekme numunelerin standartlara göre şekillendirilmesi.



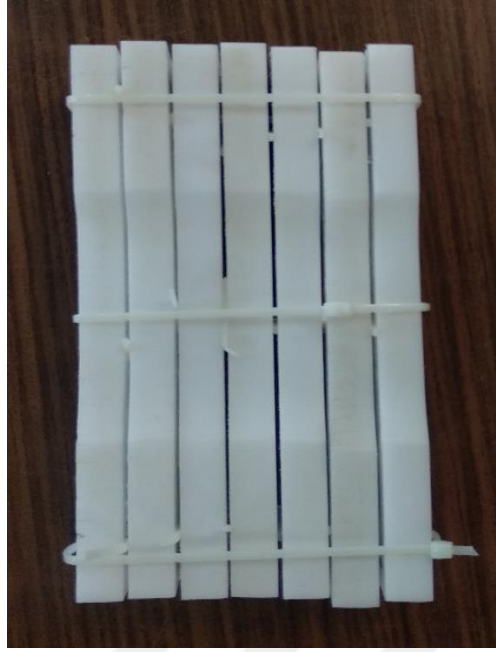
Şekil 5.9. Torna tezgahında sertlik deney numunelerinin hazırlanması.



Şekil 5.10. Torna tezgâhında aşınma deney numunelerinin hazırlanma.

5.5. DENEY NUMUNELERİNE KRİYOJENİK İŞLEMİN UYGULANMASI

Basıncılı ortamda bulunan sıvı azot kriyojenik tank içerisine girdiğinde gaz fazına dönüşerek, fan yardımıyla tank içerisinde homojen bir gaz dağılımı oluşmaktadır. Böylelikle numuneler sıvı azot ile teması olmadığından termal şok riski önlenmiş olur. Numuneler termal şoka uğramaması için kademeli olarak soğutma işlemi uygulanmıştır. Hazırlanan polimerler ısının daha homojen dağılması için Şekilde 5.11’de görüldüğü gibi aralıklı bir şekilde zamanlara göre özenle gruplandırılmıştır.



Şekil 5.11. Gruplara göre ayarlanmış çekme deneyi numuneleri.



Şekil 5.12. Kriyojenik fırının temel görünümü.

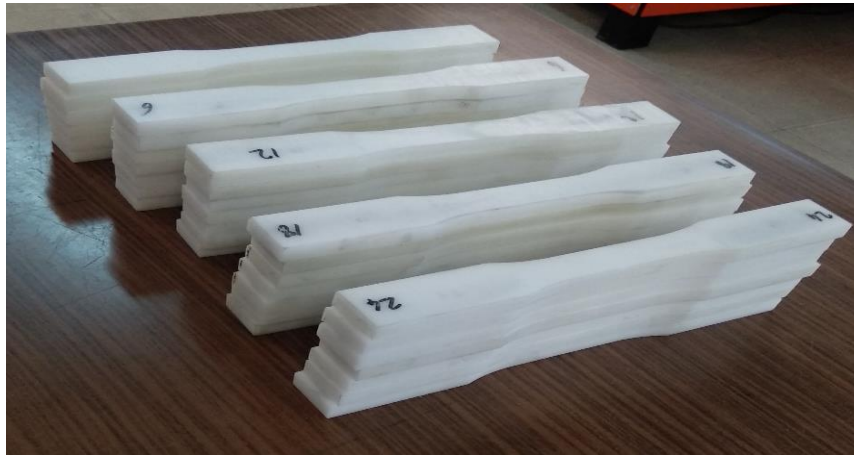
Polioksimetilen kopolimer oda sıcaklığından $-175\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar yaklaşık $\sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ soğutma hızı ile aşamalı şekilde Şekil 5.12'de görülen fırında soğutulmuştur. Soğutma işlemi istenilen sıcaklığa ulaştığında 6 saat sonra numunelerin bir kısmı, 12 saat sonra numunelerin bir kısmı 18 ve 24 saat sonra ise geri kalan numuneler fırından çıkarılmıştır. Uygulanan proses sonrası çekme aşınma ve darbe dayanımının artması hedeflenmiştir. Aynı zamanda sabit sıcaklıkta farklı zamanlarda kriyojenik sıcaklığın polioksimetilen kopolimer üzerindeki etkisi incelenmiştir.

5.6. DENEYLERİN UYGULANMASI

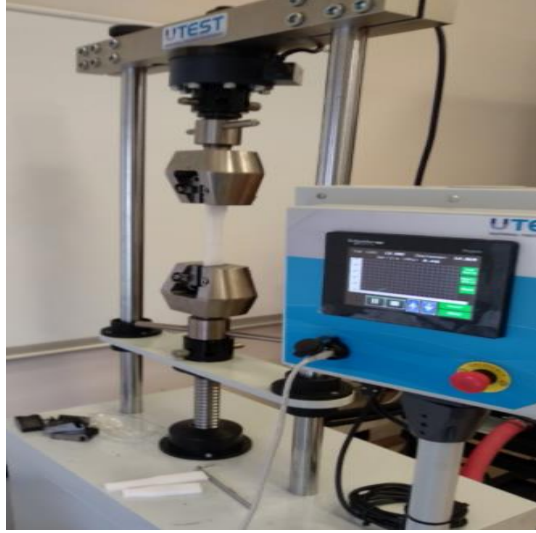
Standartlara göre hazırlanan numuneler çekme deneyi için Düzce Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliğinde bulunan çekme deney cihazında, darbe deneyi Düzce Meslek Yüksekokulu Malzeme Laboratuvarındaki, darbe deney cihazında deney gerçekleştirilmiştir. Aşınma, sertlik, SEM (Scanning Electron Microscope) ve FTIR (Fourier Transform Infrared Spektrofotometre) görüntüleri Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi (DÜBİT) laboratuvarında XRD (X-ray Diffraction) deneyi Mustafa Kemal Üniversitesi, Teknoloji ve AR-GE Uygulama Araştırma Merkezi (MARGEM) tarafından gerçekleştirilmiştir.

5.6.1. Çekme Deneyinin Uygulanması

Çekme deneyi, numunelerin çekme mukavemetini öğrenmek amacıyla tek yönde belirli hız ve yüklerde çelik, alüminyum, ahşap polimer gibi birçok malzemeye uygulanan deneydir. Çekme deneyi aracılığıyla deneye tabi tutulan numunelerin kopma, elastikiyet ve akma gibi birçok parametreleri bulunabilir. Tez çalışması için uygulanan deneyde ASTM D638 type 3 standartlarına göre Şekil 5.13' te görüldüğü gibi hazırlanan çekme deney numuneleri, çekme mukavemetini belirlemek için Şekil 5.14'teki UTS marka deney cihazında, her bir kriyojenik sıcaklıkta 5 adet çekme testi uygulanacağından toplamda 30 adet çekme deneyi uygulanmıştır.



Şekil 5.13. Çekme deneyi numuneleri.



Şekil 5.14. Çekme deney düzeneği.

Çekme deneyi 50 mm/dk hızında oda sıcaklığında uygulanarak sonuç değerleri kayıt altına alınmıştır.

5.6.2. Aşınma Deneyinin Uygulanması

Aşınma deneyi belirli yük ve hızlarda aşındırıcı tarafından aşınan malzemenin direncini tayin etmekte kullanılan yöntemdir. Aşınmada önemli esas, malzemenin hasarı ve kütle kaybıdır. Tez çalışmasında uygulanan aşınma deneyinde, ASTM G99 standartlara göre hazırlanan numuneler aşınma dayanımını tayin etmek için her bir sıcaklık için 3 adet olmak üzere toplamda 45 adet aşınma deneyi uygulanmıştır (Şekil 5.15).



Şekil 5.15. Aşınma deney düzeneği.

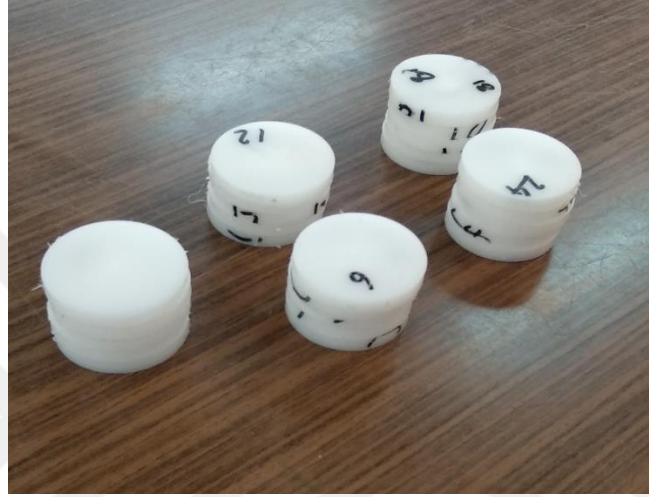
Aşınma deneyi kuru ortamda ve oda sıcaklığında uygulanmıştır. Deney numuneleri Şekil 5.10’da görüldüğü gibi 6 mm çapında 50 mm uzunluğunda pim şeklinde torna tezgâhında işlenmiştir. Aşındırıcı 56 HRc sertliğinde AISI 4140 çeliği olarak belirlenmiştir. Aşınma deneyi uygulanmadan önce pim malzemeler öncelikle 1000 numara zımpara ile daha sonra 1500 numara zımpara ile alın yüzeyleri zımparalanmıştır. Numunelere 10 N, 20 N ve 30 N yük altında 126 d/dk sabit hızla 500 m mesafede aşınma deney uygulanmıştır. Her test sonrasında aşındırıcı yüzeyi 1000 numara zımpara ile zımparalanarak alkol ile yüzeyi temizlenmiştir. Sürtünme kuvvetini belirlemek için saniyede 60 veri alınmakta ve 500 m kayma yolu boyunca yük ölçümleri devam etmektedir. Sürtünme verileri çok fazla olduğundan dolayı, veriler bilgisayar programı sayesinde hassas bir şekilde kayıt edilmektedir. Elde edilen veriler program aracılığıyla excel programına aktarılarak deneyin başlangıcından, bitişine kadar takip edilecek biçimde oluşturulmuştur. Deney öncesi ve sonrası pim ağırlıkları Şekil 5.16’deki Mettler Toledo marka hassas terazi ile ölçülerek kütle kayıpları kayıt altına alınmıştır.



Şekil 5.16. Numunelerin kütle kaybının bulunmasında kullanılan hassas terazi.

5.6.3. Shore D Sertlik Deneyinin Uygulanması

Shore sertlik deneyi polimerlerin sertliklerinin ölçülmesi için kullanılan sertlik türüdür. A ve D olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Shore A yumuşak polimerlerin, Shore D ise daha sert ve rijit polimerlere uygulanan metoddur. Deney, belirli yükler altında uçların polimerlerin içerisine doğru hareket etmesidir. Hazırlanan numuneler en az 6 mm kalınlığında ve 35 mm çapında hazırlanmıştır (Şekil 5.17). Her bir numuneden 9 adet ölçüm alınarak ortalaması alınmıştır (Şekil 5.18).



Şekil 5.17. Sertlik deney numuneleri.



Şekil 5.18. Shore d sertlik deneyinin uygulanması.

5.6.4. Darbe Deneyinin Uygulanması

ASTM D256 standardına göre hazırlanan numuneler, Şekil 5.19’de görüldüğü gibi freze tezgâhında çentik açma işlemi gerçekleştirilmiştir. Darbe deneyleri, Düzce Meslek Yüksekokulunda malzeme laboratuvarında bulunan Şekil 5.20’deki Terco Mt 3016 Darbe Test Cihazında gerçekleştirilmiştir. Darbe deneyi her parametre için 10 tekrar uygulanarak toplamda 50 adet deney uygulanmıştır. Deney sonrası sonuçlar kayıt altına alınarak karşılaştırılmıştır.



Şekil 5.19. Numunelerin freze tezgahında çentiklerin açılması.



Şekil 5.20. Darbe deneyinin uygulanması.

5.6.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Kriyojenik işlem sonrası, işlem görmüş ve görmemiş numuneler FEI Quanta FEG 250 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla aşınan yüzeylerin ve iç yapı görüntüleri alınarak sonuçlar karşılaştırılmıştır (Şekil 5.21).



Şekil 5.21. Taramalı Elektron Misroskobu (SEM) cihazı.

5.6.6. Kızılötesi Spektrometresi (F-TIR)

Kızılötesi spektrometresi aracılığıyla, polioksimetilen kopolimer malzemesine infrared ışığı göndererek, dalga sayısının, % geçirgenliğe etkisi incelenmiştir. Numunelere 0 – 4000 cm^{-1} arasında dalga sayısı gönderilmiş, parametreler arasında fonksiyonel yapılar karşılaştırılmıştır. F-TIR görüntüleri Shimadzu marka IRPrestige 21 model cihazında gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.22).



Şekil 5.22. Kızılötesi Spektrometresi (F-TIR) cihazı.

5.6.7. X-ışını Kırınım Yöntemi (XRD)

XRD yöntemi, malzemelere farklı açılarda ve şiddetinde X-ışını göndererek kristal yapının analizi yapılmaktadır. Yapılan deneyde 10° ve 90° aralığındaki açılar taranmış, malzemeye uygun pik noktaların yoğunluk oranı belirlenerek karşılaştırılmıştır. Deney Rigaku Smartlab cihazı aracılığıyla gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.23).

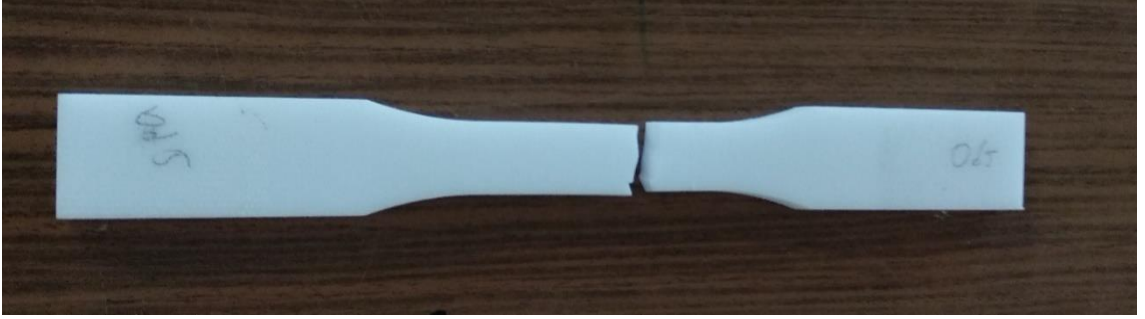


Şekil 5.23. XRD cihazı görüntüsü.

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. ÇEKME DENEYİ SONUÇLARI

Numunelere kriyojenik işlem uygulandıktan sonra çekme deneyi sonuçları incelenmiştir. İlk olarak kriyojenik işlem uygulanmamış numunelere çekme deneyi uygulanmıştır. Daha sonra 6 saat bekletilmiş 12 saat bekletilmiş, 18 ve 24 saat bekletilmiş numunelerin çekme deneyi yapılmıştır. Her bir parametre için 5 adet çekme deneyi uygulanarak, deney grafikleri oluşturulmuştur. Kriyojenik sıcaklıklarda farklı bekletme sürelerinin termal değişikliklere bağlı olarak çekme dayanıma etkisini incelemek için yapılan çekme deneylerinde, numunelerdeki kopmalarda sünme olmadan genel olarak Şekil 6.1 de görüldüğü gibi gevrek kopma görülmüştür.

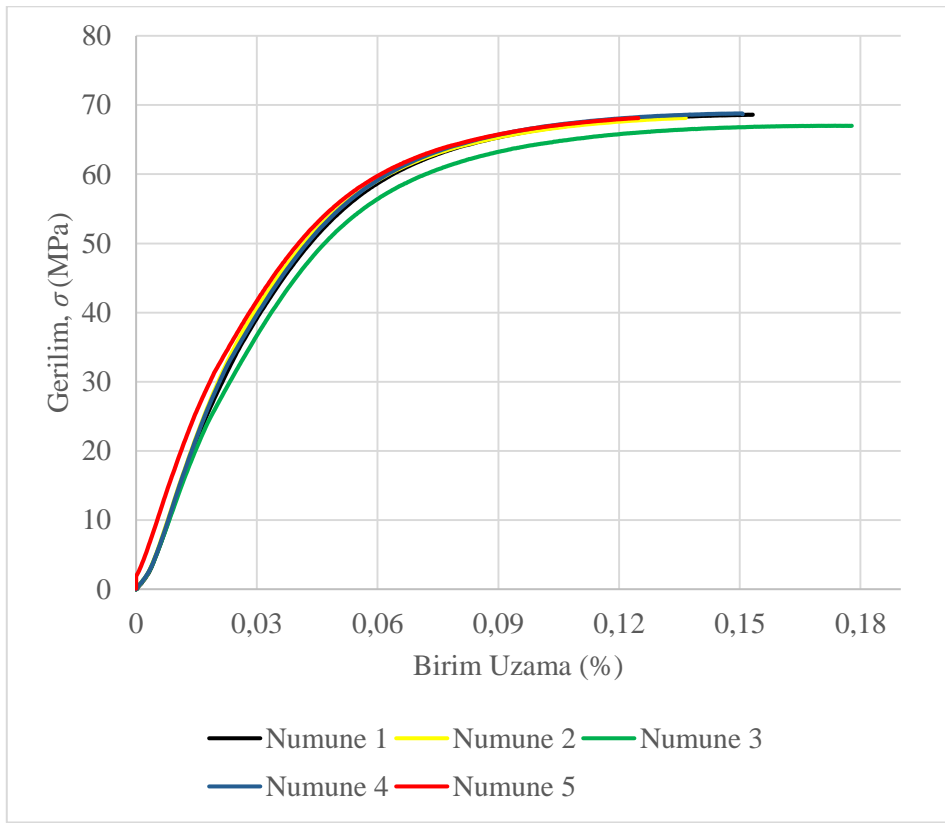


Şekil 6.1. Çekme deneyi sonrası, deney numunesinin görüntüsü.

Çizelge 6.1 ve Şekil 6.2 incelendiğinde oda sıcaklığında çekme dayanımının ortalamasının 68,074 MPa olduğu birim uzamanın % 0,150 olduğu görülmüştür.

Çizelge 6.1. İşlem görmemiş numunelerin çekme deneyi sonuçları.

Oda Sıcaklığı	Numune 1	Numune 2	Numune 3	Numune 4	Numune 5	Ortalama
Gerilim, σ , (Mpa)	68,630	68,129	67,012	68,480	68,120	68,074
Birim Uzama (%)	0,158	0,137	0,177	0,151	0,128	0,150

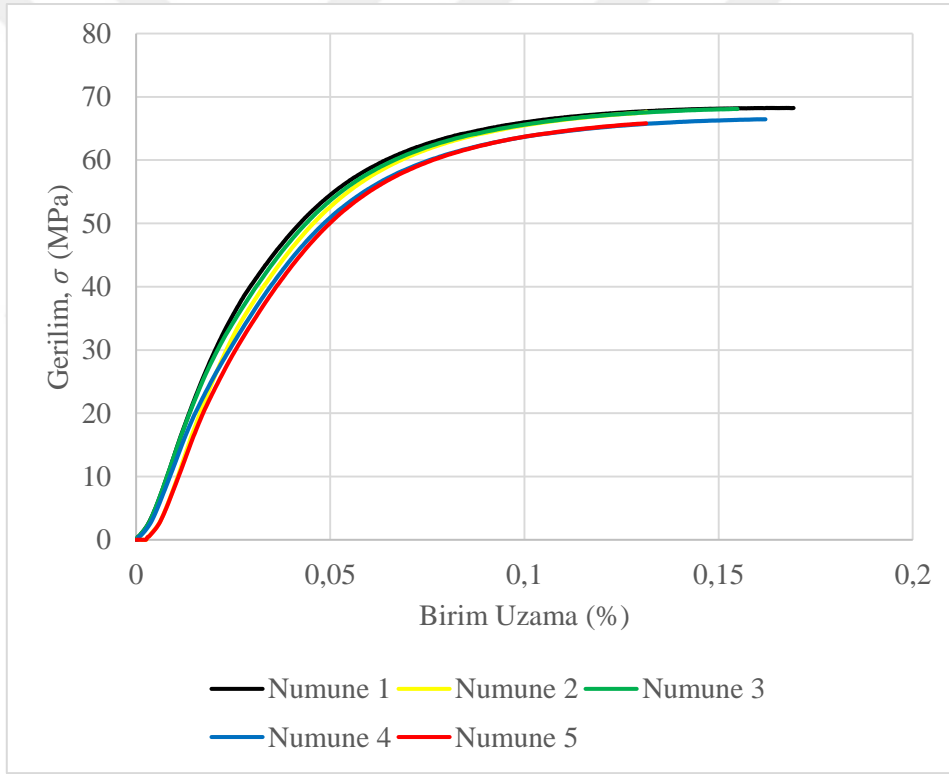


Şekil 6.2. Oda sıcaklığında bekletilen numunelerin çekme deney sonuçları.

Çizelge 6.2 ve Şekil 6.3 irdelendiğinde 6 saat kriyojenik işlem uygulandıktan sonra yapılan çekme deneyinde, çekme mukavemetinin ortalamasının 67,804 MPa birim uzamanın % 0,157 olduğu görülmüştür. Oda sıcaklığına göre karşılaştırıldığında çekme dayanımında % 0,99 MPa'lık bir düşüş olduğu birim uzamada % 4,67'lik bir artış olduğu anlaşılmıştır.

Çizelge 6.2. 6 saat kriyojenik işlem görmüş numunelerin çekme deneyi sonuçları.

6 saat kriyojenik	Numune 1	Numune 2	Numune 3	Numune 4	Numune 5	Ortalama
Gerilim, σ (Mpa)	68,246	67,627	68,091	66,456	66,598	67,403
Birim Uzama (%)	0,172	0,132	0,155	0,162	0,165	0,157

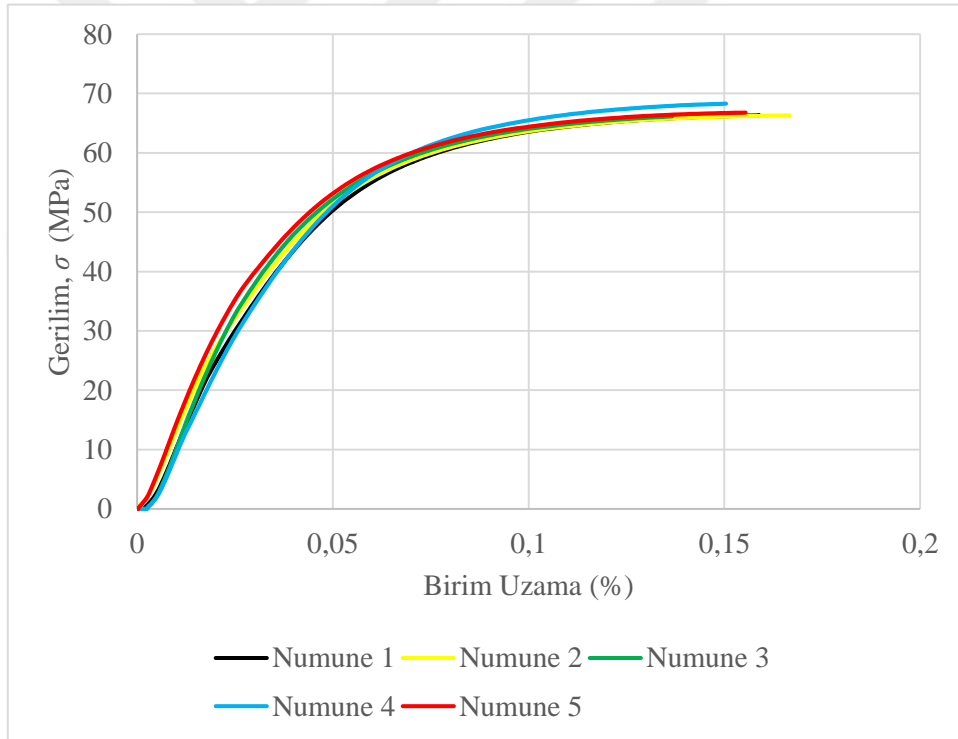


Şekil 6.3. 6 saat kriyojenik işlem görmüş numunenin çekme deney grafiği.

Çizelge 6.3 ve Şekil 6.4 incelendiğinde 12 saat süre boyunca -175 derecede bekletilen numunelerin çekme dayanımları incelendiğinde, çekme mukavemeti 66,778 olurken birim uzama % 0,154 olmuştur. Oda sıcaklığındaki numune ile karşılaştırıldığında çekme mukavemetinde % 1,9 MPa'lık azalma, birim uzamada ise % 2,67'lik bir artış eğilimi görülmektedir.

Çizelge 6.3. 12 saat kriyojenik işlem görmüş numunelerin çekme deneyi sonuçları.

12 saat kriyojenik	Numune 1	Numune 2	Numune 3	Numune 4	Numune 5	Ortalama
Gerilim σ (Mpa)	66,344	66,306	66,154	68,299	66,788	66,778
Birim Uzama (%)	0,159	0,173	0,134	0,148	0,156	0,154

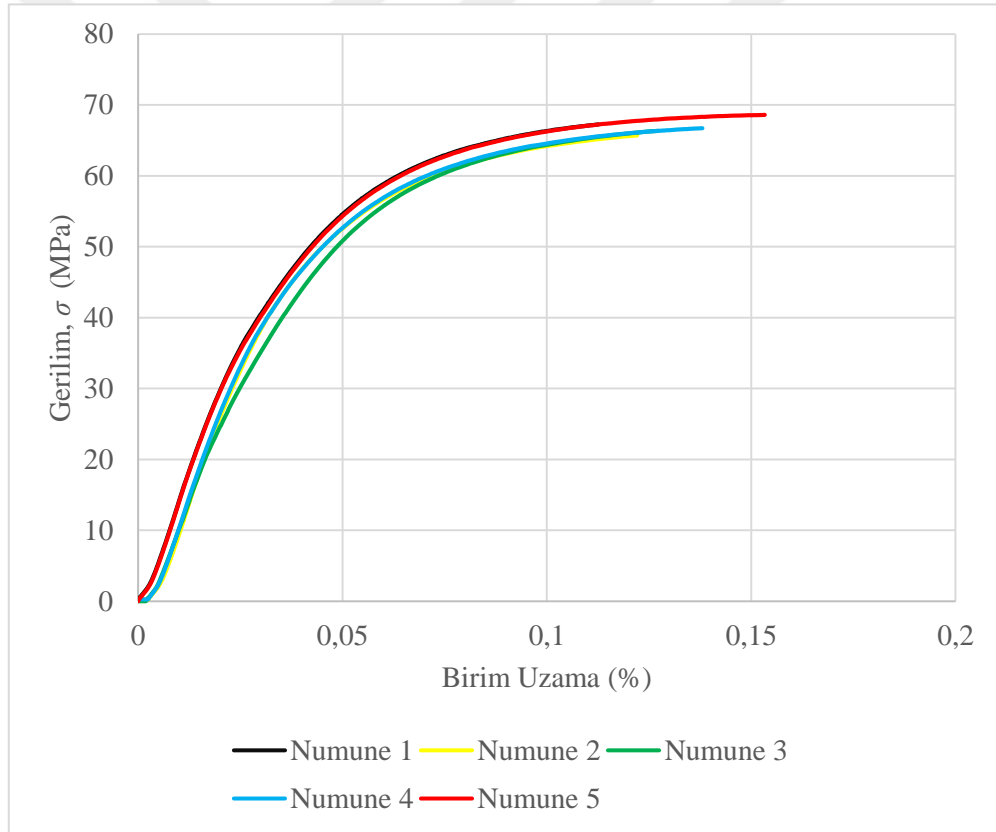


Şekil 6.4. 12 saat kriyojenik işlem görmüş numunenin çekme deney grafiği.

18 saat boyunca kriyojenik sıcaklıkta bekletilmiş numunelerin Çizelge 6.4 ve Şekil 6.5 ‘deki çekme deneyi sonuçları incelendiğinde oda sıcaklığında bekletilen numunelerin sonuçları ile karşılaştırıldığında çekme dayanımında %1,61 MPa, birim uzamada ise %12,67’lik azalma görülmüştür.

Çizelge 6.4. 18 saat kriyojenik işlem görmüş numunelerin çekme deneyi sonuçları.

18 saat kriyojenik	Numune 1	Numune 2	Numune 3	Numune 4	Numune 5	Ortalama
Gerilim, σ (Mpa)	67.269	65,813	66,445	66,771	68,594	66,852
Birim Uzama (%)	0,113	0,122	0,127	0,138	0,154	0,131

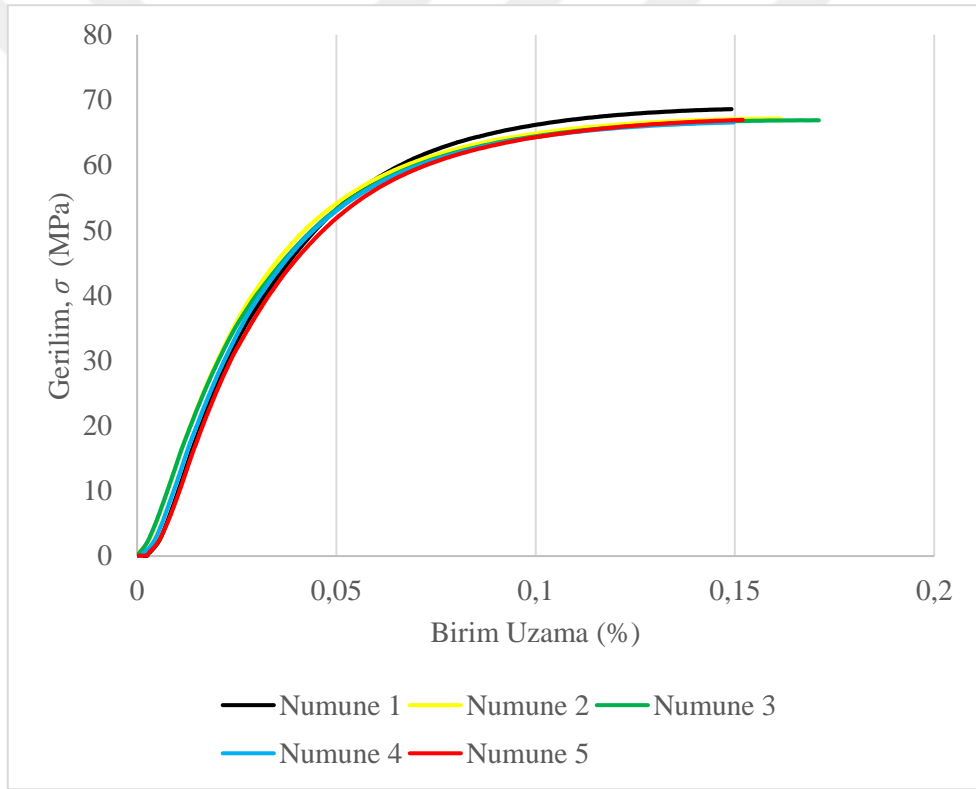


Şekil 6.5. 18 saat kriyojenik işlem görmüş numunenin çekme deney grafiği.

24 saat kriyojenik işlem görmüş numunelerin çekme deney sonuçları incelendiğinde Çizelge 6.5 ve Şekil 6.6 da sıcaklığına göre karşılaştırıldığında çekme dayanımında % 1,23 MPa azalma, birim uzamada ise % 4'lük bir artış olmuştur.

Çizelge 6.5. 24 saat kriyojenik işlem görmüş numunelerin çekme deneyi sonuçları.

24 saat kriyojenik	Numune 1	Numune 2	Numune 3	Numune 4	Numune 5	Ortalama
Gerilim, σ (Mpa)	68,617	67,159	66,883	66,560	66,971	67,238
Birim Uzama (%)	0,149	0,165	0,174	0,156	0,157	0,156



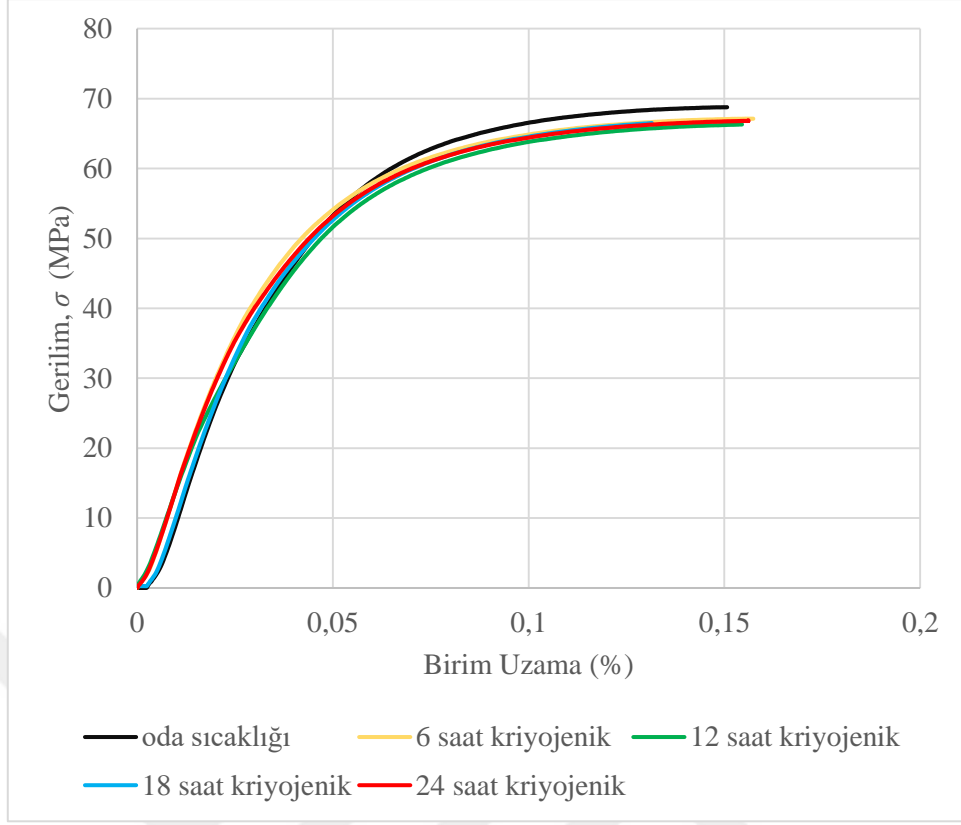
Şekil 6.6. 24 saat kriyojenik işlem görmüş numunenin çekme deney grafiği.

Çizelge 6.6. Çekme deneyi genel sonuç tablosu (MPa).

	Numune 1	Numune 2	Numune 3	Numune 4	Numune 5	Ortalama
Oda Sıcaklığı	68,630	68,129	67,012	68,480	68,120	68,074
6 saat kriyojenik	68,246	67,627	68,091	66,456	66,598	67,403
12 saat kriyojenik	66,344	66,306	66,154	68,299	66,788	66,778
18 saat kriyojenik	67,269	65,813	66,445	66,771	68,594	66,978
24 saat kriyojenik	68,617	67,159	66,883	66,560	66,971	67,238

Çizelge 6.7. Çekme deneyi % uzama genel sonuç tablosu.

	Numune 1	Numune 2	Numune 3	Numune 4	Numune 5	Ortalama
Oda Sıcaklığı	0,158	0,137	0,177	0,151	0,128	0,150
6 saat kriyojenik	0,172	0,132	0,155	0,162	0,165	0,157
12 saat kriyojenik	0,159	0,173	0,134	0,148	0,156	0,154
18 saat kriyojenik	0,113	0,122	0,127	0,138	0,154	0,131
24 saat kriyojenik	0,149	0,165	0,174	0,156	0,157	0,160



Şekil 6.7. İşlem görmüş ve görmemiş numunelerin çekme deney sonuç grafiği.

Çizelge 6.6 ve genel Şekil 6.7 incelendiğinde kriyojenik işlem uygulanmış numunelerin çekme dayanımında düşüş olduğu görülmektedir. Kriyojenik işleminden sonra, yapılan çekme deneyi ile alakalı literatür taramalarına incelendiğinde Pande ve arkadaşları Poliamid ve Politetrafloretillen polimerine kriyojenik işleminden sonra çekme deneyi uygulamıştır. Çekme deneyleri sonuçlarında genel olarak çekme mukavemetlerinde azalma olduğunu gözlemlemiştir. Çekme mukavemetinin azalmasındaki nedeni kriyojenik işlemin her iki polimerinde kristal boyutlarını arttırdığı bundan dolayı çekme mukavemetinde azalmaya neden olduğunu savunmuştur [4], [28]. Polioksümetilen kopolimerinin XRD analiz sonuçları incelendiğinde Çizelge 6.17’de kriyojenik işlem görmüş tüm numuneler işlem görmemiş numuneye göre kristal boyutunun arttığı, bununla çekme mukavemetinde azalmaya neden olduğu anlaşılmıştır. Çizelge 6.7 incelendiğinde 6 saat işlem görmüş numunede % uzama değerinde işlem görmemiş numuneye göre % 4.67, 12 saat işlem gören numunede % 2.67 24 saat işlem gören numunede % 6.67 uzama da artış gözlemlenirken, 18 saat işlem görmüş numunede % 12.66 oranında % uzama değerinde azalma gerçekleştirilmiştir.

6.2. AŞINMA DENEYİ SONUÇLARI

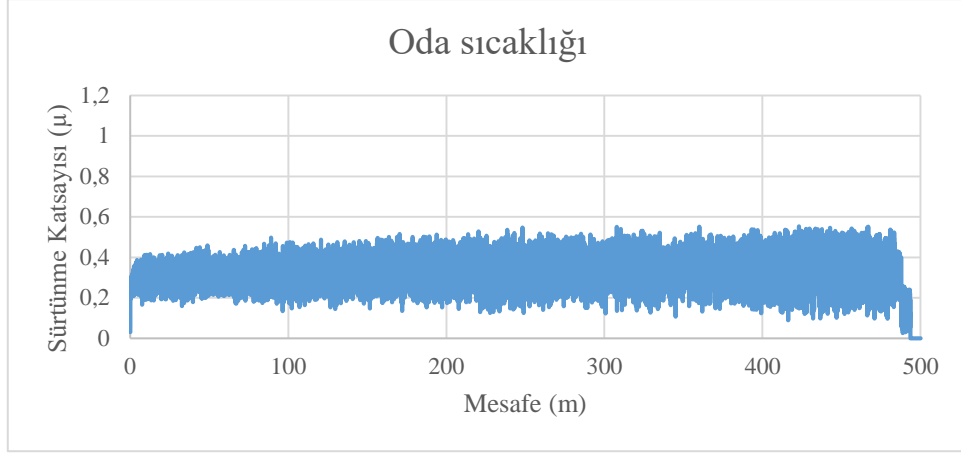
Kriyojenik işlem sonrası aşınma deneyinde ilk olarak 10 N yük altında 126 d/dk, 500 m mesafede uygulanan deney incelenmiştir. Her bir parametre için 3 deney yapılmış, deney sonuçlarının ortalaması grafik haline dönüştürülmüştür.

Çizelge 6.8. 10 N kuvvet altında aşınma deney sonrası, sürtünme katsayısı tablosu (μ).

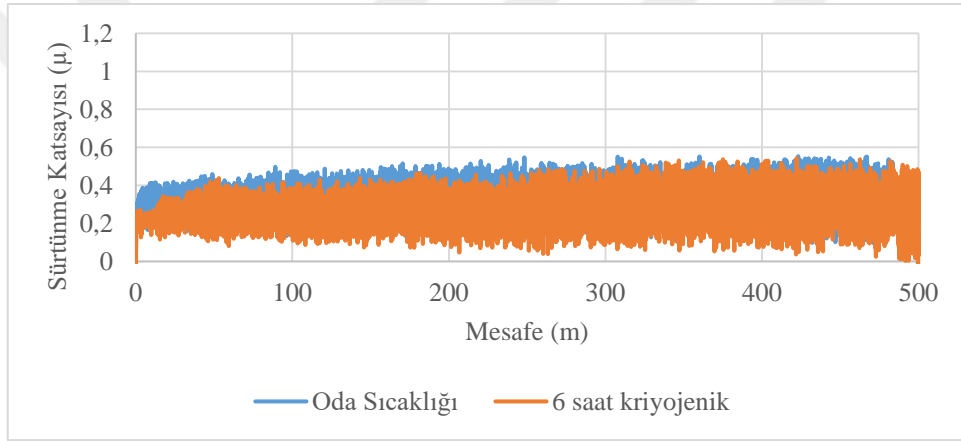
	1.Numune	2.Numune	3.Numune	Ortalama
Oda sıcaklığı	0,3358	0,3319	0,2998	0,3229
Kriyojenik sıcaklıkta 6 saat bekletilmiş numune	0,3081	0,2985	0,2904	0,2990
Kriyojenik sıcaklıkta 12 saat bekletilmiş numune	0,2661	0,2549	0,2832	0,2687
Kriyojenik sıcaklıkta 18 saat bekletilmiş numune	0,2642	0,3080	0,2784	0,2835
Kriyojenik sıcaklıkta 24 saat bekletilmiş numune	0,2583	0,2421	0,2470	0,2491

Çizelge 6.9. 10 N yük altında aşınma deney sonrası kütle kaybı grafiği (mg).

	1.Numune	2.Numune	3.Numune	Ortalama
Oda sıcaklığı	0,191	0,187	0,184	0,187
Kriyojenik sıcaklıkta 6 saat bekletilmiş numune	0,178	0,174	0,170	0,170
Kriyojenik sıcaklıkta 12 saat bekletilmiş numune	0,156	0,137	0,156	0,149
Kriyojenik sıcaklıkta 18 saat bekletilmiş numune	0,140	0,177	0,153	0,153
Kriyojenik sıcaklıkta 24 saat bekletilmiş numune	0,135	0,131	0,125	0,135



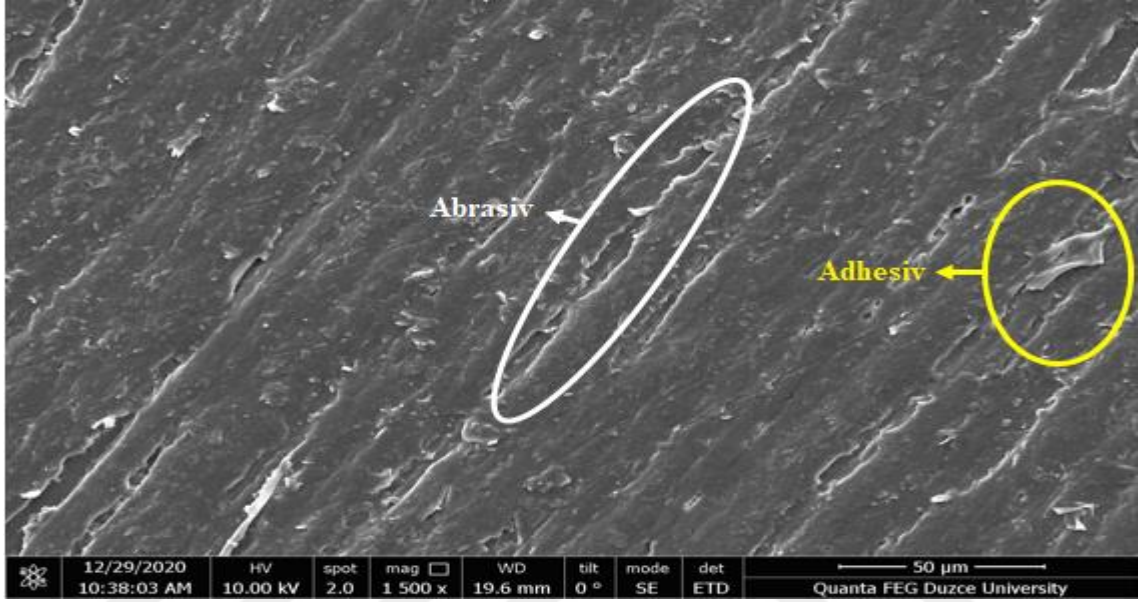
Şekil 6.8. Kriyojenik işlem görmemiş numunenin 10 N yük altında aşınma deney grafiği.



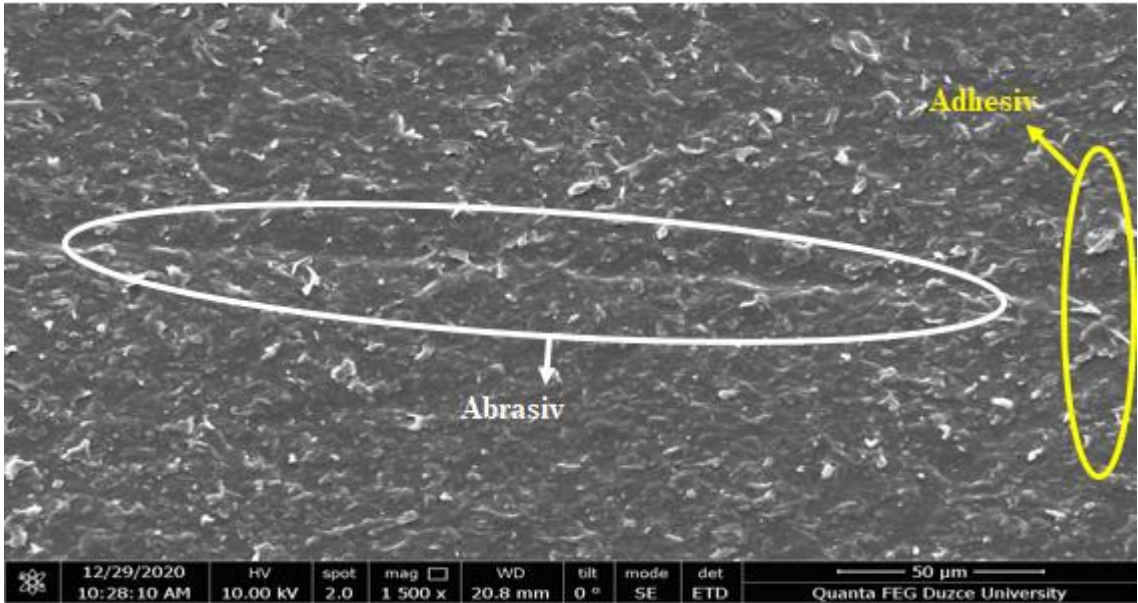
Şekil 6.9. Kriyojenik işlem görmemiş ve 6 saat kriyojenik işlem görmüş numunelerin 10 N yük altında aşınma deney grafiği.

Kriyojenik sıcaklıkta 6 saat bekletilen numunelerin ve işlem görmemiş numunelerin aşınma deney sonucu Şekil 6.8 de incelendiğinde oda sıcaklığında bekletilmiş numunenin sürtünme katsayısı 220 m mesafeye kadar artış eğilimi gösterirken, 220 m'den sonra kararlı bir şekilde devam etmiştir. Şekil 6.9 incelendiğinde başlangıç anında sürtünme katsayısının, sürekli kayma mesafesine göre daha az olduğu 270 m'den sürtünme katsayısının da artış olduğu ve stabil duruma geldiği görülmektedir. Kriyojenik muamele görmüş numunenin sürtünme katsayısı oda sıcaklığında bekletilen numuneye göre daha düşük ilerlediği görülmektedir. Çizelge 6.8 ve Çizelge 6.9 değerlendirildiğinde sürtünme katsayısında % 7,33 kütle kaybında % 5,55 lik bir azalma görülmüştür.

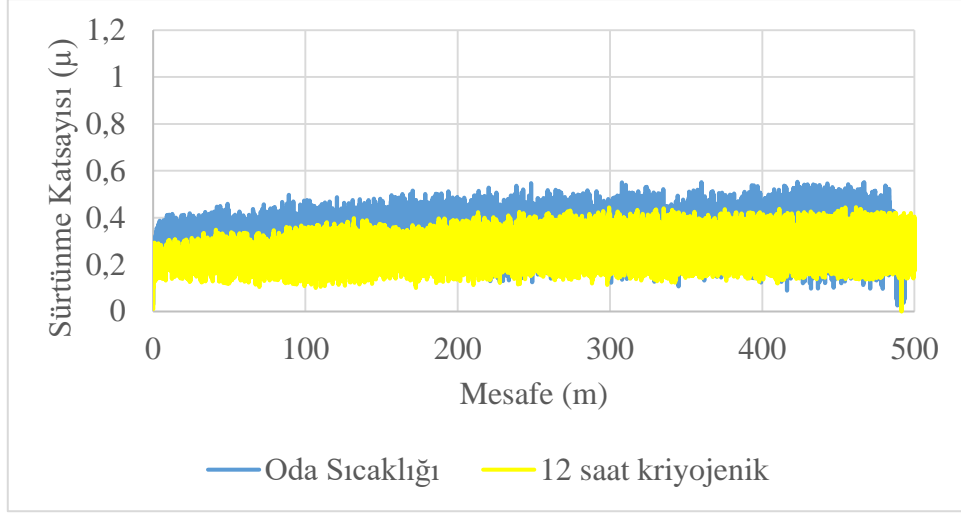
Alınan tüm görüntülerde, maksimum aşınan yüzeyler belirlenip, aşınma türüne göre isimlendirilmiştir. Şekil 6.10'da işlem görmemiş ve Şekil 6.11'de işlem görmüş numunelerin aşınma yüzeyleri incelendiğinde kriyojenik işlem görmemiş numunede oldukça fazla ve derin abresiv aşınma olduğu yüzeyde kopmaların gerçekleştiği bundan dolayı kütle kaybına neden olduğu, kriyojenik işlem görmüş numunede adhesiv aşınmalar gözlemlendiği ve daha az tahrip olduğu görülmektedir.



Şekil 6.10. 10 N yük altında işlem görmemiş numunenin aşınan yüzeyinin SEM görüntüsü.

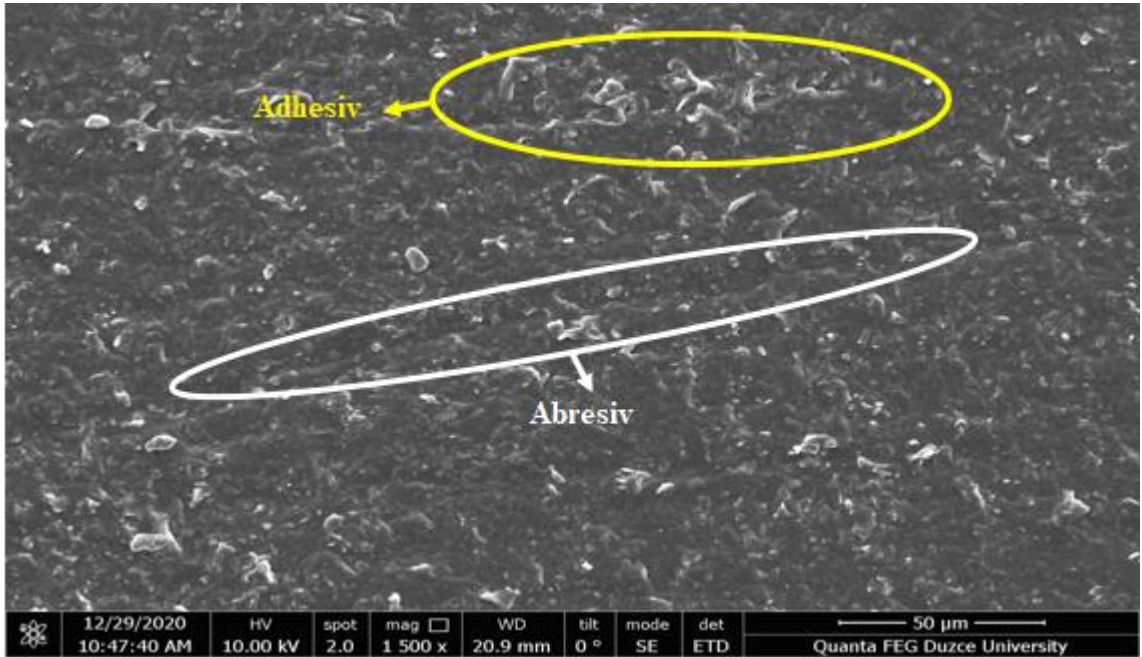


Şekil 6.11. 10 N yük altında 6 saat kriyojenik işlem görmüş numunenin aşınan yüzeyinin SEM görüntüsü.

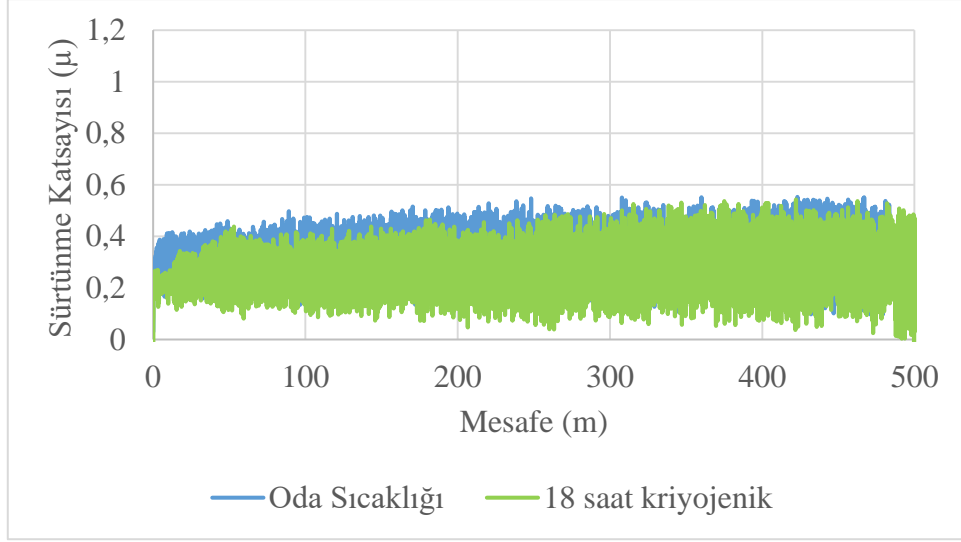


Şekil 6.12 Kriyojenik işlem görmemiş ve 12 saat kriyojenik işlem görmüş numunelerin 10N yük altında aşınma deney grafiği.

Şekil 6.12 incelendiğinde sürtünme katsayısı yaklaşık ilk 100 m mesafede daha düşük ilerlerken, 100 m ve 200 m arasında yükselişe geçmiştir, ancak 200 m mesafeden sonra daha stabil bir aşamaya ulaşmıştır. Kriyojenik işlem görmüş numune, işlem görmemiş numuneye göre daha az sürtünme katsayısında seyir etmiştir. Çizelge 6.8 ve Çizelge 6.9 değerlendirildiğinde, 12 saat kriyojenik işlem görmüş numunede sürtünme katsayısı, ve kütle kaybında sırasıyla % 16,78 ve % 18,33'lük bir azalma tespit edilmiştir. Deney sonrası yapılan SEM görüntüsünde aşınma türleri Şekil 6.13'te verilmiştir.

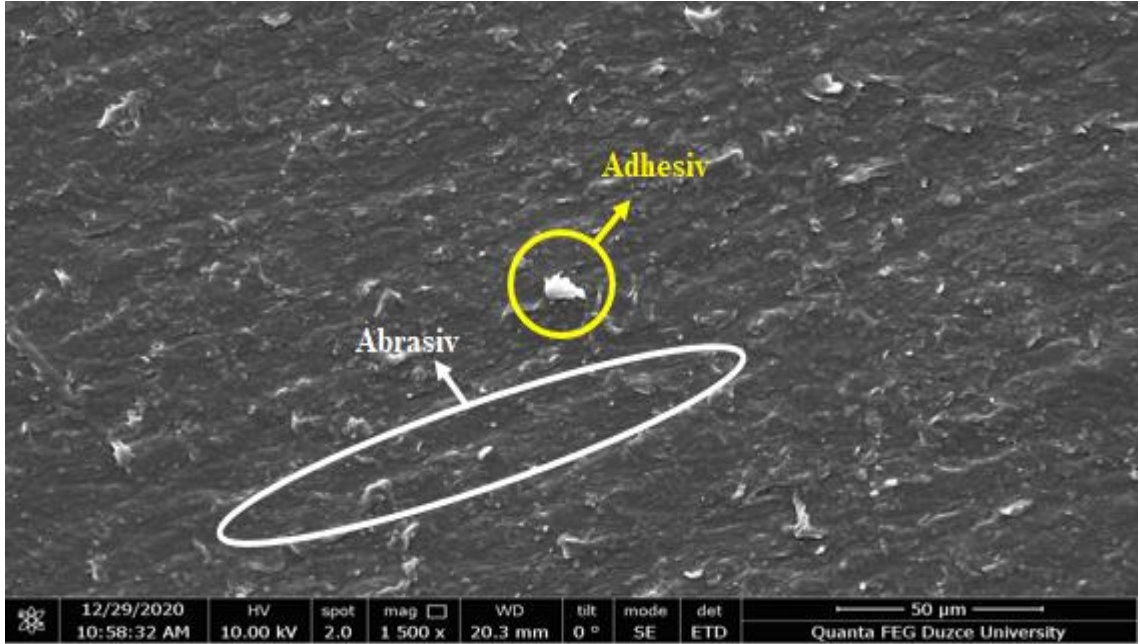


Şekil 6.13. 10 N yük altında 12 saat kriyojenik işlem görmüş numunenin aşınan yüzeyinin SEM görüntüsü.

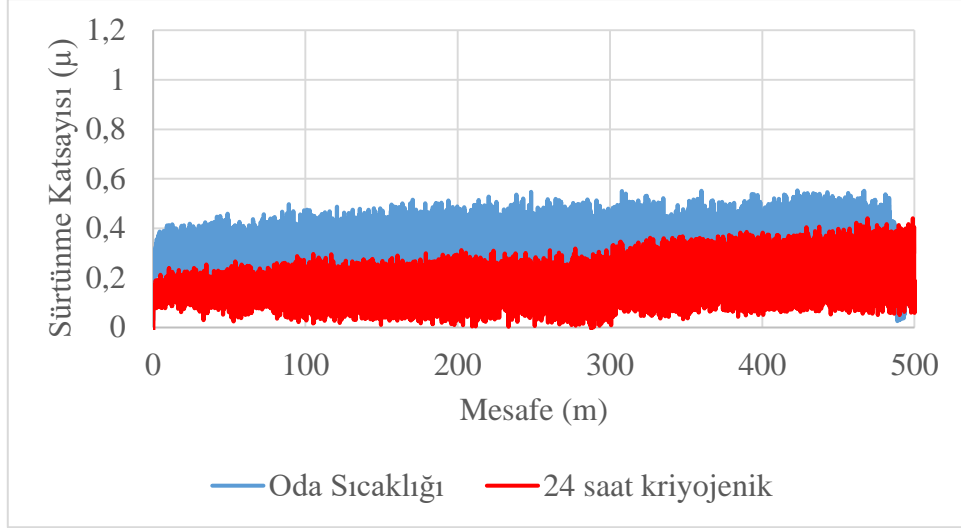


Şekil 6.14 Kriyojenik işlem görmemiş ve 18 saat kriyojenik işlem görmüş numunelerin 10 N yük altında aşınma deney grafiği.

Şekil 6.14 incelendiğinde 18 saat kriyojenik sıcaklıkta kalmış numunede 0-300 m arası mesafede artış eğiliminde olduğu 300 m -500 m arasında artışın doğrusal seyre geçtiği görülmektedir. 18 saat işlem gören numune, işlem görmemiş numuneye göre % 12,20 oranında sürtünme katsayısında azalma elde edilirken, kütle kaybında ise % 15,01 oranında azalma meydana gelmiştir. Deney sonrası yapılan SEM görüntüsünde aşınma türleri Şekil 6.15'te verilmiştir.

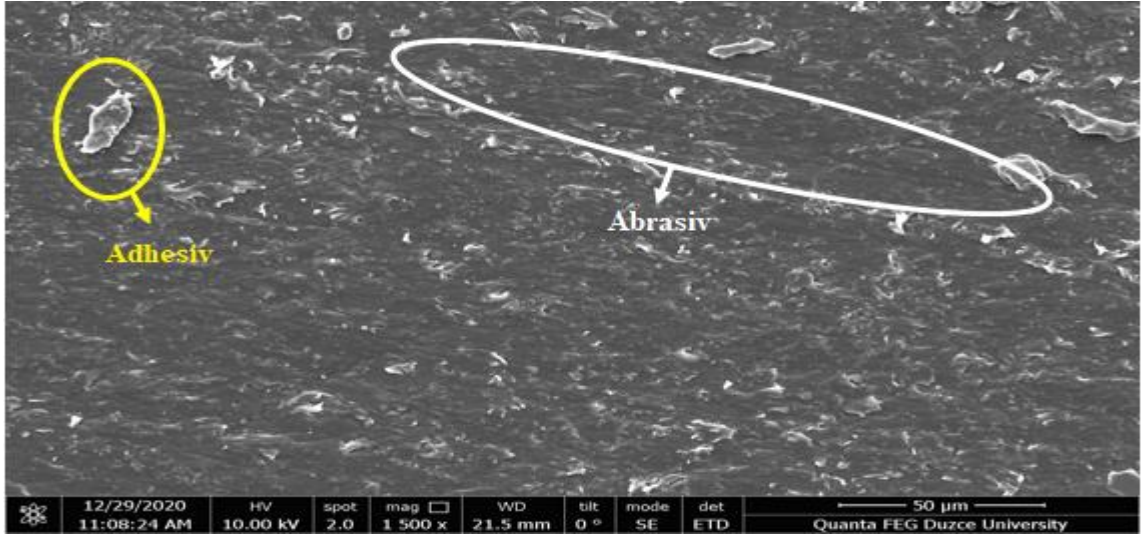


Şekil 6.15. 10 N yük altında 18 saat kriyojenik işlem görmüş numunenin aşınan yüzeyinin SEM görüntüsü.

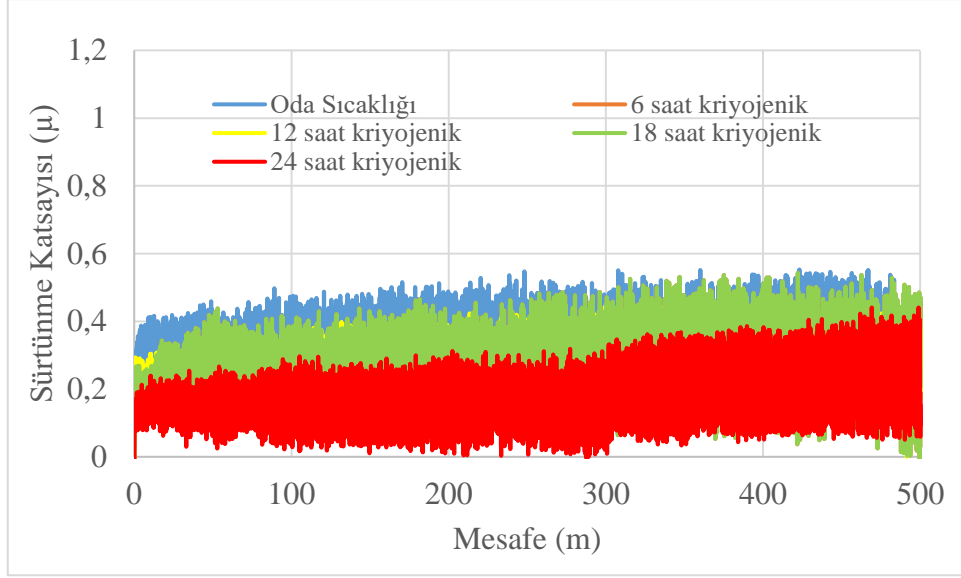


Şekil 6.16 Kriyojenik işlem görmemiş ve 24 saat kriyojenik işlem görmüş numunelerin 10 N yük altında aşınma deney grafiği.

Yapılan son deneyde Şekil 6.16 incelendiğinde 0-300 m arasında sürtünme katsayısının düşük seyir ettiği 300 m mesafeden sonra sürtünme katsayısında artış olduğu anlaşılmıştır. 24 işlem görmüş numunenin sürtünme katsayı grafiği oda sıcaklığına göre oldukça düşük ilerlemiştir. Sürtünme katsayılarına bakıldığında 24 saat kriyojenik işlem görmüş numunenin, işlem görmemiş numuneye göre % 22,85 oranında sürtünme katsayısında azalma, kütle kaybında % 25 oranında bir azalma meydana gelmiştir. Deney sonrası yapılan aşınan yüzeyin SEM görüntüsünde, aşınma türleri Şekil 6.17'te verilmiştir.



Şekil 6.17. 10 N yük altında 24 saat kriyojenik işlem görmüş numunenin aşınan yüzeyinin SEM görüntüsü.



Şekil 6.18. Numunelerin aşınma deneyi genel grafiği.

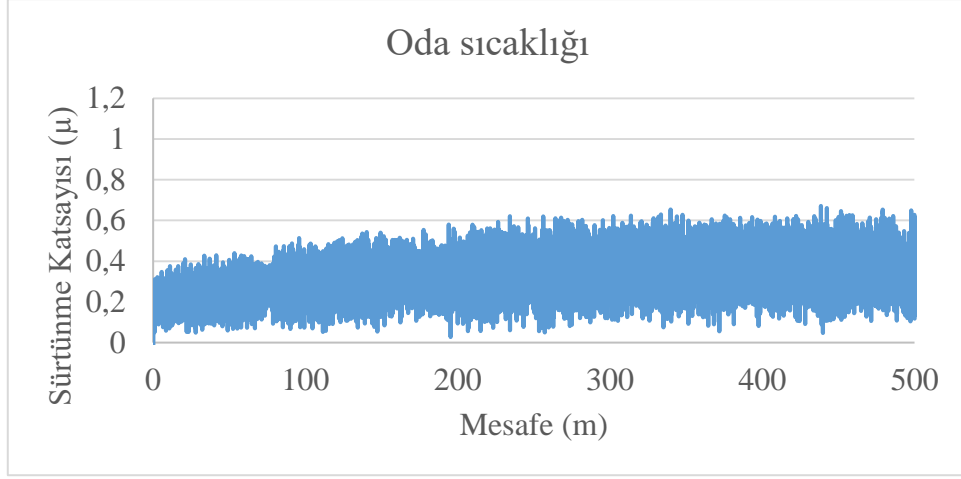
Şekil 6.18 değerlendirildiğinde, tüm deneyler için başlangıçtaki sürtünme katsayısının mesafe arttıkça, belirli mesafeye göre arttığı görülmektedir. Kriyojenik işlem görmüş tüm numunelerde sürtünme katsayısının azaldığı bunun akabinde kütle kayıplarının da azaldığı görülmektedir. 24 saat kriyojenik işlem görmüş numunede en düşük sürtünme katsayısı ve kütle kaybı elde edilmiştir. Aşınan yüzeyin SEM görüntüleri genel olarak değerlendirildiğinde kriyojenik işlem görmemiş numunenin daha çok tahrip olduğu ağırlıklı olarak adhesiv ve abrasiv aşınmaların derin olduğu net bir şekilde görülmektedir. İşlem görmüş numunelerin aşınma yüzeylerinin daha az aşındığı tespit edilmiştir.

Çizelge 6.10. 20 N kuvvet altında aşınma deney sonrası, sürtünme katsayısı tablosu (μ).

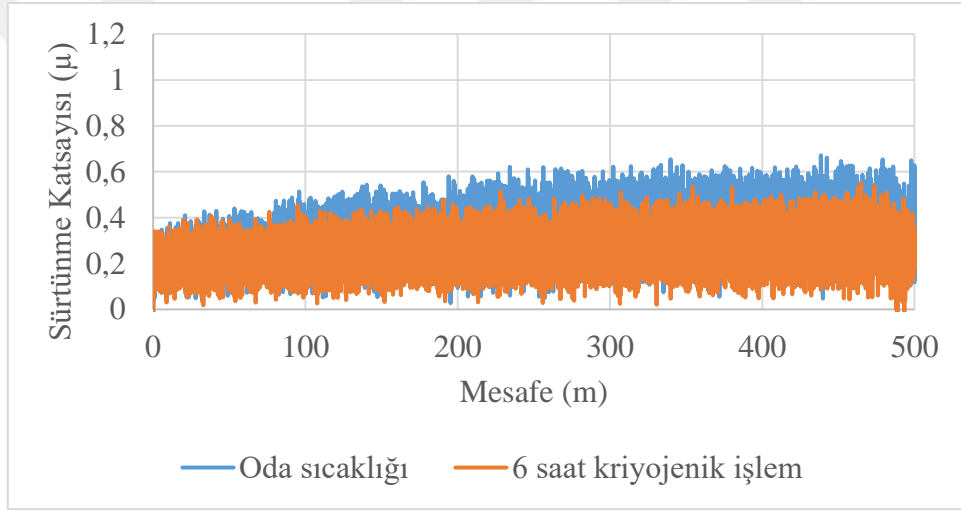
	1.Numune	2.Numune	3.Numune	Ortalama
Oda sıcaklığı	0,2955	0,3102	0,3659	0,3233
Kriyojenik sıcaklıkta 6 saat bekletilmiş numune	0,2281	0,2924	0,2484	0,2563
Kriyojenik sıcaklıkta 12 saat bekletilmiş numune	0,2298	0,2401	0,2238	0,2312
Kriyojenik sıcaklıkta 18 saat bekletilmiş numune	0,2331	0,2441	0,2412	0,2399
Kriyojenik sıcaklıkta 24 saat bekletilmiş numune	0,1891	0,1957	0,1937	0,1928

Çizelge 6.11. 20 N yük altında aşınma deney sonrası kütle kayıpları (mg).

	1.Numune	2.Numune	3.Numune	Ortalama
Oda sıcaklığı	0,138	0,166	0,185	0,165
Kriyojenik sıcaklıkta 6 saat bekletilmiş numune	0,089	0,160	0,126	0,125
Kriyojenik sıcaklıkta 12 saat bekletilmiş numune	0,103	0,116	0,112	0,110
Kriyojenik sıcaklıkta 18 saat bekletilmiş numune	0,106	0,127	0,124	0,119
Kriyojenik sıcaklıkta 24 saat bekletilmiş numune	0,075	0,091	0,086	0,085



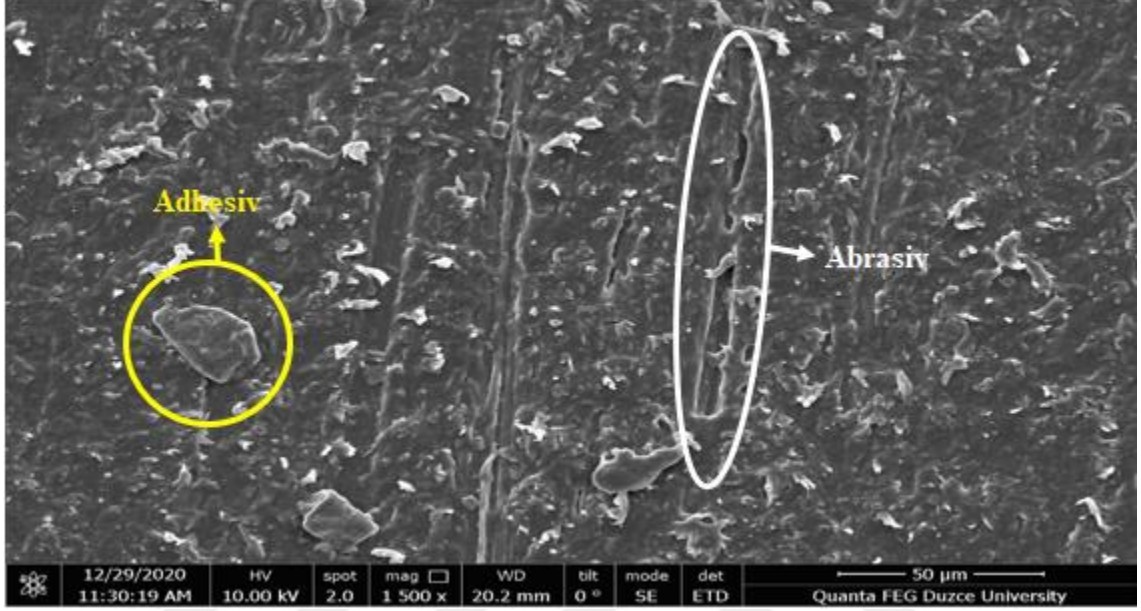
Şekil 6.19. Kriyojenik işlem görmemiş numunelerin 20 N yük altında aşınma deney grafiği.



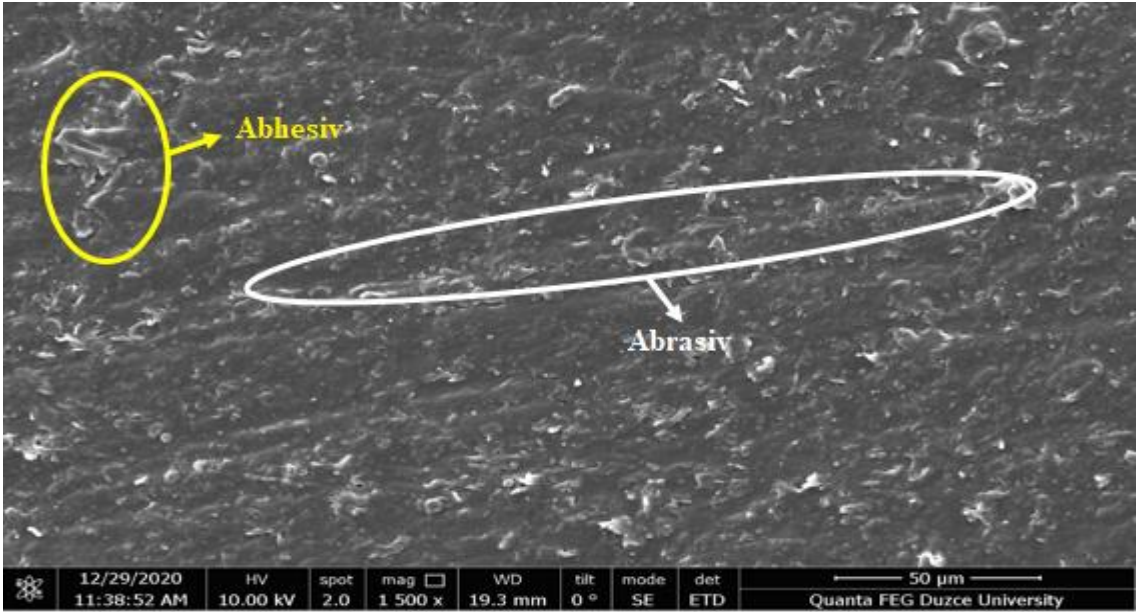
Şekil 6.20. Kriyojenik işlem görmemiş ve 6 saat kriyojenik işlem görmüş numunelerin 20 N yük altında aşınma deney grafiği.

Şekil 6.19'da görülen işlem görmemiş numunenin aşınma deney grafik değerlendirildiğinde, sürtünme katsayısının 0-200 m'ye kadar artış eğiliminde olduğu, 200 m den sonra kararlı bir yol izlediği görülmüştür. İşlem görmüş numunede Şekil 6.20'de ise 0-150 m mesafe arasında sürtünme katsayısını düşük aralıklarla arttığı, 150 m'den sonra stabil hareket ettiği anlaşılmıştır. 6 saat boyunca işlem görmüş numunenin sürtünme katsayısının, işlem görmemiş numuneye göre daha düşük seviyede ilerlediği belirlenmiştir. Çizelge 6.10 ve Çizelge 6.11 incelendiğinde kriyojenik işlem görmüş numunede sürtünme katsayısında % 20,72 azalma, kütle kaybında ise % 23,32' lük bir azalma meydana gelmiştir.

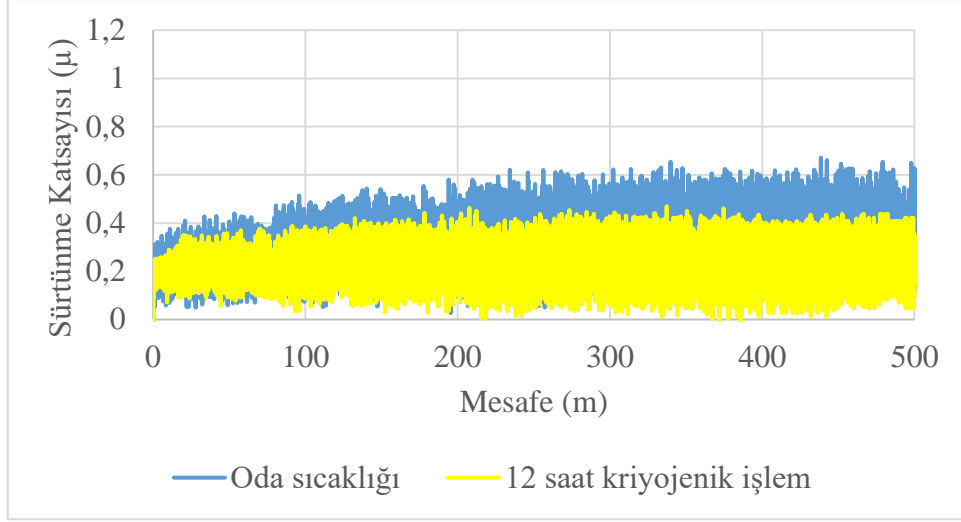
Şekil 6.21’de işlem görmemiş ve Şekil 6.22’de işlem görmüş numunelerin aşınma yüzeyleri incelendiğinde kriyojenik işlem görmemiş numunede abresiv aşınmaların derin olduğu, adhesiv aşınmaların çoğunlukta olduğu görülmektedir. Kriyojenik işlem görmüş numunede abrasiv ve adhesiv aşınmalar gözlemlendiği ve daha az tahrip olduğu görülmektedir.



Şekil 6.21. 20 N yük altında kriyojenik işlem görmemiş numunenin aşınan yüzeyinin SEM görüntüsü.

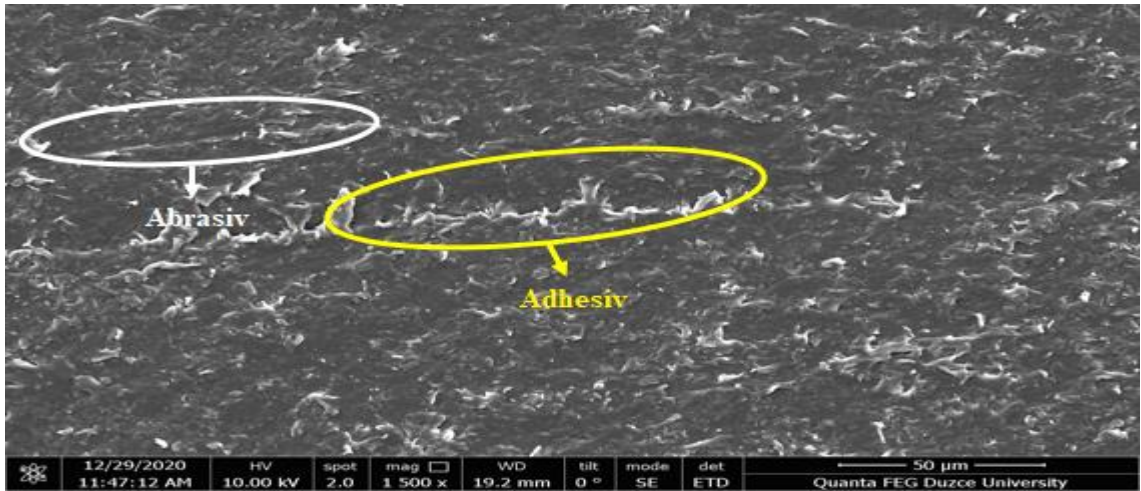


Şekil 6.22. 20 N yük altında 6 saat kriyojenik işlem görmüş numunenin aşınan yüzeyinin SEM görüntüsü.

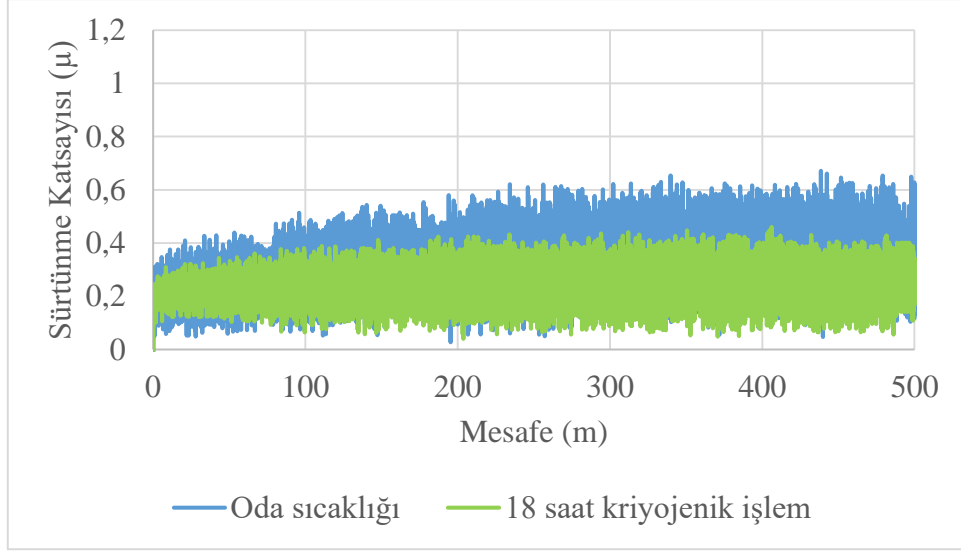


Şekil 6.23. Kriyojenik işlem görmemiş ve 12 saat kriyojenik işlem görmüş numunelerin 20 N yük altında aşınma deney grafiği.

12 saat bekletilen numunenin Şekil 6.23 de aşınma deney grafiği incelendiğinde deney başlangıcında sürtünme katsayısının oldukça düşük olduğu ancak 0-50 m mesafeden sonra sürtünme katsayısının arttığı 150 m' den sonra ise daha doğrusal bir yol izlediği görülmektedir. Sürtünme katsayısının 0-100 m arasında, oda sıcaklığına göre yakın ancak daha düşük ilerlediği görülmekle beraber 200m mesafeden sonra sürtünme katsayısının azaldığı anlaşılmıştır. Çizelge 6.10 incelendiğinde 12 saat boyunca kriyojenik işlem görmüş numunede sürtünme katsayısında % 28,49 oranında bir azalma, Çizelge 6.11 incelendiğinde kütle kaybında % 32,51 oranında bir kütle kaybı gerçekleşmiştir. Deney sonrası yapılan aşınan yüzeyin SEM görüntüsünde, aşınma türleri Şekil 6.24'te verilmiştir.

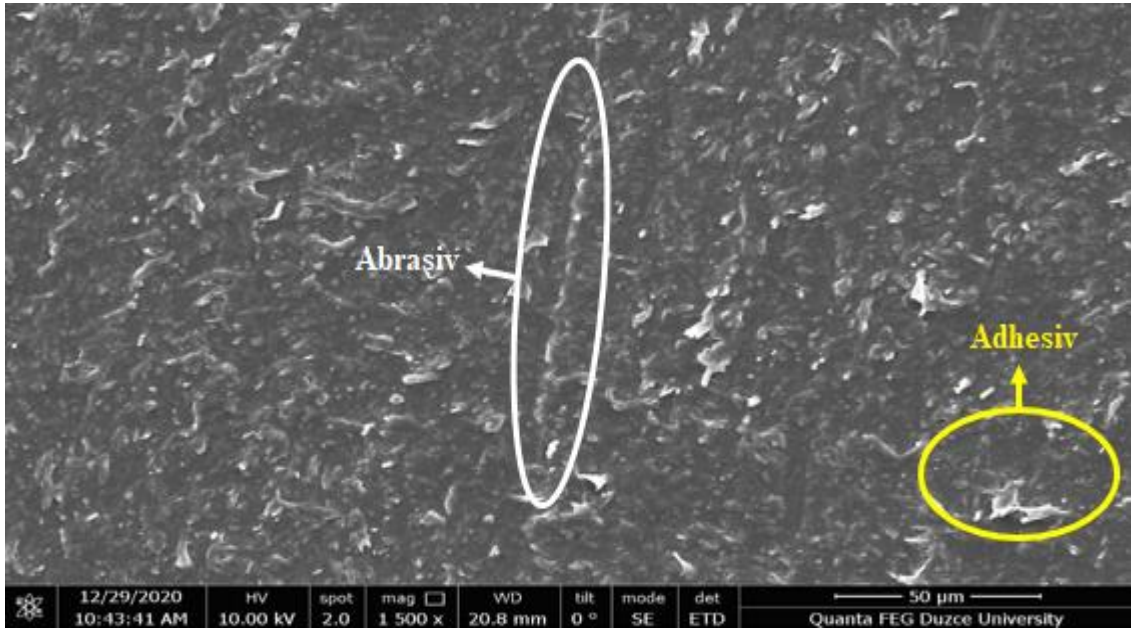


Şekil 6.24. 20 N yük altında 12 saat kriyojenik işlem görmüş numunenin aşınan yüzeyinin SEM görüntüsü.

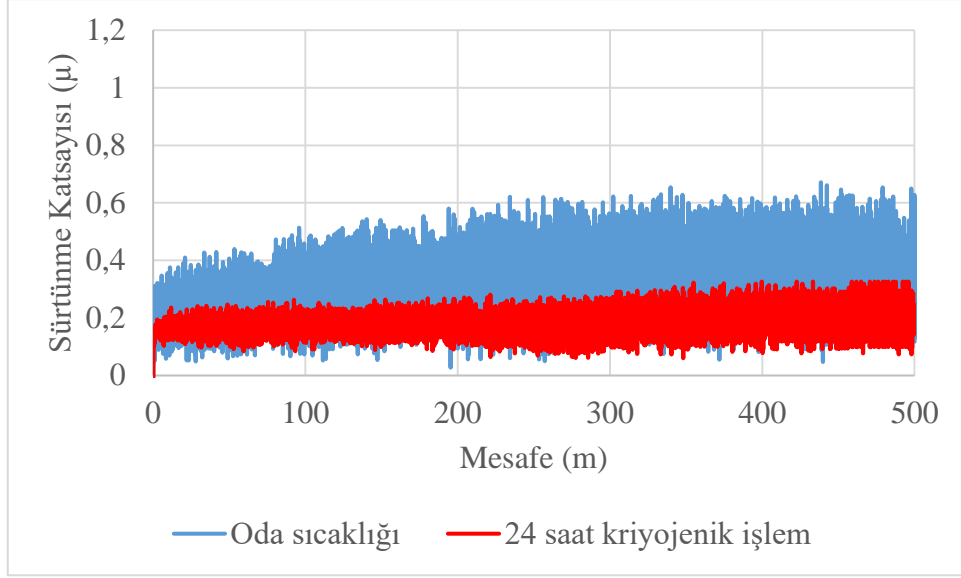


Şekil 6.25 Kriyojenik işlem görmemiş ve 18 saat kriyojenik işlem görmüş numunelerin 20 N yük altında aşınma deney grafiği.

Şekil 6.25’deki deney grafiği irdelendiğinde 0-100 m arasında düşük sürtünme katsayısı gözlemlenirken 100m’den düşük artış olsada daha stabil bir ivme ile devam etmektedir. 18 saat boyunca kriyojenik işlem görmüş numune oda sıcaklığına göre düşük seyir etmektedir. Çizelge 6.10 irdelendiğinde sürtünme katsayısında kriyojenik işlem görmüş numune, işlem görmemiş numuneye göre %25,79 oranında azalma, Çizelge 6.11 incelendiğinde kütle kaybında %26,99’luk azalma tespit edilmiştir. Deney sonrası yapılan aşınan yüzeyin SEM görüntüsünde, aşınma türleri Şekil 6.26’te verilmiştir.

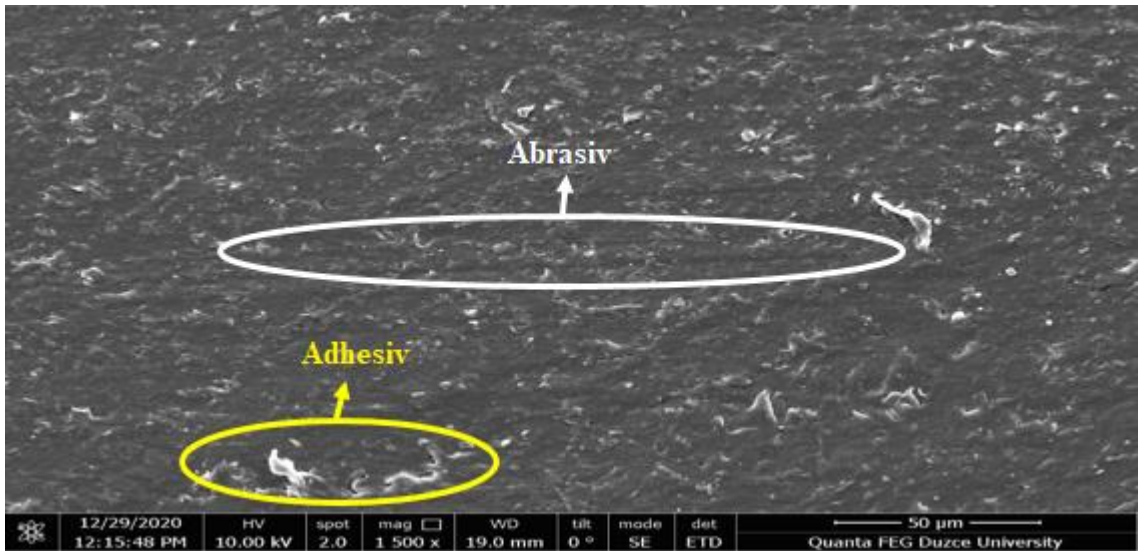


Şekil 6.26. 20 N yük altında 18 saat kriyojenik işlem görmüş numunenin aşınan yüzeyinin SEM görüntüsü.

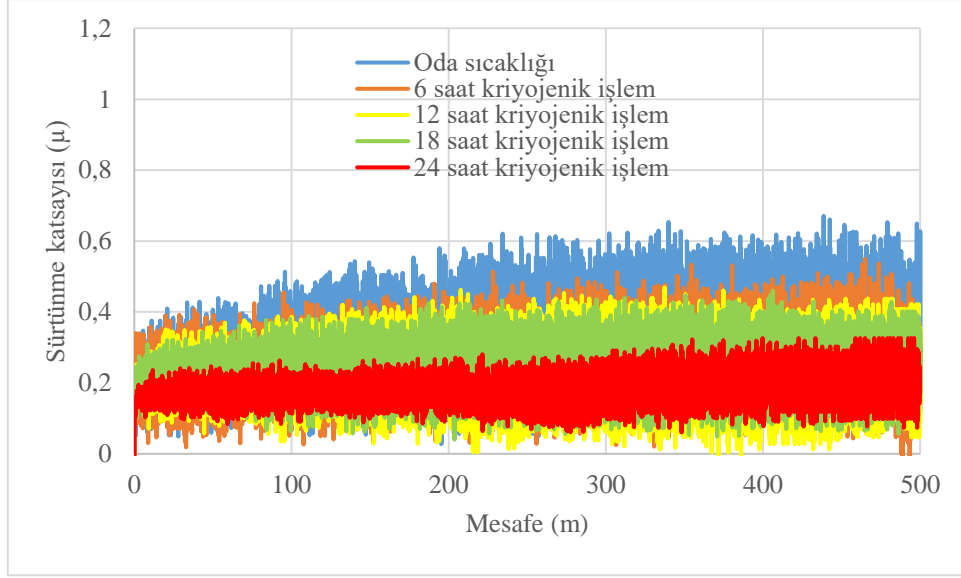


Şekil 6.27. Kriyojenik işlem görmemiş ve 24 saat kriyojenik işlem görmüş numunelerin 20 N yük altında aşınma deney grafiği.

Şekil 6.27 incelendiğinde sürtünme katsayısının 0-300 m mesafe arasında oldukça düşük şekilde seyir ettiği 300 m den sonra bir artışın olduğu gözlemlenmiştir. 24 saat boyunca -175 °C’ de bekletilen numunenin sürtünme katsayısının, kriyojenik işlem görmemiş numuneye göre oldukça düşük olduğu görülmektedir. Çizelge 6.10 incelendiğinde kriyojenik işlem görmüş numune işlem görmemiş numuneye göre sürtünme katsayısında % 40,36, Çizelge 6.11 incelendiğinde kütle kaybında % 47,85 oranında bir azalma meydana gelmiştir. Deney sonrası yapılan aşınan yüzeyin SEM görüntüsünde, aşınma türleri Şekil 6.28’de verilmiştir.



Şekil 6.28. 20 N yük altında 24 saat kriyojenik işlem görmüş numunenin aşınan yüzeyinin SEM görüntüsü.



Şekil 6.29. 20 N yük altında aşınma deney sonrası numunelerin genel grafiği.

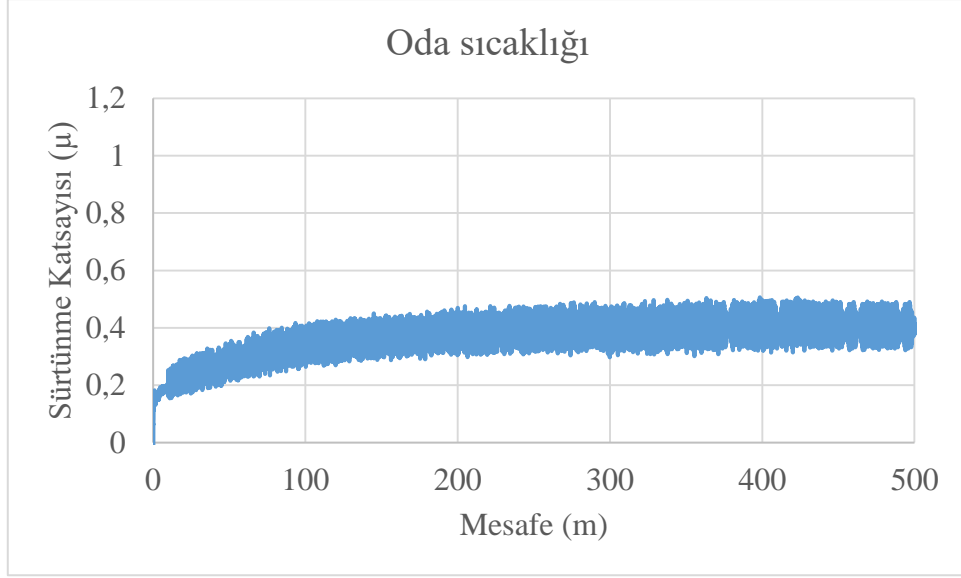
Aşınma deney sonuçları değerlendirildiğinde Şekil 6.29'da görüldüğü gibi 20 N yük altında tüm kriyojenik sıcaklıkta bekletme sürelerinin, kriyojenik işlem görmemiş numuneye göre sürtünme katsayıları ve kütle kayıplarında azalma olduğu belirlenmiştir. 24 saat kriyojenik işlem görmüş numunenin sürtünme katsayısının, diğer bekletme süreleri ve işlem görmemiş numuneye göre oldukça düşük çıktığı görülmüştür. SEM görüntülerinde, işlem görmemiş numunenin aşınan yüzeylerinde abrasiv aşınmanın derin izler oluşturduğu, adhesiv aşınmanın çoğunlukta olduğu, işlem görmüş numunelerin daha az deforme olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 6.12. 30 N kuvvet altında aşınma deney sonrası, sürtünme katsayısı tablosu (μ).

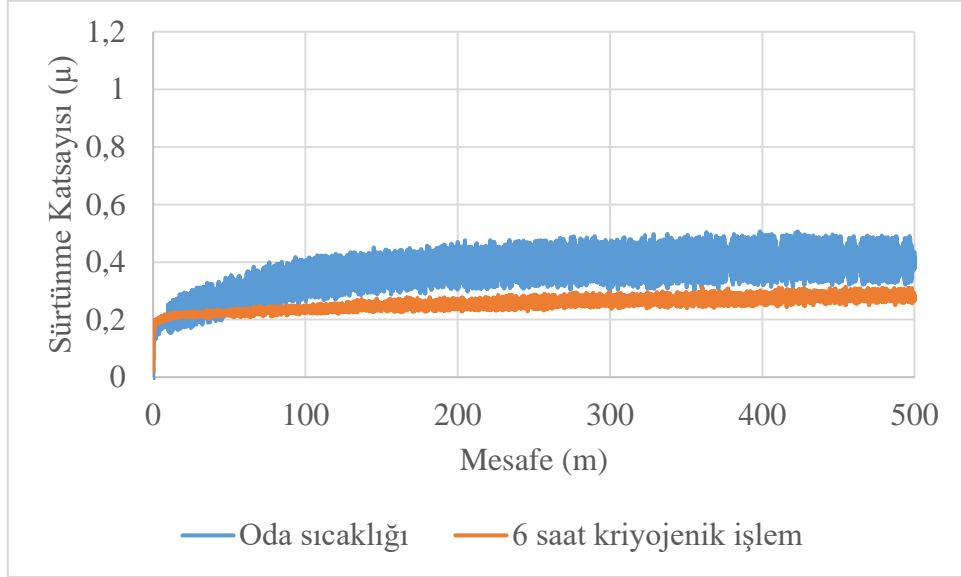
	1.Numune	2.Numune	3.Numune	Ortalama
Oda sıcaklığı	0,2615	0,3420	0,3638	0,3224
Kriyojenik sıcaklıkta 6 saat bekletilmiş numune	0,2559	0,2449	0,2451	0,2486
Kriyojenik sıcaklıkta 12 saat bekletilmiş numune	0,2242	0,2088	0,2075	0,2135
Kriyojenik sıcaklıkta 18 saat bekletilmiş numune	0,2325	0,2526	0,2804	0,2551
Kriyojenik sıcaklıkta 24 saat bekletilmiş numune	0,2347	0,2847	0,2072	0,2422

Çizelge 6.13. 30 N yük altında aşınma deney sonrası kütle kaybı (mg).

	1.Numune	2.Numune	3.Numune	Ortalama
Oda sıcaklığı	0,110	0,189	0,201	0,166
Kriyojenik sıcaklıkta 6 saat bekletilmiş numune	0,136	0,116	0,121	0,124
Kriyojenik sıcaklıkta 12 saat bekletilmiş numune	0,106	0,099	0,096	0,100
Kriyojenik sıcaklıkta 18 saat bekletilmiş numune	0,119	0,133	0,142	0,131
Kriyojenik sıcaklıkta 24 saat bekletilmiş numune	0,121	0,149	0,086	0,118



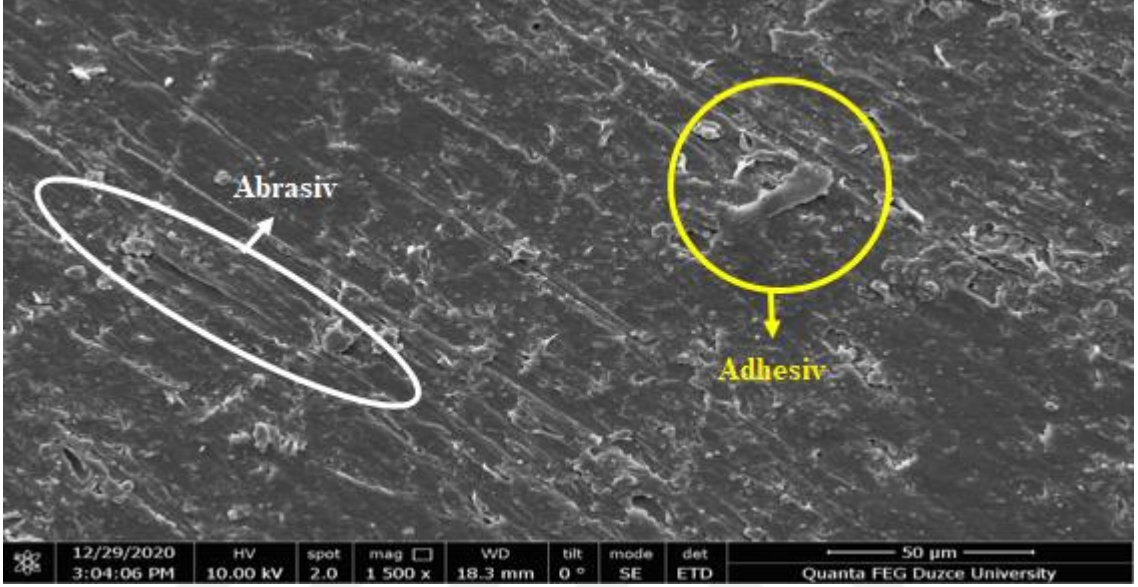
Şekil 6.30. 30 N yük altında işlem görmemiş numunenin aşınma deney sonucu grafiği.



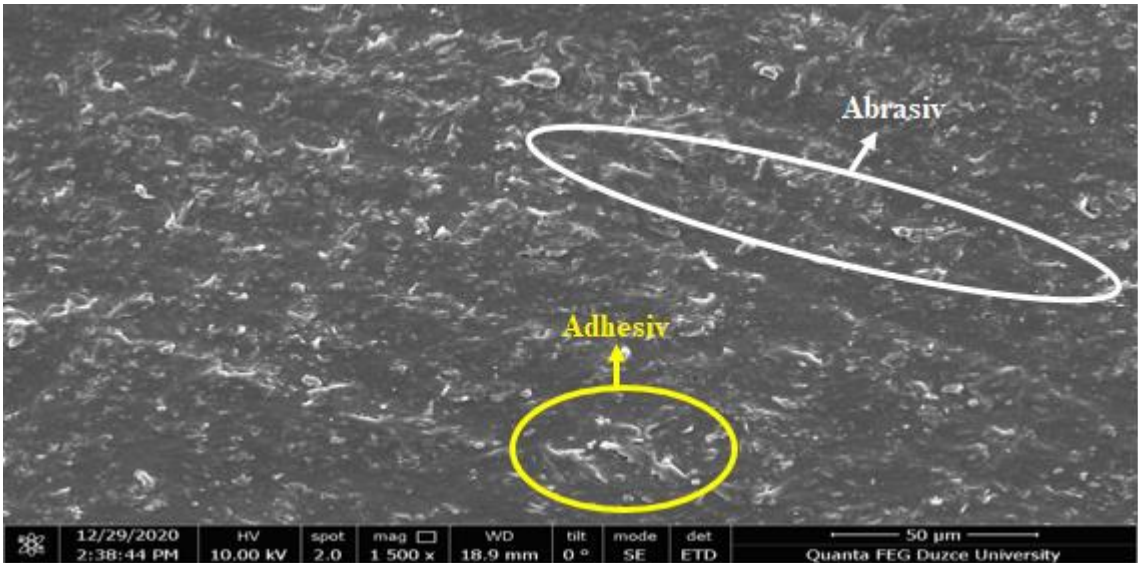
Şekil 6.31. Kriyojenik işlem görmemiş ve 6 saat kriyojenik işlem görmüş numunelerin 30 N yük altında aşınma deney grafiği.

Şekil 6.30 değerlendirildiğinde 0 ve 200 m arasında sürtünme katsayısı artış eğiliminde olurken 200 m den sonra doğrusal bir yol izlemiştir. İşlem görmüş numune incelendiğinde Şekil 6.31'de düşük bir artış olsa da genel olarak sürtünme katsayısı sabit bir şekilde ilerlemiştir. Çizelge 6.12 ve Çizelge 6.13 incelendiğinde kriyojenik işlem gören numunenin oda sıcaklığına göre düşük sürtünme katsayısına sahip olduğu ve daha düşük pik aralığında olduğu görülmektedir. İşlem görmüş numunenin sürtünme katsayısı % 22,89 iyileşme, kütle kaybında % 25,30 oranında azalma meydana gelmiştir.

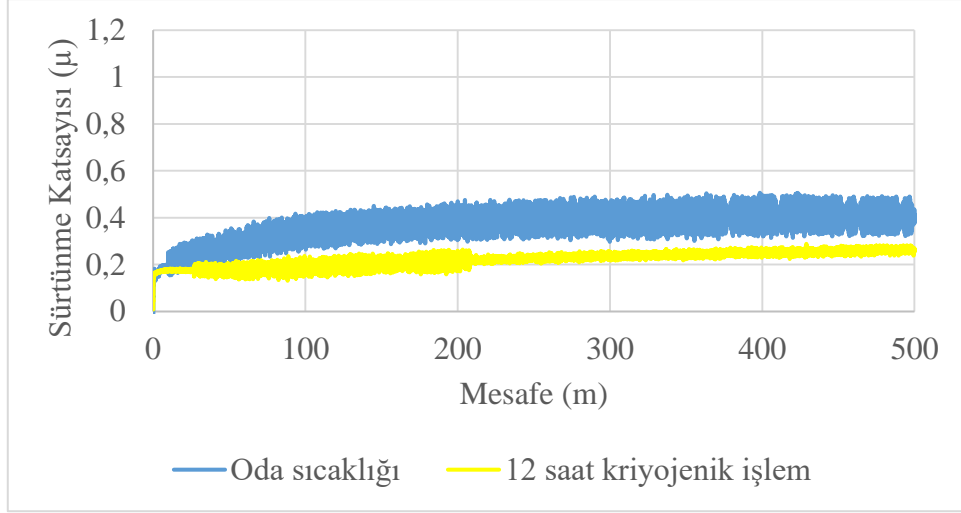
Şekil 6.32’de işlem görmemiş işlem görmüş numunelerin aşınma yüzeyleri incelendiğinde kriyojenik işlem görmemiş numunede abresiv aşınmaların derin olduğu, adhesiv aşınmaların çoğunlukta olduğu görülmektedir. Şekil 6.33’de kriyojenik işlem görmüş numunede abrasiv ve adhesiv aşınmalar gözlemlendiği işlem görmemiş numuneye göre daha az tahrip olduğu görülmektedir.



Şekil 6.32. 30 N yük altında işlem görmemiş numunenin aşınan yüzeyinin SEM görüntüsü.

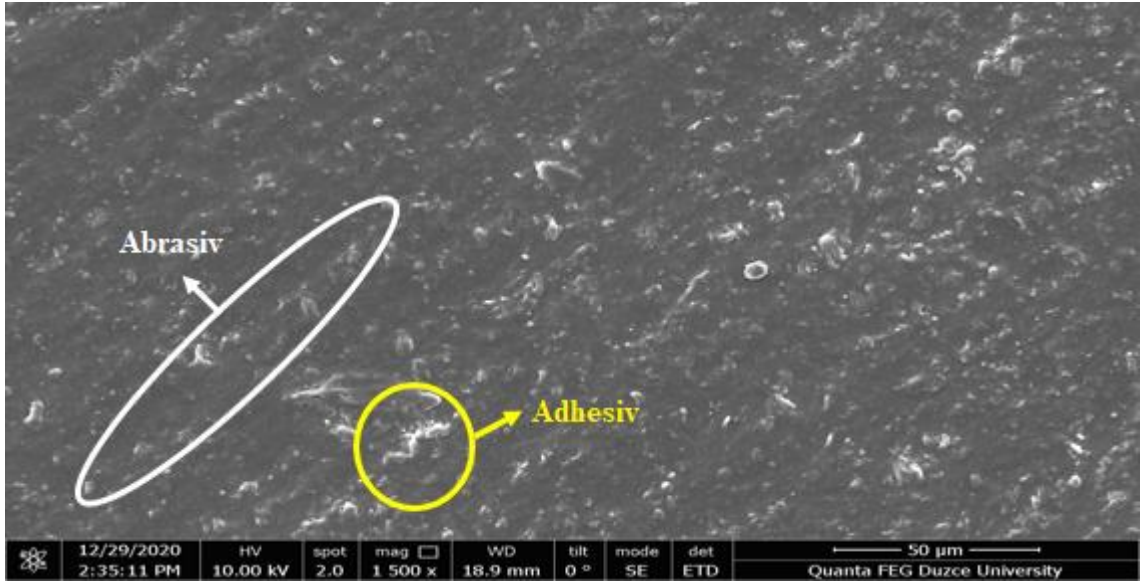


Şekil 6.33. 30 N yük altında 6 saat kriyojenik işlem görmüş numunenin aşınan yüzeyinin SEM görüntüsü.

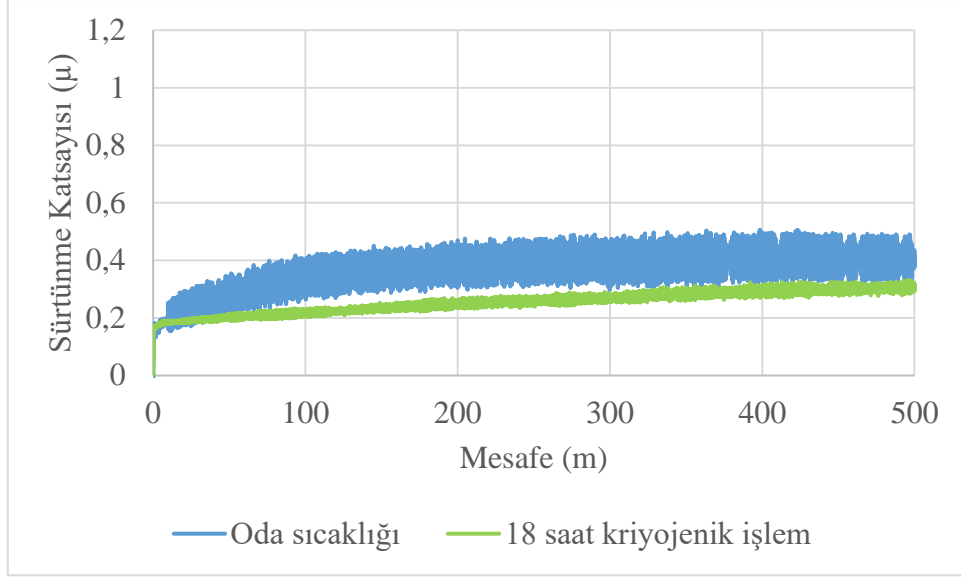


Şekil 6.34. Kriyojenik işlem görmemiş ve 12 saat kriyojenik işlem görmüş numunelerin 30 N yük altında aşınma deney grafiği.

Aşınma deney sonuç grafiği incelendiğinde, Şekil 6.34'de görüldüğü gibi 12 saat işlem görmüş numunenin sürtünme katsayısı 0-200 m'den sonra daha düşük sürtünme katsayısı aralığında hareket ettiği, işlem görmemiş numuneye göre sürtünme katsayısının az olduğu görülmektedir. Çizelge 6.12 değerlendirildiğinde kriyojenik işlem görmüş numune, işlem görmemiş numuneye göre sürtünme katsayısında % 33,77 oranında azalma, Çizelge 6.13 değerlendirildiğinde işlem görmüş numunede, işlem görmemiş numuneye göre % 39,77 oranında kütle kaybında azalma tespit edilmiştir. Deney sonrası yapılan aşınan yüzeyin SEM görüntüsünde, aşınma türleri Şekil 6.35'de verilmiştir.

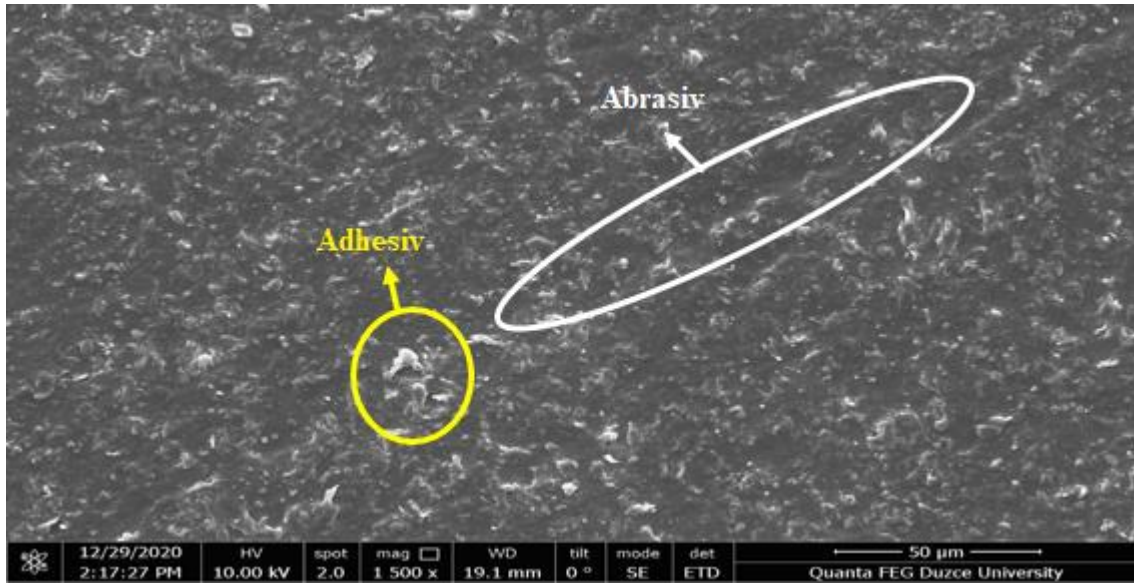


Şekil 6.35. 30 N yük altında 12 saat kriyojenik işlem görmüş numunenin aşınan yüzeyinin SEM görüntüsü.

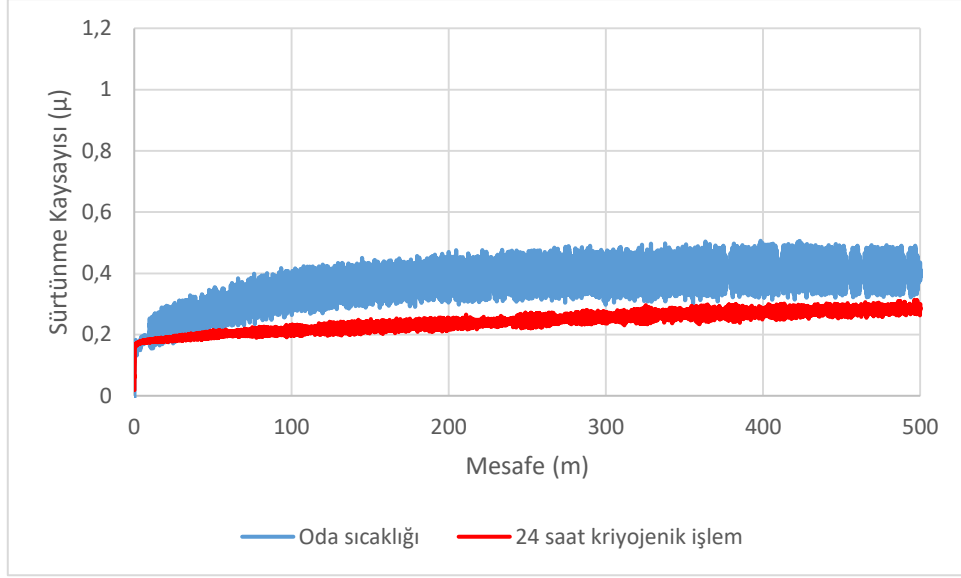


Şekil 6.36. Kriyojenik işlem görmemiş ve 18 saat kriyojenik işlem görmüş numunelerin 30 N yük altında aşınma deney grafiği.

Şekil 6.36 irdelendiğinde, 18 saat kriyojenik işlem gören numunenin sürtünme katsayısının doğrusal bir yükselme eğiliminde olduğu, ancak kriyojenik işlem görmemiş numuneye göre daha düşük sürtünme katsayısına sahip olduğu anlaşılmaktadır. Çizelge 6.12 irdelendiğinde kriyojenik işlem gören numunenin sürtünme katsayısında % 20,87 oranında azalma kütle kaybında % 21,08 'lik bir düşme gerçekleşmiştir (Çizelge 6.13). Deney sonrası yapılan aşınan yüzeyin SEM görüntüsünde, aşınma türleri Şekil 6.37'de verilmiştir.

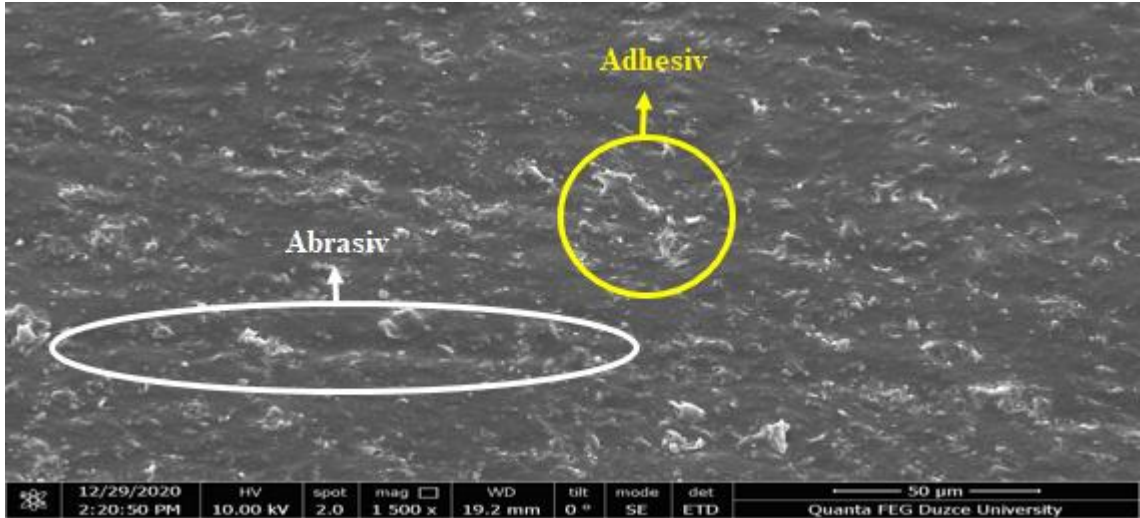


Şekil 6.37. 30 N yük altında 18 saat kriyojenik işlem görmüş numunenin aşınan yüzeyinin SEM görüntüsü.

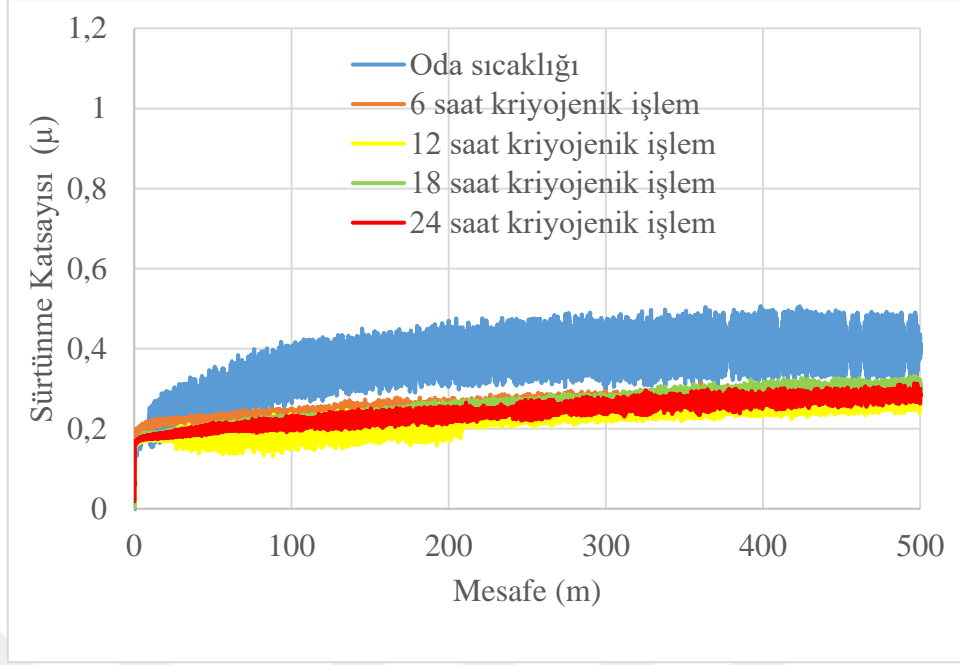


Şekil 6.38. Kriyojenik işlem görmemiş ve 24 saat kriyojenik işlem görmüş numunelerin 30 N yük altında aşınma deney grafiği.

Şekil 6.38 deki 24 saat -175°C ' de bekletilen numunelerin aşınma deney grafiği incelendiğinde 0-200 m ye kadar sürtünme katsayısında doğrusal bir artışın olduğu, 200 m'den sonra sürtünme katsayısında artış eğiliminde olduğu, işlem görmemiş numuneye göre daha düşük pik aralığında hareket ettiği görülmektedir. Çizelge 6.12 ve Çizelge 6.13 incelendiğinde işlem görmüş numune, işlem görmemiş numuneye göre % 24,87 oranında azalma, kütle kaybında % 28,91 oranında bir azalma tespit edilmiştir. Deney sonrası yapılan aşınan yüzeyin SEM görüntüsünde, aşınma türleri Şekil 6.39'da verilmiştir.



Şekil 6.39. 30 N yük altında 24 saat kriyojenik işlem görmüş numunenin aşınan yüzeyinin SEM görüntüsü.



Şekil 6.40. 30 N yük altında numunelerin aşınma deney sonucu grafiği.

Aşınma deney sonuçları değerlendirildiğinde Şekil 6.40'ta görüldüğü gibi 30 N yük altında tüm kriyojenik sıcaklıkta bekletme sürelerinin, kriyojenik işlem görmemiş numuneye göre sürtünme katsayıları ve kütle kayıplarında azalma olduğu belirlenmiştir. Deney grafiği incelendiğinde kriyojenik işlem gören tüm numunelerde, işlem görmemiş numuneye göre düşük pik aralığında hareket ettiği görülmektedir. 12 saat kriyojenik işlem görmüş numunenin sürtünme katsayısının, diğer bekletme süreleri ve işlem görmemiş numuneye göre oldukça düşük çıktığı görülmüştür. SEM görüntüleri karşılaştırıldığında 12 saat kriyojenik işlem görmüş numunenin diğer tüm numunelere göre daha az deforme olduğu görülmektedir.

Grafikler ve tablolar genel olarak değerlendirildiğinde bütün deneylerde, başlangıç anında sürtünme katsayısının daha düşük çıktığı, belirli mesafeye kadar sürtünme katsayısında artış olduğu belirlenmiştir. Düşük sürtünme katsayısı olmasının nedeni, sürtünen yüzey arasında ince tanecikleri oluşmakta bu tanecikler sürtünme yüzeyi üzerinde şekillenmekte böylece sürtünme katsayısının azalmasına sebep olmaktadır [39]. İlerleyen mesafelerde yüzey sıcaklığının artması, artan sıcaklıktan dolayı yüzeyin yumuşamasından dolayı sürtünme katsayısında artma eğilimi olmuştur [40]. 10 N, 20 N ve 30 N yük altındaki aşınma deney sonuçları incelendiğinde en düşük sürtünme katsayısı ve kütle kaybı 20 N yük altında, 24 saat kriyojenik işlem görmüş numunede görülmüştür. En az pik aralığı 30 N yük altındaki aşınma deneylerinde gözlemlenmiştir.

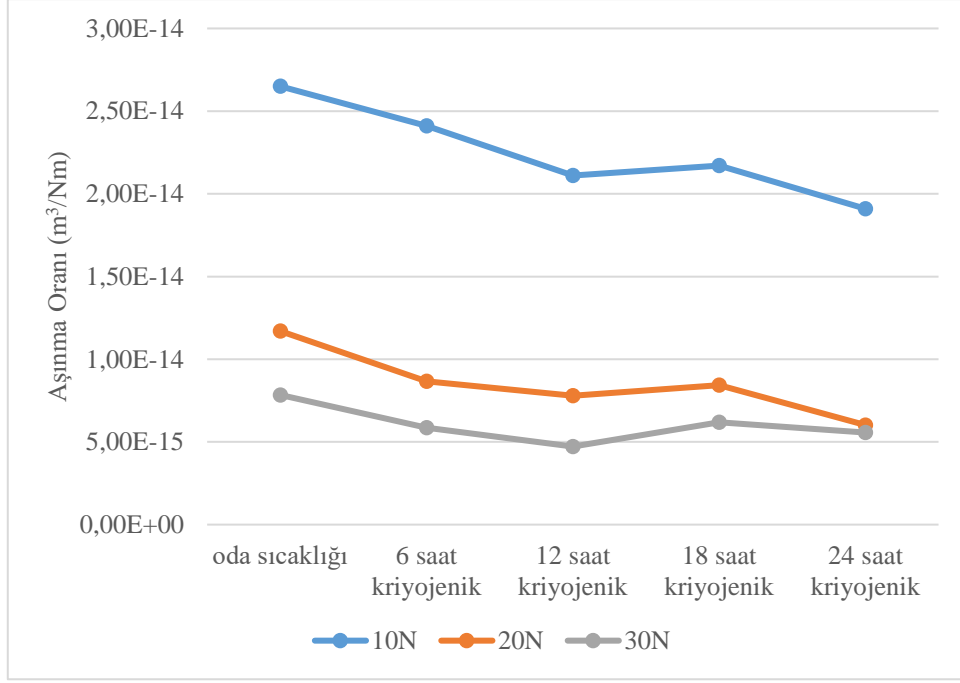
İndumathi ve arkadaşları, poliimid, polieterimid, politetrafloretillen, polikarbonat ve poliüretan polimerlerini kriyojenik işlem uyguladıktan sonra aşınma deneyine tabi tutmuştur. Deney sonuçlarında kriyojenik işlem uygulanmış tüm polimerlerde aşınma deney sonrası sürtünme katsayılarında azalma olduğunu gözlemiştir. Kriyojenik işlem sonrasında polimerlerin sertliklerinin arttığı, XRD sonuçlarında polieterimid ve polimid polimerlerinin kristal yapısının piklerde beklenenden fazla artış olduğu görülmüştür. Polimerlerde kristal oranının ve sertliklerinin artması, polimerlerin aşınma deneyinde pozitif etkisi olduğunu görülmüştür [31]. KN Pande poliamid polimerine kriyojenik işlemden sonra uyguladığı aşınma deneyinde, sürtünme katsayısının azalmasının nedeninin kristal oranının artmasından kaynaklandığını savunmuştur [4]. Yapılan tez çalışmasında aşınma deney sonuçlarında genel olarak sürtünme katsayısında azalma olduğu görülmektedir. Şekil 6.44 ve Çizelge 6.17 'deki XRD sonuçları incelendiğinde kriyojenik işlem görmüş numunelerin, işlem görmemiş numuneye göre pik değerlerinin arttığı bundan dolayı kristal oranında artma olduğu görülmektedir. Kriyojenik işlemin, kristal yapıyı etkilemekte olan en önemli yöntem olduğu bundan dolayı aşınma direncini artırdığı anlaşılmıştır. 10 N ve 20 N yük altında yapılan aşınma deneylerinde 24 saat kriyojenik işlem gören numunelerde sürtünme katsayısı en düşük çıkarken, 30 N yük altında yapılan aşınma deneyinde 12 saat kriyojenik işlem gören numunede en düşük sürtünme katsayısı oluşmuştur. XRD deneylerinde Çizelge 6.17'de 12 ve 24 saat kriyojenik işlem gören numunelerin pik değerleri birbirine yakın olduğundan dolayı farklı zamanlarda iyileşme olacağı gibi, artan kuvvetin pik yoğunluklarına etkisini incelemek için daha yüksek kuvvetlerde daha fazla deney yapılmasının gerektiği anlaşılmıştır.

6.2.1. Aşınma Oranlarının Belirlenmesi

Aşağıdaki Çizelge 6.14. 'de kriyojenik işlem görmüş ve görmemiş numunelerin aşınma oranları verilmektedir.

Çizelge 6.15. Tüm parametrelerin aşınma oranları sonucu.

	10 N	20 N	30 N
İşlem görmemiş	2.65×10^{-14}	1.17×10^{-14}	7.84×10^{-15}
6 saat kriyojenik	2.41×10^{-14}	8.86×10^{-15}	5.86×10^{-15}
12 saat kriyojenik	2.11×10^{-14}	7.80×10^{-15}	4.72×10^{-15}
18 saat kriyojenik	2.17×10^{-14}	8.43×10^{-15}	6.19×10^{-15}
24 saat kriyojenik	1.91×10^{-14}	6.02×10^{-15}	5.57×10^{-15}



Şekil 6.41. Tüm parametreler için aşınma oranları grafiği.

$$K_0 = \Delta_m \times q \times F \left(\frac{m^3}{Nm} \right) \quad (6.1)$$

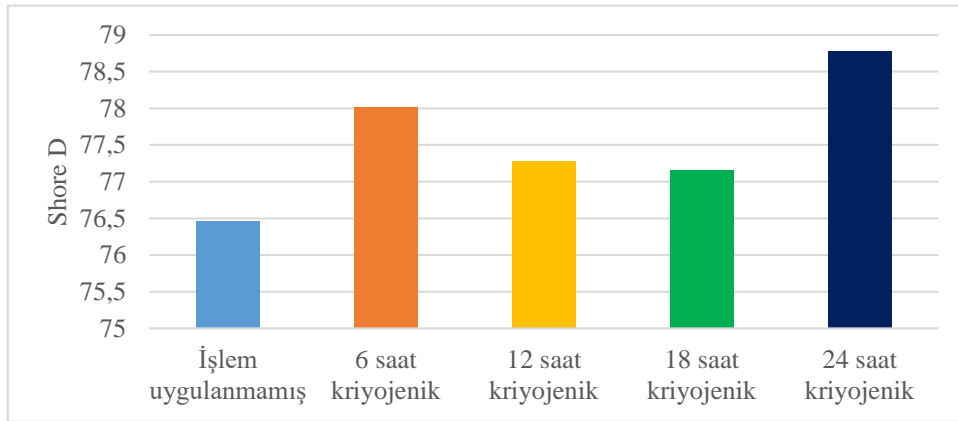
Denklem 6.1’de aşınma oranının nasıl bulunduğu verilmiştir. K_0 , sürtünme katsayısını Δ_m , kütle kaybını q , malzemenin yoğunluğunu L , mesafe F , uygulanan kuvveti ifade etmektedir. Çizelge 6.14 ve Şekil 6.41 incelendiğinde kriyojenik sıcaklıkta bekletme sürelerinin aşınma oranına etkisi görülmektedir. 10 N yük altında yapılan deneyde, işlem görmemiş numunede aşınma oranı en yüksek olurken, 24 saat boyunca işlem görmüş numunede en düşük çıkmıştır. 24 saat kriyojenik işlem gören numunede, oda sıcaklığında bekletilen numuneye göre % 27,92 değerinde aşınma oranında iyileşme gerçekleşmiştir. 20 N yük altındaki numuneler değerlendirildiğinde kriyojenik işlem görmüş tüm numunelerde aşınma oranı azalırken, 24 saat kriyojenik işlem görmüş numunenin aşınma oranı diğer parametrelere göre daha düşük çıkmıştır. 24 saat boyunca kriyojenik işlem görmüş numunede, işlem görmemiş numuneye göre % 48,55 oranında iyileşme gözlemlenmiştir. 30 N yük altında yapılan aşınma deneyinde işlem görmüş tüm numunelerde aşınma oranında düşüş olduğu, 12 saat işlem görmüş numunede aşınma oranı tüm parametrelere göre daha düşük olduğu anlaşılmıştır. 12 saat boyunca işlem gören numunenin, işlem görmemiş numuneye göre aşınma oranında % 39,80 oranında iyileşme tespit edilmiştir. Kuvvet arttıkça aşınma oranında azalma olduğu, en yüksek aşınma oranının 10 N yük altında işlem görmemiş numunede olurken, en düşük aşınma oranının ise 30 N yük altında 12 saat işlem görmüş numunede olduğu görülmektedir.

6.3. SERTLİK DENEY SONUÇLARI

Yapılan sertlik deneylerinde ilk olarak oda sıcaklığındaki daha sonra 6, 12, 18 ve 24 saat boyunca kriyojenik sıcaklıkta bekletilmiş numunelerin sertlik deney sonuçları sırasıyla Çizelge 6.15'te ve Şekil 6.42'de verilmiştir.

Çizelge 6.16. İşlem görmüş ve görmemiş numunelerin Shore d sonuçları.

	1. Numune	2. Numune	3. Numune	4. Numune	5. Numune	Ort.
İşlem uygulanmamış	76,5	76,4	77,4	76,9	75,1	76,46
6 saat kriyojenik	75,4	79	79	79	77,7	78,02
12 saat kriyojenik	76	77,2	77,7	78,5	77	77,28
18 saat kriyojenik	74,1	78	76,3	78,9	78,5	77,16
24 saat kriyojenik	79,5	79,1	79,2	78,9	77,2	78,78



Şekil 6.42 Sertlik deneyi sonuç grafiği.

Shore d sertlik deney sonuçları incelendiğinde 6 saat işlem görmüş numunede % 2,04, 12 saat işlem görmüş numunede % 1,07, 18 saat işlem görmüş numunede % 0,92, 24 saat işlem görmüş numunenin sertliğinde % 2,94'lük bir artış olmuştur. Sertliklerdeki artışın Çizelge 6.7'de bekletme sürelerine göre % birim uzamanın arttığı bundan dolayı tokluklarının arttığı ve numunelerin sertliklerinde artış olduğu görülmüştür. Hübner ve Gradt de kriyojenik işlem sonrası polimerlerin sertliklerinde artış olduğunu bildirmiştir [30], [41]. Kriyojenik sıcaklıkta bekletme sürelerinin numunelerin sertliklerinde, doğrusal bir artış göstermediğinden 24 saat süreden fazla kriyojenik sıcaklıkta bekletilen

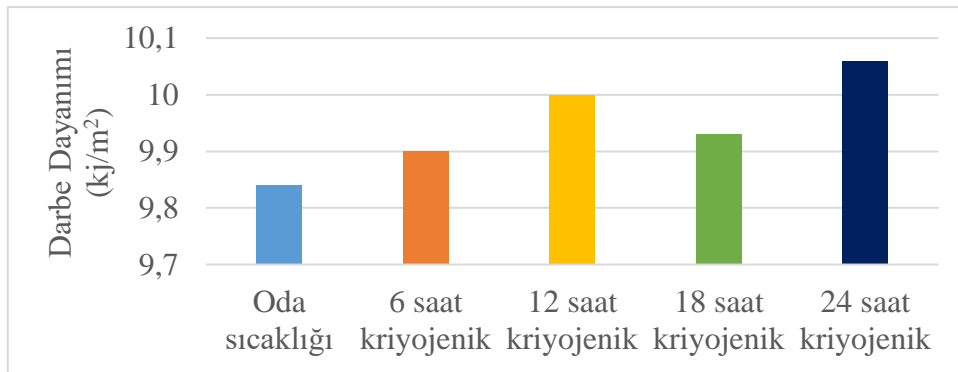
numunelerin sertliklerinin pozitif veya negatif etkisinin belirlemek için, daha fazla kriyojenik sıcaklıkta bekletilip, mekanik dayanımına etkisi incelenmesi için daha fazla deney yapılması gerektiği tespit edilmiştir.

6.4. DARBE DENEYİ SONUÇLARI

Darbe deneylerinde ilk olarak oda sıcaklığındaki daha sonra 6, 12, 18 ve 24 saat boyunca kriyojenik sıcaklıkta bekletilmiş numunelerin darbe deney sonuçları sırasıyla Çizelge 6.16 da ve Şekil 6.43’de verilmiştir.

Çizelge 6.17. İşlem görmüş ve görmemiş numunelerin darbe deneyi sonuçları (kj / m²).

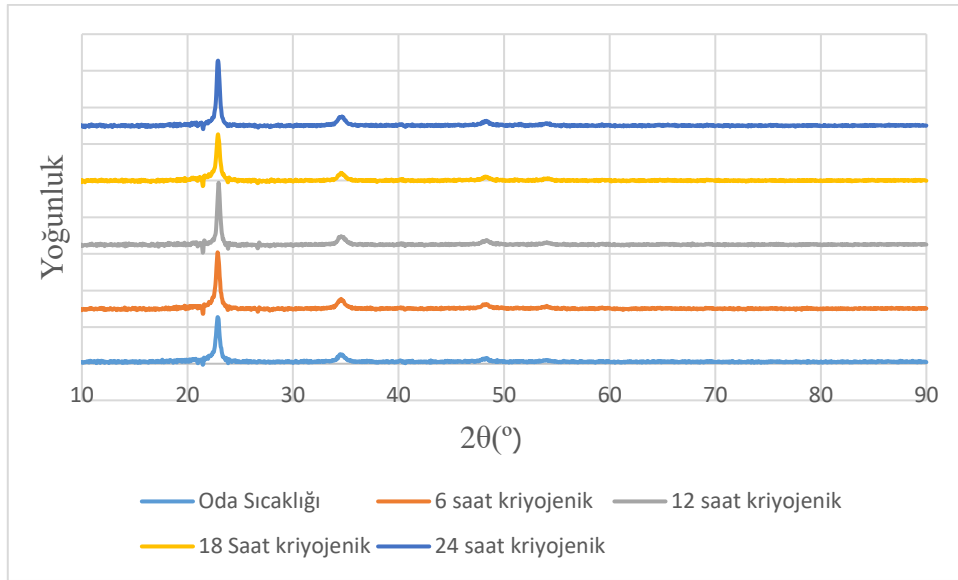
	1.Numune	2.Numune	3. Numune	4.Numune	5.Numune	6.Numune	7.Numune	8.Numune	9.Numune	10.Numune	Ortalama
İşlem uygulanmamış	9,95	10,05	9,96	10,01	8,55	9,95	9,90	10,11	9,95	10,02	9,84
6 saat kriyojenik	9,95	9,95	10,10	10,05	9,70	10,15	10,05	9,90	9,95	10,10	9,90
12 saat kriyojenik	10,00	10,10	10,05	9,95	9,95	10,10	9,95	9,90	10,10	9,95	10,00
18 saat kriyojenik	9,97	10,05	10,05	9,80	9,90	9,85	9,75	9,95	9,85	10,15	9,93
24 saat kriyojenik	10,05	10,10	9,95	10,12	10,15	10,15	10,05	10,07	9,95	10,05	10,06



Şekil 6.43. Darbe deneyi sonuç grafiği.

Yapılan darbe deneyleri sonrasında 6 saat işlem görmüş numunede % 0,61, 12 saat işlem görmüş numunede % 1,63, 18 saat işlem görmüş numunede % 0,91, 24 saat işlem görmüş numunenin darbe dayanımında % 2,24'lük bir artış olmuştur. Yapılan kriyojenik işlemin, malzemelerin sertliklerinin artması bundan dolayı, tokluğun artması, aynı zamanda Çizelge 6.17'de XRD deney sonuçlarındaki, kristal oranındaki artışın, darbe dayanımının artmasında etken olacağı kanısına varılmıştır. Kriyojenik sıcaklıkta bekletme sürelerinin darbe dayanımına etkisi, doğrusal bir artış göstermediğinden, 24 saatten fazla zamanlarda bekletilip, numunelerin mekanik dayanımına pozitif veya negatif etkisinin incelenmesi için daha fazla deney yapılması gerektiği tespit edilmiştir. Literatür çalışmaları incelendiğinde kriyojenik işlemde sonra polimer malzemelere darbe deneyi etkisinin incelenmesi ile ilgili yeterli bilgiye rastlanmadığı yapılan çalışmanın bundan sonraki araştırmalara ve uygulayıcılara yol göstereceği anlaşılmıştır.

6.5. XRD DENEYİ SONUÇLARI



Şekil 6.44. Kriyojenik işlem sonrası numunelerin XRD deney sonuçları grafiği.

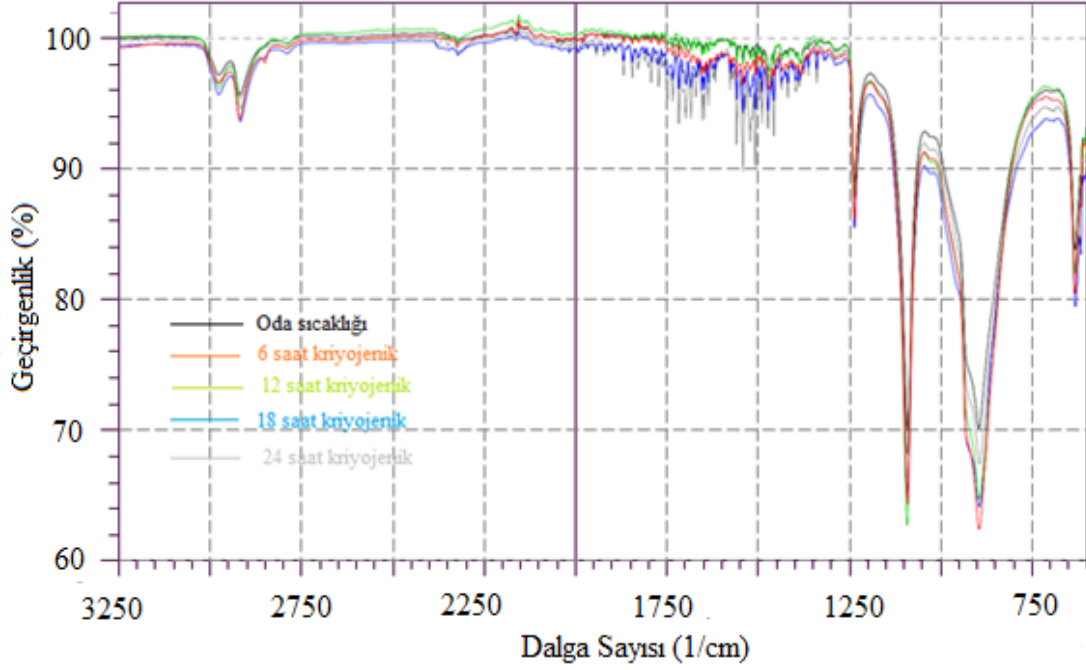
Şekil 6.44'de polioksimetilen kopolimerinin kriyojenik işlem görmemiş ve farklı zamanlarda kriyojenik işlem görmüş numunelerin XRD deney sonuç grafiğini göstermektedir. Numunelerin pik değerleri incelendiğinde belirli açılarda pik zirveleri oluşmuştur. Pik zirvelerinin değerleri Çizelge 6.17'de verilmiştir.

Çizelge 6.18. XRD deney sonuçları.

	Yoğunluk 1.Pik	Yoğunluk 2.Pik	Yoğunluk 3.Pik	1.Pik (2 θ)	2.Pik (2 θ)	3.Pik (2 θ)	Kristal Boyut (Å)
Oda sıcaklığı	2415	342	91	22,840	34.60	48.02	217
6 saat kriyojenik	3085	492	128	22,941	34.60	48.30	477
12 saat kriyojenik	3385	424	211	22,923	34,57	48,08	243
18 saat kriyojenik	2530	401	161	22,910	34,61	48,15	220
24 saat kriyojenik	3485	470	220	22,870	34,61	48,24	251

Yapılan XRD deney sonucunda oluşturulan Çizelge 6.17 incelendiğinde yoğunluk değerlerinin karşılaştırıldığında kriyojenik işlem uygulanmış tüm numunelerde yoğunluk değerinin işlem görmemiş numunelere göre arttığı, 24 saat kriyojenik işlem görmüş numunede en fazla artışın olduğu görülmüştür. Pik olduğu açılar kontrol edildiğinde, kriyojenik işlem uygulanmış numunelerde pik açılarında genel bir artışın olduğu, bundan dolayı kristal yapının daha düzenli hale geldiğini göstermektedir [4]. Kriyojenik işlem uygulanmış numunelerdeki yoğunluk değerlerinin artması, o piklere ait kristal yönelimin malzeme içerisinde arttığı, kristallerin daha iyi hizalandığını gösterir. Bundan dolayı % kristallik oranındaki artışın malzemelerin sertliklerini ve aşınma performansının artmasında önemli etken olduğu saptanmıştır [31]. Kriyojenik işlem görmüş numunelerde kristal boyutlarda artış olduğu bu artışın numunelerin çekme mukavemetine olumsuz yönde etkilediği Callister tarafından bildirilmiştir [42].

6.6. KIZILÖTESİ SPEKTROSKOPİ (FTIR) SONUÇLARI

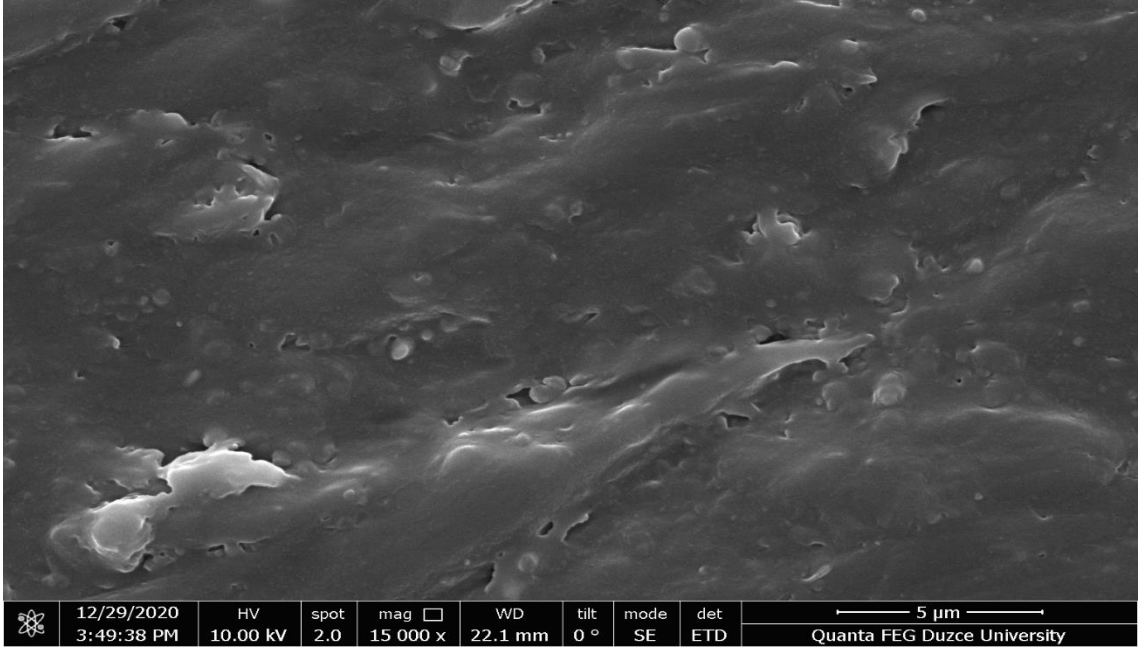


Şekil 6.45. Kızılötesi spektroskopisi sonuç grafiği.

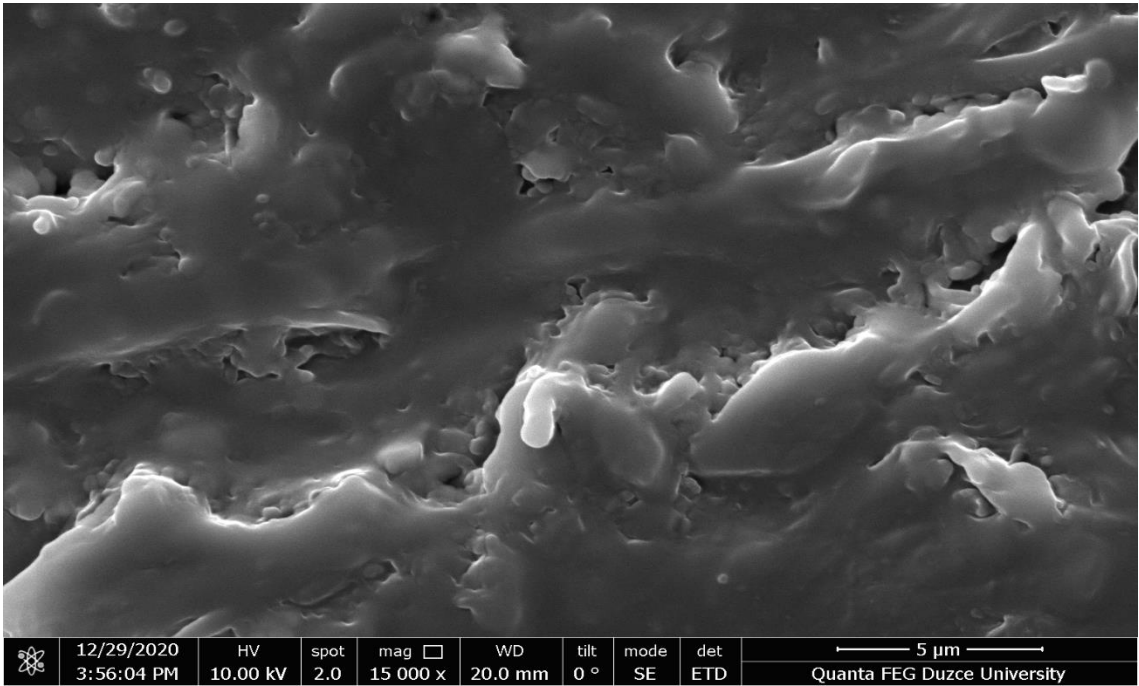
FTIR analizinde elde edilen piklerin değişimi ayrıca Şekil 6.45’ de üst üste açılarak kıyaslanmıştır. Bu kapsamda spektrumlarından kristal morfolojisinin titreşimleri incelenmiştir. İşlem yapılmamış, 6, 12, 18 ve 24 saat kriyojenik işlem yapılmış numunelerin FTIR analizlerinden elde edilen temel piklerin aynı olduğu görülmektedir. Bu bulgu yapılan kriyojenik işlemin çalışılan malzemenin atomik yapısında herhangi bir değişim yapmadığını göstermektedir. Zamana bağlı tüm durumlarda 630, 894, 1089, 1236, 2918 ve 2978 cm⁻¹ pikleri elde edilmiştir. 2918-2978 cm⁻¹ pikleri C-H (doymuş) gerilmeleri göstermektedir.

6.7. MİKRO YAPI SONUÇLARI

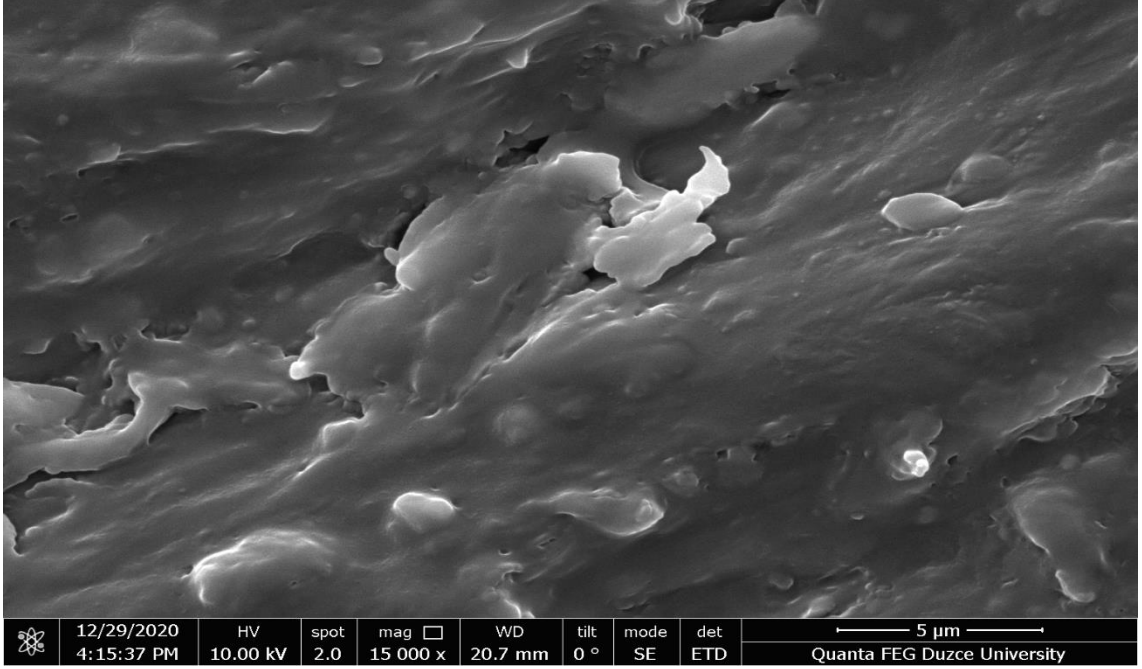
Numunelerin mikro yapıları SEM cihazında 15000x oranında büyütüldükten sonra görüntüleri alınarak karşılaştırılmıştır.



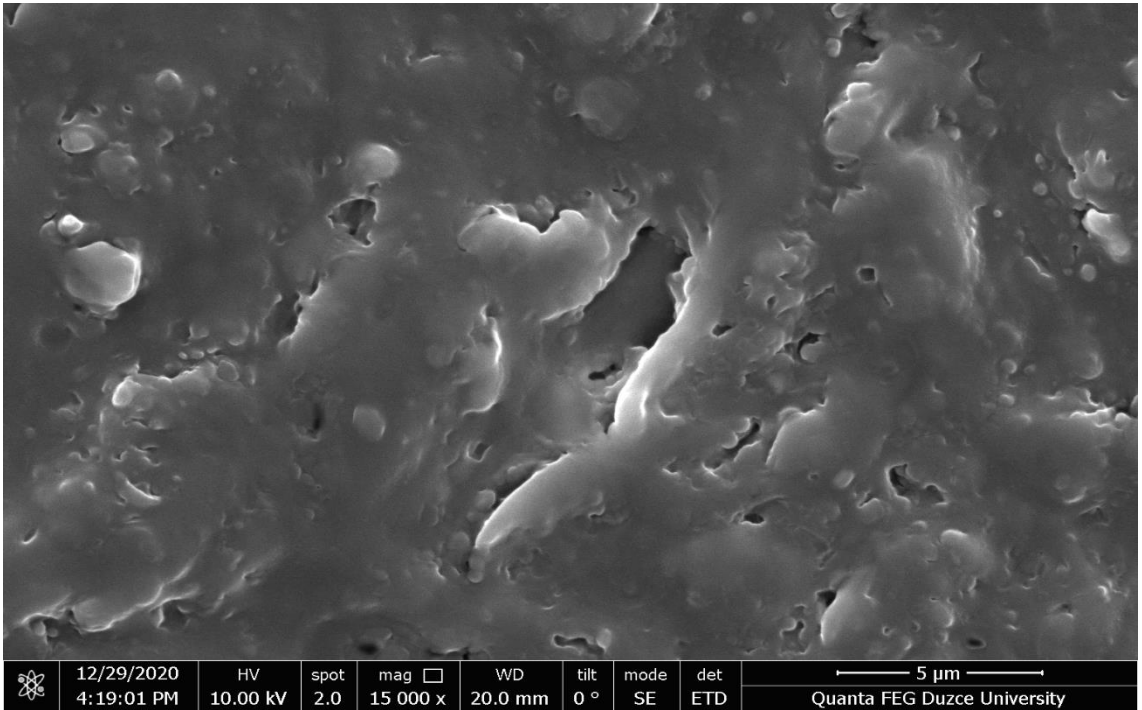
Şekil 6.46. Kriyojenik işlem görmemiş numunenin mikro yapı görüntüsü.



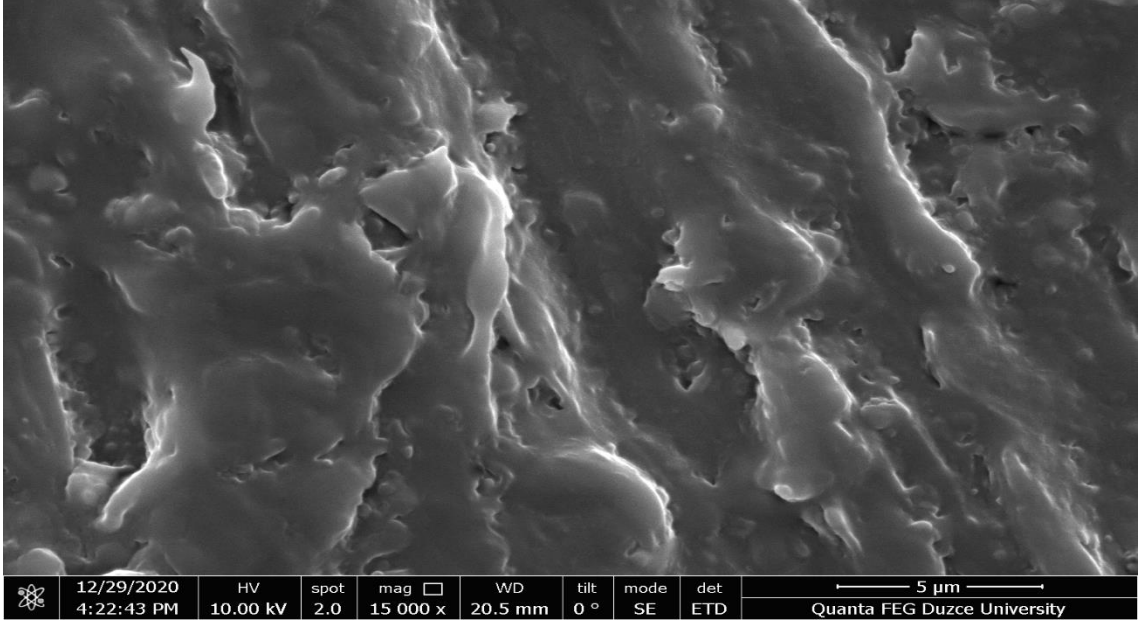
Şekil 6.47. 6 saat kriyojenik işlem görmüş numunenin mikro yapı görüntüsü.



Şekil 6.48. 12 saat kriyojenik işlem görmüş numunenin mikro yapı görüntüsü.



Şekil 6.49. 18 saat kriyojenik işlem görmüş numunenin mikro yapı görüntüsü.



Şekil 6.50. 24 saat kriyojenik işlem görmüş numunenin mikro yapı görüntüsü.

Şekil 6.46 kriyojenik işlem görmemiş ve Şekil 6.47, Şekil 6.48, Şekil 6.49 Şekil 6.50 kriyojenik işlem görmüş numunelerin SEM görüntüsü incelendiğinde, polioksimetilen kopolimerinin atomik yapıda farklılıkların olmadığı ancak, matris yapısında farklılıklar olduğunu ortaya koydu. İşlem gören numunelerde, işlem görmemiş numuneye göre matris yapı boyunca oluşan boşluğu yapı olduğu görülmektedir. XRD sonuçlarında işlem gören tüm numunelerin yoğunluklarının arttığı, akabinde, düzensiz olan molekül zincilerinin, daha düzenli hale geldiği, FTIR analizleri sonucunda $2918-2978\text{ cm}^{-1}$ dalga sayılarında C-H (doymuş) artık gerilmelerin olduğu, bundan dolayı matris yapının değişimine neden olduğu anlaşılmıştır. Pande ve arkadaşlarında matris yapıdaki değişimlerin artık gerilmelerden dolayı oluştuğunu bildirmiştir [28].

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Polimerlere artan talep beraberinde polimerler yapılan AR-GE çalışmalarında arttırmıştır. Çalışma sonuçlarında birçok mühendislik polimeri elde edilerek günümüzde havacılık, savunma sanayi, yat ve gemi sanayi otomotiv sektörü gibi birçok alanda kullanılmaya başlanmıştır. Kullanım alanlarına göre polimerler düşük ve yüksek sıcaklıklarda, dinamik kuvvetler altında çalıştığından birçok yüke ve kuvvete maruz kalmaktadır. Bu nedenle polimerlerin dayanımının artırılması için çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmada polioksimetilen kopolimer (POM-C) malzemesine 6, 12, 18 ve 24 saat boyunca kriyojenik işlem uygulayarak çekme, aşınma, darbe ve sertlik gibi mekanik özelliklerinin artırılması ve mikro yapıdaki değişimlerin mekanik özellikleri nasıl etkilediği değerlendirilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda elde edilen veriler aşağıda sırasıyla verilmiştir.

7.1. SONUÇLAR

Çekme deneyi sonuçlarında, kriyojenik işlem görmüş tüm numunelerde, çekme mukavemetinde azalma olduğu polioksimetilen kopolimeri için, kriyojenik işlemin çekme mukavemetine etkisi olmadığı anlaşılmıştır.

10N yük altında yapılan aşınma deneyinde kriyojenik işlem görmüş tüm numunelerde sürtünme katsayısında ve kütle kaybında azalmanın gerçekleştiği, en düşük performansın işlem görmemiş numuneye göre %7,33 sürtünme katsayısında, %5,55 kütle kaybında azalma ile 6 saat işlem gören numunede, en iyi performansın 24 saat işlem gören numunede olduğu işlem görmemiş numuneye göre % 22,25 sürtünme katsayısında % 25 kütle kaybında azalma olduğu görülmüştür.

20N yük altında yapılan aşınma deneyi sonuçları karşılaştırıldığında işlem görmüş tüm numunelerde aşınma performansının arttığı bundan dolayı kütle kaybında azalma olduğu, en düşük performansın % 20,72 sürtünme katsayısında % 23,32 kütle kaybında 6 saat işlem görmüş numunede, en iyi performansın %40,36 sürtünme katsayısında, % 47,85 kütle kaybında azalma sonucu 24 saat kriyojenik işlem görmüş numunede gerçekleştiği tespit edilmiştir.

30N yük altında yapılan aşınma deney sonuçları incelendiğinde kriyojenik işlem görmüş tüm numunelerde sürtünme katsayısında ve kütle kaybında azalmanın gerçekleştiği, en düşük performansın işlem görmemiş numuneye göre % 20,87 sürtünme katsayısında, % 21,08 kütle kaybında azalma ile 18 saat işlem gören numunede, en iyi performansın 12 saat işlem gören numunede olduğu işlem görmemiş numuneye göre % 33,77 sürtünme katsayısında % 39,77 kütle kaybında azalma olduğu görülmüştür.

Aşınma deney sonuçları genel olarak değerlendirildiğinde, tüm parametreler arasında en iyi performansın 20N yük altında 24 saat kriyojenik işlem gören numunede, en düşük performansın 10N yük altında 6 saat kriyojenik işlem görmüş numunede olduğu anlaşılmıştır.

Aşınma oranları karşılaştırıldığında tüm parametreler arasında en düşük aşınma oranının 30N yük altında 12 saat işlem gören numunede görülürken, en yüksek aşınma performansın 10N yük altında 6 saat işlem gören numunede olduğu tespit edilmiştir. Kuvvet arttıkça pik aralığının azaldığı görülmüştür.

Sertlik deneyinde en iyi performans 24 saat kriyojenik işlem görmüş numunede görülürken, en düşük performans 18 saat işlem görmüş numunede görülmüştür.

Darbe deneyinde kriyojenik işlem görmüş tüm numunelerin darbe dayanımının arttığı, en fazla iyileşme 24 saat kriyojenik işlem gören numunede olurken, en az iyileşme 6 saat kriyojenik işlem görmüş numunede olmuştur.

XRD sonuçları değerlendirildiğinde kriyojenik işlem görmüş tüm numunelerin yoğunluk değerinin arttığı maksimum artışın 24 saat kriyojenik işlem görmüş numunede minimum artışın 6 saat kriyojenik işlem görmüş numunede olduğu tespit edilmiştir. İşlem gören tüm numunelerde piklerin bulunduğu açılar değiştiği gözlemlenmiştir.

Aşınan yüzeylerin SEM görüntüleri incelendiğinde tüm numunelerde genel olarak abrasiv ve adhesiv aşınmaların olduğu, kriyojenik işlem görmemiş numunelerin aşınan yüzeylerinde abrasiv aşınmaların derin olduğu, işlem görmüş numunelerin aşınan yüzeyleri daha az tahrip olduğu görülmüştür.

FTIR analizlerinden elde edilen temel piklerin aynı olduğu görülmektedir. Bu bulgu yapılan kriyojenik işlemin çalışılan malzemenin atomik yapısında herhangi bir değişim yapmadığı ancak bazı dalga sayılarında gerilmelerin olduğu tespit edilmiştir.

Mikro yapılar karşılaştırıldığında işlem gören numunelerde, işlem görmemiş numuneye

göre matris yapı boyunca oluşan boşluksu yapı olduğu görülmektedir.

Kriyojenik işlemin polimerlerin kristal yapısını etkileyerek, mekanik özelliklerini arttırmada önemli bir faktör olduğu anlaşılmıştır.

7.2. ÖNERİLER

Kriyojenik sıcaklıkta bekletme sürelerinin genel olarak mekanik deneylere etkisi, doğrusal bir artış göstermediğinden 24 saat süreden fazla kriyojenik sıcaklıkta bekletilen numunelerin yapılan deneyler üzerinde pozitif veya negatif etkisinin belirlemek için, daha fazla kriyojenik sıcaklıkta bekletilip, mekanik dayanımına etkisi incelenmesi için daha fazla deney yapılması gerektiği tespit edilmiştir.

Literatür çalışmaları irdelendiğinde daha birçok mühendislik polimerinin kriyojenik işlem uygulanmadığı, uygulanan polimerlerin darbe, burkulma, titreşim, yorulma gibi mekanik deneylerinin birçoğunun yapılmadığı anlaşılmıştır. Bu sebeple bu prosesin polimerler üzerinde daha çok bilimsel çalışmaya gerek olduğu anlaşılmıştır.

Kriyojenik işlemin polimerlerinin yapısını etkilediğinden dolayı, polimer matrisli kompozitlere bu proses uygulanarak mekanik özelliklerine etkisi incelenerek mekanik ve yapısal farklılıklar karşılaştırılabilir.

Uygulanan aşınma deneyinde, aşınma parametreleri artırılarak işlem görmüş numunelerin uygulanan kuvvet, aşındırıcı dönüş hızının, sürtünme katsayısına etkisi değerlendirilebilir.

8. KAYNAKLAR

- [1] O. Pillai ve R. Panchagnula, "Polymers in drug delivery omathanu pillai and ramesh panchagnula," *Current Opinion in Chemical Biology*, c. 5, sayı 4, ss. 447–451, 2001.
- [2] Türk Plastik Sanayicileri Araştırma Geliştirme ve Eğitim Vakfı. (2020, 4 Temmuz). [Online]. Erişim: <http://www.pagev.com/tr>.
- [3] M. Chanda ve S. Roy, "Industrial polymers, specialty polymers, and their applications," *Crc Press Taylor Francis Group, London Newyork*, 2007, c. 8, sayı 6, ss. 45–46.
- [4] K. N. Pande, D. R. Peshwe, ve A. Kumar, "Effect of the cryogenic treatment on polyamide and optimization of its parameters for the enhancement of wear performance," *Transactions of The Indian Institute of Metals*, c. 65, sayı 3, ss. 313–319, 2012.
- [5] S. Kıralp, G. Özkoç, S. Erdoğan, P. Çamuroğlu, T. Baydemir, ve M. Doğan, *Plastikler*, Ankara, Türkiye: Orta Doğu Teknik Üniversitesi Yayıncılık, 2007, böl.1 ss. 5–20.
- [6] Anonim. (2020, 25 Aralık). [Online]. Erişim: <https://tr.wikipedia.org/wiki/Plak>.
- [7] H. Gerengi ve H. Göksu, *Plastik Malzeme Teknolojisi*, Ankara, Türkiye: Seçkin Yayıncılık, 2019, böl. 2, ss. 20–99.
- [8] Anonim, (2021, 1 Ocak). [Online]. Erişim: <https://kavrakoglu.com/kaucuk-2/>.
- [9] S. Akkurt, *Plastik Malzeme Bilgisi*, İstanbul, Türkiye: Birsen Yayınevi, 1991, böl 4, ss. 95–145.
- [10] Anonim, (2020, 29 Aralık). [Online]. Erişim: <https://muhendishane.org/polimer-molekullerindeki-yapısal-farklılıklar/>.
- [11] T. Savaşçı, N. Uyanık ve G. Akovalı, *Plastikler ve Plastik Teknolojisi*, İstanbul, Türkiye: Çantay Kitabevi, 1998, böl. 1, ss. 7–19.
- [12] F. Göcer, *Plastik Teknolojisi*, Ankara, Türkiye: Milli Eğitim Bakanlığı Yayınevi, 2006, böl. 1, ss. 24–25.
- [13] N. S. Kalsi, R. Sehgal, ve V. S. Sharma, "Cryogenic treatment of tool materials: A review," *Materials and Manufacturing Process*, c. 25, sayı 10, ss. 1077–1100, 2010.
- [14] Y. Arslan ve A. Özdemir, "Punch structure, punch wear and cut profiles of AISI 304 stainless steel sheet blanks manufactured using cryogenically treated AISI D3 tool steel punches," *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, c. 87, sayı 1–4, ss. 587–599, 2016.
- [15] Y. Arslan, "Kriyojenik işlemin AISI D3 soğuk iş takım çeliğinin performansına etkilerinin incelenmesi," Doktora tezi, Makine Eğitimi Bölümü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 2014.

- [16] R.G. Scurlock, "A matter of degrees: A brief history of cryogenics," *Cryogenics*, c. 30, sayı 6, ss. 483–500, 1990.
- [17] Anonim, (2021, 5 Ocak). [Online]. Erişim: <http://dokumtek.com/kriyojenik-islem/>.
- [18] D. Collins, "No title deep cryogenic treatment of tool steels: A review," *Metal Science and Heat Treatment*, c. 39, sayı 1, ss. 12–15, 1996.
- [19] S. Kalia, "Cryogenic Processing: A Study of Materials at Low Temperatures," *Journal of Low Temperature Physics*, c. 158, ss. 934–945, 2010.
- [20] F. Arslan, "Soğuk iş takım çeliklerinde sıfır altı işlem derecesinin mekanik özelliklere etkisi," Doktora tezi, Makine Mühendisliği, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya Üniversitesi, Türkiye, 2010.
- [21] B. Uluğ, "Sıfırlı / kriyojenik ısıtma işleminin 100Cr6 ve 8620 kalite çeliklerin özellikleri üzerine etkisi," Yüksek lisans tezi, Makine Mühendisliği, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2006.
- [22] R. P. Reed, R. E. Schramm, ve A. F. Clark, "Mechanical, thermal, and electrical properties of selected polymers," *Cryogenics*, c. 13, sayı 2, ss. 67–82, 1973.
- [23] M. Van de Voorde, "Results of physical tests on polymer materials at cryogenic temperatures," *IEEE Transactions on Nuclear Science*, c. 20, sayı 3, ss. 693–697, 1973.
- [24] E. Tschegg, K. Humer, ve H.W.Weber, "Mechanical properties and fracture behaviour of polyimide (SINTIMID) at cryogenic temperatures," *Cryogenics*, c. 31, sayı 10, ss. 878–883, 1991.
- [25] O. Yano ve H. Yamaoka, "Cryogenic properties of polymers," *Progress in Polymer Science*, c. 20, sayı 95, ss. 585–613, 1995.
- [26] Y. H. Zhang, J. Tao, ve S.Yunfu "Studies on characterization ve cryogenic mechanical properties of polyimide-layered silicate nanocomposite films," *Polymer*, c. 45, sayı 22, ss. 7579–7587, 2004.
- [27] T. Takeda, Y. Shindo, F. Narita, ve Y. Mito, "Tensile characterization of carbon nanotube-reinforced polymer composites at cryogenic temperatures: Experiments and multiscale simulations," *Materials Transactions*, c. 50, sayı 3, ss. 436–445, 2009.
- [28] K. N. Pande, D. R. Peshwe, ve A. Kumar, "Optimization of cryo-treatment parameters for PTFE by quantum-chemical approach and its evaluation through mechanical, thermal and structural characterization," *Transactions of The Indian Institute of Metals*, c. 65, sayı 4, ss. 365–373, 2012.
- [29] K.-P. Weiss, N. Bagrets, C. Lange, W. Goldacker, ve J. Wolhgemuth, "Thermal and mechanical properties of selected 3D printed thermoplastics in the cryogenic temperature regime Thermal and mechanical properties of selected 3D printed thermoplastics in the cryogenic temperature regime," *Materials Science and Engineering*, c. 102, sayı 1, ss. 1–7, 2015.
- [30] W. Hübner, T. Gradt, T. Schneider, ve H. Börner, "Tribological behaviour of materials at cryogenic temperatures," *Wear*, c. 216, sayı 2, ss. 150–159, 1997.

- [31] J. İndumathi, J. Bijwea, A. Ghosh, M. Fahim, ve N. Krishnaraj, “Wear of cryo-treated engineering polymers and composites,” *Wear*, c. 225–229, sayı 1, ss. 343–353, 1999.
- [32] Q. Wang, F. Zheng, ve T. Wang, “Tribological properties of polymers PI, PTFE and PEEK at cryogenic temperature in vacuum,” *Cryogenics*, c. 75, sayı 17, ss. 19–25, 2016.
- [33] H. J. Ni, X. Wang, Y. Lv, S. Lv, ve H. Liu, “Effect of cryogenic treatment on microstructure ve properties of acrylonitrile-butadiene-styrene,” *Emerging Materials Research*, c. 6, sayı 1, ss. 35–39, 2017.
- [34] Hongmei. L, Jianjun. W, Hongjun. N, Le. M, ve Yao. Y, “Influence of the cryogenic treatment on property of 3D printing ABS member,” *New Chemistry of Materials*, c. 2, sayı 2, ss. 26–33, 2018.
- [35] Münir Taşdemir, *Ticari Plastikler*, Ankara, Türkiye: Seçkin Yayıncılık, böl 2, 2019, ss. 191–197.
- [36] Dupont, (2020, 25 Aralık). [Online]. Erişim: <https://www.dupont.com/knowledge/acetals-copolymer-vs-homopolymer.html>.
- [37] Anonim, (2021, 1 Ocak). [Online]. Erişim: https://www.polyplastics.com/en/product/lines/car_voc/index.vm.
- [38] Anonim, (2020, 25 Aralık). [Online]. Erişim: <https://www.hardiepolymers.com/knowledge/does-pom-stand-for-plastic-outperforming-metals/>.
- [39] W. Lou, Q. Lui, Y. Li, S. Zhou, H. Zou, ve M. Liang, “Enhanced mechanical and tribological properties in polyphenylene sulfide polytetrafluoroethylene composites reinforced by short carbon fiber,” *Composite Part B: Engineering*, c. 91, ss. 579–588, 2016.
- [40] P. Samyn, P. D. Beats, ve G. Schoukens, “Influence of internal lubricants (PTFE and silicon oil) in short carbon fibre-reinforced polyimide composites on performance properties,” *Tribology Letters*, c. 36, sayı 2, ss. 135–146, 2009.
- [41] T. Gradt, T. Schneider, W. Hübner, ve H. Börner, “Friction and wear at low temperatures,” *International Journal Hydrogen Energy*, c. 23, sayı 5, ss. 397–403, 1998.
- [42] W. Callister ve DG Rethwisch, “*Materials Science ve Engineering*,” New York, America : John Wiley & Sons, 2007, ss. 38–79.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Alırza ALTINSOY

Yabancı Dili : İngilizce

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Makine Mühendisliği	Düzce Üniversitesi	2021
Lisans	Makine Mühendisliği	Düzce Üniversitesi	2018
Ön lisans	Makine ve Metal Teknolojisi	Düzce Üniversitesi	2015
Lise	Makine Teknolojisi	Aksaray Teknik Lisesi	2010

YAYINLAR

[1] A. Altınoy ve Y. Arslan, “Polimer malzemelere uygulanan kriyojenik işlemin mekanik deneylere etkisi üzerine bir inceleme,” 3. Uluslararası Bilim Teknoloji ve Sosyal bilimlerde Güncel Gelişmeler Sempozyumu (BİLTEK), Adana, Türkiye 2020, ss. 339-366.

[2] A. Altınoy ve Y. Arslan, “Farklı zamanlarda kriyojenik işlem görmüş polioksümetilen malzemesinin mekanik özelliklerinin incelenmesi,” 9. Uluslararası Mühendislik ve Doğa Bilimleri Konferansı (İSPEC), Ankara, Türkiye, 2020 ss.8-14.