

KNT BUCKYPAPER FİLM KULLANIMI İLE L-YAPILI KOMPOZİT PARÇALARIN MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ

Kevser YÜCEER¹

Türk Havacılık ve Uzay Sanayii A.Ş., Ankara

Demirkan ÇÖKER²

Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara

ÖZET

Bu çalışmada, karmaşık geometriye sahip kompozit yapılarda, buckypaper film kullanılarak, mekanik ve iletkenlik özelliklerinin iyileştirilebileceği öne sürülmektedir. Güçlendirici malzemenin üretim ve uygulama teknikleri, iyileştirme derecesinde etkilidir. Satın alınan buckypaper ile reçine transferi ile kalıplama (RTM) yöntemi uygulanarak laminalar üretilmesi ve baz laminalar ile fiziksel özellikleri karşılaştırılması planlanmaktadır. Ara katman olarak buckypaper uygulanan kompozit yapı için mekanik özellikler, mod I, mod II ve 4 noktadan bükülme testleri yapılarak gözlemlenmesi planlanmaktadır. Güçlendirilen kompozit yapının kopma, kırılma ve dayanım özelliklerinde, baz yapıya göre, %50 oranı üzerinde artış beklenmektedir. Buckypaper malzemesinin kırılma özelliği güçlendiricinin uygulanabilirliğini etkilemektedir. İstenilen yapı sağlanamadığı için mekanik değerlerdeki artış gözlenmemektedir.

GİRİŞ

Fiber ile güçlendirilmiş polimer kompozitler (FBK), savunma teknolojileri, havacılık, otomotiv endüstrisinden spor malzemelerine kadar geniş uygulama alanı bulunan malzemelerdir. Düşük ağırlık değerine ek olarak, yüksek mukavemet ve bükülme direnci nedeniyle günümüzde yüksek oranda tercih edilen malzemelerdir. Lamina şeklindeki kompozit malzemeler, delaminasyon, laminalar arası çatlak oluşumu ve gelişimleri açısından problemler oluşumuna açık malzemeler olması sebebiyle, FBK'ların daha verimli kullanılabilmesi için düzlemler arası bu özelliklerin iyileştirilmesi gerekmektedir. Havacılık malzemeleri için çarpma sonucu hasar durumunda delaminasyon ve uçuş sayısı ile ortaya çıkabilecek çatlak oluşumları sıklıkla karşılaşılan durumlardır. Gevrek matris yapının kullanıldığı durumlarda malzemenin tokluğu artırılmalıdır.

Bu çalışmada, FBK malzemelerin çatlak oluşumu ve ilerlemesi incelenerek karbon nanotüp (KNT) gibi üçüncü fazın kullanıldığı durumdaki mukavemet ve tokluk özellikleri karşılaştırılacaktır. Daha önce yapılan çalışmaların ilerleyişinden yapılan çıkarıma göre KNT malzemesinin buckypaper (BP) formunda, ince bir film yapısı halinde kullanılması planlanmaktadır. Uçak yapısal göz önünde bulundurulduğunda, belirtilen iyileştirmenin gerekliliği özellikle L/C yapılı köşe bölgeler için bulunmaktadır. Güçlendirici malzemenin fiber ve epoksi matris ile etkileşimi önemlidir.

KNT'lerin kompozit yapılarda güçlendirici olarak uygulanabilmesi için reçine içerisine emdirilmeleri gerekmektedir. Bu yapının oluşturulabilmesi için genellikle santrifüj yöntemi uygulanmakta; ancak, malzemenin kendi içerisindeki yığılma özelliği sebebiyle homojen yapı elde edilememektedir. Bu nedenle, BP malzeme, polycarbonat alt katman üzerindeki homojen dağılmış yapısı sayesinde, daha uygun bir güçlendirici olarak öngörülmektedir.

Buckypaper, çelik gibi metal malzemeler ve carbon fiber güçlendiriciler ile karşılaştırıldığında, mükemmel fiziksel özelliklere sahiptir. Ancak, bükülebilirlik ve geçirgenlik özellikleri açısından

¹İmalat Mühendisi, Sabit Kanat ve Uydu Programları, E-posta: kevser.yuceer@tai.com.tr

² Doç. Dr., Havacılık ve Uzay Müh. Böl., E-posta: coker@metu.edu.tr

uygulanabilirliği mümkün görülememiştir. Malzemenin üstün mekanik özelliklerini kompozit yapıları güçlendirmek amaçlı kullanabilmek için farklı üretim tekniklerinin ve aktif katalizör kullanımlarının gerekliliği gözlenmiştir.

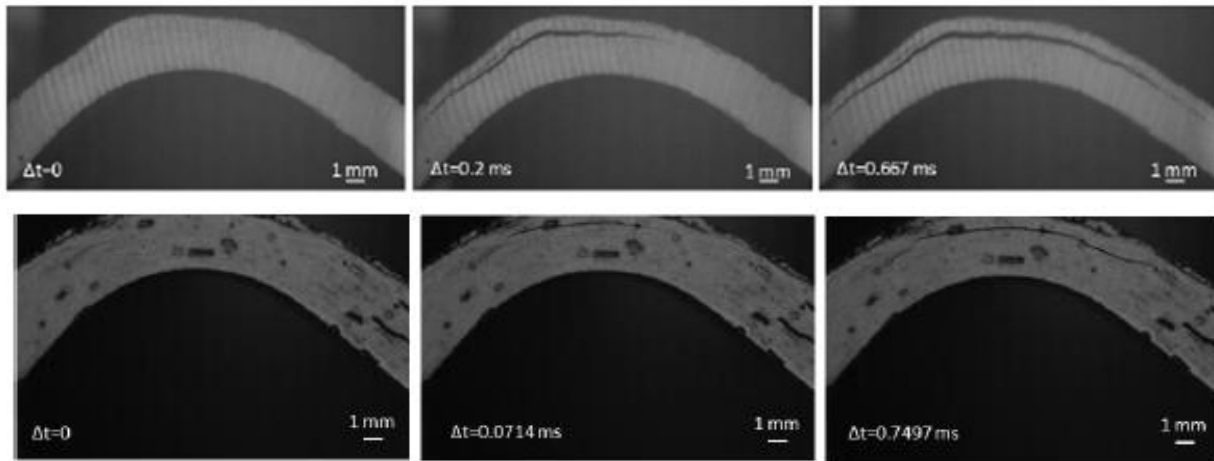
Bu çalışmanın amacı, L/C şekilli kompozit yapılarda KNT'lerin buckypaper formunda güçlendirici yapı olarak kullanılabileceğini mekanik değerlerdeki artışlar ile göstermektir. Ancak, elde edilen malzemenin incelenmesi sonucunda buckypaper filmlerin kırılkan özelliği gözlenmiştir. Bu, formlu geometride serim için negatif bir özellik olduğundan RTM üretim yöntemi uygulanamamaktadır.

Literatür

L şekilli kompozit yapılarda köşe bölgelerdeki zayıflık delaminasyona yol açmaktadır. KNT malzeme tokluğunu artırmak için güçlendirici malzeme olarak kullanılabilir; ancak KNT'lerin mekanik karıştırma yöntemi ile reçineye disperse edilerek oluşturulan laminalarda boşluklu yapı meydana gelmiştir. Şekil 1'de KNT'li ve baz laminaların SEM görüntüsü yer almaktadır. Bu boşluklu yapı, KNT'lerin güçlü Van der Waals kuvvetlerinden dolayı aglomera olmasından kaynaklanmaktadır.

Fiber ağırlıkça %3 oranında KNT katkılı reçine ile güçlendirildiğinde, baz laminaya göre tokluk değerinde %25 oranından fazla artış gözlenirken, aglomerasyon sebebiyle mukavemet değerlerinde düşüş gözlemlenmektedir [Arca ve Çöker, 2014].

Üretim sırasında meydana gelen boşluklu yapı KNT'lerin kendi içerisinde oluşturduğu güçlü Van der Waals kimyasal bağlarından kaynaklanmaktadır. Şekil 1'deki SEM görüntülerinden görülebilen bu boşluklu yapının giderilmesi için, uygun kimyasallar ve üretim yöntemleri ile nanotüplerin düzenli dizilimi sağlanan, buckypaper film yapısı kullanılabilir.

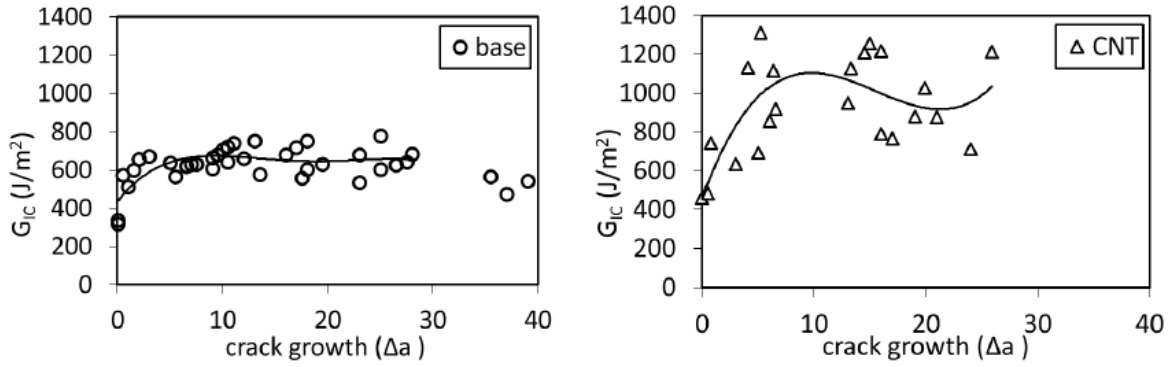


Şekil 1: Baz Lamina ve KNT'li Lamina [Arca ve Çöker, 2014]

KNT katkılı laminalar için tokluk değerindeki artış Şekil 2'de gözlenebilmektedir; %25 oranındaki artış için değer dağılımının düzenli olmaması düzensiz KNT dağılımının L lamina için boşluklu yapıya neden olmasındandır. Bu devamsız yapı, kesme dayanımının azalması ve delaminasyona neden olacaktır. 4 noktadan bükülme testi ile kuponların değerleri karşılaştırıldığında KNT katkılı reçine ile güçlendirilmiş lamina için kesme dayanımında %50 oranında azalma olmuştur [Arca ve Çöker, 2014].

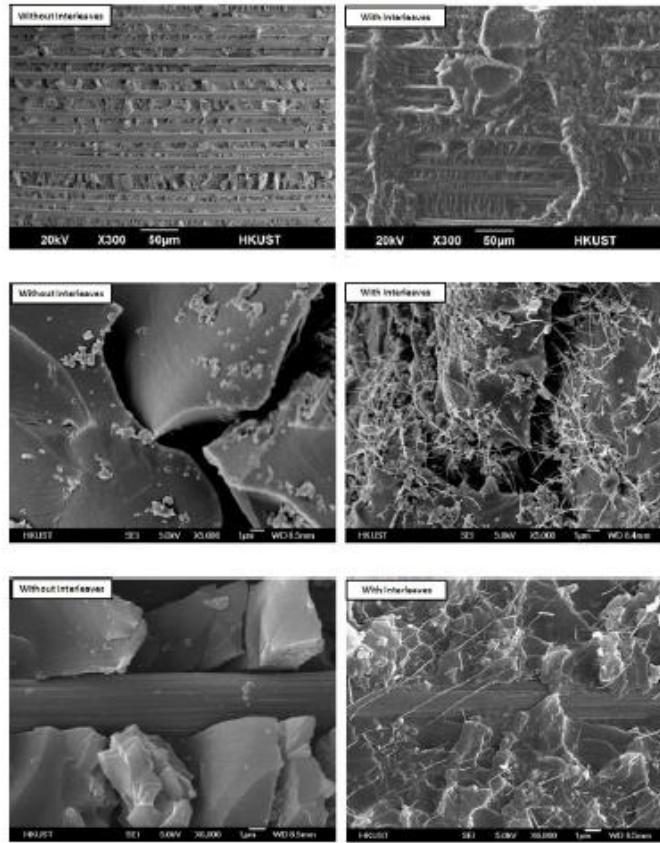
KNT'lerin özel bir solüsyon içerisine emdirilmesi ve bu karışımın vakumlu filtrasyon yöntemi ile ayrıştırılması ile BP üretimi yapılabilir. Solüsyonun viskozitesi film yapının geçirgenliği açısından önemlidir; aseton gibi açıcı kimyasallar kullanılmaktadır. Düz forma sahip baz lamina yapılarla karşılaştırıldığında, basınçlı filtreleme yöntemi ile üretilen BP filmler ile güçlendirilmiş lamina yapıların mod I ve mod II tokluk değerlerinde %75 oranı üzerinde artış gözlenmiştir [Liu, Shen ve Zhou, 2016].

Vakumlu filtrasyon yöntemi kullanılarak üretilen önceden reçine emdirilmiş BP filmlerin aralıklı serilerek güçlendirici olarak kullanıldığı kompozit laminalarda %31 oranında kesme dayanımı ve %104 oranında kırılma tokluğunda artış gözlenmiştir. Şekil 3'te gözlemlendiği gibi kesme



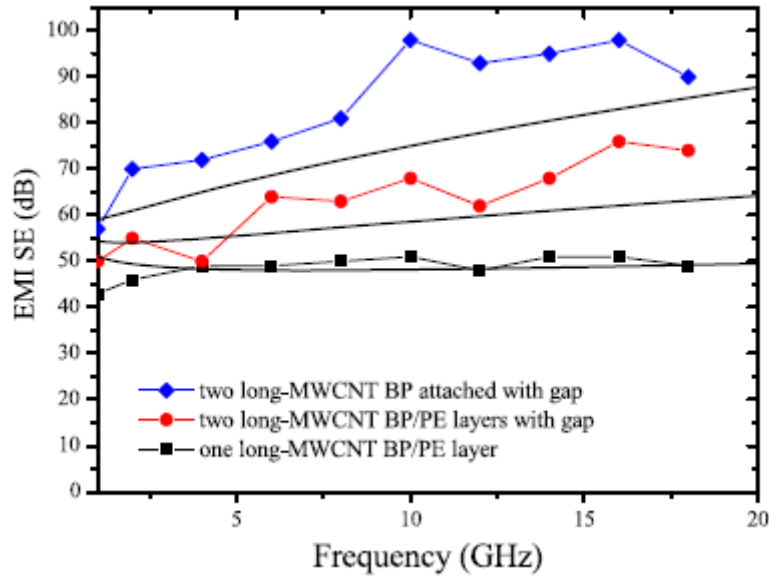
Şekil 2: Baz ve KNT Katkılı Lamina Mode I Tokluk Değerleri [Arca ve Çöker, 2014]

dayanımındaki artış KNT'ler arasındaki bağların oluşturduğu köprü mekanizması kaynaklıdır. Bu üretim teknikleri ile üretilen BP filmlerin düzlemler arası tokluk ve mukavemet değerlerindeki artış, kullanılan KNT miktarı ve reçinenin viskozitesi ile ters orantılıdır [Ullah ve Kim, 2011]. Mekanik değerlerde iyileştirme için optimal özelliklerin belirlenmesi önemlidir.



Şekil 3: Dayanım Test Kuponları; Baz ve Ara Katmanlarda BP Katkılı Laminalar [Ullah ve Kim, 2011]

KNT'ler yüksek iletken malzemelerdir. Bu özelliğe ek olarak, hafiflik ve yüksek uzunluk oranları, lamina yüzeyinde uygulandıklarında, BP filmlerin mükemmel bir elektromanyetik(EM) kalkan olabileceğini gösterebilir. Farklı tip ve sayıdaki BP katmanları uygulanan laminalar karşılaştırıldığında, Şekil 4'te görüldüğü gibi, tek duvarlı KNT'lerin ve uzun yapıdaki çok duvarlı KNT'lerin EM kalkan etkinliği olarak daha verimli değerlere sahip olduğu görülmüştür. Ancak, katmanlar arası çoklu yansımanın önüne geçebilmek için, BP film sayısı 2 katman olarak optimize edilmiştir [Park, Louis ve Cheng, 2009].



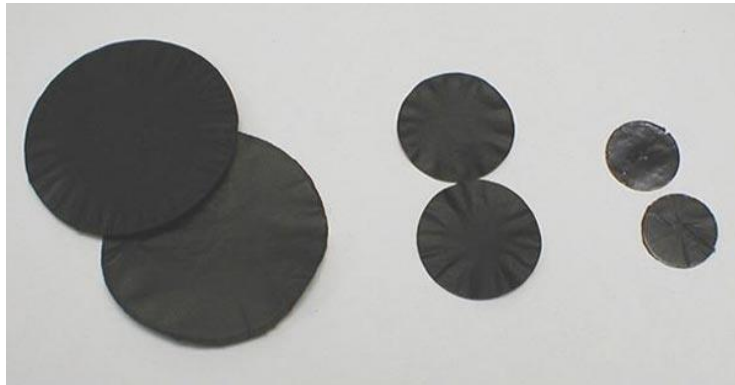
Şekil 4: BP Tip ve Katman Sayısının EM Kalkan Etkisi [[Park, Louis ve Cheng, 2009]

YÖNTEM

Malzeme

Daha önce yürütülen çalışmalarda görüldüğü üzere, reçine içerisine disperse edilmiş KNT'lerin kendi arasındaki güçlü çekim kuvvetine bağlı olarak, kompozit yapılarda boşluklar meydana gelmektedir. Bu durum mekanik özellikleri olumsuz yönde etkilemiştir. KNT'lerin güçlü yapısı kanıtlanmıştır; tüplerin doğru şekilde dizilimi sağlandığında yapı içerisindeki güçlendirici özelliği öngörülebilmektedir.

1985 yılında Robert Curl tarafından keşfedilen ve 1996 yılında Nobel ödülü alan, C60 moleküllerinden meydana gelen bir malzeme, buckypaper (BP), saf grafen yapıdaki KNT'lerin sürekli diziliminden oluşmaktadır. Ortalama 25 mikron kalınlığındaki BP film görünümü şekil 5'teki gibidir; elmas kadar dayanıklı olmasını sağlayan atomik kuvvetler sayesinde, çelikten 250 kat güçlü ancak 10 kat hafiftir.



Şekil 5: Buckypaper Filmler

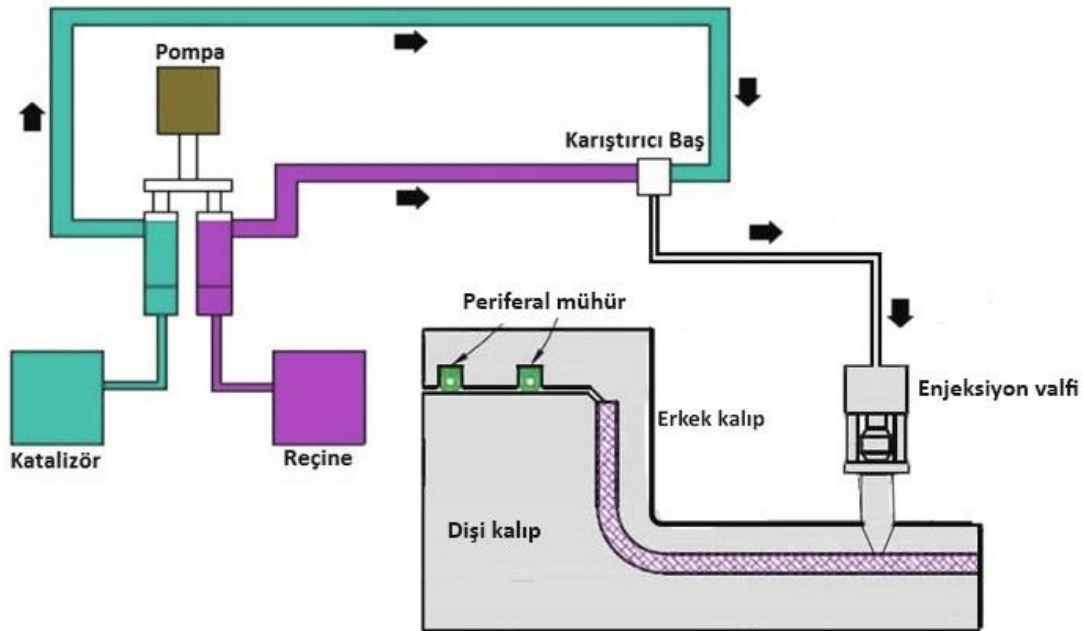
Fiziksel özelliklerinin yanı sıra, mükemmel mekanik özellikleri olan malzeme, bu çalışmanın güçlendirici malzemesi olarak planlanmıştır. BP filmlerin üretimi çeşitli yöntemlerle laboratuvar ortamlarında yapılmaktadır. Bu yüzden, belirlenen yapısal test şartları, test düzeneği, kupon yapıları ve dizilimleri kapsamında Nanografi şirketinden malzeme teminatı yapılmıştır. Çok duvarlı(ÇD) KNT'lerden üretilen 28 µm kalınlığındaki film ağırlıkça %0,8 metal katkıdır; fiziksel özellikleri Tablo 1'de belirtilmiştir.

Tablo 1: Nanografi BP Film Özellikleri

Fiziksel özellikler	Mekanik Özellikler
ÇDKNT Saflığı 99,90%	Elektirik İletkenliği 110 S/m
ÇDKNT Dış Çapı 6-20 nm	Dayanım 5,0-12,0 Mpa
ÇDKNT Duvar Kalınlığı 2-6 nm	Bükülebilirlik Fragile
BP Kalınlığı 28 µm	
BP Metal Oranı 0,80%	

Üretim

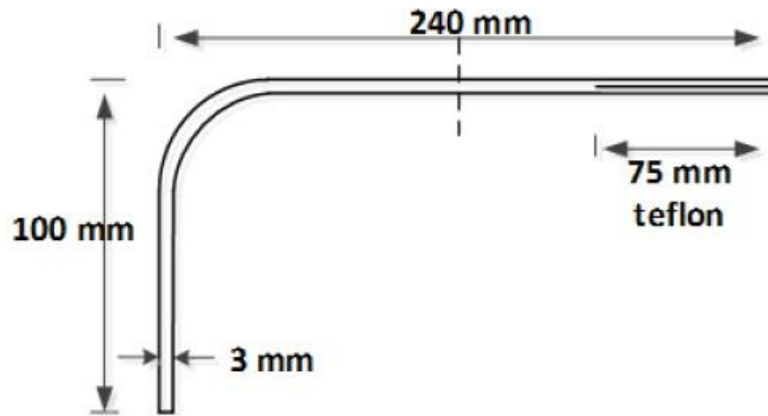
Numuneler, kavisli L ve C yapılar da olacaktır; şekil 6'da şematik olarak gösterilen, RTM yöntemi ile üretilen olacaktır. Güçlendirici malzeme olarak Nanografi BP film, kuru karbon katmanlar ve matris yapı olarak RTM-6 epoksi reçine kullanılacaktır. L ve C yapılar için yarıçap değeri 5 ve 10 mm olarak belirlenmiştir; bu değerlere göre RTM kalıplar üzerine katmanların serinimi yapılacak ve reçine pompa yardımı ile takım içerisine enjekte edilecektir. Torba ve vanalar ile vakumlanan takım, RTM-6 gereksinimlerine göre belirlenen sıcaklık, basınç ve süre değerlerinde kürlenecektir.



Şekil 6: RTM Kompozit Üretim Yöntemi

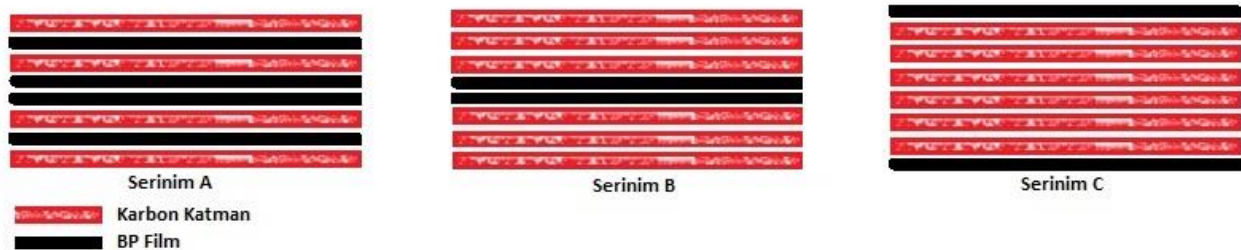
Test

Çalışma kapsamında yapılacak ilk testlerin tokluk ve mukavemet ölçümleri için olması kararlaştırılmıştır. Test düzeneklerinin hazırlanması ve numunelerin ölçülendirilmesi ASTM standartlarına göre yapılmıştır. Üretilirlik için doğru sonuçlar sağlamak adına, her numune için 5 adet üretim ve test yapılacaktır; elde edilen sonuçların ortalama değerleri alınacaktır.



Şekil 7: Numune Geometrisi ve Ölçüleri

Tokluk değerleri, ASTM D5528-01'e göre mod I (GIC) ve ASTM D7905/D7905M-14'e göre mod II (GIIC); mukavemet değerleri, ASTM D6415/D6415M-06a'ya göre maksimum radyal gerilim (σ_{rmax}) ölçümleri yapılarak karşılaştırılacaktır. Standartlara göre numune ölçülendirilmesi şekil 7'de gösterildiği gibi belirlenmiştir. Şekil 8'de belirtilen A,B ve C serinimler için testler tekrarlanacaktır. Her test için belirlenen numuneler ve özellikleri Tablo 2'de belirtilmiştir.



Şekil 8: Numune Serinimleri

Tablo 2: Testlere göre Numune Özellikleri

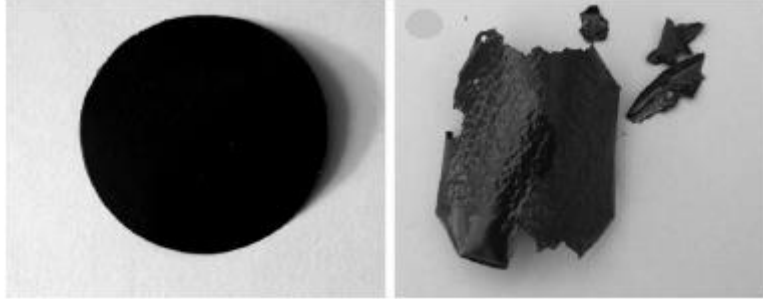
	Mode I		Mode II		4 Nokta Bükme	
	Baz	BP Katkılı	Baz	BP Katkılı	Baz	BP Katkılı
Katman Sayısı	8	8	8	8	8	8
Uzunluk [mm]	135	135	135	135	100	100
Genişlik [mm]	25	25	25	25	25	25
Kalınlık [mm]	3	3	3	3	3	3
Numune Sayısı	5	5	5	5	5	5

UYGULAMALAR

Satın alınan Nanografi BP filmler 5 ve 10 mm yarıçaplı kavisli yapı üzerinde kuru karbon fiber kumaşlar ile uygulanmıştır. Ancak, kuru serim yapılma sırasında BP filmler kırılmış ve dağılmıştır, yapı şekil 9'daki gibidir. BP malzemesini kırılğan özelliğinden uygulama başarısız olmuştur. Bu kırılğanlık, malzemenin üretim yöntemi, gözenekli yapısı, esnekliği, KNT oranı kaynaklı olabilir.

BP yapısındaki tüp-tüp etkileşiminden oluşan boşluklu yapının geçirgenlik özelliğinde artış sağlaması beklenmektedir. Ancak temin edilen malzeme, reçine ve hatta su için oldukça düşük geçirgenlik özelliği göstermiştir. Bu durum, BP malzemesinin RTM üretimi ile elde edilecek kompozit yapılarda güçlendirici olarak kullanılamamasına neden olmaktadır. Üretilen BP filmlerin

nano ölçekli gözenekli yapısı, yüksek akma direncine sebep olmaktadır. Karbon fiber kumaşlar ile karşılaştırıldığında, BP filmlerin geçirgenliği 8-10 kat daha düşüktür ve KNT yoğunluğu artırıldığında geçirgenlik azalmaktadır [Wang ve ark., 2004]. Bu yapı için reçine emdirmeye işlemi kalınlık yönünde yapılmalıdır, katman düzleminde reçine emdirmesi yapılan RTM ve vakum infüzyon yöntemlerin uygulaması neredeyse imkansızdır. Güçlendirici malzeme ile reçine ve fiber uyumunun kritik olduğu durumda nanografi buckypaper malzemesinin yetersiz olduğu gözlenmiştir.



Şekil 9: Nanografi Buckypaper Numune

Buckypaper ve kalınlığı micro ölçekli olan buckydisc yapılar için bellek etkisi söz konusudur [Whitby ve ark., 2008]. Malzemeler mekanik olarak deforme edildiğinde ya da sıvı enjektörü ile şişirildiğinde, kuruma işlemi sonrasında eski formlarına dönmektedirler. Bu özellik, malzemenin kavisli bir yapı üzerine serinimi yapıldığında uyumsuzluk göstermesine neden olabilmektedir; formlu yapılar için güçlendirme amaçlı kullanılacak malzemenin esnekliği önemlidir.

Bu durumda, L/C kompozit yapılarda güçlendirici katman olarak BP kullanılamamaktadır. Reçine-fiber çapraz bağlarının kuvvetlendirilmesi amaçlanan çalışmada, malzeme ve yöntem değişikliği yapılacaktır. Güçlendirici malzeme olarak ÇDKNT'ler kullanılacak ve reçine içerisine uygun sentrifüj yöntemi ile homojen dağılımı sağlanacaktır. KNT katkılı reçine, vakum infüzyon yöntemi ile kuru karbon fiber kumaşlara emdirilerek kompozit yapılar üretilecektir. RTM ile karşılaştırıldığında vakum infüzyon yöntemi hem kavisli hem de karmaşık geometrilerde daha fazla seçenek sağlamaktadır.

SONUÇ

Bu çalışmanın amacı fiber katkılı kompozit L/C yapılarda kavisli bölgelerde güçlendirici malzeme uygulayarak, yapıyı güçlendirmek ve yapının tokluğunu artırmaktır. Matrisin epoksi reçine olduğu bu yapılar için güçlendirici malzeme olarak buckypaper belirlenmiştir. Ancak, malzemenin geçirgenliği düşük ve kırılkan yapısı fiber ve reçine ile uyumsuzluğu ve RTM üretim yöntemi ile uygulanabilirliğinin olmadığı gözlenmiştir.

Yapılan çalışmaların incelenmesi sonucunda buckypaper üretim yönteminin, kullanılan katalizör, tüplerin üzerine dizilimi yapıldığı alt katman çeşidinin malzemenin esneklik, geçirgenlik gibi mekanik özelliklerinin etkilendiği sonucuna varılmıştır. Çalışma için kullanılacak malzeme güçlendirici malzemenin reçine içerisine özel bir teknik ile karıştırılmasıyla kompozit yapıya uygulanması planlanmıştır. Güçlendirici malzeme olarak kullanılacak KNT'ler ile kompozit üretimi vakum infüzyon yöntemi ile yapılacaktır.

KNT'lerin reçine içerisinde uygulanması ile daha önceki çalışmalarda yığın kaynaklı boşluklu yapı gözlenmiştir. Bu boşluklu yapıyı en az düzeyde tutmak ve reçine içerisindeki KNT köprülenmesini sağlamak için karıştırma tekniği kimyasal destek ile geliştirilecektir.

Kaynaklar

Arca, M., Çöker, D., 2014, *Experimental Investigation of CNT effect on Curved Beam Strength and Interlaminar Fracture Toughness of CFRP Laminates*, Journal of Physics: Conference Series, Vol. 524, s. 10

Khan, S.U., Kim, J., 2001, *Interlaminar Shear Properties of CFRP Composites with CNF-Bucky Paper Interleaves*, Eighteenth International Conference on Composite Materials, Jeju Island, S. Korea

- Li, Z., Liang, Z., 2017, *Optimization of Buckypaper-enhanced Multifunctional Thermoplastic Composites*, Scientific Reports, Vol. 7, DOI: 10.1038/srep42423
- Li, Z., XU, J., O'Byrne J.P., Chen, L., Wang, K., Morris, M.A., Holmes, J.D., 2012, *Freestanding Buckypaper with High Strength from Multi-Wall Carbon Nanotubes*, Journal of Materials Chemistry and Physics, Vol. 135(2-3), s. 921-927
- Liu, L., Shen, L., Zhou, Y., 2016, *Improving the Interlaminar Fracture Toughness of Carbon/Epoxy Laminates by Directly Incorporating with Porous Carbon Nanotube Buckypaper*, Journal of Reinforced Plastics and Composites, Vol. 35(2), s. 165-176
- Pham, G.T., Park, Y., Wang, S., Liang, Z., Wang, B., Zang, C., Funchess, P., Kramer, L., 2008, *Mechanical and Electrical Properties of Polycarbonate Nanotube Buckypaper Composite Sheets*, Journal of Nanotechnology, Vol. 19(32), s. 7
- Wang, Z., Liang, Z., Wang, B., Zhang, C., Kramer, L., 2004, *Processing and Property Investigation of Single-Walled Carbon Nanotube Buckypaper/Epoxy Resin Matrix Nanocomposites*, Journal of Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Vol. 35(10), s. 1225-1232
- Whitby, R.L.D., Fukuda, T., Maekawa, T., James, S.L., Mikhalovsky, S.V., 2008, *Geometric Control and Tuneable Pore Size Distribution of Buckypaper and Buckydics*, Journal of Carbon, Vol. 46, s. 949-956