

PAN BAZLI KARBON ELYAF FİLAMENT ÇAPININ VE ÖLÇÜ UZUNLUĞUNUN MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Ertuğrul Kırac^{a*}, Sunullah ÖZBEK^b

^{a*}Doğuş Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Yazılım Mühendisliği Bölümü, Ümraniye, İstanbul
34775, Türkiye

E-mail: ekirac@dogus.edu.tr
ORCID ID 0000-0001-6645-5444

^bDoğuş Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Ümraniye, İstanbul
34775, Türkiye

E-mail: sozbek@dogus.edu.tr
ORCID ID 0000-0001-6584-7876

Alındı 6 Şubat 2024; revize 15 Mart 2024; kabul 23 Nisan 2024

Özet

Bu çalışmada mekanik özelliklerini belirlemek için farklı çaplardaki (5µm, 7µm, 10µm) ve ölçü uzunluklarındaki (10mm, 25mm ve 50mm) karbon elyaf üzerinde bir dizi tek elyaf mekanik test gerçekleştirildi. Sonuçlar, elyaf çapının azalmasıyla birlikte hem çekme mukavemetinde hem de Young's modülünde bir artış olduğunu göstermektedir. Sonuçlar ayrıca ölçüm uzunluğunun azalmasıyla birlikte çekme mukavemetinde bir artış olduğunu gösterdi. Weibull dağılım analizi, ölçü uzunluğunun etkisine ilişkin daha fazla bilgi sağladı. Ölçü uzunluğu arttıkça fiberdeki kalıtsal hatalardan sakınma olasılığının azaldığı görüldü.

Anahtar Kelimeler : PAN-bazlı karbon fiberler, fiber çapı, ölçü uzunluğu

PAN BASED CARBON FIBER FILAMENT DIAMETER AND THE EFFECT OF DIMENSIONAL LENGTH ON MECHANICAL PROPERTIES

Abstract

In this study, a series of single fiber mechanical tests were performed on carbon fibers of different diameters (5µm, 7µm, 10µm) and gauge lengths (10mm, 25mm and 50mm) to determine their mechanical properties. The results show an increase in both tensile strength and Young's modulus with decreasing fiber diameter. The results also showed an increase in tensile strength with decreasing measurement length. Weibull distribution analysis provided further insight into the effect of measure length. It was observed that as the measurement length increased, the possibility of avoiding inherent errors in the fiber decreased.

Keywords: PAN-based carbon fibres, fibre diameter, gauge length

1. Giriş

Karbon elyaf takviyeli kompozit malzemeler günümüz mühendislik uygulamalarında etkisini artıran bir hızla devam ettirmektedir. Bununla birlikte, karbon elyafların düşük yoğunluğu ve yüksek çekme modülünün yanı sıra yüksek çekme dayanımına sahip olmalarıdır.

Karbon elyaflar çeşitli başlangıç malzemelerinden (Rayon, Pitch, PAN) üretilebiliyor olsa da en fazla kullanılan karbon elyaflar PAN (Poliakrilonitril) bazlıdır. Mekanik özellikleri göz önüne alındığında, genelde iki tip karbon elyaf üretilmektedir. Birinci tip, yüksek çekme modülüne sahiptir (>450 GPa) ve çekme dayanımı düşüktür (2-3 GPa). İkinci tip elyaf, yüksek çekme dayanımına sahiptir (4-5 GPa) ve çekme modülü düşüktür (~230 GPa) [1]. Karbon elyaflar üretim esnasında yapısal değişimlere uğrarlar. Bunun en iyi göstergelerinden birisi, elyaflara uygulanan ısı işlem sonucu kristal yapıdaki bazal düzlemlerin elyaf eksenlerine göre yönelmeleridir. Bazı elyaf katkıli kompozit malzeme çalışmalarında kompozitlerin nitelikleri bileşenlerin ara yüz bağlantısına göre belirlenmektedir [2-3]. Daha önceki çalışmalarda [4,5] gösterildiği gibi, bazal düzlemlerin elyaf eksenine yaptığı açı küçüldükçe yapıya has olan çekme modülü artmaktadır. Bu nedenden ötürü birinci tip karbon elyaflar yüksek Young's modülüne sahiptir. Ayrıca, ısı işlemlerin sonucu yapıdaki değişimler ve ısı genleşmenin neden olduğu birçok kusur meydana gelmektedir. Bununla birlikte, elyaflardaki kusurlara başlangıç malzemesindeki yabancı maddeler de neden olmaktadır. Elyaflardaki kusurlar çekme dayanımlarını kötü yönde etkilemekte ve çekme dayanımlarında önemli sapmalara neden olmaktadır. Bu nedenle, sağlıklı veriler oluşturmak için 1970'lerde bazı istatistiksel çalışmalar yapılmıştır [6-8]. Fakat 1970 yıllarından günümüze kadar karbon fiberlerin üretiminde birçok gelişmeler olmuştur. Daha temiz başlangıç malzemeleri kullanılmaya başlanmış ve dolayısıyla bahsedilen hatalar önemli ölçüde azalmıştır. Kevin M. Lyons ve arkadaşları [9] PAN bazlı karbon elyaflar için endüstri tarafından kullanılan standart testle karşılaştırılabilecek güvenilir çekme sonuçları sağlamak üzere tek filament yöntemi geliştirmişlerdir. Vibroskopla yapılan yoğunluk ölçümü ile karbon elyafa uygulanan doğrusal ön gerilmeye oldukça duyarlı olduğunu göstermişlerdir. Ölçü uzunluğunun gerilme mukavemetine bağımlılığı için ölçü uzunluğu 25,4 mm olan numunelerle yaptıkları test sonuçlarını, ticari karbon elyaf üreticisi tarafından yapılan standart elyaf test sonuçları ile karşılaştırılabilir olduğu görülmüştür.

Denghau Li ve arkadaşlarının çalışmasında [10], karbon elyafların mekanik özellikleri ile mikro yapıları arasındaki ilişki, "elastik unwrinkling" modeli ve Griffith mikro çatlak teorisi temel alınarak yeniden değerlendirilmiştir. Deneysel sonuçları, çekme deformasyonu elastik unwrinkling modeliyle tanımlanmaya uygun olan grafitik olmayan liflerde gerilim gevşemesi ve elastik unwrinkling (kırışmama) sürecinin her ikisinin de gözlemlenebildiğini göstermiştir. Öte yandan, karbon elyafların çekme mukavemeti, elyaf gözenek parametresi ve yoğunluk dalgalanması gibi bazı hatalarla ilişkili olduğu belirlenmiş fakat etkileme mekanizmasının tam olarak açıklaması için daha fazla araştırma yapılması önerilmiştir.

Bu çalışma, günümüzde daha temiz başlangıç malzemesinden üretilen yüksek dayanımlı (ikinci tip) karbon elyafların mekanik özelliklerini, özellikle çekme dayanımını, elyaf çapı ve ölçü uzunluğunu da göz önüne alarak ölçmek ve sonuçları analiz ederek tasarım mühendislerine gerekli olan daha güvenli sonuçlar üretmek için yapılmıştır.

2. Deneysel Çalışmalar

Bu çalışmada, ikinci tip yani yüksek dayanıma sahip, değişik çaplarda karbon elyaflar kullanılmıştır. Bunlardan çapları 10µm, 7µm ve 5µm olan elyaflar, Soficar firmasından sağlanmıştır. Karbon elyafların yüzeyleri polimer bir malzeme ile kaplı olduğundan, deneylere başlamadan önce bu tabakalar Bütanon (Metil Etil Keton) içerisinde çözündürülmüş ve etüvde 60°C sıcaklıkta kurutulduktan sonra örnek hazırlamaya uygun duruma getirilmişlerdir. Polimer kaplamalardan arındırılmış olan elyaflardan alınan tek filamentler, özel olarak hazırlanmış örnek tutucu kartlara yerleştirilmiştir. Kartlar ölçü uzunluğu 50mm, 25mm, ve 10mm olacak şekilde hazırlanmıştır. Kartlara, çekme doğrultusunda ve ölçü uzunluğunun her iki ucundan yaklaşık 5mm uzaklıkta iki tarafı yapışkan seloteypler yerleştirildikten sonra, demetlerden çekilen tek filamentin uçları seloteyplerin üzerine yerleştirilmiştir. Sonra, ölçü uzunluğunun sınırlarında, termoplastik bir yapıştırıcıyla her iki ucu karta sabitlenmiştir. Her bir çap ve her bir ölçü uzunluğu için en az yirmi örnek hazırlanmıştır. Her numunenin ölçü uzunluğu içinde kalan kısmındaki ortalama elyaf çapı, optik mikroskopta en az beş ölçüm yapılarak belirlenmiştir. Ayrıca, istatistiksel analizler için 5µm çapındaki malzemedeki ölçü uzunluğu 5mm, 10mm, 25mm ve 50mm olan ve her biri için en az 20 çekme deneyi örneği hazırlanmıştır.

Çekme deneyi cihazı, tek elyaf mekanik testi için özel olarak tasarlanarak imal edilmiştir. Cihaz temel olarak maksimum 130 gram ölçebilen yük algılayıcısı, maksimum 2mm uzunluğu ölçebilen lineer hız algılayıcısı, çekme hızını ayarlayan redüktör, servo motor ve kontrol kartından oluşturulmuştur. Algılanan yük ve uzama X-Y grafik olarak oluşturulmuştur. Maksimum çekme dayanımı ve çekme modülü deney sonucu elde edilen yük-uzama eğrisinden yararlanarak hesaplanmıştır.

3. İstatistik Analiz

Hatalara hassas veya kırılğan, birim hacimdeki bir malzemeyi meydana getiren numunelerin, düzenli gerilim altında kopma istatistiğini Weibull [11] aşağıdaki ampirik eşitlik ile ifade etmiştir;

$$P = (1-F) = \exp -(\sigma_k/\sigma_0)^m \quad (1)$$

burada P , σ_k gerilimi altındaki kopmama olasılığı, F , σ_k gerilimi altında kopma olasılığı, m , Weibull modülü ve σ_0 normalize gerilim ki buda $P=0.368$ 'deki gerilime eşittir. Bir zincirdeki n sayıdaki bağlantıların veya bu bağlantıların L sayıdaki hacimlerinin lineer toplamalarının kopmama olasılığı aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$P = \exp -n(\sigma_k / \sigma_0)^m = \exp -L(\sigma_k / \sigma_0)^m \quad (2)$$

Yukarıdaki eşitliği kullanarak ölçü uzunluğunun (L) çekme dayanımına olan etkisi incelenebilir. Eğer analizi yapılan elyafların yarısının kopmayacağını varsayarsak, yani $P=1/2$ alırsak, ortalama çekme gerilimi (σ_k) yukarıdaki eşitlik açılarak aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\ln \sigma_k = -(1/m) \ln L + (1/m) \ln \ln 2 + \ln \sigma_0 \quad (3)$$

Bu eşitlikten yararlanarak $\ln \sigma_k$ 'nın $\ln L$ 'ye göre grafiği çizildiğinde bir doğru elde edilir ve bundan m ve σ_0 değerleri bulunabilir. Bu değerlerden de P hesaplanabilir.

4. Bulgular ve İrdeleme

Değişik elyaf çapı ve değişik ölçü uzunluğu kullanılarak yapılan çekme deneylerinin toplu sonuçları Tablo 1'de verilmiştir.

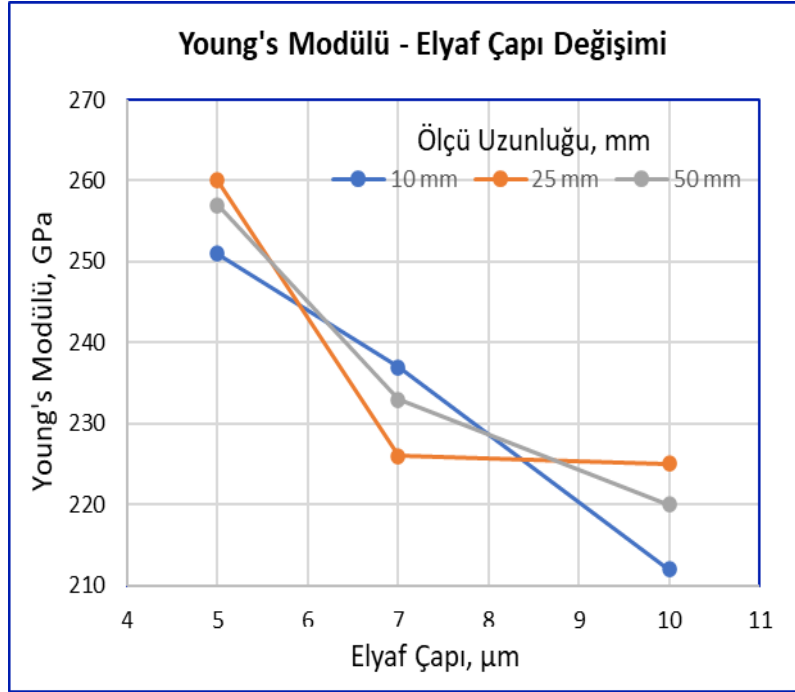
Tablo 1. Değişik elyaf çaplarında ve ölçü uzunluklarında yapılan çekme deneylerinin toplu sonuçları.

Elyaf Çapı (μm)	Ölçü Uzunluğu (mm)	Çekme Dayanımı (GPa)	Young's Modülü (GPa)
10	10	3.74 ± 1.28	212 ± 25
	25	3.60 ± 0.94	225 ± 50
	50	3.14 ± 0.44	220 ± 17
7	10	4.51 ± 0.56	237 ± 22
	25	4.19 ± 1.04	226 ± 25
	50	3.48 ± 1.12	233 ± 16
5	10	5.23 ± 0.94	251 ± 25
	25	4.99 ± 0.75	260 ± 25
	50	3.76 ± 0.92	257 ± 29

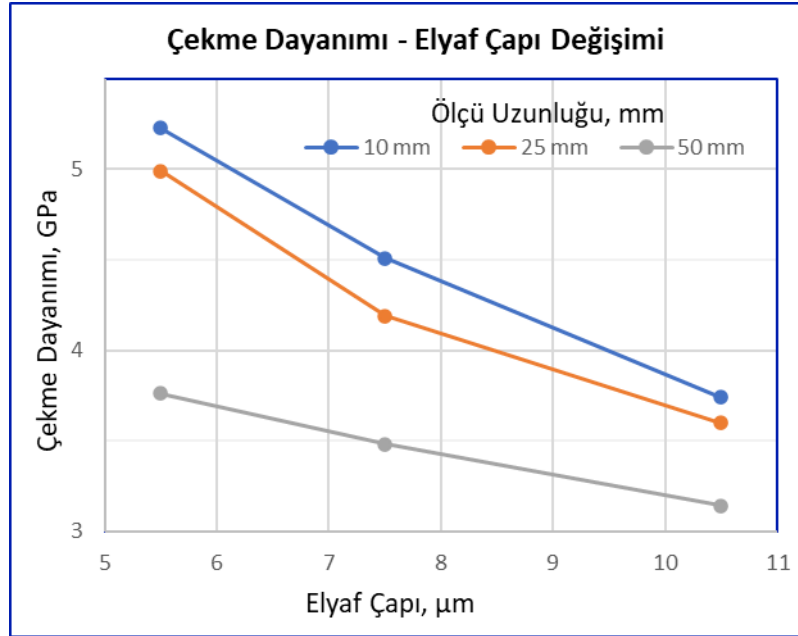
Çekme modülü ile elyaf çapı arasındaki ilişki, üç değişik ölçü uzunluğu için Şekil 1'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, elyaf çapı küçüldükçe çekme modülü artmakta fakat, ölçü uzunluğu ile önemli bir değişim göstermemektedir.

Karbon elyafların çekme modülünün yapıya karşı çok hassas bir özellik gösterdikleri bilinmektedir. PAN bazlı karbon elyafların çekme modülünün, grafit bazal düzlemlerinin tercihli yönleneşimiyle kontrol edildiği daha önceki çalışmalarda gösterilmiştir [4,5].

Buna göre, bazal düzlemlerin fiber eksenine ile yaptığı açı küçüldükçe çekme modülü artmaktadır. Karbon elyafların üretiminde, poliakrilonitril kalıplardan çekilirken, moleküler çekme doğrultusunda tercihli olarak yönlendirilir ve karbonizasyon sonucunda bu yapı korunur. Dolayısıyla daha fazla çekme etkisinde kalan küçük çaplı elyaflarda tercihli yönleneşim doğal olarak daha fazla olur.



Şekil 1. Young's modülü- elyaf çapı değişimi.



Şekil 2. Çekme dayanımı - elyaf çapı değişimi.

Çekme dayanımı ile elyaf çapı arasındaki ilişki üç değişik ölçü uzunluğu için Şekil 2'de gösterilmiştir.

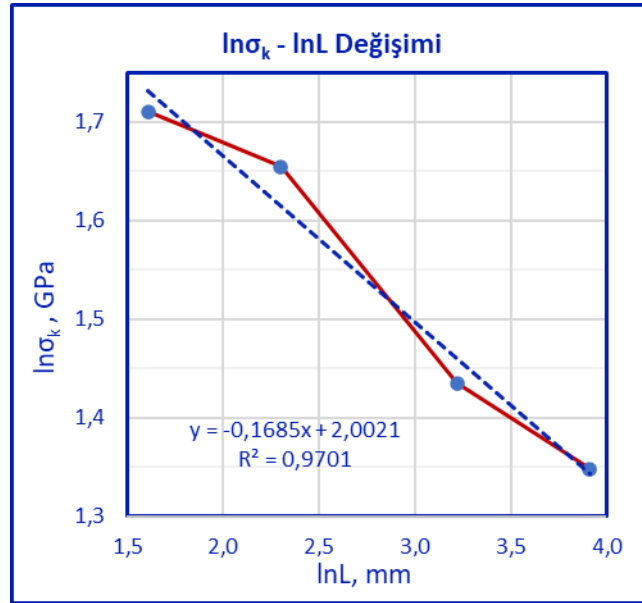
Ölçü uzunluğu büyüdükçe çekme dayanımının azaldığı bu şekilden görülmektedir. Küçük ölçü uzunluğundan elde edilen sonuçlarda, azalan elyaf çapı ile artan çekme dayanımı, daha belirgin olarak görülmektedir. Ayrıca Tablo 1'de de açıkça görüldüğü gibi, çekme dayanımı sonuçlarında önemli sapmalar görülmektedir. Çekme dayanımındaki azalmaya elyaflardaki tesadüfi rastlanan kusurların neden olduğu bilinmektedir.

Hataların en önemlilerinin elyaf yüzeyinde bulunan hatalar olduğu bir çok çalışmada gösterilmiş olmakla beraber [6,7,8,12], iç yapıyla ilgili hatalarda önemlidir, gözenek ve yabancı kalıntılar gibi. Çekme dayanımında meydana gelen sapmalara hataların neden olduğunu söylemekle beraber, elyaf çapı ve ölçü uzunluğunun değiştirilmesi sonucu, diğer bir deyişle deneyi yapılan malzemenin hacminde yapılan değişim, bahsedilen bu rastlantı kusurlarının sayısında da farklılık göstermektedir. Şöyle ki; küçük bir hacimde bulunan hata sayısı, büyük hacimdekilerine oranla daha az olacaktır. Dolayısıyla, bu durum göz önüne alarak bir seri deneyler yapılmıştır ve sonuçlar Tablo 2'de verilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar üçüncü bölümde bahsedilen istatistik yöntemle analiz edilmiştir.

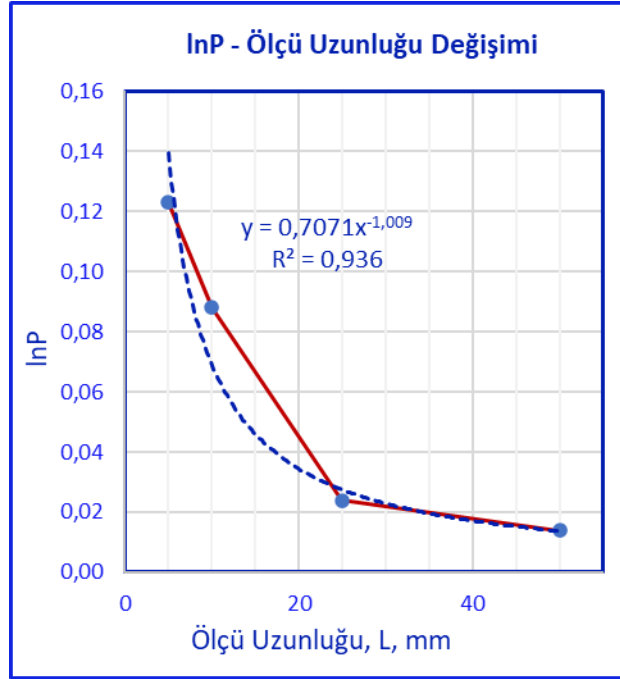
Tablo 2. 5µm çapındaki karbon elyafların değişik ölçü uzunluğunda yapılan çekme deneyi sonuçları.

Ölçü Uzunluğu (mm)	Çekme Dayanımı (GPa)	Young's Modülü (GPa)
5	5.53 ± 1.12	233 ± 16
10	5.23 ± 1.34	237 ± 19
25	4.20 ± 0.84	234 ± 24
50	3.85 ± 0.83	250 ± 27

Weibull dağılım analizinin sonuçları Şekil 3 ve 4'de verilmiştir. Logaritmik çekme dayanımı ile logaritmik ölçü uzunluğu arasındaki ilişki Şekil 3'de gösterilmiştir. Bu grafikteki noktalardan negatif eğimli bir doğru geçirilebilir ve bu eğriden de Weibull modülü $m=5.94$ olarak hesaplanmıştır. Hataların dağılım frekans faktörü olarak bilinen m genel olarak şöyle değerlendirilmektedir [11]. Yüksek m değerlerinde; hatalar çok fazladır ve düzenli bir dağılım gösterirler, örnek gruplardan alınan her bir dayanım değeri ortalama değerden önemli bir sapma göstermez ve ayrıca dayanımın ölçü uzunluğundan yaklaşık olarak bağımsız olduğunu göstermektedir. Bu çalışmada elde edilen dayanım değerinde ise oldukça fazla sapmalar bulunmuştur. Buda hesap edilen m değerinin küçük olduğunu ve çekme dayanımının örnek uzunluğuna bağımlı olduğu sonucunu çıkarmıştır. Bununla birlikte, 5µm elyaf için grafikten hesap edilen $m=5.94$ değeri, Hitchon ve Phillips'in [13] verilerinden elde edilen $m=5.4 - 6.6$ değerleriyle de iyi bir uyum sağlamıştır. σ_0 değeri de (3) nolu eşitlikten 7.88 GPa olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3. $\ln\sigma_k - \ln L$ değişimi.



Şekil 4. InP – Ölçü uzunluğu değişimi.

Değişik ölçü uzunluğunda yapılan çekme deneylerinin sonuçların Weibull olasılık eşitliği kullanılarak değerlendirilmiş ve Şekil 4'de grafiksel olarak verilmiştir. Örnek uzunluğu arttıkça kusurlardan sakınma olasılığının azaldığı bu şekilde anlaşılmaktadır. Şöyle ki, Tablo 2'den görüleceği gibi en yüksek dayanımın 5.53 GPa ile 5 mm örnek uzunluğundaki örneklerden, en düşük dayanımında 3.83 GPa ile 50 mm örnek uzunluğundaki örneklerden elde edilmiştir.

Bu çalışmadaki verilerin istatistik değerlendirilmesinde, hataların boyut dağılımı göz önüne alınmıştır. Özet olarak, karbon elyafların çekme dayanımının ölçü uzunluğu ve fiber çapına doğrudan bağlı olduğu, bu duruma elyaf yüzeyindeki ve içindeki kusurlardan başka, fiberlerin üretim işlemlerine de bağlı olduğu sonuçları çıkarılmaktadır. Fakat, elyaflardaki hataların boyut ve şekilleri hakkında daha fazla bilgi sahibi olmak için daha ayrıntılı istatistik çalışmalar yapılması gerekmektedir.

5. Sonuçlar

Bu çalışmada kullanılan değişik çaplardaki yüksek dayanımlı karbon elyafların çekme dayanımlarının elyaf çapına bağlı olduğu bulunmuştur. Buna göre, elyaf çapı küçüldükçe çekme dayanımı da artmaktadır. Çekme dayanımı ölçü uzunluğu ile önemli ölçüde etkilenmiş ve ölçü uzunluğu küçüldükçe çekme dayanımı artmıştır. Weibull analizi sonucunda, elyaflardaki hatalardan sakınma olasılığının artan ölçü uzunluğu ile azaldığı sonucu bulunmuştur.

Kaynaklar

- [1] W. Ruland, Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 4, eds. P. L. Walker (M. Dekker, New York, 1968) pp. 1-84.
- [2] E. İ. Şahin, Microwave electromagnetic shielding effectiveness of ZnNb₂O₆-chopped strands composites for radar and wideband (6.5-18 GHz) applications, Lith. J. Phys. **62**(3), 161-170 (2022).
- [3] E. İ. Şahin, M. Emek, J. E. F. M. Ibrahim, Instrumental measurements laboratory, 1st ed. (İksad Publishing House, Ankara, 2023).
- [4] R. Bacon, Carbon Fibers From Rayon Precursors, in Chemistry and Physics of Carbon, Vol 9, eds. P. L. Walker, P. A. Thrower (M. Dekker, New York, 1973) pp. 1-102.
- [5] D. H. Isaac, S. Ozbek, & J. G. Francis, Processing of carbon fibers: texture enhancement induced by hot stretching, Materials and Manufacturing Processes **9**(2), 179-197 (1994).
- [6] J. V. Sharp, & S. G. Burnay, Carbon fibres: their composites and applications, Plastics Institute, 68, London, (1971).
- [7] D. J. Thorne, Distribution of internal flaws in acrylic fibers, Journal of Applied Polymer Science, **14**, 103-113 (1970).

- [8] C. P. B. Jr, A self-consistent weibull analysis of carbon fibre strength distributions, *Fibre Science and Technology*, **16**(2), 81-94 (1982).
- [9] K. M. Lyons, B. A. Newcomb, K. J. McDonald, H. G. Chae and S. Kumar, Development of single filament testing procedure for polyacrylonitrile precursor and polyacrylonitrile-based carbon fibers, *Journal of Composite Materials*, **49**(18), 1-10 (2014).
- [10] D. Li, C. Lu, L. Wang, S. Du, Y. Yang, A reconsideration of the relationship between structural features and mechanical properties of carbon fibers, *Materials Science and Engineering: A*, **685**, 65–70 (2017).
- [11] W. Weibull, A statistical distribution function of wide applicability, *Journal of Applied Mechanics*, **18**, 293-297 (1951).
- [12] J. W. Johnson, Factor affecting the tensile strength of carbon-graphite fibres, *Applied Polymer Symposia*, **9**, 229-243 (1969).
- [13] J. W. Hitchon, D. C. Phillips, The dependence of the strength of carbon fibres on length, *Fibre Science and Technology*, **12**, 217–233 (1979).