

OKSİJEN PLAZMA YÜZEY İŞLEMİNİN KARBON LİF MUKAVEMETİNE ETKİSİ

Seçkin ERDEN
Hasan YILDIZ

Ege Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü 35100 - Bornova, İzmir

ÖZET

Lif dolgu ile bağlayıcı matris arasındaki ara yüzey bağı, kompozit malzemelerin mekanik performansının anahtarıdır. Lif/matris ara yüzey dayanımının artırılması yoluyla kompozit mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmaktadır. Bu nedenle, genellikle lif yüzey işlemleri ya da matris modifikasyonu yoluyla polimerik kompozitlerde lif/matris uyumu artırılır. Bu çalışmada karbon lifler, atmosferik oksijen plazma ortamında sürekli olarak ve değişen sürelerde yüzey işlemine tabi tutulmuştur. Plazma işlemi sonrasında lif çaplarının değişmediği görülmüştür. Filaman çekme testleri sonucunda, oksijen plazma yüzey işleminin karbon lif dayanımını etkilemediği bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Karbon lif yüzey modifikasyonu, Sürekli atmosferik oksijen plazma işlemi, Hidrofilite, Filaman çekme dayanımı.

EFFECT OF OXYGEN PLASMA SURFACE TREATMENT ON CARBON FIBER STRENGTH

ABSTRACT

Interfacial adhesion between the reinforcing fiber and the binding matrix is the key to the mechanical performance of composite materials. Composite mechanical properties are aimed to enhance by increasing fiber/matrix interfacial strength. Therefore, fiber/matrix compatibility in polymeric composites is usually enhanced via fiber surface treatment or matrix modification. In this work, carbon fibers were surface treated in an atmospheric oxygen plasma continuously for different exposure periods. Fiber diameters remained unchanged after surface treatment. Single fiber tensile tests resulted in unchanged carbon fiber strength.

Keywords: Carbon fiber surface modification, Continuous atmospheric oxygen plasma treatment, Hydrophilicity, Single fiber tensile strength.

1. GİRİŞ

Lif takviyeli kompozit malzemeler, genel olarak lif dolgu, bağlayıcı matris ve bu iki bileşenin arasında yer alan ve sağladığı bağ kuvveti ile kompozitin dayanımını etkileyen ara bölgeden oluşur. Bu nedenle, kompozitin mekanik performansını arttırmak amacıyla ara yüzey dayanımını iyileştirme yoluna gidilmektedir. Ara yüzey bağı, mekanik etkileşim, adsorpsiyon ve ıslanma, elektrostatik çekim, kimyasal bağ, reaksiyon bağı ve değişim reaksiyonu bağı gibi mekanizmalara bağlıdır. Bu temel mekanizmaların yanısıra, hidrojen bağı, van der Waals kuvvetleri ve diğer düşük enerjili kuvvetler de etkili olabilmektedir [1]. Lif/matris uyumunun arttırılması, lif ve matris üzerinde birtakım modifikasyonlar gerçekleştirilmesi yoluyla gerçekleştirilmektedir. Bunlar genel olarak, lif yüzey işlemleri, matris modifikasyonu ve uyum arttırıcı kaplamalar şeklinde gruplandırılabilir.

Karbon lif takviyeli polimer matrisli kompozitler, yüksek yük taşıma kapasitesi ve alçak yoğunlukları nedeniyle, özellikle son yirmi yılda, hafif yapıların tasarımı ve imalatında kullanılmaktadır. Yüksek performanslı kompozitlerde termosetlerin yaygın olarak kullanımının yanısıra, termoplastikler de düşük su absorpsiyonu, kimyasal direnç, yüksek darbe dayanımı, şekillendirilebilirlik, boyutsal kararlılık, geri dönüşüm, toksik ve korozif olmama gibi çeşitli özellikleri nedeniyle talep görmeye başlamıştır [2]. Termoset kompozit özelliklerinin iyileştirilmesi ve termoplastiklerdeki düşük çözünürlük, yüksek erime viskozitesi, reaktif grupların azlığı gibi nedenlerden oluşan düşük lif/matris ara yüzey dayanımını arttırmak için, ara yüzey bağı özelliklerinin geliştirilmesi gerekir. Kompozit imalat prosesindeki zorluklar ve ara bölgenin etkin kontrol edilememesi, çoğu polimerik kompozitin potansiyeli altında kullanımına yol açmakta, buna çözüm getirmek için de, lif/matris uyumunu arttırıcı çalışmalar yapılmaktadır.

Bu çalışmada kullanılan lif yüzey işleme yöntemi olan plazma, negatif yüklü elektronlar, pozitif yüklü iyonlar ve nötr atomlar ve/veya moleküller içeren ve elektrik ileten bir ortamdır. Plazma işlemi sırasında açığa çıkan serbest radikaller, katı cisimlerle temas eder ve yüksek verimde enerji takasına neden olurlar. Bunun sonucunda, bağlı miktarları işlem şartlarına bağlı olmak üzere, dört temel etki ortaya çıkar: Yüzey temizleme, aşınma ya da iç dağlama, çapraz bağlanma ve yüzey aktivasyonu. Diğer yandan, plazma işlemi sadece yüzeydeki molekül tabakalarını (~10 nm) etkiler ve bu yüzden bulk lif özelliklerini değiştirmez [3]. Çalışmada, karbon liflere, plazma yüzey işlemlerinden biri olan oksijen plazması uygulanmıştır. Kullanılan sistem sürekli işleme uygun olduğundan, lif/matris ara yüzey dayanımını arttırmaya

yönelik olarak, kompozit üretim hattına adapte edilebilecek bir modifikasyon ünitesi olarak düşünülebilir. Gerçekleştirilen sürekli atmosferik oksijen plazma yüzey işleminin karbon liflere etkilerini incelemek amacıyla, lif çapı hesabı ve filaman çekme testi yapılmıştır.

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Malzemeler

Dolgu malzemesi olarak seçilen HexTow™ AS4 12K sürekli, yüksek dayanımlı, yüksek birim uzamalı, dolgusuz ve endüstriyel yüzey işlemi görmüş PAN-bazlı karbon lifler, Hexcel Corporation (Duxford, Cambridge, Birleşik Krallık) tarafından sağlanmıştır.

Liflerin yüzey işleminde oksitleyici olarak BOC'den (Surrey, Birleşik Krallık) temin edilen oksijen gazı kullanılmıştır.

2.2. Sürekli Atmosferik Oksijen Plazma Yüzey İşlemi

Karbon liflerin sürekli oksijen plazma yüzey işlemi, bir Openair-Plasma-Technology sistemi (single rotating FLUME Jet RD1004, Plasmatreat, Steinhagen, Almanya) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Plazma ortamı, 5,5 bar basınç altında ve 35 L/dak akış hızında, 2,1 kW'lık güç kullanılarak oksitleyicinin iyonizasyonu ile oluşturulmuştur.

Besleme silindirinden salınan karbon lif demeti, T-şeklinde bir borslikat cam (PTU50/25, QVF Process System Ltd, Stafford, Birleşik Krallık) içinden geçirilmiş ve sürekli olarak işleme tabi tutulmuştur. Toplama silindiri hızı değiştirilerek, liflerin plazma ortamında farklı sürelerde kalmaları sağlanmıştır. Kullanılan besleme hızları 0,15, 0,33 ve 0,75 m/dak, bunlara karşılık gelen plazma süreleri ise sırasıyla 4, 1,8 ve 0,8 dakikadır (Tablo 1). Kullanılan plazma sistemi ve düzeneği ile ilgili detaylı anlatım ve şematik gösterim daha önce verilmiştir [4].

Tablo 1. Plazma süresi ile sürekli işlem hattı hızının korelasyonu

Sürekli işlem hattı hızı [m/dak]	0	0,75	0,33	0,15
Plazmaya maruz kalma süresi [dak]	0	0,8	1,8	4

2.3. Lif Çaplarının Wilhelmy Yöntemiyle Bulunması

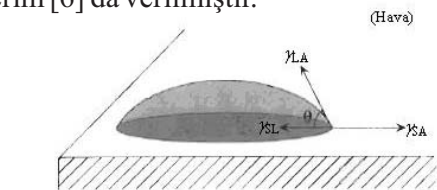
Wilhelmy plakası yöntemi, çevresi bilinen düz plaka ya da ince liflerin temas açılarının dolaylı yoldan ölçümü için mükemmel bir yöntemdir. Bunun için, çok hassas bir terazi ve üstüne ölçüm sıvısının yerleştirildiği motor kontrollü

Temas açısı deneyleri, asal gaz ortamında ve yüksek sıcaklıklarda da gerçekleştirilebilir. Klasik Wilhelmy deneyinde, hassas terazi ile ölçülen F kuvveti, yer çekimi, ara yüzey, kaldırma kuvveti ve hidrodinamik kuvvetlerin toplamıdır. Alçak molekül ağırlığına sahip sıvılarda ise, kayma kuvvetleri ihmal edilebilir. İnce liflerde (100 μm 'den küçük çaplarda) ise, kaldırma kuvveti de ihmal edilebilir ve aşağıdaki basitleştirilmiş eşitlik elde edilir [5]:

$$\gamma_{LA} \cdot \cos\theta = \frac{F}{p} = \frac{\Delta m \cdot g}{\pi \cdot d_f} \quad (1)$$

Burada, γ_{LA} sıvının havada ölçülen yüzey gerilimi, θ temas açısı, F ölçülen kuvvet değeri, p numunenin çevresi, Δm ölçülen kütle değişimi, g yer çekimi ivmesi ve d_f lif çapıdır. Temas açısı θ 'nın 0° olduğu, γ_{LA} yüzey gerilimi bilinen bir sıvının kullanımı ile numunenin p çevresi ve buradan da d_f lif çapı hesaplanabilir. Daha sonra da kuvvet ölçümü yapılarak ve p çevre değerine bölünerek, bilinen γ_{LA} yüzey gerilimine sahip başka bir sıvının temas açısı bulunabilir. En genel halde, katı (yapışma yüzeyi), sıvı (yapıştırıcı) ve hava (gaz) fazlarının yüzey gerilimi dengesi ve temas açısı şematik olarak Şekil 1'de verilmiştir.

Lif çapı ölçümlerinde, 0,1 μg hassaslıkta bir terazi (4504 MP8, Sartorius, Göttingen, Almanya) kullanılmıştır. 0,1 mm/dak hızla sıvıya daldırılıp çıkarılırken lif kütlelerinde meydana gelen değişim, hassas terazi ölçümleri bilgisayara aktararak Agilent VEE Pro (Agilent Technologies, Inc, Santa Clara, A.B.D.) ölçüm yazılımı aracılığıyla kaydedilmiştir. Lif çaplarının bulunmasında test sıvısı olarak n-Dodekan ($\gamma_{LA}=25,4$ mN/m, %99 saflıkta, Fischer Scientific, Birleşik Krallık) kullanılmıştır. Kullanılan deneysel sistem, Wilhelmy tekniğiyle dinamik temas açısı ölçümü hakkında detaylı anlatım ve şematik gösterim [6]'da verilmiştir.



Şekil 1. Katı ile sıvı faz arasındaki temas açısı [6].

2.4. Lif Mekanik Özelliklerinin Bulunması

Atmosferik oksijen plazma yüzey işleminin lif dayanımına etkisini belirlemek amacıyla, işlem görmüş ve görmemiş liflere ISO 11566'ya göre filaman çekme testi uygulanmıştır. Testlerde, 20 N'luk yük sensörü takılan bir çekme cihazı (TST 350 Tensile Stress Testing System, Linkam Scientific Instruments, Surrey, Birleşik Krallık) kullanılmıştır. Lif demetlerinden rastgele seçilen filamanlar, bir siyanoakrilat yapıştırıcıyla (Industrial Grade Superglue, Everbuild Building Products Ltd, Leeds,

Birleşik Krallık) karton çerçevelere yapıştırılmış ve gece boyunca katılaşmaya bırakılmıştır. Filamanlar, Linksys yazılımı (Linkam Scientific Instruments, Surrey, Birleşik Krallık) kullanılarak 25 mm'lik ölçü boyu için ve 0,01 mm/s hızla test edilmiştir. 25 numune test edilmiş ve sonuçların istatistiksel analizi de yapılmıştır. Liflerin çekme dayanımı aşağıdaki formüller kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (2)$$

$$A = \frac{\pi \cdot d_f^2}{4} \quad (3)$$

Burada, σ lifin kopma dayanımı, F kopma yükü, A kesit alanı ve d_f lif çapıdır.

3. BULGULAR

3.1. Lif Çapları

Lif çaplarının oksijen plazması sonucunda değişmediği, imalatçı değerinden sapmadığı hesaplanan değerlerin hata aralığında kaldığı görülmüştür (Tablo 2).

Tablo 2. Lif çaplarının plazma süresi ile değişimi (*: [7])

Plazma süresi [dak]	0*	0,8	1,8	4
d_f [μm]	7,1	7,133 \pm 0,123	7,115 \pm 0,158	7,108 \pm 0,134

3.2. Lif Dayanımı

Filamanlara uygulanan çekme testlerinin sonuçları Tablo 3'te verilmiştir. Elde edilen çekme dayanımı değerleri hata aralığı sınırında kalmakta ve plazma işlemi sonucunda lif dayanımının değişmediğini göstermektedir.

Tablo 3. Lif dayanımının plazma süresi ile değişimi

Plazma süresi [dak]	0	0,8	1,8	4
Filaman çekme dayanımı [MPa]	3550,0 \pm 310,0	3448,6 \pm 608,4	3716,9 \pm 551,9	3649,0 \pm 691,0

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Yapılan çalışmada, karbon liflerin sürekli atmosferik oksijen plazmasında yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmiş, işlemin etkilerini belirlemek amacıyla da, lif çapları hesaplanmış ve lif dayanımındaki değişim incelenmiştir.

Deneyler sonucunda elde edilen lif çaplarının neredeyse hiç değişmemiş olması, oksijen plazmasının önemli bir yüzey hasarı ya da dağlanmasına yol açmadığına işaret etmektedir. Ayrıca, hesaplanan çap değerlerindeki farkın plazma işleminin sınırı olan ~ 10 nm mertebesinde kalması, lif hacim özelliklerinde değişim olmadığı izlenimini doğurmaktadır.

Sonuç olarak, oksijen plazma yüze işlemleri gören liflerin çapları, imalatçının belirttiği 7mm değerinden sapmamıştır; çok küçük oynamaların yüzeideki pürüzlülük ve dolayısıyla yüze alanı artışına işaret edebileceği düşünülebilir. Ayrıca, yüksek hızlardaki (düşük plazma süresi) çok küçük çap fazlalığının plazma süresi artışıyla azalması, karbon liflerin yüzeideki nisbeten zayıf dış katmanın ortadan kalktığı izlenimini de vermektedir.

Filaman çekme testleri sonucunda lif dayanımında önemli bir fark görülmemesi, oksijen plazmasının karbon lif mekanik özelliklerini olumsuz etkilemediği sonucunu doğurmaktadır. Hesaplanan gerilme değerleri hata aralığında kalmakta, dolayısıyla da önemli bir fark görülmemektedir.

Elde edilen bulgular, sürekli atmosferik oksijen plazma yüze işleminin karbon lif takviyeli polimerik kompozitlerde lif/matris uyumunu, yani ara yüze bağı ve dayanımı arttırmak, dolayısıyla da kompozit malzeme mekanik özelliklerini iyileştirmek amacıyla kullanılabilceği konusunda umut vermektedir.

5. TEŞEKKÜR

Bu çalışma, TÜBİTAK-2214 burs programı ve Ege Üniversitesi BAP-06-MÜH-030 no.lu bilimsel araştırma projesi kapsamında gerçekleştirilmiştir. Yazarlar, TÜBİTAK ve Ege Üniversitesi'ne destekleri için teşekkür ederler.

KAYNAKLAR

[1] Erden, S., Yıldız, H., (2007), Enhancement of Interfacial Strength in "Carbon Fiber/Thermoplastic Matrix" Composites, III. International Technical Textiles Congress, s.426-445, 1-2 December, Istanbul.

[2] Bismarck, A., Lee, A.F., Saraç, A.Z., Schulz, E., Wilson, K., (2005), Electrocoating of Carbon Fibres: A Route for Interface Control in Carbon Fibre Reinforced Poly Methylmethacrylate?, Composites Science and Technology, 65, s.1564-1573.

[3] Li, R., Ye, L., Mai, Y., (1997), Application of Plasma Technologies in Fibre-Reinforced Polymer Composites: A Review of Recent Developments, Composites Part A, 28A, s.73-86.

[4] Erden, S., Yıldız, H., (2008), Plasma Oxidation of Carbon Fibers for Increased Hydrophilicity, Proceedings of 12th International Materials Symposium, s.693-701, October 15-17, Denizli.

[5] Leibniz Institut für Polymerforschung Dresden, <http://www.ipfdd.de/Contact-angle-Labs.1122.0.html?&L=0>, (17/10/2006).

[6] Erden, S., (2009), Karbon Fiberlerden İmal Edilen Kompozit Yapılarda, Fiber Yüze İşlemlerinin Fiber, Ara Bölge Ve Kompozit Yapı Özelliklerine Etkilerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Tez Danışmanı: Yıldız, H., Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bornova.

[7] Hexcel Ürün Bilgisi,

http://www.hexcel.com/NR/rdonlyres/5659C134-6C31-463F-B86B-4B62DA0930EB/0/HexTow_AS4.pdf (01/10/2007).