



KNT-Cam Fiber Takviyeli Kompozitlerin Kırılma Tokluğunun Birleşik Bir Güçlendirme Stratejisi ile İyileştirilmesi

Kaan Yıldız^{1*}, İdris Gürkan², Fırat Turgut³, Hülya Cebeci^{4*}

¹ İstanbul Teknik Üniversitesi, Uçak ve Uzay Bilimleri Fakültesi, Uçak Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye (ORCID: 0000-0002-2670-8619)

² İstanbul Teknik Üniversitesi, Uçak ve Uzay Bilimleri Fakültesi, Uçak Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye (ORCID: 0000-0002-2740-7041)

³ İstanbul Teknik Üniversitesi, Uçak ve Uzay Bilimleri Fakültesi, Uçak Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye (ORCID: 0000-0002-9414-2979)

⁴ İstanbul Teknik Üniversitesi, Uçak ve Uzay Bilimleri Fakültesi, Uçak Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye (ORCID: 0000-0002-0264-6484)

(İlk Geliş Tarihi 1 Aralık 2019 ve Kabul Tarihi 31 Aralık 2019)

(DOI: 10.31590/ejosat.661648)

ATIF/REFERENCE: Yıldız, K., Gürkan, İ, Turgut, F & Cebeci, H. (2019). KNT-Cam Fiber Takviyeli Kompozitlerin Kırılma Tokluğunun Birleşik Bir Güçlendirme Stratejisi ile İyileştirilmesi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (17), 1325-1333.

Öz

Düzlem-dışı yükleme durumlarında karşılaşılan düşük katmanlararası mekanik özellikler, cam fiber takviyeli kompozitlerin (GFRP) sahip olduğu en büyük kusurlardan birisi olarak bilinmektedir. Fiber üzerinde hiyerarşik yapıdaki nano boyutta güçlendiriciler (örneğin: karbon nanotüpler (KNT'ler)), sahip oldukları sıradışı mekanik özellikler ve düşük yoğunlukları sayesinde kompozitlerin katmanlararası özelliklerini geliştirmek için kullanılmaktadır. Bahsedilen bu iyileştirmeler, yapıda herhangi bir ciddi ağırlık artışına sebep olmadan gerçekleştirilebilmektedir. Özellikle, yapısal iyileştirmelerin ağırlık artışından bağımsız olarak yapılması havacılık ve uzay yapıları uygulamalarının bir isteri olup, KNT'lere bu alanda geniş bir araştırma alanı oluşturmaktadır. Yapılan bu çalışmada, KNT-takviyeli GFRP'lerin mekanik özellikleri incelenmiştir. KNT'lerin epoksi matris içerisinde dağıtılması ve cam fiber üzerinde direkt olarak büyütülmesi olmak üzere iki farklı güçlendirme stratejisi ele alınmıştır. Bunlardan ilki cam fiber üzerinde karışık mimaride KNT büyütülmesi (F-GFs) olarak bilinirken, diğeri ise nano-tüp takviyeli kompozitler (NRC) olarak literatürde yer edinmiştir. Bu iki farklı güçlendirme stratejisinin kullanılmasıyla elde edilen kompozitler ise bu çalışmada karışık nano-takviyeli kompozitler (F-NRC) olarak ele alınmıştır. Bu çalışmanın odak noktası olarak F-GF ve F-NRC'ler seçilmiştir ve güçlendirme stratejilerinin potansiyeli laboratuvar ölçütlerinde deneysel olarak incelenmiştir. Üretilen kompozitlerin fiberleri üzerindeki hiyerarşik KNT yapılanması taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ile gözlenmiştir. Ayrıca, Raman spektroskopisi ve termogravimetrik analiz (TGA) ile KNT'lerin kalitesi ve ısıl kararlılığı araştırılmıştır. Kompozitlerin mekanik özellikleri ise Mod-I kırılma tokluğu testi ve tek yönlü kompozit çekme testi ile karakterize edilmiştir. Her ne kadar F-NRC'lerin kırılma tokluğunda %150'lik iyileştirmeler gözlenmiş olsa da çekme dayanımında, cam fiberlerin KNT üretimi sırasında maruz kalınan ısıl işlemin sonucu olarak %25'lik azalma elde tespit edilmiştir. Mekanik testler sonucunda elde edilen bulgular, yukarıda belirtilen karakterizasyon çalışmalarından çıkarılan sonuçlar ile desteklenmektedir. (Minimum 250 – Maksimum 400 kelime ve içeriğinde amaç, materyal-metot, bulgular ve sonuç kısımlarını içerecek şekilde yazılmalıdır.)

Anahtar Kelimeler: karbon nanotüp, karışık fiber, cam/epoksi kompozit, kırılma tokluğu

Fracture Toughness Enhancement of Fuzzy CNT-Glass Fiber Reinforced Composites with a Combined Reinforcing Strategy

Abstract

Low interlaminar mechanical properties is the foremost drawback of glass fiber reinforced composites (GFRPs). Hierarchical nanoparticles on fibers (e.g. carbon nanotubes (CNTs)) can improve interlaminar properties of composites with negligible weight

* Sorumlu Yazar: İstanbul Teknik Üniversitesi, Uçak ve Uzay Bilimleri Fakültesi, Uçak Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye, ORCID: 0000-0002-2670-8619, yildizkaa@gmail.com

increase because of excellent mechanical properties, and low density. Interlaminar properties of composites can be enhanced with the well-dispersed CNTs in polymer matrices as it facilitates load transfer from matrix to fibers. Particularly, structural improvements with no significant weight increase are highly desirable in the aerospace industry and therefore CNTs offer a wide and interesting research area. This paper investigates the mechanical properties of CNT-reinforced GFRPs. Two reinforcing strategies were studied as dispersion of CNTs in epoxy matrix and direct growth of CNTs onto glass fibers (GFs), simultaneously. The former is referred to as nanotube-reinforced composites (NRCs) while the latter is known as fuzzy architectures. Furthermore, the combination of NRCs and fuzzy glass fibers (F-GFs), also known as fuzzy nano-reinforced composites (F-NRCs), is used to fabricate composites and identify the reinforcing capabilities through both methods. In this study, the focus is given to F-GFs and F-NRCs, and the potential of these reinforcing strategies are evaluated through experimental studies. The morphology of the fabricated composite specimens is characterized using scanning electron microscopy (SEM) to observe the hierarchical CNT structures on the fibers. Additionally, Raman Spectroscopy and thermogravimetric analyses (TGA) are conducted to evaluate the quality and the thermal stability of the samples. Mechanical properties are investigated by Mode-I fracture toughness and unidirectional (UD) composite tensile tests. Even though F-NRCs yield 150% improvement in the fracture toughness compared to baseline samples, the tensile strength of F-NRCs is found to be decreasing by 25% due to heat treatment during the CNT synthesis.

(Minimum 250 - Maximum of 400 words and content should be written in a way to include material, method, findings and results.)

Keywords: carbon nanotubes, fuzzy fiber, glass/epoxy composites, fracture toughness

1. Giriş

Fiber-takviyeli polimerler (FRP) havacılık ve uzay yapılarında birincil ve ikincil yapılar olarak sıklıkça kullanılmaktadırlar. Her ne kadar özgül dayanım ve katlıkları dikkate değer olsa da kalınlık boyunca sahip oldukları zayıf mekanik özellikler katmanlar arasında ayrılma çatlakları oluşmasına ve sonuç olarak da düzlem dışı yükler altında düşük kırılma tokluğuna sebebiyet vermektedir. Düşük kırılma tokluğunun en büyük sebepleri kalınlık boyunca takviye elemanlarının olmaması ve katmanlar arasındaki reçine miktarı fazla olan bölgede ayrılma çatlaklarının başlaması ve hızlıca yayılmasıdır. Bu bahsedilen problemler ışığında, yüksek kırılma tokluğuna sahip kuvvetlendirilmiş kompozitlerin geliştirilmesi için karbon nanotüpler (KNT'ler) gibi nanomalzemelerin kullanımı gündeme gelmiştir. KNT'lerin FRP'lere katkısı yüzey modifikasyonu (Domun vd., 2015; Gojny vd., 2004; Gojny vd., 2005; Kepple vd., 2008; Sadeghian vd., 2006; Storek vd., 2011; Veedu vd., 2006; Wicks vd., 2010; Wicks vd., 2014), arakatman kuvvetlendirmesi (Arai vd., 2008; Bilisik & Sapanci, 2019; Falzon vd., 2013; Kaynan vd., 2018; Lee vd., 2002) ve matris kuvvetlendirmesi (Ashrafi vd., 2011; Godara vd., 2009; Karapappas vd., 2009; Yokozeki vd., 2007) gibi farklı yöntemlerle incelenmiş ve sonuçlar kırılma tokluklarında artışlar ortaya koymuştur.

Karbon fiber takviyeli kompozitler (CFRP) sahip oldukları yüksek dayanım-ağırlık oranları sebebiyle havacılık ve uzay endüstrisinde oldukça rağbet gören malzemelerdir (Mallick, 2007). Yine de, cam fiber takviyeli kompozitlerin (GFRP) düşük maliyet, yüksek korozyon ve yorulma dayanımı (Harris, 1999; Mallick, 2007) gibi sebeplerle havacılık ve uzay endüstrisi yanında başka sektörlerde de daha uygun oldukları belirtilmektedir. Kalınlık yönündeki mekanik özellikler daha çok matris özelliklerinden tarafından etkilendiklerinden dolayı, KNT yardımıyla matris kuvvetlendirme stratejileri ilgi çekmektedir. Kuvvetlendirme, epoksi matris içerisinde KNT dağıtılması ile sağlanabilmektedir ve sonuç olarak çekme dayanımı, Young modülü ve kırılma tokluk değerlerinde iyileştirilmeler elde edilmektedir (Cha vd., 2017; Domun vd., 2015). Gojny vd. (Gojny vd., 2004) çift duvarlı KNT'lerin (DWCNT) epoksi matris içerisinde dağıtılması ile kompozit malzemelerin mekanik özelliklerinin nasıl değiştiğini incelemiş ve kırılma tokluklarında ~%26'lık bir artış raporlamıştır. Taramalı elektron mikroskop (SEM) ile elde edilmiş bir çatlakın görüntüsünün incelenmesi sonucu KNT'lerin çatlakların farklı kenarları arasında oluşturmuş olduğu köprü mekanizması açıkça görülmekte ve KNT dağıtılması ile ortaya çıkan kuvvetlendirmeye açıklama getirilmektedir.

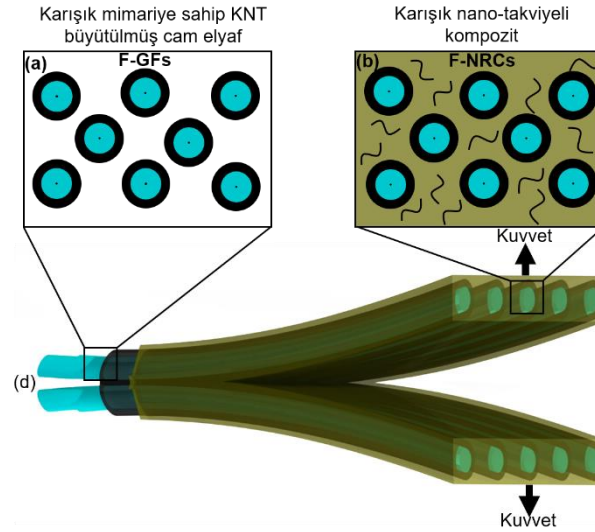
KNT miktarı düzgün bir dağılımın elde edilmesi için önemli bir parametre olmakta birlikte (Domun vd., 2015), KNT'lerin epoksi matris içerisinde iyi dağıtılması fonksiyonelleştirme ile sağlanabilmektedir (Cha vd., 2017). Ancak fonksiyonelleştirme işlemi sonucu mekanik özelliklerden taviz verilmesi söz konusudur (Gibson, 2010; Kim vd., 2006). Gojny vd. (Gojny vd., 2005) yapmış oldukları bir başka çalışmada KNT-takviyeli matrislere sahip FRP'leri incelemiş ve DWCNT katkısı ile katmanlararası kayma dayanımında (ILSS) ~%9'luk artış ortaya koymuşlardır. Dolayısıyla, KNT-katkılı matrislerin GFRP'lerin mekanik özelliklerini geliştirmede önemli bir potansiyele sahip oldukları açıktır.

KNT'ler ile yapılan yüzey modifikasyon tekniklerinden en sık kullanılanları elektroforetik biriktirme (An vd., 2012; An vd., 2018; Zhao vd., 2017) püskürtmeli kaplama (Zhang vd., 2015) ve daldırma (Jamnani vd., 2015; Li vd., 2013) teknikleri olup, kırılma tokluğu, ILSS ve arayüzey kayma dayanımı (IFSS) gibi mekanik özellikleri iyileştirdikleri gözlemlenmiştir. KNT'lerin cam fiberlerin (GF) bağlayıcılarına (sizing) karıştırılması (Warrier vd., 2010) ile başlangıç kırılma tokluğunda %10'luk iyileştirmeler gözlenmiş ancak büyük GF demetlerine bağlı olarak KNT'lerin köprüleme mekanizmalarında oluşan azalma sebebiyle ilerleme kırılma tokluğunda negatif etkiler ortaya çıkmıştır. Bunun yanı sıra, kimyasal buhar biriktirme (KBB) yöntemi sayesinde KNT büyütülmesine biçimsel kontrol sağlanmış, sıklıkla radyal yönelim gözlenmiş ve bu KNT/fiber mimarisi "karışık" fiber olarak adlandırılmıştır (Garcia vd., 2008). Wicks vd. (Wicks vd., 2010) karışık alumina fiber/epoksi kompozitler üzerinde yaptıkları çalışmalar sonucunda görsel olarak başlangıç ve kararlı-durum kırılma tokluklarında sırasıyla %63 ve %76'lık gelişmeler raporlamışlardır. Bu gelişmeler sıyrılmış KNT'ler ile kırılma toklukları arasında bir ilişki ortaya koymuş ve biçimsel kontrolün önemine dikkat çekmiştir. Termal olarak dayanıklı alumina fiberler, KBB prosesi sırasında gerekli olan yüksek sıcaklıklardan zarar görmedikleri için en büyük sorun karbon fiber (CF) ve GF'ler için ortaya çıkmaktadır. Katalitik reaksiyon ve KBB sebepli yüksek sıcaklıklar yüzünden GF'lerin çekme dayanımı düşmektedir (%56.3 (Qian vd., 2008)). Her şeye rağmen, KBB sıcaklığının 480 °C'ye düşürülmesi ve CF'lerin aşınmasını engelleyici fonksiyonel bir

kaplama kullanılması ile modül, dayanım ve IFSS değerlerinin korunumu sağlanmıştır (Li vd., 2015). Günümüzde daha basit kataliz sistemlerinin geliştirilmesi ile düşük sıcaklıklarda herhangi bir fonksiyonel kaplama kullanmadan karbon fiber üzerinde KNT sentezlenmesi üzerine çalışmalar devam etmektedir (Li vd., 2019), ancak GF ile karışık mimarilerin elde edilmesinde problemler hala mevcuttur. Karışık mimarinin KNT'lerin direkt olarak GF üzerinde sentezlenmesi ile elde edilmesi GF'lerin bozunmasına yol açmaktadır. Bağlayıcının sökülmesi ile birlikte GF'lerin dayanımı oldukça azalmakta (Thomason vd., 2019), yüzeydeki kusurlar ısıya maruz kalmaları sonucu şiddetlenmektedir (Feih vd., 2009). T-cam fiberlerin çekme özelliklerinde %58'lik düşüş raporlanmış (Kawada vd., 2012) ve E-cam fiber takviyeli kompozitlerin elastik modülünde KNT'lerin fibere tutturulması ile %25'lik azalma gözlemlenmiştir. Isıl işlem süresinin ve büyüme sıcaklığının ayarlanması ile GFRP'lerin kırılma tokluğunda yaklaşık %33'lük artış Storck vd. tarafından elde edilmiştir (Gojny vd., 2005).

Bugüne kadar yapılmış birçok çalışma KNTlerin matris içerisine ya da fiber yüzeyine katılınması ile FRP'lerin kırılma tokluğunda iyileştirmeler ortaya koymuştur. Ancak sadece birkaç çalışmada bu iki yöntemin aynı anda uygulandığı görülmüştür. Warriier vd. (Warriier vd., 2010) KNT'lerin GFRP'lerin bağlayıcısına ve matrisine karıştırılmasını incelemiş ve sonuç olarak ilerleme kırılma tokluğunda %34'lük azalma tespit ederken, başlangıç kırılma tokluğunun %28 arttığını ortaya koymuşlardır. Bir başka sonuç olarak ise KNT'lerin bağlayıcı içine karıştırılması ile ilerleme kırılma tokluğunda %51 düşüş gözlemlenmiştir. Wang vd. tarafından yapılmış olan daha yeni bir çalışmada ise KBB ile CF üzerinde sentezlenmiş çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNTs) ile matris içerisine dağılmış tek duvarlı karbon nanotüplerin (SWCNTs) ILSS üzerindeki eş etkin özellikleri incelenmiştir. KNT-büyütülmüş CFRP'ler ile KNT-katkılı matrise sahip CFRP'ler ILSS değerlerinde sırasıyla %34.8 ve %10.2lik artışlar ortaya koymuşlardır. İlginç bir şekilde, bahsedilen bu iki yöntemin birleştirilmesi ile ILSS'te %102.9'luk bir gelişme ortaya konulmuştur (Wang vd., 2017). Bilgimiz dahilinde, bu iki yöntemin birleşimi sadece birkaç araştırmacı tarafından çalışılmış olup, genel olarak bu yöntemler teker teker ele alınmıştır.

Bu çalışmada, GFRP'lerin katmanlararası kırılma toklukları yukarıda bahsedilen yaklaşımların birleştirilmesi ile incelenmiş ve geliştirilmesi hedeflenmiştir. Yönelimli KNT'ler direkt olarak GF yüzeyinde modifiye edilmiş bir KBB sistemi ile üretilmiş ve karışık cam fiber (F-GF) yapılar elde edilmiştir (Şekil 1a). Bu sırada, yüksek saflıkta KNT'ler aynı KBB sistemini kullanılarak Si yonga altkatmanlar üzerinde sentezlenmiş, epoksi matris içerisine dağılmış ve daha sonrasında bu KNT katkılı epoksi vakum infüzyon yöntemi (VIP) ile karışık fiber nano-takviyeli kompozitlerin (F-NRCs) üretiminde kullanılmıştır (Şekil 1b). Tek yönlü kompozit testleri ve Mode I katmanlararası kırılma tokluk testleri KNT katkılı GFRP'lerin kırılma tokluklarını incelemek için kullanılmışlardır.



Şekil 1 Üretilen kompozit yapıların şematikleri a) Karışık mimariye sahip KNT büyütülmüş GF (F-GF), b) karışık nano-takviyeli kompozit ve c) Mode I kırılma tokluğu testi numunesi

2. Deneysel Çalışmalar

2.1. Karbon Nanotüplerin Sentezi

Karbon nanotüp sentezi, Lindberg Blue tarafından tedarik edilen, çapı 5 cm olan bir kuvars tüpe sahip tek bölgeden oluşan özelleştirilmiş bir KBB fırını ile gerçekleştirilmiştir. KNT'ler, E-ışın buharlaşma yöntemi kullanılarak 10 nm Al_2O_3 ve 1 nm Fe ile kaplanmış Si yongalar üzerinde sentezlenmiştir. Fırın 1600 sccm helyum ve 1000 sccm hidrojen gazları altında 750 °C'ye kadar ısıtılmıştır. Fırının ısınmasının ardından bu gazlar, 15 dakika boyunca çekirdeklenme yerleri oluşturmak üzere sisteme beslenmiştir. Daha sonra 400 sccm etilen gazı, 600 sccm hidrojen ve 1000 sccm helyum gazları ile birlikte başarılı bir şekilde KNT büyütülmesi için 15 dakika boyunca tüpe gönderilmiştir.

E-cam bezayağı dokunmuş kumaş güçlendirici malzeme olarak kullanılmıştır. Dokunmuş kumaşlar, fiber yüzeyleri üzerinde hizalı KNT'lerin büyütülmesi için Fe katalizör parçacıkları ile kaplanmıştır (Yamamoto vd., 2009). Dokunmuş kumaşlar, izopropil alkolde (C_3H_8O) 50 mM'lik bir demir nitrat çözeltisine ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) batırılmış ve yönelim kontrolünü sağlamak için kontrollü nem koşulları altında 8 saat boyunca 30 °C'de bir fırında kurutulmuştur (Wicks vd., 2014). Fırından çıkarılan katalizlenmiş kumaşlar, 4×22 cm² boyutlarında kesilmiş ve KBB sisteminin kuvars tüpün merkezine yerleştirilmiştir (Yamamoto vd., 2009). KNT'leri GF fitiller

(dokunmuş kumaşlardan çıkarılmış) ve dokunmuş kumaşlar üzerinde büyütme için, yukarıda açıklanmış olan büyütme protokolü büyüme sıcaklığının 650 °C olarak ayarlanması dışında aynı şekilde kullanılmıştır. Bu değişiklik, GF çekme dayanımının aşırı derecede bozulmasını önlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir (Kawada vd., 2012; Rahaman & Kar, 2014).

2.2. Karbon Nanotüplerin Karakterizasyonu

KNT'lerin morfolojik özellikleri, çeşitli yakınlaşma oranları altında 15 kV'ta QUANTA FEG SEM kullanılarak taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Genel KNT kalitesini araştırmak için Raman spektroskopisi, 100-3000 cm⁻¹ aralığında 532 nm yeşil lazerli bir Renishaw inVia refleks mikroskobu kullanılarak yürütülmüştür. KNT'lerin ısı kararlılığını ve kalitesini belirlemek için termogravimetrik analiz (TGA) gerçekleştirilmiştir. Numuneler, 10 °C/dk ısıtma oranı ile TA Instrument SDT Q600 DSC-TGA kullanılarak oda sıcaklığından (~25 °C) 900 °C'ye kadar azot gazı ortamında ısıtılmıştır ve termal bozunma sıcaklıkları belirlenmiştir.

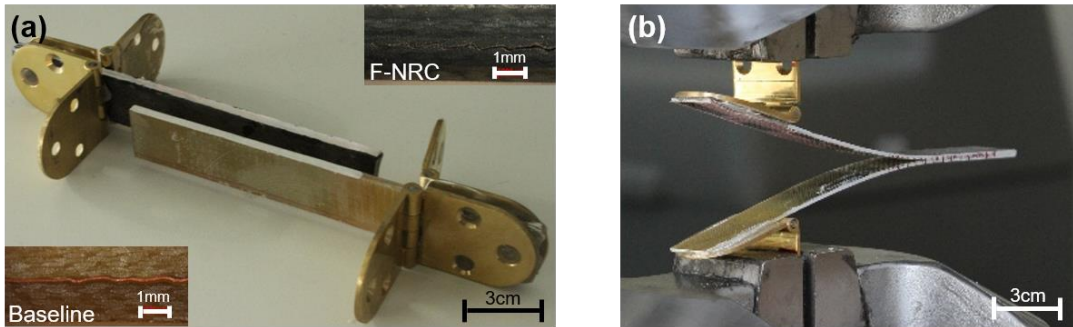
2.3. Kompozitlerin Üretimi ve Testleri

Dağıtılma işlemi için KNT'ler (ağırlıkça %0.04), bir manyetik karıştırıcı kullanılarak aseton (%95 saflık) içerisine karıştırılmıştır. Daha sonra bu solüsyon, bir filtre kağıdına dökülmüş ve kalan asetonu buharlaştırmak için KNTler 8 saat boyunca 30 °C'de kurutulmuştur. Sonrasında KNT'ler, 1800 rpm'de 80 °C'de 2 saat boyunca bir mekanik karıştırıcı kullanılarak 75 MPa'lık çekme dayanımına sahip havacılık sınıfı bir epoksi reçine olan Hexcel RTM 6 (RTM 6) içinde dağıtılmıştır.

Bir referans kompozit seti elde etmek amacıyla, ASTM D4018'e göre 15 dakika boyunca 450 °C'de He atmosferi altında numuneler tüp fırın kullanılarak ısıtılmış ve bağlayıcı pirolize edilmiştir. Pirolize edilmiş numuneler ve F-GF fitiller vakum infüzyon prosesi öncesinde düzleştirme amacıyla hizalanmış ve bir alüminyum tabaka üzerine yapıştırılmıştır. Kompozit üretiminden sonra, fitillerin uçları iki mukavva arasına gömülmüş ve Devcon 2 tone epoksi mukavvalar arasına eşit bir şekilde uygulanmıştır. Çekme testleri için, referans set (modifiye edilmemiş GF), F-GF'ler ve F-NRC'ler olmak üzere her bir set için beşer adet numune üretilmiştir. Çekme testleri, ASTM D4018'e göre 1 mm/dk test hızında numune yırtılması gerçekleşene kadar bir Shimadzu universal test makinesi (1 kN yük hücresi) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Referans numune ve F-NRC'ler 14 katmana sahip laminatlar olacak şekilde VIP kullanılarak üretilmiştir. F-NRC'lerin üretim sürecinde, en içteki 6 katman karışık fiberler olarak seçilmiş ve dıştaki 8 katman GF olarak kullanılmıştır. Islatma işlemi, 80 °C'de 740 mm Hg vakum koşulları altında yapılmıştır.

Mode I kırılma tokluk testi, referans numune ve F-NRC'ler için ve her bir sette en az 3 numune olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Bütün kompozitler saf RTM-6 ile dikdörtgen tabaka olarak üretilmişlerdir. Çift ankastrli kiriş (DCB) laminatların üretimi için, 15 µm kalınlığında ve 5 cm uzunluğunda bir ince film laminatların bir ucunda en içteki iki katman arasına yerleştirilerek bir ön çatlak oluşturulmuştur. Bütün DCB numuneleri, 20 mm genişliğinde ve 167 mm uzunluğunda olacak şekilde işlenmiştir. Menteşeler epoksi yapıştırıcısı kullanılarak numune yüzeyi üzerine yapıştırılmış ve çatlak ilerlemesini gözlemlemek için kesit alanları tükenmez kalem ile işaretlenmiştir (Şekil 2). DCB numuneleri, ASTM D5528'e göre 1 mm/dk yüklenme hızı ile MTS test makinesi kullanılarak test edilmiştir. Çatlak ilerlemesi bir kamera ile kaydedilmiş ve kırılma tokluğu her 5 mm'de bir hesaplanmıştır.



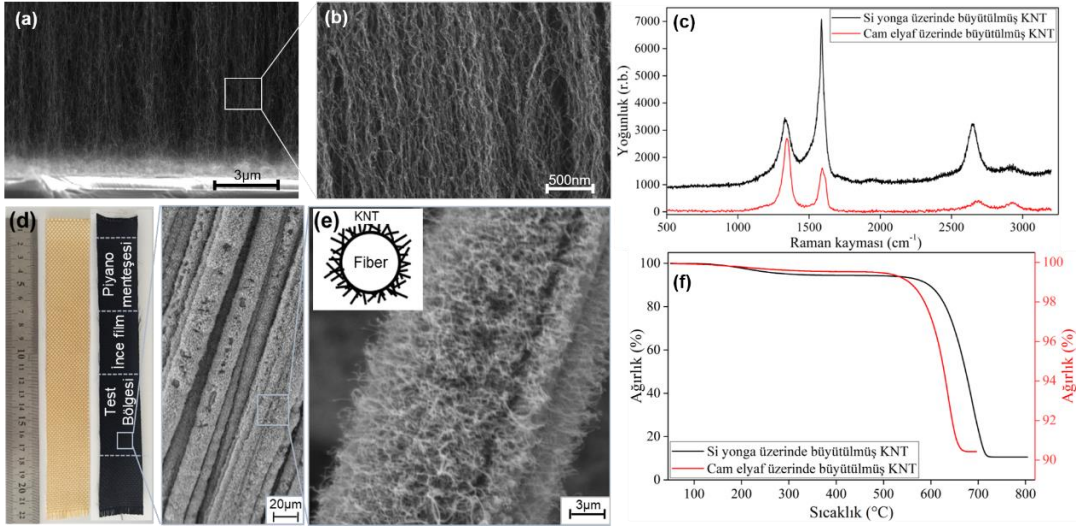
Şekil 2 a) DCB numunelerinin kesit alanı görüntüsü ve b) Mode I kırılma tokluk testi

3. Sonuçlar ve Tartışma

Biçimsel karakterizasyonlar için, Si yonga plakası (wafer) ve GF üzerinde büyütülen KNT'lerin SEM görüntüleri incelenmiş ve KNT'lerin boyları belirlenmiştir. Si yonga plakası üzerinde büyütülen ve matris içerisine dağılım amacıyla kullanılan KNT'lerin dikey yönelim gösterdiği SEM görüntüleri ile anlaşılmıştır (Şekil 3a-b). Şekil 3a büyütülmüş KNT'lerin varlığını gösterirken, daha yakından bir görüntü Şekil 3b'de gösterilmekte ve KNT'lerin dalgalı yapısını ortaya koymaktadır. Şekil 3c dokunmuş cam fiber kumaşların KNT büyütme işlemi öncesi ve sonrası hallerini göstermektedir. Şekil 3c'de gösterildiği üzere, KNT büyütme işlemi tamamlandıktan sonra dokunmuş olan kumaşların yüksek sıcaklıklara maruz kalınması ve F-GF'lerin şişmesi sebebiyle hafif bir eğrilik ortaya çıkmıştır. Şekil 3d'de verilen SEM görüntüleri, GF üzerinde sentezlenmiş KNT'lerin yaklaşık olarak 3 mikrometre boyunda olduğunu ve kısa radyal yönelime sahip olduklarını göstermektedir.

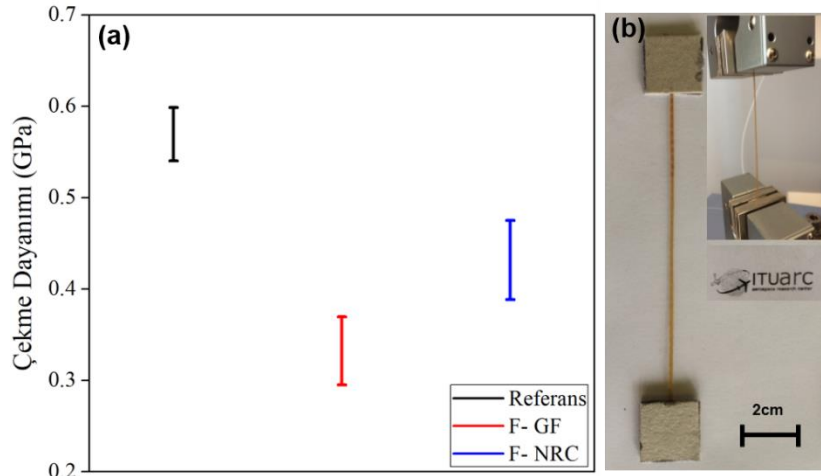
Raman Spektroskopisi hızlı ve güvenilir sonuçlar veren KNT kalitesini değerlendirmek için sıklıkla kullanılan hasarsız bir karakterizasyon yöntemi olup, bu çalışmada da kullanılmıştır. Şekil 3e’de Si yonga plakası ve GF üzerinde büyütülmüş olan KNT’lerin Raman sonuçları verilmektedir. Tipik olarak rastlanan tepelikler yaklaşık olarak 1590 cm^{-1} ve 1342 cm^{-1} de elde edilmiştir ve sırasıyla G ile D bantlarına karşılık geldikleri bilinmektedir. Si yonga plakası üzerinde büyütülen KNT’lerin I_G/I_D oranı 1.49 olarak elde edilmiş olup bu değer literatürde yapılmış KBB ile büyütülmüş olan MWCNT’lerin değerleri ile benzerlik göstermektedir (Lehman vd., 2011). Ancak F-GF numuneleri için ise, I_G/I_D oranının 0.6 olduğu görülmüş ve bu sonuç Şekil 3e’de gösterilmiştir. I_G/I_D oranındaki bu düşüş, kusura sahip KNT’lerin grafitik karbonları domine etmesine bağlanabilir. Benzer I_G/I_D oranları fiber üzerinde KBB ile sentezlenmiş MWCNTler için diğer çalışmalarda elde edilmiş (Boroujeni vd., 2016; Wang vd., 2017) ve sebep olarak düşük büyütme sıcaklıkları gösterilmiştir.

Si yonga plakası üzerinde büyütülmüş KNT’lerin TGA sonucu $590\text{ }^\circ\text{C}$ ve $685\text{ }^\circ\text{C}$ ’de %10 ve %50’lik kütle kayıpları olduğunu göstermektedir. Benzeri bir sonuç literatürde başka araştırmacılar tarafından da verilmektedir (Meshot vd., 2009). Diğer yandan TGA F-GF üzerinde büyütülmüş olan KNT’lerin hacim yüzdesini bulmak için kullanılmıştır (An vd., 2018; Zeiler vd., 2016). Elde edilen bilgilere göre $550\text{ }^\circ\text{C}$ ’de %1’lik kütle kaybı görülmüştür ve F-GF yüzeyinde birikmiş olan nemin buharlaşması sonucu olduğu düşünülmektedir. Ayrıca GF’lerin üzerinde bulunan bağlayıcının katalizleme ve KNT büyütme esnasında yüksek sıcaklıklar ($650\text{ }^\circ\text{C}$) sebebiyle yüzeyden kaldırıldığı düşünülmektedir. Sıcaklık $700\text{ }^\circ\text{C}$ ’ye ulaştığında ise kütle kaybının %9 civarında durduğu gözlemlenmiş ve buna istinaden GF yüzeyinin ağırlıkça %8 KNT ile kaplandığı hesaplanmıştır.



Şekil 3(a ve b) Si yonga plakası üzerinde büyütülmüş olan KNT’lerin SEM görüntüleri, (c) Fe parçacıklarıyla kaplanmış ve KNT büyütülmüş dokunmuş kumaş, (d) F-GF’lerin SEM görüntüleri, (e) Si yonga plakası ve GF üzerinde büyütülmüş KNT’lerin Raman Spektroskopisi ve (f) Si yonga plakası ve GF üzerinde büyütülmüş KNT’lerin TGA sonuçları

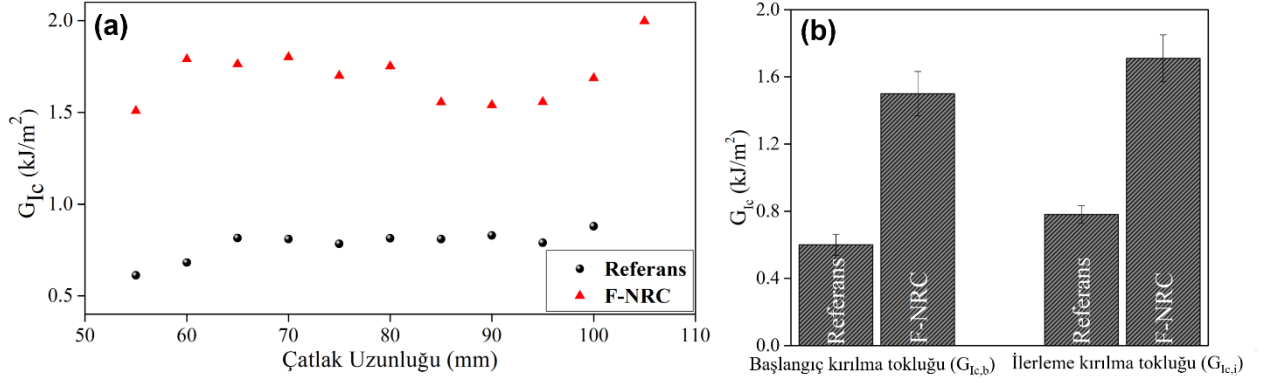
Tek yönlü kompozit çekme test sonuçları Şekil 4a’da referans, F-GF ve F-NRC numuneleri için gösterilmektedir. Şekil 4b’de ise bir test numunesinin fotoğrafı görülmektedir. Sonuçlar karışık mimarinin GF’lere eklenmesi ile birlikte çekme dayanımında %42’lik bir düşüşün ortaya çıktığını göstermektedir. Karışık mimari ile birlikte epoksi içerisine KNT dağıtılmasının birleştirilmesi bu düşüşü azaltarak %24 seviyelerine getirmiştir.



Şekil 4 a) Referans numune, F-GF ve F-NRC’lerin çekme dayanımı ve b) tek yönlü kompozitlerin çekme testi

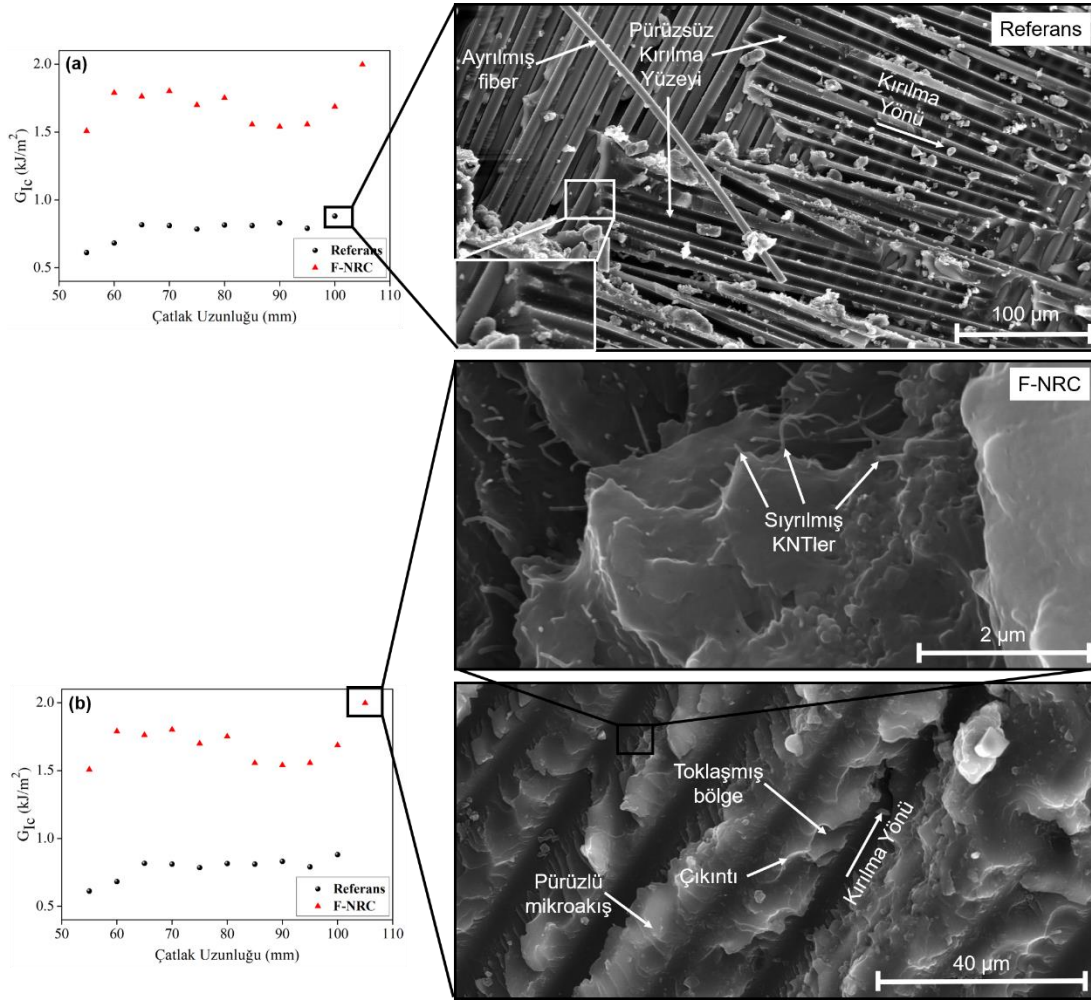
Mode I kırılma test sonuçlarına göre referans ve F-NRC numunelerinin başlangıç ve ilerleme direniş eğrileri (R-curve) elde edilmiş ve Şekil 5a’da gösterilmişlerdir. Ortalama başlangıç ve ilerleme kırılma tokluk değerleri ($G_{Ic,b}$ ve $G_{Ic,i}$) Şekil 5b’de gösterilmektedir. Çatlak başlangıcından sonra F-NRC numunelerinin başlangıç kırılma tokluklarının referans numunelerine göre %150’lik bir e-ISSN: 2148-2683

iyileştirmeye sahip oldukları görülmüştür. Benzer bir eğilim $G_{Ic,i}$ değerleri için de gözlemlenmiştir. Ortalama $G_{Ic,i}$ değerleri referans ve F-NRC numuneleri için 0.78 ve 1.70 kJ/m² olarak elde edilmiştir. Kırılma tokluğunda elde edilmiş olan iyileştirilmelerin daha detaylı incelenmesi için fraktografi yöntemi kullanılmıştır.



Şekil 5 Referans numune ve F-NRClerin a) başlangıç ve kararlı-durum direniş eğrileri ve b) başlangıç ve ilerleme kırılma toklukları

Nano-katkıların mekanik özellikler üzerindeki etkilerini daha iyi anlayabilmek için kırılma analizi ile fraktografi incelemeleri Şekil 6'da gösterilen SEM görüntüleri ile gerçekleştirilmiştir. Referans numunelerin kırılma yüzeylerinde, ayrılmış fiberler ve matris üzerindeki pürüzsüz bölgeler, fiber ile matris arasında zayıf arabölge olduğunu işaret etmektedir. Buna ek olarak, referans numunelerin kırılma yüzeyi üzerinde ayrılmış fiberlere rastlanmıştır (Şekil 6a) ve bu fraktografik gözlemler, göreceli olarak düşük $G_{Ic,b}$ ve $G_{Ic,i}$ değerlerini açıklamaktadır (Wicks vd., 2014). Şekil 6b'de görüldüğü üzere F-NRC'lerin kırılma yüzeyleri matris birleşme hasarı tarafından baskın olarak karakterize edilmiş ve yüzeyler referans numunelere göre daha pürüzlü olduğu görülmüştür. Kırılma yüzeyleri ve Mode I test sonuçları incelendiğinde, KNT-takviyeli yapıların matris-fiber etkileşimini daha iyi bir biçimde koruduğu görülmektedir. F-NRClerin $G_{Ic,b}$ ve $G_{Ic,i}$ değerlerinde hafif artış numunelerin pürüzlü yüzeylere sahip olması sebebi ile olduğu düşünülmektedir; ek olarak belirlenen çıkıntılar daha planlı ve pürüzlü mikroakış daha belirgindir (Greenhalgh, 2009). Ayrıca F-NRC'lerin fiber izlerinde sıyrılmış KNT'lere rastlanmıştır ve bu durum fiber ile matris arasında oluşan köprü mekanizmasını işaret etmekte, ayrılmaya karşı yapıyı güçlendirmektedir. KNT'ler genel olarak çatlak yüzeyine dik olacak şekilde yüzeyden sökülürken, dolayısıyla da sökülme işlemi tamamlanmaya kadar çatlak ucunun açılmasını yavaşlatmaktadır (Wicks vd., 2010). Bunlara ek olarak KNT katkısının en önemli amaçlarından bir tanesi de yükleri taşımak ve fiber ile matris arasında yük transferini gerçekleştirmek, dolayısıyla da yapılan bu çalışmada da görülmüş olduğu üzere kırılma tokluğunu geliştirmektedir.



Şekil 6 SEM mikrograftı görüntüleri a) referans numune ve b) F-NRC

4. Sonuç

Yapılan bu çalışmada F-NRC'lerin katmanlararası kırılma toklukları incelenmiştir. İki farklı KNT-katkı yöntemi birleştirilmiş ve kompozitlerin düzlem dışı yöndeki mekanik özelliklerinde iyileştirmeler elde edilmiştir. Kırılma tokluğu analizleri öncesinde GFRP'lerin çekme dayanımlarında beklenen düşüşü gözlemlemek için testler gerçekleştirilmiş ve KNT katkısı ile düşüşler tespit edilmiştir (F-GF için %42, F-NRC için %24). Çekme dayanımındaki bu düşüşlerin sebebi olarak ise KNT büyütülmesi sırasında maruz kalınan yüksek sıcaklıklar (650 °C) olarak gösterilmiştir. Yapılmış olan Mode I ilerleme kırılma tokluğu testlerine göre F-NRC'ler, referans numunelere göre %150'lik bir artış göstermişlerdir. Bu kayda değer artışın arkasında sebepleri araştırmak amacıyla, numunelerin yüzeyleri fraktografi yöntemiyle incelenmiş ve kırılma toklukları değerlendirilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda F-NRC'lerin sahip oldukları daha pürüzlü kırılma yüzeyleri sebebiyle kırılma tokluklarının artış sebebi açıklanmıştır. Ayrıca yüzeyden sökülen KNT'lerin gözlemlenmesi ile KNT'lerin köprü mekanizmalarının da önemli bir rol oynadığı tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre kırılma tokluğunun artmasının arkasındaki en önemli etkenler KNT katkısı sayesinde oluşan köprü mekanizmaları ve pürüzlü kırılma yüzeyleri olduğu sonucuna varılmıştır.

Kaynakça

- An, Q., Rider, A. N., & Thostenson, E. T. (2012). Electrophoretic deposition of carbon nanotubes onto carbon-fiber fabric for production of carbon/epoxy composites with improved mechanical properties. *Carbon*, 50(11), 4130–4143. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.04.061>
- An, Q., Tamrakar, S., Gillespie, J. W., Rider, A. N., & Thostenson, E. T. (2018). Tailored glass fiber interphases via electrophoretic deposition of carbon nanotubes: Fiber and interphase characterization. *Composites Science and Technology*, 166, 131–139. <https://doi.org/10.1016/J.COMPSCITECH.2018.01.003>
- Arai, M., Noro, Y., Sugimoto, K. ichi, & Endo, M. (2008). Mode I and mode II interlaminar fracture toughness of CFRP laminates toughened by carbon nanofiber interlayer. *Composites Science and Technology*, 68(2), 516–525. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.06.007>
- Ashrafi, B., Guan, J., Mirjalili, V., Zhang, Y., Chun, L., Hubert, P., ... Johnston, A. (2011). Enhancement of mechanical performance of epoxy/carbon fiber laminate composites using single-walled carbon nanotubes. *Composites Science and Technology*, 71(13), 1569–1578. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.06.015>
- Bilisik, K., & Sapanci, E. (2019). Plain para-aramid/phenolic multiwall carbon nanotubes prepreg/multistiched preform composites: *e-ISSN: 2148-2683*

- Experimental characterization of mode-I toughness. *Journal of Composite Materials*, 53(13), 1847–1864. <https://doi.org/10.1177/0021998318812176>
- Boroujeni, A. Y., Tehrani, M., Manteghi, M., Zhou, Z., & Al-Haik, M. (2016). Electromagnetic Shielding Effectiveness of a Hybrid Carbon Nanotube/Glass Fiber Reinforced Polymer Composite. *Journal of Engineering Materials and Technology*, 138(4), 041001. <https://doi.org/10.1115/1.4033576>
- Cha, J., Jun, G. H., Park, J. K., Kim, J. C., Ryu, H. J., & Hong, S. H. (2017). Improvement of modulus, strength and fracture toughness of CNT/Epoxy nanocomposites through the functionalization of carbon nanotubes. *Composites Part B: Engineering*, 129, 169–179. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.07.070>
- Domun, N., Hadavinia, H., Zhang, T., Sainsbury, T., Liaghat, G. H., & Vahid, S. (2015). Improving the fracture toughness and the strength of epoxy using nanomaterials – a review of the current status. *Nanoscale*, 7(23), 10294–10329. <https://doi.org/10.1039/C5NR01354B>
- Falzon, B. G., Hawkins, S. C., Huynh, C. P., Radjef, R., & Brown, C. (2013). An investigation of Mode I and Mode II fracture toughness enhancement using aligned carbon nanotubes forests at the crack interface. *Composite Structures*. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2013.05.051>
- Feih, S., Manatpon, K., Mathys, Z., Gibson, A. G., & Mouritz, A. P. (2009). Strength degradation of glass fibers at high temperatures. *Journal of Materials Science*, 44(2), 392–400. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-3140-x>
- Garcia, E. J., Wardle, B. L., John Hart, A., & Yamamoto, N. (2008). Fabrication and multifunctional properties of a hybrid laminate with aligned carbon nanotubes grown In Situ. *Composites Science and Technology*, 68(9), 2034–2041. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.02.028>
- Gibson, R. F. (2010). A review of recent research on mechanics of multifunctional composite materials and structures. *Composite Structures*, 92(12), 2793–2810. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2010.05.003>
- Godara, A., Mezzo, L., Luizi, F., Warriar, A., Lomov, S. V., van Vuure, A. W., ... Verpoest, I. (2009). Influence of carbon nanotube reinforcement on the processing and the mechanical behaviour of carbon fiber/epoxy composites. *Carbon*, 47(12), 2914–2923. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.06.039>
- Gojny, F.H., Wichmann, M. H. G., Köpke, U., Fiedler, B., & Schulte, K. (2004). Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content. *Composites Science and Technology*, 64(15), 2363–2371. <https://doi.org/10.1016/J.COMPSCITECH.2004.04.002>
- Gojny, Florian H., Wichmann, M. H. G., Fiedler, B., Bauhofer, W., & Schulte, K. (2005). Influence of nano-modification on the mechanical and electrical properties of conventional fibre-reinforced composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 36(11), 1525–1535. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.02.007>
- Greenhalgh, E. S. B. T.-F. A. and F. of P. C. (Ed.). (2009). 4 - Delamination-dominated failures in polymer composites. In *Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering* (pp. 164–237). <https://doi.org/https://doi.org/10.1533/9781845696818.164>
- Harris, B. (1999). *Engineering composite materials*. IoM London
- Jamnani, B. D., Hosseini, S., Rahmanian, S., Rashid, S. A., & Balavandy, S. K. (2015). Grafting carbon nanotubes on glass fiber by dip coating technique to enhance tensile and interfacial shear strength. *Journal of Nanomaterials*, 16(1), 306.
- Karapappas, P., Vavouliotis, A., Tsoira, P., Kostopoulos, V., & Paipetis, A. (2009). Enhanced Fracture Properties of Carbon Reinforced Composites by the Addition of Multi-Wall Carbon Nanotubes. *Journal of Composite Materials*, 43, 977–985. <https://doi.org/10.1177/0021998308097735>
- Kawada, H., Sato, S., & Kameya, M. (2012). Modification of the Interface in Carbon Nanotube-Grafted T-Glass Fiber. In *ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, Proceedings (IMECE)* (Vol. 3). <https://doi.org/10.1115/IMECE2012-89318>
- Kaynan, O., Atescan, Y., Ozden-Yenigun, E., & Cebeci, H. (2018). Mixed Mode delamination in carbon nanotube/nanofiber interlayered composites. *Composites Part B: Engineering*, 154(March), 186–194. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.07.032>
- Kepple, K. L., Sanborn, G. P., Lacasse, P. A., Gruenberg, K. M., & Ready, W. J. (2008). Improved fracture toughness of carbon fiber composite functionalized with multi walled carbon nanotubes. *Carbon*. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.08.010>
- Kim, J. A., Seong, D. G., Kang, T. J., & Youn, J. R. (2006). Effects of surface modification on rheological and mechanical properties of CNT/epoxy composites. *Carbon*, 44(10), 1898–1905. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2006.02.026>
- Lee, S.-H., Noguchi, H., Kim, Y.-B., & Cheong, S.-K. (2002). Effect of interleaved non-woven carbon tissue on interlaminar fracture toughness of laminated composites: Part II–Mode I. *Journal of Composite Materials*, 36(18), 2169–2181.
- Lehman, J. H., Terrones, M., Mansfield, E., Hurst, K. E., & Meunier, V. (2011). Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes. *Carbon*, 49(8), 2581–2602. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.03.028>
- Li, M., Gu, Y., Liu, Y., Li, Y., & Zhang, Z. (2013). Interfacial improvement of carbon fiber/epoxy composites using a simple process for depositing commercially functionalized carbon nanotubes on the fibers. *Carbon*, 52, 109–121. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.09.011>
- Li, R., Antunes, E. F., Kalfon-Cohen, E., Kudo, A., Acauan, L., Yang, W.-C. D., ... Wardle, B. L. (2019). Low-Temperature Growth of Carbon Nanotubes Catalyzed by Sodium-based Ingredients. *Angewandte Chemie International Edition*, 1–7. <https://doi.org/10.1002/anie.201902516>
- Li, R., Lachman, N., Florin, P., Wagner, H. D., & Wardle, B. L. (2015). Hierarchical carbon nanotube carbon fiber unidirectional composites with preserved tensile and interfacial properties. *Composites Science and Technology*, 117, 139–145. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2015.04.014>
- Mallick, P. K. (2007). *Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing, and design*. CRC press.
- Meshot, E. R., Plata, D. L., Tawfick, S., Zhang, Y., Verploegen, E. A., & Hart, A. J. (2009). Engineering Vertically Aligned Carbon

- Nanotube Growth by Decoupled Thermal Treatment of Precursor and Catalyst. *ACS Nano*, 3(9), 2477–2486. <https://doi.org/10.1021/nn900446a>
- Qian, H., Bismarck, A., Greenhalgh, E. S., Kalinka, G., & Shaffer, M. S. P. (2008). Hierarchical composites reinforced with carbon nanotube grafted fibers: The potential assessed at the single fiber level. *Chemistry of Materials*, 20(5), 1862–1869. <https://doi.org/10.1021/cm702782j>
- Rahaman, A., & Kar, K. K. (2014). Carbon nanomaterials grown on E-glass fibers and their application in composite. *Composites Science and Technology*, 101, 1–10. <https://doi.org/10.1016/J.COMPSCITECH.2014.06.019>
- Sadeghian, R., Gangireddy, S., Minaie, B., & Hsiao, K.-T. (2006). Manufacturing carbon nanofibers toughened polyester/glass fiber composites using vacuum assisted resin transfer molding for enhancing the mode-I delamination resistance. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37(10), 1787–1795. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.09.010>
- Storck, S., Malecki, H., Shah, T., & Zupan, M. (2011). Improvements in interlaminar strength: A carbon nanotube approach. *Composites Part B: Engineering*, 42(6), 1508–1516. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.04.039>
- Thomason, J. L., Nagel, U., Yang, L., & Bryce, D. (2019). A study of the thermal degradation of glass fibre sizings at composite processing temperatures. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 121(December 2018), 56–63. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.03.013>
- Veedu, V. P., Cao, A., Li, X., Ma, K., Soldano, C., Kar, S., ... Ghasemi-Nejhad, M. N. (2006). Multifunctional composites using reinforced laminae with carbon-nanotube forests. *Nature Materials*, 5(6), 457–462. <https://doi.org/10.1038/nmat1650>
- Wang, Y., Raman Pillai, S. K., Che, J., & Chan-Park, M. B. (2017). High Interlaminar Shear Strength Enhancement of Carbon Fiber/Epoxy Composite through Fiber- and Matrix-Anchored Carbon Nanotube Networks. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(10), 8960–8966. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b13197>
- Warrier, A., Godara, A., Rochez, O., Mezzo, L., Luizi, F., Gorbatiikh, L., ... Verpoest, I. (2010). The effect of adding carbon nanotubes to glass/epoxy composites in the fibre sizing and/or the matrix. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(4), 532–538. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.01.001>
- Wicks, S. S., de Villoria, R. G., & Wardle, B. L. (2010). Interlaminar and intralaminar reinforcement of composite laminates with aligned carbon nanotubes. *Composites Science and Technology*, 70(1), 20–28. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.09.001>
- Wicks, S. S., Wang, W., Williams, M. R., & Wardle, B. L. (2014). Multi-scale interlaminar fracture mechanisms in woven composite laminates reinforced with aligned carbon nanotubes. *Composites Science and Technology*, 100, 128–135. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.06.003>
- Yamamoto, N., John Hart, A., Garcia, E. J., Wicks, S. S., Duong, H. M., Slocum, A. H., & Wardle, B. L. (2009). High-yield growth and morphology control of aligned carbon nanotubes on ceramic fibers for multifunctional enhancement of structural composites. *Carbon*, 47(3), 551–560. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.10.030>
- Yokozeki, T., Iwahori, Y., Ishiwata, S., & Enomoto, K. (2007). Mechanical properties of CFRP laminates manufactured from unidirectional prepregs using CSCNT-dispersed epoxy. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38(10), 2121–2130. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2007.07.002>
- Zeiler, R., Kuttner, C., Khalid, U., Kothmann, M. H., & Dijkstra, D. J. (2016). Polyvinyl Alcohol-Modified Pithecellobium Clypearia Benth Herbal Residue FiberPolypropylene Composites. *Polymer Composites*, 37(1), 915–924. <https://doi.org/10.1002/pc>
- Zhang, H., Liu, Y., Kuwata, M., Bilotti, E., & Peijs, T. (2015). Improved fracture toughness and integrated damage sensing capability by spray coated CNTs on carbon fibre prepreg. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 70, 102–110. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.11.029>
- Zhao, Z., Teng, K., Li, N., Li, X., Xu, Z., Chen, L., ... Fu, H. (2017). Mechanical , thermal and interfacial performances of carbon fiber reinforced composites flavored by carbon nanotube in matrix / interface. *Composite Structures*, 159, 761–772. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2016.10.022>