



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Gépészmérnöki Kar
Polimertechnika Tanszék

Grafén tartalmú poliamid 6 mátrixú hibridkompozitok vizsgálata

Készítette: Szakács József

Konzulens: Dr. Mészáros László

Budapest, 2013

NYILATKOZAT

Alulírott Szakács József kijelentem, hogy ezt a TDK dolgozatot magam készítettem, és abban csak a megadott forrásokat használtam fel. Minden olyan részt, amelyet szó szerint vagy azonos tartalomban, de átfogalmazva más forrásból átvettem, egyértelműen, a forrás megadásával jelöltem.

Budapest, 2013. október 25.



Szakács József

Tartalom

JELÖLÉS- ÉS RÖVIDÍTÉSJEGYZÉK.....	4
A dolgozatban szereplő jelölések:.....	4
A dolgozatban szereplő rövidítések:	4
1. BEVEZETÉS	6
2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS.....	8
2.1. Poliamid mátrixú mikrokompozitok	8
2.2. Nanokompozitok	14
2.3. Hibridkompozitok	19
2.5 Szakirodalomi áttekintés összefoglalása, célkitűzés	22
Felhasznált anyagok és berendezések	24
3.1. Anyagok ismertetése	24
3.2. Kompozitok előállítása.....	25
3.3 Vizsgálati módszerek	25
4. EREDMÉNYEK KIÉRTÉKELÉSE.....	29
4.1 Húzó és hajlító vizsgálatok.....	29
4.2 Eloszlatottság, szálhossz és szálhosszeloszlás meghatározása.....	31
4.3 DMA vizsgálat.....	36
4.4 Kisciklusú fárasztó vizsgálat	38
5. KÖVETKEZTETÉSEK.....	45
6. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	47
7. IRODALOMJEGYZÉK	48
8. FÜGGELÉK	I

JELÖLÉS- ÉS RÖVIDÍTÉSJEGYZÉK

A dolgozatban szereplő jelölések:

RÖVIDÍTÉS	DIMENZIÓ	MEGNEVEZÉS
a	[μm]	elemi cella alapél hossza
c	[μm]	elemi cella magassága
d _{szál}	[mm]	szálátmérő
l _{szál}	[mm]	szálhossz
m _{mátrix}	[g]	mátrixtömeg
m _{szál}	[g]	száltömeg
R	[-]	terhelési faktor
t	[s]	idő
V	[cm ³]	elemi cellatérfogat
V _{mátrix}	[cm ³]	mátrixtérfogat
V _{szál}	[cm ³]	száltérfogat
x	[μm]	száltávolság
$\rho_{\text{mátrix}}$	[g/cm ³]	mátrixsűrűség
$\rho_{\text{szál}}$	[g/cm ³]	szálsűrűség
σ_{max}	[MPa]	minimális feszültség
σ_{min}	[MPa]	maximális feszültség

A dolgozatban szereplő rövidítések:

JELÖLÉS	ANGOL MEGNEVEZÉS	MAGYAR MEGNEVEZÉS
BF	Basalt Fibre	bazaltszál
CF	Carbon Fiber	szénszál
CNT	Carbon Nanotube	szén nanocső
CVD	Chemical Vapor Deposition	kémiai gőzfázisú leválasztás
DMA	Dinamical Mechanical Analysis	dinamikus mechanikus vizsgálat
DSC	Differential Scanning Calometry	páasztázó differenciál kalometria
DWCNT	Double-Walled Carbon Nanotube	kétfalú szén nanocső

GnP	Graphene Nanoparticle	grafén
HMMT		hidroxi-etil metakriláttal kezelt montmorillonit
HOPG	Highly Oriented Pirolitic Graphite	nagymértékben orientált pirolitikus grafit
IPN	Interpenetrating Polymer Network	egymásbahatoló polimer háló
MFI	Melt Flow Index	folyási mutatószám
MWCNT	Multi-Walled Carbon Nanotube	többsfalú szén nanocső
N	nitrogen	nitrogén
O	oxigen	oxigén
PA 11	Polyamide 11	poliamid 11
PA 12	Polyamide 12	poliamid 12
PA 15	Polyamide 15	poliamid 15
PA6	Polyamide 6	poliamid 6
PEN	Polyethylene naphthalate	poli(arilén-éter-nitril)
PP	polypropylene	polipropilén
SEM	Scanning Electron Microscopy	pásztázó elektronmikroszkópia
SWCNT	Single Wall Carbon Nanotube	egyfalú szén nanocső

1. BEVEZETÉS

A műszaki életben a hőre lágyuló polimereket és kompozitjaikat egyre nagyobb mennyiségben használják, amelyek elsődleges oka kis sűrűségük és az ehhez párosuló viszonylag nagy szilárdságuk, valamint az, hogy bonyolult térformák is viszonylag könnyen és jelentő mennyiségben előállíthatóak belőle, mindemellett nem elhanyagolható szempont a fizikai újrahasznosíthatóságuk sem. Ezen polimerek különböző terhelésekre, mechanikai igénybevételekre adott válaszaik viszkoelasztikus tulajdonságokkal magyarázható, ezért fontos viselkedésük minél pontosabb leírása. Ez a mindennapi mérnöki feladatok során is pontosabb méretezést és modellezést tesz lehetővé, ami különösen fontos napjainkban, amikor a végeselemes szoftvereket egyre szélesebb körben alkalmazzák. Ezért az anyagtudomány egyik fontos feladata a mesterséges polimerek tulajdonságainak és a környezeti paraméterek hatásának leírása. Ezeket az ismereteket felhasználva olyan szerkezeti anyagokat hozhatunk létre, amelyek széles körben hasznosíthatóak.

A polimerek tulajdonságait számos módon befolyásolhatjuk. Az anyag jellemzőinek ezen belül is a mechanikai tulajdonságok módosításának, célszerűen javításának egyik legegyszerűbb és legelterjedtebb módja a különféle kompozitok létrehozása. A kompozitok elterjedésének egyik oka, hogy az így létre hozott anyagok – jellemzően kis sűrűség mellett – kitűnő mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek [1].

A kompozit szó hallatára egy hétköznapi személy egy nagy teljesítményű, jellemzően nagy szilárdságú mikroszálakból és hőre nem lágyuló szívós mátrixból felépülő anyagra gondol. Ezen termékek kiváló mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek, hátrányuk azonban, hogy a nagy szilárdságú szálak előállítása energiaigényes, ezért drágának számítanak, valamint életciklusuk lejártával nehézkes az újrahasznosításuk. Kiszériás gyártás esetén gazdaságosan állíthatóak elő bonyolult geometriájú 3D-s termékek. A nagy teljesítményű kompozitok elterjedése a kerékpárgyártás példáján jól nyomon követhető, ahol kezdetben csak a sportolók körében hódított teret a szénszálas kompozit. Napjainkra pedig már egyre több gyártó váltja fel prémium kategóriás kerékpárok közkedvelt alapanyagát, az alumíniumot szénszálas kompozitra (1./a ábra)

A hőre lágyuló mátrixú kompozitoknak is egyre nagyobb a szerepük a mindennapi életben. Ezen kompozitok erősítőanyagai is igen sokfélék lehetnek: a mesterséges szálaktól

kezdve, az organikus farostokon át, egészen a különféle nanorészecskékig. A felsorolt anyagok hozzáadásával könnyen és egyes esetekben jelentős mértékben módosíthatók az anyagok különféle tulajdonságai. Az erősítőanyagok nemcsak a mechanikai tulajdonságokra vannak hatással (1./b ábra), hanem akár esztétikailag is szebb termékek állíthatóak elő segítségükkel, hiszen csökkenthető a fröccsöntés során a beszívódás mértéke, valamint a jelenlétük a mátrix anyag hővezetését vagy elektromos vezetőképességét is javíthatja. A kompozitok fejlesztése során egy újabb, mostanában egyre inkább terjedő eljárás a hibridkompozitok létrehozása, amelyen belül is igen jelentős a több erősítő anyagot is tartalmazó kompozitok előállítás. Ebben az esetben fontosak lehetnek a nanorészecskék, hiszen kis mennyiség alkalmazása esetén is nagy mértékben befolyásolhatják a kompozitok különféle tulajdonságait [2].



1. ábra: a) Szénszálas kompozit vázú kerékpár, b) Poliamidból készült belsőégésű motor beömlő csomagtakarója [3, 4]

A poliamidok közkedvelt műszaki anyagok és kompozitok mátrix anyagaként is előszeretettel használják őket jó mechanikai tulajdonságaik, kopás- és ütésállóságuk miatt. A felhasználás sokszínűsége miatt számos lehetőség rejlik a fejlesztésében, hiszen új kompozitok létrehozásával tovább szélesíthető a felhasználás, valamint javítható ezen anyagok tulajdonsága. Ezért dolgozatomban műszaki célú poliamid 6 mátrixú kompozitok és hibridkompozitok fejlesztésével foglalkozom. Egy fiatal nano méretű részecskével a grafénnel dolgozom, és feltárom ezen anyagokkal elérhető eredményeket.

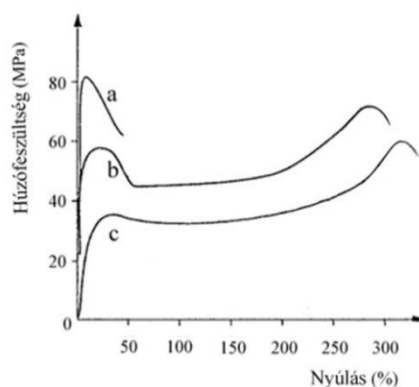
2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS

A szakirodalmi áttekintésben átfogóan vizsgálom a különböző polimer anyagokkal a kutatók által elért eredményeket, és levonom a megfelelő következtetéseket, valamint kialakítom kutatásom pontos célját. A dolgozatomban hibridkompozitok fejlesztésével foglalkozom, amelyek többkomponensű. összetett rendszerek, ezért az irodalomkutatásomat is különböző részekre bontom. Először a mikroszálak kompozitokkal foglalkozom, majd a nanokompozitokkal elért eredményeket veszem górcső alá, végezetül a hibridkompozitokkal elért eredményeket vizsgálom.

2.1. Poliamid mátrixú mikrokompózitok

Poliamidok a részben kristályos polimerek közé tartoznak, ez az anyagcsalád népszerűségét kitűnő mechanikai tulajdonságainak köszönheti, így számos mérnöki alkalmazását ismerjük. Poliamidból készülnek például különféle fogaskerek és tömszelencék. A poliamid a jó szilárdsági értékek mellett kiváló frikciós tulajdonságokkal rendelkezik, ezért gyakran súrlódó elemek alapanyagaként használják. A poliamidból szálakat is előállítanak, ilyen például a damil. A szálakat különböző ruhaneműkhöz is alkalmazzák, például napjainkban a finom női harisnyát már csak poliamid szálakból készítik. Fontos megemlíteni, hogy a poliamidok igen sokszínűek és nemcsak szintetikus változatait ismerjük, hanem a természetben is számos jó tulajdonsággal rendelkező poliamiddal találkozunk, ilyenek a fehérjéket, a gyapjút, valamint izomszöveteket alkotó poliamidok [1, 5].

A poliamidoknak a jellegzetessége, hogy a főláncban amid kötés található, azaz a főlánc O és N heteroatomot tartalmaz, és a nitrogén atomokhoz hidrogén atom kapcsolódik. Így a láncok között erős hidrogén-hidak jönnek létre. Ennek az erős kapcsolatnak a hatása a magas szilárdsági jellemzők mellett az ütésállóságban is megmutatkozik, de a nedvességfelvételt is elősegíti, így a poliamidok mechanikai tulajdonságai erősen függnak a környezet nedvesség tartalmától. A nedvességtartalom növekedés hatására nő az anyag szívóssága és ütésállósága, de csökken a szilárdsága (2. ábra).



2. ábra: Nedvességtartalom hatása PA 66 szakítógörbéjére: a) 0,2% nedvességtartalom, b) 2,5% nedvességtartalom, c) 8,5% nedvességtartalom. [1]

Ezen anyagok jó alapként szolgálnak hőre lágyuló mátrixú mikrokompozitok előállításához. A mikrokompozitok esetén az erősítőanyag lehet lemezes- vagy szál alakú, hiszen ezek a térbeli formák rendelkeznek fajlagosan a legnagyobb felülettel adott térfogatra vonatkoztatva, azaz nagy felületen tud megvalósulni a terhelésátadás az erősítőanyag és a mátrix anyag között. Valamint a szálal erősítőanyagok esetén ismert a szál paradoxon, azaz egyre vékonyabb szál egyre nagyobb szilárdsággal rendelkezik. Ez annak köszönhető, hogy a szálban található hibahelyek száma csökken az átmérő csökkenésével. A hőre lágyuló mátrixú kompozitok esetében a szál alakú erősítőanyag az elterjedt, mivel lemezes erősítőanyagok gyártása nehezebb [1].

A legismertebb szálal erősítőanyagok közé tartozik az üvegszál és a szénszál. Wu és társai [6] többek között az üvegszál és szénszál hatását vizsgálták poliamid 6 (PA 6) mátrixú kompozitok mechanikai tulajdonságaira. A vizsgált anyagokat kompaundálással gyártották, amely előtt mind az üvegszál, mind pedig a szénszál átlagos kiindulási hossza 6 mm volt. A kompozitok előállítása 20 fordulat/perces csigafordulatszám mellett, 230°C-ra felfűtött extruderrel történt. Az így előállított granulátumból fröccsöntéssel készítettek próbatesteket. Kimutatták, hogy ezen erősítőanyagok hozzáadásával a húzószilárdság és a hajlítószilárdság értéke is jelentősen növelhető (1. táblázat).

	Húzószilárdság [MPa]	Hajlítószilárdság [MPa]
PA 6	51,8	68,5
PA 6+10 tömeg% GF	60,7	86,3
PA 6+20 tömeg% GF	78,9	119,6
PA 6+30 tömeg% GF	96,2	143
PA 6+10 tömeg% CF	70,9	103,3
PA 6+20 tömeg% CF	111,3	172,3
PA 6+30 tömeg% CF	135,5	214,4

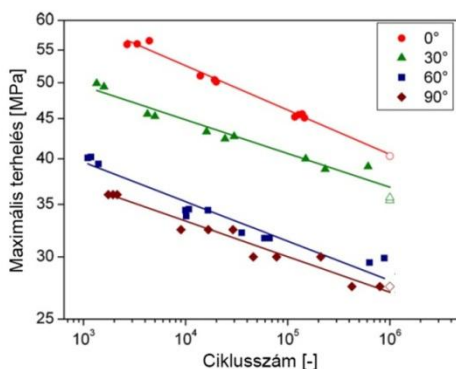
1. táblázat: Üvegszál és szénszál tartalmának hatása a mechanikai tulajdonságokra poliamid 6 mátrix esetén [6]

A szálak jelenléte a szakadási nyúlásra is jelentős hatással volt, hiszen a mátrix anyag 270%-os nyúlásához képest, az erősítőanyagok hatására közel 5%-ra csökkent az érték.

Güllü és társai [7] PA 6 és polipropilén (PP) mátrixú kompozitokat állítottak elő. Az erősítőanyag az ő esetükben is 6 mm hosszú és 13 μm átmérőjű üvegszál volt. Kutatásuk során az erősítőanyag mellett a fröccsöntési paraméterek hatását is vizsgálták a mechanikai tulajdonságokra. A húzószilárdság esetükben 64,7 MPa-ról, 30 tömeg% üvegszál esetén 136,6 MPa-ra növekedett.

A polimerek esetén nemcsak a kvázistatikus tulajdonságok fontosak, hanem az anyagok ismétlődő igénybevételre adott válasza is. A hőre lágyuló polimerek fárasztási vizsgálata számos nehézséget rejt magában. Például nem lehet figyelmen kívül hagyni az anyagok belső súrlódását, hiszen az a vizsgált próbatestek melegedéséhez vezet, amely jelentősen befolyásolja az anyag viselkedését. Kompozitok esetén a szálak jelenléte is befolyásolja a fáradási tulajdonságokat, ezek a hatások mára jórészt ismertek, azonban hibridkompozitok esetén egyelőre kevés ismeretanyag áll a kutatók rendelkezésére.

Bernasconi kutatócsoportja [8] poliamid 6 mátrixú, üvegszál erősítésű kompozitokat vizsgáltak fárasztással. Vizsgálataik során a szál irányának hatását kutatták a ciklikus terhelés során. Első lépésben 180x120 mm és 3,2 mm vastag lapokat állítottak elő fröccsöntés segítségével, majd ebből vágták ki a piskóta alakú próbatesteket, így beállítva a megfelelő szálorientációkat. A próbatesteken ezt követően szakító-, valamint fárasztó vizsgálatokat végeztek. Az általuk alkalmazott húzó-húzó fárasztó vizsgálat terhelési faktora $R = 0,1$ (minimális terhelés/maximális terhelés) volt. A fárasztás frekvenciáját 4 Hz-nek választották. A vizsgálatokat 1000 és 100000 ciklus között végezték.

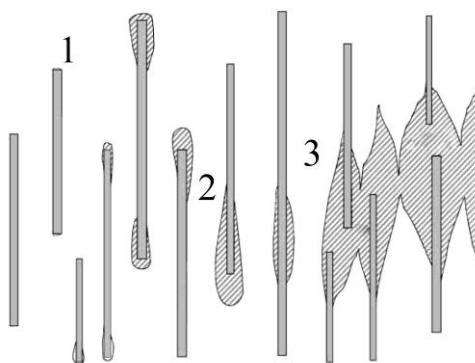


3. ábra: Poliamid 6 mátrixú üvegszál erősítésű kompozitok kifáradási határa különböző terhelési szinteken [8]

A szakítási eredmények jól mutatták, hogy a szádirány a terhelés irányától egyre nagyobb eltérése csökkenti a húzószilárdságot, esetükben 0° terhelésen mért 89,5 MPa-ról egészen 53,2 MPa-ra csökkent ezen érték 90° -os szádirány esetén. A terhelés irányától való egyre nagyobb eltérés hatására az anyagok által elért ciklusok száma is egyre jobban csökkent (3. ábra).

A mátrixanyag viszkoelasztikus viselkedésének köszönhetően az anyag fel- és leterhelése esetén hiszterézis jelenik meg. A fárasztás során ciklikus kúszást és az egész próbatestben lezajló tönkremenetelt figyeltek meg, erre a próbatest egész felületén megjelenő fehér vonalak utaltak. Ezek a vonalak a próbatest belsejében fellépő plasztikus deformációt mutatták, miközben a mikrorepedések összeolvadtak. Ezt a tönkremenetelt Horst elméletével egybevágónak találták, aki a fárasztásos vizsgálat során való tönkremenetelt az alábbi módon írta le:

A fárasztás során a szál és a mátrix közötti kötés először a szál végeken bomlik fel a magas nyíró erő hatására (4. ábra 1-es szám), majd a mikroüregek a szál mentén növekedni kezdenek, ezáltal a terhelést egyre nagyobb arányban csak a mátrix veszi fel. A szál közelében plasztikus deformáció lép fel, miközben az üregek egyre nagyobbak és töretfelületet hoznak létre, amelyet polimer láncok kötnek össze (4. ábra 2 és 3-as szám). A folyamat hasonló, mint a krézek megjelenése erősítetlen polimerek esetében. A tönkremenetel akkor következik be, amikor egy törés eléri a kritikus méretet, és ezt követően rideg tönkremenetel megy végbe.

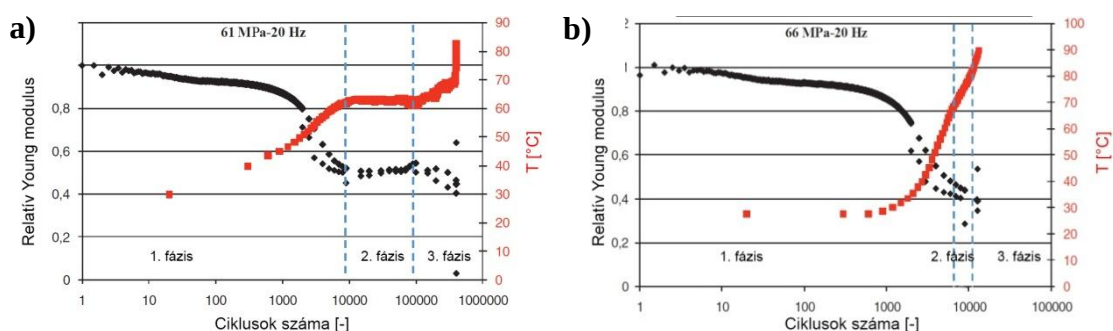


4. ábra: Tönkremenetel idealizált kompozit rendszerben [9]

Erre a folyamatra jelentős hatással van a próbatest hőmérséklete, amit jellemzően a terhelés sebessége és nagysága befolyásol, ezért különösen fontos ezen paraméterek jó megválasztása [9].

Esmacillou és társai [10] is rövid üvegszállal erősített poliamid mátrixú kompozitokat vetettek alá fárasztásos vizsgálatoknak. Kutatásuk során Horst elméletét figyelembe véve végezték a kifáradásos tönkremenetel vizsgálatát. Esetükben poliamid 66 volt a mátrixanyag, amiben 30 tömeg% üvegszál volt. A vizsgálatokat 20 Hz-es gerjesztéssel végezték a terhelési faktor $R=0,1$ -es volt. A vizsgálatokat különböző terhelési szintek mellett végezték el, és bemutatták, hogy a terhelés igen kis csökkentése esetén is drasztikusan nőhet az anyag élettartama. Például 62 MPa-ról 60 MPa-ra csökkentett terhelés esetén a tönkremenetel 100000 ciklusról 1500000 ciklusra növekedett. 58 MPa esetén pedig 10^7 ciklus után sem ment tönkre a próbatest. Infravörös kamera segítségével a vizsgálatok során regisztrálták a próbatestek hőmérsékletét, valamint meghatározták bizonyos ciklusszámok esetén a relatív Young modult, ami az adott ciklusszámnál mért Young modulus és a kiinduló modulus hányadosa. Megfelelően kis terhelés esetén 3 fázisra bontható a kifáradás.

Első fázisban kezdetben közel azonos, majd erősen csökkenő relatív Young modulus mellett folyamatosan növekszik a próbatest hőmérséklete, és túllépi az anyag üvegesedési hőmérsékletét. A második fázisban mind a modulus értéke, mind pedig a hőmérséklet stabilizálódik. Ezt követően a 3. fázisban megindul a hőmérséklet növekedése a modulus csökkenése, s ezek a folyamatok tönkremenetelig folytatódnak. A harmadik fázis jellemzően a ciklus szám 75%-nál kezdődik (5. ábra).

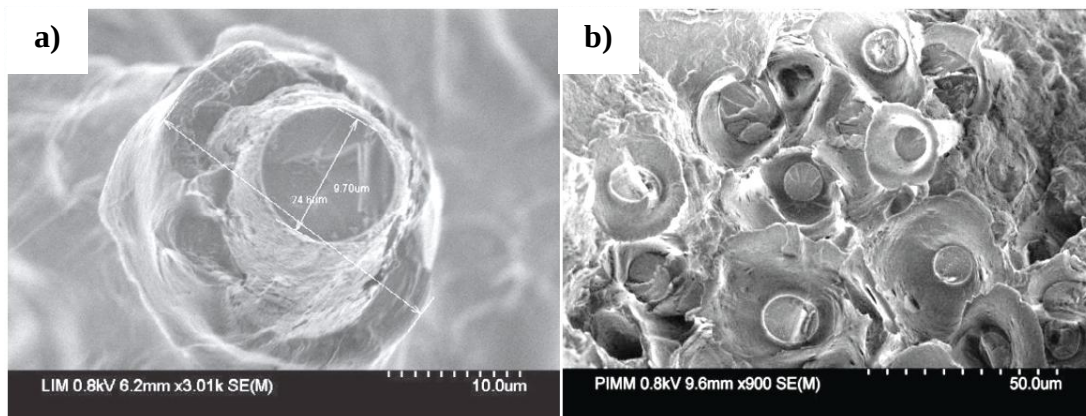


5. ábra: Relatív Young modulus és hőmérséklet alakulása a ciklus szám függvényében poliamid 66 mátrixú üvegszál erősítésű kompozit 61 és 64 MPa-os terhelés esetén

[10]

A növekvő terhelés esetén egyre kevésbé jellemző a második és harmadik fázis, majd meg is szűnnek. Tehát a tönkremenetelre jelentős hatással van a hőmérséklet alakulása, hiszen a növekvő hőmérséklet hatására egyre nagyobb plasztikus deformáció

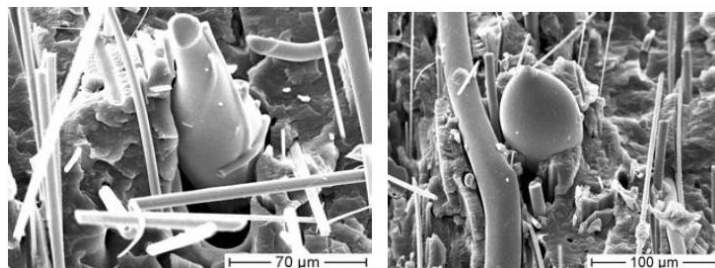
jelenik meg a próbatestben. A szálak mentén fellépő plasztikus deformációt pásztázó elektronmikroszkóp segítségével vizsgálták, és bemutatták, hogy hasonló tönkremenetel tapasztalható húzóvizsgálat esetén, ha a próbatesteket magas hőmérsékleten szakítják (6. ábra).



6. ábra: poliamid 66 mátrixú üvegszál erősítésű kompozitok: a) 70 MPa-os maximális terhelésen végzett fárasztásos vizsgálat során kapott töret felülete (a), és b) 90°C-on szakított próbatest töretfelülete (b) [10]

Az üvegszál és a szénszál mellett számos szálal erősítőanyagot ismerünk, használhatunk különböző szintetikus vagy természetes szálakat is, mint például farostokat. Egyre több kutatást végeznek a természetes alapanyagú szálak közé sorolható bazaltszálakkal is, amelyeket vulkanikus kőzetekből állítanak elő. A bazaltszál gyártásnak az üvegszál gyártáshoz hasonlóan alapvetően két technológiáját különböztetjük meg.

A Junkers-technológia segítségével rövid szálak előállítása történik, ezek a szálak fejjel rendelkeznek (7. ábra), hiszen a szálak egy forgó tárcsáról válnak le a gyártás során. A másik eljárás során az üvegszál folyamatos gyártásához hasonlóan folyamatos szálal képeznek. A második technológiával előállított szálak jobb mechanikai tulajdonsággal rendelkeznek, valamint az első esetben a fej jelenléte hibahelyként van jelen a kompozitban [11].

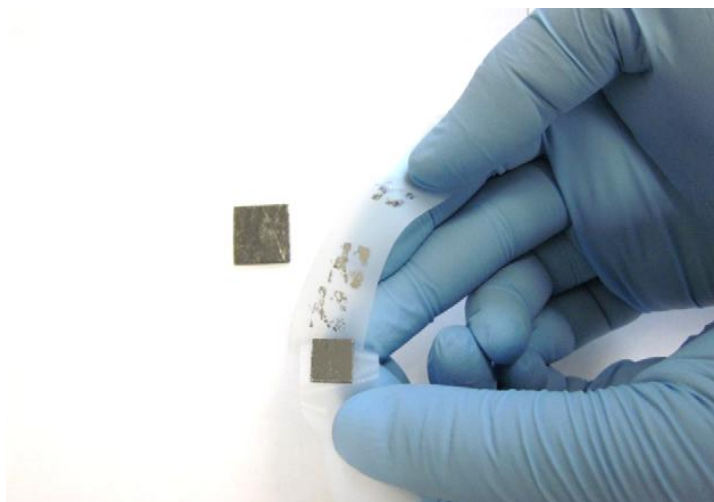


7. ábra: Bazaltszálak feje polipropilén mátrixú kompozit szakítás során létrejött töretfelületén (elektronmikroszkópi felvétel) [12]

2.2. Nanokompozitok

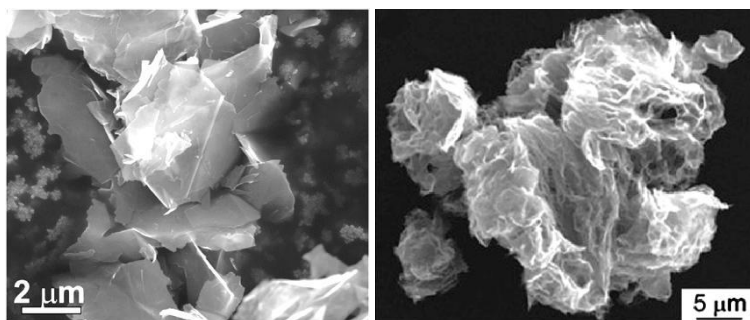
Nanokompozitokról akkor beszélünk, ha az erősítőanyag legalább egyik dimenziója a nano mérettartományba esik. A kompozitok előállításához a nanorészecskék széles választéka áll rendelkezésre mind az ipar, mind pedig a kutatók számára. Többek között ide tartoznak a rétegszilikátok, a szén nanocsövek, valamint a grafén is. Ezek közül az első és utolsó lemezes szerkezetű, míg a szén nanocső szál jellegű erősítőanyag.

Az egyik „legfiatalabb” nanorészecske a grafén, amelynek létezését egy ideig elképzelhetetlennek gondolták, hiszen termodinamikailag is instabilnak hitték. Kezdetben a szén nanocsőhöz hasonló eljárással próbálták előállítani a grafént. Ám az áttörést elérte két orosz kutató Andre Geim és Konstantin Novoselov egy viszonylag egyszerű eljárással. A grafit rétegeket ragasztószalagokkal választották szét, és így kaptak egyetlen rétegből álló szerkezetet, azaz grafént (8. ábra). Grafénről készült elektronmikroszkópos felvételek is megtekinthetők a 9. ábrán [13].



8. ábra: *Grafén előállítása mechanikus rétegszétválasztással [13]*

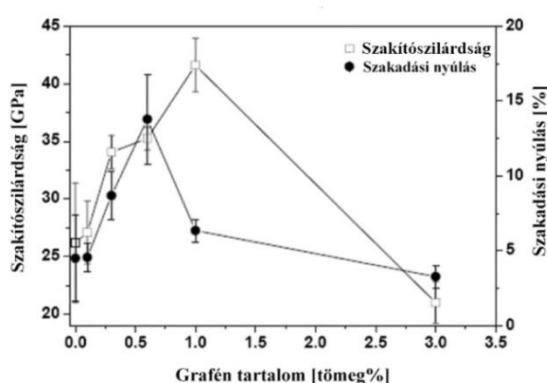
Úttörő munkájukért 2010-ben fizikai Nobel-díjat kaptak. Ma az általuk alkalmazott módszert mechanikai rétegszétválasztásnak nevezzük. Az eljárás során nagymértékben orientált pirolitikus grafitot használtak fel, amelyekből 5 μm vastag szeleteket állítottak elő oxigén plazmában történő maratással. Az így létrehozott szeletek kerültek szétválasztásra ragasztószalag segítségével. Ezeket a vékony rétegeket acetonnal mosták le, majd egy szilikon lemezre vitték fel. Az eljárással egyrétegű vagy pár rétegből álló grafén állítható elő. Belátható azonban, hogy ez a technológia igen lassú és bizonytalan. Somani és társainak kémiai gőzfázisú leválasztással (Chemical Vapor Deposition, CVD) 2006-ban sikerült előállítani grafént. A különböző CVD és termikus szétválasztási eljárások lehetővé teszik a grafén könnyebb előállítását, akár ipari méretekben is.



9. ábra: Grafénról készített pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételek [13, 14]

A grafén hasonlóan más nano erősítőanyagokhoz hajlamos aggregátumokat alkotni. Ezek az aggregátumok kevésbé alkalmasak erősítésre, és így egyéb jó tulajdonságmódosító hatásait sem képes hatékonyan kifejteni, inkább hibahelyként viselkednek a kompozitban. Az aggregátumok kialakulásának meggátolására az egyik lehetőség a grafén funkciós csoporttal való ellátása.

Grafén felhasználásával különféle polimer mátrixú nanokompozitokat is előállíthatunk. Rafiq és társai [15] poliamid 12-öt (PA 12) választottak mátrixanyagnak. A grafént a kutatócsoport saját maga látta el funkciós csoportokkal a jobb mátrix-erősítőanyag kapcsolat elérése érdekében, majd elkészítették a nanokompozitokat. Az előállítás belsőkeverő segítségével történt 210°C-on. Az előállított kompozitok 0,1; 0,3; 0,6; 1,0 és 3,0 tömeg% grafént tartalmaztak. A kompozitokból préselt lapok készültek, amelyekből kialakításra kerültek a próbatestek. A grafén tartalom növekedése 1 tömeg%-ig növelte a kompozit szilárdságát, ami magasabb erősítőanyag tartalom esetén drasztikusan csökkenni kezdett (10. ábra).

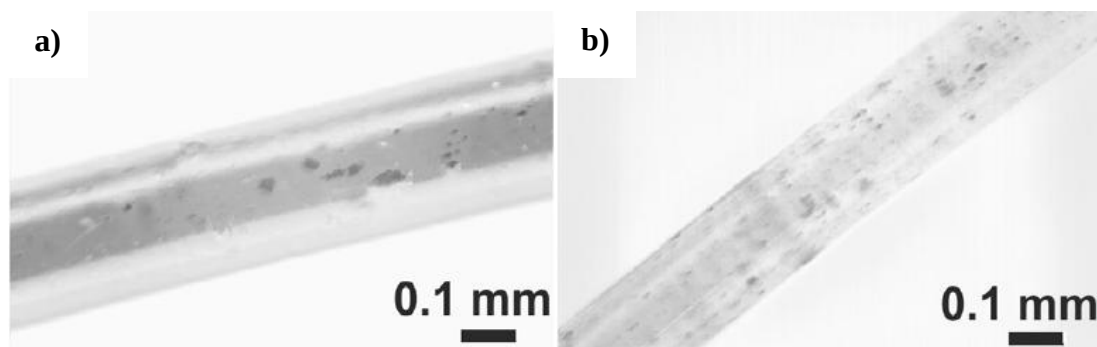


10. ábra: Grafén tartalom hatása a mechanikai tulajdonságokra poliamid 12 mátrixú kompozitok esetén [15]

Napjainkban a nanokompozitok területén nagy figyelmet kapnak a szén nanocsövek. Ezek a nanorészecskék szerkezetileg feltekert grafit rétegekként foghatóak fel. A rétegek száma alapján megkülönböztetünk egyfalú (SWCNT), duplafalú (DWCNT)

és többfalú (MWCNT) szén nanocsöveket. A legelterjedtebb nanocsövek a többfalúak, hiszen ezek előállítása a legkönnyebb. A leggyakoribb előállítási módok az a grafit elektromos ív vagy lézer segítségével történő átalakítása, a szénhidrogének gázfázisú katalitikus bontása, valamint szén-monoxid nagynyomáson történő átalakítása. A szén nanocső tartalmú kompozitokkal igen nagyszámú kutatást végeztek, ezért fontos ezen vizsgálatok figyelemmel követése, hiszen a szénnanocső és grafén igen hasonlóak, ezért egyes szén nanocsővel elért eredmények előre mozdíthatják a grafénnel való kutatást is. [16].

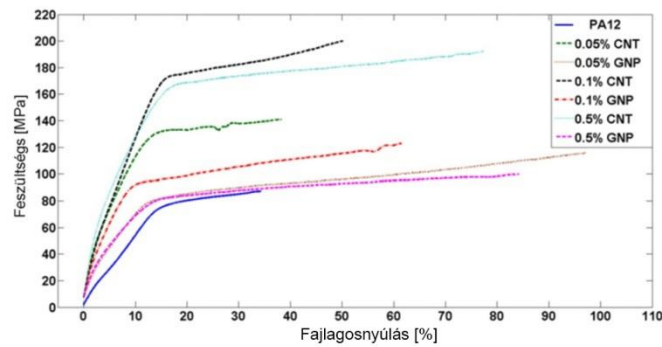
A kutatók időnként összehasonlítják a két erősítőanyaggal elérhető eredményeket. Chatterje és társai [17] poliamid 12-ből készítettek szálakat. A kompaundálás során grafént és szén nanocsövet adtak az alapanyaghoz, az így elkészült alapanyagból szálakat készítettek. Az elkészült szálakról optikai mikroszkóppal is készítettek felvételeket, mivel a szálak áttetszőek, ezért jól láthatóak a szálon belül a nanorészecske aggregátumok (11. ábra).



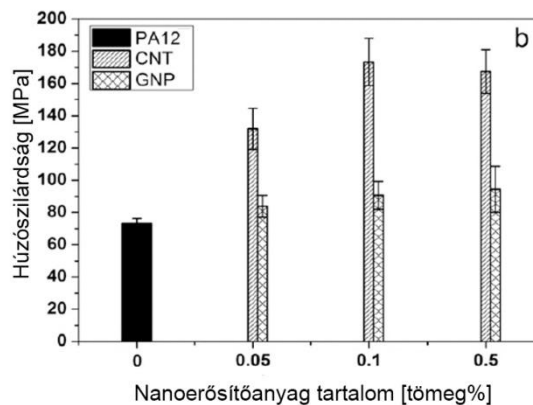
11. ábra: Szálakról készült optikai mikroszkópi felvétel: a) 0,1 tömeg% szén nanocső b) 0,1 tömeg% grafén tartalmú poliamid 12 mátrixú kompozitok esetén [17]

A jelentős aggregátumok ellenére mind a grafén, mind pedig a szén nanocső pozitív hatással voltak a szálak szilárdságára és modulusára (12. ábra).

A 13. ábrán megfigyelhető, hogy a szén nanocső nagyobb mértékben növeli a kompozitok húzószilárdságát mint a grafén. Jellemző, hogy a szén nanocső eloszlataása könnyebben kivitelezhető és hatása is jelentősebb a kompozit mechanikai tulajdonságára.



12. ábra: Grafén és szén nanócső tartalmú poliamid 12 mátrixú kompozitok szakító görbéi [17]

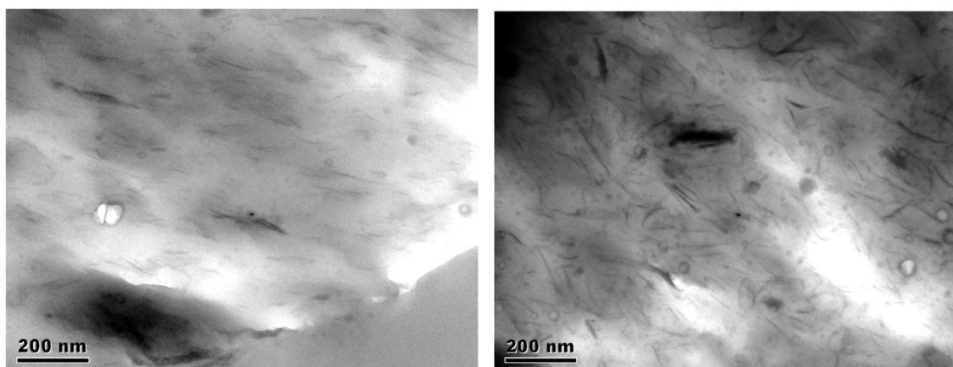


13. ábra: Grafén és szénnanócső tartalmú poliamid 12 mátrixú kompozitok húzószilárdságai az erősítőanyag tartalom függvényében [17]

A mechanikai tulajdonságok változtatása mellett a kutatók bemutatták, hogy a részecskék jelenléte növelte az anyag kristályosságát. Röntgen-diffrakció segítségével kimutatták, hogy a szén nanócső közel 40%-al, míg a grafén 20%-al növelte a mátrix anyag kristályosságát, tehát az alkalmazott részecskék kristályos gócképzőként viselkedtek.

Közel hasonló eredményeket értek el Jin és társai [18], akik poliamid 11-et és 12-öt választottak mátrix anyagnak. A kutatáshoz használt grafént maguk állították elő kémiai úton majd funkcionáliszták őket. Az így létrehozott részecskéket belső keverő segítségével osztatták el a mátrix anyagban 210°C-on 10 perc alatt. Az elkészült alapanyagokból préssel állították elő a próbatesteket. Esetükben a húzószilárdság 37,9 MPa-ról 45,4 MPa-ra növekedett 0,1 tömeg% grafén tartalom esetén, ha növelték ezt a mennyiséget a húzószilárdság értéke folyamatosan csökkent. A húzó rugalmassági modulus értékét is növelte a részecskék jelenléte. A javuló mechanikai tulajdonság a jó

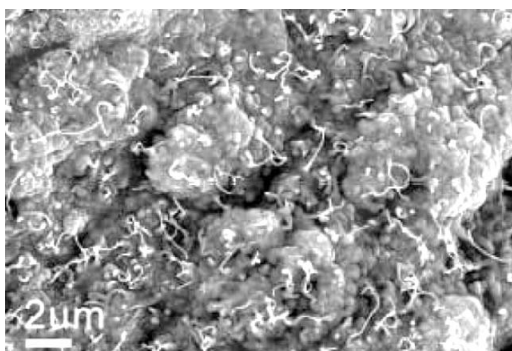
eloszlatottság jele, amit transzmissziós elektronmikroszkópiával támasztottak alá (14. ábra).



14. ábra: Transzmissziós elektronmikroszkópi felvételek: a) poliamid 11 + 0,6 tömeg% grafén, b) poliamid 12 + 0,6 tömeg% grafén [18]

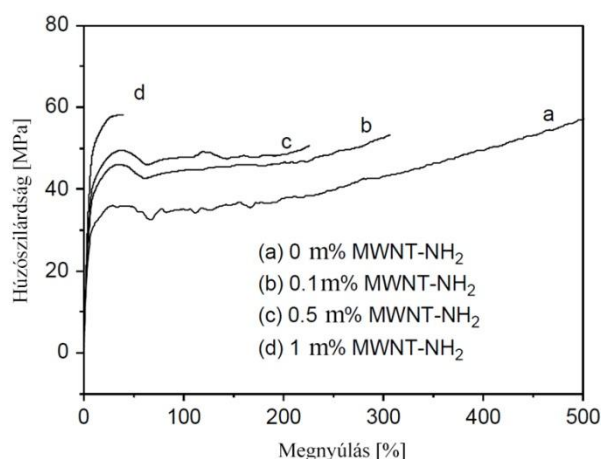
A képeken jól látható, hogy a grafén lemezek jól eltávolodtak egymástól, mind poliamid 11 és 12 esetén. Tehát megfelelő nyírás létrehozásával a funkcionizált grafén elosztható egyes poliamidokban.

Funkcionizált MWCNT alkalmaztak Chen és társai [19]. Kutatásaik során amin csoporttal ojtott MWNT-t állítottak elő, és ezt keverték a PA 6 mátrixba belső keverő segítségével 250°C-on (4. ábra). A keverés 5 percig tartott. A szén nanocső hozzáadásának hatásait egészen 2 tömeg%-ig vizsgálták.



15. ábra: Szén nanocsövek jelenléte poliamid 6 mátrixú kompozit töretfelületén [19]

A megfelelő funkcionizálásnak, valamint a megfelelő elosztatásnak köszönhetően a kis MWCNT tartalom ellenére megnőtt a húzószilárdság, de emellett csökkent a szakadási nyúlás (16. ábra).



16. ábra: Szakítógörbék különböző MWCNT tartalom esetén [19]

A szén nanocső tartalom növelése során megfigyelték, hogy 1 tömeg% szén nanocső tartalom fölött a folyási feszültség csökkenni kezdett, így arra a következtetésre jutottak, hogy az erősítőanyag optimális mennyisége 1 tömeg% körül található. A MWCNT hozzáadása esetükben jelentősen nem járult hozzá a mátrix kristályosságának változásához, csak kis mértékben csökkentette azt.

2.3. Hibridkompozitok

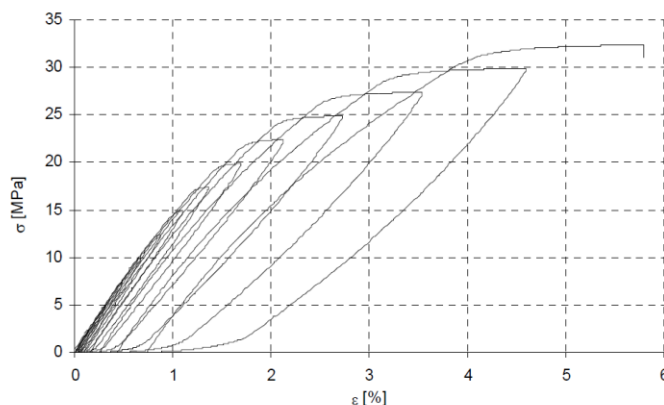
Hibridkompozitról akkor beszélünk, amikor a kompozit két és/vagy többféle erősítőanyagot, és/vagy mátrix anyagot tartalmaz. Utóbbi estre példa a különböző hibrid gyanta rendszerek, ahol két különböző térhálós gyantát kevernek össze, amelyek így egymásba hatoló háló szerkezettel rendelkeznek (IPN - Interpenetrating Polymer Network). Az első esetben pedig különböző erősítőanyagokat adunk a kompozitunkhoz, ettől remélve a tulajdonságok javulását, esetleges hibridhatás kialakulását. Így összességében együttes alkalmazásuknak köszönhetően számunkra kedvezőbb tulajdonságokkal rendelkező anyagokat tudunk előállítani [20, 21].

Kutatásom során több erősítőanyagot tartalmazó hibridkompozitok előállításával és azok mechanikai tulajdonságainak változásával foglalkozom. Ennek előnye, hogy a mikro erősítőanyagok által elért szilárdsági érték növekedése tovább növelhető. Továbbá a nanorészecskék a szilárdsági tulajdonságokon túl más tulajdonságokat is módosíthatnak. Egyes nanorészecskék hozzáadása például növelheti a hőállóságot, esetleg csökkentheti az éghetőségét. Másik nagy előnye lehet az ilyen kompozitok előállításának, hogy a mikro erősítőanyagok segíthetik az aggregátumok felbontását és a részecskék elosztatását [22, 23, 24, 25].

Mészáros [26] PA6 mátrixú kompozitokat állított elő. A szálak erősítőanyag esetében 30 tömeg% bazaltszál volt. Bemutatta, hogy míg a rétegszilikát hozzáadása növeli a húzószilárdságot, addig a MWCNT hozzáadása jelentősen csökkentette ezt az értéket. A bazaltszál hozzáadásának eredményeképpen azonban hibridhatás lépett fel, és a MWCNT is növelte a húzószilárdság értékét, ezzel is bizonyítva a hibridkompozitok létjogosultságát. Hajlítás esetén a MWCNT már magában is jelentősen növelte a szilárdságot. Ebben az esetben is jelentős hatással van a tulajdonságokra a bazaltszál hozzáadása, amit még tovább növel mind a rétegszilikát, mind pedig a MWCNT.

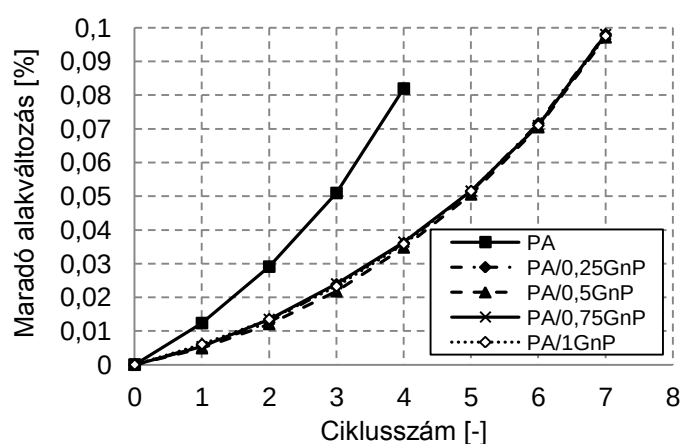
Fontos a kompozitok műszaki alkalmazása során, hogy a terhelése során az alakváltozás elhanyagolható vagy egy adott értéknél kisebb legyen. A polimer mátrixú anyagok esetén azonban a valóságban mindig van maradék alakváltozás is, bár ez sok esetben kismértékű. A maradék alakváltozás meghatározása a polimerek viszkoelasztikus viselkedése miatt nehézkes, mivel a késleltetett rugalmas alakváltozás visszaalakulása igen sok időt vesz igénybe. Ezért egyfajta ciklikus vizsgálatot vezettek be a kutatók. Ebben az esetben a próbatestet terhelését ciklikusan növelik. A terhelő erő felépítése után a feszültség szinten tartása következik megszabott ideig, majd a tehermentesítés után meghatározott ideig pihentetik a próbatestet [27].

A vizsgálat során nem a kifáradási határ megállapítása a fontos, hanem az anyag viszkoelasztikus viselkedésének a terheléstől való függésének feltárása, tehát jelentősen különbözik a polimer élettartalmának meghatározására szolgáló fárasztó vizsgálatától. A fő eltérés, hogy jelen esetben jelentős pihentetési idők vannak jelen. Az eljárás során a rugalmas visszaalakulás mértékét a pihentetés után mért nyúlás (viszkózus) és az adott terhelésszinten bekövetkező maximális megnyúlás (viszkózus+rugalmas) hányadosaként értelmezzük. A vizsgálat menetének megértését segíti a 17. ábra.



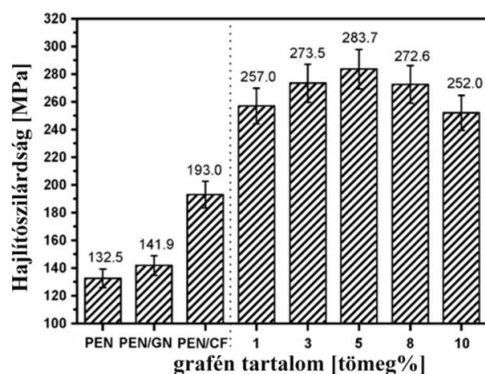
17. ábra: Feszültség-megnyúlás diagram ciklikus vizsgálat esetén [26]

Korábbi TDK dolgozatomban már vizsgáltam a grafén hatását poliamid 6 mátrixú kompozit alakváltozási komponenseire a most ismertetett módszerrel. A vizsgálatokhoz a kompozitokat extruder segítségével állítottam elő 250°C-on 12 ford./perces fordulaton. Az elkészült kompozitokból piskóta alakú próbatestek készültek fröccsöntés segítségével. A kompozitok vizsgálatánál megfigyeltem, hogy a grafén csökkenti az alap mátrix anyaghoz képest a maradó alakváltozás mértékét és növeli a kompozit terhelhetőségét (18. ábra). A grafén pozitív hatása a rugalmas visszaalakulásban is megmutatkozik, azonban azt is tapasztaltam, hogy a grafén tartalom változtatása nincs jelentős hatással ezen tulajdonságokra [28].



18. ábra: Maradó alakváltozás mértéke a ciklus szám függvényében [28]

Yang és társai [29] a grafén hatását vizsgálták hibrid rendszerekre Poli(arilén-éter-nitril) (PEN) mátrixú kompozitok előállításakor. Esetükben a szálak erősítőanyag szerepét a szénszál töltötte be. Az alapanyagok mechanikai keverése után extruderrel állították elő a hibridkompozitokat. A próbatestek fröccsöntéssel készültek, az elkészült próbatesteken hajlító vizsgálatokat végeztek, és vizsgálták a szénszál, valamint a grafén tartalom változásának hatását. Kutatásuk során bemutatták, hogy a növekvő szénszál tartalom esetében növekszik a hajlítószilárdság, de egyre kisebb mértékben. A későbbi kutatás érdekében 20 tömeg% szénszál tartalmat vettek alapul. A hibridhatásról tesz bizonyosságot, hogy a grafén hozzáadásának hatására 5 tömeg%-ig tovább növekszik a hajlítószilárdság az alapkompozithoz képest, azonban utána csökkenő tendenciát mutat. 10 tömeg% grafén tartalom esetén már a kezdeti érték alá csökkent a hajlítószilárdság. A 19. ábrán összehasonlítható a csak nano méretű erősítőanyagokat tartalmazó kompozitok, a 20 tömeg% szénszál és grafén tartalmú hibridkompozitokkal elért eredmények.



19. ábra: Grafén és szén nanocső tartalmú Poli(arilén-éter-nitril) mátrixú kompozitok, valamint 20 tömeg% szénszál és grafén tartalmú hibridkompozitok (pontosított vonalat követően) hajlítószilárdságának összehasonlítása (GN- grafén, CF- szénszál) [29]

2.5 Szakirodalmi áttekintés összefoglalása, célkitűzés

A szakirodalmi áttekintésből látható, hogy a nanorészecskéket és mikro méretű erősítőanyagokat tartalmazó hibridkompozitokban számos lehetőség rejlik. A grafén, a CNT vagy rétegszilikát pozitív hatással lehet a kompozitok mechanikai tulajdonságaira. A szálas erősítőanyagok pedig a nanorészecskék eloszlását segíthetik elő, így kialakítva az igen előnyös hibrid rendszereket [13].

A grafén növelheti a húzószilárdságot, mint ezt Rafiq és társai [14] bemutatták PA 15 mátrixú kompozitok esetén. Yang [26] pedig a hajlítószilárdság növelő hatásáról számolt be szénszálas hibridkompozit esetében. Megfelelő funkcionálizálással, valamint elosztatással növelhetjük a mechanikai tulajdonságok értékeit. Ám a húzó- és hajlítószilárdságok mellett a polimerek viszkoelasztikus viselkedése miatt, fontos a polimer kompozitok terhelhetőségének feltárása. Az anyag különböző alakváltozási komponenseinek megismerésére használható az irodalomkutatásban ismertetett növekvő terhelésű ciklikus vizsgálat [12, 25]. Korábbi kutatásom bemutatta, hogy a grafén csökkenti a maradó alakváltozás mértékét, azaz hatására az anyag rugalmasabban viselkedik. Ennek a hatásnak meg kell mutatkoznia a fárasztásos vizsgálatok esetén is. A hőre lágyuló polimerek esetén a tönkremenetelére számos környezeti tényező jelentős hatással van, például a hőmérséklet, ezért különös figyelmet kívánok fordítani ezen mérésre. Különösen fontosnak találom, mert a műszaki életben is hasonló hatásoknak kitett anyagról van szó.

A nanoméretű erősítőanyagok hajlamosak aggregátumokat alkotni, amelyeket gyártás során fel kell bontani. Ömledékes polimer kompozit előállítás esetén hatásos lehet az ömledéken belül a nyíró erő növelése. Ezt a legegyszerűbben valamilyen szálal erősítőanyag hozzáadásával lehet elérni, ezért is lehet eredményes ilyen hibridkompozitok előállítása. Mivel a mikrorészecskék jelenlététől a nyíróhatás növekedését várom, ezért el kívánom végezni a kompozitok esetén azon vizsgálatokat, amelyek ennek mértékét mutatják. Ilyen vizsgálatok a folyási mutatószám meghatározása, valamint a szálhossz eloszlásának meghatározása.

Kutatásom során grafén tartalmú kompozitokat, továbbá hibridkompozitokat tanulmányozok. Összehasonlítom ezek viselkedését, és elvégzem fárasztásos vizsgálatukat, azok pontosabb megismerése érdekében. Átfogóan kutatom mechanikai tulajdonságaikat és feltárom a tulajdonságok változásainak okait.

Dolgozatom céljai:

- Poliamid 6 mátrixú nanokompozitok, valamint bazaltszálat is tartalmazó hibridkompozitok előállítása
- Grafén hatásának vizsgálata poliamid 6 mátrixú kompozitok, valamint bazaltszál erősítésű hibridkompozitok mechanikai tulajdonságaira
- Grafén eloszthatóságának vizsgálata hibridkompozitok esetén
- Grafén erősítésű kompozitok fárasztásos vizsgálata

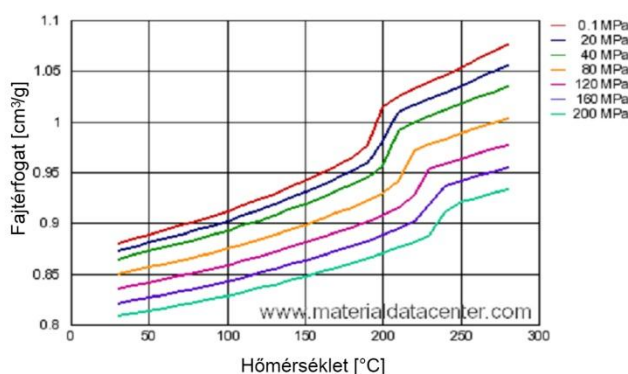
Felhasznált anyagok és berendezések

Ebben a fejezetben bemutatom a kísérletek során alkalmazott anyagokat, a belőlük elkészült kompozitok előállításának módját, valamint a kész próbatesteken elvégzett mérési eljárásokat, a mérésekhez használt gépeket.

3.1. Anyagok ismertetése

Mátrixanyag

Mátrixanyagként az A. Schulman GmbH által gyártott poliamid homopolimert használtam (SHULAMID 6 MV 13). Sűrűsége $1,13 \text{ g/cm}^3$ (szobahőmérsékleten), MFI értéke 14,7 g/10 perc (2,16 kg, 230°C). Későbbi számításhoz szükséges volt az anyag p-v-T görbéje, ami a 20. ábrán látható.



20. ábra: SHULAMID 6 MV 13 p-v-T görbéi [30]

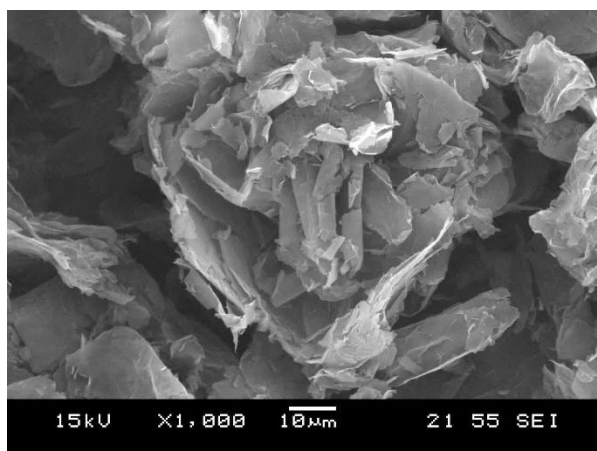
Bazaltszál

A szálerősítéshez az ukrán Kamenny Vek Ltd. által gyártott BCS 13.6. KV02 típusú bazaltszálat használtam fel. A szálak folytonos szálhúzás technológiával gyártott, vágott szálak voltak. Átlagos hosszuk 6 mm, a névleges átmérőjük pedig $13 \mu\text{m}$ volt. Sűrűsége $2,67 \text{ g/cm}^3$. A dolgozatomban továbbiakban BF-fel jelölöm.

Grafén

A kutatáshoz alkalmazott grafén az XG Sciences Inc. állította elő. Az xGnP Grade H grafén térfogati sűrűsége $50\text{-}250 \text{ kg/m}^3$, a részecskék vastagsága körülbelül 15 nm és

átlagos átmérőjük 5-25 μm között mozog. A grafént a gyártó által is alkalmazott GnP (Graphene nanoparticle) rövidítéssel jelöltem. Grafén részecskék láthatóak a 21. ábrán.



21. ábra: Grafénről készített pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvétel

3.2. Kompozitok előállítása

A kompozitok előállítása extrúziós technológiával történt. A felhasznált poliamid 6-ot és a kompozitokat feldolgozás előtt minden esetben 80°C-on, 4 órán keresztül szárítottam. A megfelelő mennyiségű anyagok összemérése és fizikai keverése után, az alapanyag kompaundálása Labtech Scientific LTE 26-44 típusú iker csigás extruderen történt. A csigák forgási sebessége 12 ford./perc volt. A zónák hőmérséklete rendre (a behúzó zónától kezdve a szerszám felé): 225-230-230-235-235-240-240-245-245-250-250°C voltak.

A fröccsöntést Arburg Allrounder Advance 370S 700-290 típusú fröccsöntőgéppel végeztem. A fröccsöntéssel előállított 4x10 mm-es névleges keresztmetszetű próbatestek megfelelnek az MSZ EN ISO 527-2 szabványnak. A fröccsaggregát zónáinak hőmérséklete a behúzó zónától rendre 255-260-265-270-275°C voltak. A fröccsnyomás 1500 bar volt. Az előállított alapanyagok megnevezése és összetétele a 2. táblázatban látható.

3.3 Vizsgálati módszerek

Az elkészült kompozit próbatesteken kvázisztatikus, valamint ciklikus vizsgálatokat hajtottam végre. A vizsgálatok megkezdése előtt a próbatestek legalább egy hétig MEMMERT HCP153 típusú klímaszekrényben kerültek elhelyezésre. A tárolás állandó 25°C-os hőmérsékleten és 50% páratartalomon történt.

Anyag neve	PA6 [tömeg%]	BF [tömeg%]	GnP [tömeg%]
PA 6	100	0	0
PA 6+BF	70	30	0
PA 6+0,25 GnP	99,75	0	0,25
PA 6+0,5 GnP	99,5	0	0,5
PA 6+0,75 GnP	99,25	0	0,75
PA 6+1 GnP	99	0	1
PA 6+BF+0,25 GnP	69,75	30	0,25
PA 6+BF+0,5 GnP	69,5	30	0,5
PA 6+BF+0,75 GnP	69,25	30	0,75
PA 6+BF+1 GnP	69	30	1

2. táblázat: Elkészült kompozitok összetétele

Mechanikai vizsgálatok

Szakítóvizsgálat

Szakítóvizsgálat során az erő-elmozdulás diagramot regisztráltam, és ezek alapján számoltam húzószilárdságot, valamint húzó rugalmassági modulust. A mérést Zwick Z020 típusú univerzális szakítógépen végeztem el, az MSZ EN ISO 527-1:1999 szabvány alapján. A vizsgálatok 20 mm/perc szakítási sebességgel történtek. A mérés minden anyagtípus esetén 5 próbatesten került kivitelezésre.

Hajlítóvizsgálat

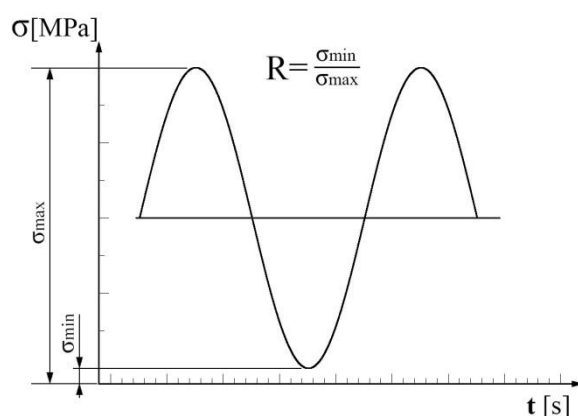
Az elkészült kompozit próbatesteken a hárompontos hajlítóvizsgálatokat Zwick Z020 típusú univerzális számítógép-vezérlésű terhelőgépen végeztem, az MSZ EN ISO 178 szabványnak megfelelően. A regisztrált erő-elmozdulás diagram alapján számoltam a határhajlító feszültséget, valamint a hajlító rugalmassági modulust. A próbatest alátámasztási távolsága 64 mm, a hajlítás sebessége pedig 2 mm/perc volt.

Dinamikus mechanikai vizsgálatok

A dinamikus mechanikai analízist DMA Q800 típusú berendezésen három pontos hajlító elrendezésben végeztem. A vizsgálat 1 Hz-es gerjesztésen történt. A hőmérsékletet 60°C és 160°C között változtattam, a hőmérséklet 5°C-ot növekedett percenként.

Fárasztó vizsgálatok

A húzva fárasztó vizsgálatokat a MSZ-EN-ISO 6721-1:2003 szabvány alapján INSTRON 8872-es hidraulikus szakítógépen végeztem, a gép 30 kN-os hidraulikus befogó pofákkal volt felszerelve. A szabvány a gerjesztés frekvenciáját 10^{-3} és 100 Hz közötti értékek ajánlja. Hőre lágyuló polimerek fárasztó vizsgálata esetén húzó-húzó vizsgálat az elterjedt, tehát én is ilyen módon alkalmaztam a fárasztó gépet. Az 22. ábrán megfigyelhető, hogy ebben az esetben a próbatest folyamatosan húzott állapotban van, ahol $\sigma_{\max}$ a maximum terhelés értéke a $\sigma_{\min}$ pedig a minimum terhelésé. A terhelés faktor értékét $R=0,1$ -nek ($R = \frac{\sigma_{\min}}{\sigma_{\max}}$) választottam [31].



22. ábra: Húzó-húzó fárasztó vizsgálat terhelés változása idő függvényében [31]

Elő kísérletek során határoztam meg az alkalmas terhelési frekvenciát, amely 2 Hz-nek adódott, így a vizsgálatokat ezen a frekvencián hajtottam végre. A szabvány nem jelöli meg a próbatestek számát ezért saját magam választottam, hogy minden terhelési szinten 5 próbatestet vizsgálók. A vizsgálat célja a Wöhler-görbe meghatározása, valamint a megnyúlás változásának megfigyelése, ezért különböző terhelési szintek mellett kell elvégezni a vizsgálatot. Szabványos piskóta alakú próbatesteket szakítottam a fárasztást megelőzően 200 mm/perc sebességgel, majd az így kapott szilárdsági értékek alapján állítottam be a maximális terhelési szinteket ($\sigma_{\max}$), amelyek a 3. táblázatban tekinthetők meg.

Maximális Terhelési szint ($\sigma_{\max}$)	90% [MPa]	80% [MPa]	75% [MPa]	70% [MPa]
PA 6+GnP	46,2	41,0	38,5	-
PA 6+BF+GnP	97,1	86,3	-	75,5

3. táblázat: Terhelési szintek a csak grafén tartalmú, valamint hibridkompozitok esetén

Hőkamerás vizsgálat

A kompozitok fárasztása során FLIR A325sc hőkamera segítségével vizsgáltam a próbatest hőmérsékletének változását. A kamera 2°C pontossággal képes mérni egy adott tárgy hőmérsékletét.

Száltartalom meghatározása

A száltartalom meghatározása érdekében a próbatestekből vágott mintadarabok tömegét megmértem, majd kiégettem őket Nabertherm típusú laborkemencében. A mintákat 600°C-on tartottam 1 órán keresztül. A visszamaradt szálak tömegét mértem, és így meghatároztam a kompozitok száltartalmát. A feltárt szálakat tudtam mikroszkóppal vizsgálni.

Optikai mikroszkópos vizsgálatok

A szálhossz meghatározásához Olympus BX 51M típusú optikai mikroszkópot és AnalySIS programot alkalmaztam. A kompozitokból kiégett szálakat vízben oszlattam el. A vízben eloszlott szálakat üveg tárgylapra vittem fel, majd a vizet kemencében elpárologtattam. Az eljárás célja a szálak egymástól való szétválasztása, hogy azok könnyebben vizsgálhatóak legyenek.

Pásztázó elektronmikroszkópia

A mechanikai vizsgálat során létrejött töretfelületeket pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) segítségével elemeztem. A vizsgálat előtt a minták felületét arany-palládium ötvözzel vontam be a JEOL JFC-1200 aranyozó-berendezés segítségével. Az aranyozás célja a felületek vezetővé tétele, ezáltal a minta töltődésének elkerülése. Az elemzés elvégzésére JEOL JSM 6380LA pásztázó elektronmikroszkópot használtam.

MFI

A folyási mutatószámot (MFI) CEAST 7027.000 típusú, számítógép-vezérlésű kapilláris plasztométer segítségével mértem az MSZ EN ISO 1133-as szabványnak megfelelően. A kapilláris hossza $L=8$ mm, sugara $r=1$ mm a dugattyú átmérője pedig $d=9$ mm volt. A vizsgálatokat 260°C-on végeztem.

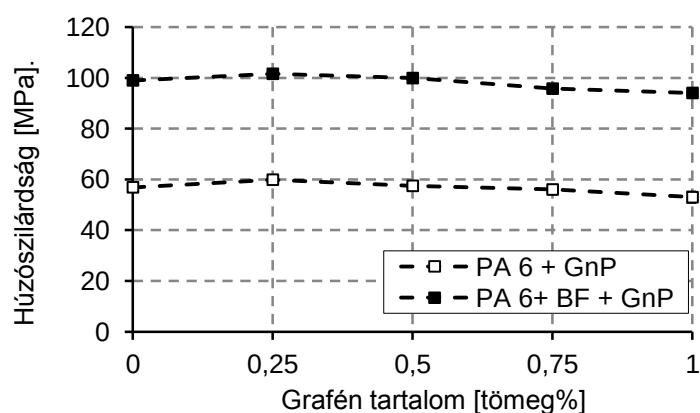
4. EREDMÉNYEK KIÉRTÉKELÉSE

Ebben a fejezetben bemutatom a kutatásom során elvégzett vizsgálatokat, és elemzem azok eredményét, majd feltárom egymás között felfedezhető kapcsolatokat.

4.1 Húzó és hajlító vizsgálatok

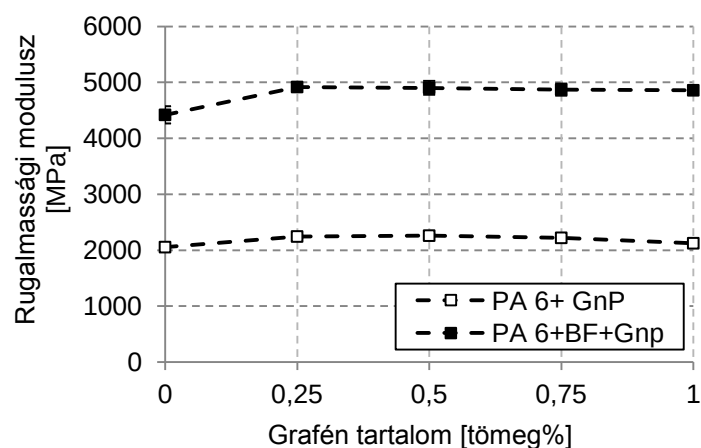
Első lépés a kompozitok húzószilárdságának meghatározása volt. A húzószilárdságok értéke a 23. ábrán tekinthető meg. Jól látható, hogy a grafén tartalom alacsony töltöttség esetén jelentősen nem befolyásolja a kompozitok szilárdságát, nagyobb erősítőanyag tartalom esetén pedig a mátrixanyag szilárdságától is alacsonyabb értéket mutat. Megjegyzendő, hogy mindezt igen alacsony szórásértékek mellett tapasztaltam.

Ez a tendencia megfigyelhető a rugalmassági modulus értékeinél (24. ábra) is. Ezek az eredmények a grafén nem megfelelő eloszlottságára utalnak. A grafén tartalom növekedésének hatására csökken a szakadási nyúlás, tehát az anyag ridegedéséhez vezet az erősítőanyag mennyiségének növelése (25. ábra).



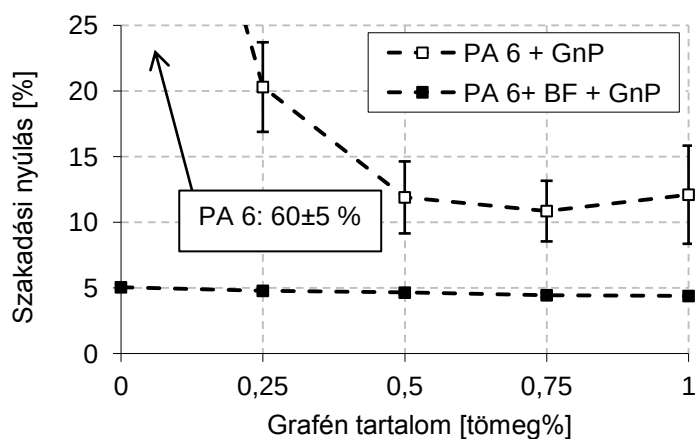
23. ábra: Húzószilárdság alakulása grafén tartalom függvényében (a pontos értékek a függelék F1. táblázatában találhatóak)

A bazaltszál hatására jelentősen növekszik a kompozit szilárdsága. Ez várható, hiszen a mikroszálak mechanikai tulajdonság javító hatása jól ismert. A hibridkompozitok esetén sem figyelhető meg jelentős növekedés a szilárdság értékében a csak bazaltszál tartalmazó kompozitokhoz képest. Jelen esetben a bazaltszál hatása a domináns, azonban 0,25 tömeg% tartalom esetén már pozitív változás figyelhető meg a modulus értékében. Ez a jobb eloszlottságra utalhat.



24. ábra: Rugalmassági modulus alakulása a grafén tartalom függvényében (a pontos értékek a függelék F1. táblázatában találhatóak)

A szakadási nyúlásra a hibridkompozitok esetében a bazaltszál hatása a domináns, a grafén tartalom változása csak igen kis mértékben csökkenti tovább ezen értékét a kompozitnak.

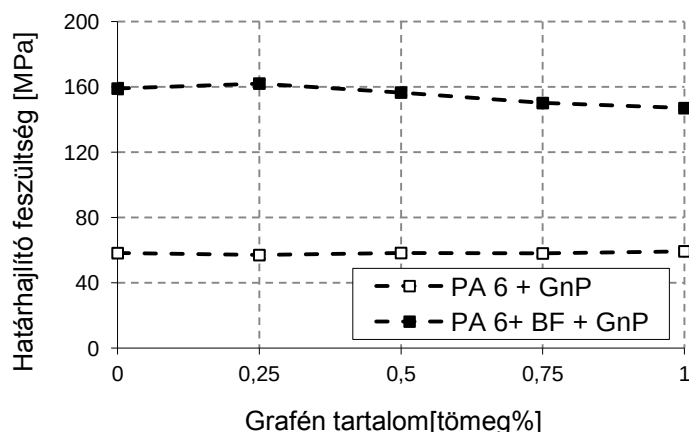


25. ábra: Szakadási nyúlás változása a grafén tartalom függvényében (a pontos értékek a függelék F2. táblázatában találhatóak)

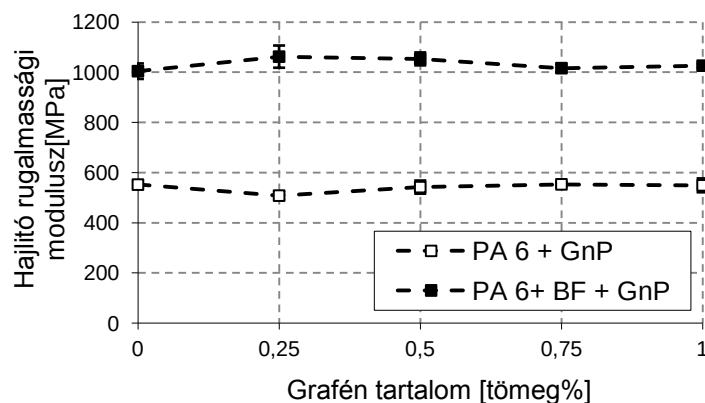
A kompozitok hajlítása során nem vártam jelentős különbséget az eredményekben, hiszen a hajlítás során a terhelés egy része húzás (húzott szál). Megfigyelhető, hogy a grafén tartalom még kisebb mértékben befolyásolja a kompozit hajlító tulajdonságait (26. ábra). A vizsgálat során a határhajlító feszültséget határoztam meg, mert kompozitjaim kivétel nélkül nem mentek tönkre a határlehajlás eléréséig.

A hajlító rugalmassági modulus esetén is megfigyelhető, hogy a hibridek esetén a 0,25 tömeg% grafén tartalmú hibridkompozit teljesít a legjobban, ezzel is bizonyítva, hogy a bazaltszál hozzáadása a kompozitokhoz feltehetőleg javította az eloszlást (27. ábra). A

kvázistatikus vizsgálatokból látható, hogy a grafén hozzáadás a poliamid 6 mátrixhoz nem képes annak szilárdságát növelni, és a hibridkompozitok esetében is a mikroszál hatása domináns. Irodalomkutatásban bemutattam, hogy grafén hatással van az alakváltozási komponensekre, azaz csökkenti a maradó alakváltozás komponensét, ennek pozitív hatását a fárasztásos vizsgálatok során vártam.



26. ábra: Határhajlító feszültség változása a grafén tartalom függvényében (a pontos értékek a függelék F3. táblázatában találhatóak)



27. ábra: Hajlító rugalmassági modulus alakulása a grafén tartalom függvényében (a pontos értékek a függelék F3. táblázatában találhatóak)

4.2 Eloszlatottság, szálhossz és szálhosszeloszlás meghatározása

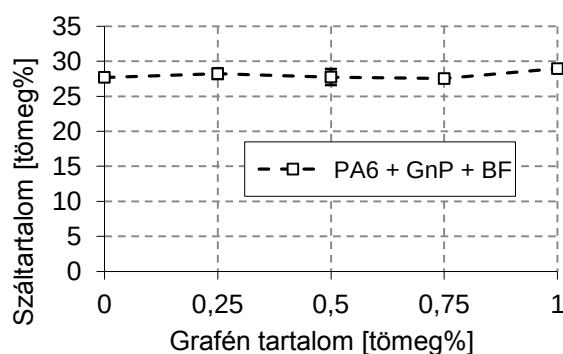
A hibridkompozitok létrehozásának célja a mechanikai tulajdonságok javítása volt a grafén jobb eloszlatottságának köszönhetően. Az elosztatást az ömledék belsejében a

bazaltszál jelenlétéből fakadó nyírás növelésével kívántam elérni. A gyártó a grafén aggregátumok méretét 5 és 25 μm közötti értéknek adja meg, azonban a szállítás és tárolás során ezen részecskék mérete jelentősen nő. A 28. ábrán látható grafén aggregátumok változatos mérete feldolgozás előtt.



28. ábra: Grafén feldolgozás előtt

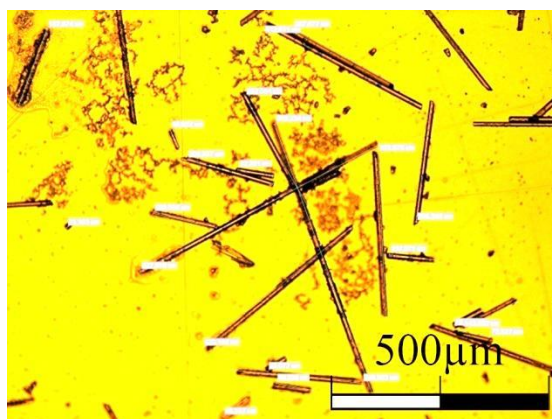
A belső nyírás mértéke hatással van a kompozitban lévő szálak hosszára is. A növekvő nyírás a szálak töredezéséhez, azaz hosszának csökkenéséhez vezet. Első lépésben a kompozitok száltartalmát határoztam meg. Megfigyelhető, hogy a gyártás során közel azonos száltartalmú kompozitokat sikerült előállítani (29. ábra). Fontos, hogy a száltartalom jelentősen ne különbözzön, hiszen így kizárható, a száltartalom jelentős hatása a száltöredezésre.



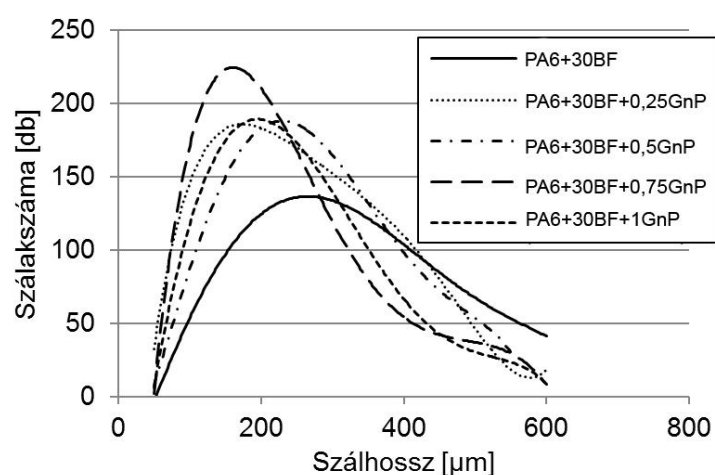
29. ábra: Száltartalom alakulása különböző kompozitok esetén (a pontos értékek a függelék F4. táblázatában találhatóak)

A kompozitokból feltárt szálakat mikroszkóp segítségével vizsgáltam. A mikroszkóp anlySIS Steel Factory programja lehetőséget nyújt adott nagyítás mellett a képen szereplő objektumok hosszának mérésére (30. ábra). A mérés során minden egyes kompozit esetén több próbatestből vételeztem szálakat, és legalább 1000 szál hosszát

mértem meg. Az így meghatározott adathalmazból meghatároztam a szálhossz eloszlást, valamint a szálak átlagos hosszát. A szálak gyakorisági függvényét vizsgálva (31. ábra) jól látható, hogy a görbék a grafén tartalom növelésével egyre kisebb szálak felé tolódik, azaz növekszik a száltöredezés a grafén tartalom hatására, tehát az ömledékben fellépő nyírás mértéke növekszik.

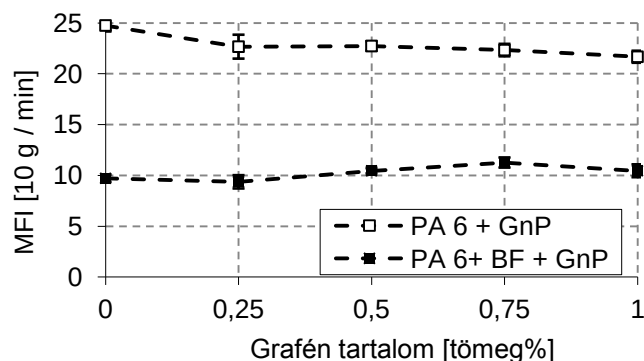


30. ábra: Szálak optikai mikroszkópi képe



31. ábra: Szálhosszak gyakoriság függvénye (a pontos értékek a függelék F5. táblázatában találhatóak)

Az ömledék folyóképességére is hatással van az erősítőanyagok jelenléte. Az MFI vizsgálat során megfigyeltem, hogy a növekvő grafén tartalom csökkenti a polimer folyóképességét (32. ábra).



32. ábra: MFI alakulása grafén tartalom függvényében (a pontos értékek a függelék F6. táblázatában találhatóak)

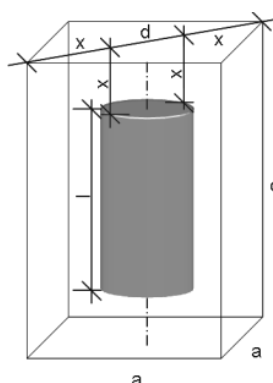
A bazaltszálás kompozit esetében már a bazaltszál befolyásolja jellemzően az MFI értékét, de a szálak átlagos méretéből (4. táblázat) az következik, hogy a nanorészecske jelenléte növeli az ömledék belsejében fellépő nyírófeszültséget.

	PA 6+ BF	PA 6+ BF + 0,25 GnP	PA 6+ BF + 0,5 GnP	PA 6+ BF + 0,75 GnP	PA 6+ BF + 1 GnP
Átlagos szálhossz [μm]	325 $\pm$ 164	251 $\pm$ 140	273 $\pm$ 143	230 $\pm$ 138	236 $\pm$ 122

4. táblázat: Átlagos szálhosszak értékének változása grafén tartalom hatására

A bazaltszál jelenléte a kompozitban nem teszi lehetővé a nagyobb aggregátumok kialakulását, hiszen a feldolgozás során ezek a nagyméretű részecskék nem közlekedhetnek akadálytalanul az ömledék állapotban lévő polimerben, fizikai kapcsolatba kell, hogy lépjenek a szállal, azaz mechanikus úton is segít a lemezek szétválasztása. Ezt a folyamatot a következő számítással támasztom alá.

A kompozitot a következő számításához elemi cellákra bontottam fel, és egy elemi celláját vizsgáltam. Ennek az elemi térrésznek a dimenziói a 33. ábrán tanulmányozhatóak.



33. ábra: Kompozit elemi cellája [11]

A számításokhoz felhasználtam a korábban meghatározott adatokat, mint például a száltartalmakat és az átlagos szálhosszt. A számítást a 0,25 tömeg% grafént tartalmazó kompozit esetén végeztem el. A számításhoz használt adatok az 5. táblázatban tekinthetők meg. A mátrix sűrűsége feldolgozás során változik a hőmérséklet és nyomás hatására, ezért ennek értékét nyomás-fajtérfogat-hőmérséklet diagramból határoztam meg [25].

$d_{szál} [mm]$	$l_{szál} [mm]$	$\rho_{szál} [g/cm^3]$	$\rho_{mátrix} [g/cm^3]$
0,013	0,251	2,67	0,9658

5. táblázat: A száltávolság meghatározásához használt adatok

Az alapadatok ismeretében először meghatároztam az elemi cella térfogatát a szál és mátrix tömegarányának ismeretében. Először az elemi szál térfogatát kellett kiszámítani.

$$V_{szál} = \frac{d_{szál}^2 \cdot \pi}{4} \cdot l_{szál} \quad (1)$$

Ebből meghatározásra került egy elemi szál tömeg (2), majd az elemi szálra eső mátrix tömege (3).

$$m_{szál} = \rho_{szál} \cdot V_{szál} \quad (2)$$

$$m_{mátrix} = \frac{m_{szál}}{0,282} \cdot 0,718 \quad (3)$$

Az így kapott értékekből kiszámítható az elemi cellában található mátrix térfogata (4), majd az elemi cella térfogata (5).

$$V_{mátrix} = \frac{m_{mátrix}}{\rho_{mátrix}} \quad (4)$$

$$V = V_{szál} + V_{mátrix} \quad (5)$$

Az így kapott térfogatott egyenlővé téve (6), a geometria adatokkal megadott egyenlettel egy harmadfokú egyenletet kapunk (7).

$$V = a \cdot a \cdot c = \left(\frac{2x+d}{\sqrt{2}} \right)^2 \cdot (2x+l) \quad (6)$$

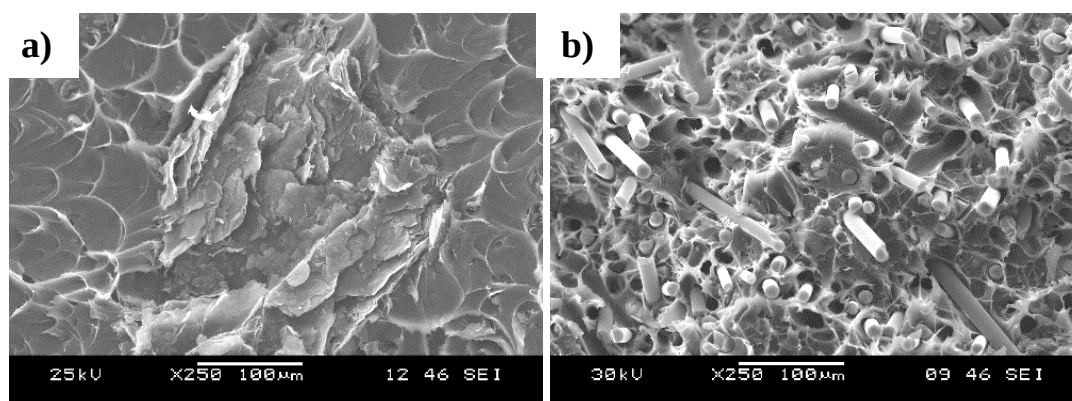
$$4x^3 + 554x^2 + 6695x - 246610 = 0 \quad (7)$$

A harmadfokú egyenlet megoldva a következő megoldásokat kaptam (6. táblázat):

x_1	x_2	x_3
-120,333	-32,4733	15,3062

6. táblázat: A harmadfokú egyenlet megoldásai

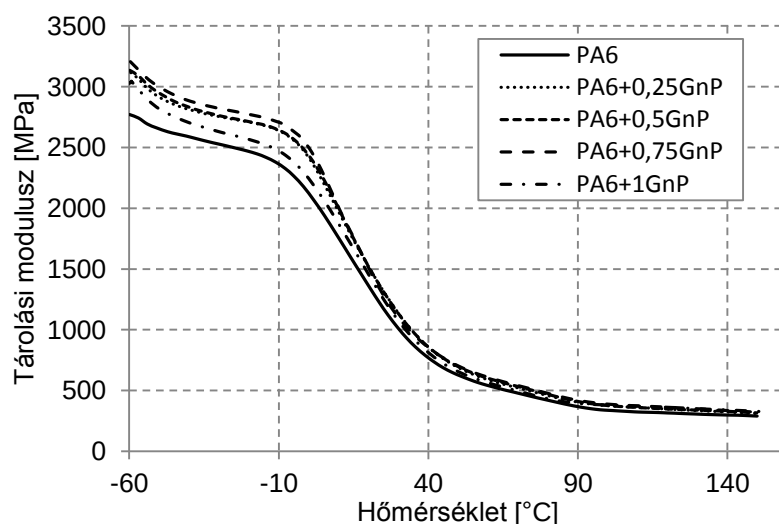
Tehát a szálak közötti átlagos méret körülbelül 31 μm nagyságú, azaz a hibrid rendszerekben a szálak közelsége nem engedi nagy aggregátumok kialakulását, ami növelheti a nyíróerő hatásosságát. A grafén diszperzióját pásztázó elektronmikroszkópiával is vizsgáltam. Jól átható, hogy a csak grafén tartalmú kompozitok esetén nagyméretű aggregátumok voltak felfedezhetőek a töretfelületen, míg a hibrid rendszerek esetén nem található ilyen méretű részecske (34. ábra).



34. ábra: Szakítás során létrejött töretfelületekről készült SEM felvételek: a) 0,25 tömeg% grafén tartalmú kompozit, b) 0,25 tömeg% grafén tartalmú hibridkompozit

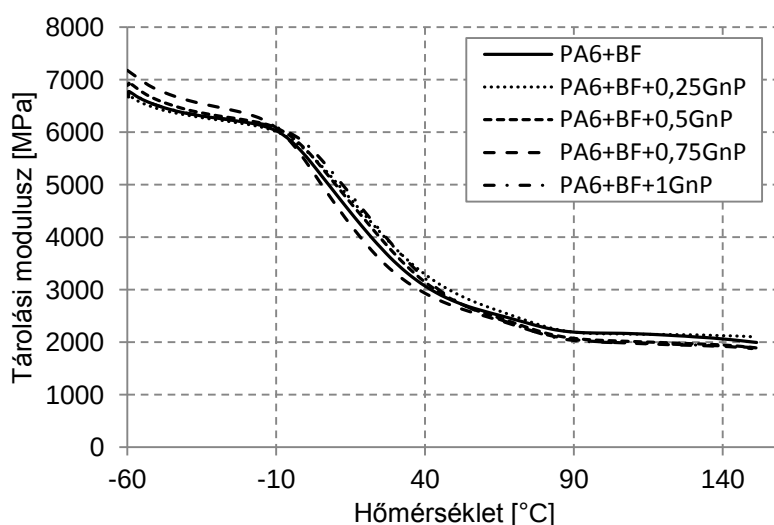
4.3 DMA vizsgálat

A kompozitok mechanikai tulajdonságainak függését a hőmérséklettől dinamikus mechanikai termikus analízissel határoztam meg. Az előállított kompozitok esetén a tárolási modulus görbék közel azonosak (35. ábra, 36. ábra). A grafént tartalmazó kompozitok esetén jelentős változást az üvegesedési hőmérséklet alatt figyeltem meg. A csak grafént tartalmazó kompozitoknál volt jelentősebb a változás, itt minden esetben a mátrixanyagnál jelentősen magasabb modulus értékeket mértem. Ennek oka valószínűleg az, hogy az üvegesedési hőmérséklet alatt a polimer láncok merevebbek, és mozgásukat a grafén jelenléte korlátozza, amíg üvegesedési hőmérséklet felett a láncok a szegmesmozgásokból fakadóan a grafénhez képest el tudnak mozdulni, így az erősítő hatás kevésbé érvényesül.



35. ábra: Poliamid 6 mátrixú grafén tartalmú kompozitok DMA görbői

A bazaltszálás és hibridkompozitok esetén nem tapasztaltam jelentős különbséget, itt is megfigyelhető, ami kvázistatikus vizsgálatok esetén is tapasztaltam, azaz a hibridkompozitok esetén a bazaltszál jelenléte a meghatározó.



36. ábra: Poliamid 6 mátrixú hibrid kompozitok DMA görbői

A $\tan\delta$ görbék esetén azt tapasztaltam, hogy a graféntartalom változása elhanyagolható mértékben változtatta az üvegesedési hőmérsékletet a csak grafént tartalmazó kompozitok esetén, azonban a hibridkompozitoknál jelentős növekedést hozott a grafén jelenléte. 0,25 tömeg% grafén tartalmú hibrid 10°C-al magasabb üvegesedési hőmérséklettel rendelkezett (7. táblázat).

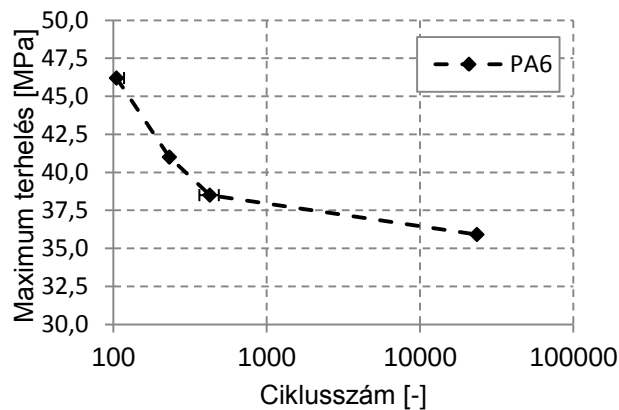
	PA 6	PA 6 + BF
-	35,9°C	29,6°C
0,25 GnP	33,9°C	40,7°C
0,5 GnP	32,6°C	33,5°C
0,75 GnP	33,6°C	30,0°C
1 GnP	36,0°C	37,9°C

7. táblázat: A kompozitok üvegesedési hőmérséklete (T_g)

4.4 Kisciklusú fárasztó vizsgálat

A fárasztóvizsgálat célja alapvetően a kompozitok kifáradási úgynevezett Wöhler-görbéjének meghatározása. A vizsgálat során hőkamerával regisztráltam a próbatest hőmérsékletét, valamint a fárasztásról videó felvételeket is készítettem a pontos elemezhetőség érdekében.

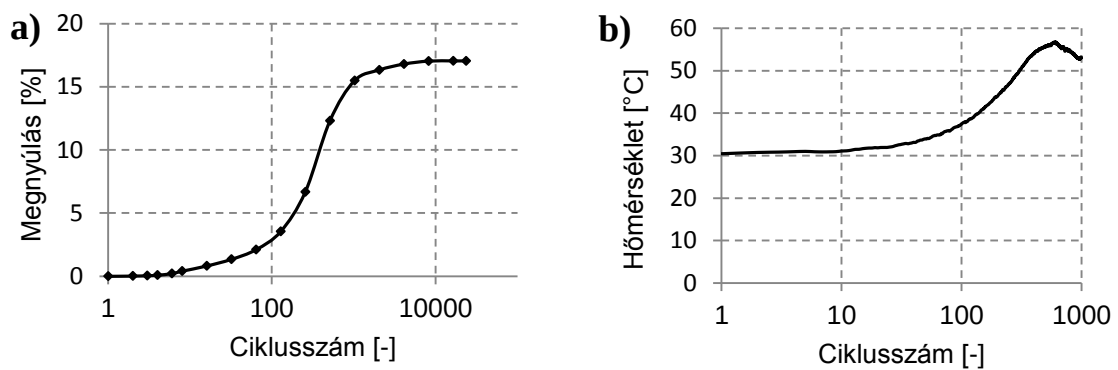
A vizsgálatokat 2 Hz-es gerjesztéssel végeztem, ennek két oka volt. Az egyik, hogy így próbáltam a próbatest melegekedését csökkenteni, lehetőséget adva ezáltal a jobb hőelvezetésre, a második ok pedig a fárasztó gép fizikai korlátai voltak, hiszen nagy terhelések esetén a próbatestek alakváltozása jelentős, ami nehezíti a megfelelő terhelési szint elérését. Tehát az alakváltozás mértéke korlátozza a vizsgálat sebességét. A próbatestek maximális terhelését a nagy sebességgel történt húzó vizsgálatok alapján határoztam meg. Az így kapott húzószilárdság értékekhez képest a maximális terhelés szintjét 90%, 80%, grafén tartalmú kompozitok esetén 75%-nak, hibridkompozitoknál pedig 70%-nak választottam. A magas terhelési szintek választásának oka, hogy gyors vizsgálatokat kívántam végezni, azonban azt tapasztaltam, hogy ilyen kis ciklusszámok esetén is jól megfigyelhetőek az erősítőanyagok hatása az anyag kifáradási határára, valamint a fárasztás során megfigyelhető egyéb jellemzőkre. A csak grafén tartalmú kompozitokat 75%-os, a hibridkompozitokat 70%-os maximális terhelésen vizsgáltam. Ennek oka hőre lágyuló polimerek kifáradási görbéjének jellege, hiszen ezek nem lineárisak, hanem egyre csökkenő terhelés esetén ugrásszerűen nő meg a polimer élettartalma, amelynek határát előkísérletekkel állapítottam meg, és a fent megadott terhelési szintek jöttek ki [8, 9]. A poliamid 6 Wöhler-görbéjét a 37. ábra mutatja.



37. ábra: Tiszta poliamid 6 Wöhler-görbéje

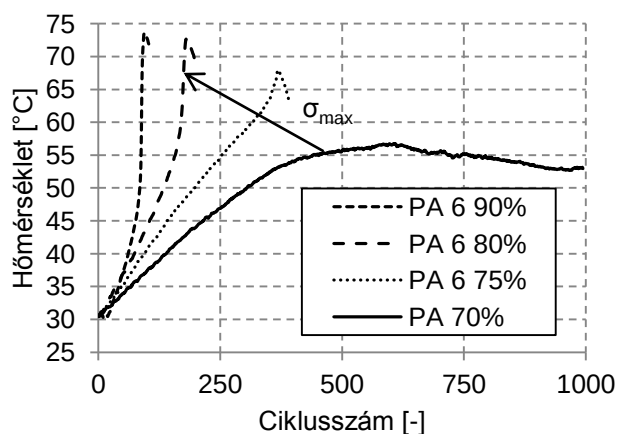
Megfigyeltem, hogy a poliamid 75%-os terhelésig 1000 ciklus alatt tönkre megy, azonban 36 MPa-os (70%) maximális terhelés esetén 23500 ciklus során sem ment tönkre. Ezért elvetettem kisebb terhelés alkalmazását. Esmaeillou és társai [8] által bemutatott eredményeket alátámasztó eredményeket kaptam. 36 MPa-os terhelésszint esetén az általuk bemutatott viselkedés első két fázisát én is megfigyeltem. A próbatest alakváltozása a kezdetben rohamos növekedést mutatott, majd a megnyúlás értéke 17%-os érték körül stagnált (38/a ábra).

A próbatest hőmérséklete is hasonló tendenciát mutat a ciklusszám függvényében, azaz folyamatosan növekedett átlépve az anyag üvegesedési hőmérsékletét is, majd stagnálni valamint kis mértékben csökkenni kezdett (38/b ábra).



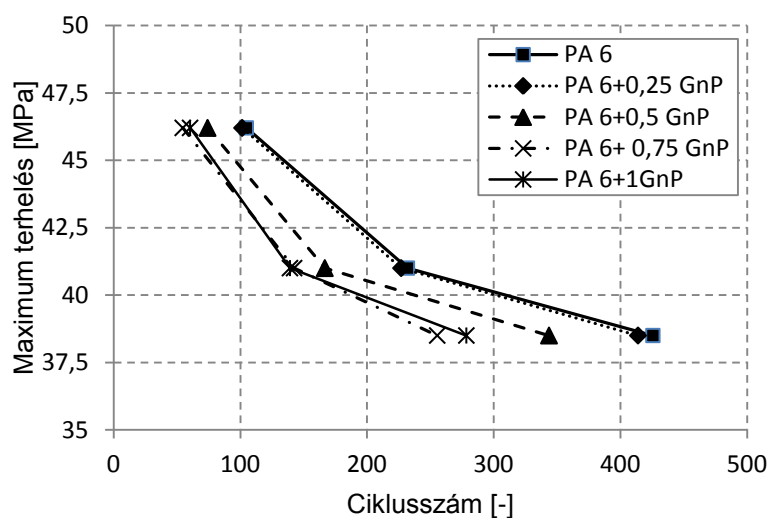
38. ábra: Megnyúlás és hőmérséklet alakulása a ciklusszám függvényében

Ez az egyfajta stabil állapot nem képes kialakulni nagyobb terhelés esetén. A tönkremenetel rohamosan megy végbe, a láncok rendeződése nagymértékű alakváltozással és gyors hőfejlődés mellett zajlik (39. ábra), amely a próbatest tönkremeneteléhez vezet. (A hőmérsékletek változása a próbatesten belül megtekinthetőek a függelék F1. ábráján.)



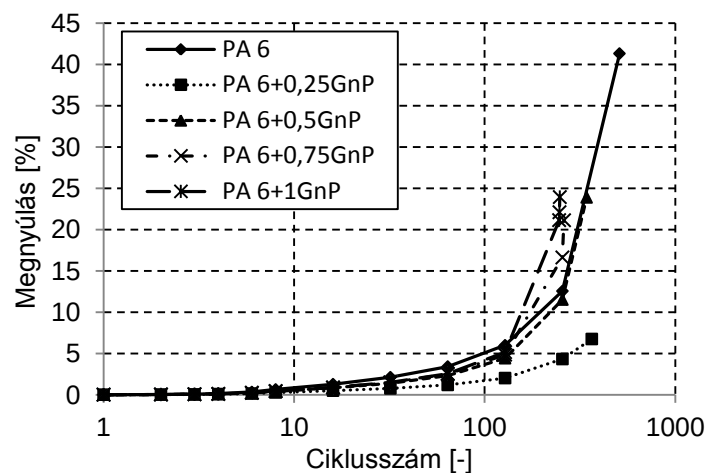
39. ábra: *Hőmérséklet növekedés változása a terhelés változtatás függvényében PA 6 esetén*

A grafén tartalmú kompozitok esetén a fárasztás során is megjelenik a nem megfelelő elosztás hatása. A kompozitok azonos terhelés során kisebb ciklusszám esetén tönkremennek, mint a tiszta poliamid 6 (40. ábra).



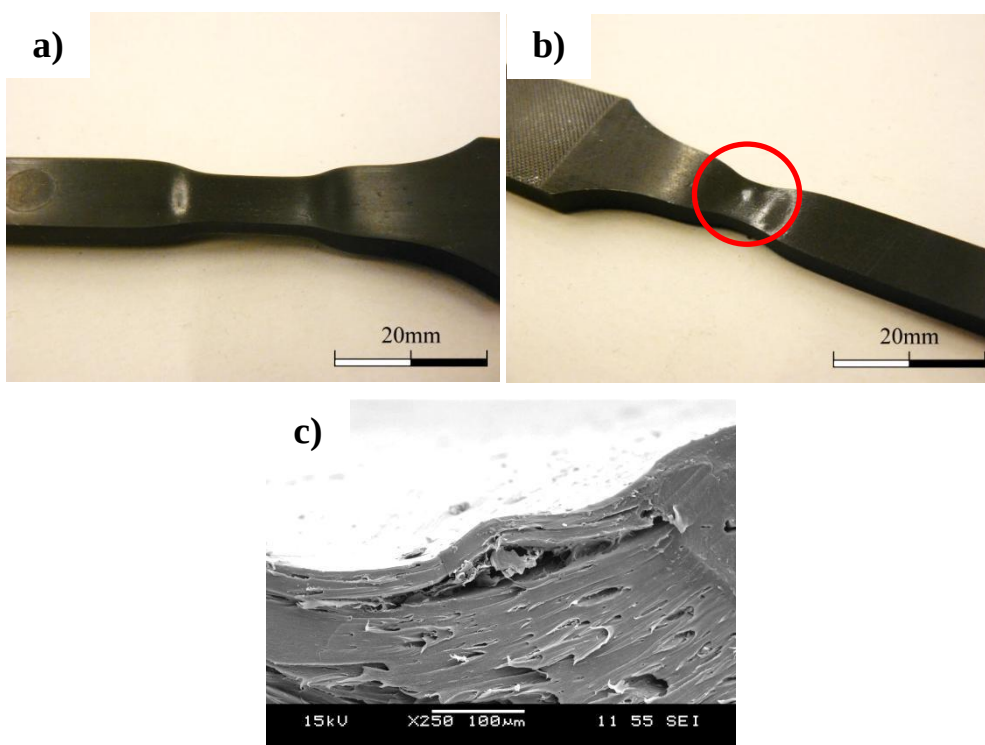
40. ábra: *Grafén tartalmú kompozitok Wöhler-görbéi (a pontos értékek a függelék F7. táblázatában találhatóak)*

Kis mennyiségű nano erősítőanyag nem csökkenti jelentősen az anyag élettartalmát, azonban a 41. ábrán látható, hogy a maradó alakváltozást nagymértékben csökkenti. Tehát a kis mennyiségű grafén jelenléte jelentősen csökkenti a ciklikus kúszás jelenségét, amely kifejezetten előnyös a műszaki felhasználás szempontjából. Az eredmények összhangban vannak az előző TDK dolgozatomban bemutatott eredményekkel, amely szerint a grafén jelenléte a deformáció során a pillanatnyi rugalmas deformáció-komponens súlyát növeli.



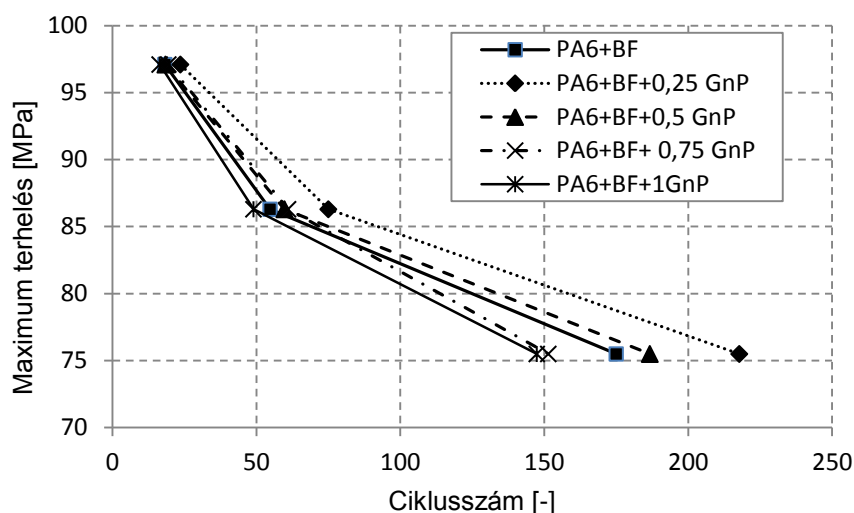
41. ábra: Grafén tartalmú kompozitok megnyúlása fárasztás során (75%)

A grafén tartalmú kompozitokat a vizsgálat során nyakképződésig vizsgáltam. A nem megfelelő elosztatás hatására a tönkremenetel során és a vizsgálatot követően a képződött nyakban, a nagyobb részecsketartalmú kompozitok felületén felfedezhető nagy méretű grafén aggregátumra utaló felületi elváltozás, kitüremkedés. A grafén ebben az esetben a tönkremenetel elindulását segíti, hibahelyként van jelen, és a fárasztás során annak közelében indul meg a deformáció. Erre utaló jel 42. ábrán figyelhető meg.



42. ábra: A tönkremenetelt követően a próbatestek nyaka: a) PA6+0,25 GnP, b) és c) PA6+BF+0,75GnP külső felülete és az adott pontban való átmetszést követően

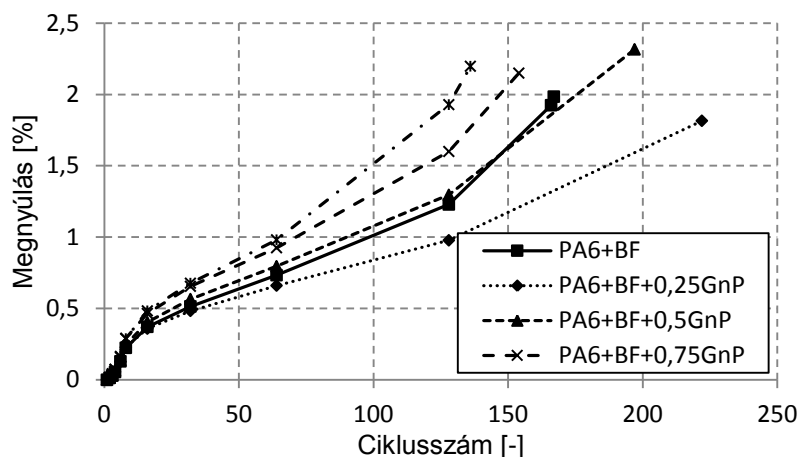
A bazaltszálat tartalmazó kompozit, valamint a hibridkompozitok tönkremenetele és viselkedése jelentősen különbözött a csak grafén tartalmú kompozitokhoz képest. Ez várható volt, hiszen ezen anyagok esetén jelentős hatással van a mechanikai tulajdonságra a szál jelenléte. A kutatás korábbi részében bemutattam, hogy jobb nanorészecske eloszlást értem el a mikroszál jelenlétével a kompozitban, ezért a fárasztás során a grafén jelenlétének pozitív hatását vártam. A Wöhler-görbékéből jól látható a grafén pozitív hatása (43. ábra).



43. ábra: Hibridkompozitok Wöhler-görbéi (a pontos értékek a függelék F7. táblázatában találhatóak)

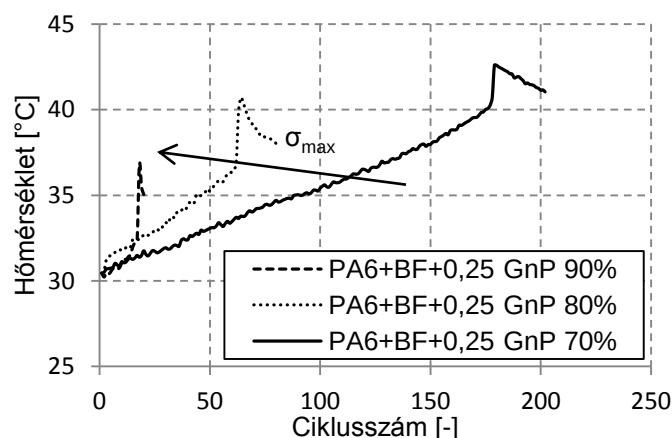
0,25 tömeg% grafén tartalom növeli az anyag élettartalmát míg a 0,5 tömeg% GnP tartalmú kompozit közel azonos tulajdonságokkal rendelkezik, mint a referencia kompozit. Az irodalomkutatás során bemutattam a szálal erősítőanyagokat tartalmazó polimerek esetén a tönkremenetel az egész próbatestben megy végbe, és ez meg is figyelhető a próbatest felületén.

Ezt a jelenséget a csak bazaltszálat tartalmazó kompozit esetén figyeltem meg. A hibrid rendszerek esetén azonban a folyamat látható nyomait nem fedeztem fel a próbatestek felületén, ez feltehetőleg a kompozitban található grafénnek köszönhető. A hibridkompozitok esetén is kis mennyiségű nanoerősítőanyag hatásosan csökkenti a ciklikus kúszás mértékét. Fontos megemlíteni, hogy jelen esetben a csak grafént tartalmazó kompozitokhoz képest jelentősen alacsonyabb a megnyúlás mértéke a mikroszálak hatására (44. ábra).



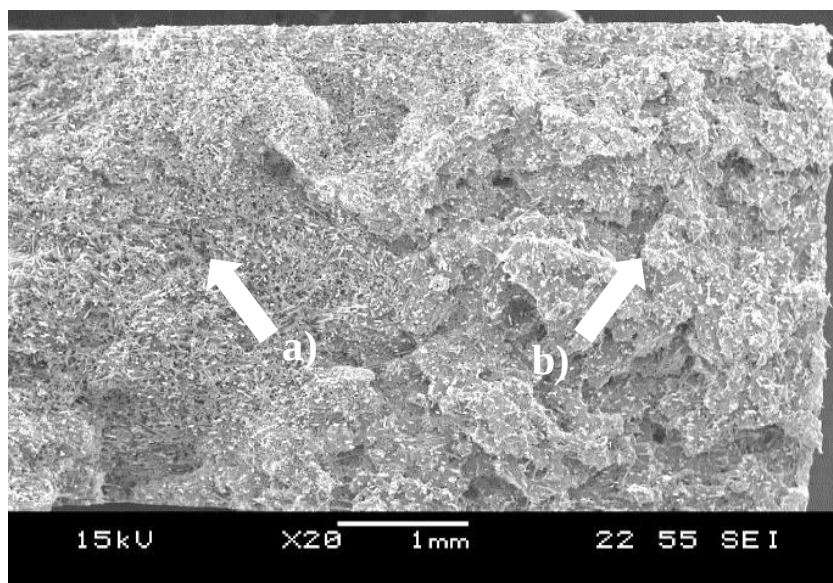
44. ábra: Hibridkompozitok megnyúlása fárasztás során (75%)

A szálát tartalmazó kompozitok esetében a hőmérséklet növekedés nem olyan jelentős, mint azt a mátrix anyag esetén tapasztaltam. Ennek oka, hogy a plasztikus deformáció mértéke korlátozott, azonban a tönkremenetel során (törés), jelentős ugrás figyelhető meg a hőmérsékletben, a folyamat igen energiaigényes (45. ábra). (A hőmérsékletek változása a próbatesten belül megtekinthetőek a függelék F2. ábráján.)

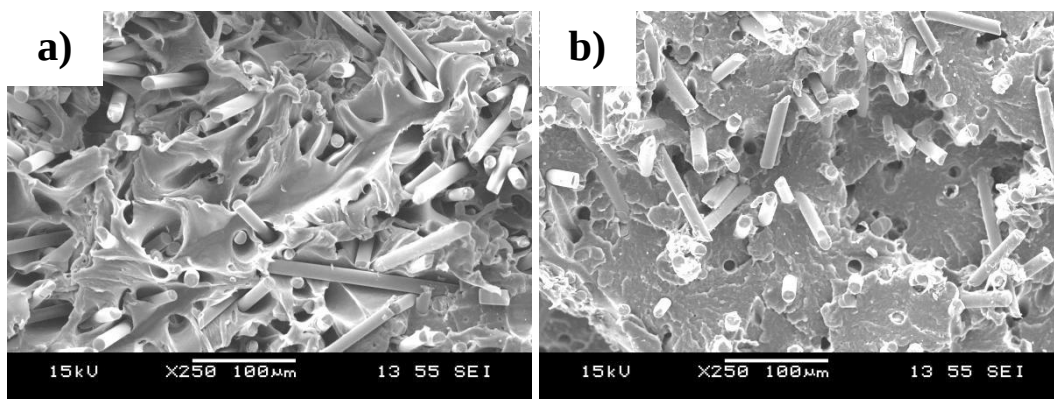


45. ábra: Hőmérséklet növekedés változása a terhelés változtatás függvényében

A kompozitok töretfelületének vizsgálata segítséget nyújt a tönkremenetel pontosabb megismerésében. A pásztázó elektromikroszkópi felvételeken látszik, hogy a próbatest középső területén indult meg a tönkremenetel, ahol a próbatest kezdetben szívósan viselkedett majd a megfelelő méretű repedést kialakulván, a próbatest ridegen ment tönkre (46., 47. ábra). A grafén tartalmú hibridek esetén nem tapasztalható lényeges különbség a töretfelületek minőségében. Tehát a tönkremenetel folyamatán nem változtatott a nano részecske, hanem inkább annak létrejöttét lassította, ez köszönhető a kis méretének, hiszen a kialakuló repedésnek meg kell kerülnie a részecskéket, amely többletenergiát igényel a csak bazaltszálat tartalmazó kompozitokhoz képest.



46. ábra: Fárasztásos vizsgálat során keletkezett töretfelület: a) szívós , b) rideg töretfelület (követező ábrán nagyobb nagyításban megtekinthetők a felületek)



47. ábra: Fárasztásos vizsgálat során keletkezett töretfelület: a) szívós , b) rideg töretfelület

Összefoglalva a grafén ciklikus terhelés esetén pozitív hatással van a kompozitra, annak ellenére, hogy a kvázistatikus tulajdonságokra nincs jelentős hatással. A grafén tehát kitolhatja egy polimer termék életciklusát, a wöhler-görbék, valamint a ciklus számok ismeretében 0,25 tömeg% grafén átlagosan 30%-al növelte a ciklusszámot. Ha ez az átlagos élettartam növekedés alacsonyabb terhelési szintek esetén is fennmarad, akkor ez a 30%-os növekmény igen jelentős lehet.

A fárasztásos vizsgálat során a próbatestek hőmérséklete megmutatta, hogy a megfelelő terhelési szint alatt már stabilizálódik az anyag hőmérséklete, azonban belátható a ciklikus igénybevételnek kitett alkatrészek hűtést igényelnek, ami növelheti a szerkezet élettartalmát.

5. KÖVETKEZTETÉSEK

Jelen kutatás eredményeiből kiderült, hogy a grafén önmagában nem képes erősítőanyagként funkcionálni, hiszen az egymás mellé rendeződött részecskék jellemzően rontják a kompozit mechanikai tulajdonságait. Kimutattam, hogy a bazaltszál alkalmazásával és hibridkompozitok létrehozásával javítható grafén eloszlottsága poliamid 6 mátrix esetén. Ez a hatás köszönhető a szálak jelenlétének, amik fizikai úton is csökkentik a részecske méretét, valamint növelik a belső nyírást, amely szintén a méret csökkenését eredményezi. A növekvő belső nyírást a szálak méretének csökkenése igazolja, az eloszlottság mértékének a javulását a töretfelületek pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálata támasztotta alá. A megfelelő diszperzió hatása már kis mértékben megjelenik a kvázistatikus vizsgálatok esetén is, azonban a grafén segítségével elérhető eredmények elmaradnak például a szénnanocsővel elértékhez képest. A fárasztásos vizsgálatok során 0,25 tömeg% grafén tartalmú hibridkompozitok esetén a tönkremenetelhez tartozó ciklusok száma 30%-al nőtt.

A kutatás eredményeiből levonható a következtetés, hogy a nanorészecskék alkalmazása számos nehézséget hordoz magával, amelyek még megoldásra várnak, azonban ha sikerül a megfelelő eljárást és az ahhoz tartozó paraméterek meghatározását elérni, akkor segítségükkel kiterjeszthetjük egyes anyagok felhasználhatóságát. A kutatásom során fontosnak találtam, hogy az iparban már elterjedt és gyakran alkalmazott eljárásokat alkalmazzak (extrúzió), hiszen ez által a pozitív eredmények esetén könnyebben átültethető a technológia a mindennapi életben, hiszen az irodalomkutatásom során számos olyan eljárással találkoztam, amely nagyon nehezen vagy egyáltalán nem ültethető át az ipari életbe, mert az annyira megdrágítaná az eljárást, hogy érdemesebb például egy másik szerkezeti anyagot választani. Belátható azonban, hogy a nano erősítőanyagokkal való kutatás, fejlesztés egy igen hosszú és rögzös úton vezet a cél felé. A széles ipari felhasználás nem a közeljövőben várható, azonban a kezdeti akadályok leküzdése után fényes jövő állhat a nanorészecskék előtt.

A kutatásom első lépcső volt egy hosszú kutatási folyamatban. Jelen tapasztalatok alapján újabb kompozitok előállítását tervezem, ahol különféle a gyártást megelőző lépésektől és más technológia paramétereiktől várom az előre lépést. A hibrid rendszerekben továbbra is jelentős lehetőségeket látok, hiszen az ipar nagy mennyiségben használ mikroszálakat, és ezen kompozitok hasznos kiegészítője lehet egy-egy

nanorészecske. A végső cél a grafén még alaposabb eloszlása, valamint az ebben a részecskében rejlő lehetőségek minél jobb kiaknázása, hogy a jövőben egy a mérnökök által alkalmazható szerkezeti anyagot kapjak.

6. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ez úton szeretnék köszönetet nyilvánítani Dr. Mészáros Lászlónak sok türelméért és a dolgozat elkészítése során nyújtott szakmai segítségéért. Szeretném megköszönni édesapámnak és édesanyámnak, aki minden nehézségben támogattak engem és nyugodt környezetet biztosítottak a munkám elvégzéséhez. Köszönöm Turcsán Tamás barátomnak, aki sokszor segítette a munkámat mind a laborban, mind pedig a kollégiumban. Köszönöm Balogh Edinának a nyelvi lektorálást.

A munka szakmai tartalma kapcsolódik a "Új tehetséggondozó programok és kutatások a Műegyetem tudományos műhelyeiben", illetve a "Minőségorientált, összehangolt ok-tatási és K+F+I stratégia, valamint működési modell kidolgozása a Műegyetemen" c. projekt szakmai célkitűzéseinek megvalósításához. A projekt megvalósítását a TÁMOP -4.2.2.B-10/1–2010-0009 és az Új Széchenyi Terv TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KMR-2010-0002 program támogatja. A kutatást továbbá az Országos Tudományos Kutatási Alapprogramok (OTKA PD105564) támogatta.

7. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Czvikovszky T., Nagy P., Gaál J.: A polimertechnika alapjai, Műegyetemi Kiadó, Budapest (2006).
- [2] Friedrich K., Fakirov S., Zhang Z.: Polymer Composites From Nano- to Macro-Scale, Springer-Verlag, New York, 2005.
- [3] http://www.konaworld.com/supreme_operator.cfm 2013.10.15
- [4] http://www.plasticsportal.net/wa/plasticsEU~ru_RU/function/conversions:/publish/common/upload/engineering_plastics/Ultramid_brochure.pdf
- [5] Kovács J. G.: Polimer alkatrész tervezés, előadássorozat, BME 2013 tavaszi félév
- [6] S.-H. Wu, F.-Y. Wang, C.-C. M. Ma, W.-C. Chang, C.-T. Kuo, H.-C. Kuan, W.-J. Chen: *Mechanical, thermal and morphological properties of glass fiber and carbon fiber reinforced polyamide-6 and polyamide-6/clay nanocomposites*, Materials Letters 49, 327-333, 2001.
- [7] A. Güllü , A. Özdemir, E. Özdemir: *Experimental investigation of the effect of glass fibres on the mechanical properties of polypropylene (PP) and polyamide 6 (PA6) plastics*, Materials and Design 27, 316-323, 2006.
- [8] A. Bernasconi, P. Davoli, A. Basile, A. Filippi.: *Effect of fibre orientation on the fatigue behaviour of a short glassfibre reinforced polyamide-6*, international Journal of Fatigue 29, 199-208, 2007
- [9] J. J. Horst, J. L. Spoormaker.: *Fatigue fracture mechanisms and fractography of short-glassfibre-reinforced polyamide 6*, Journal of Material Science 32, 3641-3651, 1997
- [10] B. Esmaeilloua, J. Fitoussia, A. Lucasa, A. Tcharkhtchia .: *Multi-scale experimental analysis of the tension-tension fatigue behavior of a short glass fiber reinforced polyamide composite*, Procedia Engineering 10, 2117-2122, 2011
- [11] Deák T., Kovács J. G., Szabó J. S.: *Bazaltszál-erősítésű fröccsöntött poliamid mechanikai tulajdonságainak vizsgálata*, Anyagvizsgálók Lapja 15 (2005) 88-92.
- [12] K. Singha.: *A Short review on Basalt Fibre*, International Journal of Textile Science 1(4), 19-28, 2012
- [13] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, S. Seal: *Graphene based materials: Past, present and future*, Progress in Materials Science 56, 1178-1271, 2011
- [14] S. Chatterjee, F. Nafezarefi, N.H. Tai, L. Schlagenhauf, F.A. Nu"esch, B.T.T. Chu.: *Size and synergy effects of nanofiller hybrids including graphene nanoplatelets and carbon nanotubes in mechanical properties of epoxy composites*. Carbon 50, 5380-5386, 2012.

- [15] R. Rafiq, D. Cai, J. Jin, M. Song: *Increasing the toughness of nylon 12 by the incorporation of functionalized graphene*. Carbon 48, 4309-4314, 2010.
- [16] N. V. Popov: *Carbon nanotubes: properties and application*, Materials Science and Engineering: R: Reports 43 (2004) 61-102.
- [17] S. Chatterjee, F.A. Nüesch, B.T.T. Chu.: *Crystalline and tensile properties of carbon nanotube and graphene reinforced polyamide 12 fibers*, Chemical Physics Letters 557, 92-96, 2013
- [18] J. Jin, R. Rafiq, Y.Q. Gill, M. Song.: *Preparation and characterization of high performance of graphene/nylon nanocomposites*, European Polymer Journal 49, 2617-2626, 2013
- [19] G.-X. Chen, H.-S. Kim, B. H. Park, J.-S. Yoon : *Multi-walled carbon nanotubes reinforced nylon 6 composites*, Polymer 47, 4760–4767, 2006.
- [20] L. H. Sperling: *Interpenetrating Polymer Networks*, Advances in Chemistry; American Chemical Society: Washington, DC, 1994.
- [21] Turcsán T., Mészáros L.: *Egymásba hatoló hálószerkezetű hőre nem lágyuló gyanta fejlesztése és vizsgálata*. Műanyagipari Szemle 5, x-x, 2013
- [22] F.-C. Chiu, I-N. Huang: *Phase morphology and enhanced thermal/mechanical properties of polyamide 46/graphene oxide nanocomposites*. Polymer Testing 31, 953–962, 2012.
- [23] H. Meng, G.X. Sui *, G.Y. Xie, R. Yang: *Friction and wear behavior of carbon nanotubes reinforced polyamide 6 composites under dry sliding and water lubricated condition*. Composites Science and Technology 69, 606–611, 2009.
- [24] R. Sengupta, S. Sabharwal, A. K. Bhowmick, T. K. Chaki : *Thermogravimetric studies on Polyamide-6,6 modified by electron beam irradiation and by nanofillers*. Polymer Degradation and Stability 91, 1311-1318, 2006.
- [25] Szakács J., Mészáros L., Czvikovszky T.: *Farosttal társított polipropilén módosítása nanorészecskékkel*. Műanyag és Gumi 49, 305-308, 2012.
- [26] Mészáros L.: *Polimer mátrixú nanokompozitok fejlesztése*, PhD értekezés, BME Polimertechnika Tanszék 2010
- [27] W. E. Morton, J. W. S. Hearle: *Physical properties of textile fibers*, Butterworth & Co. Ltd. and The Textile Institute, London and Colchester, 1962.
- [28] Szakács J.: *Hőre lágyuló hibridkompozitok viselkedése ismétlődő igénybevétel esetén*, TDK dolgozat, BME Polimertechnika Tanszék 2012
- [29] X. Yang, Z. Wang, M. Xu, R. Zhao, X. Liu: *Dramatic mechanical and thermal increments of thermoplastic composites by multi-scale synergetic reinforcement: Carbon fiber and graphene nanoplatelet*. Materials and Design 44, 74–80, 2013.

- [30] <http://www.campusplastics.com/campus/en/datasheet/SCHULAMID%C2%AE+6+MV+13/A%252E+Schulman+GmbH/1/0a1535ea> 2013.10.16
- [31] B. Harris.: *Fatigue in composites*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge (2003)

8. FÜGGELÉK

	Húzószilárdság [MPa]	Szórás [MPa]	Húzó Rugalmassági Modulus [MPa]	Szórás [MPa]
PA 6	57	0,7	2054	17
PA 6 + 0,25 GnP	60	0,7	2244	37
PA 6 + 0,5 GnP	57	0,9	2259	30
PA 6 + 0,75 GnP	56	0,9	2220	28
PA 6 + 1 GnP	53	2,1	2123	28
PA 6 + BF	99	0,3	4419	154
PA 6 + BF + 0,25 GnP	102	0,9	4917	24
PA 6 + BF + 0,5 GnP	100	0,2	4902	124
PA 6 + BF + 0,75 GnP	96	0,7	4870	108
PA 6 + BF + 1 GnP	94	0,6	4858	82

F1. táblázat: Húzószilárdság és húzó rugalmassági modulus értékek

	Szakadási nyúlás [%]	Szórás [%]
PA 6	59	15,5
PA 6 + 0,25 GnP	20	3,4
PA 6 + 0,5 GnP	12	2,7
PA 6 + 0,75 GnP	11	2,3
PA 6 + 1 GnP	12	3,7
PA 6 + BF	5	0,1
PA 6 + BF + 0,25 GnP	5	0,2
PA 6 + BF + 0,5 GnP	5	0,1
PA 6 + BF + 0,75 GnP	4	0,2
PA 6 + BF + 1 GnP	4	0,0

F2. táblázat: Szakadási nyúlás értékek

	Határhajlító Szilárdság [MPa]	Szórás [MPa]	Hajlító Rugalmassági Modulus [MPa]	Szórás [MPa]
PA 6	58	1,4	522	13
PA 6 + 0,25 GnP	57	2,2	508	16
PA 6 + 0,5 GnP	58	1,6	542	26
PA 6 + 0,75 GnP	58	1,9	553	8
PA 6 + 1 GnP	59	1,9	549	28
PA 6 + BF	159	3,3	1004	31
PA 6 + BF + 0,25 GnP	162	2,1	1062	44
PA 6 + BF + 0,5 GnP	157	1,7	1053	26
PA 6 + BF + 0,75 GnP	150	2,1	1016	16
PA 6 + BF + 1 GnP	147	0,9	1026	8

F3. táblázat: Határhajlító szilárdság és hajlító rugalmassági modulus értékek

	Száltartalom [tömeg%]	Szórás [tömeg%]
PA 6 + BF	27,7	0,1
PA 6 + BF + 0,25 GnP	28,2	0,8
PA 6 + BF + 0,5 GnP	26,4	2,5
PA 6 + BF + 0,75 GnP	27,5	0,1
PA 6 + BF + 1 GnP	28,9	0,0

F4. táblázat: Száltartalom értéke különböző grafén tartalmú kompozitok esetén

Gyakoriság [μm]					
tartományok.	PA 6 + 30BF	PA 6+30BF+0,25GnP	PA 6+30BF+0,5GnP	PA 6+30BF+0,75GnP	PA 6+30BF+1GnP
0-50	2	24	7	11	9
51-100	35	172	88	138	107
101-150	108	163	147	254	179
151-200	140	171	178	214	197
201-250	121	176	200	161	173
251-300	134	160	156	111	133
301-350	113	154	129	72	96
351-400	115	83	99	67	70
401-450	80	79	80	45	49
451-500	78	49	47	39	31
501-550	41	25	32	20	17
551-	45	15	16	12	11

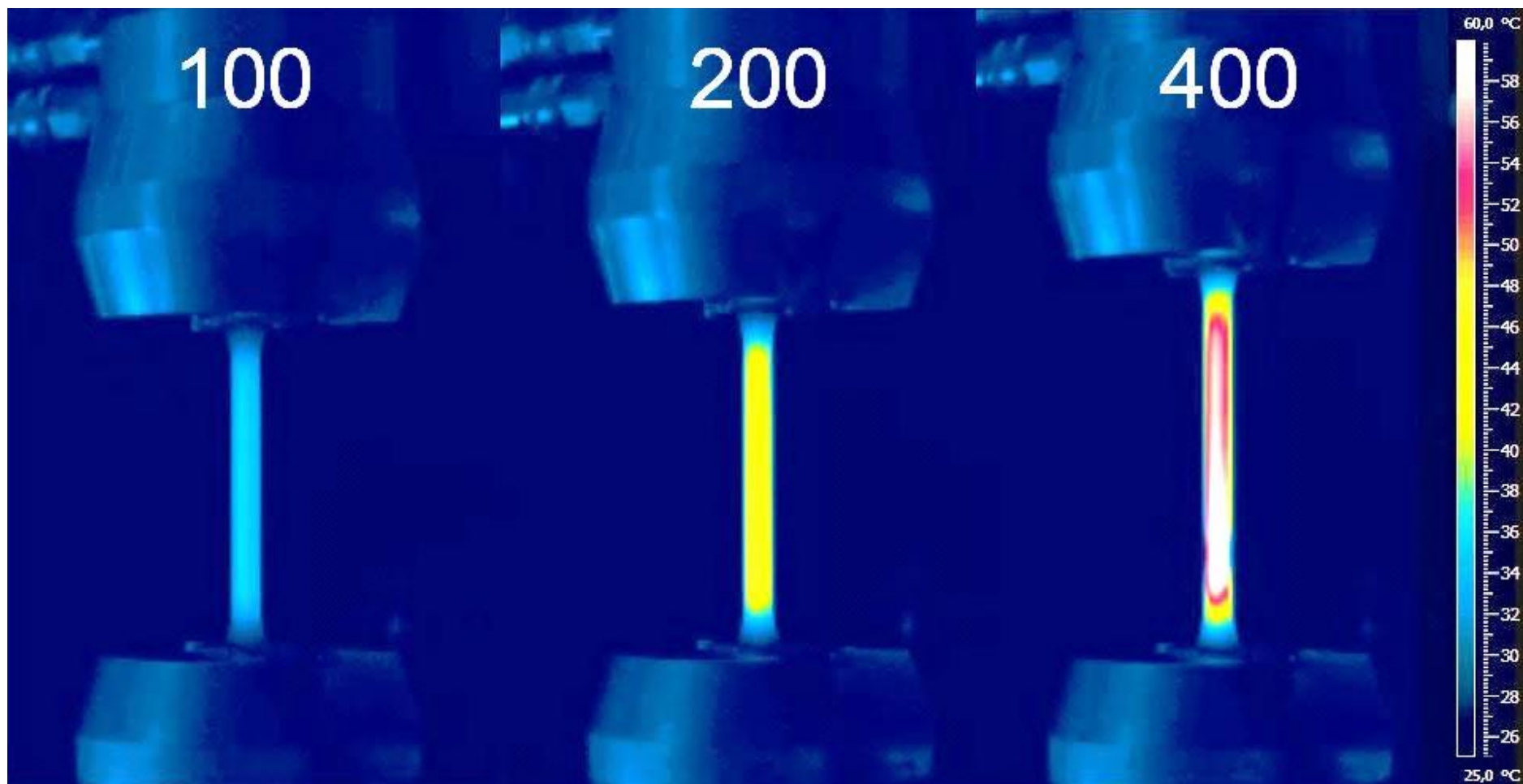
F5. táblázat: Szálhossz eloszlás gyakorisága

	MFI [g/10perc]	Szórás [g/10perc]
PA 6	24,7	0,6
PA 6 + 0,25 GnP	22,7	1,2
PA 6 + 0,5 GnP	22,7	0,5
PA 6 + 0,75 GnP	22,3	0,6
PA 6 + 1 GnP	21,7	0,6
PA 6 + BF	9,7	0,3
PA 6 + BF + 0,25 GnP	9,4	0,7
PA 6 + BF + 0,5 GnP	10,5	0,3
PA 6 + BF + 0,75 GnP	11,3	0,5
PA 6 + BF + 1 GnP	10,5	0,6

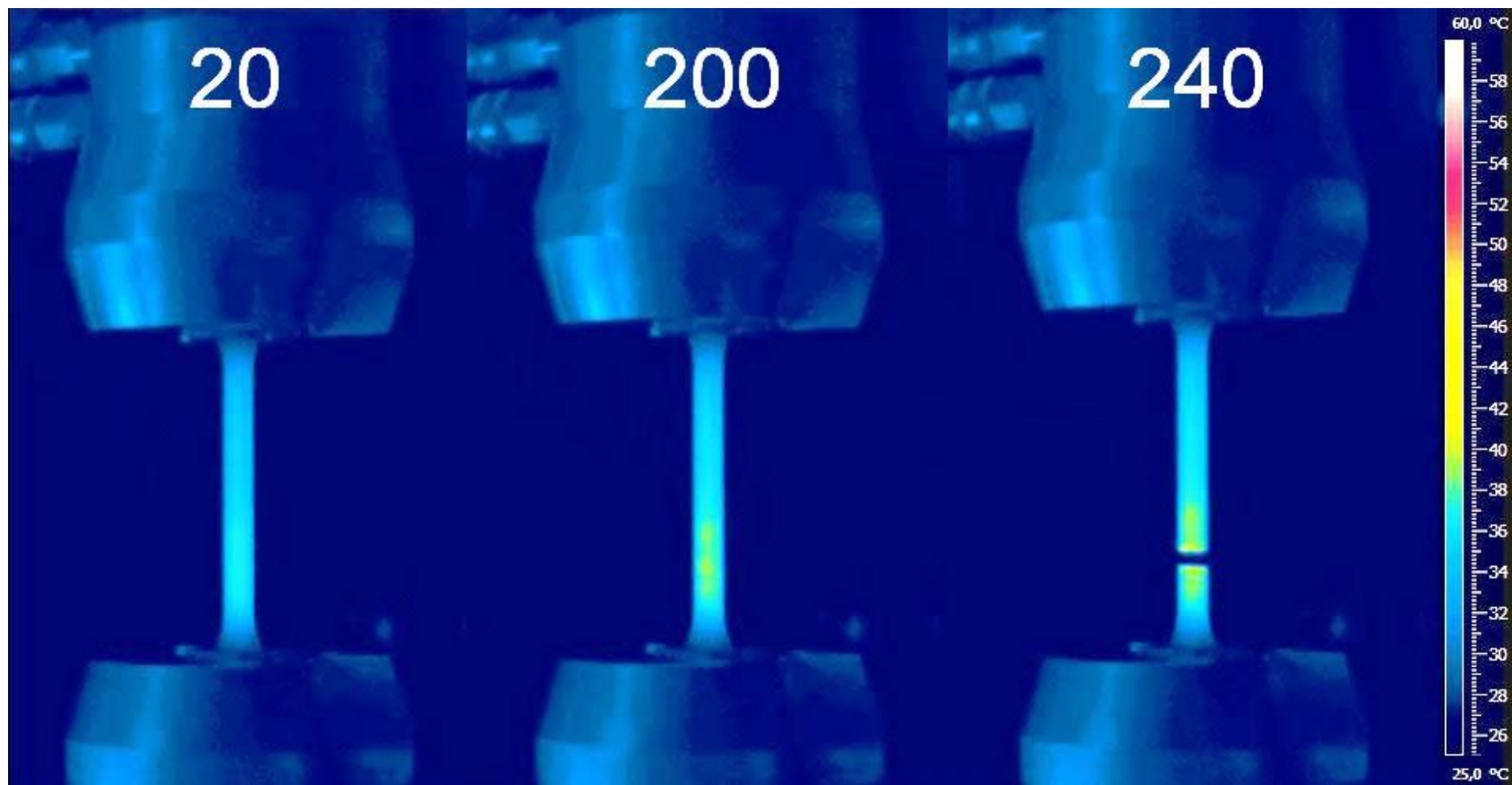
F6. táblázat: MFI értékek

Terhelés [%]	PA 6		PA 6+0,25GnP		PA 6+0,5GnP		PA 6+0,75GnP		PA 6+1GnP	
	Ciklus [-]	Szórás [-]	Ciklus [-]	Szórás [-]	Ciklus [-]	Szórás [-]	Ciklus [-]	Szórás [-]	Ciklus [-]	Szórás [-]
90	105	13	102	7	74	10	55	27	60	7
80	232	5	227	24	167	7	143	3	139	3
75	426	62	414	14	344	17	256	11	279	24
Terhelés [%]	PA 6 + 30BF		PA 6+30BF+0,25GnP		PA 6+30BF+0,5GnP		PA 6+30BF+0,75GnP		PA 6+30BF+1GnP	
	Ciklus [-]	Szórás [-]	Ciklus [-]	Szórás [-]	Ciklus [-]	Szórás [-]	Ciklus [-]	Szórás [-]	Ciklus [-]	Szórás [-]
90	18	1	24	1	18	2	19	2	16	1
80	55	4	75	5	60	3	61	14	49	3
70	175	19	218	7	187	4	151	19	147	12

F7. táblázat: Kifáradási értékek különböző terhelési szinteken



F1. ábra: Poliamid 6 fárasztása során kialakuló hőmérsékletek a próbatest felületén 75% terhelés esetén. A próbatestek felett található számok az aktuális ciklusszámot jelölik.



F2. ábra: Poliamid 6 mátrixú 30 tömeg% bazaltszál és 0,25 tömeg% grafén tartalmú hibridkompozit fárasztása során kialakuló hőmérsékletek a próbatest felületén 70% terhelés esetén. A próbatestek felett található számok az aktuális ciklusszámot jelölik.