



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Gépészmérnöki Kar
Polimertechnika Tanszék

Nanorészecskékkel és hagyományos mikroszálakkal erősített hőre lágyuló kompozitok fejlesztése

Készítette: Szakács József

Konzulens: Dr. Mészáros László

Budapest, 2013

NYILATKOZAT

Alulírott Szakács József kijelentem, hogy ezt a diplomamunkát 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, 2014. január 1.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Szakács József', written in a cursive style.

Szakács József

Tartalom

JELÖLÉS- ÉS RÖVIDÍTÉSJEGYZÉK.....	6
A dolgozatban szereplő jelölések:	6
A dolgozatban szereplő rövidítések:	6
1. BEVEZETÉS	7
2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS	9
2.1. Poliamid mátrixú mikrokompozitok.....	9
2.2. Nanokompozitok	15
2.3. Hibridkompozitok.....	22
2.5 Szakirodalmi áttekintés összefoglalása, célkitűzés	28
Felhasznált anyagok és berendezések	30
3.1. Anyagok ismertetése.....	30
3.2. Kompozitok előállítása	31
3.3 Vizsgálati módszerek	32
5. EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE	36
4.1 Húzó és hajlító vizsgálatok.....	36
4.2 Ciklikus vizsgálatok	38
4.3 Eloszlatottság, szálhossz és szálhosszeloszlás meghatározása	40
4.4 DMA vizsgálat.....	45
4.5 Kisciklusú fárasztó vizsgálat	46
6. ÖSSZEFOGLALÁS.....	54
7. SUMMARY	56
8. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	58
9. IRODALOMJEGYZÉK.....	59
10. FÜGGELÉK	I

JELÖLÉS- ÉS RÖVIDÍTÉSJEGYZÉK

A dolgozatban szereplő jelölések:

RÖVIDÍTÉS	DIMENZIÓ	MEGNEVEZÉS
a	[μm]	elemi cella alapél hossza
c	[μm]	elemi cella magassága
$d_{\text{szál}}$	[mm]	szálátmérő
$l_{\text{szál}}$	[mm]	szálhossz
$m_{\text{mátrix}}$	[g]	mátrixtömeg
$m_{\text{szál}}$	[g]	száltömeg
R	[-]	terhelési faktor
t	[s]	idő
V	[cm^3]	elemi cellatérfogat
$V_{\text{mátrix}}$	[cm^3]	mátrixtérfogat
$V_{\text{szál}}$	[cm^3]	száltérfogat
x	[μm]	száltávolság
ε_{30}	[%]	maradó alakváltozás komponens
$\rho_{\text{mátrix}}$	[g/cm^3]	a mátrix sűrűsége
$\rho_{\text{szál}}$	[g/cm^3]	a szál sűrűsége
σ_{max}	[MPa]	maximális feszültség
σ_{min}	[MPa]	minimális feszültség

A dolgozatban szereplő rövidítések:

JELÖLÉS	ANGOL MEGNEVEZÉS	MAGYAR MEGNEVEZÉS
BF	basalt fiber	bazaltszál
CF	carbon fiber	szénszál
CNT	carbon nanotube	szén nanocső
CVD	chemical vapor deposition	kémiai gőzfázisú leválasztás
DMA	dinamical mechanical analysis	dinamikus mechanikai vizsgálat
DSC	differential scanning calometry	differenciál pásztázó kalometria

DWCNT	double-walled carbon nanotube	kétfalú szén nanocső
GF	glass fiber	üvegszál
GnP	graphene nanoparticle	grafén nanorészecske
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	többfalú szén nanocső
N	nitrogen	nitrogén
NC	Nanoclay	rétégszilikát
O	oxygen	oxigén
PA 11	polyamide 11	poliamid 11
PA 12	polyamide 12	poliamid 12
PA6	polyamide 6	poliamid 6
PEN	polyethylene naphthalate	poli(arilén-éter-nitril)
PP	polypropylene	polipropilén
SEM	scanning electron microscopy	pásztázó elektronmikroszkópia
SWCNT	single-walled carbon nanotube	egyfalú szén nanocső
WF	wood fiber	farost

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, kis energia befektetéssel és nagymennyiségben előállíthatóak belőlük, mindemellett nem elhanyagolható szempont a fizikai újrahasznosíthatóságuk sem. Ezek a polimerek különböző terhelésekre, mechanikai igénybevételekre adott válaszaik viszkoelasztikus tulajdonságokkal írhatóak le, ezért fontos viselkedésük minél pontosabb megismerése. Ez a mindennapi mérnöki feladatok során is pontosabb méretezést és modellezést tesz lehetővé, ami különösen fontos napjainkban, amikor a végelelemes szoftvereket egyre szélesebb körben alkalmazzák

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

A legismertebb polimer kompozitok nagy teljesítményű, jellemzően nagyszilárdságú mikroszálakból és hőre nem lágyuló szívós mátrixból épülnek fel. Ezek a szerkezeti anyagok 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 nagyteljesítményű kompozitok elterjedése a kerékpárgyártás példáján jól nyomon követhető, ahol kezdetben csak a sportolók körében hódított teret a szénszálak kompozit. Napjainkra pedig már egyre több gyártó váltja fel prémium kategóriás kerékpárok közkedvelt alapanyagát, az alumíniumot szénszálak kompozitjára (1./a ábra).

A hőre lágyuló mátrixú kompozitoknak is egyre nagyobb a szerepük a mindennapi életben (1./b ábra). Ezek a kompozitok erősítőanyagai is igen sokfélék lehetnek: a mesterséges szálaktól kezdve, a 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, hanem jelenlétük a mátrix anyag hővezetését vagy elektromos vezetőképességét is javíthatja. A töltőanyagok esztétikailag szebb termékek előállítását is segítik, hiszen csökkenthető a fröccsöntés során a beszívódás mértéke. 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 előállítása. Ebben az esetben fontosak lehetnek a nanorészecskék, hiszen kis mennyiség alkalmazása esetén is nagymértékben módosíthatják a kompozitok különféle tulajdonságait [2].



1. ábra: a) Szénszálas kompozit vázú kerékpár, b) Belsőégésű motor üvegszálerősítésű poliamid mátrixú kompozitból készült beömlő csomagtetője [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 felhasználása, valamint a műszaki alkalmazások számára kedvezőbb tulajdonságokkal rendelkező anyag hozható létre. Ezért dolgozatomban műszaki célú poliamid 6 mátrixú kompozitok és hibridkompozitok fejlesztésével foglalkozom. A hibridkompozitok létrehozása során a hagyományos mikro méretű (szál alakú), valamint nano mérettartományba eső erősítőanyagokat alkalmazok. Egy fiatal nanoméretű részecskével a grafénnel dolgozom, és feltárom ezekkel az anyagokkal elérhető eredményeket.

2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS

A szakirodalmi áttekintésben átfogóan vizsgálom a különböző polimer anyagokkal más kutatók által elért eredményeket, és levonom a 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 tekintem át, végezetül a hibridkompozitokkal elért eredményeket elemzem.

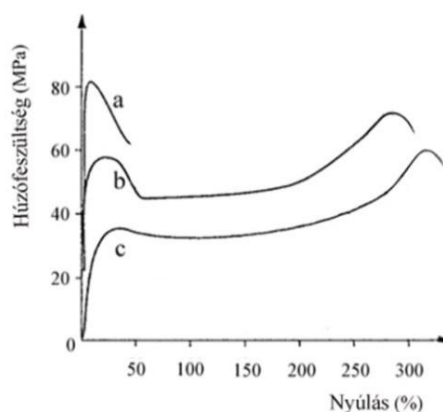
2.1. Poliamid mátrixú mikrokompozitok

Poliamidok a részben kristályos polimerek közé tartoznak. Az anyagcsalád népszerűségét a 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. A poliamidok számos változatát ismerjük, amelyek nem csak szintetikusak lehetnek. A természetben is különféle poliamidokkal találkozhatunk, 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 hatása a magas szilárdsági jellemzők mellett, az ütésállóságban is megmutatkozik, de a nedvességfelvételt is elősegíti, így a poliamidok mechanikai tulajdonságai erősen függenek a környezet nedvesség tartalmától. A nedvességtartalom növekedés hatására nő az anyag szívóssága és ütésállósága, de csökken a szilárdsága (2. ábra).

Ezek az anyagok jó alapként szolgálnak hőre lágyuló mátrixú mikrokompozitok előállításához, köszönhetően annak, hogy a hidrogénhidak alkalmasak megfelelő kötés kialakítására például az üvegszállal. 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 terjedt el, mivel lemezes erősítőanyagok gyártása nehezebb [1].



2. ábra: Nedvességtartalom hatása PA 66 szakítógörbéjére: a) 0,2% nedvességtartalom, b) 2,5% nedvességtartalom, c) 8,5% nedvességtartalom. [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 erősítőanyagok hozzáadásával a húzószilárdság és a hajlítószilárdság értéke is jelentősen növelhető (1. táblázat).

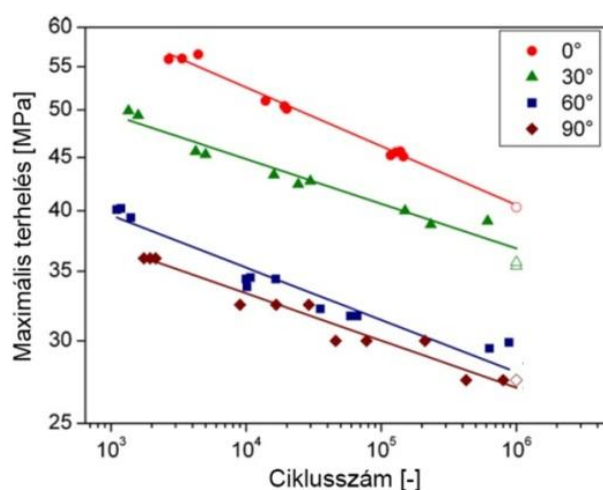
	Húzószilárdság [MPa]	Hajlítószilárdság [MPa]
PA 6	51,8	68,5
PA 6+10 tömeg% GF	60,7	86,3
PA 6+20 tömeg% GF	78,9	119,6
PA 6+30 tömeg% GF	96,2	143
PA 6+10 tömeg% CF	70,9	103,3
PA 6+20 tömeg% CF	111,3	172,3
PA 6+30 tömeg% CF	135,5	214,4

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.

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 módosítja az anyag viselkedését. Kompozitok esetén a szálak jelenléte is hatással van a fáradási tulajdonságokra, ezek a hatások mára jórészt ismertek, azonban hibridkompozitok esetén egyelőre kevés ismeretanyag áll a kutatók rendelkezésére [7].

Bernasconi és társai [8] poliamid 6 mátrixú, üvegszál erősítésű kompozitokat vizsgáltak fárasztással. Kutatásuk során a szál irányának hatását kutatták a ciklikus terhelés esetén. Első lépésben 180x120 mm és 3,2 mm vastag lapokat állítottak elő fröccsöntéssel, majd ebből különböző irányban vágtak ki piskóta alakú próbatesteket, így beállítva a megfelelő szálorientációt. 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.



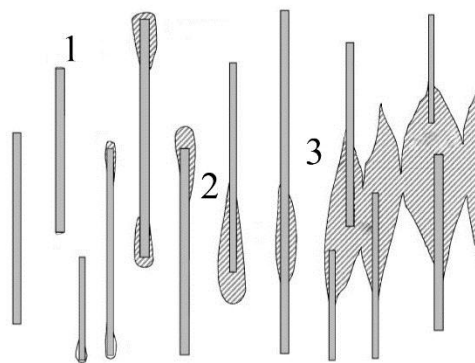
3. *ábra: Poliamid 6 mátrixú üvegszál erősítésű kompozitok kifáradási határa különböző terhelési szinteken [8]*

A szakítási eredmények jól mutatták, hogy a szálirány a terhelés irányától egyre nagyobb eltérése a húzószilárdság csökkenéséhez vezet. A szálakkal párhuzamos

terhelési irány esetén mért 89,5 MPa-ról egészen 53,2 MPa-ra csökkent a húzószilárdság értéke 90°-os szálirány esetén. A szálak irányának a terhelés irányától való egyre nagyobb eltérése, az anyagok által elért ciklusok számára is hatással volt, egyre jobban csökkentette azt (3. ábra).

A mátrixanyag viszkoelasztikus viselkedésének köszönhetően az anyag fel- és leterhelése között hiszterézis jelenik meg. A fárasztás során ciklikus kúszást és az egész próbatestben lezajló tönkremenetet figyeltek meg, amelyre a próbatest egész felületén megjelenő fehér vonalak utaltak. Ezek a vonalak a próbatest belsejében fellépő plasztikus deformációt mutatták, miközben a mikrorepedések összeolvadtak. Ezt a tönkremenetet Horst elméletével egybevágónak találták, aki a fárasztásos vizsgálat során való tönkremenetet 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 egymással összekapcsolódva egyre nagyobb összefüggő felületet hoznak létre, amelyet polimer láncok kötnek össze (4. ábra 2 és 3-as szám). A folyamat hasonló, mint a krézek megjelenése erősítetlen polimerek esetében. Amikor az összekapcsolódott üregek elérnek egy kritikus méretet, rideg tönkremenetel megy végbe.



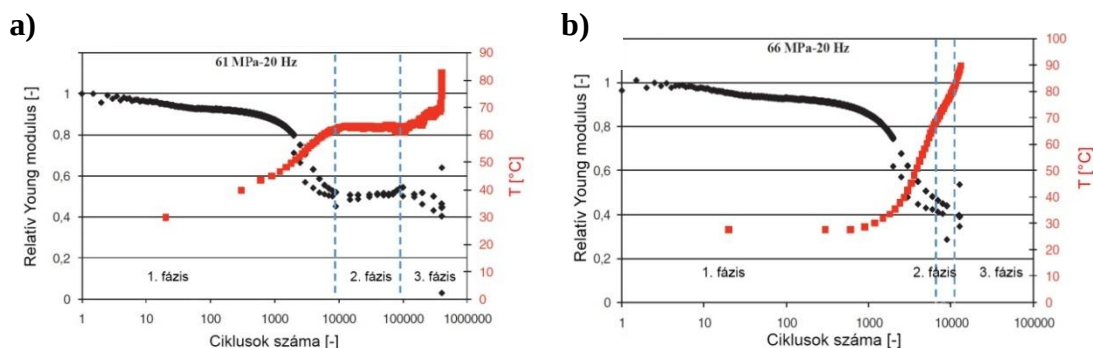
4. ábra: Tönkremenetel idealizált kompozit rendszerben [9]

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

Esmaeillou és társai [10] is rövid üvegszállal erősített poliamid mátrixú kompozitokat vetettek alá fárasztásos vizsgálatoknak. Kutatásuk során Horst elméletét

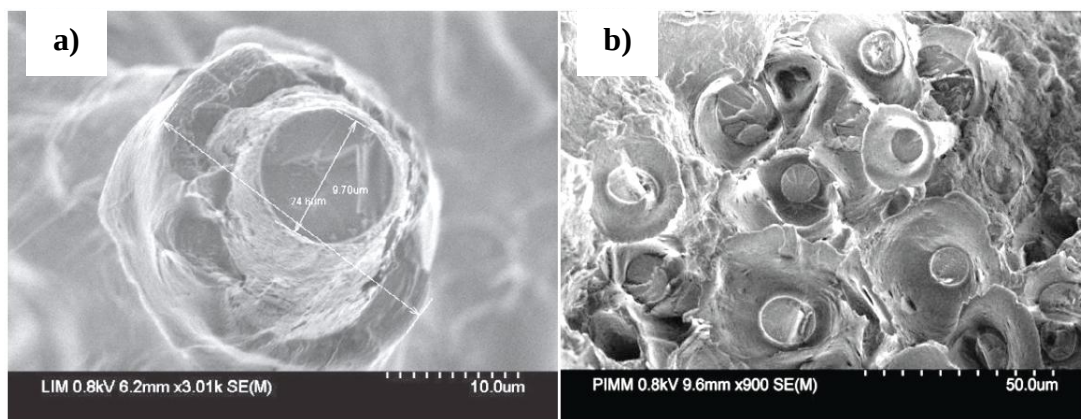
figyelembe véve végezték a kifáradásos tönkremenetel vizsgálatát. Esetükben a mátrixanyag poliamid 66 volt, amiben 30 tömeg% üvegszál volt. A vizsgálatokat 20 Hz-es gerjesztésen végezték a terhelési faktor $R=0,1$ -es volt. A vizsgálatokat különböző terhelési szintek mellett végezték el, és bemutatták, 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 modulus, ami az adott ciklusszámnál mért Young modulus és a kiinduló modulus hányadosa. Megfelelően kis terhelés esetén 3 fázisra bontható a kifáradás.

Az 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 ciklusszám 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]

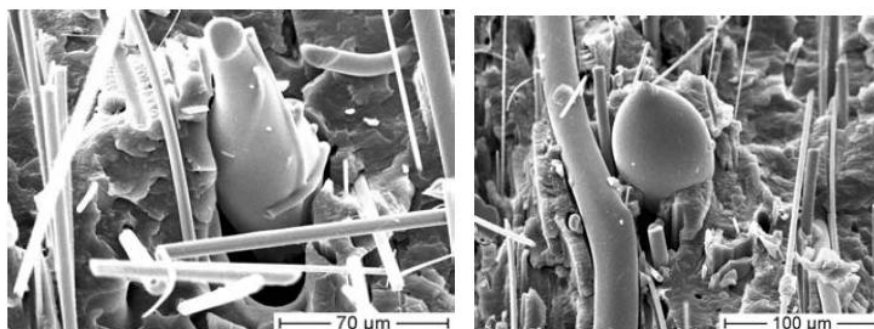
A növekvő terhelési szint esetén egyre kevésbé jellemző a második és harmadik fázis, majd meg is szűnnek. Tehát a tönkremenetelre jelentős hatással van a hőmérséklet alakulása, hiszen a növekvő hőmérséklet hatására egyre nagyobb plasztikus deformáció jelenik meg a próbatestben. A szálak mentén fellépő 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 szénuszál mellett számos szálal erősítőanyagot ismerünk, használhatunk különböző szintetikus vagy természetes szálakat is. 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 [11].

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 [12].



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

A bazaltszál alkalmazásának nagy előnye, hogy közel azonos tulajdonságokkal rendelkezik mint az üvegszál, mindemellett biológiailag stabil és az üvegszállal ellentétben nem okoz bőrirritációt. Jó hőszigetelő és hőálló anyag, ezért alkalmazzák

szigetelő anyagként az építőiparban és az autóiparban. Hangszigetelő és vibráció elnyelő tulajdonságai is kiemelkedően jók [11].

Deák és társai [13] poliamid 6 mátrixú bazaltszál erősítésű kompozitokat állítottak elő. Kutatásuk célja az üvegszálaknál alkalmazott szilános felületi kezelés alkalmasságának bemutatása bazaltszálak esetén. Kimutatták, hogy a jól ismert és nagymennyiségben gyártott felületkezelő anyagok alkalmazhatóak a bazaltszál esetén is. A kutatás során a Kamenny Vek cég által előállított BCS 13.6 bazaltszálat alkalmazták, amelynek az eredeti felületkezelését először eltávolították, amit szálak 400°C-os hőkezelésével értek el. Ezek után vitték a szálak felületére az új felületkezelő szert. A kezelt szálakat alkalmazva kétcsigás extruder segítségével kompozitokat állítottak elő 255°C hőmérsékleten. A kompozitokat különböző száltartalommal állították elő és vizsgálták annak hatását a szilárdsági értékekre. Azt tapasztalták, hogy a száltartalom növelés hatására a szilárdsági értékek is növekednek, azonban az erősítőanyag tartalom 30 tömeg%-ról 40 tömeg%-ra növelése már nem hozott jelentős növekedést a kompozit húzó valamint hajlító szilárdságában sem (2. táblázat). Figyelembe véve a nehezedő feldolgozást és annak költségének növekedését, már nem érdemes tovább növelni a kompozitok száltartalmát.

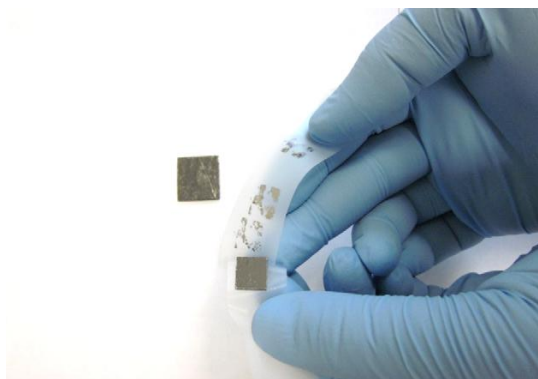
	Száltartalom [tömeg%]				
	0	10	20	30	40
Húzószilárdság [MPa]	57,8±0,3	80,5±0,3	100,0±4,0	120,0±1,1	128,4±1,4
Húzó rugalmassági modulus [MPa]	2669±180	3903±81	4849±552	7789±210	9904±403
Hajlítószilárdság [MPa]	61,0±0,5	92,4±0,8	122,8±0,4	170,3±2,1	182,5±1,5
Hajlító rugalmassági modulus [MPa]	1790±7	2834±34	4090±14	6065±15	7223±64

2. táblázat: Bazaltszál tartalmának mechanikai tulajdonságokra gyakorolt hatása poliamid 6 mátrixú kompozitok esetén [13]

2.2. Nanokompozitok

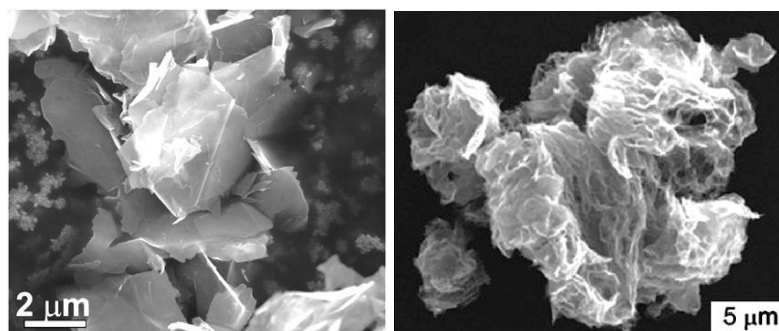
Nanokompozitokról akkor beszélünk, ha egy kompozitban az erősítőanyag legalább egyik dimenziója a nano mérettartományba esik. A kompozitok előállításához a nanorészecskék széles választéka áll rendelkezésre mind az ipar, mind pedig a kutatók számára. Többek között ide tartoznak a rétegszilikátok, a szén nanocsövek, valamint a grafén is. Ezek közül az első és utolsó lemezes szerkezetű, míg a szén nanocső szál jellegű erősítőanyag [14].

Az egyik „legfiatalabb” nanorészecske a grafén, amelynek létezését egy ideig elképzelhetetlennek gondolták, hiszen termodinamikailag is instabilnak hitték. Kezdetben a szén nananocsőhöz hasonló eljárással próbálták előállítani a grafént. Az áttörést két orosz kutató Andre Geim és Konstantin Novoselov érte el, egy viszonylag egyszerű eljárással. A grafit rétegeket ragasztószalagokkal választották szét, és így kaptak egyetlen rétegből álló szerkezetet, azaz grafént (8. ábra). Grafénról készült elektronmikroszkópos felvételek is megtekinthetők a 9. ábrán [15].



8. ábra: Grafén előállítása mechanikus rétegszétválasztással [15]

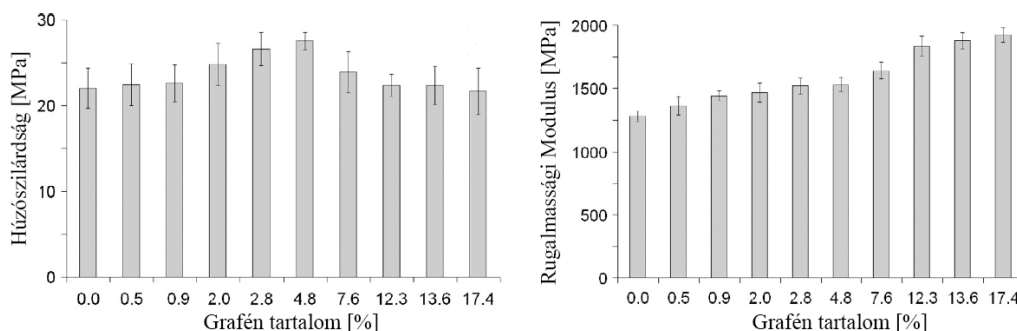
Úttörő munkájukért 2010-ben fizikai Nobel-díjat kaptak. Ma az általuk alkalmazott módszert mechanikai rétegszétválasztásnak nevezzük. Az eljárás során nagymértékben orientált pirolitikus grafitot használtak fel, amelyekből 5 μm vastag szeleteket állítottak elő oxigén plazmában történő maratással. Az 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. 2006-ban Somai és társainak [16] a naocsövek előállításánál széles körben alkalmazott eljárással, a kémiai gőzfázisú leválasztással (Chemical Vapor Deposition, CVD) is sikerült grafént előállítani.



9. ábra: Grafénról készített pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételek [15, 17]

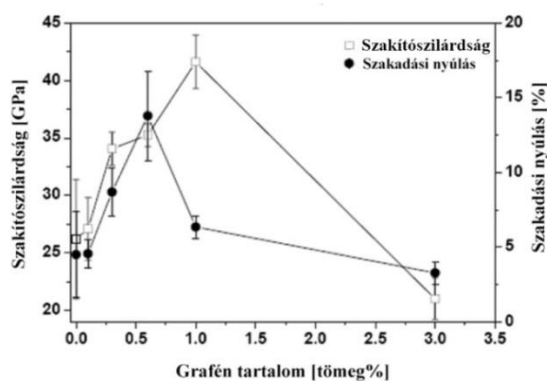
A grafén előállításának legelterjedtebb és a leggazdaságosabb módja a kémiai úton való létrehozása, amelyek közül a legismertebb és a legszélesebb körben elterjedt az ún. Hummer eljárás. A folyamat során expandáltatott grafitból indulnak ki, amely tulajdonképpen egy növelt rétegtávolságú grafit. A grafit rétegeinek távolságát salétromsav vagy kénsav segítségével növelik azáltal, hogy ezek az agresszív vegyületek a rétegek közé jutnak és beékelődnek, interkalálódnak. Az így létrejött grafitot gyors és magas hőmérsékletű hőkezelésnek vetik alá (1000°C), amely hatására a rétegek tovább távolodnak egymástól. Meg kell jegyezni, hogy a Hummer eljárást segítségével nem klasszikus grafént állítanak elő, hanem grafén-oxidot. A grafén-oxid részecskék mechanikai valamint villamos tulajdonságai elmaradnak a tiszta grafénétől. Ezek a tulajdonságok javíthatóak a részecskék redukciójával ami erős redukáló szerekkel például hidrazinnal (N_2H_4) történik, amely erősen toxikus és veszélyesen instabil, ezért az eljárás számos kockázatot rejt. Az erős redukáló szerek használata elkerülhető CVD eljárás alkalmazásával, azonban ebben az esetben az alkalmazott technológia igen bonyolult, tehát jelentősen növeli a grafén előállításának költségét. A hátrányok ellenére ennek a technológiának az alkalmazásával hatékonyan állíthatóak elő 1 vagy több rétegű nanorészecskék [18, 19].

Milani és társai [20] kutatásukhoz expandált grafitból állítottak elő grafént. Az előállított grafén lemezek segítségével hozták létre polipropilén mátrixú kompozitokat in situ polimerizációval. Kompozitjaik graféntartalmát 0,5 tömeg%-tól egészen 20 tömeg%-ig növelték. Röntgen diffrakció valamint transzmissziós elektronmikroszkópia segítségével vizsgálták a grafén eloszlottságát. Röntgen diffrakciós vizsgálatok esetén azt tapasztalták, hogy egyre magasabb graféntartalmú kompozitok esetén a kevésbé sikeres eloszlást, azaz grafén aggregátumok jelenléte egyre jelentősebb. A TEM felvételeket elemezve is hasonló eredményeket kaptak, például 12,3 tömeg% kompozit esetén az aggregátumok átlagos mérete 7,9 nm volt ami, 18 grafén lemez vastagságának felel meg. A grafén jelenléte a mechanikai tulajdonságokban is tapasztalható, és az eloszlottság hatása jól nyomon követhető a húzó szilárdság eredményein (10. ábra). A húzó szilárdság értéke 4,8 tömeg% graféntartalomig növekszik, majd csökkenni kezd. Ez egybe vág az aggregátumok megjelenésével és azok növekedésével-



10. ábra: Graféntartalom hatása a húzószilárdságra és a rugalmassági modulusra [20]

Rafiq és társai [21] poliamid 12-öt (PA 12) választottak mátrixanyagként. A grafént ők látták el funkcionális 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, amiből kialakították a próbatesteket. A graféntartalom növekedése 1 tömeg%-ig növelte a kompozit szilárdságát, ami magasabb erősítőanyag tartalom esetén drasztikusan csökkenni kezdett (11. ábra).

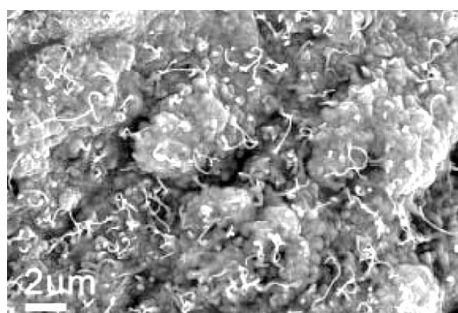


11. ábra: Graféntartalom hatása a mechanikai tulajdonságokra poliamid 12 mátrixú kompozitok esetén [21]

Napjainkban a nanokompozitok területén nagy figyelmet kapnak a szén nanocsövek. Ezek a nanorészecskék szerkezetileg feltekert grafit rétegekként foghatóak fel, tehát a mátrix-erősítőanyag kapcsolata tulajdonképpen megegyezik a grafén tartalmú kompozitoknál tapasztalhatóakkal. Mivel a grafén tartalmú nanokompozitokkal kapcsolatos kutatások száma relatíve kevés, így érdemes áttekinteni a nanocső tartalmú kompozitokkal végzett kutatásokat.

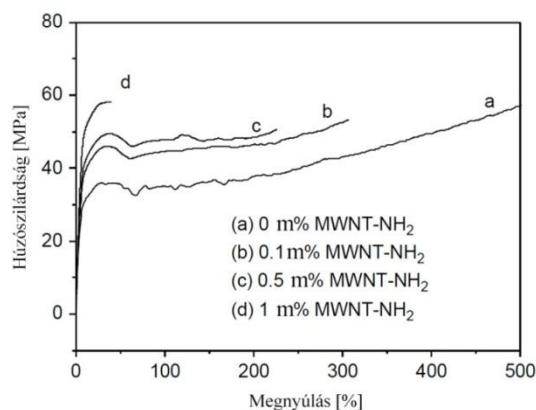
A nanocsöveknél a rétegek száma alapján megkülönböztetünk egyfalú (SWCNT), duplafalú (DWCNT) és többfalú (MWCNT) szén nanocsöveket. A legelterjedtebben alkalmazott nanocsövek a többfalúak, hiszen ezek előállítása a legkönnyebb. A leggyakoribb előállítási módok az a grafit elektromos ív vagy lézer segítségével történő átalakítása, a szénhidrogének gázfázisú katalitikus bontása, valamint szén-monoxid nagynyomáson történő átalakítása. A szén nanocső tartalmú kompozitokkal igen nagyszámú kutatást végeztek, ezért fontos ezek a vizsgálatok figyelemmel követése, hiszen a szénnanocső és grafén igen hasonlóak, így egyes szén nanocsővel elért eredmények előre mozdíthatják a grafénnel való kutatást is. [22].

Funkcionalizált MWCNT alkalmaztak Chen és társai [23]. Kutatásaik során amin csoporttal ojtott MWNT-t állítottak elő, és ezt keverték a PA 6 mátrixba belső keverő segítségével 250°C-on (12. ábra). A keverés 5 percig tartott. A szén nanocső hozzáadásának hatásait egészen 2 tömeg%-ig vizsgálták.



12. ábra: Szén nanocsövek jelenléte poliamid 6 mátrixú kompozit töretfelületén [23]

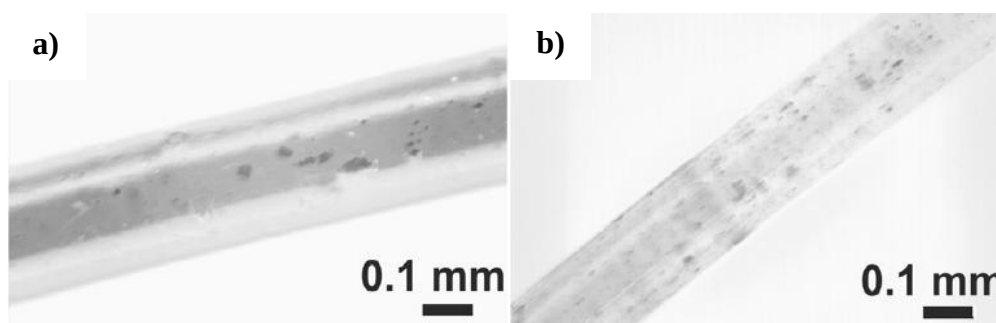
A megfelelő funkcionizálásnak, valamint a megfelelő eloszlásnak köszönhetően a kis MWCNT tartalom ellenére megnőtt a húzószilárdság, de emellett csökkent a szakadási nyúlás (13. ábra).



13. ábra: Szakítógörbék különböző MWCNT tartalom esetén [23]

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.

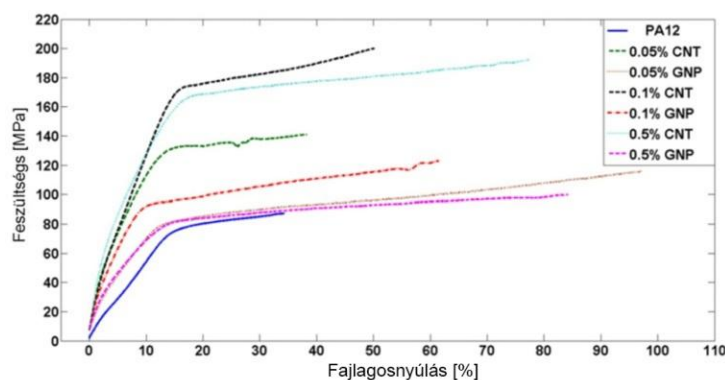
Bizonyos esetekben a kutatók mind grafénnal, mind pedig szénnanocsővel elvégzik azonos kutatást így összehasonlíthatóak a két részecskével elérhető eredmények. Chatterje és társai [24] poliamid 12-ből készítettek szálakat. A kompaundálás során grafént, illetve szén nanocsövet adtak az alapanyaghoz, az 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 (14. ábra).



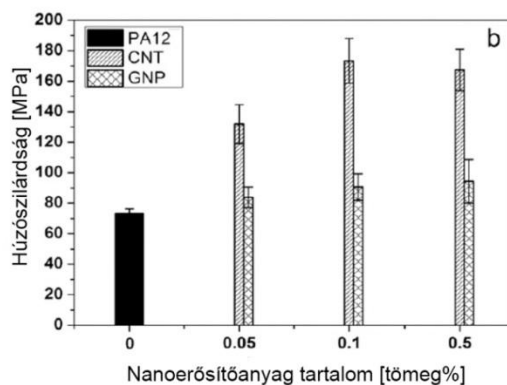
14. ábra: Szálakról készült optikai mikroszkópi felvétel: a) 0,1 tömeg% szén nanocső b) 0,1 tömeg% graféntartalmú poliamid 12 mátrixú kompozitok esetén[24]

A jelentős aggregátumok ellenére mind a grafén, mind pedig a szén nanocső pozitív hatással volt a szálak szilárdságára és modulusára (15. ábra).

A 16. ábrán megfigyelhető, hogy a szén nanocső nagyobb mértékben növeli a kompozitok húzószilárdságát mint a grafén. Jellemző, hogy a szén nanocső eloszlátása könnyebben kivitelezhető és hatása is jelentősebb a kompozit mechanikai tulajdonságára.



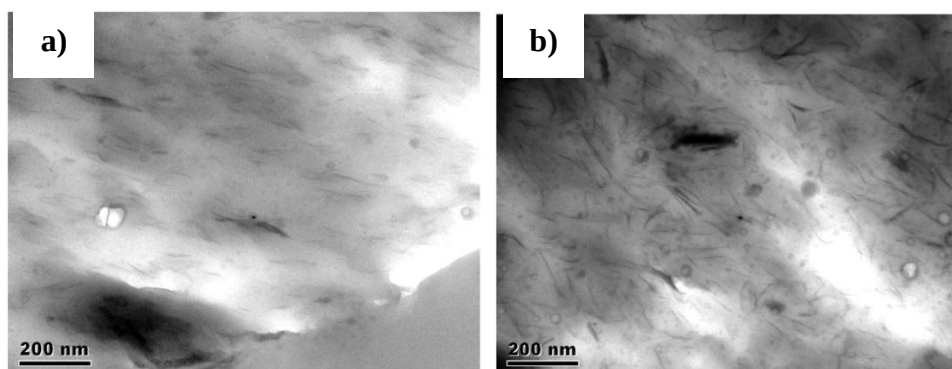
15. ábra: Grafén és szén nanocső tartalmú poliamid 12 mátrixú kompozitok szakító görbéi [24]



16. ábra: Grafén és szénnanócső tartalmú poliamid 12 mátrixú kompozitok húzószilárdságai az erősítőanyag tartalom függvényében [24]

A mechanikai tulajdonságok változtatása mellett a kutatók bemutatták, hogy a részecskék jelenléte növelte az anyag kristályosságát. Röntgen-diffrakció segítségével kimutatták, hogy a szén nanocső 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 [25], akik poliamid 11-et és 12-öt választottak mátrix anyagnak. A kutatáshoz használt grafént maguk állították elő kémiai úton expandált grafitból Hummer eljárás segítségével majd funkcionáliszták őket. Az így létrehozott részecskéket belső keverő segítségével oszlatták el a mátrix anyagban 210°C-on 10 perc alatt. Az elkészült alapanyagokból préseléssel állították elő a próbatesteket. Esetükben a húzószilárdság 37,9 MPa-ról 45,4 MPa-ra növekedett 0,1 tömeg% graféntartalom esetén, ha növelték a grafén mennyiségét a húzószilárdság értéke folyamatosan csökkent. A húzó rugalmassági modulus értékét is növelte a részecskék jelenléte. A javuló mechanikai tulajdonságok a jó eloszlathatóság jelei, amit transzmissziós elektronmikroszkópiával támasztottak alá (17. ábra).



17. ábra: Transzmissziós elektronmikroszkópi felvételek: a) poliamid 11 + 0,6 tömeg% grafén, b) poliamid 12 + 0,6 tömeg% grafén [25]

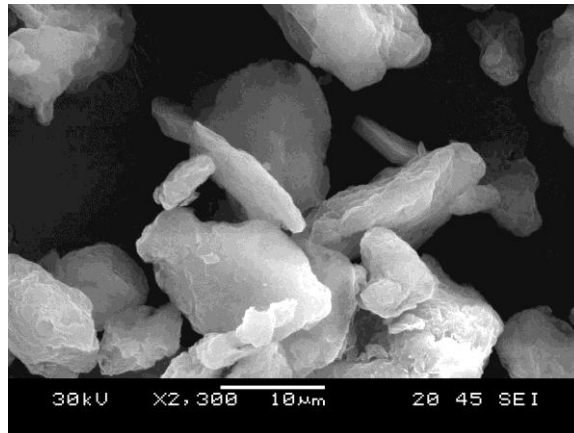
A képeken jól látható, hogy a grafén lemezek jól eltávolodtak egymástól, mind poliamid 11 és 12 esetén. Tehát megfelelő előállítás és kémia kezelést követően elégséges nyírás létrehozásával a funkcionizált grafén eloszlatható egyes poliamidokban.

2.3. Hibridkompozitok

Hibridkompozitról akkor beszélünk, amikor a kompozit két és/vagy többféle erősítőanyagot, és/vagy mátrixanyagot 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 szinergia kialakulását. Így összességében együttes alkalmazásuknak köszönhetően számunkra kedvezőbb tulajdonságokkal rendelkező anyagokat tudunk előállítani [26, 27].

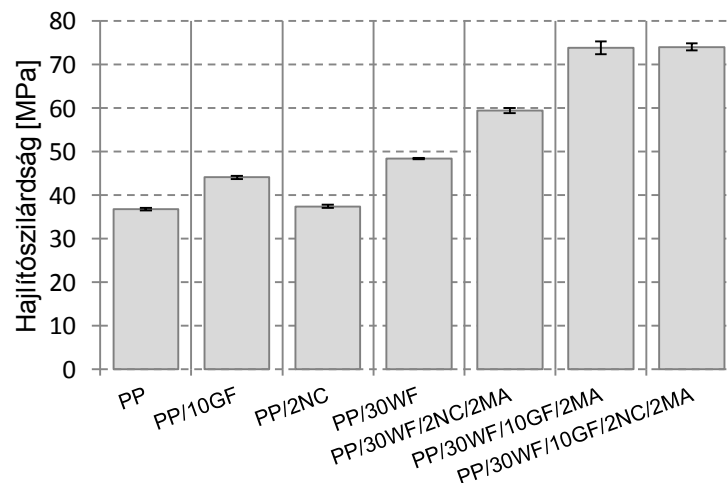
Kutatásom során több erősítőanyag alkalmazásával foglalkozom. Az ilyen anyagok előnye, hogy a mikro erősítőanyagok által elért szilárdsági érték növekedése tovább növelhető. Továbbá a nanorészecskék a szilárdsági tulajdonságokon túl más jellemzőket is módosíthatnak. Egyes nanorészecskék jelenléte például 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 nanorészecskék elosztását, amely egyszerűbb és olcsóbb megoldás, mint a különféle vegyi anyagok segítségével történő szétválasztás [28, 29, 30, 31].

A nanorészecskék a mechanikai tulajdonságok mellett tehát a polimerek más tulajdonságaira is hatással lehetnek. Korábbi kutatásomban farost, üvegszál és rétegszilikát tartalmú polipropilén mátrixú kompozitokat állítottam elő. A rétegszilikát lemezes szerkezetű természetes eredetű nanoméretű erősítőanyag (18. ábra). A kompozitokat ikercsigás extruder segítségével állítottam elő 200°C-on. A farost poláros míg a polipropilén apoláros tehát a mátrix és az erősítőanyag között nem lesz megfelelő a felületi adhézió, amely a kompozit létrehozásának alapfeltétele, ezért a megfelelő felületi kapcsolat érdekében az általánosan elterjedt maleinsav-anhidriddel ojtott polipropilént alkalmaztam.



18. ábra: Rétegszilikát aggregátumokról készült pásztázó elektronmikroszkópi felvétel [31]

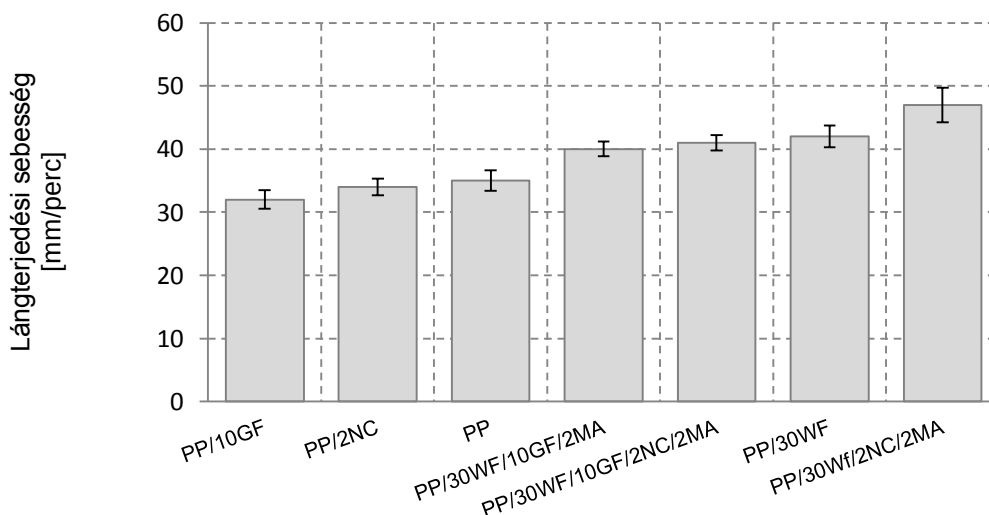
A kompozitok mechanikai tulajdonságainak jellemzésére hajlító vizsgálatokat végeztem. Az üvegszál és a farost külön-külön is növelte a kompozitok hajlítószilárdságát, míg a rétegszilikát önmagában nem okozott változást (19. ábra). Az eredményekre pozitív hatással volt a maleinsav-anhidriddel ojtott polipropilén jelenléte. A hajlítószilárdság kedvező változását tapasztaltam a farost és az üvegszál, valamint a farost, üvegszál és nanorészecske együttes alkalmazásakor. Ekkor a hajlítószilárdság elérte a 74 MPa-os értéket, ami kétszerese az alapmátrixénak.



19. ábra: PP mátrixú üvegszál (GF), farost (WF), rétegszilikát (NC) tartalmú hibridkompozitok hajlítószilárdsága, a rövidítések előtti számok az adott anyag részarányát mutatják tömegszázalékban [31]

Bemutattam, hogy az üvegszál hatására javult a rétegszilikát eloszlottsága, amely az ömledék belsejében fellépő nyíró erő növekedésének hatása. Az elkészült

kompozitok éghetőségét is vizsgáltam az UL-94- es szabvány alapján. A vizsgálatok során azt tapasztaltam, hogy a rétegszilikát jelentősen nem változtatta a lángterjedési sebességet, azonban az ömledékvizkozitás növelő hatása miatt csökkenti az anyag csöpögését, nehezíti a tűz terjedését ilyen módon.(20. ábra). [31].



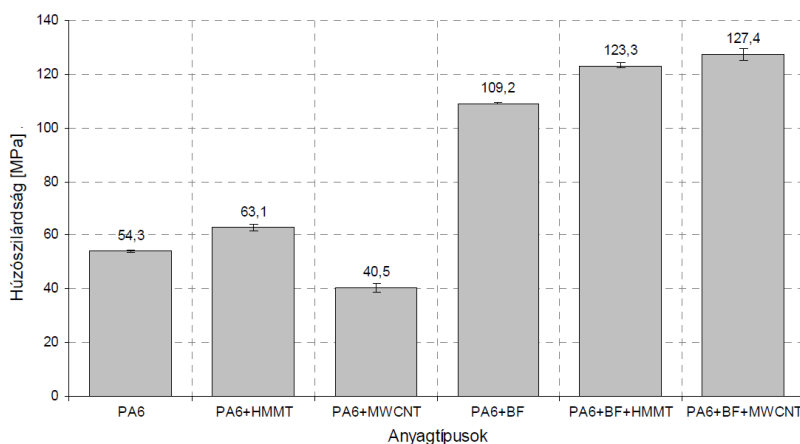
20. ábra: PP mátrixú üvegszál (GF), farost (WF), rétegszilikát (NC) tartalmú hibridkompozitok lángterjedési sebessége [31]

Mészáros [32] PA6 mátrixú kompozitokat állított elő. A szálás erősítőanyag esetében 30 tömeg% bazaltszál volt. Kutatása során vizsgált hibridkompozitok rétegszilikátot (montmorillonitot) és többfalú szén nanocsövet tartalmaztak. Az említett erősítőanyagokból 1 tömeg% került a kompozitokba. A kompozitokat ikercsigás extruderrel állította elő 230°C-on. 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 (21. ábra).

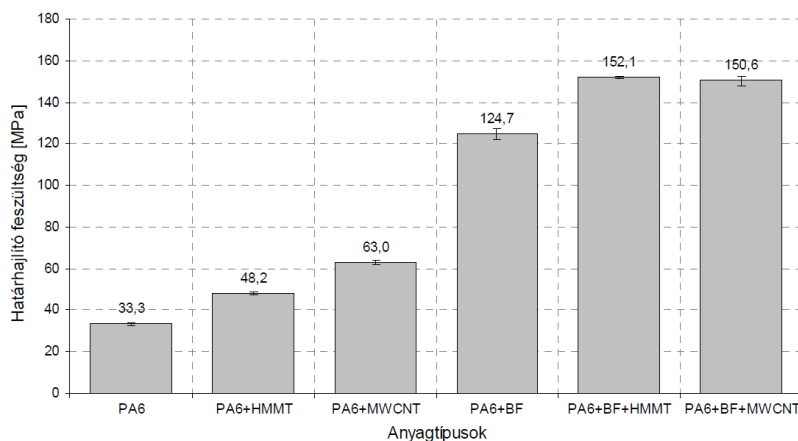
Hajlítás esetén a MWCNT már magában is jelentősen növelte a szilárdságot. Ebben az esetben is jelentős hatással van a tulajdonságokra a bazaltszál hozzáadása, amit még tovább növel mind a rétegszilikát, mind pedig a MWCNT (22. ábra).

Megfigyelte, hogy az előállított kompozitok egy-egy jellemző szakítógörbáját egy diagramban ábrázolva észrevehető, hogy a rétegszilikát, illetve a BF tartalmú rendszereknél nemcsak a maximális erő és a modulus értékei növekedtek, hanem

magasabb erő értékeknél térnek el a görbék a lineáristól. Ez azt jelenti, hogy nagyobb terhelésnél következik be jelentős mértékű maradó deformáció.



21. ábra: Hibridkompozitok húzószilárdságának alakulása [32]

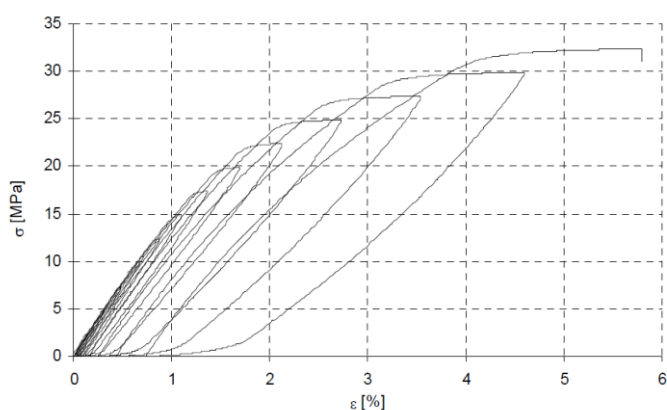


22. ábra: Hibridkompozitok határhajlító szilárdság alakulása [32]

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 maradó alakváltozás is, bár ez sok esetben kismértékű. A maradó 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 [33].

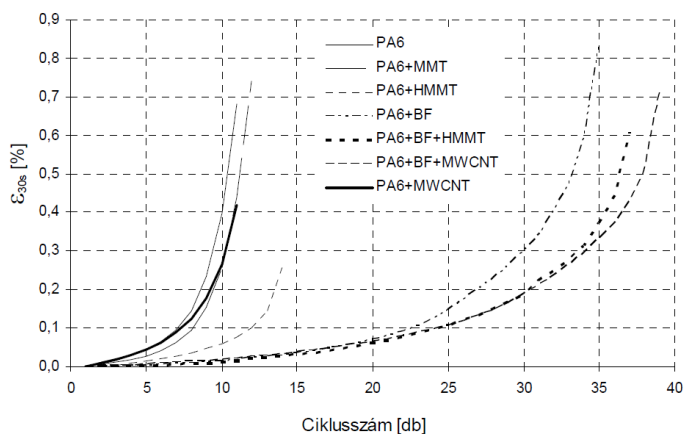
A vizsgálat során nem a kifáradási határ megállapítása a fontos, hanem az anyag viszkoelasztikus viselkedésének a terheléstől való függésének feltárása, tehát jelentősen

különbözik a polimer élettartalmának meghatározására szolgáló fárasztó vizsgálatról. 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 23. ábra ahol a feszültség – fajlagos megnyúlás diagram alakulása figyelhető meg az egymást követő ciklusok esetén.



23. ábra: Feszültség-megnyúlás diagram ciklikus vizsgálat esetén [32]

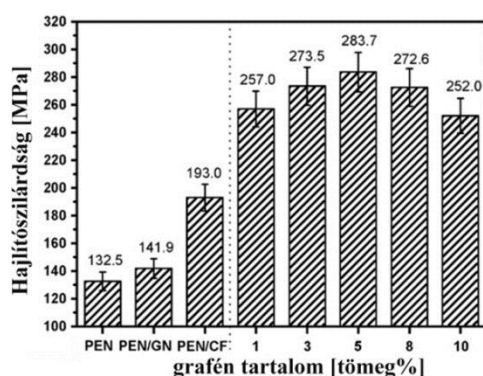
Mészáros tehát az előbb ismertetett vizsgálat segítségével vizsgált különböző hibridkompozitokat. A poliamidhoz képest a rétegszilikát, valamint a szén nanocső hozzáadása nem növelte a tönkremenetelhez tartozó ciklusszámot, valamint igen hamar megnövekedett a maradó alakváltozás. A bazaltszál hozzáadása jelentősen növelte a kompozit terhelhetőségét, ennek köszönhetően a tönkremenetel a 35 ciklusban történt. Ebben az esetben a túlélő ciklusok számát mind a rétegszilikát, mind pedig a MWCNT hozzáadása növelte.



24. ábra: maradó alakváltozás mértéke a ciklus szám függvényében [32]

A megnyúlás értékek ezen kompozitok esetében 20 ciklusig körülbelül azonosak, azonban a ciklusszám növekedésével a MWCNT előnyösen hat és kisebb mértékben növekszik a maradó alakváltozás. Az erősítőanyagok hatása a maradó alakváltozásra a ciklusszám (terhelésnövekedés) függvényében a 24. ábrán figyelhető meg. Összességében elmondható, hogy hibridkompozitok létrehozása, azaz nanorészecskék hozzáadása bazaltszál erősítésű kompozitokhoz növelik az anyag terhelhetőségét.

Yang és társai [34] a grafén hatását vizsgálták Poli(arilén-éter-nitril) (PEN) mátrixú és szénszál tartalmú kompozitok előállításakor. 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 graféntartalom változtatásának hatásait. 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% graféntartalom esetén már a kezdeti érték alá csökkent a hajlítószilárdság. A 25. ábrán összehasonlítható a csak nanoméretű erősítőanyagokat tartalmazó kompozitokkal, és a 20 tömeg% szénszál és graféntartalmú hibridkompozitokkal elért eredmények.



25. ábra: Grafén és szén nanocső tartalmú Poli(arilén-éter-nitril) mátrixú kompozitok, valamint 20 tömeg% szénszál és graféntartalmú hibridkompozitok (pontosított vonalat követően) hajlítószilárdságának összehasonlítása (GN-grafén, CF- szénszál) [34]

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 szálal erősítőanyagok pedig a nanorészecskék eloszlását segíthetik elő, így fokozva a hibridhatást [15].

A grafén növelheti a húzószilárdságot, mint ezt Rafiq és társai [21] bemutatták PA 12 mátrixú kompozitok esetén. Yang [34] pedig a hajlítószilárdság növelő hatásáról számolt be szénszálal hibridkompozit esetében. Megfelelő funkcionálalással, valamint eloszlalással tovább növelhetjük a szilárdsági tulajdonságok értékeit. Ám a húzó- és hajlítószilárdságok mellett, a polimerek viszkoelasztikus viselkedése miatt, fontos a polimer kompozitok terhelhetőségének feltárása. Az anyag különböző alakválalási komponenseinek megismerésére használható az irodalomkutatásban ismertetett növekvő terhelésű ciklikus vizsgálat, melyet graféntartalmú kompozitok és hibridkompozitok esetén kívánok elvégezni[13, 31].

A műszaki életben a poliamid alkatrészek gyakran ciklikus igénybevételnek vannak kitéve. Ezért a kompozitok fárasztásos vizsgálata a műszaki élet számára hasznos információkat tartalmaz, ez különösen érdekes hibridkompozitok esetén, hiszen egy kevésbé kutatott tudományterületről van szó. Jellemzően nanorészecskével erősített hőrelágyuló mátrixú hibridkompozitok esetén nem áll rendelkezésre megfelelő irodalom, nem végeztek még jelentős kutatásokat ezen a területen.

A nanoméretű erősítőanyagok hajlamosak aggregátumokat alkotni, amelyeket gyártás során fel kell bontani. Ömledékes polimer kompozit előállítal 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 előállítal. 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 meghatározalal, valamint a szálhossz eloszlalának meghatározalal.

Kutatásom során graféntartalmú kompozitokat, továbbá hibridkompozitokat tanulmányozok. Összehasonlítom ezek viselkedését, és elvégzem fárasztásos vizsgálatukat. Átfogóan kutatom mechanikai tulajdonságaikat és feltárom a tulajdonságok válalalásainak okait.

Dolgozatom célkitűzései:

- 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
- Létrehozott kompozitok fárasztásos vizsgálata

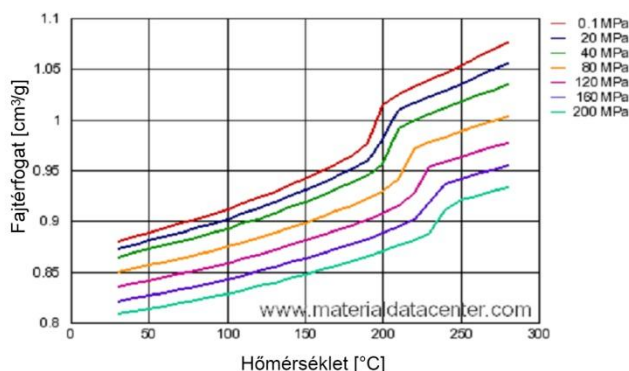
Felhasznált anyagok és berendezések

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 $14,7 \text{ g/10 perc}$ ($2,16 \text{ kg}$, 230°C). A kutatásom során az szálak elméleti távolságát a feldolgozás során az ömledék állapotban lévő poliamidban számolással határoztam meg. A számításhoz szükséges a mátrix anyag sűrűsége a feldolgozási körülményeken, melyet az anyag p-v-T görbéjéből határoztam meg, ami a 26. ábrán látható.



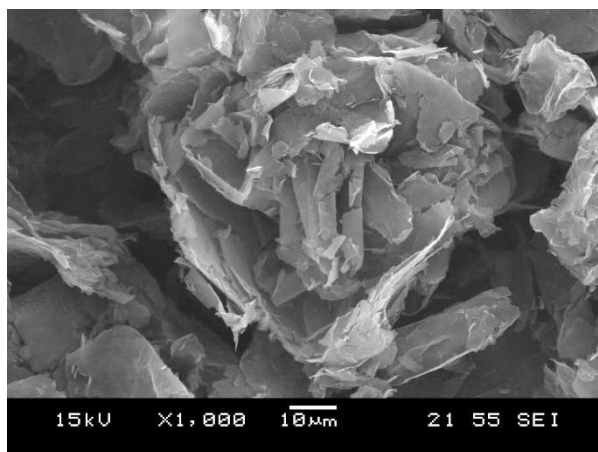
26. ábra: SHULAMID 6 MV 13 p-v-T görbéi [35]

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. Az anyag sűrűsége $2,67 \text{ g/cm}^3$ volt. A dolgozatomban továbbiakban BF-fel jelölöm.

Grafén

A kutatáshoz alkalmazott grafént 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 27. ábrán.



27. 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 ikercsigás extruderen történt. A csigák forgási sebessége 12 ford./perc volt. A zónák hőmérséklete rendre (a behúzó zónától kezdve a szerszám felé): $225\text{-}230\text{-}230\text{-}235\text{-}235\text{-}240\text{-}240\text{-}245\text{-}245\text{-}245\text{-}250\text{-}250^\circ\text{C}$ voltak.

A fröccsöntést Arburg Allrounder Advance 370S 700-290 típusú fröccsöntőgéppel végeztem. A fröccsöntéssel előállított $4\times 10\text{ mm}$ -es névleges keresztmetszetű próbatestek megfelelnek az MSZ EN ISO 527-2 szabványnak. A fröccsaggregát zónáinak hőmérséklete a behúzó zónától rendre $255\text{-}260\text{-}265\text{-}270\text{-}275^\circ\text{C}$ voltak. A fröccsnyomás 1500 bar volt. Az előállított alapanyagok megnevezése és összetétele a 3. táblázatban látható.

3.3 Vizsgálati módszerek

Az elkészült kompozit próbatesteken kvázistatikus, 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% páratartalomra 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

3. táblázat: Elkészült kompozitok összetétele

Mechanikai vizsgálatok

Szakítóvizsgálat

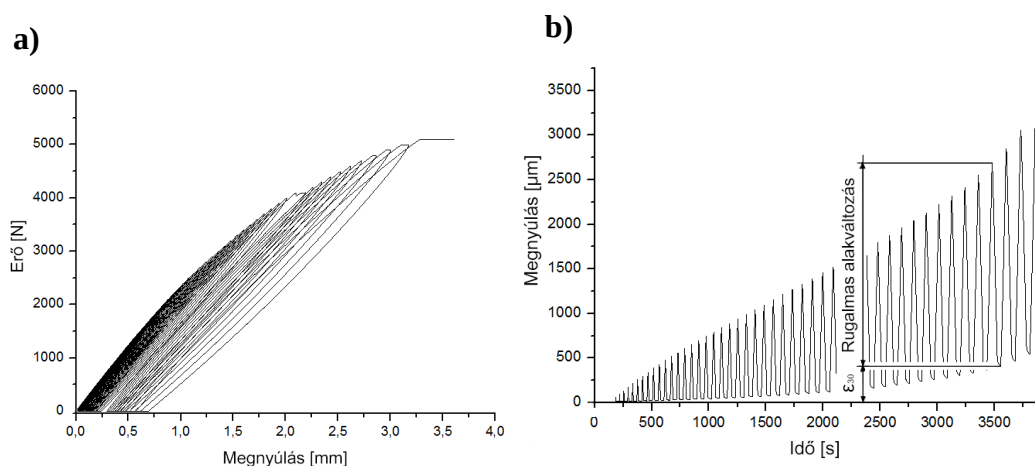
A mérést Zwick Z020 típusú univerzális szakítógépen végeztem el, az MSZ EN ISO 527-1:1999 szabvány alapján. Szakítóvizsgálat során az erő-elmozdulás diagramot regisztráltam, és ezek alapján számoltam húzószilárdságot, valamint húzó rugalmassági modulust. A vizsgálatok 20 mm/perc szakítási sebességgel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

Ciklikus vizsgálat

A ciklikus vizsgálat során a próbatestek növekvő terhelésnek lettek kitéve. A vizsgálat során a szakító gép erővezérelt volt, és ciklusonként 100 N-os lépcsőkben emelte a terhelést. A felterhelések között 30 másodpercig történt az anyagok pihentetése. A vizsgálat során regisztráltam az erő – elmozdulás valamint az elmozdulás – idő diagramot. A második esetre a ciklus szám könnyű meghatározása miatt, valamint a vizsgált alakváltozási komponensek meghatározása miatt volt szükség. Ennek az oka, hogy az erő elmozdulás diagram ilyen vizsgálat esetén zsúfolt és nehéz a kiértékelés. A vizsgálat során a maradó alakváltozás (ϵ_{30}) és a rugalmas alakváltozás komponenseket határoztam meg. A két diagram és a mért értékek leolvasásának módszere a 28. ábrán figyelhető meg.



28. ábra: jellegzetes a) erő – elmozdulás és b) elmozdulás – idő diagram

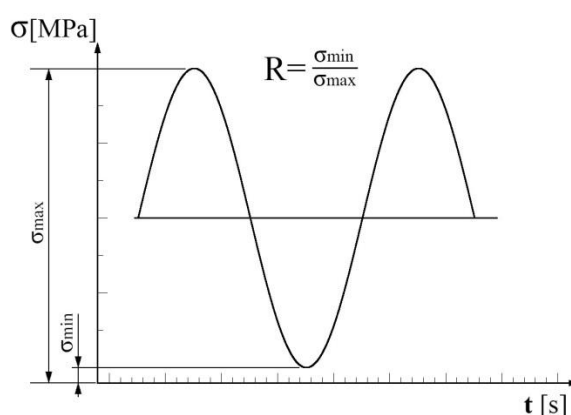
A vizsgálat az anyag tönkremeneteléig, azaz a szakadásáig történt. A mérés során azonban a próbatestek kúszása is felléphet, ezért ha egy próbatesten a teszt során 1% nyúlás következett be az erő jelentős változása nélkül, akkor a mérést megszakítottam, mert ez azt jelentette, hogy már jóval túl vagyunk azon a tartományon, ahol a rugalmas alakváltozás túlnyomóan domináns.

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 felfűtés sebessége 5°C/min volt. A mérés során a tárolási modulus valamint tanδ értékeket regisztráltam a hőmérséklet függvényében.

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 értékeknek ajánlja. Hőre lágyuló polimerek fárasztó vizsgálata esetén húzó-húzó vizsgálat az elterjedt, tehát én is ilyen módon alkalmaztam a fárasztó gépet. Az 29. 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 [7].



29. ábra: Húzó-húzó fárasztó vizsgálat terhelés változása idő függvényében [7]

Előkísérletek 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 vizsgáljak. A vizsgálat célja a Wöhler-görbe meghatározása, valamint a megnyúlás változásának megfigyelése, ezért különböző terhelési szintek mellett kellett 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 4. 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

4. táblázat: Terhelési szintek a csak graféntartalmú, valamint hibridkompozitok esetén

Hőkamerás vizsgálat

A kompozitok fárasztása során FLIR A325sc hőkamera segítségével vizsgáltam a próbatest hőmérsékletének változását. A kamera $\pm 1^\circ\text{C}$ pontossággal képes mérni egy adott tárgy hőmérsékletét.

Száltartalom meghatározása

A száltartalom meghatározása érdekében a próbatestekből vágott mintadarabok tömegét megmértem, majd a próbatesteket Nabertherm típusú laborkemencében 600°C -on tartottam 1 órán keresztül. A visszamaradt szálak tömegét mértem, és így meghatároztam a kompozitok száltartalmát.

Optikai mikroszkópos vizsgálatok

A száltartalom meghatározásánál feltárt szálak átlagos szálhosszának meghatározásához Olympus BX 51M típusú optikai mikroszkópot és AnalySIS programot alkalmaztam. A kompozitokból kiégett szálakat vízben oszlattam el. A vízben elosztatott szálakat üveg tárgylapra vittem fel, majd a vizet kemencében elpárologtattam. Az eljárás célja a szálak egymástól való szétválasztása, hogy azok könnyebben vizsgálhatóak legyenek. A vizsgálat során az elkészült felvételeken az AnalySIS program segítségével manuálisan végeztem el a hosszak mérését, így kizártam a képből kilógó szálakat.

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 $L=8\text{ mm}$, sugara $r=1\text{ mm}$ a dugattyú átmérője pedig $d=9\text{ mm}$ volt. A vizsgálatokat 260°C -on végeztem.

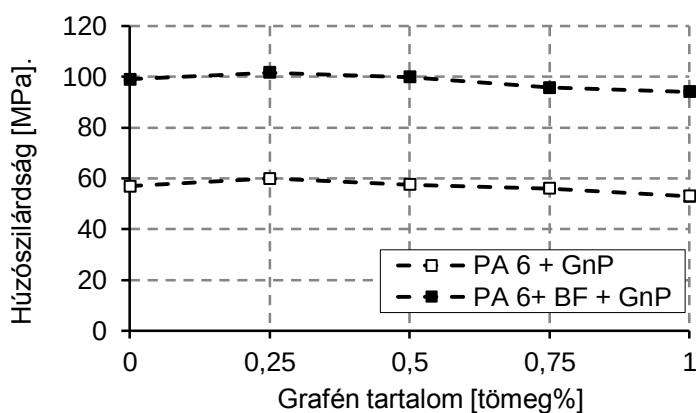
5. EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

Ebben a fejezetben bemutatom a kutatásom során elvégzett vizsgálatokat, és elemzem azok eredményeit.

4.1 Húzó és hajlító vizsgálatok

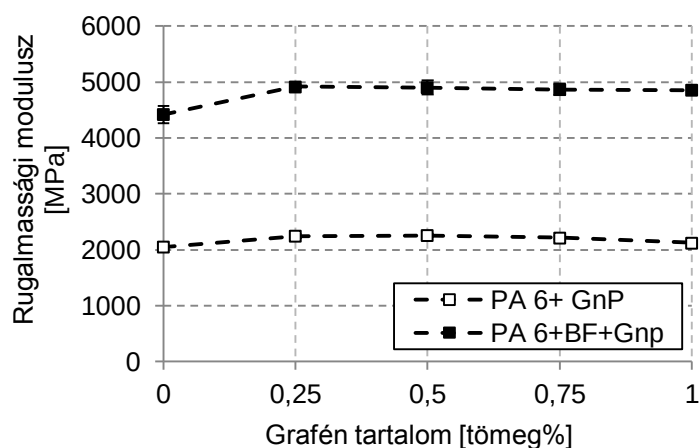
Első lépés a kompozitok húzószilárdságának meghatározása volt. A húzószilárdságok értéke a 30. ábrán tekinthető meg. Jól látható, hogy a graféntartalom alacsony töltöttség esetén jelentősen nem módosítja a kompozitok szilárdságát, nagyobb erősítőanyag tartalom esetén pedig a mátrixanyag szilárdságától is alacsonyabb értéket mutat. Megjegyzendő, hogy mindezt igen alacsony szórásértékek mellett tapasztaltam.

Ez a tendencia megfigyelhető a rugalmassági modulus értékeinél (31. ábra) is. Ezek az eredmények a grafén nem megfelelő eloszlátottságára utalnak. A graféntartalom növekedésének hatására csökken a szakadási nyúlás, tehát az anyag ridegedéséhez vezet az erősítőanyag mennyiségének növelése (32. ábra).



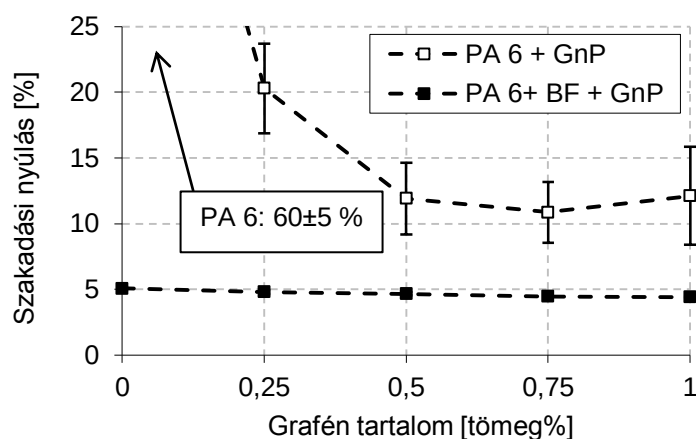
30. ábra: Húzószilárdság alakulása graféntartalom függvényében (a pontos értékek a függelék F1. táblázatában találhatóak)

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 bazaltszálat tartalmazó kompozithoz 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 eloszlátottságra utalhat.



31. ábra: Rugalmassági modulus alakulása a graféntartalom 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 ezt az értékét a kompozitnak.

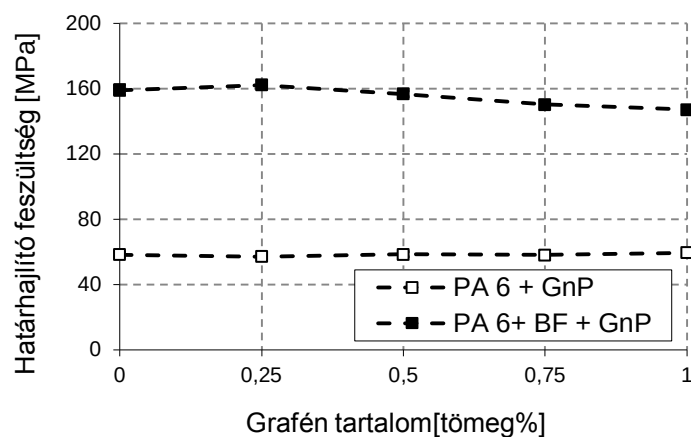


32. ábra: Szakadási nyúlás változása a graféntartalom függvényében (a pontos értékek a függelék F2. táblázatában találhatóak)

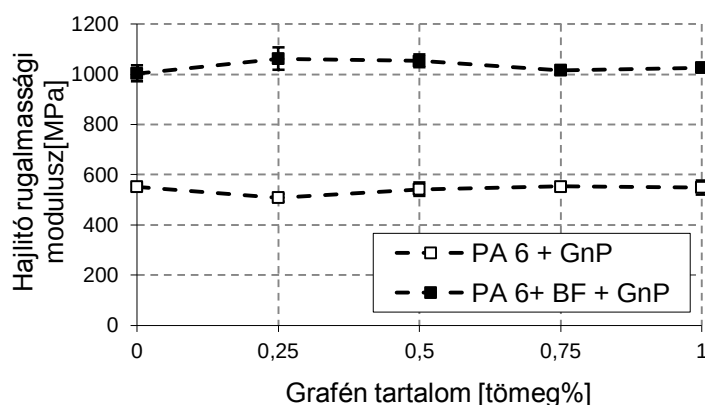
A kompozitok hajlítása során a húzóvizsgálat eredményeihez képest nem vártam jelentős különbséget, hiszen a hajlítás során a terhelés egy része húzás (húzott szál). Megfigyelhető, hogy a graféntartalom kismértékben módosítja a kompozit hajlító tulajdonságait (33. ábra). A vizsgálat során a határhajlító 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% graféntartalmú hibridkompozit teljesít a legjobban (34. ábra). A kvázistatikus vizsgálatokból látható, hogy a grafén hozzáadása a poliamid 6 mátrixhoz

nem képes annak szilárdságát növelni, és a hibridkompozitok esetében is a mikroszál hatása domináns.



33. ábra: Határhajlító feszültség változása a graféntartalom függvényében (a pontos értékek a függelék F3. táblázatában találhatóak)



34. ábra: Hajlító rugalmassági modulus alakulása a graféntartalom függvényében (a pontos értékek a függelék F3. táblázatában találhatóak)

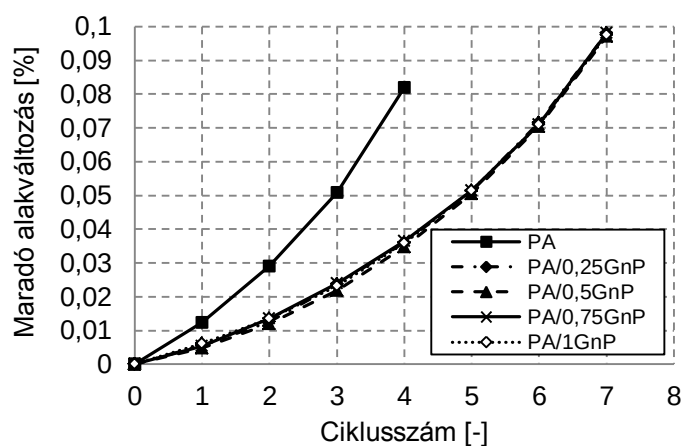
4.2 Ciklikus vizsgálatok

A ciklikus vizsgálatok esetén két tulajdonságot vizsgáltam. Első esetben a ciklus végén mérhető maradó alakváltozás százalékos értékét tanulmányoztam (ϵ_{30}). A maradó alakváltozás komponens vizsgálata fontos információt hordoz a kompozit alkalmazhatósága, és terhelhetőségével kapcsolatban, hiszen megmutatja milyen terhelésig elhanyagolható, vagy elégségesen kicsi a kompozit plasztikus deformációja. A második tulajdonság pedig az anyag rugalmas visszaalakulása amely, az anyag rugalmas viselkedését szemlélteti különböző terheléseken és annak arányának változását a növekvő terhelés esetén. A rugalmas visszaalakulást a 4.1 képlet

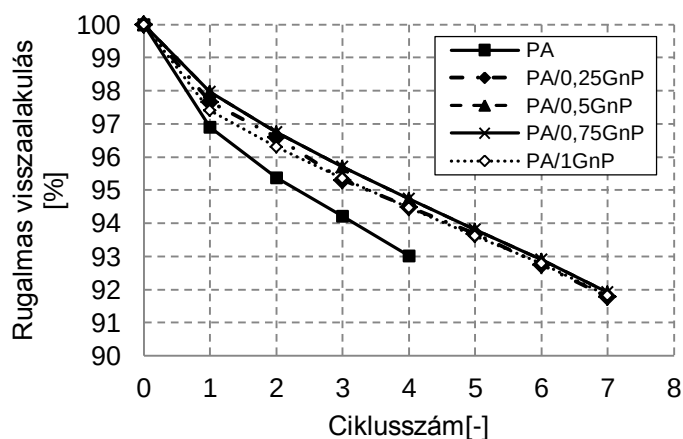
segítségével számoltam, ahol $\varepsilon_{\max}$ a ciklus során mért maximális megnyúlás értéke, ε_{30} pedig a 30 másodperces pihentetést követően mért megnyúlás értéke.

$$\text{Rugalmas visszaalakulás} = \left(1 - \frac{\varepsilon_{30}}{\varepsilon_{\max}}\right) \cdot 100 [\%] \quad (4.1)$$

A kompozitok vizsgálatánál megfigyeltem, hogy a grafén csökkent a alpmátrixhoz képest a maradó alakváltozás mértékét és növeli a kompozit terhelhetőségét (35. ábra). A grafén pozitív hatása a rugalmas visszaalakulásban is megmutatkozik (36. ábra), azonban azt is tapasztaltam, hogy a graféntartalom változtatása nincs jelentős hatással ezekre a tulajdonságokra [28].



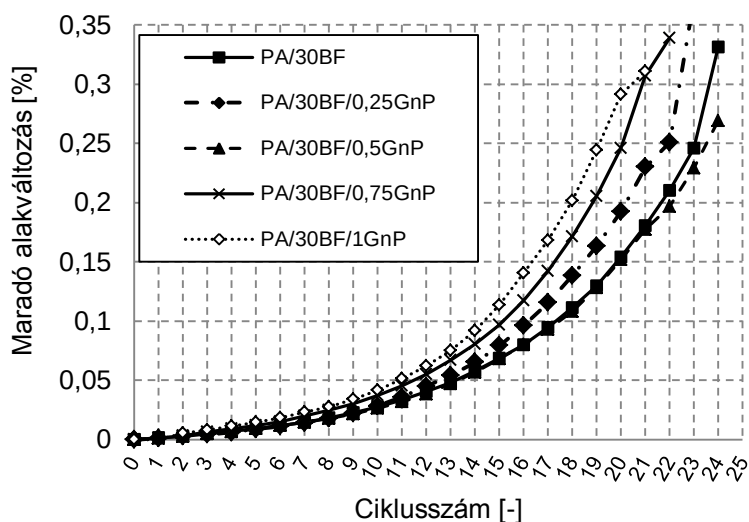
35. ábra: Maradó alakváltozás mértéke a ciklus szám függvényében



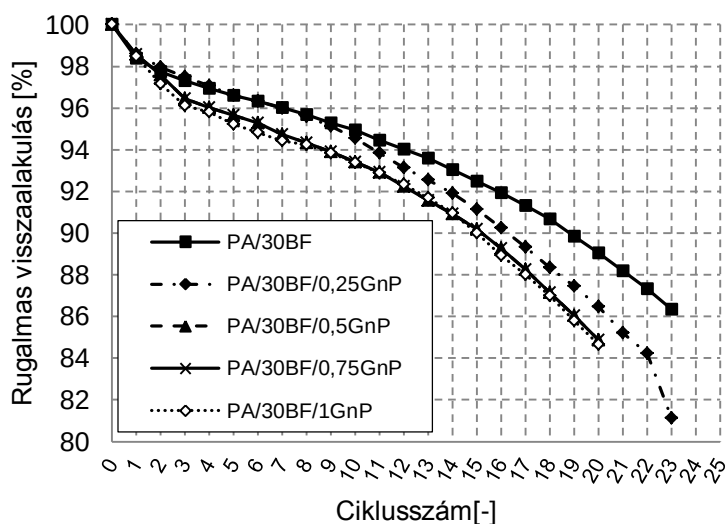
36. ábra: Rugalmas visszaalakulás mértéke a ciklus szám függvényében

A hibrid kompozitok esetében a grafén jelenléte a maradó alakváltozás növekedését okozta a csak bazaltszálat tartalmazó kompozithoz képest (37. ábra). A maradó alakváltozás mértéke növekedett a graféntartalom hatására. A hibrid

kompozitok esetén nem tapasztaltam a csak graféntartalmú kompozitoknál megismert pozitív eredményt a rugalmas visszaalakulás esetében, azaz a graféntartalom hatására a rugalmas visszaalakulás mértéke csökkent. Azonban a 0,25 tömeg% graféntartalmú kompozit 8 ciklusig azaz 800 N-os terhelésig közel azonos értéket mutatott a csak bazaltszál-tartalmazó kompozitával (39. ábra).



37. ábra: Rugalmas visszaalakulás mértéke a ciklus szám függvényében



38. ábra: Rugalmas visszaalakulás mértéke a ciklus szám függvényében

4.3 Eloszlatottság, szálhossz és szálhosszeloszlás meghatározása

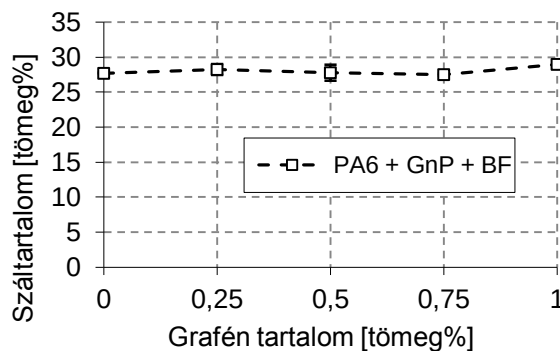
A hibridkompozitok létrehozásának célja a mechanikai tulajdonságok javítása volt a grafén jobb eloszlatottságának köszönhetően. Az elosztatást az ömledék belsejében a bazaltszál jelenlétéből fakadó nyírás növelésével kívántam elérni. A gyártó

a grafén aggregátumok méretét 5 és 25 μm közötti értéknek adja meg, azonban a szállítás és tárolás során ezek a részecskék mérete jelentősen nő. A 39. ábrán látható grafén aggregátumok változatos mérete feldolgozás előtt.



39. ábra: Grafén feldolgozás előtt

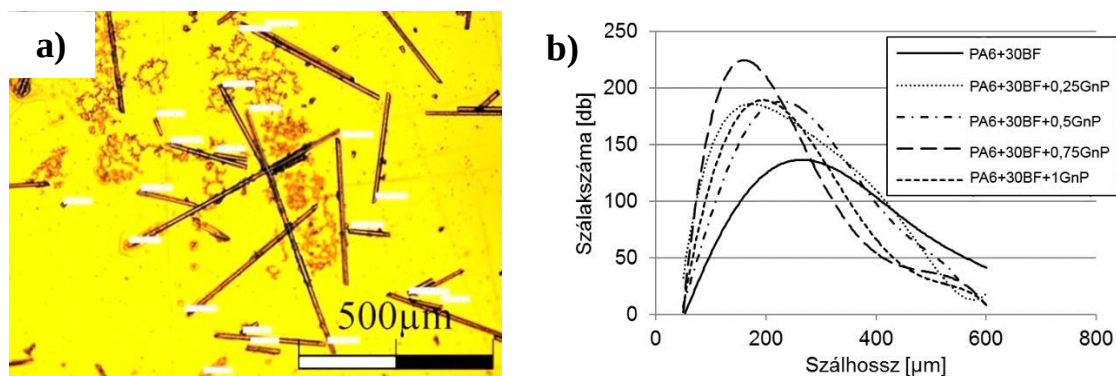
A belső nyírás mértéke hatással van a kompozitban lévő szálak hosszára is. A növekvő nyírás a szálak töredezéséhez, azaz hosszának csökkenéséhez vezet. Első lépésben a kompozitok száltartalmát határoztam meg. Megfigyelhető, hogy a gyártás során közel azonos száltartalmú kompozitokat sikerült előállítani (40. ábra). Fontos, hogy a száltartalom jelentősen ne különbözzön, hiszen így kizárható, a száltartalom hatása a magának a szálaknak a töredezésre.



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

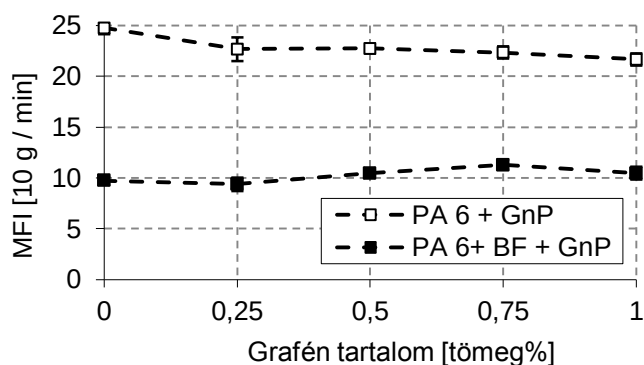
A kompozitokból feltárt szálakat mikroszkóp segítségével vizsgáltam. A mikroszkóp anlySIS Steel Factory programja lehetőséget nyújt adott nagyítás mellett a képen szereplő objektumok hosszának mérésére (41./a ábra). A mérés során minden egyes kompozit esetén több próbatestből vételeztem szálakat, és legalább 1000 szál hosszát mértem meg. Az így meghatározott adathalmazból meghatároztam a szálhossz eloszlást, valamint a szálak átlagos hosszát. A szálak gyakorisági függvényét vizsgálva

(41./b. ábra) jól látható, hogy a görbék a graféntartalom növekedés hatására a kisebb szálak tartománya felé tolódnak, azaz növekszik a száltöredezés a graféntartalom hatására, tehát az ömledékben fellépő nyírás mértéke növekszik.



41. ábra: a) Szálakról készült mikroszkópi felvétel, b) Szálhosszak gyakoriság függvénye (a pontos értékek a függelék F5. táblázatában találhatóak)

Az ömledék folyókéességére is hatással van az erősítőanyagok jelenléte. Az MFI vizsgálat során megfigyeltem, hogy a növekvő graféntartalom csökkenti a polimer folyókéességét (42. ábra).



42. ábra: MFI alakulása graféntartalom függvényében (a pontos értékek a függelék F6. táblázatában találhatóak)

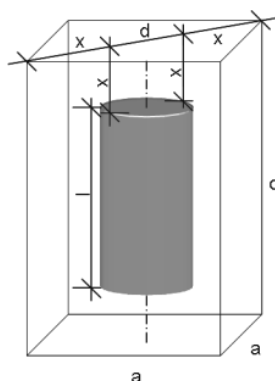
A hibridkompozitok esetében már a bazaltszál van jellemzően hatással az MFI értékét, de a szálak átlagos méretének csökkenéséből (5. táblázat) az következik, hogy a nanorészecske jelenléte növeli az ömledék belsejében fellépő nyírófeszültséget.

	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±164	251±140	273±143	230±138	236±122

5. táblázat: Átlagos szálhosszak értékének változása graféntartalom 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 segített a lemezek szétválasztása. Ezt a folyamatot a következő számítással támasztom alá.

A kompozitot a következő számításhoz elemi cellákra bontottam fel, és egy elemi celláját vizsgáltam. Ennek az elemi térrésznek a dimenziói a 43. ábrán tanulmányozhatóak.



43. 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 6. 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	0,97

6. 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.

$$V_{szál} = \frac{d_{szál}^2 \cdot \pi}{4} \cdot l_{szál} \quad (4.2)$$

Ebből meghatározásra került egy elemi szál tömege (4.3), majd az elemi szátra eső mátrix tömege (4.4).

$$m_{szál} = \rho_{szál} \cdot V_{szál} \quad (4.3)$$

$$m_{mátrix} = \frac{m_{szál}}{0,282} \cdot 0,718 \quad (4.4)$$

Az így kapott értékekből kiszámítható az elemi cellában található mátrix térfogata (4.5), majd az elemi cella térfogata (4.6).

$$V_{mátrix} = \frac{m_{mátrix}}{\rho_{mátrix}} \quad (4.5)$$

$$V = V_{szál} + V_{mátrix} \quad (4.6)$$

Az így kapott térfogatott egyenlővé téve (4.7), a geometria adatokkal megadott egyenlettel egy harmadfokú egyenletet kapunk (4.8).

$$V = a \cdot a \cdot c = \left(\frac{2x+d}{\sqrt{2}} \right)^2 \cdot (2x+l) \quad (4.7)$$

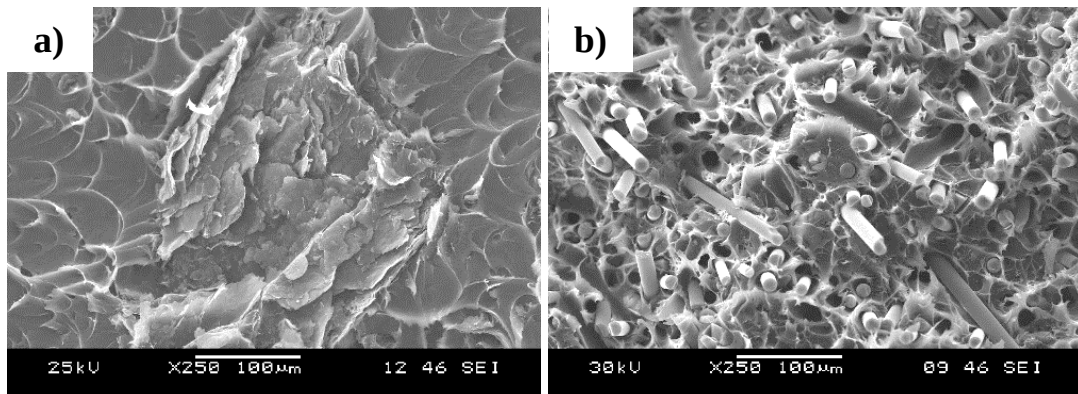
$$4x^3 + 554x^2 + 6695x - 246610 = 0 \quad (4.8)$$

A harmadfokú egyenlet megoldva a következő megoldásokat kaptam (7 táblázat):

x_1	x_2	x_3
-120,33	-32,47	15,31

7. **táblázat:** A kapott (4.8.) harmadfokú egyenlet megoldásai

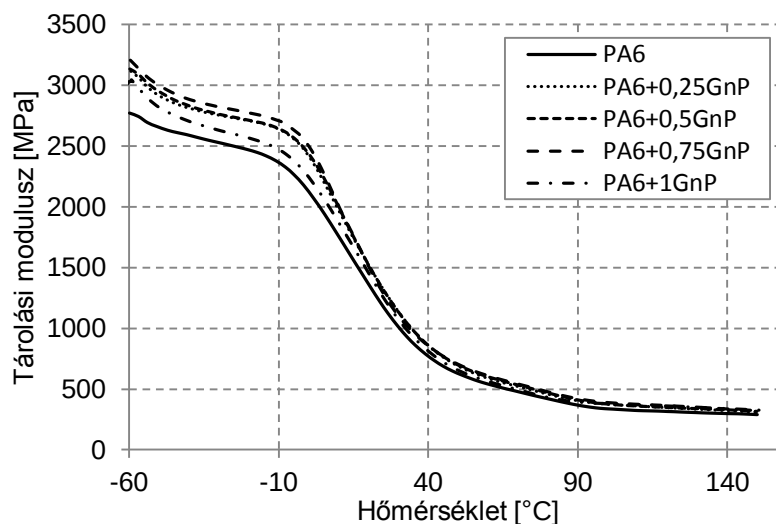
Jelen esetben az egyenlet megoldásának pozitív eredménye a helyes, tehát a szálak közötti átlagos méret a harmadik gyök kétszerese, azaz körülbelül 31 μm nagyságú, azaz a hibrid rendszerekben a szálak közelsége nem engedi nagy aggregátumok megmaradását, javítja a részecskék eloszlottságát. A grafén diszperzióját pásztázó elektronmikroszkópiával is vizsgáltam. Jól átható, hogy a csak graféntartalmú kompozitok esetén nagyméretű aggregátumok voltak felfedezhetőek a töretfelületen, míg a hibrid rendszerek (44./a ábra) esetén nem található ilyen méretű részecske (44./b ábra).



44. **ábra:** Szakítás során létrejött töretfelületekről készült SEM felvételek: a) 0,25 tömeg% graféntartalmú kompozit, b) 0,25 tömeg% graféntartalmú hibridkompozit

4.4 DMA vizsgálat

A kompozitok mechanikai tulajdonságainak hőmérséklettől való függését dinamikus mechanikai termikus analízissel határoztam meg. Az előállított kompozitok esetén a tárolási modulus görbék közel azonosak (45. ábra, 46. 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 még inkább korlátozza, amíg üvegesedési hőmérséklet felett a láncok a szegmesmozgásokból fakadóan a grafénhez képest el tudnak mozdulni, így az erősítő hatás kevésbé érvényesül.

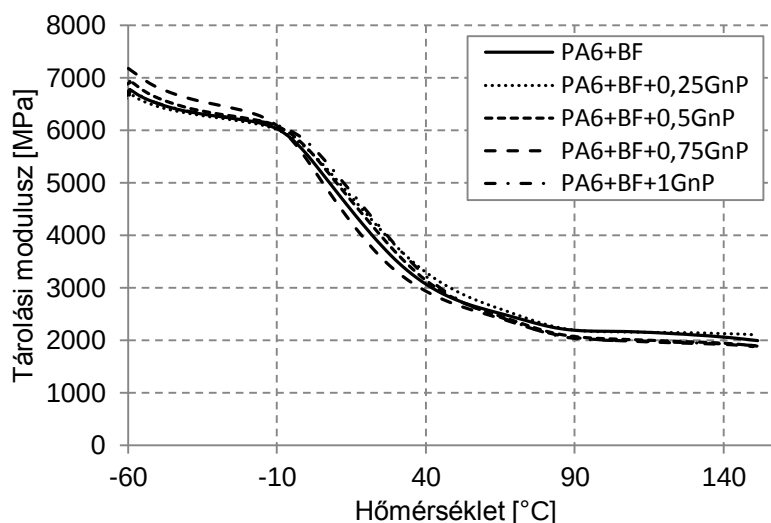


45. ábra: Poliamid 6 mátrixú graféntartalmú kompozitok DMA görbéi

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.

A tanδ 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 tartalmazó hibrid 10°C-al magasabb üvegesedési hőmérséklettel rendelkezett (8. táblázat). Ez arra utal hogy a kompozit morfológiája eltér a többi kompozitétól, amelynek hatása, ha kismértékben is, de a

statikus mechanikai vizsgálatoknál is jelentkezett, illetve a következőkben leírt fárasztó vizsgálatoknál tapasztalt eredményeket is magyarázza.



46. ábra: Poliamid 6 mátrixú hibrid kompozitok DMA görbéi

	PA 6	PA 6 + BF
-0 GnP	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

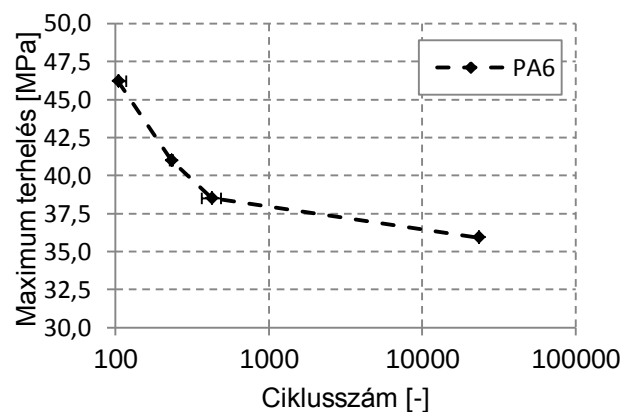
8. táblázat: A kompozitok üvegesedési hőmérséklete (T_g)

4.5 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 videófelvevételeket is készítettem a hatásmechanizmusok pontosabb feltárása érdekében.

A vizsgálatokat 2 Hz-es gerjesztéssel végeztem, ennek két oka volt. Az egyik, hogy így próbáltam a próbatest melegedését csökkenteni, lehetőséget adva ezáltal a jobb hőelvezetésre, a második ok pedig a fárasztógép fizikai korlátai volt, 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, ugyanis 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 különböző terhelési szintek megválasztásának oka a hőre lágyuló polimerek kifáradási görbéjében keresendő, hiszen ez nem lineáris, hanem egyre csökkenő terhelés esetén ugrásszerűen nő meg a polimer élettartalma. 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. A poliamid 6 Wöhler-görbéjét a 47. ábra mutatja.

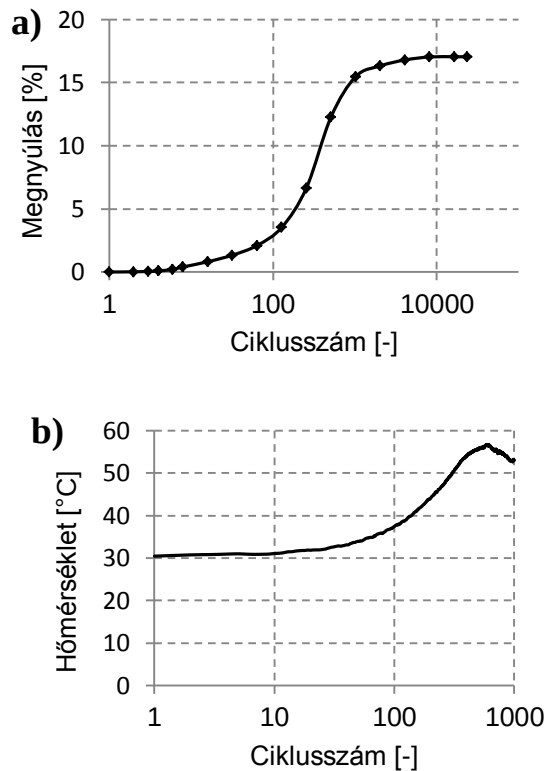


47. ábra: Tiszta poliamid 6 Wöhler-görbéje

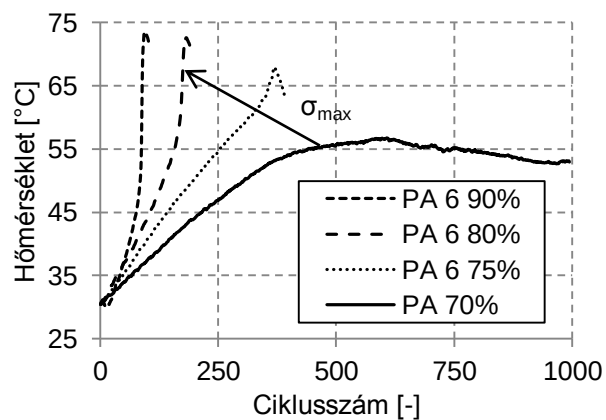
Esmaellou és társai [8] által bemutatott eredményeket alátámasztó eredményeket kaptam. 36 MPa-os terhelésszint esetén az általuk bemutatott viselkedés első két fázisát én is megfigyeltem. A próbatest alakváltozása a kezdetben rohamos növekedést mutatott, majd a megnyúlás értéke 17%-os érték körül stagnált (48/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 (48/b ábra).

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 (49. ábra), amely a próbatest tönkremeneteléhez vezet. (A hőmérsékletek változásai a próbatesteken megtekinthetőek a függelék F1. ábráján.)

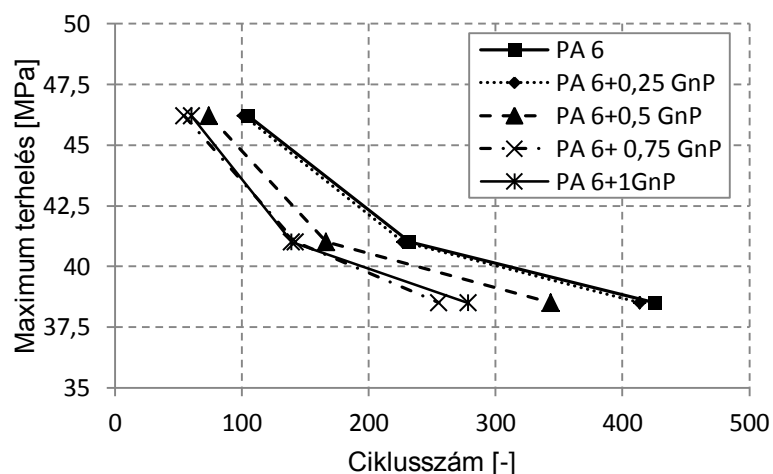


48. ábra: a) Megnyúlás és b) hőmérséklet alakulása a ciklusszám függvényében



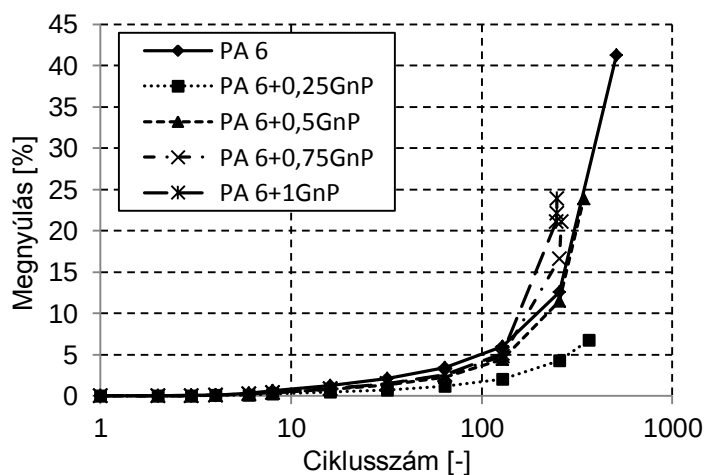
49. ábra: Hőmérséklet növekedés változása a terhelés változtatás függvényében PA 6 esetén

A grafén tartalmú kompozitok esetén a fárasztás során is megjelenik a nem megfelelő eloszlás hatása. A kompozitok azonos terhelés során kisebb ciklusszám esetén tönkremennek, mint a tiszta poliamid 6 (50. ábra). Ez alól csak a 0,25 tömeg% grafén tartalmú kompozit kivétel, amely nem változtatta meg az anyag kifáradási határát.



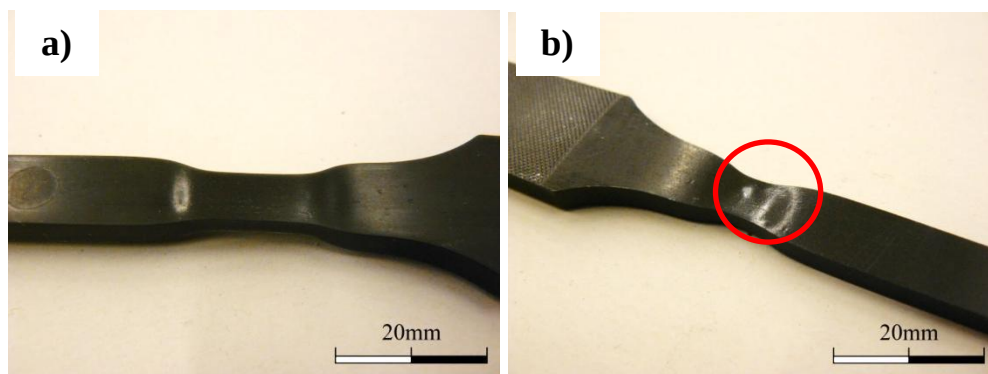
50. ábra: Grafén tartalmú kompozitok Wöhler-görbéi (a pontos értékek a függelék F7. táblázatában találhatóak)

A kis mennyiségű grafén a maradót alakváltozást nagymértékben csökkenti (51. ábra). Tehát a kis mennyiségű grafén jelenléte jelentősen csökkenti a ciklikus kúszás jelenségét, amely kifejezetten előnyös a műszaki felhasználás szempontjából. Az eredmények összhangban vannak a változó terhelésű ciklikus vizsgálatnál tapasztalt eredményekkel, amely szerint a grafén jelenléte a deformáció során a pillanatnyi rugalmas deformáció-komponens súlyát növeli.

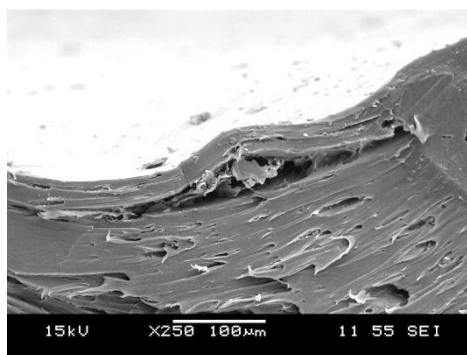


51. ábra: Grafén tartalmú kompozitok megnagyulása fárasztás során (75%)

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 jelek 52. és 53. ábrákon figyelhetők meg.

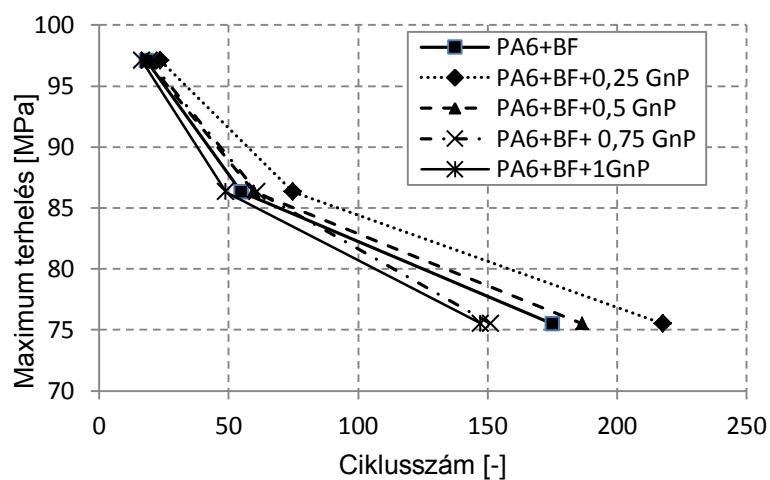


52. ábra: A tönkremenetelt követően a próbatestek nyaka: a) PA6+0,25 GnP, b) PA6+BF+0,75GnP



53. ábra: A tönkremenetelt követően a próbatest PA6+BF+0,75GnP az adott pontban való átmetszést követően

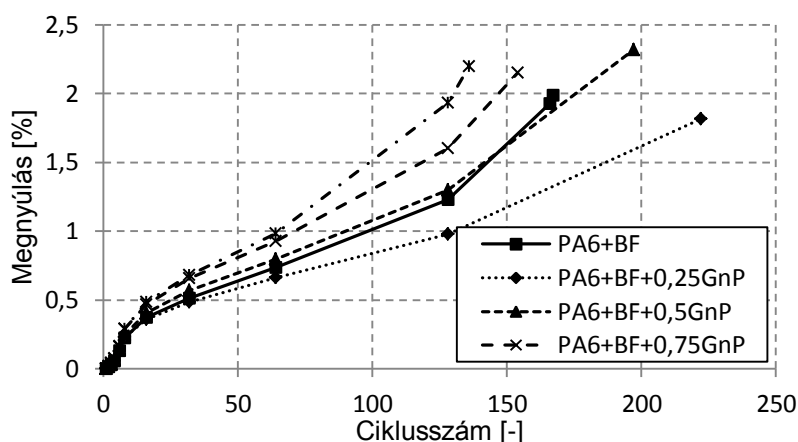
A bazaltszálat tartalmazó kompozit, valamint a hibridkompozitok tönkremenetele és viselkedése jelentősen különbözött a csak grafén tartalmú kompozitokhoz képest. Ez várható volt, hiszen ezek az anyagok esetén jelentős hatással van a mechanikai tulajdonságra a szál jelenléte.



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

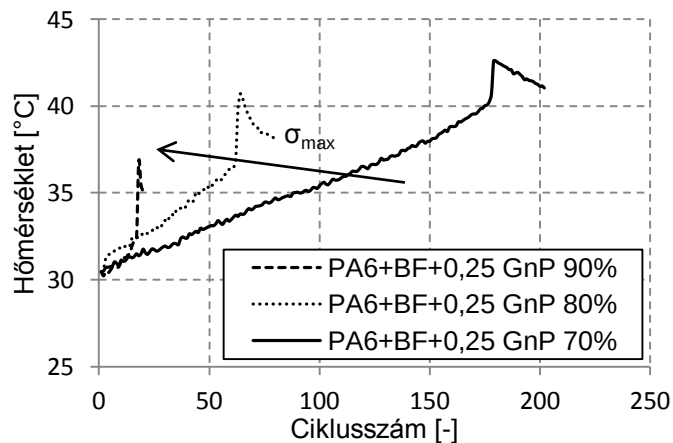
A kutatás korábbi részében bemutattam, hogy jobb nanorészecske eloszlást értem el a mikroszál jelenlétével a kompozitban, ezért a fárasztás során a grafén jelenlétének pozitív hatását vártam. A Wöhler-görbékéből jól látható a grafén pozitív hatása (54. ábra): 0,25 tömeg% grafén tartalom növeli az anyag 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, azaz a terhelés irányára merőleges fehér csíkok jelennek meg a felületen.

Ezt a jelenséget a csak bazaltszálal 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 mikroszálal hatására (55. ábra).



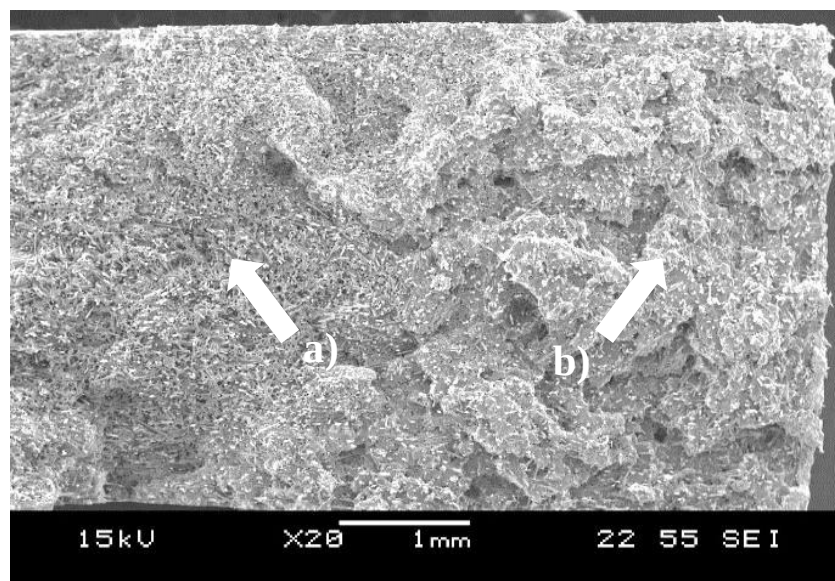
55. ábra: Hibridkompozitok megnyúlása fárasztás során (75%)

A szálal 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 (56. ábra). (A hőmérsékletek változása a próbatestekben megtekinthetők a függelék F2. ábráján.)

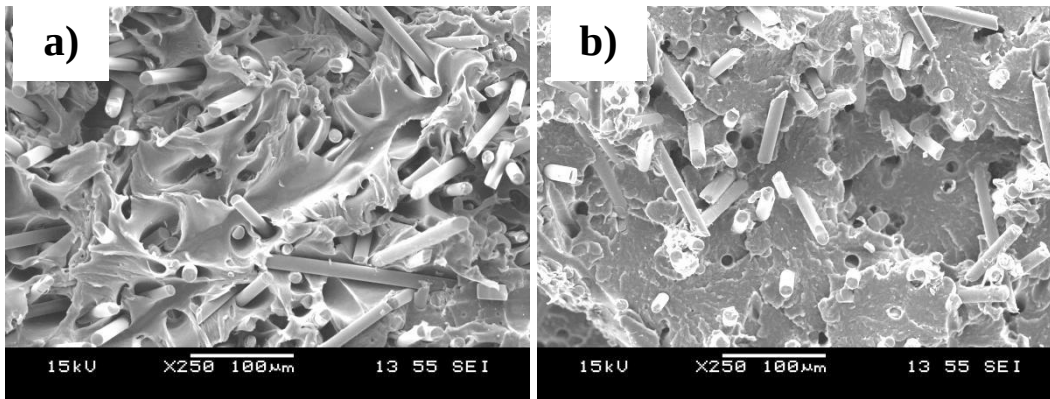


56. ábra: Hőmérséklet növekedés változása a terhelés változtatás függvényében hibridkompozitok esetében

A kompozitok töretfelületének vizsgálata segítséget nyújt a törésmenetel pontosabb megismerésében. A pásztázó elektromikroszkópi felvételeken látszik, hogy a próbatest középső területén indult meg a törésmenetel, ahol a próbatest kezdetben szívósan viselkedett majd a megfelelő méretű repedés kialakulását követően, a próbatest ridegen ment tönkre (58., 59. ábra). A grafén tartalmú hibridek esetén nem tapasztalható lényeges különbség a töretfelületek minőségében. Tehát a törésmenetel folyamatán nem változtatott a nanorészecske, 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.



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



58. 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 élettartamát, a Wöhler-görbék, valamint a ciklus számok ismeretében 0,25 tömeg% grafén átlagosan 30%-al növelte a tönkremenetelhez tartozó ciklusszámot.

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 élettartamát.

6. ÖSSZEFOGLALÁS

Dolgozatomban poliamid 6 mátrixú kompozitok és hibridkompozitok előállításával és kutatásával foglalkoztam. Első lépésben előállítottam a különböző erősítőanyag tartalmú kompozitokat, majd megkezdtem a létrehozott anyagok vizsgálatát. Kvázi-statisztikus vizsgálatok során azt tapasztaltam, hogy a grafén önmagában nem képes erősítőanyagként funkcionálni, hiszen az egymás mellé rendeződött részecskék jellemzően rontják a kompozit mechanikai tulajdonságait. A nem megfelelő elosztatást a kompozitok töretfelületének vizsgálata során bemutattam. Kimutattam, hogy a bazaltszál alkalmazásával és hibridkompozitok létrehozásával javítható grafén elosztatottsága poliamid 6 mátrix esetén. Ez a hatás köszönhető a szálak jelenlétének, amik fizikai úton is csökkentik a részecskék méretét, valamint növelik az ömledékben a feldolgozáskor létrejövő belső nyírást, amely szintén a méret csökkenését eredményezi. A növekvő belső nyírást a szálak méretének csökkenése igazolja, az elosztatottság mértékének a javulását a töretfelületek pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálata támasztotta alá. A megfelelő diszperzió hatása már kis mértékben megjelenik a kvázi-statisztikus vizsgálatok esetén is, azonban a grafén segítségével elérhető eredmények elmaradnak például a szénnanocsővel elértékhez képest. A fárasztásos vizsgálatok során a grafén tartalom a kvázistatisztikus vizsgálatokhoz hasonlóan jellemzően csak rontotta a kompozit tulajdonságát, azonban 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 irodalomkutatás során számos olyan eljárással találkoztam, amely nagyon nehezen vagy egyáltalán nem ültethető át az ipari életbe, mert az eljárás olyan költségnövekedéssel járna, 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 akár 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 mikroszálat, és ezek a 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.

7. SUMMARY

In our world, it is important to create light-weighted materials with excellent mechanical properties. Due to this reason the weight of the used materials and energy consumption can be reduced. For achieving these properties polymer composites can be used which consist of tough matrix and high-strength fibers. Nowadays, thermoplastic based polymer composites gain more and more attention due to their nearly unlimited possibilities in injection molded applications. Innovative solutions and advanced materials are welcome in industry and improved nanoscale reinforcing materials may be one step forward in this field. Carbon black is one kind of nanoparticle which was first used in tires as reinforcing filler in the early 1900s and later as a color pigment in plastics. Several nanoparticles are developed recently but the most popular one is graphene which was invented by two Russian researchers in 2006. Because of the short period these nanoparticles are not well investigated in thermoplastic matrix composites yet. These reasons lead me to choose graphene as nanoparticle in my theses. In this study composites were produced with graphene and also hybrid composites were combined with basalt fiber. The goal was to create composites with well dispersed nanoparticles, because graphene is susceptible to aggregation. Basalt fibers were used to reduce this effect. The shear rate in the melted plastic can be increased by the friction between the fibers which may be resulted in better dispersion of the graphene particles. Another goal was to improve the mechanical properties of the final material with hybridization. In my study, nylon 6 was used as a matrix. This engineering plastic is widely used in industry owing to its good mechanical and friction properties. Tensile and flexural strength of the composites were not changed significantly with the increasing graphene content and higher nanoparticle content resulted in lower mechanical properties compared to the matrix. Decreasing of the mechanical properties can be explained by the presence of graphene aggregates. These aggregates quite often act as starting points of cracks before failure. In my study a better dispersion of graphene was proved in basalt reinforced hybrid system. This fact was affirmed by SEM images. Fatigue properties were also investigated and compared in case of conventional and hybrid composites. During low cycle fatigue tests (maximum 1000 cycles) the low content of graphene did not cause shorter lifetime while the possible usage of the hybrid composite specimens was increased. Elongation and cyclic creep

behavior of hybrid samples were lower compared to the matrix. It means that graphene can increase the life of composites despite it cannot improve the tensile and flexural strength. It can be concluded that the improvement of the graphene dispersion in the matrix is the main issue to create hybrid composites with better mechanical properties. It is quite challenging but if a proper solution can be found for dispersion thereby graphene will be a great choice in high performance composite production.

8. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ez úton szeretnék köszönetet nyilvánítani Dr. Mészáros Lászlónak sok türelméért és a diplomamunkám 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 oktatási 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.

Ezúton szeretném megköszönni az MTA-BME Kompozittechnológiai Kutatócsoportnak, hogy a diplomamunkám elkészítésében szakmai segítséget nyújtottak.

9. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] T. Czvikovszky, P. Nagy, J. Gaál: A polimertechnika alapjai, Műegyetemi Kiadó, Budapest (2006).
- [2] K. Friedrich, S. Fakirov, Z. Zhang: 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:/public/common/upload/engineering_plastics/Ultramid_brochure.pdf
- [5] J. G. Kovács: 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] B. Harris.: *Fatigue in composites*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2003.
- [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] K. Singha.: *A Short review on Basalt Fibre*, International Journal of Textile Science 1, 19-28, 2012.
- [12] T. Deák, J. G. Kovács, J. S. Szabó: *Bazaltszál-erősítésű fröccsöntött poliamid mechanikai tulajdonságainak vizsgálata*, Anyagvizsgálók Lapja 15, 88-92, 2005.
- [13] T. Deák, T. Czigány, P. Tamás, Cs. Németh: *Enhancement of interfacial properties of basalt fiber reinforced nylon 6 matrix composites with silane coupling agents*. eXPRESS Polymer Letters 4, 590-598, 2010.
- [14] J. Jancar, J. F. Douglas,¹ F. W. Starr, S. K. Kumar, P. Cassagnau, A. J. Lesser, S. S. Sternstein, M. J. Buehler.: *Current issues in research on structure property relationships in polymer nanocomposites*. Polymer 51, 3321–3343, 2010.

- [15] 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.
- [16] P. R. Somani, S. P. Somani, M. Umeno.: *Planer nano-graphenes from camphor by CVD*. Chemical Physics Letters 430, 56–59, 2006.
- [17] S. Chatterjee, F. Nafezarefi, N.H. Tai, L. Schlagenhauf, F.A. Nüesch, 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.
- [18] T. V. Khai, D. S. Kwak , Y. J. Kwon , H. Y. Cho, T. N. Huan, H. Chung , H. Ham, C. Lee, N. V. Dan, N. T. Tung, H. W. Kim: *Direct production of highly conductive graphene with a low oxygen content by a microwave-assisted solvothermal method*. Chemical Engineering Journal 232, 346–355, 2013.
- [19] F. de C. Fim, J. M. Guterres, N. R. S. Basso, G. B. Galland: *Polyethylene/graphite nanocomposites obtained by in situ polymerization*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 48, 692-698, 2010.
- [20] M. A. Milani, D. González, R. Quijada, N. R. S. Basso, M. L. Cerrada , D. S. Azambuja, G. B. Galland: *Polypropylene/graphene nanosheet nanocomposites by in situ polymerization: Synthesis, characterization and fundamental properties*. Composites Science and Technology 84, 1–7, 2013.
- [21] 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.
- [12] N. V. Popov: *Carbon nanotubes: properties and application*, Materials Science and Engineering: R: Reports 43, 61-102, 2004.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] 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.
- [26] L. H. Sperling: *Interpenetrating Polymer Networks*, Advances in Chemistry; American Chemical Society: Washington, DC, 1994.
- [27] T. Turcsán, L. Mészáros: *Egymásba hatoló hálószerkezetű hőre nem lágyuló gyanta fejlesztése és vizsgálata*. Műanyagipari Szemle 5, 74-84, 2013.

- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] J. Szakács, L. Mészáros, T. Czvikovszky: *Farosttal társított polipropilén módosítása nanorészecskékkel*. Műanyag és Gumi 49, 305-308, 2012.
- [32] L. Mészáros: *Polimer mátrixú nanokompozitok fejlesztése*, PhD értekezés, BME Polimertechnika Tanszék 2010
- [33] W. E. Morton, J. W. S. Hearle: *Physical properties of textile fibers*, Butterworth & Co. Ltd. and The Textile Institute, London and Colchester, 1962.
- [34] 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.
- [35] [http://www.campusplastics.com/campus/en/datasheet/SCHULAMID%C2%AE6 + MV+13/A%252E+Schulman+GmbH/1/0a1535ea](http://www.campusplastics.com/campus/en/datasheet/SCHULAMID%C2%AE6+MV+13/A%252E+Schulman+GmbH/1/0a1535ea) (2013.10.16)

10. FÜGGELÉK

	Húzószilárdság [MPa]	Húzó rugalmassági modulus [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 [%]
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 ± 0,1

F2. táblázat: Szakadási nyúlás értékek

	Határhajlító szilárdság [MPa]	Hajlító rugalmassági modulus [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%]
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 ± 0,1

F4. táblázat: Száltartalom értéke különböző graféntartalmú 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

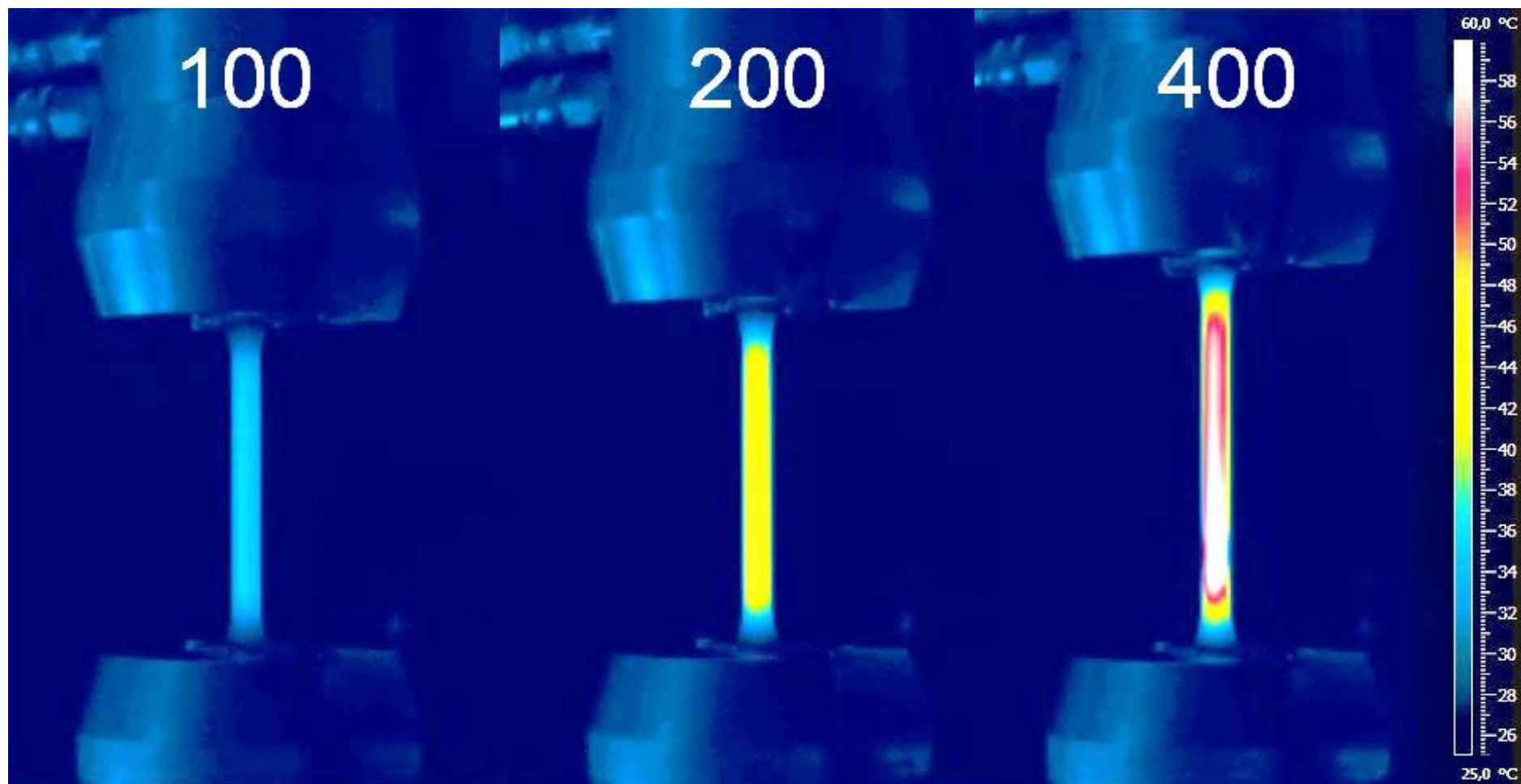
F5. táblázat: Szálhossz eloszlás gyakorisága

	MFI [g/10 perc]
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

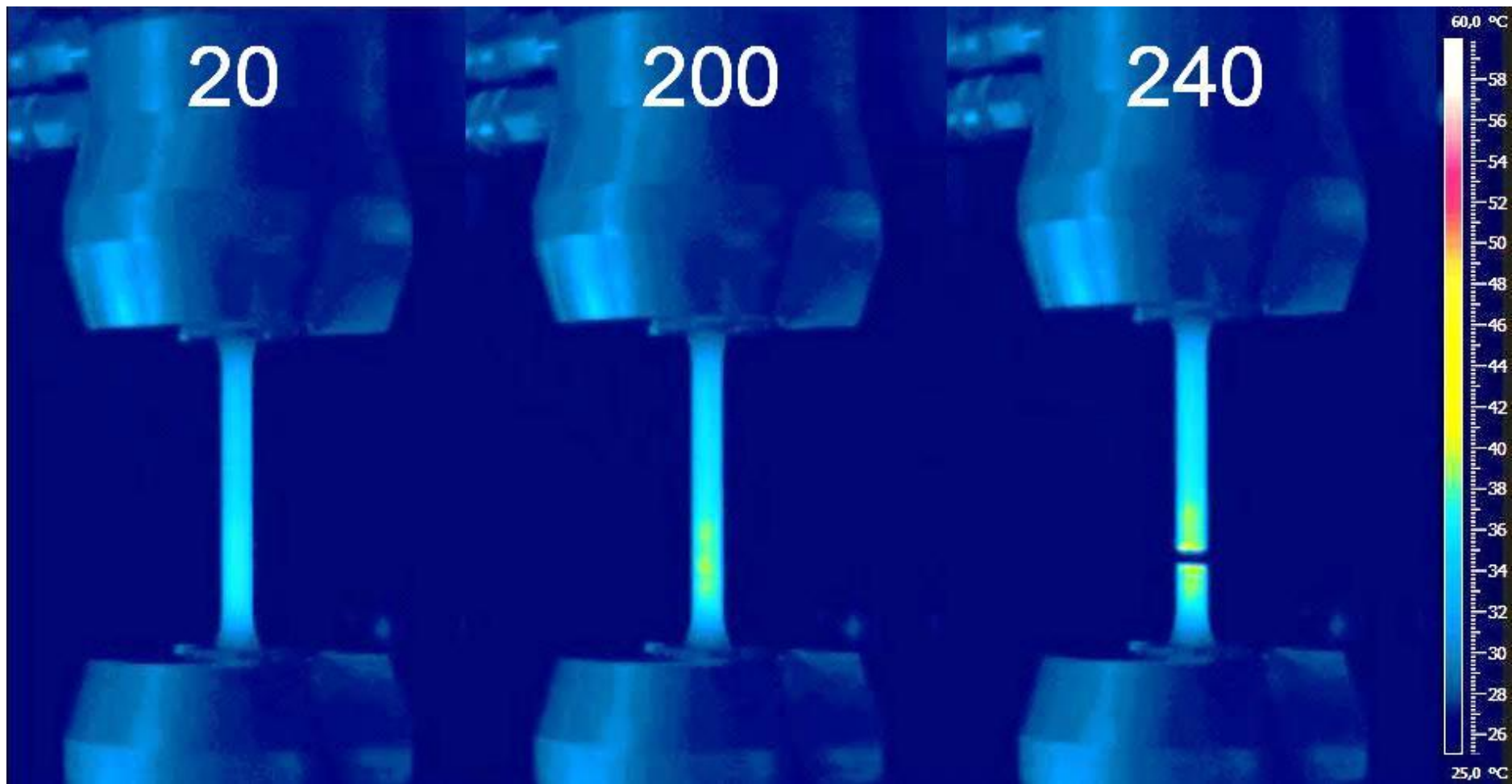
F6. táblázat: MFI értékek

Terhelés [%]	PA 6	PA 6+0,25GnP	PA 6+0,5GnP	PA 6+0,75GnP	PA 6+1GnP
	Ciklus [-]	Ciklus [-]	Ciklus [-]	Ciklus [-]	Ciklus [-]
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 [-]	Ciklus [-]	Ciklus [-]	Ciklus [-]	Ciklus [-]
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% graféntartalmú hibridkompozit fárasztása során kialakuló hőmérsékletek a próbatest felületén 70% terhelés esetén. A próbatestek felett található számok az aktuális ciklusszámot jelölik.