



BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM

GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR

POLIMERTECHNIKA TANSZÉK

TÓTH LEVENTE FERENC

TDK DOLGOZAT

SZÉNSZÁL/SZÉN NANOCSSŐ/SZÉN NANOSZÁL ERŐSÍTÉSŰ,
ÉGÉSGÁTOLT KOMPOZITOK VIZSGÁLATA

Témavezető:

Dr. Szabó Gábor

adjunktus

Konzulensek:

Dr. Molnár Kolos

adjunktus

Szolnoki Beáta

doktorandusz

Dr. Toldy Andrea

adjunktus

BUDAPEST, 2014

NYILATKOZATOK

Elfogadási nyilatkozat

Ez a TDK dolgozat a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Gépészmérnöki Kara által a TDK dolgozatokra előírt tartalmi és formai követelménynek megfelelően készült. E TDK dolgozatot a nyilvános bírálatra és nyilvános előadásra alkalmasnak tartom.

A beadás időpontja: 2014.10.22.

Szebényi Gábor

Nyilatkozat az önálló munkáról

Alulírott, *Tóth Levente Ferenc* (POYEZ2), a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Gépészmérnöki Karának hallgatója, büntetőjogi és fegyelmi felelősségem tudatában kijelentem és sajátkezű aláírással igazolom, hogy ezt a TDK dolgozatot meg nem engedett segítség nélkül, saját magam készítettem, és *dolgozatomban* csak a megadott *forrásokat* használtam fel. Minden olyan részt, amit szó szerint vagy azonos értelemben, de átfogalmazva más forrásból átvettem, egyértelműen, a hatályos előírásoknak megfelelően, a forrás megadásával megjelöltem.

Budapest, 2014.10.20.

Tóth Levente Ferenc

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretnék köszönetet mondani konzulenseimnek, Dr. Szabényi Gábornak, Dr. Molnár Kolosnak, Szolnoki Beának és Dr. Toldy Andreának a kutatómunkám és a TDK dolgozatom elkészítése folyamán nyújtott segítségükért és útmutatásukért. A kutatást az Országos Tudományos Kutatási Alapprogramok (OTKA K100949) támogatta.

TARTALOMJEGYZÉK

Köszönetnyilvánítás	4
Jelölések jegyzéke	7
1. Bevezetés.....	9
2. Szakirodalmi összefoglaló.....	11
2.1. Repülőgépek anyagaival szemben támasztott követelmények	11
2.2. Szén nanoszálak gyártástechnológiája	13
2.2.1. Az elektromos szálképzés elmélete.....	14
2.2.2. Elektromos szálképzés optimalizálása poliakrilnitrilre.....	17
2.2.3. PAN szálak stabilizálása és karbonizálása	18
2.2.4. Az előkarbonizálás jelentősége	20
2.2.5. Az elektromos szálképzéssel előállított szén nanoszálak jellemzői.....	22
2.3. Szén nanocsövek bemutatása	23
2.4. A hibrid nanokompozitok jellemzői.....	25
2.4.1. Hagyományos szénszál/szén nanoszál réteg erősítésű hibrid kompozitok .	26
2.4.2. Szén nanocső erősítésű epoxi mátrixú kompozitok	29
2.5. Hibrid nanokompozitok alkalmazhatósága a repüléstechnikában	31
3. Célkitűzés.....	33
4. Felhasznált anyagok, alkalmazott berendezések	34
4.1. Felhasznált anyagok	34
4.2. Alkalmazott berendezések	35
5. Szén nanoszál rétegek előállításának folyamata	36
5.1. Az alapanyag előállítása.....	36
5.2. Elektrosztatikus szálképzés	37
5.3. Stabilizálás	38
5.4. Karbonizálás.....	38
6. Előzmények – égésgátlót nem tartalmazó nanokompozitok összehasonlítása.....	40

6.1. Sűrűség és száltartalom vizsgálat	40
6.2. Dinamikus vizsgálatok	41
6.2.1. Charpy-féle ütvehajlító vizsgálat	41
6.2.2. Ejtődárdás vizsgálat	43
6.3. Hővezető képesség mérése	44
6.4. Égésgátlással kapcsolatos vizsgálatok	45
6.4.1. Mass loss típusú kaloriméteres vizsgálat	46
6.4.2. UL 94 éghetőségi vizsgálat	48
6.4.3. Limitált Oxigén Index (LOI) vizsgálat	48
7. Égésgátlót tartalmazó kompozitok tulajdonságainak összehasonlítása.....	49
7.1. Sűrűség és száltartalom vizsgálat	49
7.2. Statikus vizsgálatok.....	49
7.2.1. Hárompontos hajlító vizsgálat.....	49
7.2.2. Szakító vizsgálat.....	50
7.3. Folyékony égésgátlóval (RDP) ellátott gyanták összehasonlítása	51
7.3.1. Hárompontos hajlító vizsgálat.....	51
7.3.2. SEM vizsgálat	52
7.4. Elektromos vezetőképesség mérése	52
7.4.1. Rétegekre merőleges irányban mért elektromos vezetőképesség	52
7.4.2. Rétegekkel párhuzamosan, szálirányban és szálirányra merőlegesen mért elektromos vezetőképesség	53
7.5. Égésgátlással kapcsolatos vizsgálatok	54
7.5.1. Mass loss típusú kaloriméteres vizsgálat	54
7.5.2. UL 94 éghetőségi vizsgálat	55
7.5.3. Limitált Oxigén Index (LOI) vizsgálat	56
8. Összefoglalás.....	57
9. Summary	58
10. Felhasznált Irodalom	59
11. Mellékletek.....	61

JELÖLÉSEK JEGYZÉKE

A jegyzék a dolgozatban előforduló jelölések elnevezését, valamint fizikai mennyiségek esetén azok mértékegységét tartalmazza. Az egyes mennyiségek jelölése – ahol lehetséges – megegyezik a hazai és a nemzetközi szakirodalomban elfogadott jelölésekkel.

Latin betűk

Jelölés	Megnevezés, megjegyzés, érték	Mértékegység
A	próbatest keresztmetszete	m ²
A _k	kontaktfelület	cm ²
$\frac{dT}{dx}$	hosszegységenkénti hőmérséklet-változás	K/m
E _{pm}	maximális erő megjelenésekor mért perforációs energia	kJ/m
E _{pvég}	ütközés végpontjánál mért perforációs energia	kJ/m
E _v	végpontban mért energia	kJ
F	hővezető keresztmetszet	m ²
m _e	erősítőanyag tömege	g
m _k	kompozit minta teljes tömege	g
m _{ket}	kompozit minta etanolban mért tömege	g
m _{klev}	kompozit minta levegőben mért tömege	g
$\dot{Q}$	hőáram	W
R	mért ellenállás	ohm
T _{et}	etanol hőmérséklete	°C
V _k	kompozit minta térfogata	cm ³
w ₁	minta vastagsága	cm
w ₂	minta kontaktfelületre merőleges vastagsága	cm

Görög betűk

Jelölés	Megnevezés, megjegyzés, érték	Mértékegység
δ_a	fajlagos átvezetési ellenállás	ohm·cm
δ_f	fajlagos felületi ellenállás	ohm·cm
κ_a	fajlagos átvezetőképesség	S·cm ⁻¹
κ_f	fajlagos felületi vezetőképesség	S·cm ⁻¹
λ	hővezetési tényező	W/mK
$v_{m/m\%}$	tömegszázalékban kifejezett száltartalom	%
$v_{V/V\%}$	térfogatszázalékban kifejezett száltartalom	%
ρ_e	erősítőanyag sűrűsége	g/cm ³
ρ_{et}	etanol sűrűsége	g/cm ³
ρ_k	kompozit sűrűsége	g/cm ³
σ_D	duktilitási tényező	-
$\sigma_{ütvég}$	ütközés végpontjánál mért ütte hajlító szilárdság	kJ/m ²

Rövidítések

Rövidítés	Megnevezés
AP1	az adott AP 422-vel ellátott minta 1 m/m% foszfort tartalmaz
AP2	az adott AP 422-vel ellátott minta 2 m/m% foszfort tartalmaz
AP3	az adott AP 422-vel ellátott minta 3 m/m% foszfort tartalmaz
AP4	az adott AP 422-vel ellátott minta 4 m/m% foszfort tartalmaz
AP5	az adott AP 422-vel ellátott minta 5 m/m% foszfort tartalmaz
DMF	dimetil-formamid
E	epoxi
EC	epoxi + szén nanocső
ECS_AF	epoxi + szén nanocső + szén nanoszál nanocsővel (csak alul és felül)
EH	epoxi + hagyományos szénszál
EHC	epoxi + hagyományos szénszál + szén nanocső
EHCS_AF	epoxi + hagyományos szénszál + szén nanocső + szén nanoszál nanocsővel (csak alul és felül)
EHCS_M	epoxi + hagyományos szénszál + szén nanocső + szén nanoszál nanocsővel (mindenhol)
EHCS0F3_M	epoxi + hagyományos szénszál + szén nanocső + szén nanoszál nanocső nélkül (mindenhol) + folyadék (RDP) égésgátló
EHCS_R	epoxi + hagyományos szénszál + szén nanocső + szén nanoszál nanocsővel (rétegek között)
EHS_AF	epoxi + hagyományos szénszál + szén nanocső + szén nanoszál nanocsővel (csak alul és felül)
EHS_M	epoxi + hagyományos szénszál + szén nanoszál nanocsővel (mindenhol)
EHS0F3_M	epoxi + hagyományos szénszál + szén nanoszál nanocső nélkül (mindenhol) + folyadék (RDP) égésgátló
EHS_R	epoxi + hagyományos szénszál + szén nanoszál nanocsővel (rétegek között)
ES_AF	epoxi + szén nanoszál nanocsővel (csak alul és felül)
F1	a folyadék (RDP) égésgátlóval ellátott minta 1 m/m% foszfort tartalmaz
F2	a folyadék (RDP) égésgátlóval ellátott minta 2 m/m% foszfort tartalmaz
F3	a folyadék (RDP) égésgátlóval ellátott minta 3 m/m% foszfort tartalmaz
PAN	poliakrilonitril
PP	polipropilén
PTFE	politetrafluoretilén
SEM	pásztázó elektronmikroszkóp (Scanning Electron Microscope)

1. BEVEZETÉS

A műszaki termékek fejlődése folyamán az egyik leglátványosabb eredményt az anyagtudomány területén érték el az elmúlt évtizedekben. Újításai szinte minden iparágban nyomon követhetőek, az orvostudománytól kezdve a járműfejlesztéseken és az elektrotechnikán át egészen a csomagolásgyártásig.

Eddigi fejlődésünket áttekintve elmondható, hogy a jelentősebb kutatásokat, fejlesztéseket általában a hadiiparban és az űrtechnológiában végzik, hiszen az egymással versengő fejlett országok nagy mennyiségű pénzt áldoznak arra, hogy az elért eredményeikkel előnyhöz jussanak más államokkal szemben. Az említett területek újításai csak bizonyos idő elteltével, fokozatosan jutnak el más iparágakhoz is. A járműgyártást példának véve, a hadiiparban és űrtechnológiában elért fejlesztések közül a járműveket is érintőket először a repülőgépgyártó vállalatok vezetik be, majd a gépjárműiparon keresztül válnak ezek az újítások mindenki számára elérhetővé. Természetesen a repülőgépeket és gépjárműveket gyártó cégek ezeket az új technológiákat nem egyszerűen csak átveszik, megveszik, hanem újabb fejlesztéseket, módosításokat, költségkímélő megoldásokat is bevezetnek. A gépjárműipar fejlődésében komoly szerepe van a csúcskategóriás motorsportok közismerten nagy anyagi ráfordításával járó újításainak is, amelyekre pedig részben hatással vannak a repüléstechnikában elért eredmények.

A járműipari fejlesztések idővel más iparágakban is fellelhetőek lesznek, hiszen az anyagtudományt példának véve, a súlycsökkentés szinte mindenhol nagy jelentőséggel bír, főleg ha az intenzív anyagjellemzők nem romlanak, vagy még javulnak is.

Látható, hogy a repülőgépekkel kapcsolatos fejlesztéseknek hatása van egyéb ágazatokra, bizonyos mértékben hozzájárulnak azok további fejlődésének elősegítéséhez. Ez alól a repüléstechnikában alkalmazni kívánt hibrid- és nanokompozitok, vagy a hibrid nanokompozitok sem lesznek kivételek köszönhetően kiváló tulajdonságaiknak és sokszínűségüknek.

A hibrid kompozit megfelelő minőségének és változatosságának oka, hogy a többféle erősítő- és/vagy mátrixanyag használatával – megfelelő társítás esetén – mindegyik alkotó előnyös tulajdonsága egymást erősítve is megjelenhet, és az ilyen társított anyagoknak rengeteg kombinációját lehet elkészíteni a felhasználás feltételeitől függően.

A nanokompozitok esetén a szén nanorészecskék páratlan elektromos, termikus és mechanikai, ezen belül szilárdsági és rugalmassági tulajdonságai figyelemre méltóak. Ha ezekhez a nanokompozitokhoz egyéb alkotókat is társítunk – hibrid nanokompozitokat

létrehozva – akkor újabb lehetőségek állnak rendelkezésünkre az egyre növekvő piaci igények kielégítésére.

TDK dolgozatom a korábbi szakdolgozatom folytatásaként készült, a szakdolgozatban elért eredményeimet a 6. fejezet tartalmazza. A kutatómunka alapját az adta, hogy korábban a Polimertechnika Tanszék lehetőséget kapott arra, hogy az Airbus gépeihez hibrid kompozitok fejlesztésének lehetőségeit vizsgálja.

Ezen munkámmal szeretnék részt venni ezen újszerű anyagok kutatásában, megismerésében. Olyan epoxigyanta mátrixú hibrid nanokompozitokat állítottam elő és vizsgáltam meg mechanikai, elektromos- és termikus tulajdonságok, valamint éghetőség szempontjából, amelyek hagyományos szénszál, szén nanoszál és szén nanocső erősítőanyagot tartalmaznak. Ezen mintákat olyan szempontból hasonlítom össze, hogy a hozzáadott különböző típusú égésgátló adalékanyagok milyen változásokat eredményeznek a tulajdonságaikban. A szénszálak és a szén nanoszálak rétegek formájában vannak jelen a kompozitban, míg a nanocsövek, mintától függően, az epoxigyantába és a szén nanoszálak alapanyagába lettek egyenletesen elkeverve.

Ebben a TDK dolgozatban (és korábbi szakdolgozatban) előállított és megvizsgált hibrid nanokompozitok fejlesztésére a piacon komoly igény van, kutatásuk még korántsem lezárt, további vizsgálatok és elemzések szükségesek a bennük rejlő lehetőségek megismerésére.

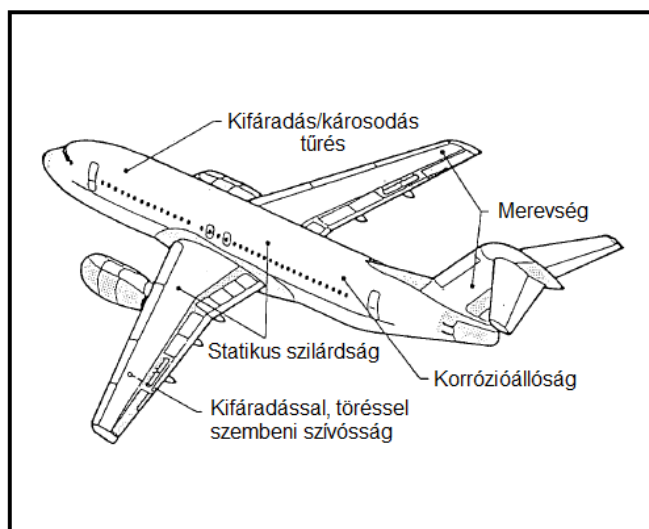
2. SZAKIRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ

Irodalomkutatásom során igyekeztem a hibrid kompozitok és a nanoerősítések területéről minél több hasznos információt leírni, különös tekintettel a nanoszálak gyártására, hiszen ez a terület igen újszerű, és véghezvitele korántsem egyszerű.

2.1. Repülőgépek anyagaival szemben támasztott követelmények

Egy új repülőgéptípus kifejlesztése újabb és újabb szerkezeti anyagok bevezetését segíti elő, mivel a repüléstechnikában az egyik fő cél a súlycsökkentés [1]. Ennek oka, hogy a légitársaságok költségeinek egy jelentős részét az üzemanyag teszi ki. Az utazás folyamán annál kevesebb kerozint kell eltüzelní, minél kisebb a szállítani kívánt teher. A legnagyobb súlycsökkentési lehetőséget a repülőgép vázának, külső burkolatának, hajtóművének, futóművének, szárnyának illetve a belső térben levő, az emberek szállítását lehetővé vagy kényelmesebbé tevő berendezések, például ülések, belső burkolat, padlólapok anyagának megfelelő kiválasztása, fejlesztése jelenti. Érdekes tehát minél kisebb sűrűségű anyagot választani, de ehhez olyan újszerű változatok szükségesek, amelyek a fellépő terheléseknek, igénybevételeknek ugyanúgy, vagy akár magasabb szinten megfelelnek.

Egy új anyag bevezetéséhez az első lépés a repülőgép különböző komponenseihez tartozó tervezési kritériumok megismerése [1]. A repülőgéptörzs, a szárny és a függőleges vezérsík legfontosabb követelményeit az 1. ábra szemlélteti.



1. ábra Repülőgép anyagaival szemben támasztott legfontosabb követelmények a betöltött szerepük szerint [1]

Az előzőekben bemutatott követelményeket részletezve a következőket mondhatjuk: fontos a szárny megfelelő merevsége, statikus és nyomószilárdsága, a lepattozásnak,

repedésképződésnek és feszültségi korrózióknak való ellenállása [1]. A repülőgéptörzs felülete is álljon ellen a lepattogzásnak, repedésképződésnek, legyen jó a kifáradással, töréssel szembeni szívóssága, és gátolja meg az esetleg kialakult repedés további növekedését, valamint legyen korrózióálló. Ezek tudatában csak olyan anyag kerülhet bevezetésre, amelyik nagyszilárdságú, alacsony sűrűségű, nagy a rugalmassági modulusza, megfelelő szívósságú, korrózióálló és jó kifáradási tulajdonságokkal rendelkezik.

Mielőtt egy új anyagot beépítenek egy repülőgéptípusba, számos vizsgálatot végeznek el rajta [2]. Ahhoz, hogy jelen esetben egy kompozit igazoltan alkalmas legyen repülésre való felhasználáshoz a következőknek kell megfelelnie: termikus vizsgálat, melynek során megállapítják, hogy milyen mértékben nyeli el és veri vissza a hőt, illetve mekkora a burkolat hővezetési tényezője. Ezenkívül figyelemmel kísérik a nedvesség felszívódását a lehető legnagyobb környezeti hőmérsékleten, valamint különböző mechanikai, fizikai és kémiai vizsgálatokat is végeznek.

Az újonnan bevezetésre kerülő kompozitoknak nem elég az előbbi alapfeltételeknek megfelelni, hanem egyéb szempontok is meghatározóak a végső kiválasztásukban. Fontos, hogy jó elektromos vezető legyen a külső burkolat, mivel így egy villámcsapás esetén, ami igen gyakran előfordul repülés közben, az elektromos áramot elvezeti, ezáltal a belső tér és az elektromos rendszerek sértetlenek maradnak [3]. A beépített anyagoknak nagy hőmérséklettartományban kell megőrizniük a jellemzőiket, fontos a megfelelő hidegtűrés, hiszen a több kilométeres magasságokban a hőmérséklet a -40°C -ot is elérheti. Elvárás továbbá, hogy UV álló gyanta legyen az alapja. Előnyös, ha a szerkezeti elemek könnyen és gyorsan javíthatóak vagy cserélhetőek.

A súlycsökkentésnek nagy lökést adott a szén és aramid erősítésű kompozitok használatának elterjedése a repülőgépiparban. Míg az 1960-as években a repülőgépek szerkezeti anyagainak csupán 1-3 m/m%-át tették ki a kompozitok, mára ez a szám az 50 m/m%-ot is eléri a Boeing B787 és az Airbus A350 típusában [2] (2. ábra). Manapság egyre újabb ötletek és megoldások látnak napvilágot a kompozitok területén. Egyre nagyobb szerepet kapnak az alakemlékező polimerek, illetve a hibrid kompozitok, valamint a nanométeres nagyságrendbe eső erősítőanyagokat tartalmazó kompozitok is.

Hibridkompozitról akkor beszélünk, ha a kompozit többféle mátrix- és/vagy erősítőanyagból áll. Komoly kutatásokat folytatnak olyan reprodukálható minőségű hibridkompozitok területén, amelyek a hagyományos szénszálakon kívül olyan szén nanoszál rétegeket is tartalmaznak, amelyeknek vastagsága a mikrométeres tartományba esik [4]. Ahhoz, hogy ez az újszerű kompozit a tömeggyártásban is megjelenjen, a tulajdonságait

pontosan meg kell ismerni. Fontos figyelemmel kísérni, hogy a gyártási paraméterek, valamint az alapanyagok, illetve azok koncentrációja hogyan befolyásolják a végső jellemzőket. Ezeken kívül elvárható, hogy az azonos típusú minták esetében hasonló tulajdonságokkal rendelkezzen a vizsgált kompozit, és az anyagtulajdonságok szórása minimális legyen.

A kívánt eredményekhez az első lépés az újonnan bevezetett gyártási technológiák megismerése, optimalizálása, és az esetleges továbbfejlesztése, valamint a hibrid nanokompozitok repüléstechnikában fontos jellemzőinek felderítése.



2. ábra B787 kompozit szárnya [3]

2.2. Szén nanoszálak gyártástechnológiája

A szénszálak közel 90%-nak poliakrilnitril (PAN) a prekursora, vagyis az ebből az anyagból képzett szálakat szenesítik el az erősítőanyag előállításához. A PAN szálak ilyen nagymértékű alkalmazásának a jó mechanikai tulajdonságai, stabilitása és a szénszál gyártásához megfelelő szerkezete az oka. Ezen az anyagon kívül fenolból, műselyemből és szurokból is állítanak elő szénszálakat, de ezek kisebb mértékben terjedtek el, mivel a PAN a műselyemnél nagyobb mértékben szenesedik el, a szurok pedig jellemzőit tekintve nem reprodukálható. A szurok előnyeként kell megemlíteni, hogy a PAN szálnál jobban grafitosodik, ezért az elkészült szénszál nagyobb modulusszal is rendelkezik [5-6].

A PAN alapanyagú szénszálgyártás folyamata három lépésre bontható. Először is a prekursor anyagból valamilyen technológiával szálakat képeznek, majd ezeket stabilizálják és karbonizálják [5].

A szén nanoszálak gyártásának is ez a három lépés az alapja, de ebben az esetben elektrosztatikus szálképzést alkalmaznak, mellyel folyamatos szálakat lehet előállítani a 10 nm – 10 μ m közötti átmérő tartományban [6].

A vizsgálataimhoz felhasználni kívánt nanoszálakat elektromos szálképzés módszerével fogom előállítani poliakrilnitril prekursor anyagból, ezért ezt az eljárást érdemes a továbbiakban részletesebben elemezni.

2.2.1. Az elektromos szálképzés elmélete

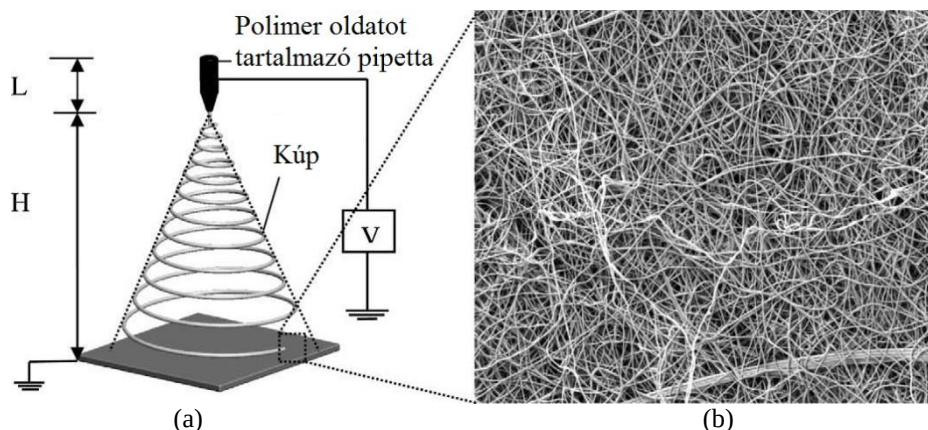
Az elektromos szálképzés, vagy angol nevén electrospinning, egy olyan eljárás, amellyel – a folyamat során kialakított nagy elektrosztatikus erők segítségével – szál hozható létre [7].

Erről az eljárásról már 1902-ben is jelent meg publikáció a korabeli szakirodalomban, de csak az 1990-es években vált eggyé a neve a kis szálátmérőjű folyamatos szálképzéssel. Mára ezzel a módszerrel a szálak vastagsága a $0,01 - 10 \mu\text{m}$ -es tartományba esik [8].

A technológia lényege, hogy a bevezetett magasfeszültség a polimer oldatot olyan ultrafinom szálakká alakítja át, amelyeknek az átmérője nanométeres nagyságrendbe esik [7]. A berendezéshez szükséges egy polimer oldatot tartalmazó pipetta, vagy fecskendő, egy feszültségforrás, amely képes $10 - 50 \text{ kV}$ feszültséget előállítani, valamint egy földelt, vezetőképes ernyő, ami felfogja és összegyűjti a létrehozott szálakat. Az előbb említett fecskendő tűje, mint egy elektróda, elektromosan feltölti a polimer oldatot, míg az ezzel ellentétes elektróda a szálgyűjtőhöz van csatlakoztatva.

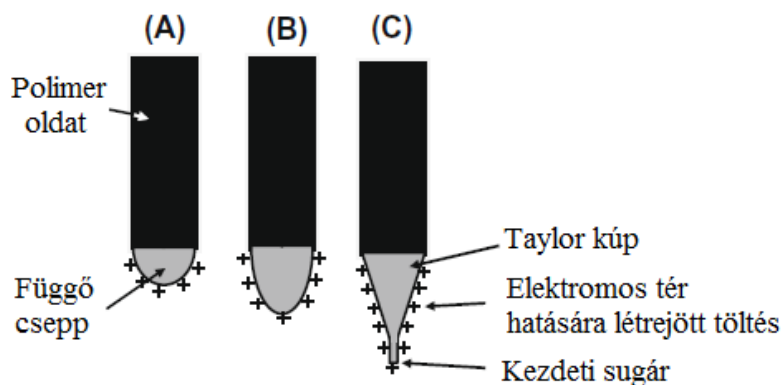
A 3. ábra szemlélteti a berendezés vázlatát, ahol L adja meg a pipetta hosszát, H a csúcs és a gyűjtő közötti távolságot, V pedig a feszültségforrást szimbolizálja. A kép jól mutatja, hogy a polimer oldatot tartalmazó sugár a pipetta csúcsából kiindulva egy tölcser alakú pályán halad végig, egészen addig, amíg a szálgyűjtőre fel nem tapad szál formájában. A szálak orientációja, ahogy a 3. ábra is mutatja, teljesen véletlenszerű, rendezettséget nem mutat.

A nagy térerősségű elektrosztatikus tér hatására az oldat – ami az elektródának köszönhetően töltéssel rendelkezik – a földelt fém gyűjtőlemez felé gyorsul [7]. Kis elektrosztatikus térerő esetén, az oldat felületi feszültségének köszönhetően, a pipetta csúcsán megjelenő csepp nem fog leesni. Ahogy az elektromos térerősség növekszik, a folyadék felszínén létrejövő feszültségek taszítani fogják egymást, és ezzel nyírófeszültséget hoznak létre. Ezek a taszító erők a felületi feszültséggel ellentétes irányban hatnak, aminek eredményeképpen a függő csepp kúp formájúra fog nyúlni, ez a felület jelenti a kezdeti állapotot. A kialakult kúpot Taylor-kúpnak nevezzük, létrejöttét a 4. ábra szemlélteti. Amikor a feszültség eléri a kritikus értéket, az erők egyensúlya megszűnik, és egy töltött sugár kiáramlik a kúpformájú csepp csúcsából, és tölcser alakú pályán halad végig. A kialakult sugár átmérője – a hossz növekedése mellett – csökken egészen addig, amíg lerakódik a szálgyűjtőre.



3. ábra Elektromos szálképző berendezés vázlata (a), valamint az ezzel a módszerrel létrehozott PA 6.6 szálakról SEM eljárással készített kép (b) [7]

A folyamat három fizikai típusú instabilitással magyarázható, amelyek a sugáron tapasztalhatóak [7]. Ezek hatással vannak a lerakodott szálak méretére és geometriájára.



4. ábra Taylor-kúp kialakulásának illusztrációja. (A) Az elektromos tér felületi töltést hoz létre a polimer oldatban. (B) A függő csepp nyúlása, (C) a töltések közt kialakuló taszítás hatására a függő csepp Taylor-kúp formáját veszi fel. A kúpból egy apró folyadékszál kezd el növekedni [7]

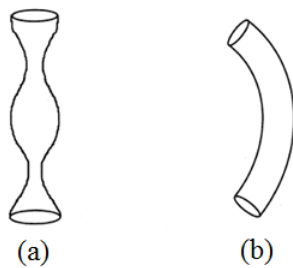
Az első a tengelyszimmetrikus Rayleigh instabilitás (5. ábra), amely akkor fordul elő, amikor az elektromos térerősség túl kicsi, vagy ha az oldat viszkozitása az optimális értéknél kisebb. Nagyon kis viszkozitású oldatokat alkalmazva a sugár szétesik, ami a szálmorfológiában gyöngyök megjelenéséhez vezet. Hatására az oldat csomósodni fog és az elektromos térrel szembeni ellenállása elégtelen lesz. Ez a jelenség megakadályozható nagy elektromos tér alkalmazásával, illetve nagyobb koncentrációjú polimer oldat használatával [7, 9].



5. ábra Rayleigh instabilitás illusztrációja [9]

A kezdeti egyenes szakasz után – ahol a Rayleigh instabilitás fejtheti ki hatását – a polimer sugárra két másik jelenség is hatással van. Az egyik a tengelyirányban oszcilláló, amely tengelyszimmetrikus (6. ábra (a)), a másik pedig a hajlító, amely nem tengelyszimmetrikus instabilitás (6. ábra (b)). Ezek növelik a töltések közötti taszítóerőt, ami a sugár nyúlását és elvékonyodását fokozza, valamint ennek a két instabilitásnak a hatására halad tölcser alakú pályán végig a sugár. Nagyobb elektromos tér és elegendő töltéssűrűség gyengíti a tengelyszimmetrikus instabilitásokat, és erősíti a nem tengelyszimmetrikus instabilitást (6. ábra (b)). Az utóbbi hatására létrejövő hajlító erő nagymértékben megnyújtja a sugarat, ami a folyamat végén szilárd ultrafinom szál formájában lerakódik a földelt elektródára [7, 10].

Az elektromos szálképzéssel létrehozott szál átmérőjére legnagyobb mértékben a polimer oldat koncentrációja és vezetőképessége, az oldószer típusa, és az oldat adagolási sebessége van hatással [7].



6. ábra Tengelyszimmetrikus, más néven tengelyirányban oszcilláló (a), és nem tengelyszimmetrikus, vagyis hajlító (b) instabilitás hatása a folyadéksugárra [10]

Optimális esetben a kialakuló szálak kör keresztmetszetűek (7. ábra (a)), de az oldószer gyors párolgása esetén előfordulhat, hogy lapos szálak keletkeznek (7. ábra (b)). Ennek az az oka, hogy az oldószer egy része csapdába esik a szálon belül, és amikor ez az oldat elpárolog, a szál összeomlik lapos övszerű formát eredményezve.

Fridrikh és társai [11] a szálátmérő meghatározására egy analitikus modellt alkottak meg, amit az (1) összefüggés mutat be:

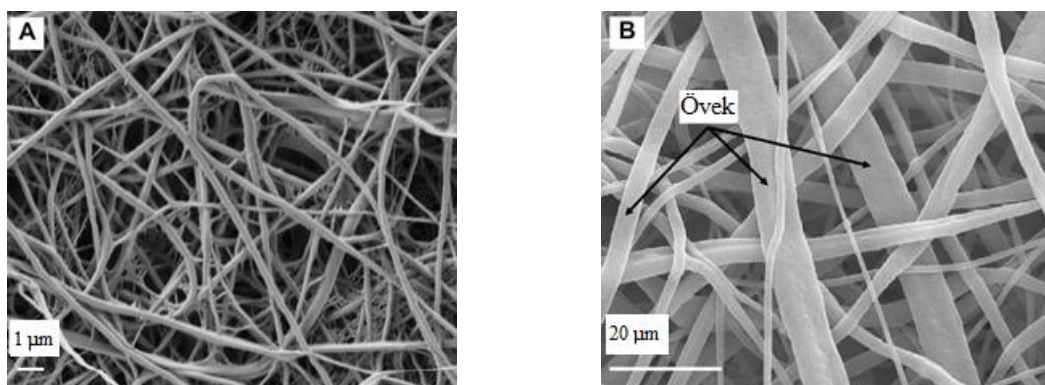
$$D = \left(\gamma \varepsilon \frac{Q^2}{I^2} \frac{2}{\pi \left(2 \ln \left(\frac{l}{d} - 3 \right) \right)} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

Ebben a kifejezésben D a szálátmérő, γ az oldat felületi feszültsége, ε a dielektromos állandó, Q az oldat térfogatárama, I a sugár által szállított elektromos áram, l a kezdeti sugárhossz, d pedig a fűvóka átmérője [7].

Ez az (1)-es összefüggés nem terjed ki minden olyan paraméterre, amely befolyásoló lehet. Az oldatot Newtoni folyadéknak tekinti, nem veszi figyelembe az illékonyságát, valamint hogy a polimer is szállít el töltéseket. Tehát a kiszámolt átmérő pontossága függ a polimer

töltéshordozó képességétől, kevésbé vezető anyag esetén pontosabb értéket ad. Az oldat illékonyága is kedvezőtlenül befolyásolja az eredményt.

A gyűjtőlemeznek is hatása van a szálak elrendeződésére. Ha vezető anyagot használunk erre a célra, akkor az segít a töltéseket eloszlatni és így csökkenti a szálak közötti taszítást, ezáltal a lerakodott szálak egyenletesen és sűrűn fognak elhelyezkedni [7]. Ha szigetelőt alkalmazunk, akkor az nem vezeti el a töltéseket, így a szálak taszítani fogják egymást, ezért kisebb lesz a szálsűrűség.



7. ábra SEM kép tipikus kör keresztmetszetű szálakról (A), és lapos szálakról (B) [7]

2.2.2. Elektromos szálképzés optimalizálása poliakrilonitrilre

Ali és El-Hamid [12] DMF-ben (dimetil-formamid) oldott 100 000 g/mol átlagos molekulatömegű poliakrilonitrillel (PAN) végzett elektromos szálképzéssel kapcsolatos kísérleteket, és az eredmények alapján optimalizálták a folyamatot.

A szálképzés folyamán a fecskendő tüje és a gyűjtőlemez közötti H távolságot (3. ábra) 5, 10, illetve 15 cm-re állították [12]. Töltéssűrűség, E/H értékének 1,5; 2; 2,5; 3 (kV/cm) választottak, ahol E az elektromos térerősséget jelöli. A száladagolási szöget $\theta = 0^\circ, 15^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 75^\circ, 90^\circ$ -ra állították, a fecskendőt elhagyó oldat átmérője 1,1 mm, a fém szálgyűjtő 10x10 cm-es nagyságú, a méréseket szobahőmérsékleten végezték. A PAN/DMF koncentráció 4, 6, 8, 10, és 12 m/m% között változott.

Az elkészült mintákat pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) vizsgálták. Megállapították, hogy a koncentráció optimális tartománya 6-10 m/m% között mozog, ebben az esetben 80-150 nm-es átmérőjű szálak alakulnak ki. H paraméternek is fontos hatása van a szálátmérőre, az optimális érték $H = 10$ cm, ekkor az átlagos szálátmérő 116,8 nm, aminek a szórása 37,7 nm. A távolság 5, illetve 15 cm-re történő állítása, a szálátmérő növekedését idézte elő mindkét esetben. Az optimális száladagolási szöget 0, 45° és 90° foknak vették, ezek adtak egységes szálszerkezetet, 131,6 nm átlagos szálátmérővel és 13,1 nm szórással. Ha ezt a

szöveget az optimálistól eltérőre állították, akkor minimum kétszer – háromszor nagyobb szálátmérőt eredményezett a folyamat. A töltéssűrűség megfelelő értéke 2,5 kV/cm, itt az átlagos szálátmérő 116,8 nm, szórása 37,7 nm. 1,5; 2 és 3 kV/cm esetén a szálak átmérője körülbelül kétszerese lett az optimális töltéssűrűséggel kialakultaknak.

Wu és társai is [13] hoztak létre elektromos szálképzéssel nanoszálakat, DMF-ben 10 m/m% PAN-t és 5 m/m% acetont oldottak fel. Az E térerősséget 11 kV-ra, a távolságot pedig 15 cm-re állították be. Látható, hogy ezek az értékek különböznek Ali és El-Hamid által optimálisnak vélttől, ami a várakozásnak megfelelően nagyobb, 400 nm-es szálátmérőt eredményezett.

Egy másik kutatás folyamán 10 m/m%-os DMF/PAN oldatból hoztak létre nanoszálakat ugyancsak elektromos szálképzéssel, melynek során 20 kV feszültségű térerősséget, és 10 cm-es H távolságot állítottak be. Ezekkel az értékekkel átlagosan 206 nm átmérőjű szálak keletkeztek [5].

Ezekből a példákban láthatóan Ali és El-Hamid helyes következtetéseket vontak le a megfelelően kicsi szálátmérő beállításával kapcsolatban. Wu és társai 15 cm-es távolságot és 11 kV térerősséget hoztak létre, ez ténylegesen nagyobb szálátmérőt eredményezett, míg a harmadik példa esetében már 10 cm távolságot állítottak be, és a töltéssűrűség is közelített a 2,5 kV/cm felé, így észrevehetően a szálátmérő is 206 nm értékűre csökkent.

2.2.3. PAN szálak stabilizálása és karbonizálása

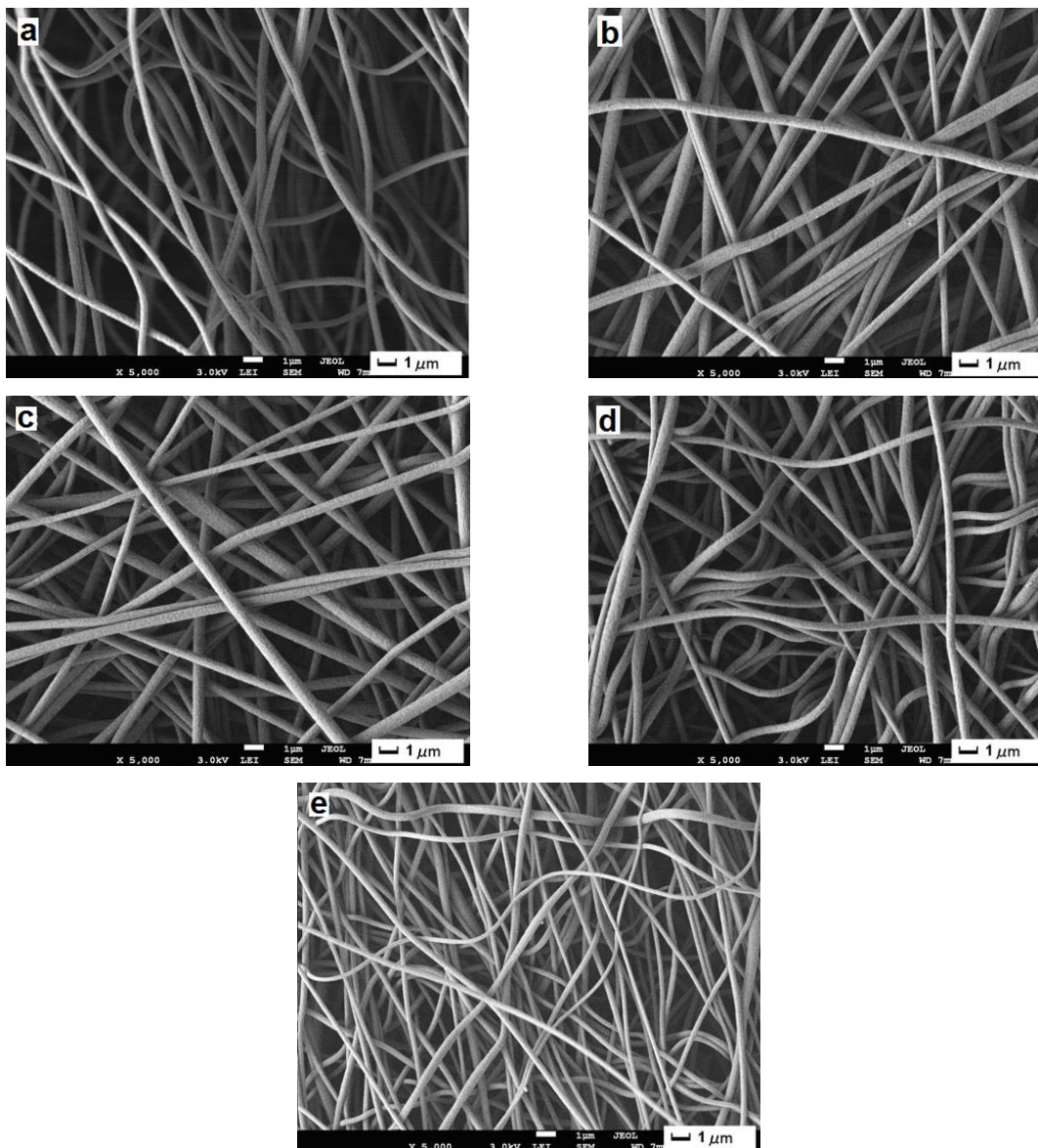
Miután megtörtént a PAN szálak előállítása elektrosztatikus szálképzéssel, a stabilizálás következik levegő atmoszférában, végezetül nitrogén atmoszférában kell karbonizálni a félkész szálakat. Az elkészült szénszálak mechanikai tulajdonságai a prekursor anyagától, valamint a stabilizálás és karbonizálás paramétereitől függenek.

A stabilizálás lépése nélkülözhetetlen a megfelelő minőségű szénszálak előállításához. Ennek folyamán 250-280°C-on hőkezelik a PAN szálakat. Az utána következő karbonizálás hőmérséklettartománya 800-3000°C között van [13, 14].

A 8. ábra a PAN nanoszálakat mutatja utóhőkezelés nélkül (a), stabilizálás után (b), (c), (d), és karbonizált állapotban (e) [13]. A nanoszálak átlagos átmérője a hőkezelések előtt 400 nm. A stabilizálást egy órán keresztül végezték, (b) 250, (c) 265 és (d) 280°C-on, a szálak átmérője és morfológiája a stabilizálás után a kezdőállapothoz képest nem változott jelentősen.

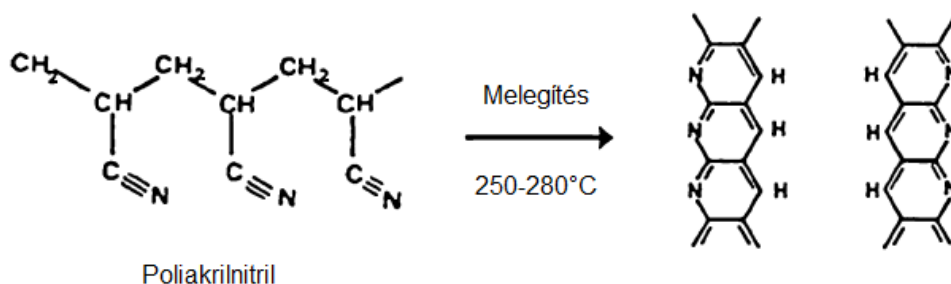
Fontos viszont, hogy stabilizáláskor a lejátszódó kémiai reakciók hatására egy termikus szempontból stabilabb szerkezet alakul ki, ennek köszönhetően a PAN nanoszálak nem

olvadnak meg, nem tapadnak egybe a karbonizáció hatására. Ennek az az oka, hogy a stabilizációkor lejátszódó ciklizáció, dehidrogenizáció és kettős kötések létrejötte miatt a molekulák között úgynevezett ciklizált gyűrűs, vagy más néven létrapolimer szerkezet alakul ki, amely igen ellenálló a magas hőmérséklettel szemben (9. ábra).



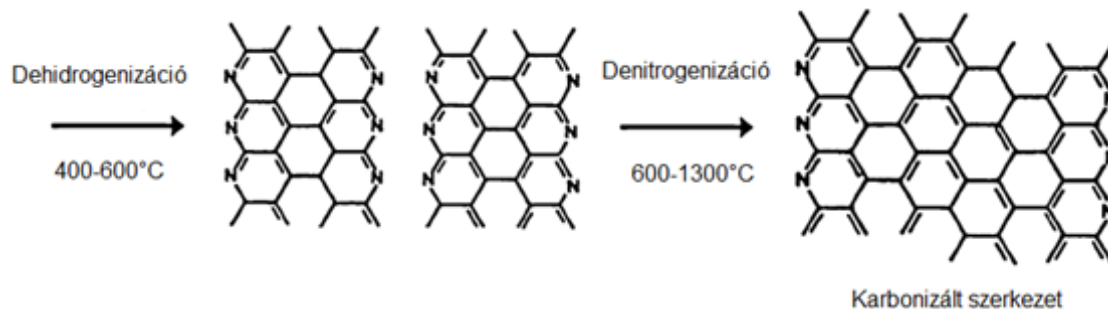
8. ábra Nanoszálakról készült SEM képek. PAN prekursor nanoszál (a), stabilizált PAN nanoszálak: 250°C/1 h (b), 265°C/1 h (c), 280°C/1 h (d), a (d) ábrán látható minta 1000°C-on karbonizált változatát az (e) kép mutatja [13]

A stabilizáció a szálak színében is változást okoz, a hőkezelés hőmérsékletétől és idejétől függően a sárgától egészen a sötétbarna árnyalatig találhatunk mintákat. Az egyre sötétedő színt, a növekvő relatív széntartalom, és a gyűrűs szerkezet folyamatos kialakulása okozza. Ezért megállapítható, hogy az a kedvező, ha a stabilizáció értékeit úgy állítjuk be, hogy a hőkezelés után barnás színárnyalatú nanoszál mintát kapjunk [13].



9. ábra PAN nanoszálak stabilizációjának a vázlata, baloldalon a kiindulási állapot, jobboldalon az úgynevezett létrapolimer látható [6]

Az 1000°C-on lezajlott karbonizálás folyamán a 400 nm átmérőjű szálak körülbelül 200 nm-re csökkennek, ennek a kialakuló dehidrogenizáció és denitrogenizáció az oka. Ezt a méretkülönbséget a 8. ábra is szemlélteti. A felszabadult nitrogén és hidrogén CO_2 , H_2O , NH_3 és egyéb gázok formájában távozik [13]. A dehidrogenizáció már a stabilizáció folyamán is megjelenik (250-280°C), de karbonizációkor is megfigyelhető 400-600°C közötti hőmérséklettartományban. A denitrogenizáció pedig 600-1300°C-on játszódik le. Az ezek hatására kialakuló molekulaszervezet változást a 10. ábra szemlélteti [6]. Látható, hogy az eltávozó hidrogén és nitrogén hatására egyre több létra kapcsolódik össze, ezzel létrehozva egy ellenállóbb, stabilabb karbonizált szerkezetet.



10. ábra A karbonizálás hatása a molekulaszervezetre [6]

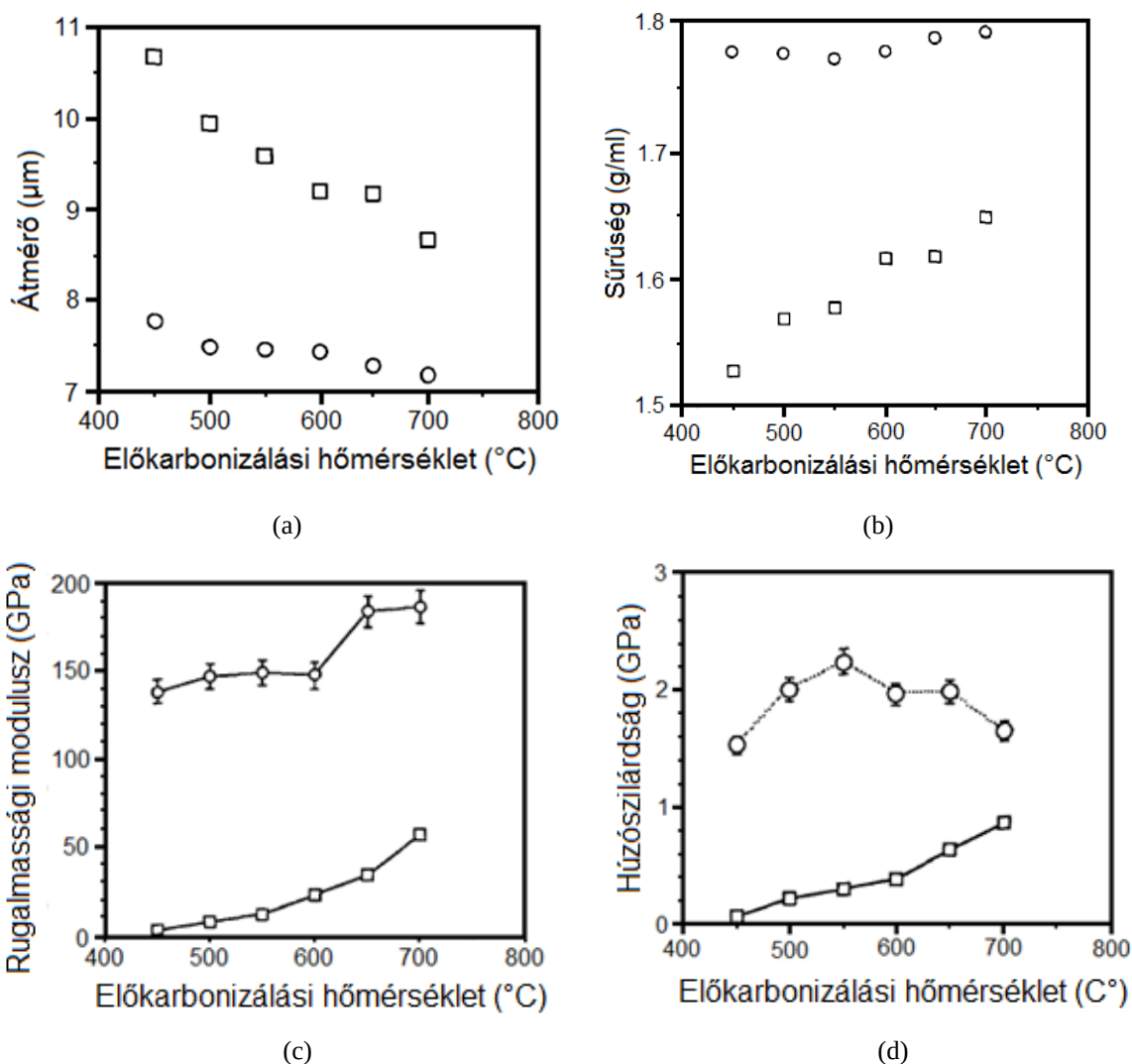
Fontos azonban megemlíteni, hogy a PAN nem izotaktikus polimer, ezért az ebből az anyagból létrejött gyűrűk nem ennyire szabályosak, így karbonizáláskor csak kisebb grafitos részek alakulnak ki.

2.2.4. Az előkarbonizálás jelentősége

A karbonizálás folyamatát érdemes két részre bontani, ekkor a karbonizálás előtt egy úgynevezett előkarbonizálást is alkalmaznak [14]. Az előkarbonizálási hőmérséklet emelésével a szénszálak átmérője gyorsan csökken, ezt mutatja a 11. ábra (a) is. 450°C-os értéknél a szálak átlagos átmérője 10,67 μm , míg 700°C-nál már csak 8,67 μm , ami a grafitosodás fokozódásának köszönhető.

Az előkarbonizált és a karbonizált szálak sűrűségének változását az előkarbonizálási hőmérséklet függvényében a 11. ábra (b) szemlélteti [14]. Megállapítható, hogy a hőmérséklet növelésével az előkarbonizált szálak sűrűsége is növekedni fog, ami a folyamat során képződő grafitrácsoknak köszönhető. Ezt követően az 1300°C-on történő karbonizáció után a 450 és 500°C-on előkarbonizált szálak sűrűsége lényegében nem változott, 550°C-nál egy kis mértékben csökkent, majd 700°C-ig emelkedett a sűrűség.

A 11. ábra (c) azt szemlélteti, hogy az előkarbonizálás hőmérsékletének növekedésével mindkét hőkezelési folyamat után növekedni fog a rugalmassági modulusz, mivel 500 és 1000°C között intermolekuláris reakció lép fel, melynek során HCN (ciángáz) és N_2 keletkezik, amely a szén rétegek hosszabbodásához és szélesedéséhez vezet [14]. Látható, hogy a végső szénszál rugalmassági modulusza 450 és 600°C között lassan növekszik, majd egy nagyobb értékű emelkedés következik. Ennek oka, hogy a grafitrácsok 500°C felett kezdenek kialakulni.



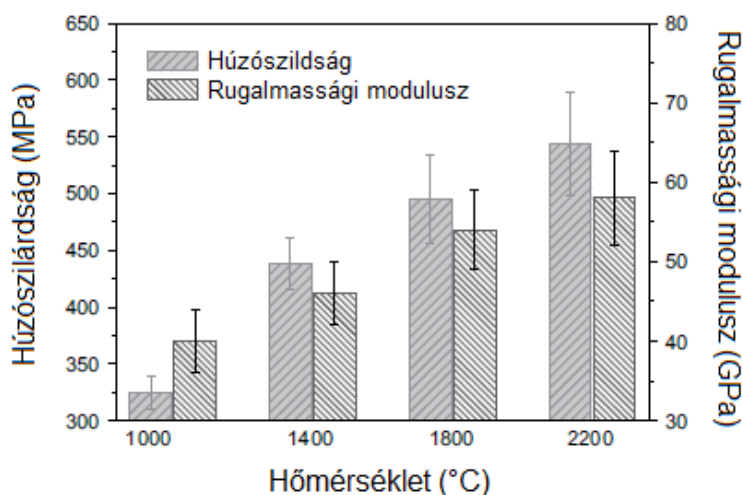
11. ábra Az előkarbonizált (□), és a karbonizált (○) szálak átmérője (a), sűrűsége (b), rugalmassági modulusza (c) és húzószilárdsága(d) az előkarbonizálási hőmérséklet függvényében [14]

A húzószilárdság az előkarbonizálás után lineárisan növekszik az előkarbonizálás függvényében (11. ábra (d)). Ennek a rugalmassági moduluszhoz hasonlóan a szélesebb és hosszabb szén rétegek kialakulása az oka. Fontos megemlíteni, hogy a végső szénszálak esetében nem jelentkezik ilyen szabályszerűség, a legnagyobb húzószilárdság 550°C-os előkarbonizálási hőmérsékleten alakul ki.

2.2.5. Az elektromos szálképzéssel előállított szén nanoszálak jellemzői

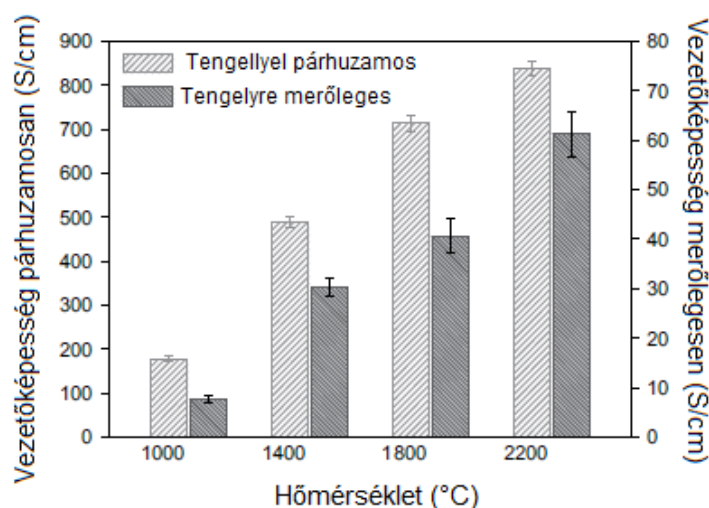
Zhengping és társai elektromos szálképzéssel állítottak elő szén nanoszálakat, és sok szálból álló kötegek formájában vizsgálták a tulajdonságait [15].

A szén nanoszál kötegek húzószilárdsága és rugalmassági modulusza a karbonizálás véghőmérsékletének függvényében jelentősen növekszik (12. ábra) [15]. Az 1000°C-on karbonizált nanoszál kötegek húzószilárdsága 325 ± 15 MPa, rugalmassági modulusza 40 ± 4 GPa nagyságú. 2200°C esetén ezek az értékek a húzószilárdságra és rugalmassági moduluszra rendre 542 ± 45 MPa és 58 ± 6 GPa, ez 67% illetve 45% javulást jelent. Megjegyzendő, hogy a kereskedelemben kapható PAN-alapú hagyományos szénszálak húzószilárdsága 3-7 GPa, rugalmassági modulusza 200-400 GPa között mozog, ez egy nagyságrenddel magasabb érték mindkét jellemzőre nézve, de ezek az értékek egy-egy szénszállra vonatkoznak. Az elektromos szálképzéssel előállított nanoszál kötegek mechanikai tulajdonságait a kötegben levő elemi szálak mechanikai jellemzői és elrendeződése is befolyásolja, így ezek az értékek inkább csak a karbonizálás hőmérsékletének mechanikai tulajdonságokra gyakorolt hatását mutatják be.



12. ábra Elektromos szálképzéssel előállított szén nanoszál kötegek húzószilárdsága és rugalmassági modulusza a karbonizálás véghőmérsékletének függvényében [15]

A szén nanoszál kötegek elektromos vezetőképességét 1000, 1400, 1800 és 2200°C-on is megmérték a köteg tengelyével párhuzamos és merőleges irányban is, ezt mutatja a 13. ábra.



13. ábra Elektromos szálképzéssel előállított szén nanoszál kötegek elektromos vezetőképessége a köteg tengelyére párhuzamos illetve merőleges irányban a karbonizálás véghőmérsékletének függvényében [15]

1000°C-on a vezetőképessége 180 ± 6 S/cm párhuzamos irányban, és $7,7 \pm 0,8$ S/cm merőleges irányban, így több mint 20-szoros a különbség a két érték között. Ennek az az oka, hogy a szén nanoszálak a köteg tengelyével párhuzamosan helyezkednek el, és az elektronok sokkal könnyebben mozognak a szálak hossza mentén, mint ahogy átvándorolnak egyik szálról a másikra, tehát merőleges irányban nagyobb akadályok tárnak a vándorló elektronok elé, mint párhuzamos irányban. 2200°C-on a szálak jobban elszéneselek, mint alacsonyabb hőmérsékleten ezért a vezetőképesség növekedett. Párhuzamos irányban 840 ± 15 S/cm, míg merőlegesen 61 ± 5 S/cm nagyságúak lettek, ez rendre 367% és 692% növekedést jelent [15].

2.3. Szén nanocsövek bemutatása

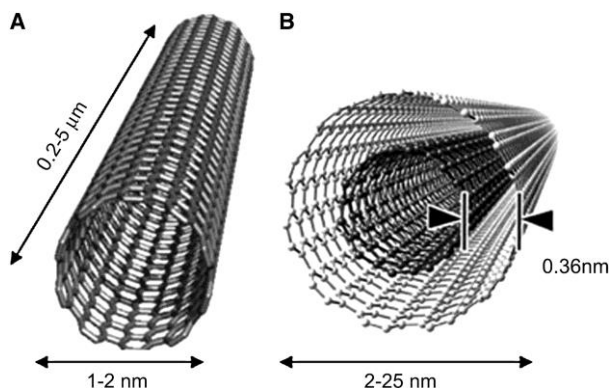
A szén nanocsövet Sumio Iijima 1991-ben fedezte fel Japánban [16]. Különlegessége miatt a megjelenésétől kezdve a nanorészecskékkel kapcsolatos kutatások középpontjában áll [17].

Ezt az anyagot kompozitok erősítőanyagaként is használhatjuk. Egy polimer oldatban egyenletesen elosztatott nanocsövek az alapanyag több tulajdonságát is megváltoztatják. Javítják többek között a mechanikai, termikus és elektromos jellemzőit is [4].

A szén nanocsövek a szén harmadik allotróp módosulatához, a fullerénekhez tartoznak, lehetnek egy vagy többfalúak (a két típust a 14. ábra mutatja be). Úgy lehet őket elképzelni, mint egy hengerszerűen feltekert grafitréteget, többfalú változat esetében a két vagy több réteg koncentrikusan helyezkedik el [18].

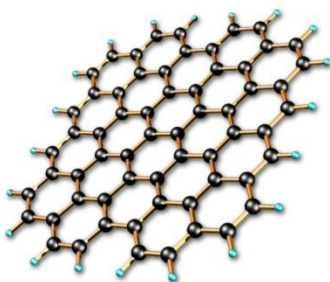
A grafitréteg, más néven grafén, egy mindösszesen egyetlen atom vastagságú sík, melyben a szénatomok hatszögletű, hexagonális elrendeződésűek, köztük szigma kötés (elsőrendű

kémiai kötés) van, ezt szemlélteti a 15. ábra is [20]. A grafit a szén egy allotróp módosulata. Összesen három ilyen módosulat ismert, a másik kettő a gyémánt és a fullerén [17].



14. ábra Egyfalú (A) és többfalú (B) szén nanocsövek [19]

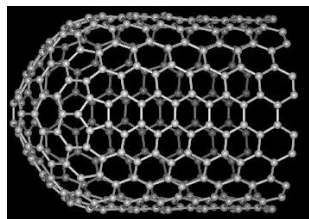
A grafit egy rétege nagy szilárdságú, rendkívül hajlékony, ezenkívül az elektromos- és hővezető képessége is kiváló. Érdeemes megemlíteni, hogy bár a grafitrétegek között gyenge kötés van, ezért ezek egymáson könnyen el is csúsznak, de a síkon belül a szénatomok között kisebb a távolság, mint a gyémántrács szénatomjai között. Ez azt jelenti, hogy a grafitrétegben erősebb kötőerő van jelen az atomok között, mint a tetraéderes elrendeződésű gyémántonál, így ez a felépítés rendelkezik a legnagyobb szilárdsággal [17].



15. ábra A grafit réteg struktúrája [20]

Az egyfalú nanocsövek körülbelül 1-2 nm átmérőjűek, hosszúságuk nagyságrendekkel nagyobb, 0,2 és 5 μm közötti tartományban mozog. A többfalú változat nagyobb átmérőjű az előbbinél, a rétegek számának függvényében általában 2-50 nm közötti az átmérője, de ennél nagyobbakat is forgalmaznak (14. ábra) [19].

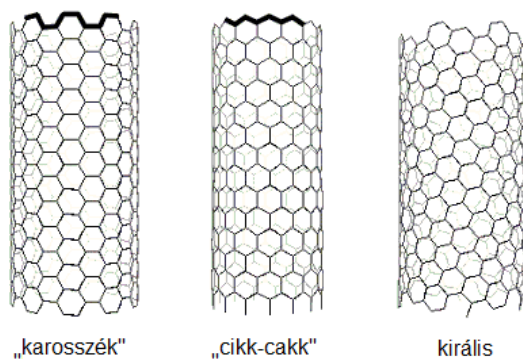
Ezen anyag előnyeihez sorolható a rendkívüli rugalmassága, hajlékonysága, nagy szakítószilárdsága, hőstabilitása és jó elektromos tulajdonságai [18]. Az egyfalú szén nanocsövek kitűnő mechanikai jellemzői annak köszönhetőek, hogy a grafénhez hasonlóan épülnek fel. A nanocsövek végeit általában egy-egy fél fullerén sapka zárja le, ezt mutatja a 16. ábra is. Az egyfalú változat elektromos tulajdonságait figyelembe véve viselkedhet fémként vagy félvezetőként is, ennek köszönhetően tovább bővül a felhasználási köre, mivel a félvezető tulajdonságúakból érzékeny szenzorok, vagy tranzistorok is készíthetők.



16. ábra Egy szén nanocső vége, amit egy fél fullerén zár le [17]

Egyfalú nanocsövek esetében az a tulajdonság, hogy fémként, vagy félvezetőként viselkedik, attól függ, hogy a szénatomok által kifeszített hatszögletű síkok egymáshoz képest hogyan helyezkednek el, más szóval a grafitsík feltekerődésének mikéntje határozza meg. Ez alapján három típust különböztethetünk meg, az első az úgynevezett „karosszék” típusú, ami fémként viselkedik. A második a „cikk-cakk”, ahol a nanocsövek egyharmada fémes, kétharmada félvezető tulajdonságokat mutat, a harmadik pedig a királis típus, amelynél a kiralitás határozza meg a cső viselkedését (17. ábra) [17, 21].

Érdemes még az egyfalú szén nanocsövek néhány tulajdonságával mélyebben is foglalkozni. Sűrűségük kicsinek mondható $0,8 \text{ g/cm}^3$ körüli (ez kisebb, mint a legtöbb polimer sűrűsége), húzószilárdságuk $50\text{-}500 \text{ GPa}$ között mozog (az acéloké maximum $1\text{-}2 \text{ GPa}$), húzó rugalmassági moduluszuk kb. 1000 GPa (az acéloké jellemzően $190\text{-}210 \text{ GPa}$). Hővezető képessége kb. $6000 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, a nagy tisztaságú gyémánté, ami kitűnő hővezető, $3320 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ [17, 22]. Viszonyításképpen érdemes megemlíteni néhány ismertebb fém hővezető képességét, a rézé például $390 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, az alumíniumé pedig $230 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ [23].



17. ábra Az egyfalú szén nanocső három típusa [17]

2.4. A hibrid nanokompozitok jellemzői

Az előzőekben külön-külön ismertetett nanoszálakat és nanocsöveket ebben a fejezetben epoxigyantát és/vagy hagyományos szénszálat tartalmazó kompozitokban elért hatásuk alapján fogom bemutatni. Ez azért szükséges, mert így információt kaphatok arról, hogy az adott hibrid kompozit minden alkotójával együtt pontosan milyen tulajdonságokkal rendelkezik.

2.4.1. Hagyományos szénszál/szén nanoszál réteg erősítésű hibrid kompozitok

Chen és társai [24] epoxigyanta mátrixú hagyományos szénszál és szén nanoszál réteg erősítésű kompozitokat készítettek és vizsgáltak. A PAN nanoszálakat az elektromos szálképzés során alumínium fóliára vitték fel, majd miután leválasztották róla, stabilizálták és karbonizálták. Ezeknek a típusú szénszálaknak nagy előnye, hogy nem költséges az előállításuk, valamint a kompozit tömegét csak elhanyagolható mértékben növelik meg, a rétegek kis vastagságának köszönhetően.

Az előállított nanoszálak $40\ \mu\text{m}$ rétegvastagságúak voltak. Ezeket a hagyományos szénszálakkal szendvicsszerűen egymásra helyezve építették fel a kompozitokat injektálás útján. Egy-egy minta összesen 6 réteg hagyományos szénszálat és 5 réteg szén nanoszálát tartalmazott.

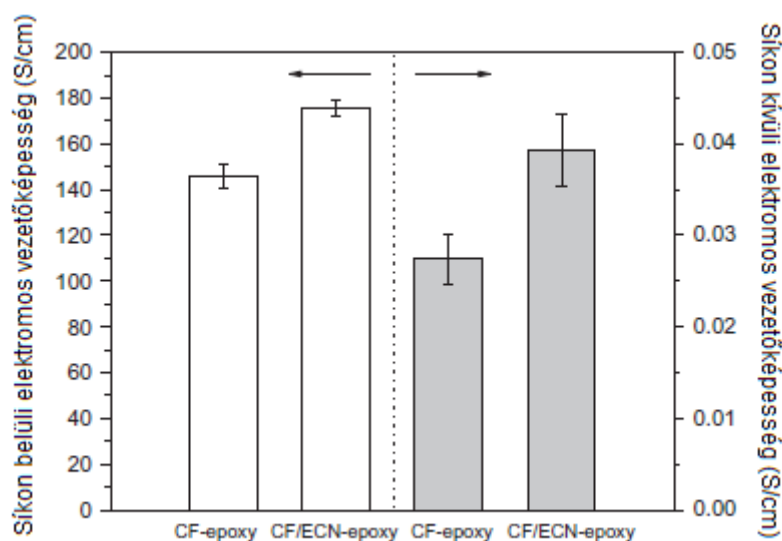
A mechanikai vizsgálatok során megállapították, hogy a nanoerősítés nélküli kompozitok hajlítószilárdsága $377\pm 12\ \text{MPa}$, törési munkája $11,2\pm 0,5\ \text{kJ/m}^2$, rétegeközi nyírószilárdsága $27,5\pm 1,3\ \text{MPa}$. Ezzel szemben a szén nanoszálakat is tartalmazó minták hajlítószilárdsága $418\pm 12\ \text{MPa}$, törési munkája $13,6\pm 0,6\ \text{kJ/m}^2$, rétegeközi nyírószilárdsága $51,2\pm 4,9\ \text{MPa}$ értékű. Ez rendre 11,1% és 21,4% és 86% javulást jelent. Ez annak köszönhető, hogy a hagyományos szénszálrétegeket tartalmazó kompozitban a rétegek között nincs erősítőanyag, csak gyanta, és ez gyengíti a kompozit szerkezetét.

Szén nanoszálak alkalmazásával a kompozit termékek elektromos vezetőképessége is javítható [24]. Ezt a tényt mind síkon belüli, mind síkon kívüli elektromos vezetőképességi vizsgálatok is igazolták (18. ábra). A síkon kívüli vezetőképesség 3-4 nagyságrenddel kisebb, mint a síkon belüli, ez annak köszönhető, hogy a rétegek között elhelyezkedő epoxigyanta nem vezető tulajdonságú. Ebből kifolyólag a szén nanoszálak alkalmazásakor a síkon kívüli vezetőképesség nagyobb arányban nőtt, mint a síkon belüli.

Chen és társai [25] egy másik kutatás során az előzőhöz hasonlóan epoxigyanta mátrixú hagyományos szénszál és elektromos szálképzéssel előállított PAN kopolimer prekursorú szén nanoszál erősítésű hibridkompozitokat készítettek, illetve vizsgáltak meg mechanikai szempontból. Az erősítőanyagok különlegessége, hogy a PAN kopolimer szálat a hagyományos szénszálakra gyűjtötték a szálképzés folyamán, majd ezek után stabilizálták, végül argon atmoszférában karbonizálták. A kompozitokat injektálás útján készítették el.

A hagyományos szénszálak felületére 5, 10 és 20 percen keresztül vitték fel a PAN kopolimer nanoszálakat. A 19. ábra is mutatja, hogy az elektromos szálképzés idejének növelésével a lerakódott nanoszál réteg vastagsága is növekedett. Kísérletszerűen készítettek

olyan mintákat is, amelyekre 30 percen át képeztek nanoszálakat, de ebben az esetben már lehámlott a szénszövetről a lerakódott nanoréteg nagy része, ezért ilyen mintákat nem építettek bele a vizsgált kompozitokba.



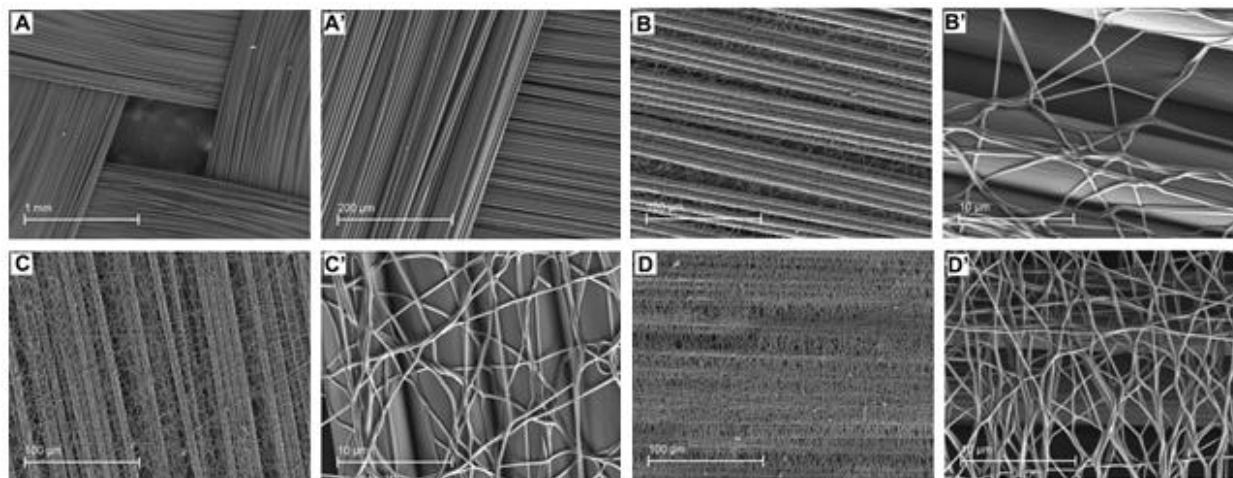
18. ábra Síkon belüli vezetőképesség (bal oldal), síkon kívüli vezetőképesség (jobb oldal) epoxi – hagyományos szénszál (CF-epoxy) és epoxi – hagyományos szénszál – szén nanoszál (CF/ECN-epoxy) hibrid kompozit esetében [24]

A mechanikai jellemzők közül a törési munkát, valamint hajlító szilárdságot mérték három pontos hajlító vizsgálattal. Megállapították, hogy a szén nanoszálakat is tartalmazó hibridkompozitok megmért mechanikai jellemzői jobbak, mint azoknak a mintáknak, amik csak hagyományos szénszálakat tartalmaznak. A nanoerősítés nélküli kompozitok hajlítoszilárdsága 377 ± 12 MPa, törési munkája $11,2 \pm 0,5$ kJ/m², míg a szén nanoszálakat is tartalmazó minták hajlítoszilárdsága 466 ± 38 MPa, törési munkája $16,5 \pm 1,8$ kJ/m² értékű a azoknál a daraboknál, amelyeknél a szénszövetekre 10 percen keresztül képezték a nanoszálakat (20. ábra). Ez rendre 23,5% és 47,3% növekedést jelent.

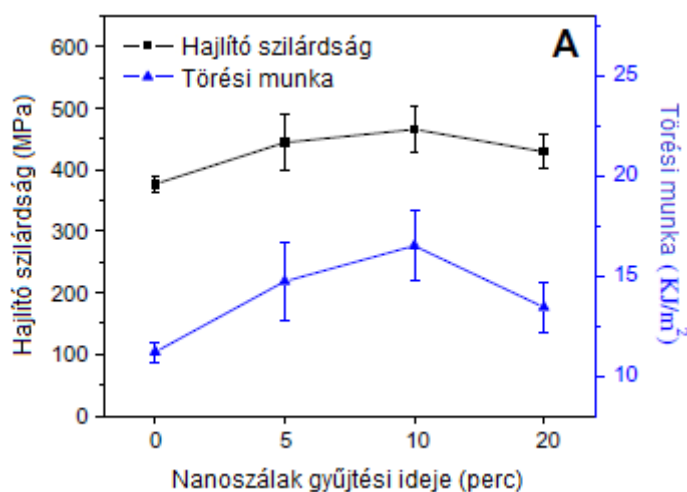
A javulás oka, hogy a nanoszálak átmérője sokkal kisebb, ezért a fajlagos felületük sokkal nagyobb, mint a hagyományos szénszálaké. Ez azt eredményezi, hogy a határfelületi adhéziós kapcsolat erősebb lesz a szén nanoszálakat is tartalmazó mintáknál. A mérési eredmények azt mutatják, hogy a felületre 20 percen át képzett PAN nanoszálás minták esetében a vizsgált jellemzők kisebb értékűek lettek. Ennek oka a gyöngyösödés fellépése, ami szerkezeti hibákhoz vezet, ez pedig rontja a mechanikai tulajdonságokat.

A kompozitok végső mechanikai tulajdonságait a nanoszál réteg vastagsága is befolyásolja [25]. Ebben a cikkükben a minták vastagsága 20 µm-nél kisebb volt, és így jobb eredmények születtek, mint az előző kutatásuk során [24], amikor a nanorétegek 40 µm vastagságúak lettek. Ezt támasztják alá Garcia és társai [26] eredményei is, miszerint a nanorétegek 10 µm

mélységig impregnálódnak át megfelelően, ez azt jelenti, hogy mivel mindkét oldalról történik az átítás, így a rétegvastagság maximum 20 μm lehet.

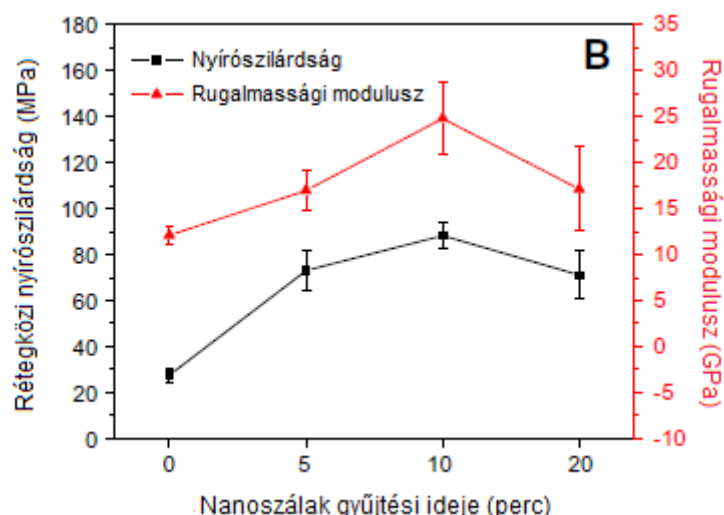


19. ábra SEM képek szénszál és szénszál/szén nanoszál rétegekről. (A) esetében a hagyományos szénszálakra nem gyűjtöttek PAN kopolimer nanoszálakat, míg a (B), (C) és (D) mintáknál rendre 5, 10, illetve 20 percig képeztek nanoszálakat. Az (A'), (B'), (C') és (D') az (A), (B), (C) és (D) nagyobb felbontású változatai [25]



20. ábra Epoxi mátrixú hagyományos szénszál vagy hagyományos szénszál és szén nanoszál erősítéses kompozitok hajlítószilárdsága, és törési munkája a PAN nanoszálak képzési idejének (0, 5, 10, 20 perc) függvényében [25]

Abban az esetben, ha csak hagyományos szénszál erősítést tartalmaz a vizsgált kompozit, akkor a rétegek közötti nyírószilárdsága és a rugalmassági modulusza rendre $27,5 \pm 1,3$ MPa, illetve $12,1 \pm 1,0$ GPa [25]. A szén nanoszálakat is tartalmazó minták rétegek közötti nyírószilárdsága $88,3 \pm 5,8$ MPa, rugalmassági modulusza $24,8 \pm 3,9$ GPa értékű azoknál a próbatesteknél, amelyek felületére 10 percen keresztül képezték a szálakat. Ez rendre 221,1%, illetve 105,0% növekedést jelent. Az adott vizsgálati eredményeket a 21. ábra is szemlélteti. Itt is megfigyelhető, hogy mindkét mechanikai jellemző kisebb lett azoknál a mintáknál, amelyek felületére 20 percen át vitték fel a PAN nanoszálakat.



21. ábra Epoxi mátrixú hagyományos szénszál vagy hagyományos szénszál és szén nanoszál erősítéses kompozitok rétegek közötti nyírószilárdsága és rugalmassági modulusza a PAN nanoszálak képzési idejének (0, 5, 10, 20 perc) függvényében [25]

A szén nanoszálakat is tartalmazó minták jellemzői azért lettek nagyobbak, mivel a gyanta dús rétegek közötti területek mikrorepedéseinek szaporodását csillapítják ezek a rétegek. Ennek oka, hogy a feszültségkoncentráció hatására kialakuló repedés síkjában a nanoréteg sértetlen marad, így gátolja a további terjeszkedését.

2.4.2. Szén nanocső erősítésű epoxi mátrixú kompozitok

Montazeri és társai [27] többfalú szén nanocső erősítésű epoxi kompozitok mechanikai tulajdonságait vizsgálták a nanocsövek koncentrációjának függvényében. A részecskéket ultrahangos rezegtetéssel két órán keresztül keverték a mátrixanyaghoz. A gyantához 0,1; 0,5; 1; 1,5; 2 és 3 m/m% nanorészecskét adtak hozzá és a kapott eredményeket összehasonlították a referenciának vett erősítés nélküli epoxigyantával.

Vizsgálták a minták rugalmassági moduluszát, húzószilárdságát és szakadási nyúlását. Ezeket az értékeket összehasonlították, ez látható az 1. táblázatban is.

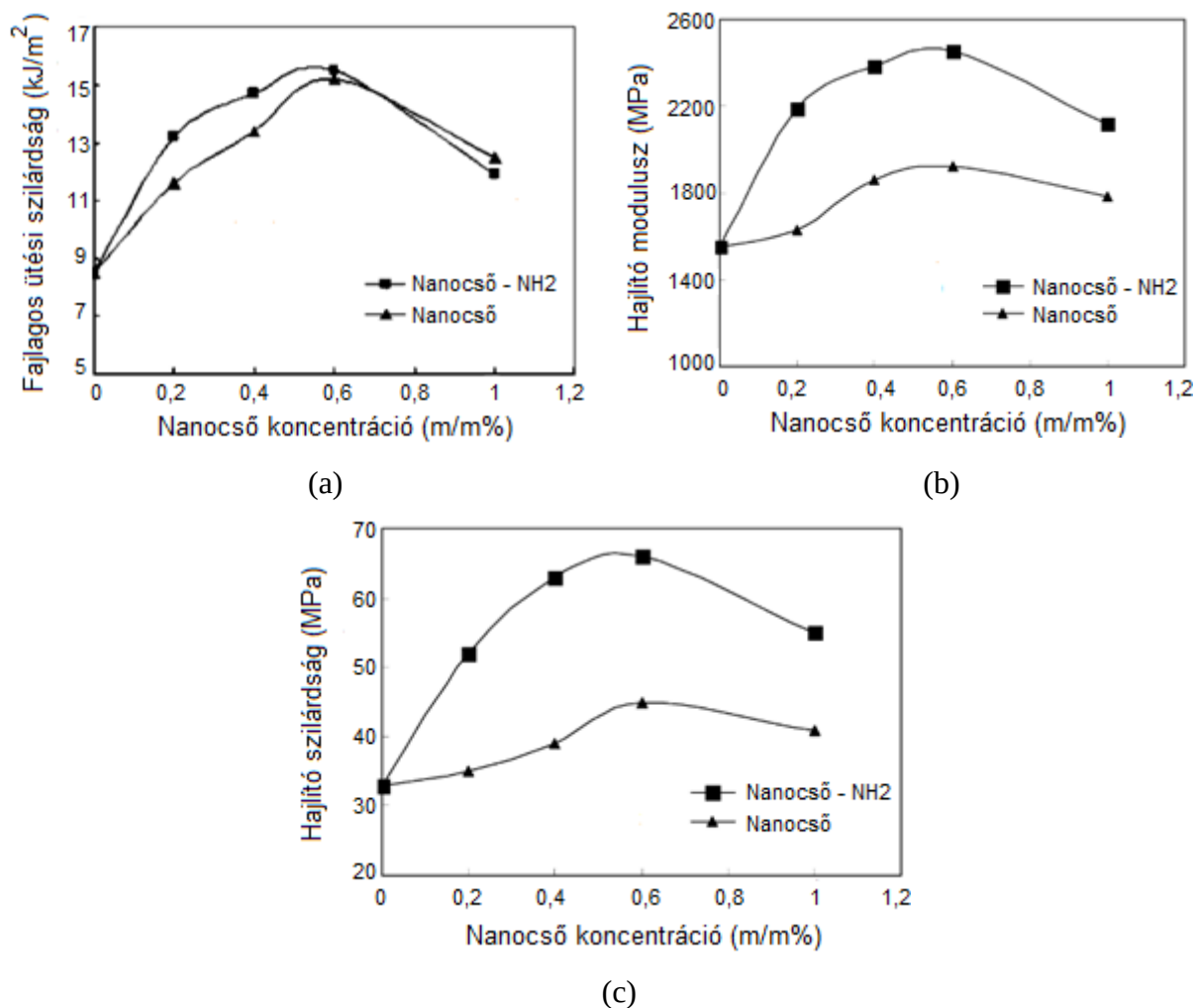
Megállapítható, hogy mind a rugalmassági modulusz és a húzószilárdság a koncentráció függvényében növekszik. Ez alól csak a húzószilárdság esetében a 3 m/m%-os keverék a kivétel. A szakadási nyúlás értékeinél pedig alapvetően csökkenés figyelhető meg, ami a kialakuló agglomerátumoknak köszönhető, amelyek repedések kiindulásaként szolgálnak.

Jellemzők	0%	0,1%	0,5%	1%	1,5%	2%	3%
Rugalmassági modulusz (MPa)	3430	3458	3705	3951	4138	4225	4365
Húzószilárdság (MPa)	64	67	69	71	74	75	71
Szakadási nyúlás (%)	6,1	5	4,45	4,2	3,96	4,26	4,1

1. táblázat Többfalú szén nanocső/epoxi kompozit mechanikai tulajdonságai [27]

Egy másik kutatás [28] során többfalú szén nanocsővel, illetve ennek 20% aminnal kezelt változatával erősített epoxi mátrixú kompozitokat vizsgáltak. A nanorészecskék 0,2; 0,4; 0,6 és 1 m/m% arányban lettek a gyantába keverve, referenciaként nanocső nélküli változatot is készítettek. Mérték a minták fajlagos ütési szilárdságát, hajlító moduluszát és hajlító szilárdságát is, ezeket mutatja be rendre a 22. ábra (a), (b) és (c).

Láthatóan a 0,6 tömegszázalékos változat rendelkezik a legjobb mechanikai tulajdonságokkal. Ennél a koncentrációnál a fajlagos ütési szilárdság $8,5 \text{ kJ/m}^2$ -ről (tisztá változat) az aminnal kezelt nanocső esetében $15,5 \text{ kJ/m}^2$ -re növekedett, ez 80%-os emelkedést jelent. A tiszta gyantához képest a 0,6 m/m% hagyományos nanocsövet tartalmazó minta hajlító modulusza 1550-ről 1920 MPa-ra, míg a hajlító szilárdsága 33-ról 45 MPa-ra emelkedett, ez rendre 24%, illetve 36% javulást jelent.



22. ábra Hagyományos szén nanocső és szén nanocső – NH₂ hatása a fajlagos ütési szilárdságra (a), a hajlító moduluszra (b), és a hajlító szilárdságra (c) a koncentráció függvényében [28]

2.5. Hibrid nanokompozitok alkalmazhatósága a repüléstechnikában

Az irodalomkutatásom alapján látható, hogy a szén nanoszálak és a szén nanocsövek, mint alapanyagok a repüléstechnika elvárásainak megfelelő jellemzőkkel rendelkeznek. A következőkben egy hibrid kompozitban történő közös felhasználásuk repüléstechnikai alkalmazhatóságáról, a felmerülő problémákról fogok írni, példának véve a TDK dolgozatom során elkészíteni kívánt szénszál/szén nanoszál/szén nanocső erősítésű epoxi mátrixú hibrid kompozitot.

A nanocsöveket tartalmazó polimer mátrixnak kisebb a hőleadási sebessége, ezáltal előnyös az égésgátlás és a termikus stabilitás szempontjából [22]. Ez a tulajdonság igen fontos, mivel mindegyik repülőgépgyártó vállalatnál elsődleges szempont, hogy a felhasznált anyagok ne legyenek gyúlékonyak, ellenálljanak a kialakuló magas hőmérsékletnek, és egy esetleges tűznél a lángok minél lassabban terjedjenek tovább.

A szén nanoszál és nanocső erősítőanyagok és a hagyományos szénszálak közötti nagy méretkülönbség miatt, egymástól függetlenül is javítják a kompozit tulajdonságait. A hagyományos szénszálak biztosítják a megfelelően nagy szakítószilárdságot és rugalmassági moduluszt, a nanorészecskék pedig csökkentik a repedésterjedés gyorsaságát [22]. Ez utóbbi tulajdonság kifejezetten fontos például a repülőgépek tartószerkezeténél, és külső burkolatuknál is.

Fontos viszont, hogy a nanocsövek alkalmazásakor csak abban az esetben lehet az elvárt eredményeket elérni, ha ezeket a részecskéket a lehető legnagyobb mértékben eloszlatják. Ellenkező esetben az erősítőanyag aggregátumokban lesz jelen, és így a benne rejlő lehetőségek nem használhatóak ki teljes mértékben.

Érdemes ugyanakkor megemlíteni, hogy végeztek kutatásokat a nanocső eloszlásának az epoxigyanta mátrixú kompozit végső tulajdonságaira tett hatásairól, és megállapítható, hogy a kedvezőtlen eloszlás ellenére is az egyfalú szén nanocsövek minden esetben javították a húzószilárdságot és a rugalmassági moduluszt [22]. Ez azt jelenti, hogy mechanikai szempontból érdemes nanocsöveket tenni a repülőgépiparban alkalmazott szénszál erősítésű kompozitokba, mivel az eddig használt epoxigyanta – hagyományos szénszál párosításnál kedvezőbb tulajdonságokat mutat.

A nanocsövek hátrányának írható fel, hogy drágák, valamint por formájában egészségre ártalmasak, ezért nagy odafigyelés és elővigyázatosság szükséges a felhasználásukhoz.

Megállapítható továbbá, hogy az előnyös hibridhatás csak akkor jelentkezik, ha a nanocsövek csak egy bizonyos koncentráció tartományban vannak jelen, ez az érték kisebb

1 m/m%-nál, és függ a nanocső típusától [22]. Ha ennél tovább növeljük ezen nanorészecskék koncentrációját, akkor már nem javulnak jelentősebben a mechanikai tulajdonságok, és a hibridhatás sem lesz teljesen kihasználva. Ennek oka, hogy a nagyobb nanocső tartalom növeli a viszkozitást, és így a szálak impregnálása rosszabb hatásfokkal fog végbemenni.

Gondos odafigyelést igényel továbbá, hogy a legyártott hibrid kompozit ténylegesen az előírt tulajdonságokkal rendelkezzen, valamint hogy a tömeggyártás szintjén az elkészült darabok reprodukálhatóak legyenek. Ez azt jelenti, hogy az anyagjellemzők szórásának is meg kell felelni a repülőgépgyártó vállalatok szigorú előírásainak, tűréseinek.

A kívánt eredmények eléréséhez a teljes gyártási folyamatot szabályozni kell, kezdve a nanoszálak esetében a szálképzés módjának, paramétereinek, a stabilizálás és karbonizálás hőmérsékletének, idejének pontos beállításával. Karbonizálás esetében a nitrogén atmoszféra létrehozását, fenntartását, illetve a nitrogén gáz koncentrációját is szükséges figyelemmel kísérni. Nem mindegy, hogy milyen a mátrix és a nanoszálak esetében az alapanyagok koncentrációja, a nanocsővek mennyisége, valamint hogy milyen módszerrel, milyen beállítások mellett, és mennyi ideig oszlatják el a nanocsőveket az oldatokban, hiszen ez is igen nagy szórást adhat a kialakuló végső tulajdonságoknak. A kompozit rétegek gondos felépítése, a megfelelő impregnálás és az alkotók közötti kiváló adhézió is elengedhetetlen ahhoz, hogy teljes mértékben ki lehessen használni ezen anyag előnyeit.

Látható, hogy a felhasználásával kapcsolatos problémák döntő részét a megfelelő gyártástechnológia megtervezése jelenti, de ha ez sikerrel jár, akkor egy kiváló minőségű szerkezeti anyag hozható létre.

3. CÉLKITŰZÉS

TDK dolgozatomban (és ennek részeként korábbi szakdolgozatomban) hagyományos szénszál/szén nanoszál/szén nanocső erősítésű, epoxigyanta mátrixú, égésgátolt/nem égésgátolt hibrid kompozitok fejlesztését és tulajdonságainak feltérképezését tűztem ki célul.

Az erősítőanyagok közül a szén nanoszálakat magam készítettem el poliakrilnitril prekursor anyagból, elektromos szálképzés útján. A nanoszálak alapanyagához bizonyos minták esetében szén nanocsöveket is kevertem, ezt külön nem jelölöm, azonban amikor a nanoszálhoz nem tettem nanocsövet, azt 0-val jelölöm. A létrehozott, nanométeres nagyságrendbe eső átmérőjű szálakat stabilizáltam, majd karbonizáltam.

Vizsgálattól függően különböző típusú mintákat hoztam létre vákuumzsákos módszerrel. Viszonyításképpen hagyományos szénszál erősítésű epoxi mátrixú kompozitot, illetve erősítőanyagot nem tartalmazó mintát is vizsgáltam. Bizonyos próbatestek esetében a mátrixanyaghoz 0,3 m/m% nanocsövet kevertem és/vagy a hagyományos szénszálrétegek közé nanocsöveket tartalmazó/vagy nem tartalmazó szén nanoszálrétegeket helyeztem. Adott mintákat égésgátló adalékanyaggal is elláttam. A könnyebb áttekinthetőség kedvéért táblázatban is összefoglaltam az elkészített mintákat (11.1. melléklet).

A minta típusától függően mechanikai, elektromos, termikus és égésgátlással kapcsolatos vizsgálatokat is végeztem, és a különböző minták eredményeit összehasonlítottam. A dinamikus és termikus vizsgálatokhoz 6 hagyományos szénszálrétegből álló mintákat készítettem, a statikus mérésekhez 3 rétegű kompozitokat állítottam elő, az elektromos és égésgátlással kapcsolatos vizsgálatokat pedig nyolc rétegű mintákon hajtottam végre. A nanoszálrétegeket a hagyományos szénszálrétegek közé helyeztem, vagy csak a minta aljára és tetejére, vagy mindenhová, tehát alulra, felülre és a rétegek közé is.

A mechanikai vizsgálatokon belül dinamikus és statikus méréseket végeztem. A hővezetőképességet erősítő rétegekre merőleges irányban mértem meg, míg az elektromos vezetőképességet az erősítő rétegekre merőleges irányban, illetve ezekkel párhuzamos irányban, szálirány mentén, valamint szálirányra merőlegesen vizsgáltam. Az éghetőségi vizsgálatok során az éghetőséget, a teljes- és maximális hőkibocsátást, az oxigén indexet és az UL94 szabvány szerinti besorolást határoztam meg.

4. FELHASZNÁLT ANYAGOK, ALKALMAZOTT BERENDEZÉSEK

4.1. Felhasznált anyagok

Az előállított kompozit minták mátrixanyagának MR-3012 típusú epoxi gyantát használtam, amelyhez MH-3111-es térhálósítószer kevertem 100:116 tömegarányban, ami egy kis viszkozitású alapanyagot eredményezett. Az elkészült mintákat 4 órán keresztül 80°C-on térhálósítottam. Mind a gyanta, mind a térhálósítószer az IpoX Chemicals Kft. terméke.

Hagyományos szénszálként Zoltek Panex 35 UD300 típusú fektetett kelmét alkalmaztam (23. ábra). Ez egy egyirányú, vagyis unidirekcionális erősítőanyag, amely 333 g/m² felületi tömegű, 1449 MPa húzószilárdságú és 126 GPa rugalmassági modulusú [29].



23. ábra Zoltek Panex 35 UD300 típusú fektetett kelme [29]

További erősítőanyagként Baytubes C 150 HP típusú többfalú szén nanocsövet választottam, amely állagát tekintve finom minőségű fekete porhoz hasonlítható. A gyártó adatai szerint a széntartalmát tekintve több mint 95 m/m% tisztaságú, sűrűsége 130-150 kg/m³ közé tehető. A nanocsövek átlagos belső átmérője 4 nm, átlagos külső átmérője pedig 13 nm körüli, hosszuk az egy mikrométeres tartományba esik [30].

Az ugyancsak erősítőanyagként használt szén nanoszál rétegeket magam állítottam elő elektrosztatikus szálképzés, stabilizálás, majd karbonizálás útján. A nanoszálak előállításának folyamatát részletesen az 5. fejezet mutatja be.

A nanoszálak alapanyagául poliakrilonitrilt (PAN) választottam, mivel ez megfelelő szerkezetű a szénszálgyártáshoz, és jó mechanikai tulajdonságokkal rendelkező végterméket biztosít. Állagát tekintve leginkább fehér színű krétához hasonlítható, de ez könnyen morzsolható.

Dimetil-formamidban (DMF) oldottam fel a PAN-t. Ennek gyártója a Molar Chemicals Kft.

Ammónium-polifoszfát (Exolit AP 422) égésgátló adalékanyag, amely 32 m/m% foszfort tartalmaz [31], gyártója a Clariant International Ltd.

Reofos RDP (rezorcin bisz(difenilfoszfát), F), folyékony halmazállapotú égésgátló adalékanyag, ami 10 m/m% foszfort tartalmaz [32], gyártója a Chemtura Corporation.

Az égésgátló adalékanyagokkal kapcsolatban fontos megemlíteni, hogy az egyes mintákhoz annyi égésgátlót tettem, hogy a szükséges foszfor tartalmat biztosítani tudjam. Tehát például EF2 minta esetén (folyékony halmazállapotú égésgátlóval (RDP) ellátott epoxi gyanta 2 m/m% foszforral) a gyantához 20 m/m% égésgátlót adtam.

4.2. Alkalmazott berendezések

- *Bandelin electronic UW 2200* ultrahangos keverőkészülék (nanocsövek megfelelő eloszlása DMF-ben)
- *Nabertherm L9/11/C6* típusú kemence, amelynek hőtartási pontossága $\pm 10^{\circ}\text{C}$, hőmérséklet tartománya $50\text{--}1100^{\circ}\text{C}$ közötti (stabilizálás, száltartalom vizsgálat)
- *BTU Engineering* alagút kemence (karbonizálás)
- *Ohaus Explorer* típusú mérleg, mérési pontossága 0,0001 gramm, mérési tartomány 0-110 gramm (sűrűség és száltartalom vizsgálat)
- *Ceast Resil Impactor Junior* típusú számítógép vezérlésű ütőmű, ütési sebességtartomány: 2,9-3,7 m/s (Charpy-féle ütvehajlító vizsgálat)
- *JEOL JSM-6380LA* típusú pásztázó elektronmikroszkóp
- *Ceast Fractovis* típusú számítógép vezérlésű ütőmű, dárdaátmérő 20 mm, (ejtődárdás vizsgálat)
- Mass loss típusú cone kaloriméter (mass loss kaloriméteres vizsgálat)
- *MÜKI OXINDEX* (Limitált Oxigén Index – LOI – vizsgálat)
- *ZWICK Z250* számítógép vezérlésű szakítógép, sebességtartomány: 0,001-600 mm/min, terhelhetőség: -250- +250 kN (hajlító- és szakítóvizsgálat)
- *Messphysik ME-46* Full image videoextenzométer (szakítóvizsgálat)
- A hővezető képesség mérésére, illetve az elektrosztatikus szálgyártáshoz egyedi berendezéseket használtam, amiket rendre a 11.2. mellékletben és az 5.2. fejezetben ismertetek.
- *Agilent 34970A* multiméter *Agilent 34901A* húszcsatornás modullal (elektromos vezetőképesség mérésére)

Az alkalmazott mérések részletes leírásait a 11.2. melléklet tartalmazza.

5. SZÉN NANOSZÁL RÉTEGEK ELŐÁLLÍTÁSÁNAK FOLYAMATA

Ebben a fejezetben a szén nanoszál rétegek elkészítésének négy fő lépését mutatom be. Korábbi tanszéki fejlesztések [33] eredményeként a nanoszálakat magam állítottam elő az oldat kikeverésétől kezdve egészen a karbonizálásig.

5.1. Az alapanyag előállítása

Első lépésként a szén nanoszálak alapanyagát állítottam elő. Egy ezer grammos mennyiséget véve példának összesen 880 g dimetil-formamidban 117,6 g poliakrilonitrilt oldottam fel és bizonyos minták esetében ehhez 2,4 g nanocsövet kevertem, tehát 12 m/m%-os oldatot készítettem el, amely a PAN-ra vonatkoztatva 2 m/m% nanocsövet tartalmaz.

A nanocsövek egyenletes eloszlása és az agglomerátumok méretének minimalizálása érdekében az oldatot a következő módon készítettem el. Először is DMF-be ultrahangos keverőkészülék (Bandelin electronic UW 2200, 24. ábra) segítségével belekevertem a szén nanocsöveket, ezt a műveletet fél órán keresztül folytattam, majd belemorzszoltam a megfelelő mennyiségű kréapor állagú PAN prekursor anyagot (25. ábra). Apróbb darabokra tördelése azért fontos, mert így hamarabb fel tud oldódni a dimetil-formamidban. A bekeverés után egy nap elteltével, amikor a poliakrilonitril feloldódott a nanocsöves DMF-ben, újra ultrahangos keverésnek vettem alá 20 percen keresztül. Az így elkészített oldat már használható lett a szálképzésre.



24. ábra Bandelin electronic UW 2200 ultrahangos keverőkészülék [34]

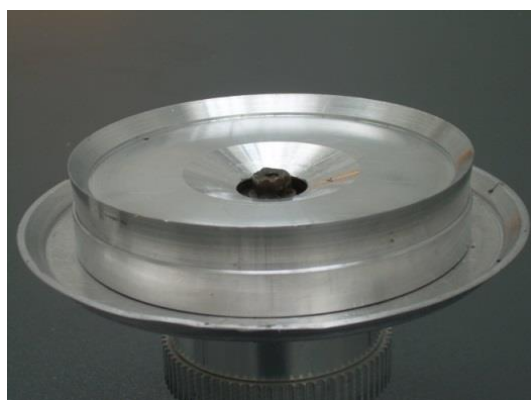


25. ábra Nanoszál képzéshez használt PAN prekursor anyag

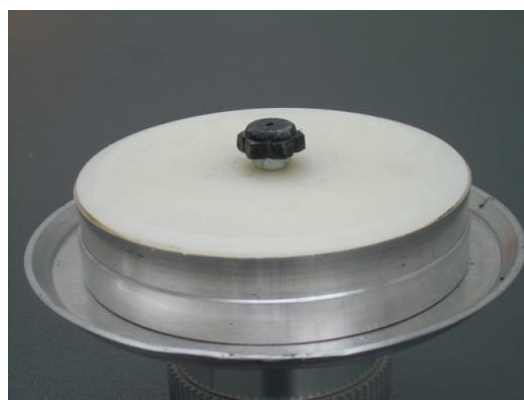
5.2. Elektrosztatikus szálképzés

A második lépés a nanoszálak előállítása az elkészített oldatból. Ehhez egy – korábban a tanszéken kifejlesztett [33] – elektrosztatikus szálképző berendezést használtam, melynek alapját egy elektromos motorral hajtott forgó fej adja. Ebbe a fejbe egy elektromos szempontból szigetelt csövön keresztül érkezik a PAN oldat egy fecskendőből, amit egy adagoló készülékben helyezünk el. Ez a készülék képes felismerni azt, hogy mekkora fecskendőt tettünk bele, ezáltal tudja a rendelkezésre álló oldat térfogatát, és így be lehet állítani az adagolási sebességet is. A hengerszimmetrikus, külső átmérőjénél peremmel rendelkező fejre egy hasonló méretű fedél illeszthető, így az érkező oldat csak a perem és a tányér közötti résen tud kiáramlani (26. ábra (a) és (b)). Egy tápegység segítségével két elektróda között elektrosztatikus teret tudunk létrehozni, melynek feszültségét úgyszintén beállíthatjuk. Az egyik elektróda a fej fölé elhelyezett állítható magasságú fém lap, míg a másik maga a fej, ezek között – a tápegység kivezetéseit hozzájuk kötve – elektrosztatikus tér alakul ki. Ennek köszönhetően a már a szakirodalmi elemzésben áttekintett hatások alapján a résen kiáramló oldat tölcser alakú pályán végighaladva a fémlemez felé indul meg. A fém lap elé polipropilén (PP) szövetet helyeztem, erre csapódik le elektromos tér hatására az oldat nanoszál formájában még mielőtt a fémlemezhez érne. A PP hordozó textília két oldalról egy-egy hengerre van felcsavarva. Az egyik hengerrel lehet adagolni a szövetet, a másikra pedig a már nanoszál réteget tartalmazó anyag tekercselhető. Ez a megoldás biztosítja a folyamatos szálképzés lehetőségét. A két forgó henger sebessége egy elektromos motorral állítható.

A bemutatott berendezéssel 35 ml/h adagolási sebességgel áramoltatott oldatot, 55 kV feszültségű elektromos térbe juttattam. A fej és a gyűjtőlemez közötti távolságot 20 cm-nek vettem, ez körülbelül 2,5 kV/cm töltéssűrűséget jelent, a korábbi kutatások is ezt az értéket tartják megfelelőnek a töltéssűrűség szempontjából.



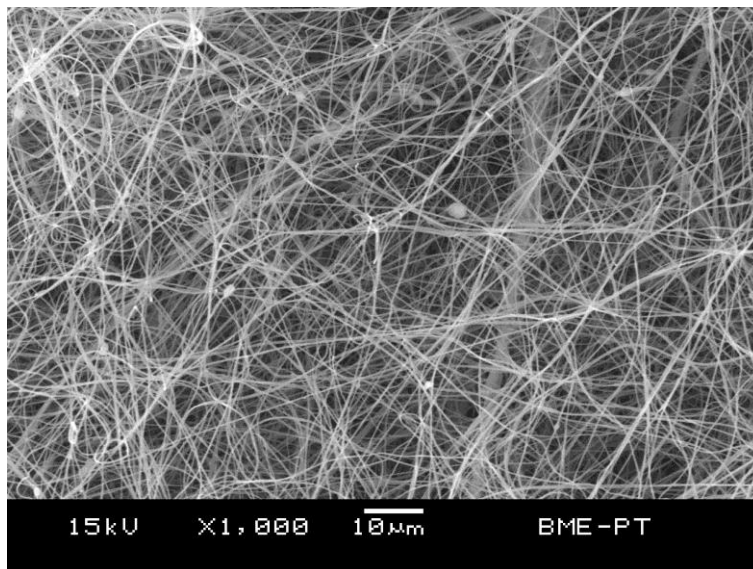
(a)



(b)

26. ábra Elektrosztatikus szálképző berendezés peremes feje (a) és a rá illesztett fedél (b)

Ezzel az eljárással olyan nanoszálrétegeket lehet gyártani, amelyben a nanoszálak folytonosak, nem rendelkeznek kitüntetett iránnyal, tehát elhelyezkedésük teljesen véletlenszerű, ezt mutatja be a 27. ábra.



27. ábra PAN nanoszálakról készített SEM kép

5.3. Stabilizálás

Az alapanyag, majd a nanoszál előállítás után a harmadik lépés a stabilizálás, amit 280°C-on, 17 percig, levegő atmoszférán végeztem egy Nabertherm típusú laborkemencében.

Mielőtt a PAN nanoszál rétegeket a kemencébe raktam, körülbelül 10 cm szélességű 80-90 cm hosszúságú csíkokra vágtam a hordozóanyagukkal együtt, majd eltávolítottam ezeket a PP hordozó kelméről. Ezután 1-2 cm-rel szélesebb 10-15 cm-rel hosszabb PTFE (Teflon) filmekre fektettem a nanoszálakat, majd a kettőt együtt feltekertem, és ily módon tettem a kemencébe. Így nem tud a nanoszál réteg zsugorodni a folyamat során, hanem megtartja eredeti formáját. Ennek oka, hogy egyrészt kis mértékben a PTFE tekercs összeszorítja a benne elhelyezett réteget, másrészt ezek a nanoszálak az elektrosztatikus feltöltődöttségük révén hozzátapadnak, hozzásimulnak a PTFE csíkokhoz, ami jelen esetben kedvező hatással bír.

5.4. Karbonizálás

Negyedik, és egyben utolsó lépés a karbonizálás, amit egy BTU Engineering alagútkemencében végeztem. Ez négy elszigetelt fűtőzónából áll, mindegyiknek egyesével állítható a hőmérséklete. A kemence teljes hosszán egy futószalag megy végig, a stabilizált

mintákat erre kell elhelyezni, a szalag haladási irányával megegyezően a fűtőzónákat a következő hőmérsékletekre állítottam: 200°C, 650°C, 830°C és 200°C. A szalag áthaladási ideje leggyorsabb esetet választva 25 perc, ami azt jelenti, hogy ennyi ideig tartott a minták karbonizálása.

A karbonizálást nitrogén atmoszférában végeztem, a gázáram mértéke mind a négy kamrában külön állítható. A végtermék minőségét és a nitrogénfogyasztást tekintve azt tartottam ideálisnak, ha a gázáramot a szalag haladási irányának megfelelően a második és a harmadik fűtőzónában rendre 15 és 25 l/min értékre állítom. Mivel a gáz számára van átjárás a kamrák között, így jut elegendő nitrogén az első, illetve a negyedik kamrába is.

A szén nanoszálak megfelelő minőségének eléréséért ennél az eljárásnál is figyelni kell a deformáció elkerülésére. Emiatt a nanoszál rétegeket 20-25 cm hosszú 10-12 cm széles acél lapok közé helyeztem, és így raktam a szalagra. Ezzel a módszerrel a nitrogén számára továbbra is könnyedén elérhetővé váltak a minták az acél lapok közötti rések jelenléte miatt.

6. ELŐZMÉNYEK – ÉGÉSGÁTLÓT NEM TARTALMAZÓ NANOKOMPOZITOK ÖSSZEHASONLÍTÁSA

Ebben a fejezetben a korábbi munkásságomat kívánom részletesebben bemutatni, ezen eredményekre a szakdolgozatom készítése közben jutottam, de a TDK témáját tekintve fontosnak tartom ismertetésüket.

6.1. Sűrűség és száltartalom vizsgálat

Az elkészített kompozitok sűrűsége kulcsfontosságú a jövőbeni repüléstechnikai felhasználásukat tekintve, hiszen a súlycsökkentés alapvető cél.

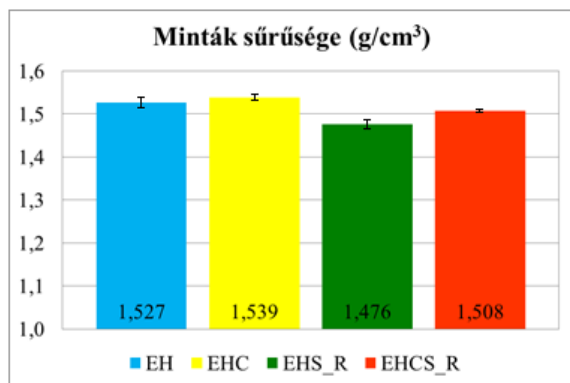
Összesen négy különböző típusú mintának határoztam meg a sűrűségét és a száltartalmát, azoknak, amelyeket dinamikus vizsgálatnak is alávettem. Ehhez a vizsgálathoz Ohaus Explorer típusú mérleget használtam. Az eredményeket a 28. és 29. ábra mutatja be.

Az EH típusú mintánál $1,527 \text{ g/cm}^3$, EHC, EHS_R, EHCS_R típusú mintáknál pedig rendre $1,539$; $1,476$; $1,508 \text{ g/cm}^3$ nagyságú sűrűséget állapítottam meg (28. ábra). Ez a legnagyobb (EHC) és a legkisebb (EHS_R) érték között is csak $4,27\%$ eltérést jelent.

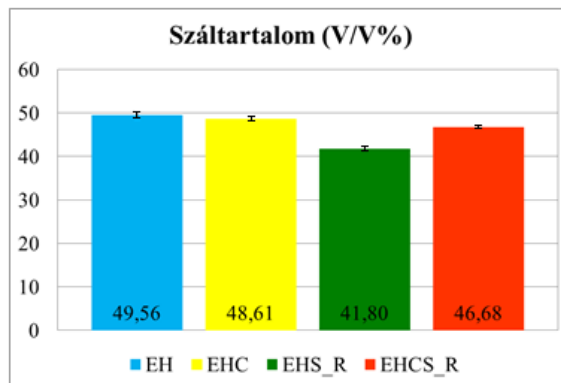
Ezt a minimális különbséget nem érdemes figyelembe venni, mivel az általam alkalmazott vákuumzsákos technológiánál a gyantát ecsettel juttatom az erősítőanyag közé, így a felhasznált mátrix mennyiségéből származhat ez a különbség.

Egy szálerősítéses kompozit másik fontos jellemzője a száltartalom, amelynek növelésével a termék minősége fokozatosan javul, értékét a gyártástechnológia nagyban befolyásolja.

A térfogatszázalékban kifejezett száltartalom értéke EH, EHC, EHS_R és EHCS_R mintáknál rendre $49,56$; $48,61$; $41,80$ és $46,68 \text{ V/V\%}$ (29. ábra), ezek az értékek vákuumzsákos technológiánál jónak mondhatóak.



28. ábra EH, EHC, EHS_R és EHCS_R minták sűrűségének összehasonlítása



29. ábra EH, EHC, EHS_R és EHCS_R minták száltartalmának összehasonlítása

6.2. Dinamikus vizsgálatok

A szerkezeti anyagokkal szembeni egyik legfontosabb elvárás, hogy a mechanikai jellemzőiket pontosan megismerjük, mert a későbbiekben csak így lesz lehetséges egy adott szerkezetbe történő beépítésük. Kompozit alkatrészek felhasználása során gyakoriak és kritikusak a dinamikus, ütésszerű terhelések. Ezért az elkészített anyagokon dinamikus, ezen belül Charpy-féle ütvehajlító és ejtődárdás vizsgálatokat végeztem.

6.2.1. Charpy-féle ütvehajlító vizsgálat

Az EH, EHC, EHS_R és EHCS_R jelű kompozitokból rendre 12, 11, 12 és 10 darab 80x10 mm-es, kb. 2 mm vastagságú, hat réteg szénszálat tartalmazó próbatestet vágtam ki, és vizsgáltam meg.

A négy típusú kompoziton végzett mérések eredményeit a 11.3. és 11.4. melléklet mutatja be. A létrejövő maximális erőről a műszer ad tájékoztatást, a deformációt az ütközés kezdő- és végpont koordinátájának kivonásával állapítottam meg, vagyis azt az útszakaszt vettem figyelembe, ahol az ütközési erő pozitív tartományban van jelen.

A keresztmetszetre vonatkoztatott ütvehajlító szilárdságot a maximális értékénél, az ütközés befejeződésénél vizsgáltam, vagyis ott, ahol az ütközésből származó erő újra eléri a nullát, ezt pontot neveztem el végpontnak. Értékét a következő módon számítottam ki:

$$\sigma_{\text{ütvég}} = \frac{E_v}{A} \quad (2)$$

Ebben a kifejezésben $\sigma_{\text{ütvég}}$ az ütközés végpontjánál mért ütve hajlító szilárdság, E_v a végpontban mért energia, A pedig a próbatest keresztmetszete.

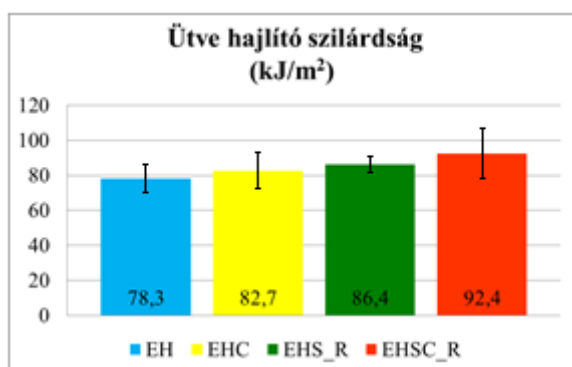
Az ütvehajlító szilárdságot a nanocsövek és a nanoszálak jelenléte is növelte (30. ábra (a)). Az EH jelű minta átlagos ütvehajlító szilárdsága $78,3 \text{ kJ/m}^2$, míg az EHC és EHS_R típusúaké $82,7$ és $86,4 \text{ kJ/m}^2$ értékű, ez azt jelenti, hogy nanocső erősítéssel 5,6%, nanoszál erősítéssel pedig 10,3% javulást érhetünk el. A nanoszálakat tartalmazó EHS_R mintához képest ennek nanocsöves változata, amelynek $92,4 \text{ kJ/m}^2$ az ütvehajlító szilárdsága, 6,9% növekedést eredményez, míg az EHC és EHSC_R esetében 11,7% javulás figyelhető meg. Ez azt jelenti, hogy a nanocsövek körülbelül 6-7%-kal növelik az ütvehajlító szilárdságot, míg a nanoszálak 10-12%-kal.

A maximális erőket nézve megállapítható, hogy a szén nanocsöves minták tönkretételéhez kisebb erő szükséges, mint a nanocső nélküli változatukhoz. A nanoszálak viszont növelik a maximális erőt, EH esetében 638,9 N, míg EHS_R jelű mintánál 823,9 N a törés során fellépő

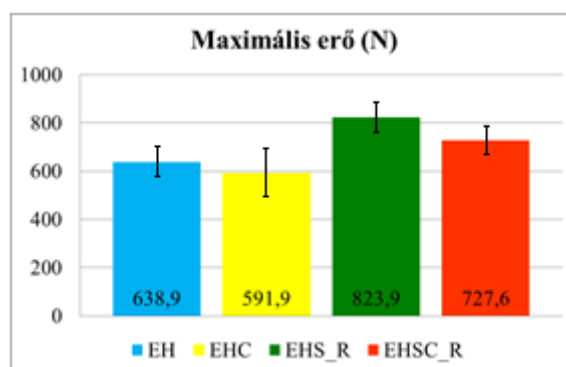
maximális erő, ez 29,0% növekedést jelent. Az EHC és EHCS_R típusoknál a maximális erő rendre 591,9 és 727,6 N, ami 22,9% javulást mutat (30. ábra (b)).

A deformációt figyelve (30. ábra (c)) megállapítható, hogy az EH-EHC, illetve az EHS_R-EHCS_R párosításnál a nanocsövek 7,9 és 18,0%-kal növelik a deformációt. Ebből az a következtetés vonható le, hogy a nanocsövek szívósabbá teszik a kompozitokat.

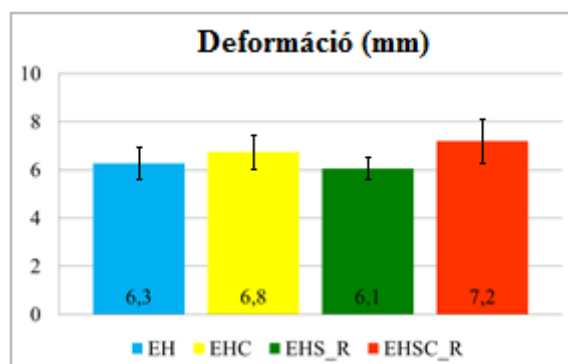
A Charpy vizsgálatok elvégzése után mind a négyféle kompozit próbatestből kiválasztottam egy-egy darabot, és JEOL JSM-6380LA típusú pásztázó elektronmikroszkóppal megvizsgáltam a töretfelületüket (11.5. melléklet). Mind a négy mintát 30-szoros nagyítással elemeztem. A képek alján látható nagyobb felületi érdességű tartományok a húzott oldalon keletkeztek, míg a kevésbé durva felület a nyomott oldalt jellemzi. Ennek az oka, hogy repedések a húzott oldalon indulnak meg, a kezdeti szakaszon a terjedésüknek nagyobb az energia igénye, ennek köszönhető az érdekesebb felület, a törési feszültség elérése után a repedésterjedés felgyorsul, kisebb energiát igényel, simább felületet eredményezve ezzel.



(a)



(b)



(c)

30. ábra EH, EHC, EHS_R és EHCS_R típusú minták összehasonlítása az ütve hajlító szilárdság (a), a maximális erő (b), és az elszenvedett deformáció alapján (c)

A megfelelő mechanikai tulajdonságok eléréséhez elengedhetetlen a kiváló adhézión kötés jelenléte. Ennek hiányában a kompozit tönkremenetelét száلكihúzódasok és/vagy rétegelválások fogják kísérni, ami azt eredményezi, hogy a kompozit a rá jellemző megengedhető feszültségnél kisebb terhelés hatására is használhatatlanná válik.

Az adhézión kapcsolat ilyen mértékű fontossága miatt, elektronmikroszkóppal külön megvizsgáltam a minőségét, amit a 11.6 melléklet (a), (b) és (c) képe mutat be. Az (a) kép azt mutatja, hogy a szénszálon nagy mennyiségű mátrixanyag található, míg a (b) és (c) képek arról tanúskodnak, hogy nem jellemző a száلكihúzódas.

6.2.2 Ejtődárdás vizsgálat

A próbatestek 70x70 mm-esek, 2 mm vastagságúak voltak és hat hagyományos szénszálréteget tartalmaztak. Mindegyik anyagtípusból 5-5 próbatestet vizsgáltam meg.

A maximális erő, a vastagságra vonatkoztatott perforációs energia, deformáció és duktilitási tényező értékei a 11.7. mellékletben láthatóak.

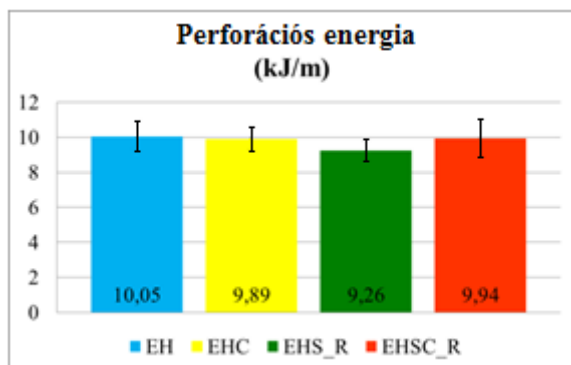
A maximális erőt a műszer méri, a deformációt a Charpy vizsgálatához hasonló módon adtam meg, a perforációs energiát pedig az ütvehajlító szilárdsághoz hasonlóan számoltam ki, de itt a próbatest vastagságával osztottam, így annak a mértékegysége kJ/m.

A duktilitási tényezőt a következőképpen határoztam meg:

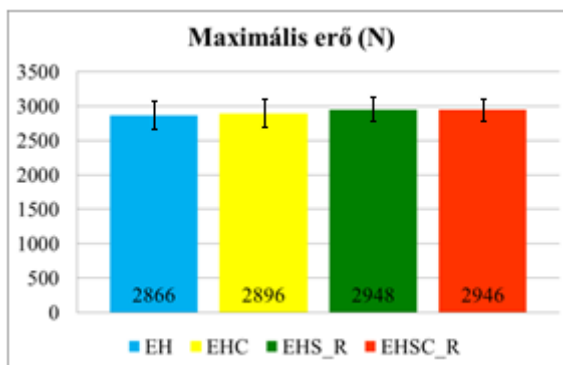
$$\sigma_D = 100 \cdot \frac{E_{pvég} - E_{pm}}{E_{pvég}} \quad (3)$$

Ebben a kifejezésben σ_D a duktilitási tényező, $E_{pvég}$ az ütközés végpontjánál mért perforációs energia, E_{pm} a maximális erő megjelenésekor mért ún. perforációs energia.

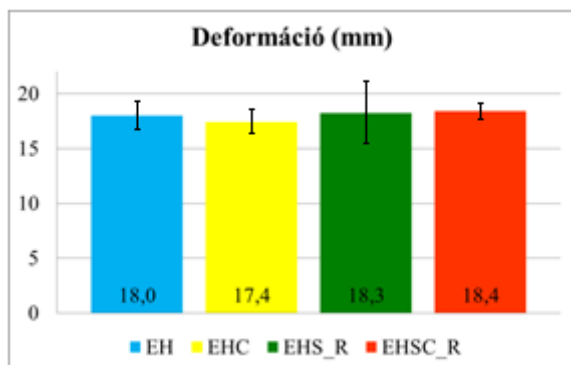
A perforációs energia nem változott jelentősen a mintáknál (31. ábra (a)), a maximális erő a Charpy vizsgálatához hasonlóan a nanoszálás változatoknál nagyobb lett, de ez a növekedés sem túl jelentős (31. ábra (b)). A deformáció (31. ábra (c)) és a duktilitási tényező (31. ábra (d)) sem mutatott nagy különbséget a megvizsgált négy mintánál.



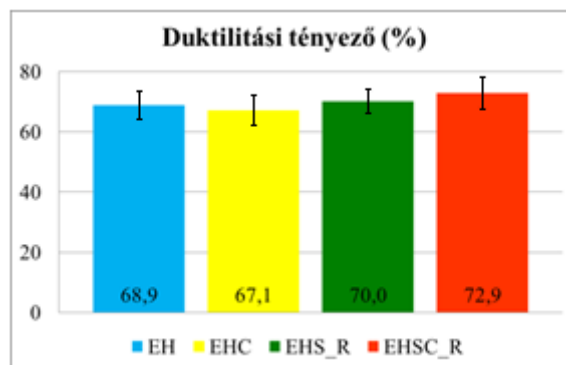
(a)



(b)



(c)



(d)

31. ábra EH, EHC, EHS_R és EHSC_R típusú minták összehasonlítása az útve hajlító szilárdság (a), a maximális erő (b), az elszennvedett deformáció (c) és a duktilitási tényező (d) alapján

6.3. Hővezető képesség mérése

A hővezető képességet egyedi gyártású berendezéssel mértem meg EH, EHC, EHS_R és EHSC_R típusú mintánál a rétegekre merőleges irányban. A mérési eredményeket részadatokkal együtt az 11.8. melléklet foglalja össze, a minták hővezetési tényezőjét a 32. ábra szemlélteti.

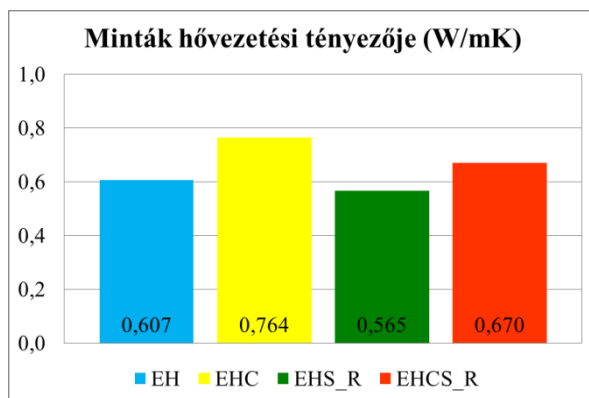
A próbatestek hővezetési tényezője a következő egyenlet felhasználásával számolható ki:

$$\dot{Q} = -\lambda \cdot F \cdot \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (4)$$

Ebben a kifejezésben $\dot{Q}$ a hőáram, tehát az F felületen időegységenként átáramlott energia (W). λ a hővezetési tényező (W/mK), F a hővezető keresztmetszet (m²), $\frac{dT}{dx}$ a hosszegységnyi hőmérséklet-változás (K/m).

A 32. ábra is mutatja, hogy a szén nanocsövek javítják a hővezetést. Az EH jelű mintának 0,607 W/mK a hővezetési tényezője, míg az EHC jelű mintának 0,764 W/mK, ez 25,9%-os növekedést jelent. Az EHS_R és EHSC_R mintáknál a hővezetési tényező 0,565-ről 0,670 W/mK értékre emelkedik, ez ebben az esetben 18,6%-os növekedést mutat. Ez alátámasztja a korábbi szakirodalmak állítását, miszerint a nanocső kiváló hővezető, és ennek hatása a kompozitokban is megjelenik.

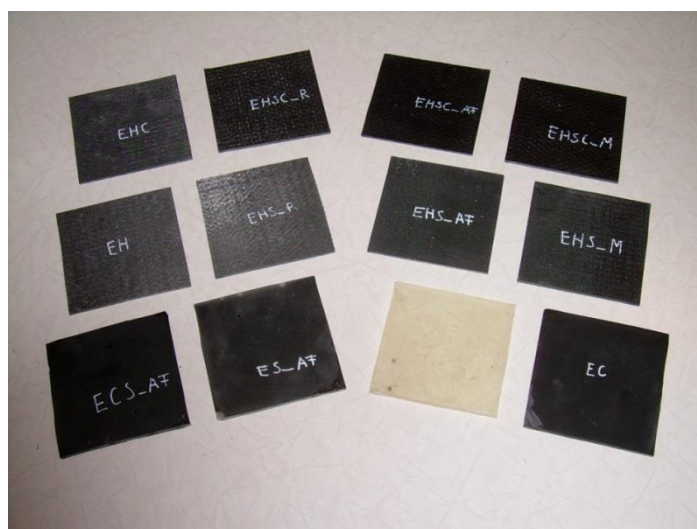
A szén nanoszálak csökkentik a hővezetést, de ennek hatása nem olyan számottevő, mint a nanocsövek esetében. Az EH és EHC mintákhoz képest a nanoszálás változataik rendre 6,9 és 12,3% csökkenést eredményeztek.



32. ábra EH, EHC, EHS_R és EHCS_R minta hővezető képességét összehasonlító diagram

6.4. Égésgátlással kapcsolatos vizsgálatok

Az eddigiekkel ellentétben az éghetőségi vizsgálatokat összesen 10 féle mintán végeztem el, ezek közül kettő csak epoxi, illetve epoxi – nanocső keverékből áll, ezek referenciaként szolgálnak. A további nyolc típus mindegyike nyolc réteg hagyományos szén-szál szövetet is tartalmaz. A mass loss kaloriméteres vizsgálat folyamán a 10 kompoziton felül további két anyagtípust is megvizsgáltam. Az egyik alul és felül nanoszál réteggel ellátott epoxi, a másik ennek nanocsövet tartalmazó változata. A mintákat a 11.9. melléklet és a 33. ábra mutatja be. Ezeknél a méréseknél is csak olyan nanoszálakat használtam fel, amelyek 2 m/m% nanocsövet tartalmaznak. Azoknál a mintáknál, amiknek a mátrixába szén nanocsöveket is kevertem, a koncentráció minden esetben 0,3 m/m% volt.



33. ábra Az éghetőségi vizsgálatokra elkészített 12 minta

A felhasznált minták számát azért növeltem meg, mert véleményem szerint az éghetőségi tulajdonságokra a szén nanoszál rétegek elrendeződésének is hatása van. A nanoszálakat három különböző módon helyeztem el a kompozitokban, két mintánál csak a hagyományos

szénszálrétegek közé tettem, ez összesen hét réteget jelent. A másik két-két mintánál pedig csak alulra és felülre (ez két réteget jelent), illetve a harmadik esetben a rétegek közé, valamint alulra és felülre is raktam, tehát kilenc réteget lamináltam bele, ezt a mindenhol kifejezéssel jelölöm a 11.9. mellékletben.

6.4.1. Mass loss típusú kaloriméteres vizsgálat

A tízféle minta (100x100 mm-es, 3-4 mm vastagságú) elégetéséből származó eredményeket a 11.10. és 11.11. melléklet szemlélteti.

A 11.10. mellékletből láthatóan a hagyományos szénszálakat nem tartalmazó első négy minta teljes egészében elégett, hiszen a nem éghető két szén nanoszál réteg és/vagy a szén nanocső erősítés tömege elhanyagolható. Ez a négy minta tehát nagyobb tömegű éghető anyagot, vagyis gyantát tartalmaz, ebből kifolyólag több időre van szükség az elégéséhez. Így áttekinthetőbb eredményt adhat, ha a másodpercenként elégett tömeget vesszük figyelembe, ezért a próbatestek égési sebességét is feltüntettem (11.11. melléklet).

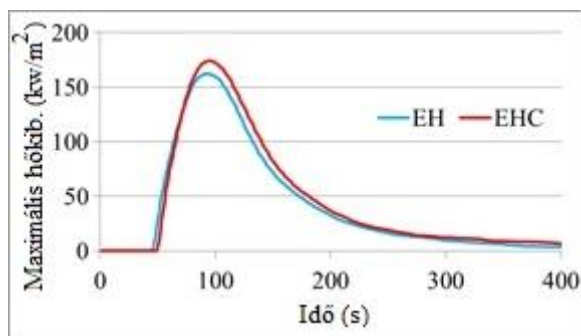
Láthatóan a szén nanocsövek csökkentik az EC és ECS_AF mintáknál a maximális és a teljes hőkibocsátást a nanocsövet nem tartalmazó változatukhoz képest. Ugyanakkor a nanocsövek a négy hagyományos szénszálat is tartalmazó típusnál az előzőtől eltérő eredményt mutattak, növelték a maximális (34. ábra) és a teljes hőkibocsátást is (11.10. melléklet). Az EH, EHS_R, EHS_AF, EHS_M típusokhoz képest a nanocsöves változataik rendre 3,6; 8,2; 4,7 és 30,5% növekedést eredményeztek a tömegre normált teljes hőkibocsátásnál.

Ezekből az állapítható meg, hogy a nanocső csak epoxi, illetve alul és felül nanoszálakat tartalmazó epoxi mintánál előnyös, hagyományos szénszálat tartalmazó kompozitoknál viszont hátrányos égésgátlási szempontból. A TDK dolgozat témáját tekintve viszont fontos megemlíteni, hogy a repülőgépiparban várhatóan csak olyan változatokat fognak alkalmazni, amelyek tartalmaznak hagyományos szénszálakat, így az ilyen mintákra gyakorolt hatásokat kell elsődlegesen figyelembe venni.

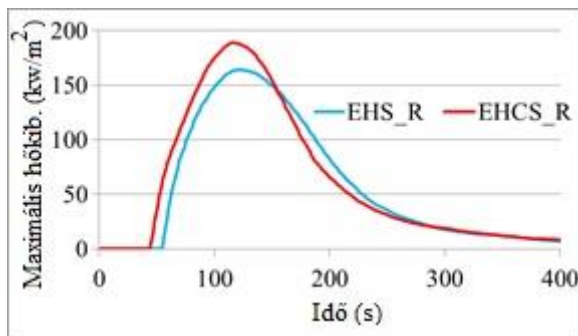
A hagyományos szénszálakat nem tartalmazó minták teljes-, és maximális hőkibocsátása jelentősen nagyobb, mint a hagyományos erősítéssel rendelkezőké. Megfigyelhető azonban, hogy az alulra és felülre helyezett nanoszál rétegek mind a nanocsöves, és nanocső nélküli epoxigyanta teljes- és maximális hőkibocsátását csökkentik a nanoszál rétegek nélküli változatukhoz képest (11.10. melléklet).

A hagyományos szénszálakat is tartalmazó mintáknál mind a teljes és a maximális hőkibocsátást kis mértékben növelték a szén nanoszálak, bár a nanocső nélküli minták esetében ez a változás szóráson belül van. A nanocsöves típusoknál viszont már jelentős a nanoszálak által okozott hőkibocsátás növekedés. Fontos azonban arra felhívni a figyelmet, hogy ezek a nanoszál rétegek mind tartalmaznak szén nanocsöveket is. Így ezen mérések alapján csak az mondható ki, hogy a nanocsövet tartalmazó szén nanoszálak kedvezőtlenek égésgátlás szempontjából.

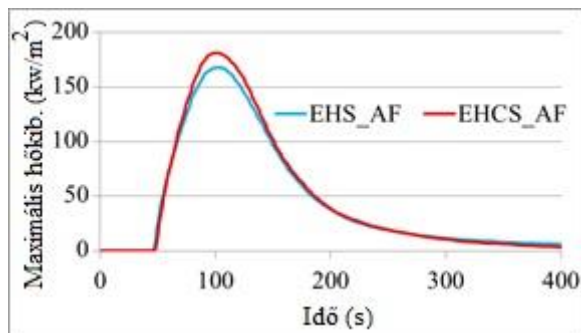
Az előbbieket alátámasztva a hagyományos szénszál erősítésű minták közül a legnagyobb teljes- és maximális hőkibocsátással azok a minták rendelkeznek, amelyek tartalmaznak nanocsöveket és a rétegek között vagy mindenhol nanocsöves nanoszál rétegeket is (11.10. melléklet). Az EHC jelű mintához képest a teljes hőkibocsátás az EHCS_AF, EHCS_R, EHCS_M mintáknál rendre 6,2; 21,6 és 30,2%-kal növekedett.



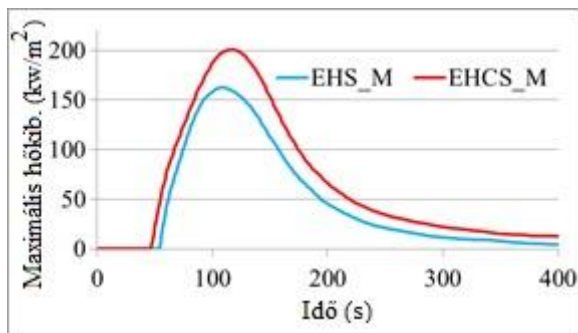
(a)



(b)



(c)



(d)

34. ábra EH és EHC (a), EHS_R és EHCS_R (b), EHS_AF és EHCS_AF (c), EHS_M és EHCS_M (d) jelű mintákat az idő függvényében a hőkibocsátás szempontjából összehasonlító diagramok

6.4.2. UL 94 éghetőségi vizsgálat

Mind a 10 mintából 2-2 próbatesten végeztem el a vizsgálatot. Csak az E és EC jelű minták égtek vízszintesen, ezeknek kiszámoltam a lángterjedés sebességét (11.12. melléklet). A többi próbatest esetében szükséges volt függőleges vizsgálatokat is végezni, ezek eredményeit a 11.13. melléklet szemlélteti.

A 11.12. mellékletből láthatóan a szén nanocső tartalmú epoxi gyanta lángterjedési sebessége nagyobb, mint az egyszerű epoxi próbatesté. Az előbbi átlagos lángterjedési sebessége 23,6 mm/min, az utóbbié 13,9 mm/min nagyságú.

A vízszintes vizsgálat során az E és EC jelű minta elégett, valamint a függőleges vizsgálatok folyamán a további 16 próbatest (mind a nyolc típusú anyagból 2-2 próbatest) a befogásig égett, ez azt jelenti, hogy mind a tíz fajta kompozit HB besorolást kapott. Előnyük viszont, hogy az alattuk elhelyezett vattát nem gyújtották meg, tehát nem csöpögve égnék, ez a vizsgálatok során is látható volt.

6.4.3. Limitált Oxigén Index (LOI) vizsgálat

A 10 mintán végzett mérések eredményeit a 11.14. melléklet foglalja össze.

Látható, hogy LOI vizsgálatnál a hagyományos szénszálakat tartalmazó mintáknál nincs jelentős különbség, mindegyiknél 29-31 V/V% közötti oxigén indexet mértem. Ez alól csak az EH jelű minta a kivétel, amelynek magasabb, 33 V/V% az oxigén indexe.

Ennél a vizsgálatnál is a referenciaként használt E és EC jelű minta szerepelt a legrosszabbul, ezeknek rendre 23 és 22 V/V% oxigén indexet mértem ki.

7. ÉGÉSGÁTLÓT TARTALMAZÓ KOMPOZITOK TULAJDONSÁGAINAK ÖSSZEHASONLÍTÁSA

Az ebben a fejezetben bemutatni kívánt mérésorozatnak az a célja, hogy kétféle égésgátolt adalékanyaggal (AP 422 és RDP) ellátott mintákat hasonlítsam össze egymással, illetve az előző fejezetben bemutatott égésgátolt nem tartalmazó mintákkal. Az AP 422-vel ellátott próbatestek esetén a foszfortartalmat 1 és 5 m/m% között változtattam, míg az RDP-t tartalmazóknál 1 és 3 m/m% között. Ennek az oka, hogy az RDP folyadékkal égésgátolt mintáknál a 4, illetve 5 m/m% foszfort tartalmazó kompozitok használatra alkalmatlanok voltak, mivel kézzel könnyedén hajlíthatónak bizonyultak. Ennek oka, hogy ezeknél a mintáknál az ekkora foszfortartalom biztosításához a gyantához képest 40 vagy 50 m/m% inert folyadékot kellett a mátrixanyaghoz kevernem, amely jelentős lágyító hatással bír.

7.1. Sűrűség és száltartalom vizsgálat

Összesen 13 típusú minta sűrűségét és száltartalmát mértem meg, amiket a 11.15. és 11.16. melléklet mutat be. A mért tömegeket és a sűrűségeket a 11.15. melléklet mutatja be.

A sűrűség minden minta esetében 1,447 és 1,536 g/cm³ közötti értéket vett fel.

A száltartalom vizsgálatnak az eredményeit a 11.16. melléklet mutatja be. A térfogatszázalékban kifejezett száltartalom értéke 43,86 V/V% és 49,95 V/V% között mozog minden minta esetében.

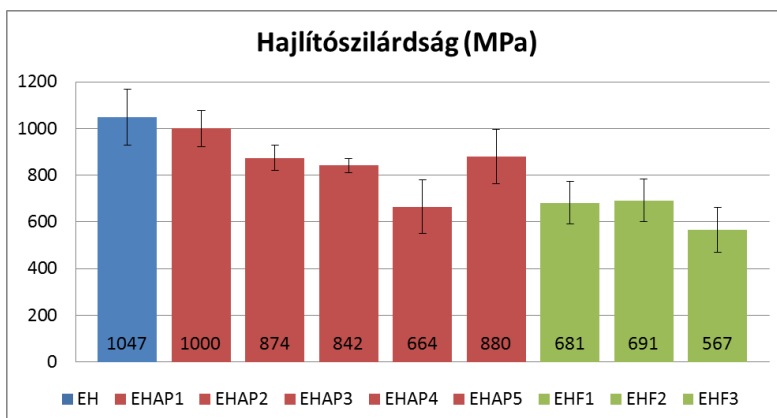
7.2. Statikus vizsgálatok

Statikus vizsgálatnak összesen kilenc különböző mintát vettem alá, a mérések célja, hogy a két égésgátló adalékanyagnak a kompozitok mechanikai tulajdonságaira gyakorolt hatását felderítsem.

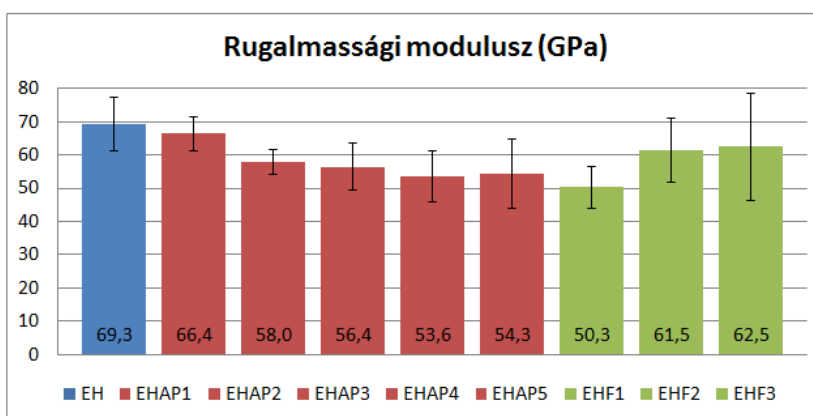
7.2.1. Hárompontos hajlító vizsgálat

A hárompontos hajlító vizsgálat eredményeit a 11.17. és 11.18. melléklet ismerteti. A hajlítószilárdság mind RDP, mind APP égésgátló esetében csökkenő tendenciát mutat, az EHAP5 és EHF3 minták hajlítószilárdságának esése az EH referenciához képest rendre 16 és 46%. Ennek magyarázata, hogy az égésgátlók hibahelyként vannak a gyantarendszerben, így gyengítik a minták mechanikai tulajdonságait. Mindkét típusú adalékanyag hozzáadásával nő a próbatestek deformálhatósága, ezt a minták rugalmassági modulusának csökkenéséből láthatjuk.

A minták hajlítószilárdságait és rugalmassági modulusukat a 35. és 36. ábra mutatja be.



35. ábra Az égésgátló adalékanyaggal ellátott minták hajlítószilárdsága

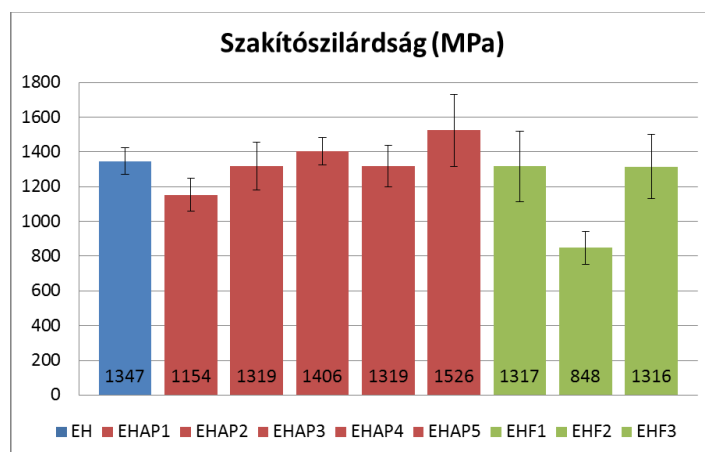


36. ábra Az égésgátló adalékanyaggal ellátott minták rugalmassági modulusza

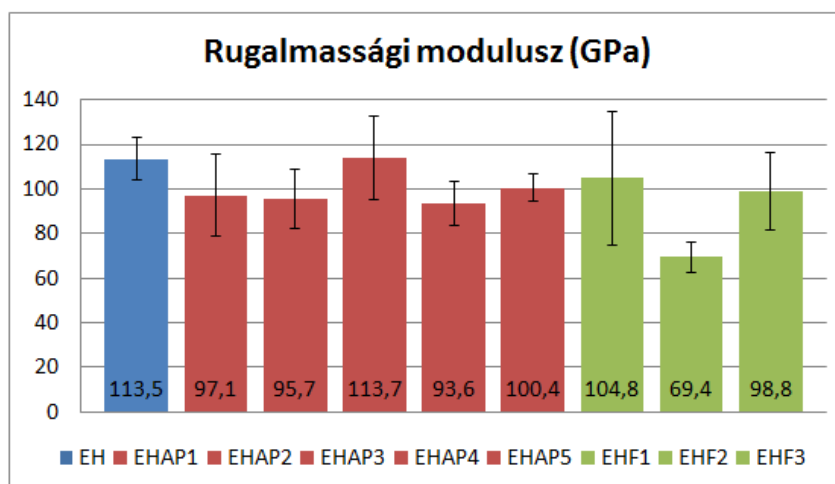
7.2.2. Szakító vizsgálat

A szakító vizsgálatot videoextenzométeres nyúlásméréssel végeztem el, ennek eredményei a 11.19. és 11.20. mellékletben láthatóak. A minták szakítószilárdsága jellemzően nem változott, a különbségek többsége szóráshatáron belül mozgott. Az égésgátolt minták rugalmassági modulusza viszont itt is csökkent a referencia EH típusú kompozithoz képest, de az égésgátlók fajtája és koncentrációja nem befolyásolja jelentősebben.

A minták szakítószilárdágait és rugalmassági moduluszukat a 37. és 38. ábra mutatja meg.



37. ábra Az égésgátló adalékanyaggal ellátott minták szakítószilárdsága



38. ábra Az égésgátló adalékanyaggal ellátott minták rugalmassági modulusza

7.3. Folyékony égésgátlóval (RDP) ellátott gyanták összehasonlítása

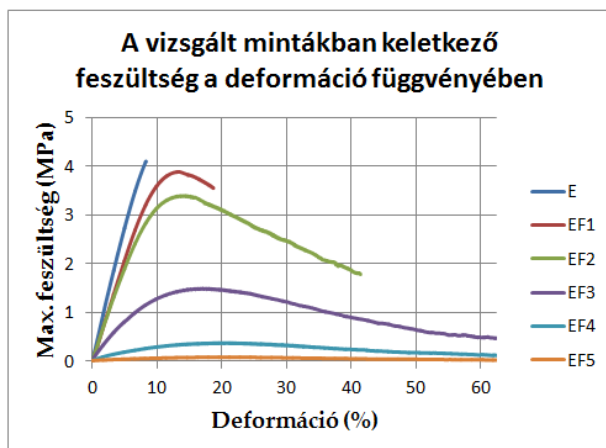
Ennek a fejezetnek az a célja, hogy bemutassa, hogy hárompontos hajlító vizsgálat esetében hogyan változnak a gyanták jellemzői RDP égésgátló adalékanyag hozzáadásával, illetve mennyiségének a növelésével. Jelen esetben tehát a folyékony halmazállapotú RDP égésgátlóval ellátott 1, 2, 3, 4, 5 m/m% foszfort tartalmazó epoxigyanták lettek összehasonlítva az égésgátló adalékanyagot nem tartalmazó referencia epoxigyantával.

Ezt a kísérletet azon okból végeztem el, mert EHF4 és EHF5 típusú mintáknál már túl nagy rugalmasságot tapasztaltam, bármiféle felhasználásra alkalmatlanok voltak. Ezen jelenség miatt érdemesnek tartottam a különböző koncentrációjú RDP égésgátlóval ellátott epoxigyanták összehasonlítását.

7.3.1. Hárompontos hajlító vizsgálat

Ennél a vizsgálatnál kiemelő, hogy csak az E, EF1 és EF2 jelű minták törtek el hajlításkor, a 3 vagy több m/m% foszfort tartalmazók nem. Az EF4 és EF5 jelű mintáknál kézzel hajlítva is egyértelműen tapasztalható volt, hogy gumyszerűen viselkedtek. A vizsgálatot úgy végeztem el, hogy a minták maximum 40 mm deformációját engedje meg a rendszer (ez jóval nagyobb, mint a határhajlító feszültségnél fellépő deformáció, azonban így lehetőség volt a nagy lehajlást elviselő gyanták jobb összehasonlítására), az alátámasztási hosszt 64 mm-re állítottam. A részleteket a 11.21. melléklet tartalmazza.

Az E, EF1, EF2, EF3, EF4 és EF5 mintáknál a maximális feszültség rendre 4,1; 3,9; 3,4; 1,5; 0,4 és 0,1 MPa, míg az E, EF1 és EF2 elnevezésű próbatesteknél a törés rendre 8,3; 18,7 és 41,4% deformációnál következett be. Az EF3, EF4 és EF5 jelzésű minták pedig nem törtek el, a 40 mm-re beállított maximális deformációt érték. Ez azt jelenti, hogy 40/64, vagyis 0,625 – 62,5% - deformációt szenvedtek el. A hajlítási görbéket a 39. ábra szemlélteti.



39. ábra Az RDP égésgátlóval ellátott minták hajlítási görbéi

7.3.2. SEM vizsgálat

A próbatestek törési felületét vizsgáltam meg pásztázó elektronmikroszkóppal. Az EF3, EF4, EF5 mintáknál – mivel a hajlítás során nem törtek el – a törési felületet folyékony nitrogénbe helyezés után egyszerű eltöréssel biztosítottam. Az E, EF1 és EF2 jelzésű próbatestek esetében folyékony nitrogénes módszerrel létrehozott törést is, és a szabványos hajlítás során eltört mintákat is összehasonlítottam. A töretfelületeket a 11.22. melléklet mutatja.

Látható a hajlítás közben eltört minták törési felületéből, hogy szívósan viselkedtek, míg a folyékony nitrogénbe helyezett ridegen törtek el (sima, egyenletes felület), az utóbbi esetében ez a törési típus várható volt.

7.4. Elektromos vezetőképesség mérése

Ezen méréseket 8 mintán végeztem el, elsősorban azért, hogy megtudjam, hogy a nanoszálak, illetve nanocsövek nagyságrendileg hogyan változtatják meg a próbatestek elektromos vezetőképességét.

7.4.1. Rétegekre merőleges irányban mért elektromos vezetőképesség

Az eredményekből (11.23. melléklet) látható, hogy az EH, EHF3 és EHAP3 fajlagos felületi vezetőképessége 10^{-8} ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) nagyságrendbe esik, míg a csak szén nanoszálakat tartalmazó minták esetében a nagyságrend 10^{-5} és 10^{-6} közötti. Azok a minták, amelyek szén nanocsöveket is tartalmaznak 10^{-1} – 10^{-2} nagyságrendű fajlagos felületi vezetőképességgel rendelkeznek.

A mérések alapján kimondható, hogy minden alkalmazott nanoerősítés több nagyságrenddel növeli a minták fajlagos felületi vezetőképességét. Ez azzal magyarázható,

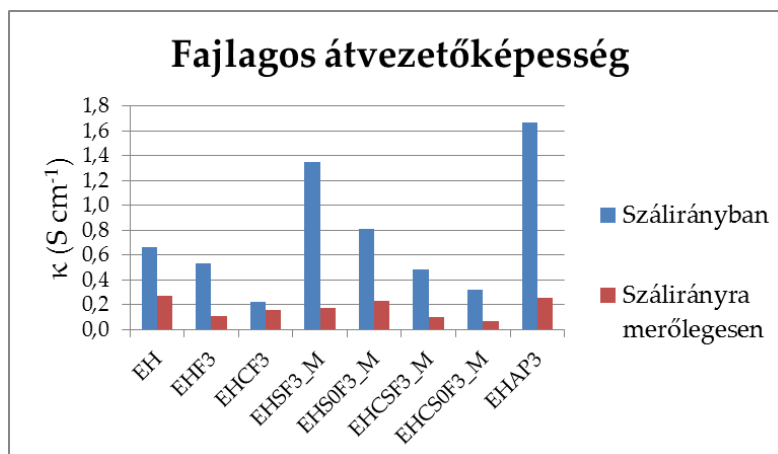
hogy a vizsgált minták orientált szerkezete rontja a felületi vezetőképességet, hiszen a szén erősítőrétegek között elektromos vezetés szempontjából kedvezőtlen gyanta helyezkedik el. A jó vezetőképességgel rendelkező szén nanoszálak javítják az eredményeket, mivel az erősítő rétegek között helyezkednek el. A mátrixba kevert szén nanocsövek csökkentik az orientátlanságot, kiváló vezetőképességüknek köszönhetően növelik a szén rétegek közötti elektromos vezetés hatékonyságát, és mivel a gyantában vannak jelen, nem csak a rétegek között, így ennek alkalmazásával érhető el a legjobb vezetőképesség.

7.4.2. Rétegekkel párhuzamosan, szálirányban és szálirányra merőlegesen mért elektromos vezetőképesség

A 40. ábra is szemlélteti, hogy a várt módon, minden minta esetében kisebb a fajlagos átvezetőképesség szálirányra merőlegesen, mint szálirányban.

A nanoerősítést nem tartalmazó EH próbatesthez képest szálirányban az átvezetőképességet a nanocsövek jelenléte csökkentette, míg a csak nanoszálakat tartalmazó minták esetében az átvezetőképesség növekedett. Azon próbatesteknél, amelyekbe nanocsövekkel erősített nanoszál rétegek lettek elhelyezve, nagyobb átvezetőképességet kaptam, mint a nanocső nélküli nanoszálakat tartalmazó minták esetében. Amennyiben a próbatestek nanoszálakat és a mátrixanyagban nanocsöveket is tartalmaztak, akkor a nanocsövek átvezetőképességet csökkentő hatása érvényesült inkább. Ezek alapján a nanoerősítéses minták közül a legnagyobb fajlagos átvezetőképességet az EHSF3_M adta.

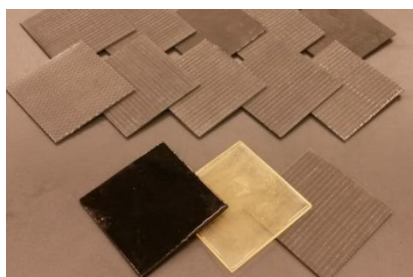
Szálirányban történő átvezetőképesség esetében a minták orientáltsága viszont éppen, hogy kedvező hatással bír, mivel az elemi szénszálakon keresztül könnyen tudnak az elektronok áramlani. Ezt a hatást erősíti, ha a nanoszál rétegeket is elhelyezünk a mintákba, hiszen ezen rétegeket az 5.2. fejezetben bemutatott módon néhány száz nanométer átmérőjű szén nanoszálak alkotják. A mátrixba kevert nanocsövek átvezetőképesség szempontjából kedvezőtlen hatása annak köszönhető, hogy az UD rétegek közé impregnálódik az agglomerációkat tartalmazó nanocsöves mátrix, ami orientálatlan vezető részecskéket tartalmaz, így az alapvetően tökéletesen orientált UD szén rétegek vezetőképessége csökken. Amennyiben a nanoszálak nanocsöveket is tartalmaztak, a javulás annak eredménye, hogy a nanoszálak alapanyagába a nanocsöveket már a szálképzés előtt hozzáadtam, ultrahangos keveréssel. Azon próbatesteknél, amelyekben nanoszál és mátrixba kevert nanocső erősítés is jelen volt, a vezetőképesség az előbbi magyarázatokból adódóan a csak egyféle nanoerősítést tartalmazó minták eredményei közé esett. Az AP 422 típusú égésgátló adalékanyag láthatóan növelte a fajlagos vezetőképességet. A részletes eredményekről a 11.24. és 11.25. melléklet ad tájékoztatást.



40. ábra Fajlagos átvezetőképesség szálirányban és szálirányra merőlegesen

7.5. Égésgátlással kapcsolatos vizsgálatok

Mindhárom égésgátlással kapcsolatos vizsgálatot 15 féle mintán végeztem el, az eddig ismertetett 13 típusú kompozit az EF3 és ECF3 mintákkal egészül ki (41. ábra), vagyis referenciaként töltetlen, szálerősítés nélküli epoxi gyantát, és ennek nanocsöves változatát is vizsgáltam. A méréseket két szempont alapján végeztem, az egyik, az RDP-vel égésgátolt nanoerősítéses minták összehasonlítása, míg a másik szempont az AP 422 és az RDP egymással történő összehasonlítása, hatékonyságuk felderítése.



41. ábra Az éghetőségi vizsgálatokra elkészített égésgátolt minták

7.5.1. Mass loss típusú kaloriméteres vizsgálat

A 15-féle minta (100x100 mm-es, 3-4 mm vastagságú) elégetéséből származó eredményeket a 11.26. és a 11.27. melléklet szemlélteti.

A 11.26. mellékletből láthatóan a hagyományos szénszálakat és a szén nanoszálakat nem tartalmazó első két minta teljes egészében elégett, hiszen a nem éghető szén nanocső tömege elhanyagolhatóan kicsi.

A korábbi mass loss típusú kaloriméteres vizsgálathoz hasonlóan itt is az áttekinthetőbb eredmények érdekében, a másodpercenként elégett tömeget érdemes figyelembe venni, ezért a próbatestek égési sebességét is feltüntettem (11.27. melléklet).

Láthatóan a szén nanocsövek csökkentik az EF3 és ECF3 mintáknál a teljes hőkibocsátást, viszont kisebb különbség tapasztalható, mint a nem égésgátolt minták esetében, mivel az égésgátló hatásához képest kisebb a nanoerősítések hatása. Itt is megfigyelhető az az érdekes jelenség, hogy a nanocsövek a három hagyományos szénszálat (UD) is tartalmazó típusnál növelték a teljes hőkibocsátást, de az égésgátló adalékanyag hatására kisebb mértékben (11.26. melléklet). A maximális hőkibocsátásnál viszont jelentős különbség már nem figyelhető meg. Az EH, EHSF3_M, EHS0F3_M típusokhoz képest a nanocsöves változataik rendre 8,2; 0,7 és 16,7% növekedést eredményeztek a tömegre normált teljes hőkibocsátásnál, ezek közül az EHSF3_M 0,7%-os növekedése elhanyagolható.

A fentiek alapján itt is megállapítható, hogy az UD szénszálat tartalmazó kompozitoknál a nanocső kissé hátrányos égésgátlási szempontból, de ez a különbség elhanyagolható.

Égésgátolt mintáknál is megállapítható, hogy a hagyományos szénszálatokat nem tartalmazó minták teljes-, és maximális hőkibocsátása jelentősen nagyobb, mint a hagyományos erősítéssel rendelkezőké. Ennek oka, hogy a szénszál nem éghető és körülbelül 40-50 V/V%-ban van jelen az ezzel erősített kompozitokban.

A hagyományos szénszálatokat is tartalmazó mintáknál a teljes hőkibocsátást növelték a szén nanoszálak, mind nanocsöves, mind nanocső nélküli minták esetében.

Az előbbieket alátámasztva a hagyományos szénszál erősítésű minták közül a legnagyobb teljes hőkibocsátással azok a minták rendelkeznek, amelyek tartalmaznak nanocsöveket és nanoszál rétegeket is (11.26. melléklet). A maximális hőkibocsátásnál ebből a szempontból jelentős különbség nem tapasztalható.

A különböző égésgátló adalékanyagok hatékonyságának összehasonlítása során az égésgátlót nem tartalmazó, EH mintához képest, a teljes hőkibocsátás az EHF1, EHF2, EHF3 mintáknál rendre 20,3; 28,8; 29,9%-kal csökkent. A csökkenés mértéke az EHAP1, EHAP2, EHAP3, EHAP4, EHAP5 mintáknál rendre 14,1; 16,4; 11,9; 19,2 és 29,6% volt. Ebből az a következtetés vonható le, hogy a teljes hőkibocsátás szempontjából folyékony égésgátló esetén már 1 m/m% koncentrációval is el lehet érni 20%-os csökkenést, ugyanezt az eredményt AP 422-vel 4 m/m%-kal kaphatjuk meg. 30% körüli csökkenést pedig RDP esetében már 2 m/m% eredményezhet, míg AP 422 esetén csak 5 m/m% adhat.

7.5.2. UL 94 éghetőségi vizsgálat

Mind a 15 mintából 2-2 próbatesten végeztem el a vizsgálatot. Mindegyik próbatest esetében szükséges volt függőleges vizsgálatokat is végezni, ezek eredményeit a 11.28. melléklet szemlélteti.

Az EHF3 HB besorolást ért csak el, ami azt jelenti, hogy a folyékony halmazállapotú égésgátló hozzáadása nem tudott javítani a kategóriáján. Viszont figyelemre méltó, hogy ennek a mintának a nanoszálak változatai jobb besorolásba kerültek. Az EHSF3_M és EHS0F3_M V-1 lett, míg az EHCSF3_M és EHCS0F3_M már V-0 minősítésű lett.

Látható, hogy az RDP égésgátló minden vizsgált nanoerősítést nem tartalmazó mintája HB besorolást szerzett, viszont az AP 422 4 és 5 m/m%-os mintája V-0 kategóriába került.

Mind a 15 minta előnye viszont, hogy az alattuk elhelyezett vattát nem gyújtották meg, nem csöpögve égnék.

Ezek alapján kimondható, hogy 3 m/m% RDP típusú égésgátlóval ellátott nanocsöveket és nanoszálakat is tartalmazó minták, UL 94-es besorolás alapján, égésgátlási szempontból megfelelőek. Ugyanez vonatkozik az 4 és 5 m/m% AP 422 adalékanyagot tartalmazó mintákra is, azzal a különbséggel, hogy ez az eredmény már a nanoerősítés nélküli próbatestnél jelentkezett.

7.5.3. Limitált Oxigén Index (LOI) vizsgálat

A 15 mintán végzett mérések eredményeit a 11.28. melléklet foglalja össze.

Ennél a vizsgálat sorozatnál is látható, hogy a hagyományos szénszálakat is tartalmazó minták között, a különböző nanoerősítések hozzáadása nem változtat jelentősen az oxigénindexükön, mindegyik 39-42 V/V% közé esett. Viszont megállapítható, hogy átlagosan 8-12 V/V%-kal javította a folyékony halmazállapotú égésgátló az eredményeket. Itt is jelentősebb különbséget lehet felfedezni a hagyományos szénszálakat tartalmazó, illetve nem tartalmazó minták között, a hagyományos szénszálerősítést tartalmazók javára. Érdeemes megjegyezni, hogy az EF3 és az ECF3 minták esetében a nanocsövek jelenléte kedvezőbb eredményt mutatott, bár az eltérés minimális.

Az RDP égésgátló adalékanyaggal ellátott minták esetében jól látható, hogy az oxigénindex már 2 m/m%-nál is elérte a 42 V/V%-ot, amit a koncentráció további növelésével sem lépett túl.

Az AP 422-vel ellátott minták esetében kimondható, hogy jelentős javulást csak a 4, illetve 5 m/m%-nál lehetett elérni (38 V/V%), de ez sem közelíti meg a minimum 2m/m%-os RDP égésgátlóval ellátott minták eredményeit, mindazonáltal ez is figyelemre méltó eredmény.

8. ÖSSZEFOGLALÁS

Kutatásom során szénszál/szén nanocső/szén nanoszál erősítésű kompozitokat készítettem különböző típusú égésgátlókkal, illetve égésgátló adalékanyag nélkül. A mintákon sűrűség, száltartalom, mechanikai, termikus, elektromos és éghetőségi vizsgálatokat végeztem.

A nanoszál rétegeket magam állítottam elő PAN prekursor anyagból elektrosztatikus szálképzés, stabilizálás és karbonizálás útján.

Az eddigi vizsgálataim alapján az EH, EHC, EHS_R és EHCS_R mintákra a következő megállapítások tehetők:

- Keresztmetszetükre vonatkoztatott ütvehajlító szilárdságuk $80\text{--}90\text{ kJ/m}^2$, a szén nanocsövek 6-7%-kal, a szén nanoszálak 10-12%-kal javították az eredményeket.
- Vastagságukra vonatkoztatott perforációs energiájuk $9\text{--}10\text{ kJ/m}$, a minták között jelentős különbség nem tapasztalható.
- A hővezetési tényezőt tekintve egyértelműen megállapítható, hogy a nanocső erősítés javítja a hővezetést. A nanocső nélküli változatok hővezetési tényezője $0,565$; illetve $0,607\text{ W/mK}$, míg szén nanocsövet tartalmazóké $0,670$ és $0,764\text{ W/mK}$.

A nanoerősítéssel és $3\text{ m/m}\%$ RDP égésgátlóval ellátott hibrid kompozitokról a következő kijelentéseket tehetjük:

- A fajlagos felületi vezetőképességet a nanoszál és nanocső erősítés több nagyságrenddel növeli. Az átvezető képességet szálirányban a mátrixanyagba kevert nanocsövek csökkentették, míg a nanoszál rétegek növelték a referencia mintákhoz képest.
- A kompozitok teljes hőkibocsátását a nanocsövek és nanoszálak jelenléte emelte RDP-vel ellátott és égésgátló nélküli minták esetében is. Az RDP égésgátló és nanoszál, nanocső között szinergizmus figyelhető meg, ugyanis az RDP tartalmú próbatestek UL94 besorolása HB-ről V-1-re javult nanoszálak alkalmazásakor, nanocső és nanoszál együttes jelenlétekor pedig V-0 kategóriát ért el. Az RDP-t tartalmazó minták oxigénindexe $8\text{--}12\text{ V/V}\%$ -t emelkedett az égésgátlót nem tartalmazó mintákhoz képest.

Az AP 422 és RDP égésgátlók nanoerősítés nélküli kompozitokra gyakorolt hatása:

- A szakítószilárdság jelentősen nem változott, a hajlítószilárdság csökkenő tendenciát mutat mindkét égésgátló koncentrációjának növelésekor. A próbatestek rugalmassági moduluszát az adalékanyagok csökkentették.
- Égésgátlás szempontjából az EHAP4 és EHAP5 minták eredményei kiemelkedőek, ugyanis V-0 besorolást szereztek, és oxigénindexük $38\text{ V/V}\%$ -ot ért el. Az EHAP5 teljes hőkibocsátása 30%-kal kisebb, mint az égésgátlót nem tartalmazó EH mintáé. Az RDP már $2\text{ m/m}\%$ -ban $42\text{ V/V}\%$ oxigénindexet és 29%-kal kisebb teljes hőkibocsátást eredményezett. UL94 besorolása viszont maradt változatlanul HB.

9. SUMMARY

In my research I made carbon fiber/carbon nanotube/carbon nanofiber reinforced composites with and without different flame retardants. Their densities and carbon fiber contents were measured, after that the samples were inspected in the aspect of mechanical, thermal and electrical properties and flame retardancy.

The carbon nanofiber layers were self-made from PAN precursor material by electrospinning method, followed by stabilization and carbonization.

In case of EH, EHC, EHS_R and EHCS_R samples the results are the followings:

- Their specific impact strength was 80-90 kJ/m², the carbon nanotubes improved the results by 6-7%, and the carbon nanofibers by 10-12%.
- The perforation energy was 9-10 kJ/m (normalized to specimen thickness), among the samples significant differences cannot be noticed.
- Considering the heat conductivity it can be exactly stated that the nanotubes improved the heat conductivity of composites. The heat conductivity of the variants without nanotubes were 0,565 and 0,607 W/mK, while the ones containing nanotubes 0,670 and 0,764 W/mK.

Hybrid composites with nano reinforcement and 3 m/m% RDP flame retardants:

- The nanofiber and nanotube reinforcement increased the specific surface conductivity with a few order of magnitudes. The nanotubes – mixed to the matrix – decreased the electrical conductivity in fiber direction, but the nanofibers increased it compared to the reference samples.
- The nanotubes and the nanofibers increased the total heat release in case of samples with and without RDP. There is a synergize among RDP and nano reinforcement: the category of UL94 improved from HB to V-1 in application of nanofibers, and from HB to V-0 in application both of nanotubes and nanofibers. The LOI of RDP containing samples increased with 8-12 V/V% as compared to the samples without flame retardant.

The effect of AP 422 and RDP fire retardants to composites without nano reinforcements:

- The change of tensile strength was not significant, the flexural strength decreased in case of increasing the concentration both of the flame retardants. The additives decreased the young's and bending modulus.
- The flame retardancy results are significant in case of EHAP4 and EHAP5 because the UL94 category of these samples was V-0 and LOI was 38 V/V%. The total heat release of EHAP5 decreased 30% in proportion to the EH which did not contain flame retardant. The RDP resulted 42 V/V% LOI and decreased the total heat release with 29% in concentration of 2 m/m%, but the UL94 category remained HB.

10. FELHASZNÁLT IRODALOM

1. L. B. Vogelesang és J. W. Gunnink: ARALL: A Materials Challenge for the next Generation of Aircraft. *Materials & Design*, 7, 287-300 (1986).
2. X. Jian, L. Yao: Study on Airworthiness Requirements of Composite Aircraft Structure for Transport Category Aircraft in FAA. *Procedia Engineering*, 17, 270 – 278 (2011).
3. C. E. Harris: Opportunities for Next Generation Aircraft Enabled by Revolutionary Materials. AIAA SDM Conference, Denver (April 4-7, 2011).
4. X.-F. Li, K.-T. Lau, Y.-S. Yin: Mechanical properties of epoxy-based composites using coiled carbon nanotubes. *Composites Science and Technology*, 68, 2876–2881 (2008).
5. G.U. Shu-ying, W.U. Qi-lin, R.E.N. Jie: Preparation and surface structures of carbon nanofibers produced from electrospun PAN precursors. *New Carbon Materials*, 23 (2), 171–176 (2008).
6. S. K. Nataraj, K. S. Yang, T. M. Aminabhavi: Polyacrylonitrile-based nanofibers – A state-of-the-art review. *Progress in Polymer Science*, 37, 487– 513 (2012).
7. A. Baji, Y.-W. Mai, S.-C. Wong, M. Abtahi, P. Chen: Electrospinning of polymer nanofibers: Effects on oriented morphology, structures and tensile properties. *Composites Science and Technology*, 70, 703 – 718 (2010).
8. G. C. Rutledge, S. V. Fridrikh: Formation of fibers by electrospinning. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 59, 1384–1391 (2007).
9. J. Delteil, S. Vincent, A. Erriguible, P. Subra-Paternault: Numerical investigations in Rayleigh breakup of round liquid jets with VOF methods. *Computers & Fluids*, 50, 10–23 (2011).
10. Y. M. Shin, M. M. Hohman, M. P. Brenner, G. C. Rutledge: Experimental characterization of electrospinning: The electrically forced jet and instabilities. *Polymer*, 42, 9955-9967 (2001).
11. S. V. Fridrikh, J. H. Yu, M. P. Brenner, G. C. Rutledge: Controlling the fiber diameter during electrospinning. *Physical Review Letters*, 90, 1 – 4 (2003).
12. A. A. Ali, M. A. El-Hamid: Electro-spinning optimization for precursor carbon nanofibers. *Composites, Part A* 37, 1681–1687 (2006).
13. M. Wu, Q. Wang, K. Li, Y. Wu, H. Liu: Optimization of stabilization conditions for electrospun polyacrylonitrile nanofibers. *Polymer Degradation and Stability*, 97, 1511-1519 (2012).
14. T.-H. Ko, T.-C. Day, J.-A. Perng: The characterization of PAN-based carbon fibers developed by two-stage continuous carbonization. *Carbon*, 31, 765-771 (1993).
15. Z. Zhou, C. Lai, L. Zhang, Y. Qian, H. Hou, D. H. Reneker, H. Fong: Development of carbon nanofibers from aligned electrospun polyacrylonitrile nanofiber bundles and characterization of their microstructural, electrical, and mechanical properties. *Polymer*, 50, 2999–3006 (2009).
16. S. Iijima: Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354, 56-58 (1991).
17. <http://www.veab.mta.hu/Segedlet/CNT.pdf> (2013. február 24.)
18. K. P. S. S. Hembram, G. M. Rao: Structural and surface features of multiwall carbon nanotube. *Applied Surface Science*, 257, 5503–5507 (2011).
19. R. M. Reilly: Carbon Nanotubes: Potential Benefits and Risks of Nanotechnology in Nuclear Medicine. *The Journal of Nuclear Medicine*, 48, 1039-1042 (2007).

20. <http://www.quirkyscience.com/graphene-isolation-characterization-application-and-production/> (2013. február 23.)
21. G. Tamás, K. H. Franciska, J. Sytchev, K. György, K. Erika: Sóolvadékok elektrolízise során kialakult szén nanocsövek kinyerése és minősítése. *Jövőnk Anyagai, Technológiái*, 140. évfolyam, 2. szám, 43-50 (2007).
22. M. László: Polimer mátrixú nanokompozitok fejlesztése. PhD értekezés (2010).
23. A. M. Abyzov, S. V. Kidalov, F. M. Shakhov: High thermal conductivity composite of diamond particles with tungsten coating in a copper matrix for heat sink application. *Applied Thermal Engineering*, 48, 72-80 (2012).
24. Q. Chen, L. Zhang, A. Rahman, Z. Zhou, X.-F. Wu, H. Fong: Hybrid multi-scale epoxy composite made of conventional carbon fiber fabrics with interlaminar regions containing electrospun carbon nanofiber mats. *Composites, Part A* 42, 2036–2042 (2011).
25. Q. Chen, Y. Zhao, Z. Zhou, A. Rahman, X.-F. Wu, W. Wu, T. Xu, H. Fong: Fabrication and mechanical properties of hybrid multi-scale epoxy composites reinforced with conventional carbon fiber fabrics surface-attached with electrospun carbon nanofiber mats. *Composites, Part B* 44, 1–7 (2013).
26. E. J. Garcia, B. L. Wardle, A. J. Hart: Joining prepreg composite interfaces with aligned carbon nanotubes. *Composites, Part A* 39, 1065–1070 (2008).
27. A. Montazeri, J. Javadpour, A. Khavandi, A. Tcharkhtchi, A. Mohajeri: Mechanical properties of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites. *Materials and Design*, 31, 4202–4208 (2010).
28. Z. Yaping, Z. Aibo, C. Qinghua, Z. Jiaoxia, N. Rongchang: Functionalized effect on carbon nanotube/epoxy nano-composites. *Materials Science and Engineering A*, 435–436, 145–149 (2006).
29. <http://www.zoltek.com/wp-content/uploads/2012/11/Datasheet-PX35-UD-Fabrics.pdf> (2013. május 11.)
30. http://www.baytubes.com/downloads/pi_baytubes-p_en.pdf (2013. május 11.)
31. <http://www.clariant.com/en/Solutions/Products/2014/03/18/16/31/Exolit-AP-422> (2014. október 18.)
32. <http://www.greatlakes.com/deployedfiles/ChemturaV8/GreatLakes/Flame%20Retardants/FR%20Products/Reofos%20RDP%20TDS.pdf> (2014. október 18.)
33. Molnár K.: Elektro-szálképzett nanoszál szerkezetek és kompozitjaik. PhD dolgozat. BME (2013).
34. http://www.bandelin.com/datenblaetter/5552de_2004-04.pdf (2013. május 12.)
35. A. Suplicz, J. G. Kovács: Development of thermally conductive polymer materials and their investigation. *Materials Science Forum*, 729, 80-84 (2013).

11. MELLÉKLETEK

11.1. melléklet Vizsgálatra szánt hibrid nanokompozit minták

Minta típusa	Kompozit alkotói
E	epoxi
EC	epoxi + szén nanocső
ES_AF	epoxi + szén nanoszál szén nanocsővel (csak alul és felül)
ECS_AF	epoxi + szén nanocső + szén nanoszál szén nanocsővel (csak alul és felül)
EH	epoxi + hagyományos szénszál
EHC	epoxi + hagyományos szénszál + szén nanocső
EHS_R	epoxi + hagyományos szénszál + szén nanoszál szén nanocsővel (rétegek között)
EHCS_R	epoxi + hagyományos szénszál + szén nanocső + szén nanoszál szén nanocsővel (rétegek között)
EHS_AF	epoxi + hagyományos szénszál + szén nanoszál szén nanocsővel (csak alul és felül)
EHCS_AF	epoxi + hagyományos szénszál + szén nanocső + szén nanoszál szén nanocsővel (csak alul és felül)
EHS_M	epoxi + hagyományos szénszál + szén nanoszál szén nanocsővel (mindenhol)
EHCS_M	epoxi + hagyományos szénszál + szén nanocső + szén nanoszál szén nanocsővel (mindenhol)
EF3	epoxi + folyadék (RDP) égésgátló (a minta 3 m/m% foszfort tartalmaz)
ECF3	epoxi + szén nanocső+ folyadék (RDP) égésgátló (a minta 3 m/m% foszfort tartalmaz)
EHF3	epoxi + hagyományos szénszál+ folyadék (RDP) égésgátló (a minta 3 m/m% foszfort tartalmaz)
EHCF3	epoxi + hagyományos szénszál + szén nanocső+ folyadék (RDP) égésgátló (a minta 3 m/m% foszfort tartalmaz)
EHSF3_M	epoxi + hagyományos szénszál + szén nanoszál szén nanocsővel (mindenhol) + folyadék (RDP) égésgátló (a minta 3 m/m% foszfort tartalmaz)
EHS0F3_M	epoxi + hagyományos szénszál + szén nanoszál nanocső nélkül (mindenhol) + folyadék (RDP) égésgátló (a minta 3 m/m% foszfort tartalmaz)
EHCSF3_M	epoxi + hagyományos szénszál + szén nanocső + szén nanoszál szén nanocsővel (mindenhol) + folyadék (RDP) égésgátló (a minta 3 m/m% foszfort tartalmaz)
EHCS0F3_M	epoxi + hagyományos szénszál + szén nanocső + szén nanoszál nanocső nélkül (mindenhol) + folyadék (RDP) égésgátló (a minta 3 m/m% foszfort tartalmaz)
EHF1	epoxi + hagyományos szénszál+ folyadék (RDP) égésgátló (a minta 1 m/m% foszfort tartalmaz)
EHF2	epoxi + hagyományos szénszál+ folyadék (RDP) égésgátló (a minta 2 m/m% foszfort tartalmaz)
EHAP1	epoxi + hagyományos szénszál + AP 422 égésgátló (a minta 1 m/m% foszfort tartalmaz)
EHAP2	epoxi + hagyományos szénszál + AP 422 égésgátló (a minta 2 m/m% foszfort tartalmaz)
EHAP3	epoxi + hagyományos szénszál + AP 422 égésgátló (a minta 3 m/m% foszfort tartalmaz)
EHAP4	epoxi + hagyományos szénszál + AP 422 égésgátló (a minta 4 m/m% foszfort tartalmaz)
EHAP5	epoxi + hagyományos szénszál + AP 422 égésgátló (a minta 5 m/m% foszfort tartalmaz)

11.2. melléklet Mérési módszerek ismertetése***Sűrűség vizsgálat***

A vizsgálat során megmértem a minták tömegét levegőben és etanolban is. A sűrűség meghatározásához a következő egyenleteket használtam fel:

$$\rho_k = \frac{m_{klev}}{V_k} \quad (10)$$

$$V_k = \frac{m_{klev} - m_{ket}}{\rho_{et}} \quad (11)$$

$$\rho_{et} = -0,0008544 \cdot T_{et} + 0,80641 \quad (12)$$

Az előző képletekben ρ_k az adott kompozit sűrűségét, m_{klev} a kompozit levegőben mért tömegét, V_k a kompozit minta térfogatát, és ezáltal a kiszorított etanol térfogatát, m_{ket} a kompozit etanolban mért tömegét, ρ_{et} az etanol sűrűségét, T_{et} pedig az etanol hőmérsékletét jelöli, amelyet 23,8°C értékűnek mértem.

Száltartalom vizsgálat

Ohaus Explorer mérleggel lemértem a kompozitok tömegét, majd Bunsen-égő fölé tartva kiégettem a mintákat, amiket utóégetésnek is alávetettem Nabertherm típusú kemencében 450°C-on, két órán keresztül. A kiégetés folyamán a gyanta elégett, és így a megmaradt szénszál erősítőanyagot le tudtam mérni. Ahhoz, hogy pontos eredményekhez jussak, a mintákat csészékbe tettem, és a csészékkel együtt mértem le, így az égetés után megmaradt szénszálakat maradéktalanul le tudtam mérni.

A száltartalmat a következő módon számítottam ki:

$$v_{m/m\%} = 100 \cdot \frac{m_e}{m_k} \quad (13)$$

$$v_{V/V\%} = v_{m/m\%} \cdot \frac{\rho_k}{\rho_e} \quad (14)$$

Az előbbi egyenletekben $v_{m/m\%}$ a tömegszázalékban kifejezett száltartalmat, $v_{V/V\%}$ a térfogatszázalékban kifejezett száltartalmat, m_e az erősítőanyag tömegét, m_k a kompozit teljes tömegét, ρ_k a kompozit sűrűségét, míg ρ_e az erősítőanyag sűrűségét jelöli, amelyet 2 g/cm³ értékűnek vettem.

Charpy-féle ütvehajlító vizsgálat

Az eljárás folyamán a berendezés egy speciálisan kiképzett kalapácsot ejt le, amelynek ütési sebessége 3,7 m/s. A kalapács fentről lefelé történő mozgása során körív alakú pályán halad végig. Az indítási szöge – az ütés pozícióját adó függőlegest 0°-nak véve – 150°-ra lett

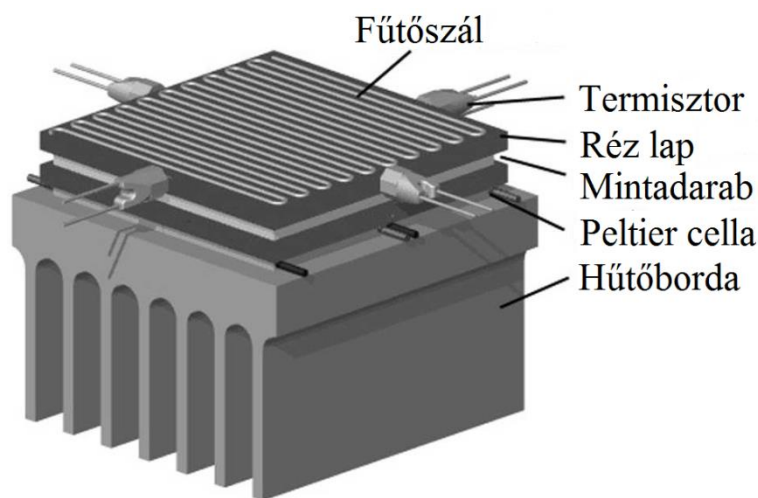
beállítva. A mintákat úgy helyeztem el, hogy a rétegek síkjára merőlegesen érkezzon a kalapács, hiszen a valóságban is közel ilyen jellegű terhelésekre lehet számítani. A próbatestek alátámasztási hosszát 62 mm-re állítottam be. A műszerezetlen energia 15 J, a súrlódási veszteség 0,23 J értékű.

Ejtődárdás vizsgálat

Ezzel a módszerrel a Charpy-féle vizsgálatához hasonlóan dinamikus paramétereket lehet mérni, de itt a terhelés nem tiszta hajlítás, hanem dinamikus átlukasztás. A berendezés segítségével 0,987 m magasságból 23,62 kg tömegű, 20 mm átmérőjű dárdát ejtettem a mintadarabra. A becsapódási sebesség 4,4 m/s, az alátámasztás átmérője 40 mm.

Hővezető képesség mérése

A hővezető képességet egyedi gyártású berendezéssel mértem meg (42. ábra). A készülékben két réz lap található, az egyik a vizsgálni kívánt mintadarab felett, a másik alatta helyezkedik el. AlCr fűtőszálak segítségével melegíthető a felső lap, míg az alsót négy Peltier elem hűti. A hőmérséklet termisztorok segítségével mérhető.



42. ábra Hővezető képesség mérésére szolgáló berendezés vázlata [35]

Mass loss típusú kaloriméteres vizsgálat

Az eljárás során használt mass loss típusú cone kaloriméterrel az adott anyagot elégetve vizsgálni tudjuk a hőkibocsátását, valamint az égés során fellépő tömegvesztést, ezen kívül a minta begyulladásához szükséges időt és a teljes égési időt.

A mérések megkezdése előtt a berendezést ismert térfogatáramú és égéshőjű metán gázzal kalibráljuk. A 100x100 mm-es 3-4 mm vastagságú mintákat egy erre a célra kialakított tartóba helyezük el, miután a minta és a minta nélküli tartó tömegét megmértük. A készülékbe beépített mérleg az égés során fellépő tömegvesztést folyamatosan nyomon követi, a

megfelelő eredményekhez ezt a mérleget, a mintát nem tartalmazó tartó elhelyezése után, nullázni kell. A tartót egy csonka kúp alakú hősugárzó alá rakjuk, és 50 kW/m^2 sugárzó hőnek tesszük ki a mintát 780°C -on. A meggyulladás elősegítéséhez szikráztatót használunk.

UL 94 éghetőségi vizsgálat

A vizsgálat két részből áll, először egy 25 és 105 mm-nél egy-egy vonallal bejelölt 120 mm-es próbatestet vízszintesen fogunk be. A szabad végénél 45° -os szögben Bunsen-égővel 30 másodpercig gyújtjuk, ha a láng eléri az első, illetve a második vonalat, akkor kiszámolható a lángterjedés sebessége. Abban az esetben, ha nem éri el a második jelölést, akkor függőleges helyzetben kell a próbatestet megvizsgálni. Ekkor alulról 10 másodpercig 45° -ban gyújtjuk a darabot, ha nem gyullad meg a minta, akkor még egyszer ennyi ideig láng alá helyezzük. A mérések alapján a próbatesteket különböző éghetőségi kategóriákba soroljuk.

Limitált Oxigén Index (LOI) vizsgálat

Ezzel az eljárással azt vizsgáljuk, hogy O_2/N_2 gázelegyben mi az a legkisebb oxigén koncentráció, amikor a minta tetején meggyújtott láng folyamatosan képes égni. Ha a levegő 21 V/V%-os értékénél kisebb lesz az adott anyag oxigén indexe, akkor az könnyen éghetőnek tekinthető.

Hajlító vizsgálat (kompozitok esetében)

A mérés során 1 mm vastag, 15×100 mm-es, 0° -os próbatesteket helyeztem a 3 pontos hajlító feltétekre, majd 2 mm/perc sebességgel hajlítani kezdtem ezeket. Az alátámasztási hosszt 80 mm-re állítottam.

Hajlító vizsgálat (gyanták esetében)

A mérés során 4 mm vastag, 15×100 mm-es próbatesteket helyeztem a 3 pontos hajlító feltétekre, majd 2 mm/perc sebességgel hajlítani kezdtem ezeket. Az alátámasztási hosszt 64 mm-re állítottam.

Video extensometeres szakító vizsgálat

A vizsgálat folyamán 1 mm vastag, 10×200 mm-es, 0° -os próbatesteket szorítottam a szakítópofák közé, 2 mm/perc sebességet állítottam be. A szakítópofák egymástól 120 mm-re helyezkedtek el, a mintákon a jelöléseket egymástól 50 mm-re vettem fel.

Elektromos vezetőképesség mérése

A fajlagos felületi ellenállás mérését, négytűs mérési elrendezéssel valósítottam meg, ahol mind a négy mérőtű egy vonalban helyezkedik el. A két külső tű egy feszültségforráshoz, a

két belső tű pedig egy feszültségmérőhöz kapcsolódik. A feszültségmérő a külső tűk között folyó áram által okozott feszültségesésről szolgáltat információkat. Ezzel az eljárással a 100x100 mm-es, 2-3 mm vastagságú próbatesteken eső feszültséget, a szénszövet rétegekre merőleges irányban tudtam megmérni. A következő képlet segítségével számoltam ki a minták fajlagos felületi ellenállását:

$$\delta_f = R \cdot \frac{\pi \cdot w_1}{\ln 2} \quad (15)$$

Az előbbi kifejezésben δ_f a fajlagos felületi ellenállás, R a mért ellenállás, w_1 pedig a minta vastagsága.

A szénszövet rétegekre párhuzamos irányokban (szálirány, szálirányra merőleges irány), a minták két sík lemez közé lettek beszorítva. A lemezeket egy áramforrásra kapcsolva, a rajtuk eső feszültséget mértem meg.

$$\delta_a = R \cdot \frac{A_k}{w_2} \quad (16)$$

Az előbbi kifejezésben δ_a a fajlagos átvezetési ellenállás, R a mért ellenállás, w_2 a minta azon vastagsága, amire A_k kontaktfelületek merőlegesen állnak.

A fajlagos ellenállások reciprokaként a fajlagos vezetőképességeket (κ_f , κ_a) kapjuk meg.

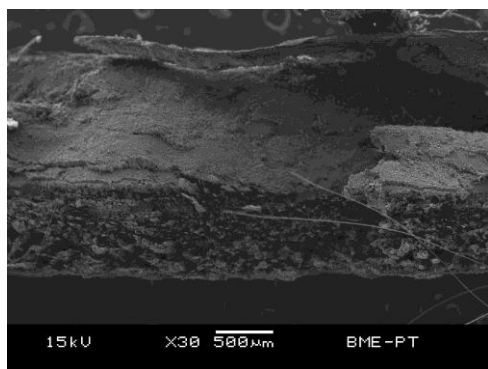
11.3. melléklet EH és EHC jelű mintákra ható maximális erő, keresztmetszetre vonatkoztatott ütve hajlító szilárdságuk és az elszenvedett deformáció

EH			EHC		
Max. erő (N)	Ütve hajlító szilárdság végpontnál (kJ/m ²)	Def. (mm)	Max. erő (N)	Ütve hajlító szilárdság végpontnál (kJ/m ²)	Def. (mm)
623,09	75,48	6,32	479,87	75,83	6,77
629,79	80,33	5,31	467,82	76,10	7,63
646,52	78,44	5,65	406,25	71,35	7,62
704,74	79,73	6,22	718,80	100,0	6,59
603,68	60,39	5,19	600,34	75,24	5,94
581,60	67,55	5,66	635,81	80,68	6,72
562,86	77,39	6,66	645,18	101,80	7,96
688,01	83,65	7,03	565,53	72,06	5,93
675,96	89,88	6,34	684,0	93,32	6,37
539,43	73,72	6,53	670,61	82,71	6,09
644,51	82,51	7,24	637,15	80,18	6,67
766,99	90,54	6,98			

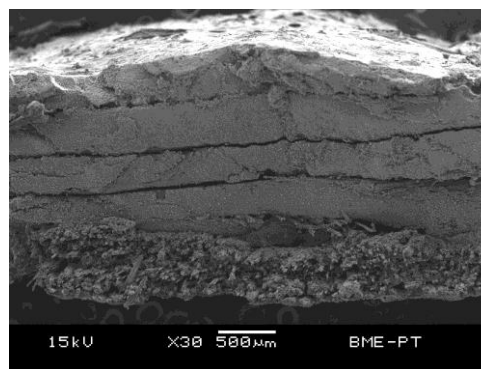
11.4. melléklet EHS_R és EHCS_R jelű mintákra ható maximális erő, keresztmetszetre vonatkoztatott ütve hajlító szilárdságuk és az elszenvedett deformáció

EHS_R			EHCS_R		
Max. erő (N)	Ütve hajlító szilárdság végpontnál (kJ/m ²)	Def. (mm)	Max. erő (N)	Ütve hajlító szilárdság végpontnál (kJ/m ²)	Def. (mm)
892,82	104,86	7,54	625,10	84,01	7,55
811,16	78,99	5,79	718,80	118,90	8,90
853,32	82,11	5,56	809,15	92,35	6,28
797,77	89,89	6,38	736,87	94,63	6,77
797,77	86,45	6,71	701,40	73,33	6,25
860,01	88,07	6,33	724,15	102,37	8,55
833,24	91,09	6,57	785,06	91,05	7,17
779,7	87,67	6,14	775,69	108,66	7,48
691,36	70,07	5,70	636,48	77,31	6,97
830,57	80,97	5,72	762,97	81,48	6,01
803,80	85,40	6,14			
935,64	93,23	5,33			

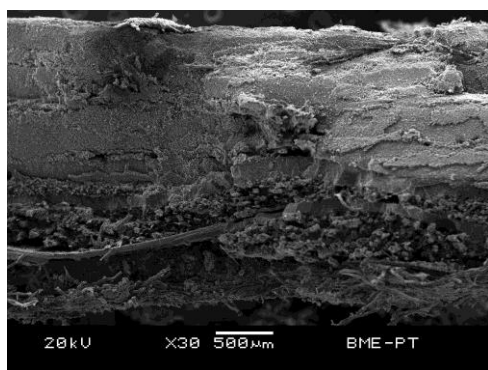
11.5. melléklet EH (a), EHC (b), EHS_R (c) és EHCS_R (d) típusú minta töretfelületéről készített SEM képek 30x nagyításban



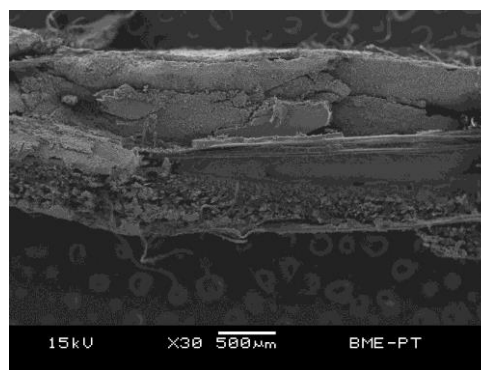
(a)



(b)

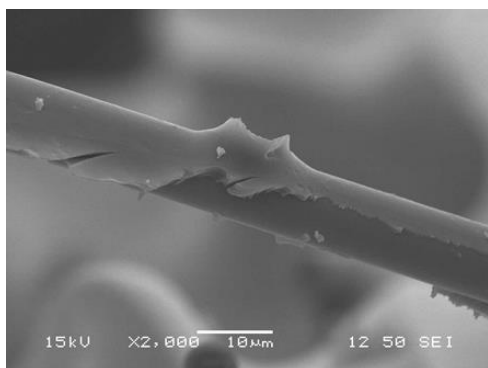


(c)

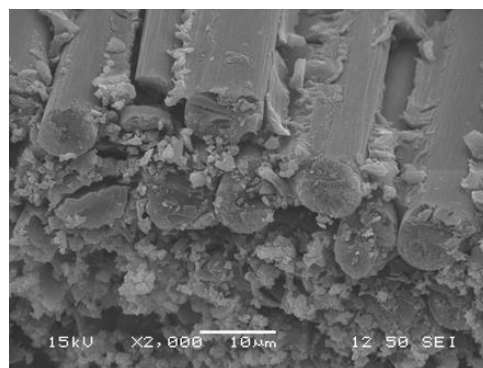


(d)

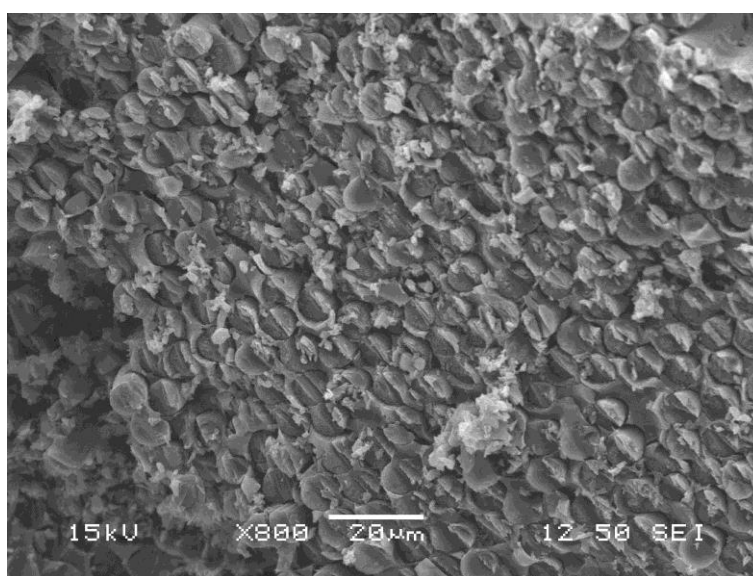
11.6. melléklet A megfelelő adhéziós kötést szemléltetésére készített SEM képek 2000x (a) és (b), illetve 800x nagyításban



(a)



(b)



(c)

11.7. melléklet EH, EHC, EHS_R és EHCS_R jelű mintákra ható maximális erő, vastagságra vonatkoztatott perforációs energia, elszenvedett deformáció, és duktilitási tényezőjük

Minta típusa	Max. erő (N)	Perforációs energia (kJ/m)	Deformáció (mm)	Duktilitási tényező (%)
EH	3067,01	8,90	16,35	61,5
	2839,26	10,39	18,52	73,5
	2565,96	10,45	19,61	68,0
	3046,76	9,40	17,25	69,0
	2808,89	11,10	18,22	72,5
EHC	2935,42	9,26	16,98	64,5
	3001,21	9,35	16,71	59,7
	2980,97	10,60	17,45	71,0
	3021,46	10,63	19,25	72,7
	2540,65	9,62	16,65	67,5
EHS_R	2980,97	8,76	16,09	71,3
	3168,23	9,90	17,64	72,0
	2808,89	9,65	22,52	69,3
	2717,79	9,43	19,43	73,9
	3061,94	8,54	15,58	63,8
EHCS_R	2950,60	10,52	19,40	76,1
	3046,76	8,45	17,67	64,1
	2697,55	9,38	18,08	73,6
	2935,42	11,29	18,08	77,6
	3097,37	10,08	18,70	73,0

11.8. melléklet EH, EHC, EHS_R és EHCS_R minták hővezetési tényező számításához szükséges adatai

Minta típusa	Hőáram $\dot{Q}$ (W)	Hőmérséklet különbség dT (K)	Minta vastagsága dx (m)	Hővezető keresztmetszet F (m ²)	Hővezetési tényező λ (W/mK)
EH	7,37	8,1	0,004108	0,0062	0,607
EHC	10,28	8	0,003855	0,0065	0,764
EHS_R	8,81	11,6	0,004735	0,0064	0,565
EHCS_R	8,81	8,6	0,004240	0,0065	0,670

11.9. melléklet Éghetőség szempontjából vizsgálni kívánt kompozit minták

Ssz.	Minta jelölése	Felhasznált anyagok
1	E	epoxi
2	EC	epoxi + szén nanocső
3	ES_AF	epoxi + szén nanoszál (csak alul és felül)
4	ECS_AF	epoxi + szén nanocső + szén nanoszál (csak alul és felül)
5	EH	epoxi + hagyományos szénszál
6	EHC	epoxi + hagyományos szénszál + szén nanocső
7	EHS_R	epoxi + hagyományos szénszál + szén nanoszál (rétegek között)
8	EHCS_R	epoxi + hagyományos szénszál + szén nanocső + szén nanoszál (rétegek között)
9	EHS_AF	epoxi + hagyományos szénszál + szén nanoszál (csak alul és felül)
10	EHCS_AF	epoxi + hagyományos szénszál + szén nanocső + szén nanoszál (csak alul és felül)
11	EHS_M	epoxi + hagyományos szénszál + szén nanoszál (mindenholt)
12	EHCS_M	epoxi + hagyományos szénszál + szén nanocső + szén nanoszál (mindenholt)

11.10. melléklet Mass loss típusú cone kaloriméterrel vizsgált minták égetés előtti és utáni tömege, teljes és maximális hőkibocsátása

Minta típusa	Minta tömege (g)	Égetés után megmaradt minta tömege (%)	Teljes hőkibocsátás (MJ/m ² g)	Maximális hőkibocsátás (kW/m ²)
E	45,87	0	2,100	682
EC	62,66	0	1,982	658
ES_AF	43,38	0	1,938	449
ECS_AF	60,63	0	1,747	364
EH	36,16	60,26	0,469	162
EHC	38,03	61,60	0,486	174
EHS_R	42,81	56,96	0,546	164
EHCS_R	42,32	56,50	0,591	189
EHS_AF	38,54	58,41	0,493	168
EHCS_AF	38,26	58,75	0,516	181
EHS_M	38,96	61,31	0,485	162
EHCS_M	41,01	54,31	0,633	200

11.11. melléklet Mass loss típusú cone kaloriméterrel vizsgált minták égési és meggyulladási ideje, maximális hőkibocsátás ideje és égési sebessége

Minta típusa	Égési idő (s)	Meggyulladás ideje (s)	Maximális hőkibocsátás ideje (s)	Égési sebesség (g/s)
E	175	22	96	0,262
EC	321	24	146	0,195
ES_AF	234	22	102	0,185
ECS_AF	374	27	192	0,162
EH	145	44	48	0,099
EHC	137	44	51	0,107
EHS_R	167	51	71	0,110
EHCS_R	169	40	76	0,109
EHS_AF	130	40	63	0,123
EHCS_AF	120	45	55	0,132
EHS_M	129	51	57	0,117
EHCS_M	164	43	74	0,114

11.12. melléklet UL 94-es vízszintes vizsgálat eredményei

Minta típusa	Lángterjedés sebessége (mm/min)	UL 94 fokozat
E	13,9±6,5	HB
EC	23,6±3,0	HB

11.13. melléklet UL 94-es függőleges vizsgálat eredményei

Minta típusa	UL 94 fokozat
EH	HB
EHC	HB
EHS_R	HB
EHCS_R	HB
EHS_AF	HB
EHCS_AF	HB
EHS_M	HB
EHCS_M	HB

11.14. melléklet A vizsgált minták oxigén indexe

Minta típusa	Oxigén index (V/V%)
E	23
EC	22
EH	33
EHC	30
EHS_R	31
EHCS_R	30
EHS_AF	30
EHCS_AF	30
EHS_M	29
EHCS_M	30

11.15. melléklet Égésgátolt minták tömege, illetve sűrűsége

Típus	Tömeg levegőben m_{klev} (g)	Tömeg etanolban m_{ket} (g)	Tömegek különbsége (g)	Sűrűség δ_k (g/cm ³)
EHF3	0,1766	0,1410	0,1552	1,500
EHCF3	0,2816	0,1286	0,1530	1,447
EHSF3_M	0,3898	0,1863	0,2035	1,506
EHS0F3_M	0,511	0,242	0,269	1,493
EHCSF3_M	0,337	0,1567	0,1803	1,469
EHCS0F3_M	0,3043	0,1433	0,161	1,486
EHF1	0,8577	0,4131	0,4446	1,516
EHF2	0,782	0,3870	0,395	1,556
EHAP1	1,0309	0,5	0,5309	1,526
EHAP2	0,9673	0,4677	0,4996	1,522
EHAP3	0,8458	0,3962	0,4496	1,479
EHAP4	0,8095	0,3982	0,4113	1,547
EHAP5	1,0144	0,4952	0,5192	1,536

11.16. melléklet Égésgátolt minták tömege égetés előtt és után , illetve száltartalmuk

Típus	Kompozit tömege m_k (g)	Erősítőanyag tömege m_e (g)	Száltartalom v (m/m%)	Száltartalom v (V/V%)
EHF3	0,2962	0,1766	59,62	44,72
EHCF3	0,2816	0,1715	60,90	44,06
EHSF3_M	0,3898	0,2423	62,16	46,80
EHS0F3_M	0,511	0,3249	63,58	47,47
EHCSF3_M	0,337	0,2035	60,39	44,36
EHCS0F3_M	0,3043	0,1873	61,55	45,72
EHF1	0,8577	0,5203	60,66	46,00
EHF2	0,782	0,502	64,19	49,95
EHAP1	1,0309	0,6449	62,56	47,74
EHAP2	0,9673	0,5963	61,65	46,91
EHAP3	0,8458	0,5017	59,32	43,86
EHAP4	0,8095	0,489	60,41	46,73
EHAP5	1,0144	0,5836	57,53	44,18

11.17. melléklet Hárompontos hajlító vizsgálat eredményei RDP égésgátolt tartalmazó minták és referencia esetén

Minta típusa	Hajlítószilárdság	Deformáció (%)	Rugalmassági modulusz (GPa)
EH	1051	1,47	71,5
	1120	1,65	67,9
	927	1,54	60,2
	878	1,45	60,6
	1163	1,44	80,8
	1146	1,53	74,9
EHF1	810	1,35	60,0
	563	1,12	50,3
	700	1,52	46,1
	698	1,59	43,9
	636	1,24	51,3
EHF2	690	1,10	62,7
	731	1,03	71,0
	694	1,24	56,0
	828	1,15	72,0
	653	1,07	61,0
EHF3	551	1,19	46,3
	571	1,09	52,4
	552	0,94	58,7
	470	0,98	48,0
	748	0,80	93,5
	507	0,85	59,6
	554	0,88	63,0

11.18. melléklet Hárompontos hajlító vizsgálat eredményei AP 422 égésgátlót tartalmazó minták esetén

Minta típusa	Hajlítószilárdság	Deformáció (%)	Rugalmassági modulusz (GPa)
EHAP1	1087	1,49	73,0
	1031	1,46	70,6
	895	1,50	59,7
	933	1,51	61,8
	982	1,46	67,3
	1074	1,62	66,3
EHAP2	909	1,59	57,2
	884	1,63	54,2
	951	1,61	59,1
	870	1,35	64,4
	823	1,41	58,4
	808	1,48	54,6
EHAP3	834	1,44	57,9
	828	1,81	45,7
	850	1,29	65,9
	818	1,33	61,5
	825	1,51	54,6
	900	1,70	52,9
EHAP4	840	1,42	59,2
	648	1,20	54,0
	571	1,31	43,6
	578	1,14	50,7
	771	1,18	65,3
	579	1,18	49,1
EHAP5	1060	1,64	64,6
	904	1,44	62,8
	776	1,92	40,4
	891	1,47	60,6
	918	1,67	55,0
	734	1,73	42,4

11.19. melléklet Szakító vizsgálat eredményei RDP égésgátlót tartalmazó minták és referencia esetén

Minta típusa	Szakítószilárdság	Deformáció (%)	Rugalmassági modulusz (GPa)
EH	1413	1,28	110,4
	1223	1,01	121,1
	1409	1,43	98,5
	1362	1,19	114,5
	1327	1,08	122,9
EHF1	1610	1,05	153,3
	1035	1,43	72,4
	1309	1,24	105,6
	1302	1,38	94,3
	1325	1,35	98,1
EHF2	977	1,40	69,8
	754	1,19	63,4
	848	1,29	65,7
	812	1,03	78,8
EHF3	1348	1,10	122,5
	1450	1,46	99,3
	1218	1,26	96,7
	1508	1,48	101,9
	1053	1,43	73,6

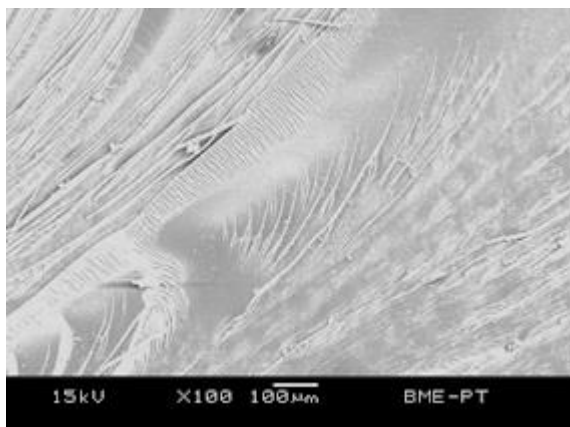
11.20. melléklet Szakító vizsgálat eredményei AP 422 égésgátlót tartalmazó minták esetén

Minta típusa	Szakítószilárdság	Deformáció (%)	Rugalmassági modulusz (GPa)
EHAP1	1195	1,18	101,3
	1013	1,47	68,9
	1266	1,06	119,4
	1118	1,19	93,9
	1173	1,15	102,0
EHAP2	1181	1,37	86,2
	1208	1,55	77,9
	1296	1,31	98,9
	1516	1,42	106,8
	1393	1,28	108,8
EHAP3	1307	1,44	90,8
	1528	1,28	119,4
	1412	1,11	127,2
	1391	1,43	97,3
	1390	1,04	133,7
EHAP4	1173	1,37	85,6
	1209	1,49	81,1
	1412	1,40	100,9
	1375	1,42	96,8
	1426	1,38	103,3
EHAP5	1360	1,44	94,4
	1551	1,57	98,8
	1481	1,41	105,0
	1365	1,43	95,5
	1866	1,72	108,5

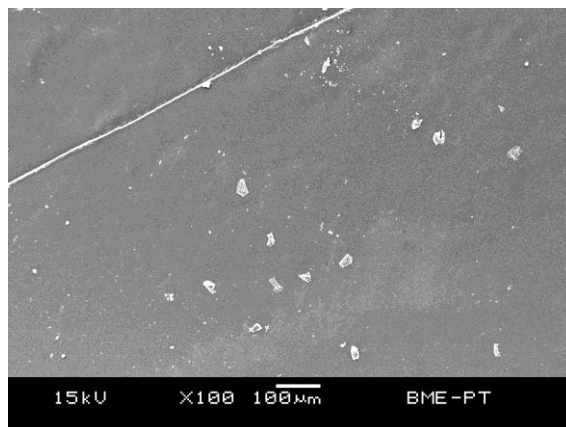
11.21. melléklet Hárompontos hajlító vizsgálat eredményei RDP égésgátlóval ellátott minták esetében

Minta típusa	Maximális erő (N)	Eltört-e a minta?	Deformáció (mm)
E	263	Igen	5,3 (törésig)
EF1	241	Igen	12,0 (törésig)
EF2	224	Igen	26,5 (törésig)
EF3	101	Nem	40,0
EF4	26	Nem	40,0
EF5	5	Nem	40,0

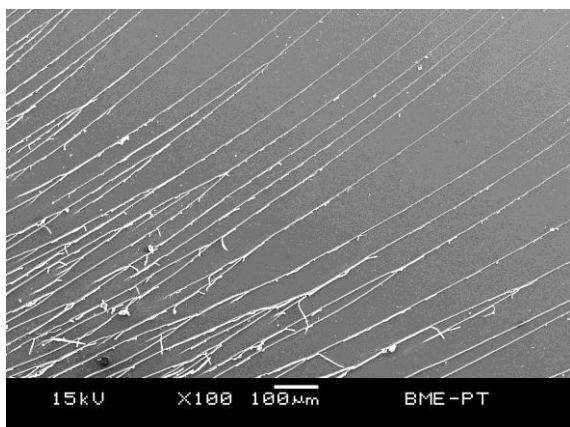
11.22. melléklet E (a), (b); EF1 (c), (d); EF2 (e), (f); EF3 (g); EF4 (h) és EF5 (i) minták törésfelületeinek összehasonlítása. Az (a); (c) és (e) jelű minták esetében töréskor a minta szobahőmérsékletű volt (hajlítás során tört el), míg a (b); (d); (f); (g); (h) és (i) jelzésűek folyékony nitrogénbe áztatás után törtek el. Mindegyik esetben 100-szoros a nagyítás



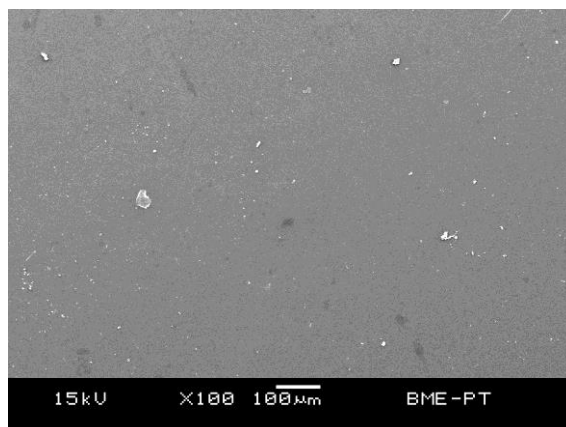
(a)



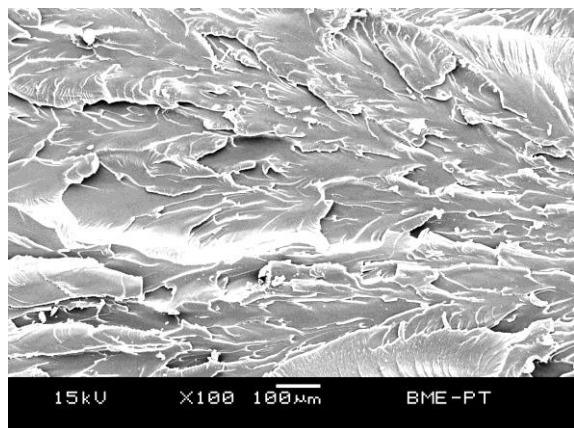
(b)



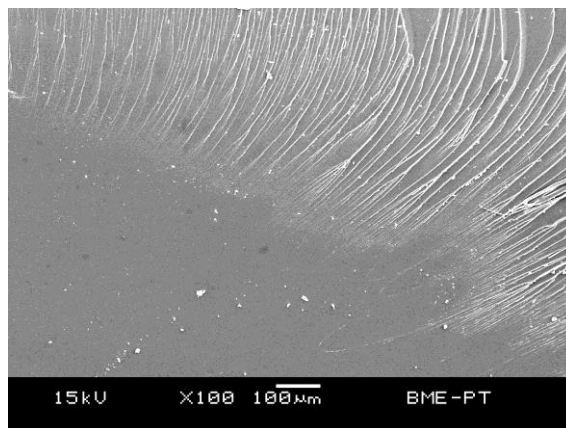
(c)



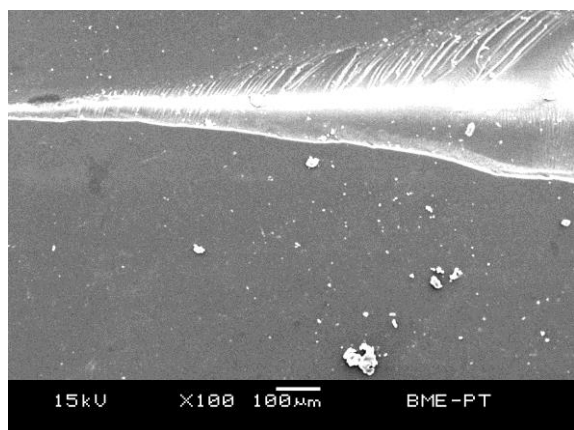
(d)



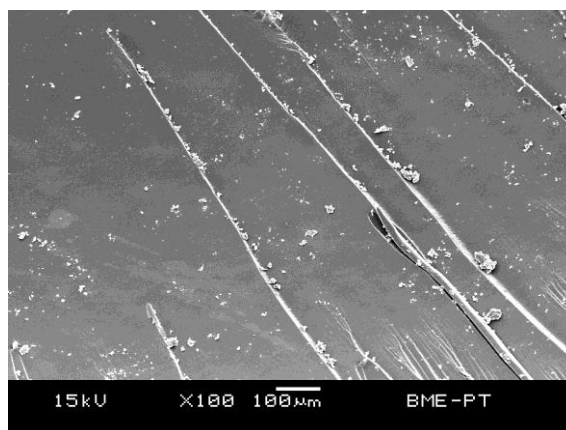
(e)



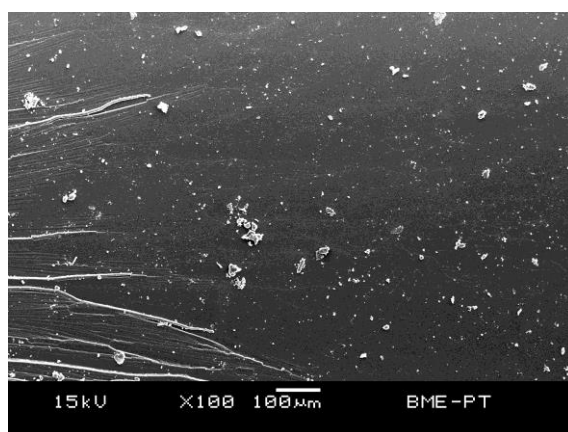
(f)



(g)



(h)



(i)

11.23. melléklet Elektromos vezetőképesség mérése az erősítőrészekre merőleges irányban

Minta típusa	Vastagság w_1 (cm)	Ellenállás R (ohm)	Fajlagos felületi ellenállás δ_f (ohm·cm)	Fajlagos felületi vezetőképesség κ_f (S·cm ⁻¹)
EH	0,25	10 000 000	11330900	$8,82 \cdot 10^{-8}$
EHF3	0,26	25 000 000	29460341	$3,39 \cdot 10^{-8}$
EHCF3	0,27	2,2	2,7	0,371
EHSF3_M	0,29	30 000	39432	$2,53 \cdot 10^{-5}$
EHS0F3_M	0,29	450 000	591473	$1,69 \cdot 10^{-6}$
EHCSF3_M	0,31	0,016	0,02	44,483
EHCS0F3_M	0,31	3,6	5,1	0,197
EHAP3	0,30	7 600 000	10333781	$9,67 \cdot 10^{-8}$

11.24. melléklet Elektromos vezetőképesség mérése az erősítőrészekkel párhuzamosan, szálirányban

Minta típusa	Vastagság w_2 (cm)	Kontaktfelület A_k (cm ²)	Ellenállás R (ohm)	Fajlagos átvezetési ellenállás δ_a (ohm·cm)	Fajlagos átvezetőképesség κ_a (S·cm ⁻¹)
EH	10,1	2,53	6,0	1,50	0,67
EHF3	10	2,57	7,3	1,88	0,53
EHCF3	9,9	2,65	16,5	4,41	0,23
EHSF3_M	9,7	2,87	2,5	0,74	1,35
EHS0F3_M	9,7	2,84	4,2	1,23	0,81
EHCSF3_M	9,8	3,10	6,5	2,06	0,49
EHCS0F3_M	9,7	3,01	10	3,10	0,32
EHAP3	9,8	2,94	2	0,60	1,67

11.25. melléklet Elektromos vezetőképesség mérése az erősítőrészekkel párhuzamosan, szálirányra merőlegesen

Minta típusa	Vastagság w_2 (cm)	Kontaktfelület A_k (cm ²)	Ellenállás R (ohm)	Fajlagos átvezetési ellenállás δ_a (ohm·cm)	Fajlagos átvezetőképesség κ_a (S·cm ⁻¹)
EH	10,1	2,53	14,7	3,68	0,27
EHF3	9,9	2,60	36	9,45	0,11
EHCF3	9,8	2,67	23,7	6,46	0,15
EHSF3_M	9,9	2,81	19,9	5,65	0,18
EHS0F3_M	9,8	2,81	15	4,31	0,23
EHCSF3_M	10	3,04	33	10,03	0,10
EHCS0F3_M	9,7	3,01	48	14,88	0,07
EHAP3	9,8	2,94	13	3,90	0,26

11.26. melléklet Mass loss típusú cone kaloriméterrel vizsgált égésgátolt minták égetés előtti és utáni tömege, teljes és maximális hőkibocsátása.

Minta típusa	Minta tömege (g)	Égetés után megmaradt minta tömege (%)	Teljes hőkibocsátás (MJ/m ² g)	Maximális hőkibocsátás (kW/m ²)
EF3	49,05	0	1,389	386
ECF3	45,55	0	1,344	390
EHF3	35,54	21,94	0,329	133
EHCF3	36,81	23,98	0,356	136
EHSF3_M	40,44	22,52	0,418	138
EHS0F3_M	38,88	23,11	0,389	139
EHCSF3_M	39,85	25,39	0,421	130
EHCS0F3_M	40,37	24,8	0,454	140
EHF1	37,57	20,61	0,374	141
EHF2	35,75	24,5	0,334	126
EHAP1	38,69	24,89	0,403	177
EHAP2	38,78	23,9	0,392	155
EHAP3	40,24	22,2	0,413	158
EHAP4	41,41	24,09	0,379	123
EHAP5	43,58	25,23	0,330	107

11.27. melléklet Mass loss típusú cone kaloriméterrel vizsgált égésgátolt minták égési és meggyulladás ideje, maximális hőkibocsátás ideje és égési sebessége.

Minta típusa	Égési idő (s)	Meggyulladás ideje (s)	Maximális hőkibocsátás ideje (s)	Égési sebesség (g/s)
EF3	291	21	103	0,169
ECF3	253	35	128	0,180
EHF3	164	62	106	0,217
EHCF3	153	55	102	0,241
EHSF3_M	199	58	122	0,203
EHS0F3_M	170	63	116	0,229
EHCSF3_M	194	47	111	0,205
EHCS0F3_M	220	45	116	0,184
EHF1	182	64	125	0,206
EHF2	156	59	92	0,229
EHAP1	157	58	100	0,246
EHAP2	180	56	102	0,215
EHAP3	191	47	102	0,211
EHAP4	238	45	106	0,174
EHAP5	240	49	120	0,182

11.28. melléklet Égésgátolt minták UL 94-es függőleges vizsgálatának eredményei és oxigén indexük

Minta típusa	UL 94 fokozat	Oxigén index (V/V%)
EF3	HB	32
ECF3	HB	33
EHF3	HB	42
EHCF3	HB	42
EHSF3_M	V-1	39
EHS0F3_M	V-1	40
EHCSF3_M	V-0	39
EHCS0F3_M	V-0	39
EHF1	HB	35
EHF2	HB	42
EHAP1	HB	34
EHAP2	HB	35
EHAP3	HB	36
EHAP4	V-0	38
EHAP5	V-0	38