



Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Gépészmérnöki Kar

Polimertechnika Tanszék

**Szénszál/szén nanocső/szén nanoszál erősítésű
hibrid kompozitok fejlesztése repüléstechnikai
alkalmazásokhoz**

Készítette:

Tóth Levente Ferenc

Témavezető:

Dr. Szebényi Gábor

Konzulensek:

Molnár Kolos, Szolnoki Beáta, Dr. Toldy Andrea



2013.05.01.

Polimertechnika Tanszék

SZAKDOLGOZAT FELADAT

Gépészmérnöki alapszak, Anyagtechnológia szakirány

A szakdolgozat készítő neve: Tóth Levente Ferenc (POYEZ2)

A szakdolgozat témája: Szénszál/szén nanocső/szén nanoszál erősítésű hibrid kompozitok fejlesztése repüléstechnikai alkalmazásokhoz

A szakdolgozat készítés helye: BME Gépészmérnöki Kar
Polimertechnika Tanszék
1111 Budapest, Műegyetem rkp. 9.

Témavezető: Dr. Szabó Gábor
egyetemi adjunktus
Polimertechnika Tanszék

Konzulens: Dr. Toldy Andrea
egyetemi adjunktus
Polimertechnika Tanszék

Molnár Kolos
doktorandusz
Polimertechnika Tanszék

Szolnoki Beáta
doktorandusz
Szerves Kémia és Technológia Tanszék

Zárávizsga tárgyak:

1. tantárgy:

Anyagszerkezet és anyagvizsgálat

BMEGEMT AGA1

2. tantárgy:

Polimerek anyagszerkezet és technológiája

BMEGEPT AG0P

3. tantárgy vagy tantárgycsoport:

Polimer kompozitok technológiája

BMEGEPT AGA3

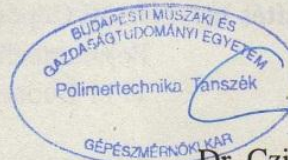
Kiadás időpontja: 2013. február 11.

Beadási határidő: 2013. május 17.

A feladat részletezése:

1. Készítsen irodalomkutatót a nanokompozitok, hibrid nanokompozitok valamint repüléstechnikai alkalmazásuk területén, különös hangsúlyt fektetve a repüléstechnikai alkalmazások követelményeire és a kompozitok alkalmazásakor felmerülő esetleges előnyökre és problémákra!
2. Készítsen repüléstechnikai alkalmazásra alkalmas szén nanocső/szén nanoszál/szénszál erősítésű epoxigyanta mátrixú hibrid kompozitokat, valamint referencia mintákat!
3. Hasonlítsa össze a készített mintákat mechanikai és éghetőségi tulajdonságaik alapján!
4. Végezzen gazdaságossági elemzést, melynek alapján tegyen javaslatot a kifejlesztett kompozit alkalmazására!

Budapest, 2013. február 11.



Dr. Czigány Tibor
egyetemi tanár
tanszékvezető

A feladatot jóváhagyom:

Budapest, 2013. február 11.



Dr. Czigány Tibor
egyetemi tanár
dékán

Alulírott a Szakdolgozat feladatkiírás átvételével egyidejűleg kijelentem, hogy a Szakdolgozat feladat előkövetelményeit teljesítettem. Egyúttal tudomásul veszem, hogy ellenkező esetben a feladatkiírás érvényét veszíti.

A feladatot átvettem:

Tóth Levente Ferenc

Tóth Levente Ferenc
BSc gépészmérnök hallgató

Hallgatói nyilatkozat

Alulírott Tóth Levente Ferenc a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Gépészmérnöki Karának gépészmérnök szakos végzős hallgatója kijelentem, hogy a Szénszál/szén nanocső/szén nanoszál erősítésű hibrid kompozitok fejlesztése repüléstechnikai alkalmazásokhoz címmel 2013 évben írt, és bírálatra valamint védeésre beadott szakdolgozatom saját munkám eredménye. Elkészítése során a felhasznált irodalmat a szerzői jogi szabályoknak megfelelően kezeltem (a szükséges lábjegyzet/végjegyzet hivatkozásokat, valamint az ábrák hivatkozását megfelelően helyeztem el).

Budapest, 2013.05.01.

.....
Tóth Levente Ferenc (POYEZ2)

Tartalomjegyzék

A dolgozatban szereplő jelölések	9
A dolgozatban szereplő rövidítések	10
1. Bevezetés	11
2. Szakirodalmi összefoglaló	13
2.1. Repülőgépek anyagaival szemben támasztott követelmények	13
2.2. Szén nanoszálak gyártástechnológiája.....	16
2.2.1. Az elektromos szálképzés elmélete	16
2.2.2. Elektromos szálképzés optimalizálása poliakrilnitrilre	20
2.2.3. PAN szálak stabilizálása és karbonizálása	21
2.2.4. Az előkarbonizálás jelentősége	24
2.2.5. Az elektromos szálképzéssel előállított szén nanoszálak jellemzői	25
2.3. Szén nanocsövek bemutatása.....	27
2.4. A hibrid nanokompozitok jellemzői	30
2.4.1. Hagyományos szénszál/szén nanoszál réteg erősítésű hibrid kompozitok..	30
2.4.2. Szén nanocső erősítésű epoxi mátrixú kompozitok.....	34
2.5. Hibrid nanokompozitok alkalmazhatósága a repüléstechnikában.....	36
3. Célkitűzés.....	38
4. Felhasznált anyagok.....	39
5. Szén nanoszál rétegek előállításának folyamata	40
5.1. Az alapanyag előállítása	40
5.2. Elektrosztatikus szálképzés	41
5.3. Stabilizálás.....	43
5.4. Karbonizálás	43
6. Sűrűség és száltartalom vizsgálat	44
7. Dinamikus vizsgálatok.....	47
7.1. Charpy-féle ütvehajlító vizsgálat.....	47
7.1.1. Mérés menete.....	47
7.1.2. Mérési eredmények és kiértékelésük	47
7.2. Ejtődárdás vizsgálat	52
7.2.1. Mérés menete.....	52
7.2.2. Mérési eredmények és kiértékelésük	52

8. Hővezető képesség mérése.....	54
8.1. Mérés menete	54
8.2. Mérési eredmények és kiértékelésük	54
9. Égésgátlással kapcsolatos vizsgálatok	56
9.1. Mass loss kaloriméteres vizsgálat	57
9.1.1. Mérés menete	57
9.1.2. Mérési eredmények és kiértékelésük	58
9.2. UL 94 éghetőségi vizsgálat	60
9.2.1. Mérés menete	60
9.2.2. Mérési eredmények és kiértékelésük	61
9.3. Limitált Oxigén Index (LOI) vizsgálat	62
9.3.1. Mérés menete	62
9.3.2. Mérési eredmények és kiértékelésük	62
10. Gazdaságossági elemzés	63
11. Összefoglalás	65
12. Summary	66
13. Felhasznált Irodalom.....	67

A dolgozatban szereplő jelölések

A	(m ²)	próbatest keresztmetszete
E	(kJ)	végpontban mért energia
E_{pm}	(kJ/m)	maximális erő megjelenésekor mért perforációs energia
$E_{pvég}$	(kJ/m)	ütközés végpontjánál mért perforációs energia
F	(m ²)	hővezető keresztmetszet
K_E	(Ft/kg)	szén nanocsövet nem tartalmazó epoxigyanta költsége
K_{EC}	(Ft/kg)	szén nanocsövet tartalmazó epoxigyanta költsége
K_{EH}	(Ft/kg)	epoxi/hagyományos szénszál kompozit költsége
K_{EHC}	(Ft/kg)	epoxi/hagyományos szénszál/szén nanocső kompozit költsége
K_H	(Ft/kg)	hagyományos szénszál költsége
m_e	(g)	erősítőanyag tömege
m_k	(g)	kompozit minta teljes tömege
m_{ket}	(g)	kompozit minta etanolban mért tömege
m_{klev}	(g)	kompozit minta levegőben mért tömege
$\dot{Q}$	(W)	hőáram
T_{et}	(°C)	etanol hőmérséklete
V_k	(cm ³)	kompozit minta térfogata
$\frac{dT}{dx}$	K/m	hosszegységenkénti hőmérséklet-változás
λ	(W/mK)	hővezetési tényező
$v_{m/m\%}$	(%)	tömegszázalékban kifejezett száltartalom
$v_{V/V\%}$	(%)	térfogatszázalékban kifejezett száltartalom
δ_e	(g/cm ³)	erősítőanyag sűrűsége
δ_{et}	(g/cm ³)	etanol térfogata
δ_k	(g/cm ³)	kompozit sűrűsége
σ_D	(-)	duktilitási tényező
$\sigma_{ütvég}$	(kJ/m ²)	ütközés végpontjánál mért ütve hajlító szilárdság

A dolgozatban szereplő rövidítések

DMF	dimetil-formamid
E	epoxi
EC	epoxi + szén nanocső
ECS_AF	epoxi + szén nanocső + szén nanoszál (csak alul és felül)
EH	epoxi + hagyományos szénszál
EHC	epoxi + hagyományos szénszál + szén nanocső
EHCS_AF	epoxi + hagyományos szénszál + szén nanocső + szén nanoszál (csak alul és felül)
EHCS_M	epoxi + hagyományos szénszál + szén nanocső + szén nanoszál (mindenhol)
EHCS_R	epoxi + hagyományos szénszál + szén nanocső + szén nanoszál (rétegek között)
EHS_AF	epoxi + hagyományos szénszál + szén nanocső + szén nanoszál (csak alul és felül)
EHS_M	epoxi + hagyományos szénszál + szén nanoszál (mindenhol)
EHS_R	epoxi + hagyományos szénszál + szén nanoszál (rétegek között)
ES_AF	epoxi + szén nanoszál (csak alul és felül)
PAN	poliakrilonitril
PP	polipropilén
PTFE	politetrafluoretilén
SEM	Scanning Electron Microscope (pásztázó elektronmikroszkóp)

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 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 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.

Jelen munkámmal szeretnék részt venni ezen újszerű anyagok kutatásában, megismerésében. Olyan epoxigyanta mátrixú hibrid nanokompozitokat kívánok előállítani és mechanikai, termikus tulajdonságok, valamint éghetőség szempontjából megvizsgálni, amely hagyományos szénszál, szén nanoszál és szén nanocső erősítőanyagot tartalmaz. A szénszálak és a szén nanoszálak rétegek formájában lesznek jelen a kompozitban, míg a nanocsövek, mintától függően, az epoxigyantába és a szén nanoszálak alapanyagába lesznek egyenletesen elkeverve.

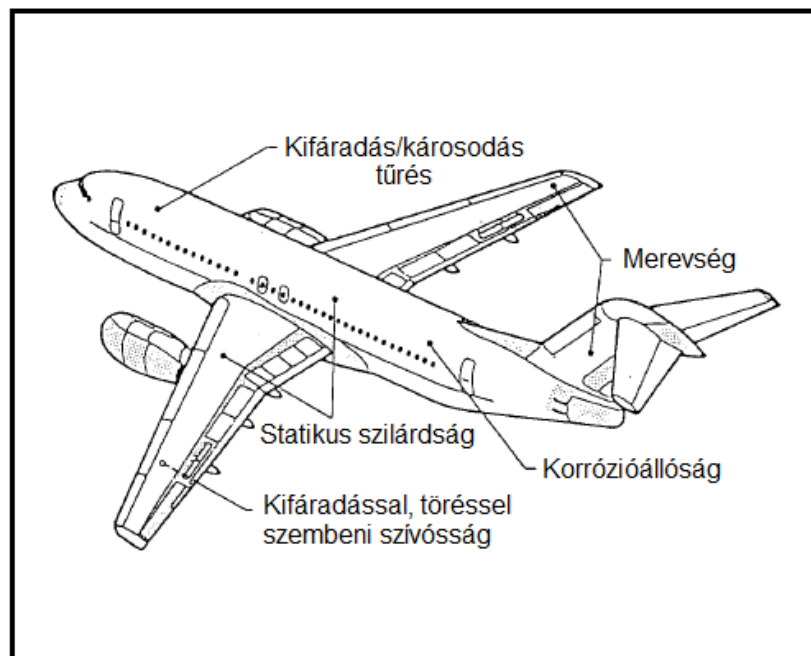
Ebben a szakdolgozatban előállítani és vizsgálni kívánt hibrid nanokompozitok fejlesztésére a piacon komoly igény van, kutatásuk még korántsem lezárt, további vizsgálatok és elemzések szükségesek a bennük rejlő lehetőségek megismerésére.

2. Szakirodalmi összefoglaló

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. Érdemes tehát minél kisebb sűrűségű anyagot választani, de ehhez olyan újszerű változatok szükségesek, melyek 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 lepattogzásnak, 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, mely 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.



2. ábra: B787 kompozit szárnya [3].

Hibridkompozitról akkor beszélünk, ha a kompozit többféle mátrix- és/vagy erősítőanyagból áll. Komoly kutatásokat folytatnak olyan reprodukálható minőségű hibridkompozitok területén, melyek 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.

2.2. 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, müselyemből és szurokból is állítanak elő szénszálakat, de ezek kisebb mértékben terjedtek el, mivel a PAN a müselyemnél 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 µm 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.

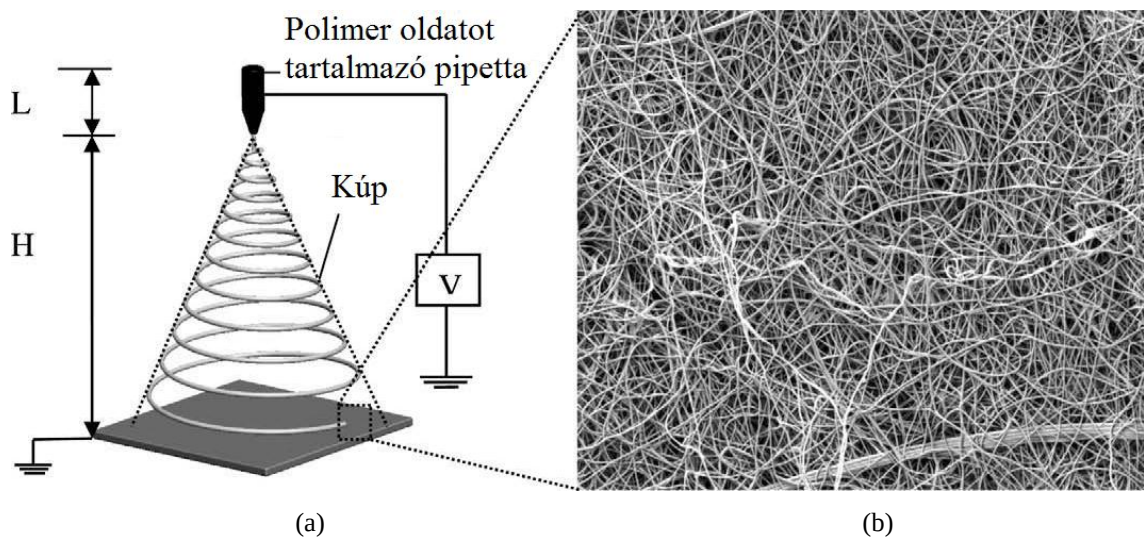
2.2.1. Az elektromos szálképzés elmélete

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 µm-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 kV feszültséget előállítani, valamint egy földelt, vezetőképes ernyő, mely 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.

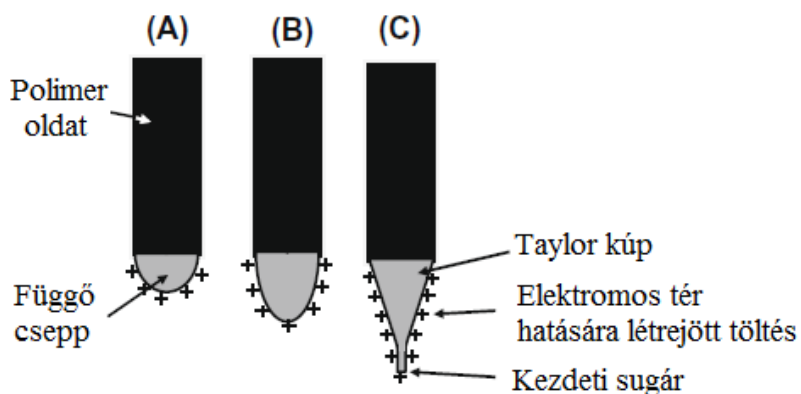
A 3. ábra szemlélteti a berendezés vázlatát, ahol L adja meg a pipetta hosszát, H a csúcs és a gyűjtő közötti távolságot, V pedig a feszültségforrást szimbolizálja. A kép jól mutatja, hogy a polimer oldatot tartalmazó sugár a pipetta csúcsából kiindulva egy tölcsér alakú pályán halad végig, egészen addig, 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 – mely 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, melynek 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 tölcsér 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.



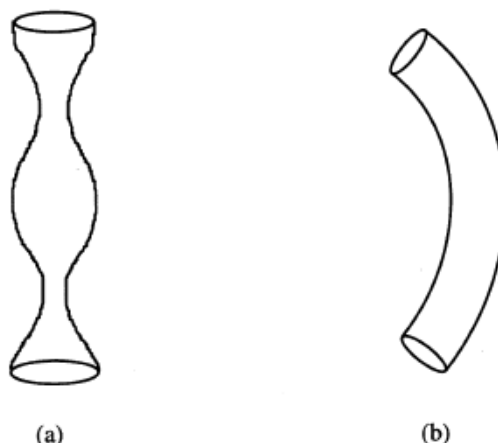
4. ábra: Taylor-kúp kialakulásának illusztrációja. (A) Az elektromos tér felületi töltést hoz létre a polimer oldatban. (B) A függő csepp nyúlása, (C) a töltések közt kialakuló taszítás hatására a függő csepp Taylor-kúp formáját veszi fel. A kúpból egy apró folyadékszál kezd el növekedni [7].

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, mely a folyamat végén szilárd ultrafinom szál formájában lerakódik a földelt elektródára [7, 10].



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

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, melyet az (1) összefüggés mutat be:

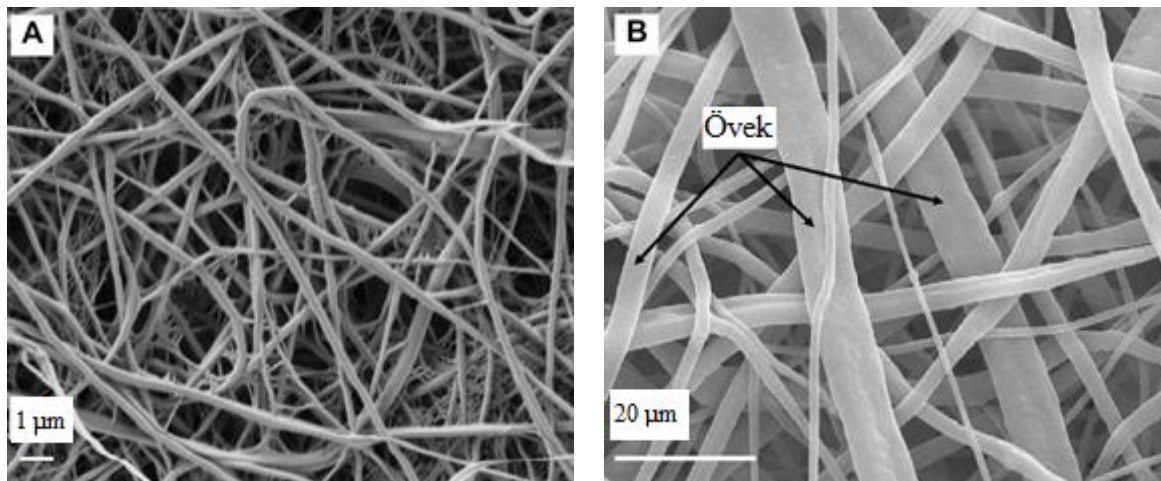
$$D = \left(\gamma \varepsilon \frac{Q^2}{I^2} \frac{2}{\pi \left(2 \ln \left(\frac{l}{d-3} \right) \right)} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

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 fúvóka 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 illékonysága 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 poliakrilnitrilre

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

A szálképzés folyamán a fecskendő tűje 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 $0^\circ, 45^\circ$ és 90° foknak vették, ezek adtak egységes szálszerkezetet, 131,6 nm átlagos szálátmérővel és 13,1 nm szórással. Ha ezt a szöget 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].

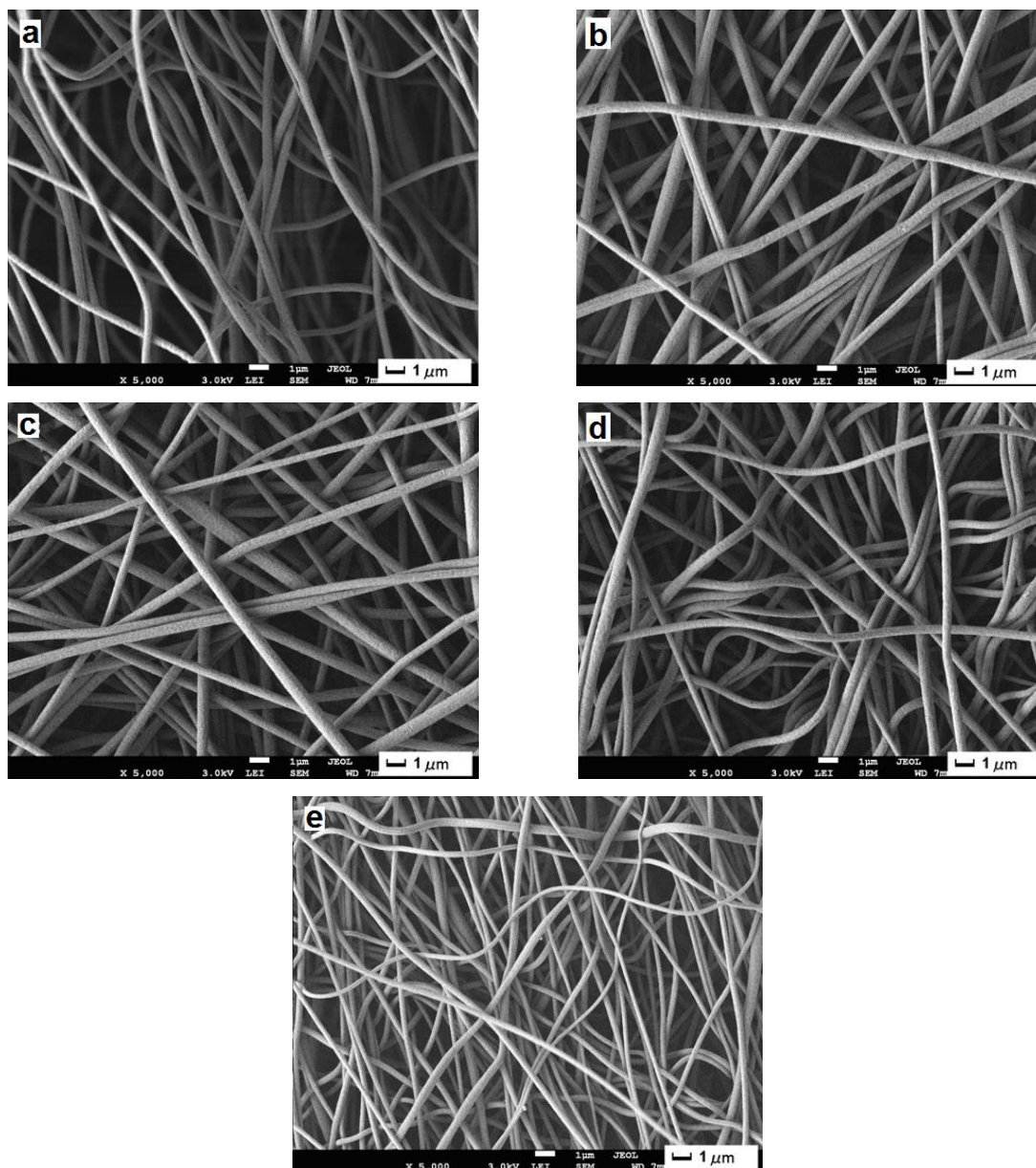
Ezekből a példákban láthatóan Ali és El-Hamid helyes következtetéseket vontak le a megfelelően kicsi szálátmérő beállításával kapcsolatban. Wu és társai 15 cm-es távolságot és 11 kV térerősséget hoztak létre, ez ténylegesen nagyobb szálátmérőt eredményezett, míg a harmadik példa esetében már 10 cm távolságot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

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.

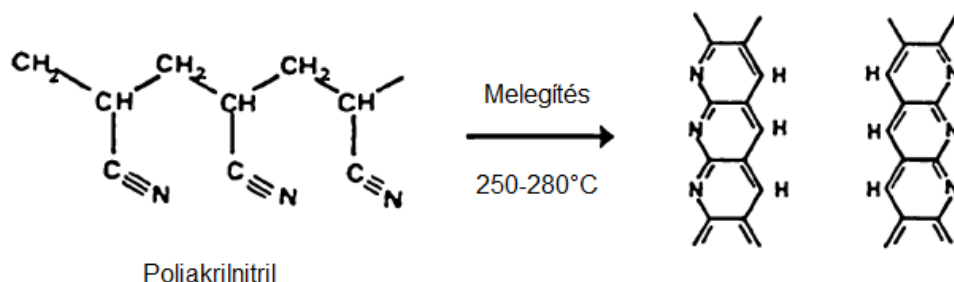


8. ábra: Nanoszálakról készült SEM képek. PAN prekursor nanoszál (a), stabilizált PAN nanoszálak: 250°C/1 h (b), 265°C/1 h (c), 280°C/1 h (d), a (d) ábrán látható minta 1000°C-on karbonizált változatát az (e) kép mutatja [13].

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).

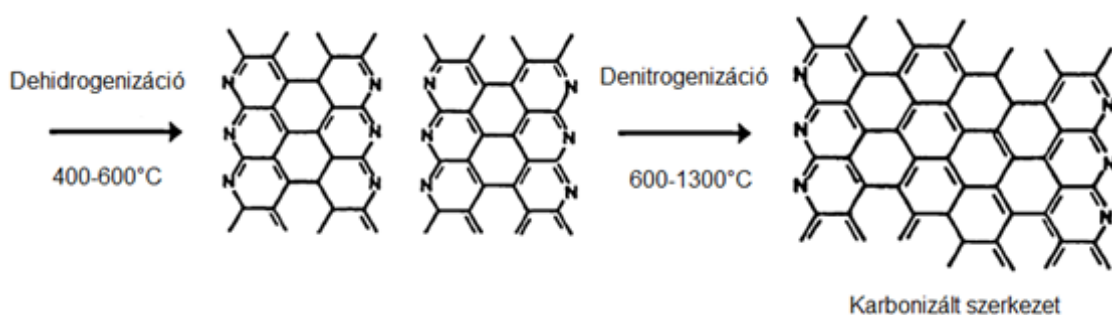
A stabilizáció a szálak színében is változást okoz, a hőkezelés hőmérsékletétől és idejétől függően a sárgától egészen a sötétbarna árnyalatig találhatunk mintákat. Az egyre sötétedő

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 CO₂, H₂O, NH₃ 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.

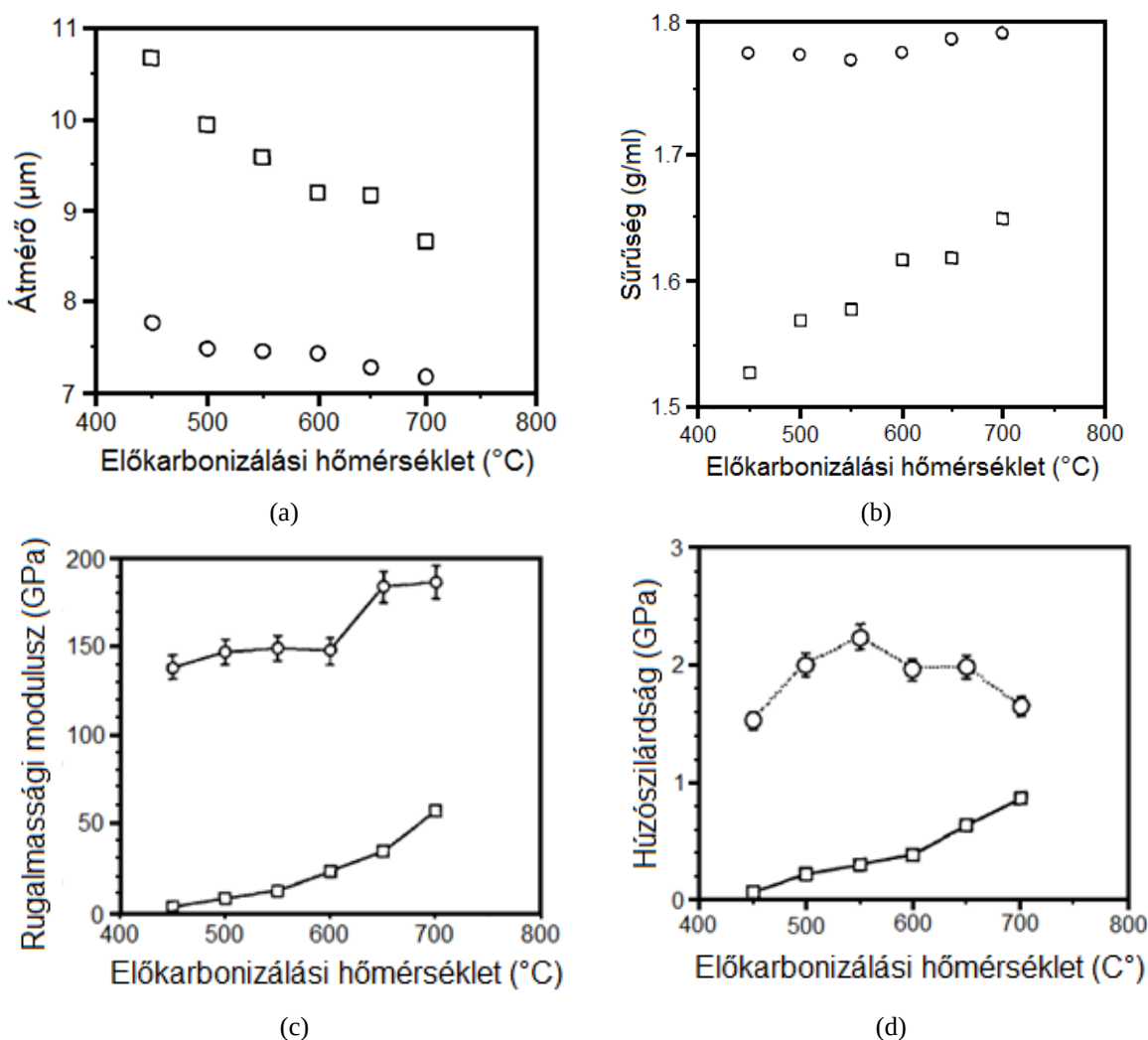


10. ábra: A karbonizálás hatása a molekulaszervezetre [6].

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.



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

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 N₂ 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.

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.

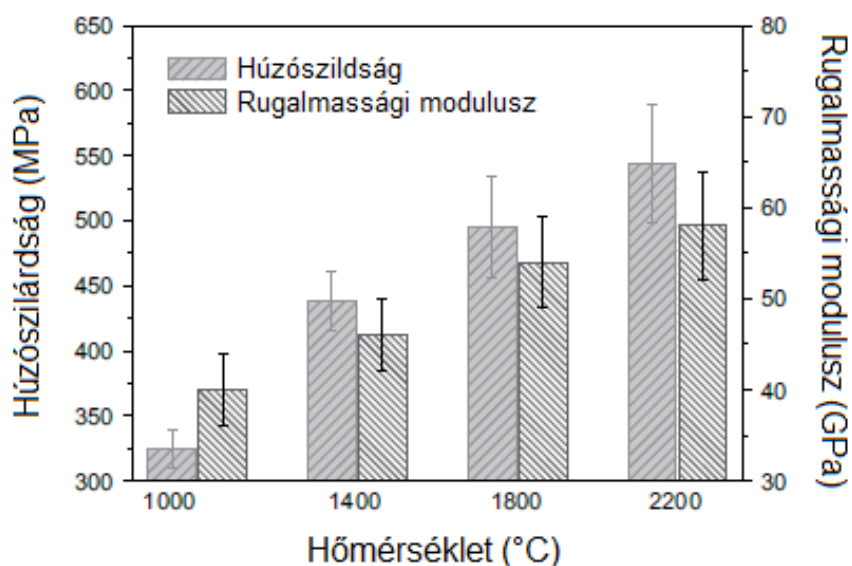
2.2.5. Az elektromos szálképzéssel előállított szén nanoszálak jellemzői

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

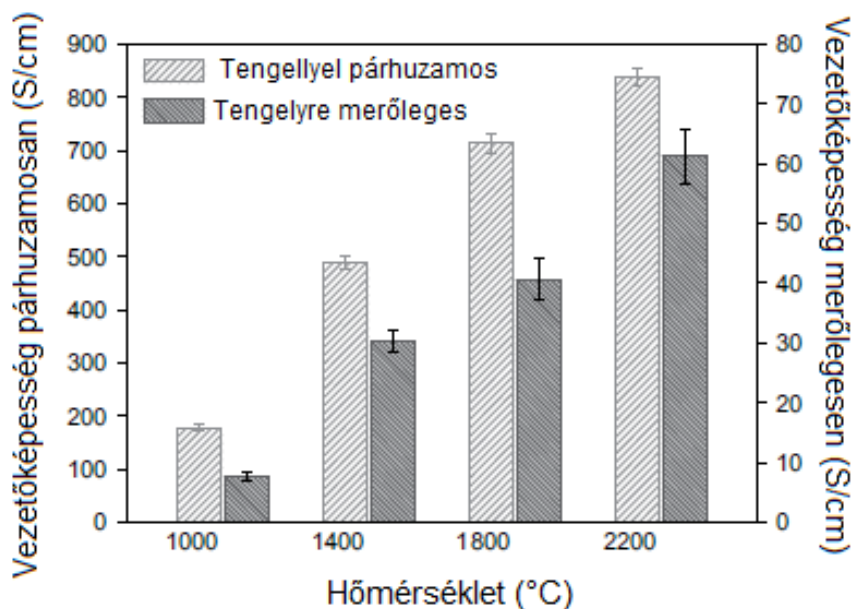
A szén nanoszál kötegek húzószilárdsága és rugalmassági modulusza a karbonizálás véghőmérsékletének függvényében jelentősen növekszik (12. ábra) [15]. Az 1000°C-on karbonizált nanoszálak kötegek húzószilárdsága 325 ± 15 MPa, rugalmassági modulusza 40 ± 4 GPa nagyságú. 2200°C esetén ezek az értékek a húzószilárdságra és rugalmassági moduluszra rendre 542 ± 45 MPa és 58 ± 6 GPa, ez 67% illetve 45% javulást jelent. Megjegyzendő, hogy a kereskedelembe 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 egy-egy darab szál mechanikai jellemzői és a szálak elrendeződése is befolyásolja. Így ezek az értékek inkább csak az ezen tulajdonságoknak a karbonizálás hőmérsékletétől való függésének bemutatását szolgálják.

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. 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 irányból. 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].



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



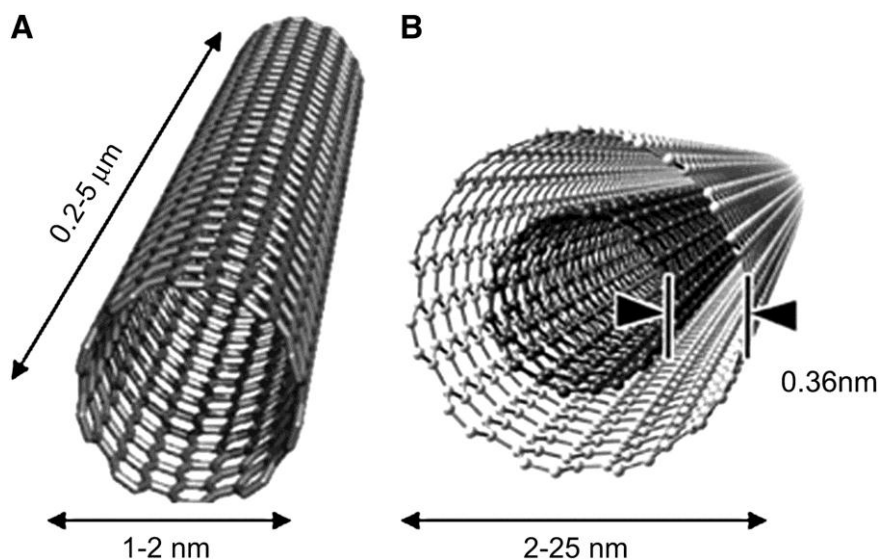
13. ábra: Elektromos szálképzéssel előállított szén nanoszál kötegek elektromos vezetőképessége a köteg tengelyére párhuzamos illetve merőleges irányban a karbonizálás véghőmérsékletének függvényében [15].

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 eloszlott 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 hengersizűen feltekert grafitréteget, többfalú változat esetében a két vagy több réteg koncentrikusan helyezkedik el [18].

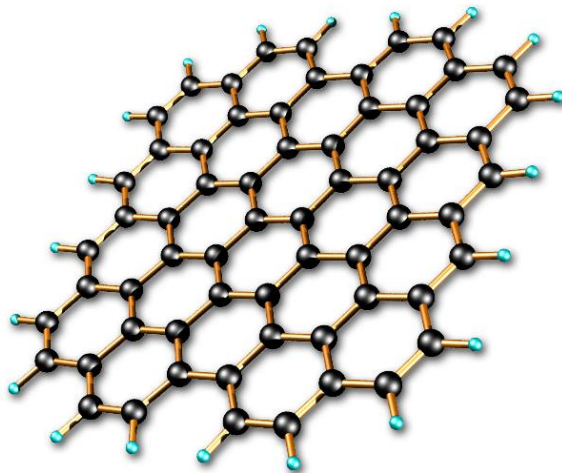


14. ábra: Egyfalú (A) és többfalú (B) szén nanocsövek [19].

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

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

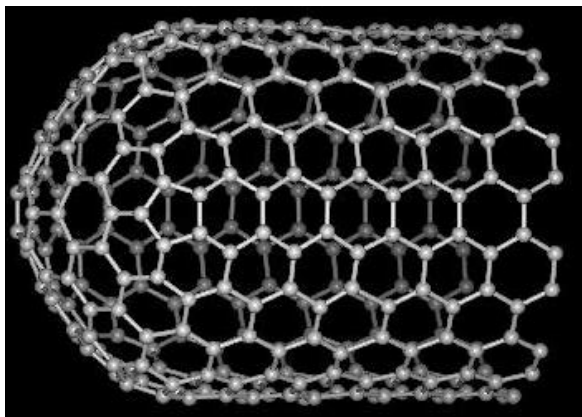
jelenti, hogy a grafitrétegben erősebb kötőerő van jelen az atomok között, mint a tetraédes elrendeződésű gyémátnál, így ez a felépítés rendelkezik a legnagyobb szilárdsággal [17].



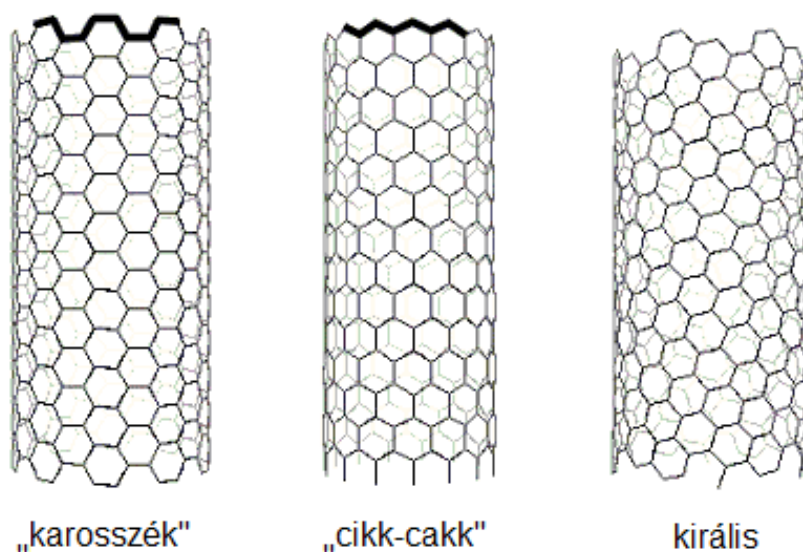
15. ábra: A grafit réteg struktúrája [20].

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 előnyeikhez 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 tranzisztorok is készíthetők. 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 feltekerésének mikéntje határozza meg. Ez alapján három típust különböztethetünk meg, az első az úgynevezett „karosszék” típusú, amely fémként használható. A második a „cikk-cakk”, ahol a nanocsövek egyharmada fémként, kétharmada félvezetőként, a harmadik pedig a királis típus, amelynél a királisitás határozza meg a cső viselkedését (17. ábra) [17, 21].



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



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

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, amely 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].

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.

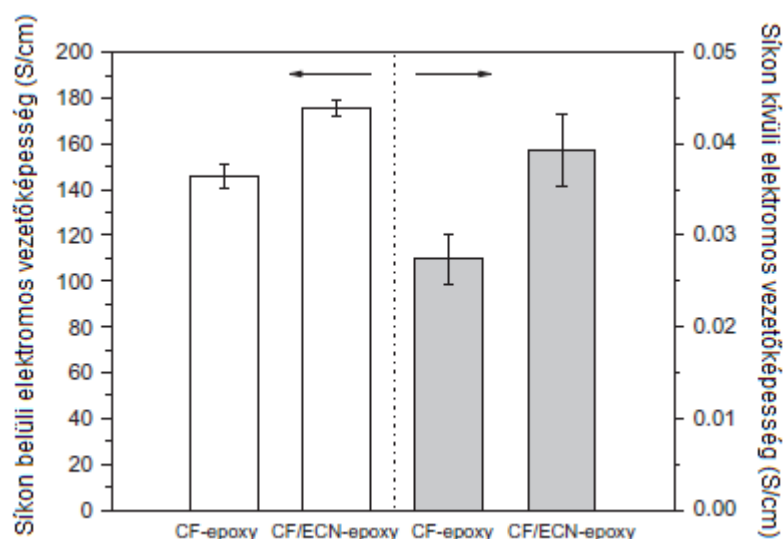
2.4.1. Hagományos szénszál/szén nanoszál réteg erősítésű hibrid kompozitok

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 köszönhetően a rétegek kis vastagságának.

Az előállított nanoszálak $40\ \mu\text{m}$ rétegvastagságúak lettek. 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 nanoszál 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 epoxi gyanta nem vezető tulajdonságú. Ebből kifolyólag a szén nanoszálak alkalmazásakor a síkon kívüli vezetőképesség nagyobb arányban nőtt, mint a síkon belüli.

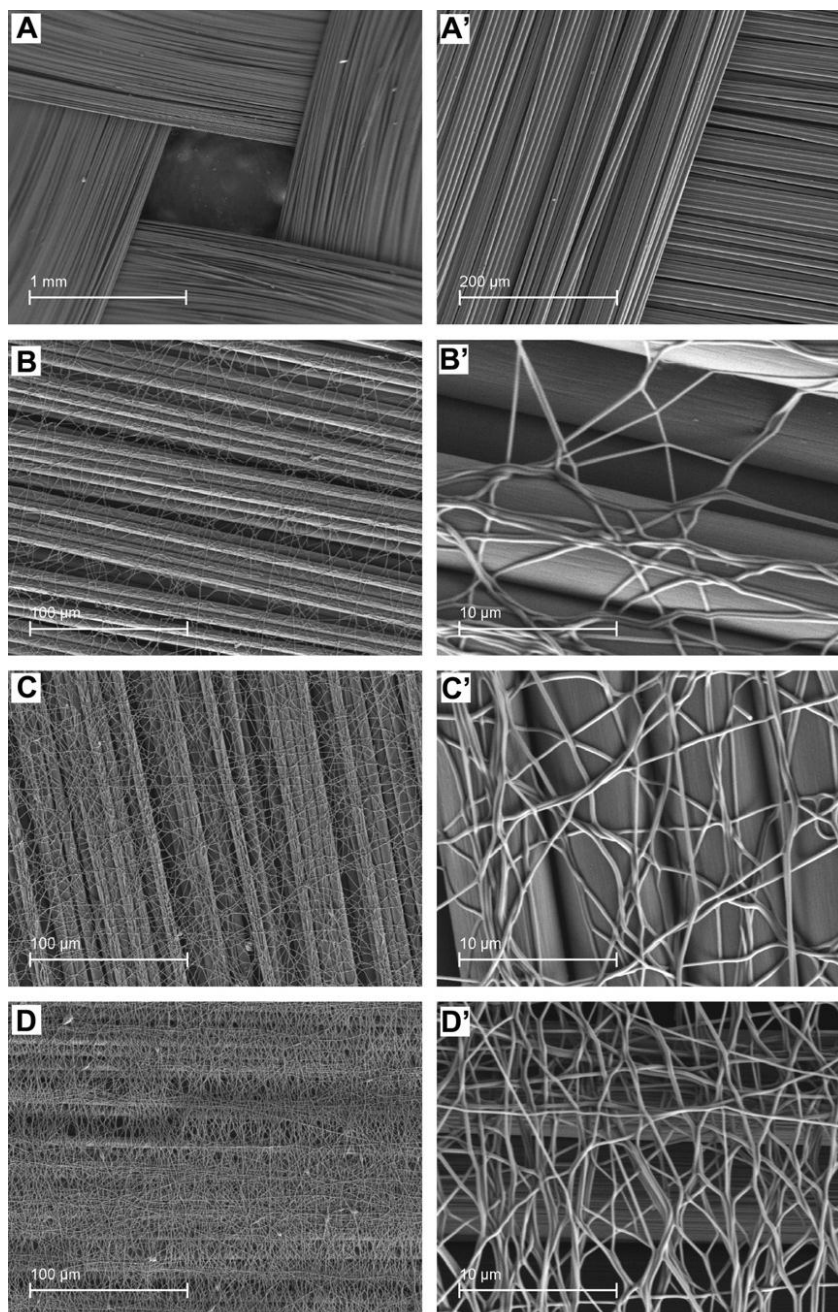


18. ábra: Síkon belüli vezetőképesség (bal oldal), síkon kívüli vezetőképesség (jobb oldal) epoxi – hagyományos szénszál (CF-epoxy) és epoxi – hagyományos szénszál – szén nanoszál (CF/ECN-epoxy) hibrid kompozit esetében [24].

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 vizsgálták meg mechanikai szempontból. Az erősítőanyagok különlegessége, hogy a PAN kopolimer szálakat 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, melyekre 30 percen át képezték nanoszálakat, de ebben az esetben már lehámlott a szénszövetről a lerakódott nanoréteg nagy része, ezért ilyen mintákat nem építettek bele a vizsgált kompozitokba.

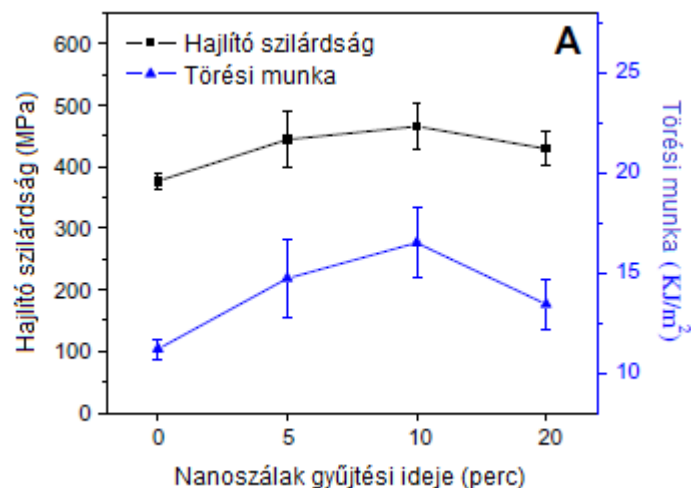
A mechanikai jellemzők közül a törési munkát, valamint hajlító szilárdságot mérték három pontos hajlító vizsgálattal. Megállapították, hogy a szén nanoszálakat is tartalmazó hibridkompozitok megmért mechanikai jellemzői jobbak, mint azoknak a mintáknak, amelyek csak hagyományos szénszálakat tartalmaznak.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



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].

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 adhézios kapcsolat erősebb lesz a szén nanoszálakat is tartalmazó mintáknál. A mérési eredmények azt mutatják, hogy a felületre 20 percen át képzett PAN nanoszál minták esetében a vizsgált jellemzők kisebb értékűek lettek. Ennek oka a gyöngyösödés fellépése, mely szerkezeti hibákhoz vezet, ami pedig rontja a mechanikai tulajdonságokat.

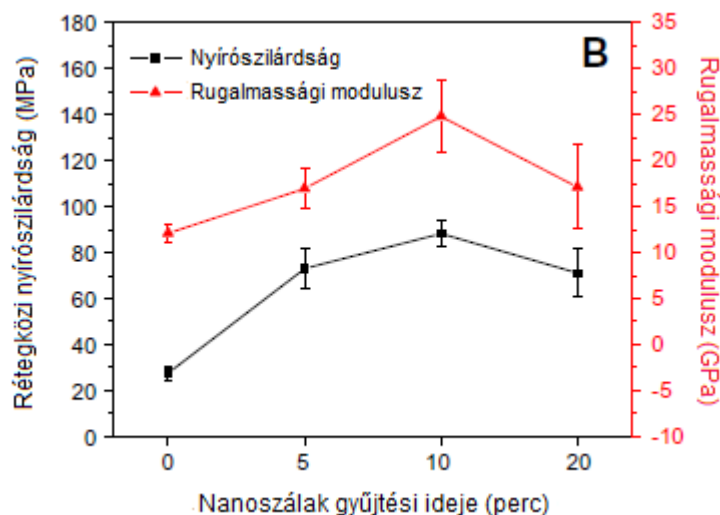
A kompozitok végső mechanikai tulajdonságait a nanoszál réteg vastagsága is befolyásolja [25]. Ebben a cikkükben a minták vastagsága 20 μm -nél kisebb volt, és így jobb eredmények születtek, mint az előző kutatásuk során [24], amikor a nanorétegek 40 μm vastagságúak lettek. Ezt támasztják alá Garcia és társai [26] eredményei is, miszerint a nanorétegek 10 μm mélységig impregnálódnak át megfelelően, ez azt jelenti, hogy mivel mindkét oldalról történik az átítatás, így a rétegvastagság maximum 20 μm lehet.



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, melyek 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, melyek felületére 20 percen át vitték fel a PAN nanoszálakat.

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



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].

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.

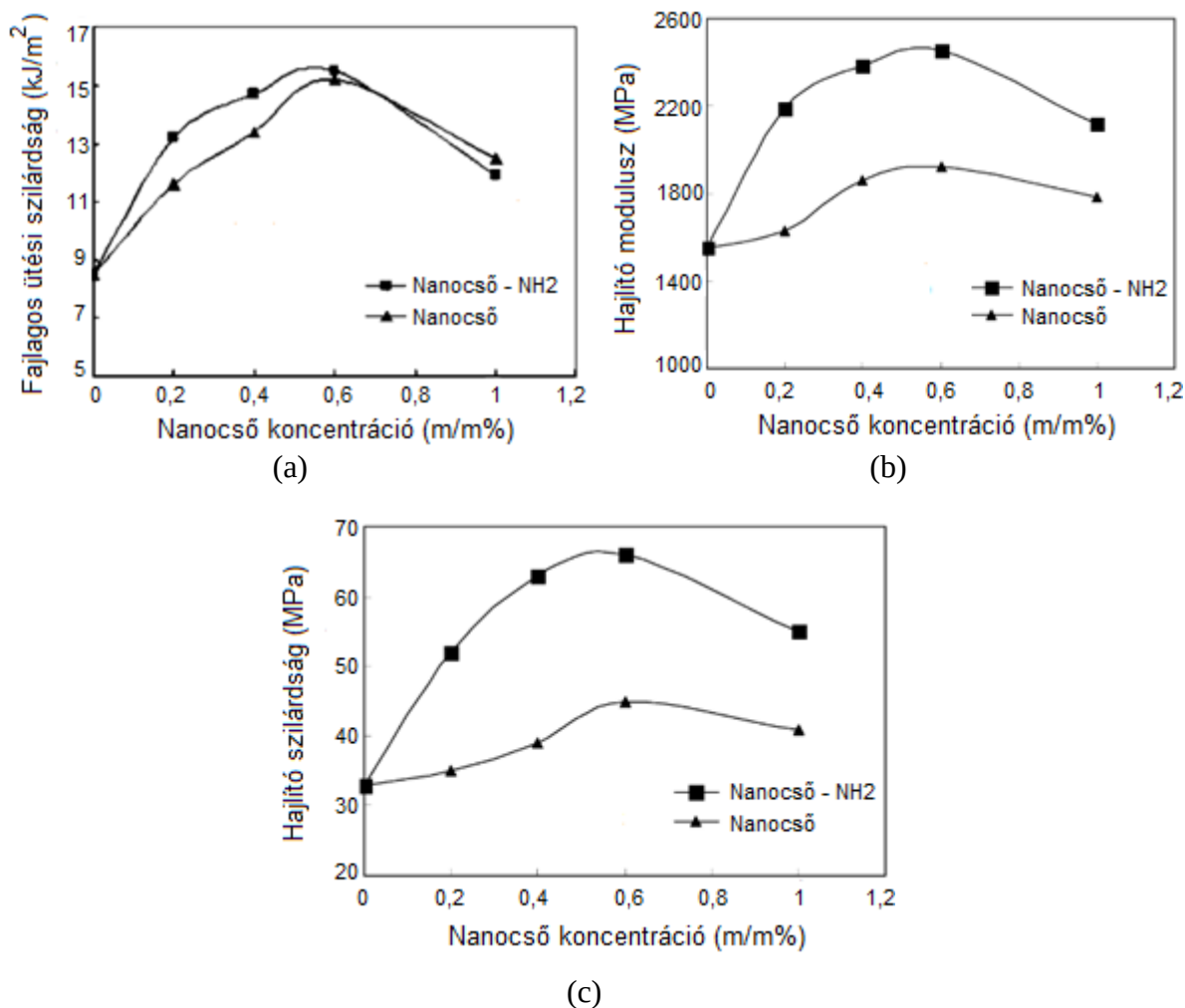
Vizsgálták a minták rugalmassági moduluszát, húzószilárdságát és szakadási nyúlását. Ezeket az értékeket összehasonlították, ez látható az 1. táblázatban is.

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

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

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, melyek repedések kiindulásaként szolgálnak.

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).



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].

Láthatóan a 0,6 tömegszázalékos változat rendelkezik a legjobb mechanikai tulajdonságokkal. Ennél a koncentrációnál a fajlagos ütési szilárdság 8,5 kJ/m²-ről (tisztá változat) az aminnal kezelt nanocső esetében 15,5 kJ/m²-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.

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 szakdolgozatom 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 1 m/m%-nál kisebb, 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 nanocsövek mennyisége, valamint hogy milyen módszerrel, milyen beállítások mellett, és mennyi ideig oszlatják el a nanocsöveket 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

Szaktervezésemben hagyományos szénszál/szén nanoszál/szén nanocső erősítésű epoxigyanta mátrixú hibrid kompozit elkészítését és vizsgálatát tűztem ki célul.

Az erősítőanyagok közül a szén nanoszálakat magam fogom elkészíteni poliakrilonitril prekursor anyagból, elektromos szálképzés útján. A nanoszálak alapanyagához minden esetben nanocsöveket is fogok keverni, ezt külön nem jelölöm, a táblázatban szereplő szén nanocső kifejezés a mátrixba kevert nanorészecskékre vonatkozik. A létrehozott, nanométeres nagyságrendbe eső átmérőjű, szálakat stabilizálom, majd karbonizálom.

Összesen négy mintát kívánok létrehozni kézi laminálás útján. Az első viszonyításképpen hagyományos szénszál erősítésű epoxi mátrixú kompozit lesz. A második típus az előzőhöz hasonló, de ennél a mátrixanyaghoz 0,3 m/m% nanocsövet keverek. A harmadik esetében az epoxigyantába hagyományos szénszálrétegeket és nanocsöveket tartalmazó szén nanoszálrétegeket helyezek, a negyedik változat a harmadik típuson alapszik, de itt az epoxigyantába 0,3 m/m% nanocsövet teszek. A könnyebb áttekinthetőség kedvéért táblázatban is összefoglaltam az elkészíteni kívánt négy különböző mintát (2. táblázat).

2. táblázat: Vizsgálatra szánt hibrid nanokompozit minták.

Ssz.	Minta jelölése	Kompozit alkotói
1.	EH	epoxi + hagyományos szénszál
2.	EHC	epoxi + hagyományos szénszál + szén nanocső
3.	EHS_R	epoxi + hagyományos szénszál + szén nanoszál (rétegek között)
4.	EHCS_R	epoxi + hagyományos szénszál + szén nanocső + szén nanoszál (rétegek között)

Mind a négy változaton mechanikai, termikus és égésgátlással kapcsolatos vizsgálatokat végzek, és a különböző minták eredményeit összehasonlítom. A mechanikai és termikus vizsgálatokhoz hat hagyományos szénszálrétegből álló mintákat készítek, az égésgátlással kapcsolatos vizsgálatokat pedig nyolc rétegű mintákon hajtom végre. A nanoszál rétegeket a hagyományos szénszálrétegek közé helyezem el, ez hat rétegű kompozit esetén öt nanoszál réteget fog jelenteni.

A mechanikai vizsgálatokon belül dinamikai méréseket végzek. A hő vezetőképességet erősítő rétegekre merőleges irányban fogom megmérni. Az égésgátlásos mérések során az éghetőséget, a gyulladást és a lángterjedési sebességet kívánom megvizsgálni.

4. Felhasznált anyagok

Az előállított kompozit minták mátrixanyagának MR-3012 típusú epoxi gyantát használtam, melyhez MH-3111-es térhálósítószerrel kevertem 100:116 tömegarányban, ami egy kis viszkozitású mátrixot 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 kötött kelmét alkalmaztam (23. ábra). Ez egy egyirányú, vagyis unidirekcionális erősítőanyag, mely 333 g/m^2 tömegű, 1449 MPa húzószilárdságú és 126 GPa rugalmassági modulusú [29].



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

További erősítőanyagként Baytubes C 150 HP típusú többfalú szén nanocsövet választottam, mely állagát tekintve finom minőségű fekete porhoz hasonlítható. A gyártó adatai szerint a széntartalmát tekintve több mint 95 térfogat-százalékos tisztaságú, sűrűsége $130\text{--}150\text{ kg/m}^3$ 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, illetve 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-formamid (DMF), ebben oldottam fel a PAN-t. Gyártója a Molar Chemicals Kft.

5. Szén nanoszál rétegek előállításának folyamata

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

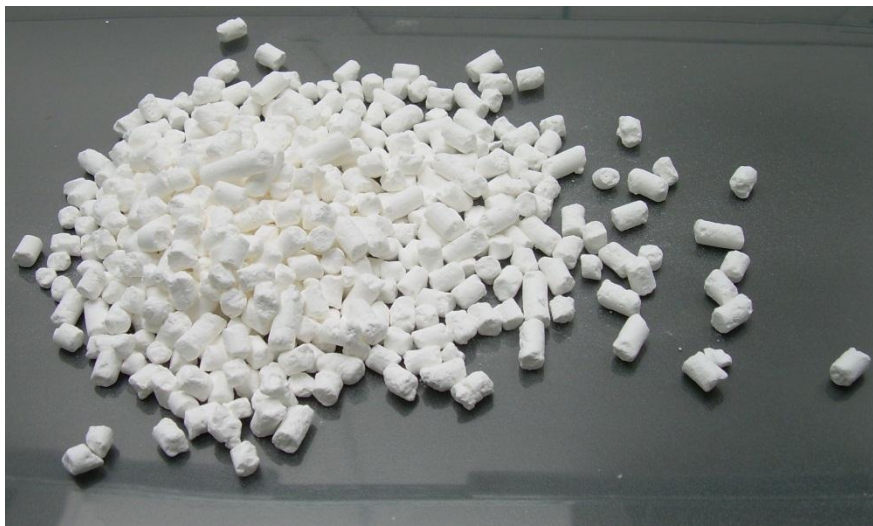
5.1. Az alapanyag előállítása

Első lépésként a szén nanoszálak alapanyagát állítottam elő. Egy ezer grammos mennyiséget véve példának összesen 880 g dimetil-formamidban 117,6 g poliakrilnitrilt oldottam fel és ehhez 2,4 g nanocsövet kevertem, tehát 12 m/m%-os oldatot készítettem el, mely 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 belemorzsoltam a megfelelő mennyiségű krétapor 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 poliakrilnitril 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 [31].

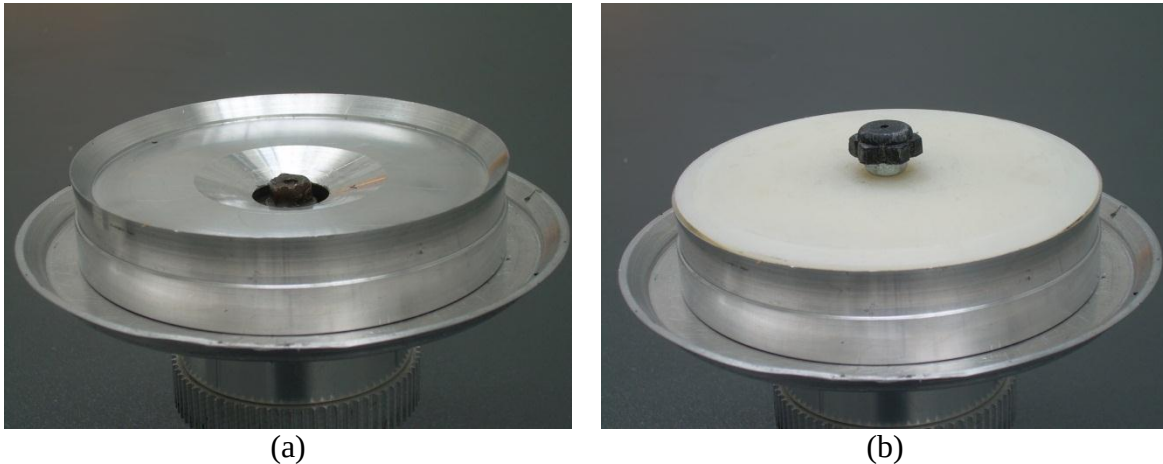


25. ábra: Nanoszál képzéshez használt PAN prekursor anyag.

5.2. Elektrosztatikus szálképzés

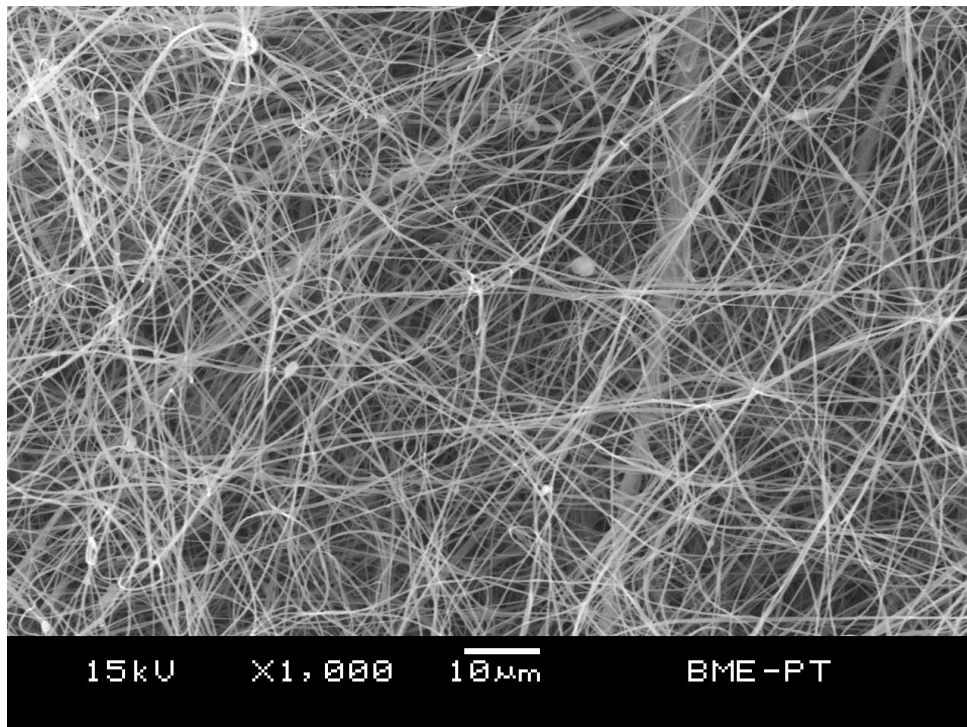
A második lépés, hogy az elkészített oldatból nanoszálakat állítsak elő. Ehhez egy – korábban a tanszéken kifejlesztett – elektrosztatikus szálképző berendezést használtam, melynek alapját egy elektromos motorral hajtott forgó fej adja. Ebbe a fejbe egy elektromos szempontból szigetelt csövön keresztül 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 – elektromos tér alakul ki. Ennek köszönhetően a már a szakirodalmi elemzésben áttekintet hatások alapján a résen kiáramló oldat tölcser alakú pályán végighaladva a fémlemez felé indul meg. A fém lap elé polipropilén (PP) szövetet helyezek, erre csapódik le elektromos tér hatására az oldat nanoszál formájában még mielőtt a fémlaphoz érne. A PP két oldalról egy-egy hengerre van felcsavarva az egyik hengerrel lehet adagolni a szövetet, a másikra pedig a már nanoszál réteget tartalmazó anyag tekeredik fel. 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.



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

Ezzel az eljárással olyan nanoszálrétegeket lehet gyártani, melyben 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

Harmadik lépés a stabilizálás, amit 280°C-on, 17 percig, levegő atmoszférán végeztem egy Nabertherm típusú laborkemencében (L9/11/C6), melynek hőntartási pontossága $\pm 10^\circ\text{C}$, hőmérséklet tartománya 50-1100°C közötti.

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-ről. 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 deformálódni a folyamat során, hanem megtartja eredeti formáját, tehát síkszerű marad. Ennek az oka, hogy egyrészt egy 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 alagút kemencében 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 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. Sűrűség és száltartalom vizsgálat

Az elkészített kompozitok sűrűsége kulcsfontosságú a jövőbeni repüléstechnikai felhasználásukat tekintve, ezért mind a négy típus 3-3 mintáján végeztem sűrűségmérést. Ehhez a vizsgálathoz Ohaus Explorer típusú mérleget használtam, mellyel megmértem a minták tömegét levegőben és etanolban is. A mérleg mérési pontossága 0,0001 gramm. Az eredményeket a 3. táblázat mutatja be.

A sűrűség meghatározásához a következő egyenleteket használtam fel:

$$\delta_k = \frac{m_{klev}}{V_k} \quad (2)$$

$$V_k = \frac{m_{klev} - m_{ket}}{\delta_{et}} \quad (3)$$

$$\delta_{et} = -0,0008544 \cdot T_{et} + 0,80641 \quad (4)$$

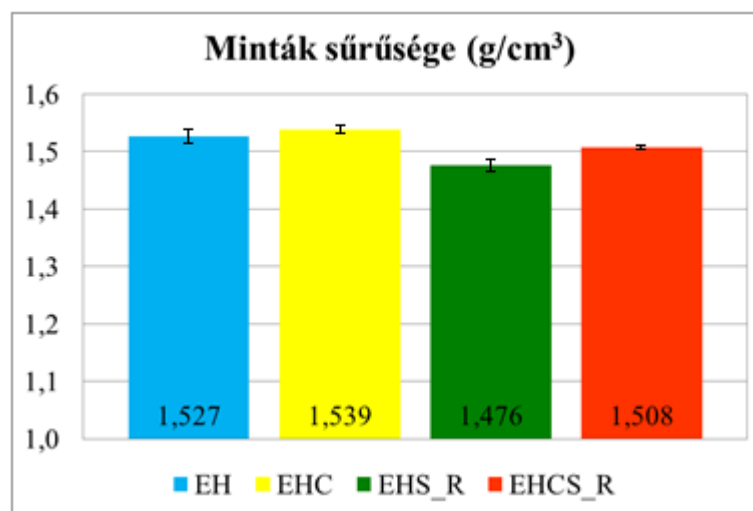
Az előző képletekben δ_k az adott kompozit sűrűségét, m_{klev} a kompozit levegőben mért tömegét, V_k a kompozit minta térfogatát, és ezáltal a kiszorított etanol térfogatát, m_{ket} a kompozit etanolban mért tömegét, δ_{et} az etanol sűrűségét, T_{et} pedig az etanol hőmérsékletét jelöli, amelyet 23,8°C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

3. táblázat: EH, EHC, EHS_R, EHCS_R típusú minták tömege, illetve sűrűsége.

Típus	Tömeg levegőben m_{klev} (g)	Tömeg etanolban m_{ket} (g)	Tömegek különbsége (g)	Sűrűség δ_k (g/cm ³)
EH	2,1974	1,0657	1,1317	1,526
	2,2608	1,1051	1,1557	1,538
	2,1993	1,0586	1,1407	1,516
EHC	2,3084	1,1269	1,1815	1,536
	2,2190	1,0812	1,1378	1,533
	2,3577	1,1602	1,1975	1,548
EHS_R	2,5119	1,1631	1,3488	1,464
	2,5133	1,1804	1,3329	1,482
	2,4907	1,1692	1,3215	1,482
EHCS_R	2,2242	1,0625	1,1617	1,505
	2,5041	1,1977	1,3064	1,507
	2,5781	1,2371	1,3410	1,511

Az EH típusú mintáknál 1,527 g/cm³, EHC, EHS_R, EHCS_R típusú mintáknál pedig rendre 1,539; 1,476; 1,508 g/cm³ nagyságú átlagos 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 epoxi mennyiségétől származhat ez a különbség. Mindazonáltal az a tendencia megfigyelhető, hogy a nanoszálak alkalmazása nem növeli a sűrűséget, míg a nanocsövek használata igen. Ez annak köszönhető, hogy nanocső növeli a mátrixanyag viszkozitását, ezért az adott kompozit elkészítése folyamán több gyantát használtam fel a megfelelő átítatódás elérésének érdekében.



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

Egy szálerősítéses kompozit másik fontos jellemzője a száltartalom, melynek növelésével a termék minősége fokozatosan javul, értékét a gyártástechnológia nagyban befolyásolja. A sűrűségméréshez hasonlóan ennél a vizsgálatnál is 3-3 mintát használtam fel. Az előbbi Ohaus Explorer mérleggel lemértem a kompozitok tömegét, majd Bunsen-égő fölé tartva kiégettem a mintákat, melyeket utóégetésnek is alávettem 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 vizsgálat eredményeit a 4. táblázat mutatja be.

A száltartalmat a következő módon számítottam ki:

$$v_{m/m\%} = 100 \cdot \frac{m_e}{m_k} \quad (5)$$

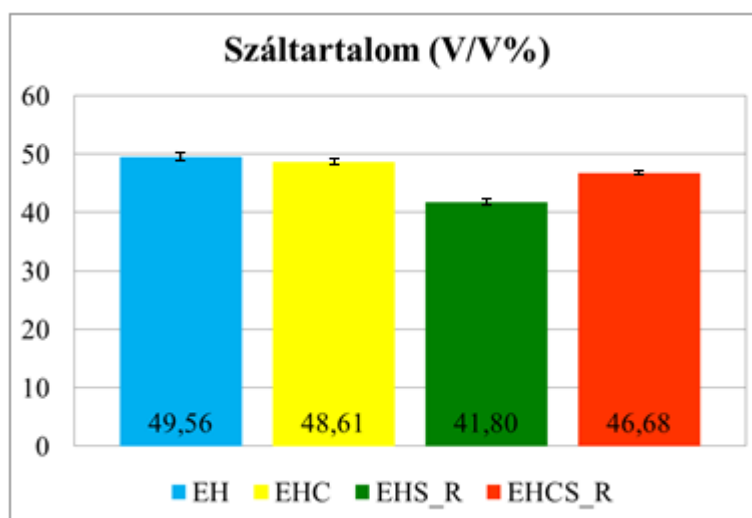
$$v_{V/V\%} = v_{m/m\%} \cdot \frac{\delta_k}{\delta_e} \quad (6)$$

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, δ_k a kompozit sűrűségét, míg δ_e az erősítőanyag sűrűségét jelöli, melyet 2 g/cm^3 értékűnek vettem.

4. táblázat: EH, EHC, EHS_R, EHCS_R típusú 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%)
EH	2,1974	1,4292	65,04	49,64
	2,2608	1,4797	65,45	50,32
	2,1993	1,4143	64,31	48,73
EHC	2,3084	1,4800	64,11	49,23
	2,2190	1,3874	62,52	47,93
	2,3577	1,4827	62,89	48,66
EHS_R	2,5119	1,4106	56,16	41,10
	2,5133	1,4333	57,03	42,26
	2,4907	1,4127	56,72	42,02
EHCS_R	2,2242	1,3749	61,82	46,52
	2,5041	1,5630	62,42	47,02
	2,5781	1,5865	61,54	46,50

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



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

7. 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.

7.1. Charpy-féle ütvehajlító vizsgálat

7.1.1. Mérés menete

A méréseket Ceast Resil Impactor Junior típusú számítógép vezérlésű ütőművel végeztem el. Az EH, EHC, EHS_R és EHCS_R jelű kompozitokból rendre 12, 11, 12 és 10 darab 80x10 mm-es, 2 mm vastagságú, hat rétegű próbatestet vágtam ki, és vizsgáltam meg.

Az eljárás folyamán a berendezés egy speciálisan kiképzett kalapácsot ejt le, melynek 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 érkezzen 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.

7.1.2. Mérési eredmények és kiértékelésük

A négy típusú kompoziton végzett mérések eredményeit az 5. és a 6. táblázat 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 ütve hajlító 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:

$$\sigma_{\text{ütvég}} = \frac{E}{A} \quad (7)$$

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

5. táblázat: 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			

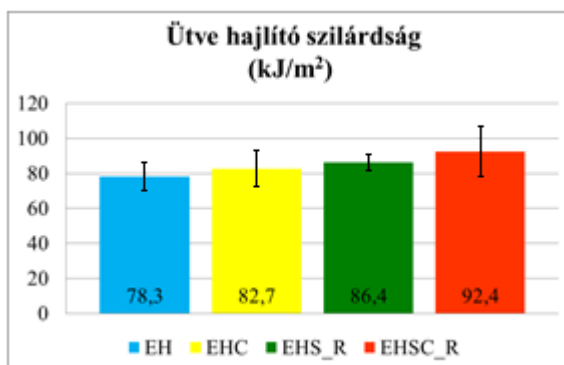
6. táblázat: EHS_R és EHCS_R jelű mintákra ható maximális erő, keresztmetszetre vonatkoztatott ütve hajlító szilárdságuk és az elszenvedett deformáció.

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			

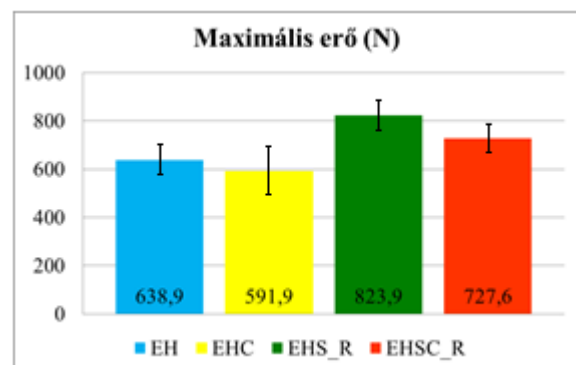
Az ütte hajlító szilárdságot a nanocsövek és a nanoszálak jelenléte is növelte (30. ábra (a)). Az EH jelű minta átlagos ütte hajlító szilárdsága $78,3 \text{ kJ/m}^2$, míg az EHC és EHS_R típusúaké $82,7$ és $86,4 \text{ kJ/m}^2$ értékű, ez azt jelenti, hogy nanocső erősítéssel 5,6%, nanoszál erősítéssel pedig 10,3% javulást érhetünk el. A nanoszálakat tartalmazó EHS_R mintához képest ennek nanocsöves változata, melynek $92,4 \text{ kJ/m}^2$ az ütte hajlító 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 ütte hajlító 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 $638,9 \text{ N}$, míg EHS_R jelű mintánál $823,9 \text{ N}$ a törés során fellépő maximális erő, ez 29,0% növekedést jelent. Az EHC és EHSC_R típusoknál a maximális erő rendre $591,9$ és $727,6 \text{ N}$, ami 22,9% javulást mutat (30. ábra (b)).

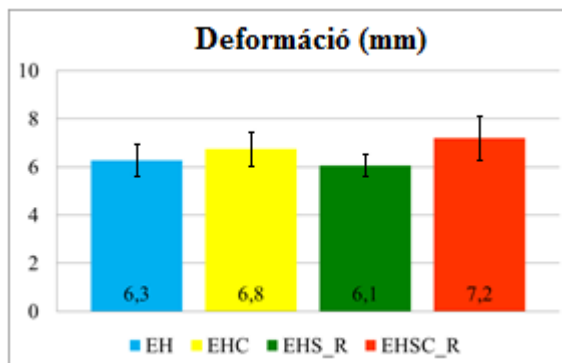
A deformációt figyelve (30. ábra (c)) megállapítható, hogy az EH-EHC, illetve az EHS_R-EHSC_R párosításnál a nanocsövek 7,9 és 18,0%-kal növelik a deformációt. Ebből az a következtetés vonható le, hogy a nanocsövek szívósabbá teszik a kompozitokat.



(a)



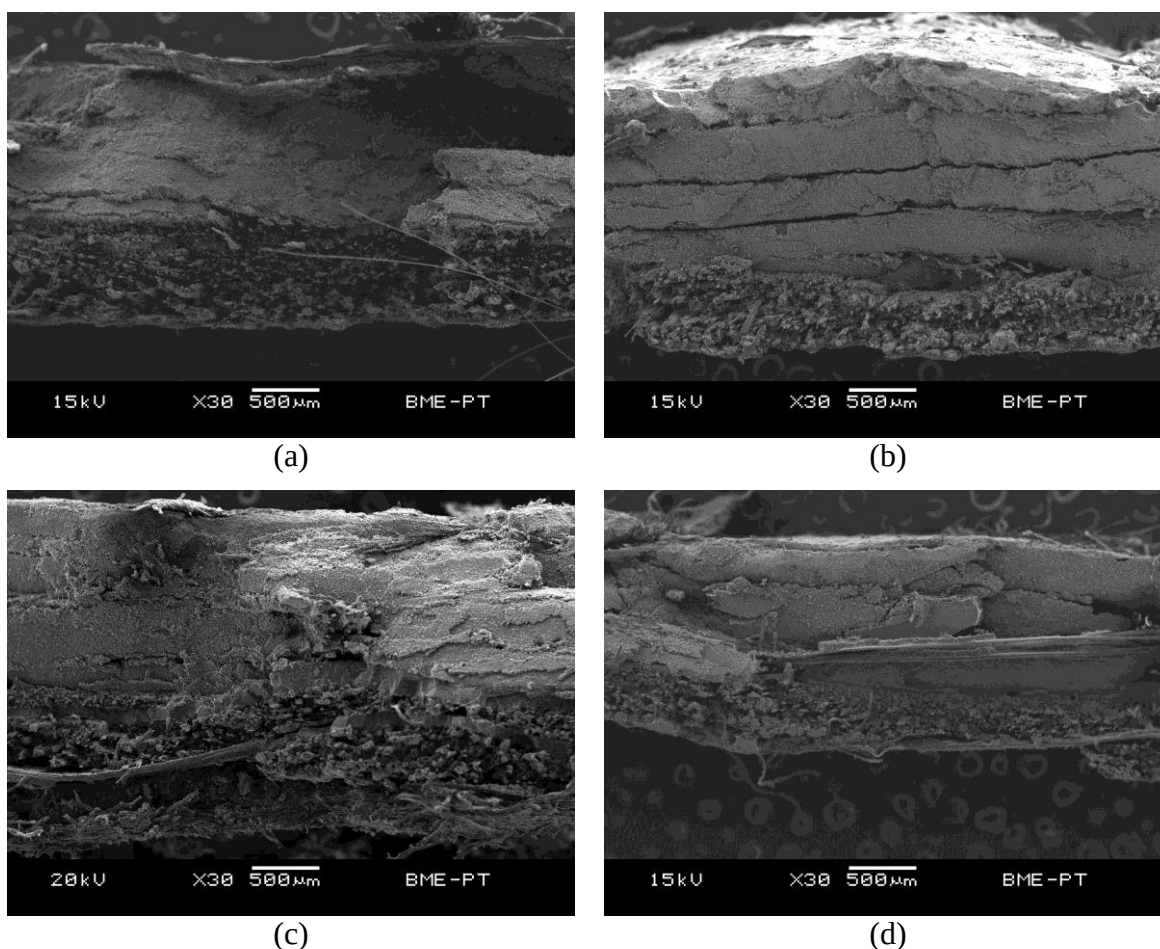
(b)



(c)

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

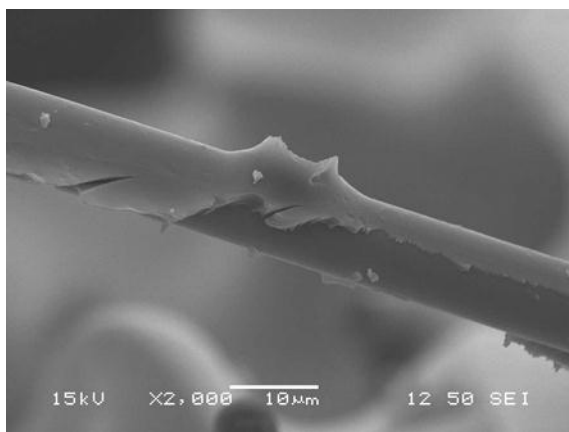
A Charpy vizsgálatok elvégzése után mind a négyféle kompozit próbatesteiből kiválasztottam egy-egy darabot, és JEOL JSM-6380LA típusú pásztázó elektronmikroszkóppal megvizsgáltam a töretfelületüket (31. ábra). Mind a négy mintát 30-szoros nagyítással elemeztem. A képek alján látható nagyobb felületi érdekességű 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.



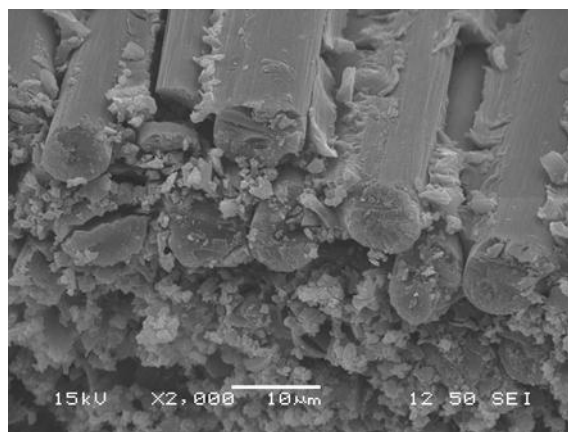
31. ábra: EH (a), EHC (b), EHS_R (c) és EHCS_R (d) típusú minta töretfelületéről készített SEM képek 30x nagyításban.

A megfelelő mechanikai tulajdonságok eléréséhez elengedhetetlen a kiváló adhézios 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.

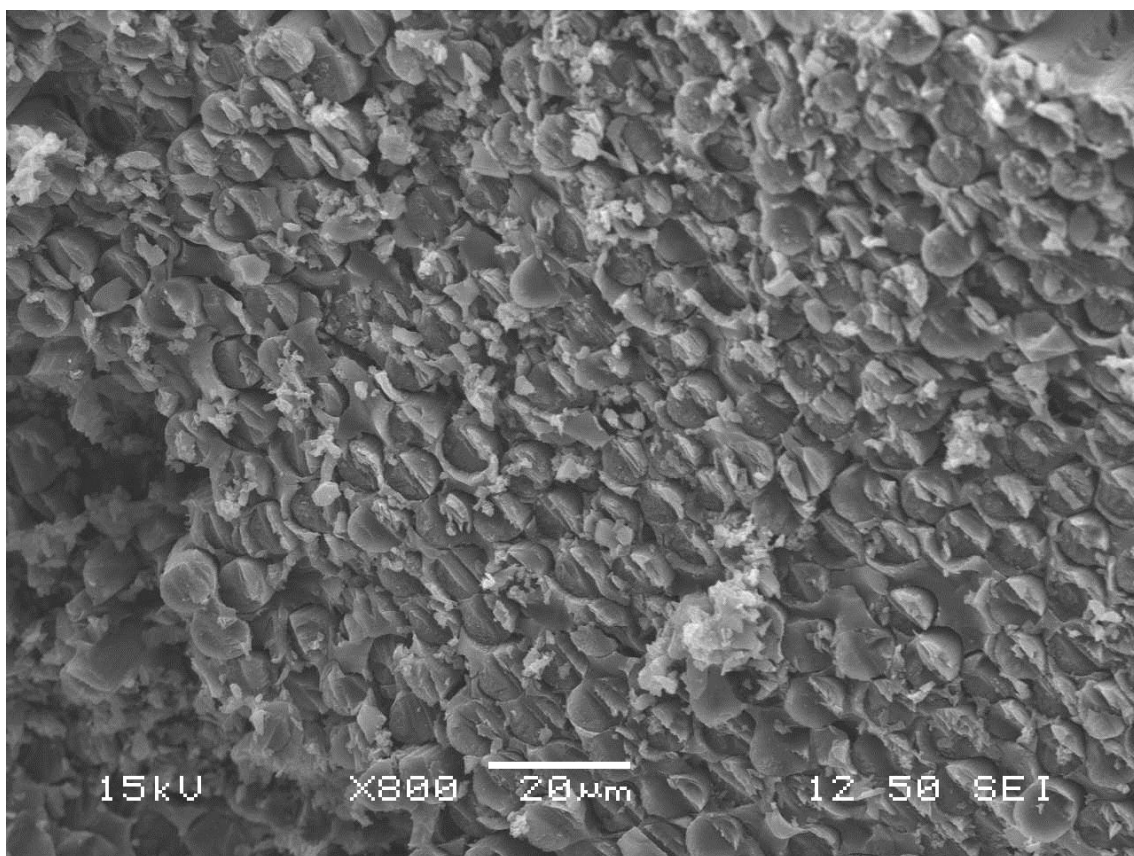
Az adhéziós kapcsolat ilyen mértékű fontossága miatt, elektronmikroszkóppal külön megvizsgáltam a minőségét, melyet a 32. ábra (a), (b) és (c) képe mutat be. Az (a) kép azt mutatja, hogy a szénszálon nagy mennyiségű mátrixanyag található, míg a (b) és (c) képek arról tanúskodnak, hogy nem jellemző a száلكihúzódas.



(a)



(b)



(c)

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

7.2. Ejtődárdás vizsgálat

7.2.1. Mérés menete

Ezzel a módszerrel a Charpy-féle vizsgálathoz hasonlóan dinamikus paramétereket lehet mérni, de itt a terhelés nem tiszta hajlítás, hanem dinamikus átlukasztás. Ceast Fractovis típusú számítógép vezérlésű ütőművel 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. A 70x70 mm-es próbatestek, 2 mm vastagságúak és hat hagyományos szénszálréteget tartalmaznak. Mindegyik anyagtípusból 5-5 próbatestet vizsgáltam meg.

7.2.2. Mérési eredmények és kiértékelésük

A maximális erő, a vastagságra vonatkoztatott perforációs energia, deformáció és duktilitási tényező értékei a 7. táblázatban láthatóak.

7. táblázat: 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

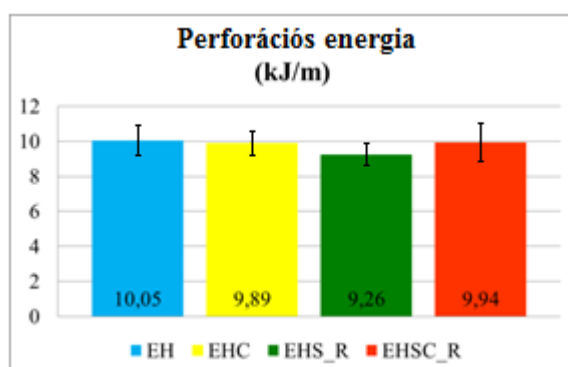
A maximális erőt a műszer méri, a deformációt a Charpy vizsgálatához hasonló módon adtam meg, a perforációs energiát pedig az ütve hajlító szilárdsághoz hasonlóan számoltam ki, de itt a próbatest vastagságával osztottam, így annak a mértékegysége kJ/m lesz.

A duktilitási tényezőt a következőképpen határoztam meg:

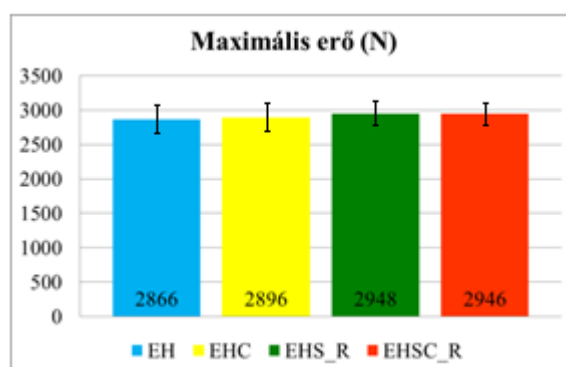
$$\sigma_D = 100 \cdot \frac{E_{pvég} - E_{pm}}{E_{pvég}} \quad (8)$$

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

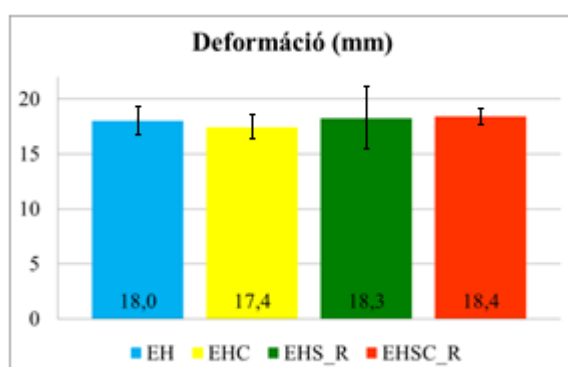
A perforációs energia nem változott jelentősen a mintáknál (33. ábra (a)), a maximális erő a Charpy vizsgálatához hasonlóan a nanoszálás változatoknál nagyobb lett, de ez a növekedés sem túl jelentős (33. ábra (b)). A deformáció (33. ábra (c)) és a duktilitási tényező (33. ábra (d)) sem mutatott nagy különbséget a megvizsgált négy mintánál.



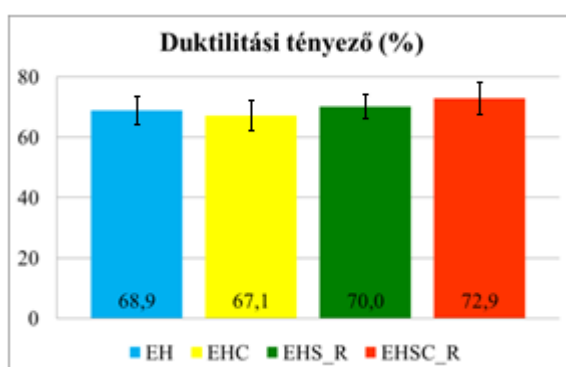
(a)



(b)



(c)



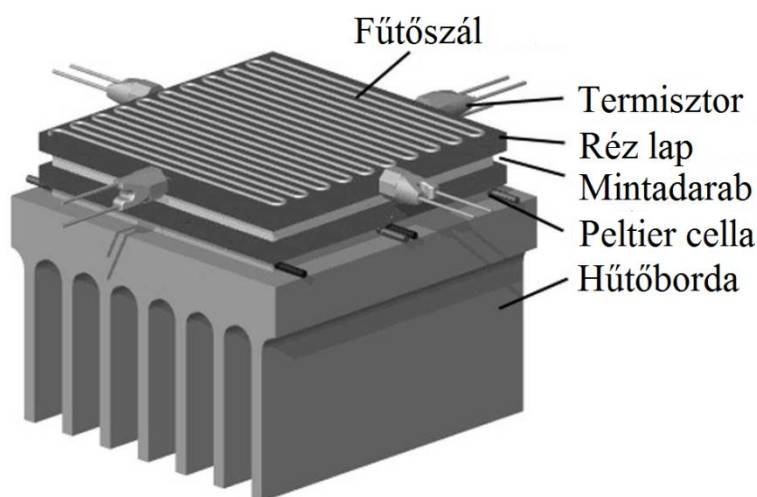
(d)

33. ábra: EH, EHC, EHS_R és EHSC_R típusú minták összehasonlítása az ütve hajlító szilárdság (a), a maximális erő (b), az elszenvedett deformáció (c) és a duktilitási tényező (d) alapján.

8. Hővezető képesség mérése

8.1. Mérés menete

A hővezető képességet egyedi gyártású berendezéssel mértem meg EH, EHC, EHS_R és EHCS_R típusú mintánál a rétegekre merőleges irányban (34. 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.



34. ábra: Hővezető képesség mérésére szolgáló berendezés vázlata [32].

8.2. Mérési eredmények és kiértékelésük

A mérési eredményeket részadatokkal együtt az 8. táblázat foglalja össze, a minták hővezetési tényezőjét a 35. ábra szemlélteti.

A próbatestek hővezetési tényezője a következő egyenlet felhasználásával számolható ki:

$$\dot{Q} = -\lambda \cdot F \cdot \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (9)$$

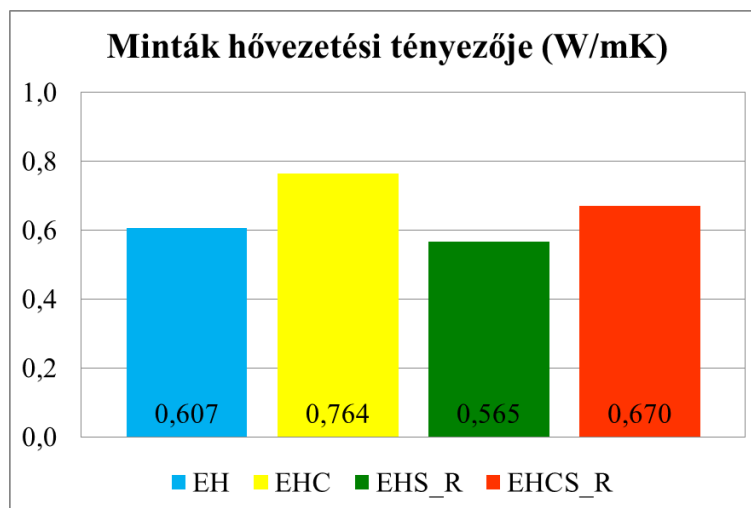
Ebben a kifejezésben $\dot{Q}$ a hőáram, tehát az F felületen időegységenként átáramlott energia (W). λ a hővezetési tényező (W/mK), F a hővezető keresztmetszet (m^2), $\frac{dT}{dx}$ a hosszegységenkénti hőmérséklet-változás (K/m).

8. táblázat: 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

A 35. 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 EHCS_R mintáknál a hővezetési tényező 0,565-ről 0,670 W/mK értékűre 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 nanoszálal változataik rendre 6,9 és 12,3% csökkenést eredményeztek.

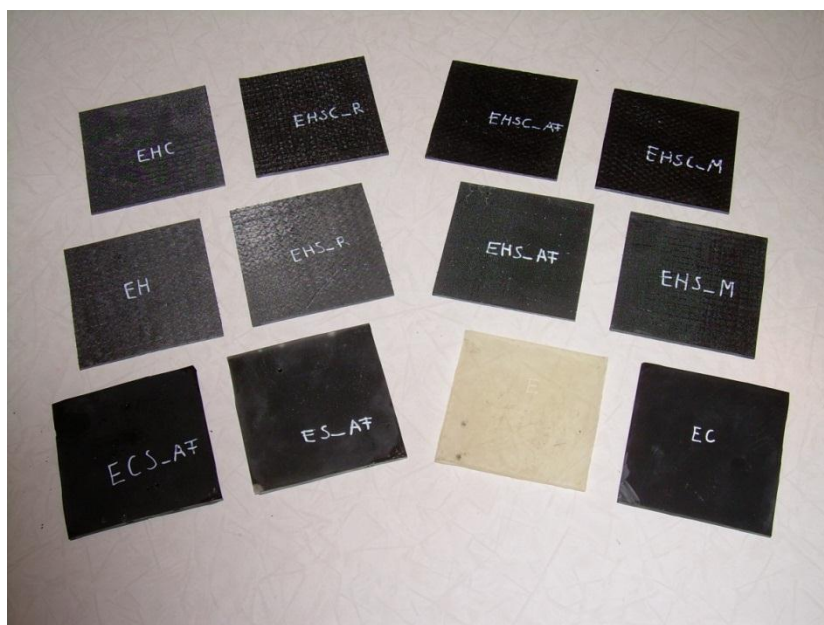


35. ábra: EH, EHC, EHS_R és EHCS_R minta hővezető képességét összehasonlító diagram.

9. Égésátlással 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 szénszál 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 9. táblázat és a 36. ábra mutatja be. Ezeknél a méréseknél is csak olyan nanoszálakat használtam fel, amelyek 2 m/m% nanocsövet tartalmaznak, ezért ezt külön a táblázatban nem jelöltem. Azoknál a mintáknál, ahol felhasznált anyagok oszlopában a szén nanocső kifejezés is szerepel az minden esetben a mátrix anyagba kevert 0,3 m/m% nanocsőre vonatkozik.

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 táblázatban. A második oszlopban látható a minták típusának rövidítése, a továbbiakban ezekkel fogom megadni az adott kompozitokat.



36. ábra: Az éghetőségi vizsgálatokra elkészített 12 minta.

9. táblázat: 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 (mindenhol)
12	EHCS_M	epoxi + hagyományos szénszál + szén nanocső + szén nanoszál (mindenhol)

9.1. Mass loss kaloriméteres vizsgálat

9.1.1. Mérés menete

Az eljárás során használt mass loss típusú cone kaloriméterrel az adott anyagot elégetve vizsgálni tudjuk a hőkibocsátását, valamint az égés során fellépő tömegveszteséget, 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 helyezünk el, miután a minta és a minta nélküli tartó tömegét megmértük. A készülékbe beépített mérleg az égés során fellépő tömegveszteséget 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.

9.1.2. Mérési eredmények és kiértékelésük

A tízféle minta elégetéséből származó eredményeket a 10. és a 11. táblázat szemlélteti.

10. táblázat: 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	682,3
EC	62,66	0	1,982	658,6
ES_AF	43,38	0	1,938	448,7
ECS_AF	60,63	0	1,747	363,9
EH	36,16	60,26	0,469	162,3
EHC	38,03	61,60	0,486	174,2
EHS_R	42,81	56,96	0,546	164,2
EHCS_R	42,32	56,50	0,591	189,0
EHS_AF	38,54	58,41	0,493	168,1
EHCS_AF	38,26	58,75	0,516	181,5
EHS_M	38,96	61,31	0,485	162,8
EHCS_M	41,01	54,31	0,633	200,9

11. táblázat: Mass loss típusú cone kaloriméterrel vizsgált 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)
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

A 10. táblázatból 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. táblázat).

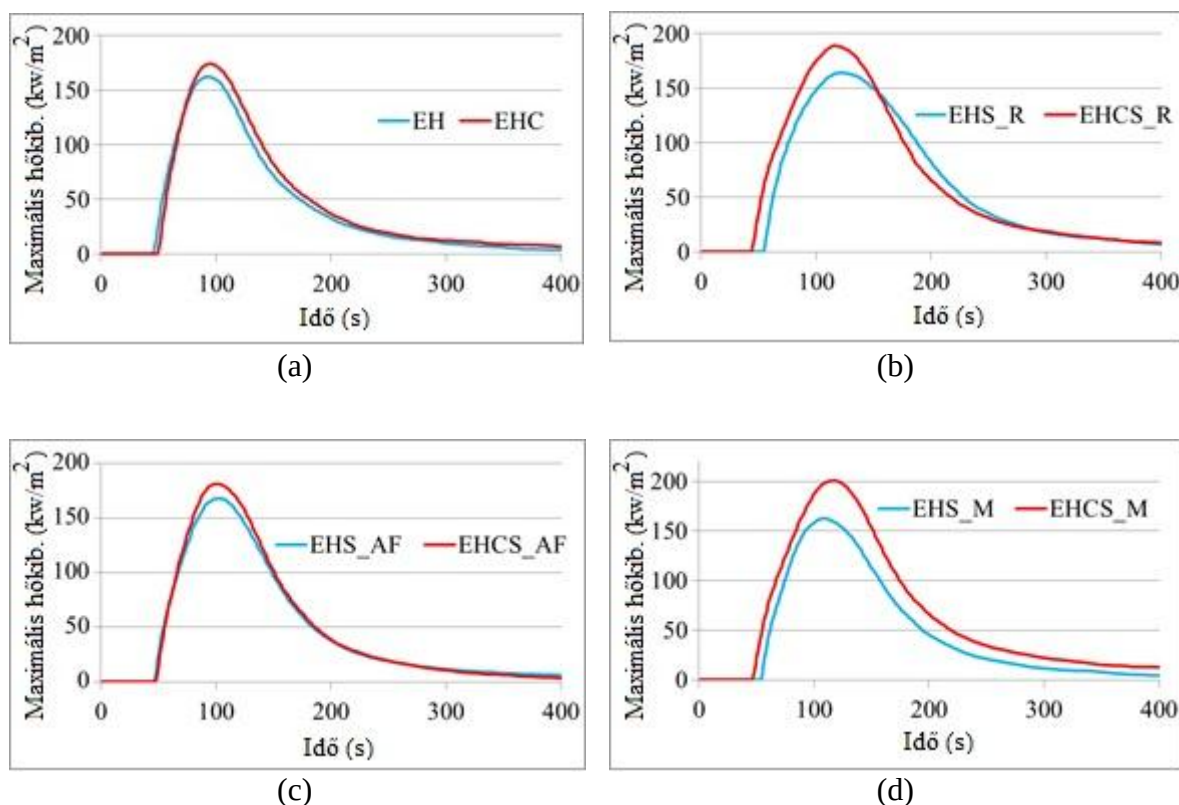
Láthatóan a szén nanocsövek csökkentik az EC és ECS_AF mintáknál a maximális és a teljes hőkibocsátást a nanocsövet nem tartalmazó változatukhoz képest. Ugyanakkor a nanocsövek a négy hagyományos szénszálakat is tartalmazó típusnál az előzőtől eltérő eredményt mutattak, növelték a maximális (37. ábra) és a teljes hőkibocsátást is (10. táblázat). 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 szénszálakat tartalmazó kompozitoknál viszont hátrányos égésgátlási szempontból. A szakdolgozat 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 (10. táblázat).

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 (10. táblázat). 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.



37. 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 maximális hőkibocsátás szempontjából összehasonlító diagramok.

9.2. UL 94 éghetőségi vizsgálat

9.2.1. Mérés menete

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.

9.2.2. Mérési eredmények és kiértékelésük

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 (12. táblázat). A többi próbatest esetében szükséges volt függőleges vizsgálatokat is végezni, ezek eredményeit a 13. táblázat szemlélteti.

12. táblázat: 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

13. táblázat: UL 94-es függőleges vizsgálat eredményei.

Minta típusa	Befogásig égett?	Vattát meggyújtotta?	UL 94 fokozat
EH	Igen	Nem	HB
EHC	Igen	Nem	HB
EHS_R	Igen	Nem	HB
EHCS_R	Igen	Nem	HB
EHS_AF	Igen	Nem	HB
EHCS_AF	Igen	Nem	HB
EHS_M	Igen	Nem	HB
EHCS_M	Igen	Nem	HB

A 12. táblázatból láthatóan a szén nanocső tartalmú epoxi gyanta lángterjedési sebessége nagyobb, mint az egyszerű epoxi próbatesté. Az előbbi átlagos lángterjedési sebessége 13,9 mm/min, az utóbbié 23,6 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.

9.3. Limitált Oxigén Index (LOI) vizsgálat

9.3.1. Mérés menete

Ezzel az eljárással azt vizsgáljuk, hogy O_2/N_2 gázelegyenben 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. A vizsgálatot MÜKI OXINDEX berendezéssel végeztem.

9.3.2. Mérési eredmények és kiértékelésük

A 10 mintán végzett mérések eredményeit a 14. táblázat foglalja össze.

14. táblázat: 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

Látható, 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, melyre magasabb, 33 V/V% jött ki, ami a 9.1.2. alfejezetben leírtakkal összhangban van, miszerint mind a nanocsövet tartalmazó nanoszálak, mind a mátrixba kevert nanocsövek kedvezőtlenek égésgátlási szempontból.

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.

10. Gazdaságossági elemzés

A részletek ismertetése előtt fontos megemlíteni, hogy ez az elemzés csak tájékoztató jellegű. Ennek oka, hogy nem vehetőek figyelembe a géphasználati költségek, valamint a technológia kezdetleges jellege miatt a nanoszálak előállításához szükséges munkaórák száma.

A 15. táblázatban láthatóak a felhasznált anyagok kilogrammra, illetve m²-re vonatkoztatott költségei. A nanocsövek árát tekintve nagy szórás tapasztalható, mivel ezeket egyre gazdaságosabban állítják elő, így áruk folyamatosan csökken.

15. táblázat: A felhasznált anyagok beszerzési költségei kilogrammra, illetve m²-re vonatkoztatva.

Alapanyag	Költség
MR-3012 – Epoxigyanta	3 025 Ft/kg
MH-3111 – Térhálósítószer	4 595 Ft/kg
Panex 35 UD300 – Szénszövet	6800 Ft/m ²
Baytubes C 150 HP – Nanocső	300 000 Ft/kg

A nanocsövet nem tartalmazó epoxi költsége az előállításához szükséges (100:116) keverési arányt figyelembe véve:

$$K_E = \frac{100 \cdot 3025 + 116 \cdot 4595}{216} = 3868 \frac{\text{Ft}}{\text{kg}} \quad (10)$$

A hengerszékes keverés költsége 3000 Ft/kg, így a 0,3 m/m% nanocsövet tartalmazó epoxigyanta előállítási költsége a következő:

$$K_{EC} = 0,997 \cdot K_E + 0,003 \cdot 300000 + 3000 = 7756 \frac{\text{Ft}}{\text{kg}} \quad (11)$$

A hagyományos szénszál felületi tömege 300 g/m², így a tömegre vonatkoztatott fajlagos költsége:

$$K_H = \frac{6800}{0,3} = 22667 \frac{\text{Ft}}{\text{kg}} \quad (12)$$

Az elkészített minták átlagos száltartalma 62 m/m%, ezzel az értékkel számolva a tömegre vonatkoztatott fajlagos költségük:

$$K_{EH} = 0,38 \cdot K_E + 0,62 \cdot K_H = 15523 \frac{Ft}{kg} \quad (13)$$

$$K_{EHC} = 0,38 \cdot K_{EC} + 0,62 \cdot K_H = 17001 \frac{Ft}{kg} \quad (14)$$

Az előzőek alapján megállapítható, hogy a kompozitok tömegre vonatkoztatott fajlagos költségét a nanocső töltés 9,5%-kal növelte.

A szén nanoszál erősítésű kompozitok fajlagos költségének meghatározása ennél bonyolultabb lett volna, ennek oka, hogy a szálgyártás egy, korábban a tanszéken kifejlesztett, kísérleti berendezéssel történt. Megjegyzendő azonban, hogy a nanoszál gyártás rendkívül termelékeny, a folyamat kevés alapanyagot felhasználását kívánja meg (35 ml/h), így ez nem befolyásolja lényegesen a kompozitok előállítási költségeit.

11. Összefoglalás

Kutatásom során szénszál/szén nanocső/szén nanoszál erősítésű hibrid kompozitokat készítettem el, melyeknek megmértem a sűrűségét és a száltartalmát, majd mechanikai, termikus és éghetőségi szempontból is megvizsgáltam a mintákat. A kompozitok éghetőségének összehasonlításához összesen 12 különböző fajtát készítettem el, a többi mérésnél négy típust vizsgáltam meg.

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

Az eddigi vizsgálataim alapján az elkészített mintákra a következő megállapítások tehetők:

- A sűrűség $1,45-1,55 \text{ g/cm}^3$ közötti tartományban mozgott minden egyes próbatest esetében, száltartalmuk $40-50 \text{ V/V\%}$ körüliek.
- Keresztmetszetükre vonatkoztatott ütve hajlító szilárdságuk $80-90 \text{ kJ/m}^2$, a szén nanocsövek $6-7\%$ -kal, a szén nanoszálak $10-12\%$ -kal javították az eredményeket.
- Vastagságukra vonatkoztatott perforációs energiájuk $9-10 \text{ kJ/m}$, a minták között jelentős különbség nem tapasztalható.
- A nanocsöves minták szívósabbnak bizonyultak, mint a nanocsövet nem tartalmazó változatuk.
- A hővezetési tényezőt tekintve egyértelműen megállapítható, hogy a nanocsöves kompozitok javítják a hővezetést. A nanocső nélküli változatok hővezetési tényezője $0,565$, illetve $0,607 \text{ W/mK}$, míg szén nanocsövet tartalmazóké $0,670$ és $0,764 \text{ W/mK}$.
- Égésgátlás szempontjából a hagyományos szénerősítést is tartalmazó minták esetében a nanocsövek, illetve együttes alkalmazásuk nanocső tartalmú nanoszál rétegekkel kedvezőtlen. Növelik a teljes és a maximális hőkibocsátást, valamint kisebb oxigén indexet eredményeznek.

A további céljaim közé tartozik hasonló égésgátlással kapcsolatos vizsgálatokat elvégezni, olyan hibrid kompozitokkal, melyeket égésgátolt térhálósítószerrel készítenék el, illetve olyanokat, amikben a nanoszál rétegek nem tartalmaznának nanocsöveket. Ezeket a méréseket TDK munka keretében folytatni kívánom.

12. Summary

During my research I made carbon fiber/carbon nanotube/carbon nanofiber reinforced hybrid composites. Their densities and carbon fiber content were measured, after that the samples were inspected in the aspect of mechanical, thermal properties and flame retardancy. To be able to compare the flame retardant properties twelve different types of composite were made, in the case of the other measurements four kind of samples were examined.

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

Till this point the followings can be stated about my investigations:

- The density was in the interval of 1,45-1,55 g/cm³ in every specimen, the fiber content was around 40-50 V/V%.
- To their cross section the 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.
- The samples containing nanotubes were more stiff, then the ones without them.
- 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.
- From the viewpoint of flame retardancy in the case of common carbon reinforced samples the nanotubes and their common application with nanofiber layers containing nanotubes were unfavourable. They increase the total and maximal heat emission, and decrease the oxygen index.

My further aims are to perform more, similar fire retardancy-related experiments, with such hybrid composites that will be made with fire retarded crosslinking agent, and ones in which the nanofiber layers do not contain nanotubes. I would like to continue these experiments in the frame of students' scientific conference work.

13. 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.bandelin.com/datenblaetter/5552de_2004-04.pdf (2013. május 12.)
32. A. Suplicz, J. G. Kovács: Development of thermally conductive polymer materials and their investigation. *Materials Science Forum*, 729, 80-84 (2013).