



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

Gépészmérnöki Kar

Polimertechnika Tanszék

Írta:

Szebényi Gábor

okleveles gépészmérnök

Szál és nanorészecske erősítésű hibrid kompozitok kifejlesztése

című témakörből,
amellyel a PhD fokozat elnyerésére pályázik

BUDAPEST

2011

A doktori disszertáció bírálata és a védésről készült jegyzőkönyv a
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Gépészmérnöki Karának Dékáni Hivatalában megtekinthetőek

1. Bevezetés

Az üvegszál mesterséges gyantában való alkalmazása (1938) forradalmasította a polimer kompozitok területét. További nagy előrelépés következett be a szénszál 1963-as kifejlesztésével. A fejlődés nem állt meg, újabb és újabb erősítőanyagok (aramid, növényi eredetű természetes szálak, bazaltszál stb.) kerültek a kutatók érdeklődési körébe. Ebbe a sorba állt be 1991-es felfedezése után a szén nanocső is, ami rendkívül sajátos tulajdonságainak köszönhetően nemcsak az anyagtudományban, hanem szinte minden tudományterületen a figyelem középpontjába került. A szén nanocső szakítószilárdsága elérheti a 60 GPa-t, a rugalmassági modulusza az 1 TPa-t, és mindezek mellett nagy szívóssággal rendelkezik. Elektromos vezetőképessége a réz értékét megközelíti, hővezető képessége rendkívül nagy. Míg a felfedezése utáni első évtizedben a kutatások elsődlegesen a gyártástechnológiára koncentráltak, napjainkban már lehetőség nyílik a nanocsövek felhasználás-technológiájának vizsgálatára is. Számos területen próbálják kiaknázni a szén nanocső egyedi tulajdonságait. Például elektrotechnikai alkatrészekben nanoméretű áramköri elemként, lapos kijelzős monitorokban a háttérvilágítás fényforrásaként, hidrogén üzemanyagcellában biztonságos hidrogéntárolásra, és nem utolsósorban az anyagtudomány terén polimerek erősítésére, tulajdonságaik módosítására. Ezt egyrészt kiváló mechanikai tulajdonságai, másrészt rendkívül nagy fajlagos felülete is indokolja. Míg a tipikusan 5-8 μm átmérőjű szénszál fajlagos felülete kb. 0,2 m^2/g , addig az akár mindössze 2 nm átmérőjű szén nanocső fajlagos felülete 1000 m^2/g . Hátránya sajnos, hogy míg a szénszálból akár folytonos szálakat lehet gyártani, addig a nanocsövek maximum néhány μm hosszúak.

A nanocső erősítésű kompozitok ipari méretű elterjedéséhez szükség van megfelelő kihozatalú, gazdaságos nanocső gyártási technológia kifejlesztésére. Az elmúlt évek kutatásai során sorra jelentek meg az új kísérleti célú előállítási módok. A kezdeti egyenáramú ívkisüléses technológia után kifejlesztették a CVD (chemical vapor deposition) technikát, ami hatékonyabb SWCNT (Single Wall Carbon Nanotube – egyfalú szén nanocső) gyártást tett lehetővé. Ennek a technológiának a továbbfejlesztésével akár ipari méretű kihozatal mellett is lehet nanocsöveket előállítani. A nanocső előállítás fejlesztésében fontos szempont az egységesen, előírt minőségben (előre meghatározott hosszúság- és átmérettartományba eső méretekkel rendelkező, megfelelő szabályosságú és tisztaságú) létrehozható termék. Ezek a szempontok

igencsak fontosak a nanocső mechanikai erősítőanyagként való felhasználásának, valamint az egyéb célú, például a villamos iparban való hasznosításának tekintetében is. A kompozit anyagokban kulcskérdés a mátrix és az erősítőanyag közötti megfelelő, tartós adhéziós kapcsolat, amely megvalósítja a terhelésátadást a mátrix és az erősítőanyag között. Ennek hiányában a mátrixban elosztatott nanocsövek töltőanyagként viselkednek. Nanocső erősítés esetében ennek az adhéziós kapcsolatnak a létrehozása komoly problémákba ütközik. A jó adhézió létrehozását akadályozza a nanocsövek aggregációs hajlama, amelynek során a nanocsövek az erősítendő mátrixanyagban gombolyagszerű göcökbe állnak össze, csökkentve ezzel a határfelületet, illetve a mátrixban az anyagfolytonosságot megtörve, feszültséggyűjtő helyet létesítve erősítés helyett akár gyengíthetik is a kompozitot. Az egyenletes elosztatás megoldására napjainkban is sokrétű kutatások folynak, eddig a legjobb eredményeket az erőteljes nyírással való keverés hozta, de vannak próbálkozások az oldószerben elosztatott nanocsövek mátrixba keverésére ultrahangos keverő berendezések alkalmazásával is. A nanocső és a mátrixanyag közötti felületi adhézió fokozására a nanocsövek molekulaszintű módosítása jelenthet megoldást, kutatók számos erősen poláris csoportot helyeztek el már eddig is a meglehetősen apoláris szerkezetű szén nanocsövek felületére, így javítva az intermolekuláris kölcsönhatást a szál és az erősítendő anyag között. Ezen molekulaszervezeti változtatások segítségünkre lehetnek az elosztatás egyenletesebbé tételében is.

A dolgozat célja a szén nanocső erősítésben rejlő lehetőségek feltérképezése, különös tekintettel a szálerősítéses, térhálós polimer mátrixú kompozit rendszerekben történő felhasználás területén. Munkámban tehát össze kívántam kapcsolni a mikrométer szintű szálerősítésben felhalmozott tapasztalatokat és az új, nanométer szintű erősítés lehetőségeit kölcsönösen összetett hibrid polimer kompozitokban.

2. A témához tartozó szakirodalom rövid elemzése, az értekezés célja

Az irodalomkutatás alapján megállapítható, hogy a szén nanocső erősítésű polimer kompozitok és hibrid kompozitok vizsgálata új, élénken kutatott tudományterület. A nanocsövek gyártásában a korábbi, nagy tisztaságú mintákat eredményező, ugyanakkor igen költséges ívkisüléses előállítási technológiát gyakorlatilag teljesen kiszorította a magas kihozatalú, gazdaságos, de kevésbé tökéletes terméket előállító CVD technológia. A korábbi, kutatóintézetekben történő előállítás mellett először megjelentek a kutatóközpontok nanocső gyártásra alakult spin-off üzei (pl. Nanocyl, Belgium), később pedig beindult a nanocsövek gyártása a Távol-Keleten, elsősorban Kínában (pl. Shenzhen Nanotech Port, Kína – éves termelés 10 tonna), majd a nagy polimer gyártó vállalatok is beszálltak a gyártásba (pl. Bayer, Németország). Ez a komoly fellendülés a gyártásban igen komoly áreséssel járt, a korábbi néhány grammos tételek helyett már több kg-os mennyiségű nanocső is elérhető áron beszerezhető, ezáltal lehetőség adódik a nagyobb nanocső igényű felhasználási technológiák, így például a kompozit erősítőanyagként történő felhasználás kutatására is.

A szén nanocsövek és a mátrixanyag határfelületi tapadását javító funkcionálizálásra több technológia is kidolgozásra került. A technológiák túlnyomó része jelentős mennyiségű környezetkárosító anyag, például erős savak felhasználását igényli, emellett a termelékenysége is igen csekély. Néhány cikkből az is kitűnik, hogy a folyamat kézbeartása is igencsak problémás. A funkcionálizálás jelenlegi technológiái jelentősen ronthatják is a nanocsövek minőségét, eloszthatóságát. Ezen megfontolások alapján nem meglepő, hogy csak néhány gyártó kínálatában található funkcionálizált nanocsövek, áruk pedig a funkcionálizálási technológiákhoz igazodva igen magas. A funkcionálizálás olcsóbbá és termelékenyebbé tételére irányuló kutatások már folynak, de még évek kérdése, hogy az így gyártott funkcionálizált nanocsövek a piacra kerüljenek. A funkcionálizálás alternatívája lehet a készített kompozit elemek elektronbesugárzása. Ezen a téren egyelőre csak csekély számú publikáció jelent meg, azok is jellemzően a nanocsövek elektronmikroszkópos vizsgálata során fellépő szerkezeti változást elemezték. A vizsgálati eredmények közül a nanocsövek elektronsugárzás hatására történő összekapcsolódása, így akár nanocső-térháló kialakíthatósága, valamint a nanocsöveken szénhidrogének megkötődése hordozhat kompozittechnikai szempontból komoly potenciált.

A nanocsövek eloszlási technológiái közül térhálós mátrixnál az ultrahangos és a hengerszékes keverés áll a kutatás középpontjában. A diszpergálási kutatások először a

laborkörülmények között rendelkezésre álló ultrahangos keverő használatával történtek, ami kis gyantamennyiségek esetén valóban hatásos lehet, azonban nagyobb mennyiségű keverendő anyag esetén óriási energia lokális bevezetésére lenne szükség a megfelelő elosztatás eléréséhez, ami energiaigényessége, valamint kimutatott nanocső tördelő hatása miatt kedvezőtlené teszi ezt a keverési technológiát. A kutatásokban a hengerszékes keverés egyre nagyobb hangsúlyt kap hatékonysága, gazdaságossága, magas kihozatala és könnyű ipari méretű megvalósíthatósága miatt.

A szén nanocső erősítésű kompozitok vizsgálata szintén széles körben folyik. A térhálós mátrixú gyanták és nanokompozitok esetén elterjedten alkalmazott öntési technológia iparban is használatos, csak az előállított próbatestek általában igen kis, a végleges szerkezetek tulajdonságait nem megfelelően reprezentáló méreteivel, valamint az egyes esetekben alkalmazott szélsőségesen gyenge mechanikai tulajdonságokkal rendelkező mátrixanyagokkal vannak problémák. Az optimális erősítőanyag tartalom meghatározása szintén kulcskérdés lehet, az egyes cikkekben alkalmazott anyagpárosítások és elosztatási technológiák alapján is igen nagy szórást mutat. Gyengébb anyagnál és hatékony keverésnél már nagyon kis erősítőanyag mennyiséggel is elérhetőek igen nagy mechanikai tulajdonság növekedésének, azonban találkozhatunk több, akár 5-10 tömeg% nanocső erősítést alkalmazó cikkel is, így az optimális nanocső tartalom meghatározása a kutatások során nagy hangsúlyt kell kapjon.

A hibrid kompozitok kutatása is beindult az utóbbi néhány évben, de egyelőre a publikációk száma elég csekély. A vizsgálatok alapján egyértelműnek látszik, hogy a nanocső erősítés a mátrix által dominált tulajdonságok terén hozhat kimagasló eredményeket. Egyelőre hiányzik a cikkekből a hibrid rendszerek nanocső tartalmának optimalizálása, jellemzően egy-két féle nanocső koncentráció mellett végeztek kísérleteket. A vizsgálatok egyelőre a jellemzően száltulajdonságok által befolyásolt húzó vizsgálatokra, valamint egyes rétegekőzi vizsgálatokra (pl.: rétegekőzi nyíró vizsgálat) korlátozódnak. Gyakorlatilag teljesen lefedetlen területet alkotnak a munkaiigényesebb vizsgálatok (fárasztó, törésmechanikai, ütő vizsgálatok).

Az irodalomkutatás alapján meghatározott kutatási célkitűzéseim:

1. A szén nanocsővek epoxigyanta mátrixban történő megfelelő elosztatására alkalmas, ipari körülmények és méretek között is megvalósítható keverési eljárás kidolgozása.

2. Az alkalmazott mátrix/szén nanocső és mátrix/szén nanocső/mikroméretű erősítő anyag rendszerek optimális erősítőanyag tartalmának meghatározása szén nanocső tartalmak széles tartományának vizsgálatával.
3. A szén nanocső – mátrix közötti határfelületi tapadás javításának vizsgálata, a nanocsövek funkcionálizálását kiváltó alternatív módszer kidolgozása.
4. A készített nanokompozitok és hibrid nanokompozitok mechanikai tulajdonságainak meghatározása, elemzése, különösen kiemelve a rétegeközi fáradási tulajdonságokat.

3. Alkalmazott módszerek, mérési eljárások, felhasznált anyagok

3.1. Felhasznált anyagok

Epoxigyanták

A vizsgálatok során a kompozitok és hibrid kompozitok mátrixanyagául lamináló és kis viszkozitású epoxigyantákat használtam fel. A gyártás során minden esetben a gyártó által javasolt, P+M FM-20 - T-16, biszfenol-A alapú epoxigyanta - amin térhálósító rendszer esetén 4 órás, 60°C-on, P+M AH-12 – T-58, alifás szerkezetű epoxigyanta - amin térhálósító rendszer esetén 4 órás, 80°C-on történő utótérhálósító hőkezelést alkalmaztam Heraeus UT20 típusú szárítószekrényben.

Vinilészter

A vizsgálatok során aktív kapcsolóanyagként Cytec Viapal VUP 4652/67 aromás, epoxi-novolak bázisú, 33,5 térfogat% sztirol tartalmú vinilésztert használtam. A hagyományosan térhálósított mintákhoz az iniciátor hozzáadása előtt 1 tömeg% Peroxid Chemie CA-12 típusú gyorsítót kevertem. A térhálósodás iniciálására 1 tömeg% Peroxid Chemie MEKP-LA-3 iniciátort használtam.

Kapcsolóanyagok

A vizsgálatok során az iparban és kutatások során nanoméretű töltőanyagok elosztatásának segítésére és adhéziójának javítására elterjedten használt BYK ANTI-TERRA-U és BYK DISPEBYK 2050 kapcsolóanyagokat alkalmaztam 1:1 kapcsolóanyag - nanoméretű erősítő anyag tömegarányt alkalmazva.

Nanorészecskék

A vizsgálatok során a kompozitok nanoméretű erősítőanyagául Bayer Baytubes BT C150HP többfalú szén nanocsöveket alkalmaztam.

Mikroméretű erősítőanyagok

A hibrid kompozitok előállítása során Zoltek PX35 FBUD0300 típusú 50k-s szén rovingokból álló, 309 g/m^2 felületi tömegű unidirekcionális kötött kelmét alkalmaztam.

3.2. Alkalmazott gyártástechnológiák

Próbatestek öntése és injektálása

A mikroméretű erősítőanyagot nem tartalmazó próbatesteket a gyanta viszkozitásától függően szilikonszerszámba történő öntéssel és injektálással állítottam elő. A légzárványok eltávolítása érdekében minden esetben 30 percre 0,1 bar abszolút nyomású vákuum alá helyeztem a szerszámokat. A roncsolásos vizsgálatok utáni töretfelületeken légzárványok nem voltak megfigyelhetőek.

Hibrid kompozitok gyártása vákuumzsákos technológiával

A hibrid kompozit próbatestek előállításánál az emelt viszkozitású gyanták alkalmazása miatt törekedni kellett a vákuumot is alkalmazó gyártástechnológiák alkalmazására a légzárványmentes laminátok gyártása érdekében. Az egyik ilyen technológia a vákuumzsákos technológia volt. A kompozit laminátokat kézi laminálással állítottam elő, majd 12 órára 0,5 bar-os vákuum alá helyeztem. A vákuum a laminát összepréselésével és a folyamatos elszívással segítette a felesleges gyanta és a lamináláskor bevitt esetleges légzárványok eltávolítását, ezzel biztosítva a magas száltartalmú laminátok reprodukálható gyártását. A laminátok minden esetben unidirekcionális erősítést tartalmaztak, a DCB próbatestek 10, az egyéb próbatestek 6 rétegben. A laminátok száltartalmát minden esetben MSZ EN ISO 3451 szabványnak megfelelő hamutartalom-meghatározás módszerével ellenőriztem. Az azonos mérési sorozatokban részt vevő kompozit laminátok száltartalmának eltérése minden esetben maximum 2 térfogat%-os sávba, az összes laminát száltartalma pedig az $50 \text{ térfogat}\% \pm 2 \text{ térfogat}\%$ -os sávba esett.

3.3. Vizsgálati módszerek

Jelen fejezetben ismertetem az értekezés kísérleti részében alkalmazott vizsgálati módszereket, az alkalmazott berendezéseket, és a fontosabb gépbeállítási paramétereiket. Ahol azt külön nem jelzem, a vizsgálatok szobahőmérsékleten ($22 \pm 2^\circ\text{C}$) és $46 \pm 2\%$ relatív légnedvesség mellett kerültek elvégzésre.

A szakító vizsgálatokat a MSZ EN ISO 527-2 szabvány szerint végeztem. A méréshez az MSZ EN ISO 3167 szerinti B típusú próbatesteket használtam, amelyeket

szilikonformába történő injektálással állítottam elő. A próbatest geometriájából adódó nem egyenletes deformációja, a befogó pofákból történő kihúzódása miatt a nyúlásméréshez Messphysik ME-46 Full Image Videoextensometer típusú videoextenzométert alkalmaztam, a méréshez szükséges kamera által követett jeleket a próbatest felületére ragasztottam. A méréseket Zwick Z020 típusú univerzális, számítógép vezérlésű terhelőgépen 1 mm/perc vizsgálati sebességgel végeztem.

A gyanta próbatestek *hárompontos hajlító vizsgálatait* az MSZ EN ISO 178 szabványnak megfelelően végeztem el. A szabvány szerint javasolt próbatesteket szilikonszerszámba történő öntéssel és injektálással állítottam elő. A méréseket Zwick Z020 típusú univerzális, számítógép vezérlésű terhelőgépen 2 mm/perc vizsgálati sebességgel, 64 mm alátámasztási távolsággal végeztem.

A szálerősített próbatestek *hárompontos hajlító vizsgálatait* az MSZ EN ISO 14125 szabvány szerint végeztem el. A próbatesteket a laminátok szálirányainak megfelelően vágtam ki a lemezekből. A méréseket Zwick Z020 típusú univerzális, számítógép vezérlésű terhelőgépen 2 mm/perc vizsgálati sebességgel, 80 mm alátámasztási távolsággal végeztem.

A szálerősített kompozitok *rétegek közötti nyíró vizsgálatait* az ASTM D3846-94 szabvány szerint végeztem a szabvány által javasolt próbatesteken. A laminátok szálirányainak megfelelően kivágott próbatestek átellenes oldalain gyémánttárcsás vágógéppel bemetszéseket alakítottam ki a laminát középsíkjaig, hogy a tönkremenetel a középső erősítő rétegek között jöjjön létre. A méréseket Zwick Z020 típusú univerzális, számítógép vezérlésű terhelőgépen 1,3 mm/perc-es vizsgálati sebességgel végeztem el. A mérések során a próbatesteket a szabvány által javasolt támasztó szerkezetekben helyeztem el a kihajlás elkerülése érdekében. A súrlódás kiküszöbölése érdekében a próbatestek lapjait szilikonzsírral vontam be.

A gyanta próbatestek *Charpy-féle ütve hajlító vizsgálatát* az MSZ EN ISO 179-2 szabvány alapján végeztem, a nagyobb pontosság érdekében műszerezett módszerrel. A szabvány által javasolt próbatesteket szilikonformába történő öntéssel és injektálással állítottam elő. A bemetszett vizsgálatokhoz szükséges bemetszést a szabvány „A” jelű bemetszésének megfelelő geometriát biztosító profilos vágókoronggal alakítottam ki. A méréseket Ceast DAS 8000 adatgyűjtővel felszerelt Ceast Resil Impactor Junior műszerezett ütőművön 2 J ütési energiájú kalapáccsal 2,9 m/s ütési sebességgel végeztem el.

A *statikus I. törési módú rétegek közötti repedésterjedés vizsgálatot* az ASTM D5528-01 szabvány szerinti DCB elrendezésben végeztem. A szabvány szerint előírt, kezdeti bemetszést tartalmazó próbatestek felületére a terhelő füleket Sika Sikadur 330 ragasztóanyaggal rögzítettem. A kezdeti bemetszést formaleválasztóval bevont, 50 µm vastag, a kompozit laminát középső rétegei közé belaminált PET fólia szolgáltatta. A vizsgálatok megkezdése előtt a természetes kezdeti repedésfront kialakítása érdekében minden esetben kézi előrepesztést alkalmaztam. A statikus méréseket Zwick Z005 típusú univerzális, számítógép vezérlésű terhelőgépen 5 mm/perc vizsgálati sebességgel végeztem. A repedésterjedés megindulásához tartozó kritikus fajlagos repedésterjesztő erő értékeket a szabvány által javasolt 5%-os eltérés módszerével, valamint az általam kidolgozott akusztikus emissziós repedéskövetés segítségével jelöltem ki.

A *ciklikus I. törési módú rétegek közötti repedésterjedés vizsgálatot* Instron 8872 típusú szervo-hidraulikus fárasztóberendezésen, 1 kN méréshatárú Instron Dynacell erőmérő cellával, 2 Hz terhelési frekvenciájú szinuszos erőgerjesztéssel végeztem. A terhelés csúcserőértéke 70 N, minimuma 14 N volt (0,2-es feszültségtényező). Az adatgyűjtésre Instron Fasttrack 8800 vezérlő egységet használtam.

Az általam kidolgozott *rétegek közötti szakító vizsgálatok* során ASTM D3846-94 szerinti rétegek közötti nyíró próbatesteket vizsgáltam ASTM D5379-05 szerinti Iosipescu-féle nyíróvizsgálathoz használt befogóval, amely közel tiszta normálirányú rétegek közötti terhelést biztosított. A kompozit próbatesteket vákuumzsákos technológiával állítottam elő, a próbatesteket és a szükséges hornyokat gyémánttárcsás vágógéppel vágtam ki. A méréseket Zwick Z020 típusú univerzális, számítógép vezérlésű terhelőgépen 2 mm/perc vizsgálati sebességgel, a lehető legkisebb hajlító terhelés fellépése érdekében, 8,5 mm-es alátámasztási távolság alkalmazásával hajtottam végre.

Az általam kidolgozott *dinamikus rétegek közötti nyíró vizsgálatot* az MSZ EN ISO 8256 ütve húzó szabvány A módszere szerinti befogó szerkezettel és ütőművel az ASTM D3846-94 szerinti próbatesteken végeztem. A kompozit lemezeket vákuumzsákos technológiával állítottam elő, a próbatesteket és a szükséges hornyokat gyémánttárcsás vágógéppel vágtam ki. A méréseket Ceast Resil Impactor Junior típusú műszerezett, DAS 8000 adatgyűjtővel ellátott ütőművön, 15 J ütési energiájú kalapáccsal és 30 g tömegű keresztfejjel, 3,7 m/s ütési sebességgel végeztem.

A készített anyagmintákat, valamint a próbatestek töretfelületeit JEOL JSM-6380LA típusú *pásztázó elektronmikroszkóppal* vizsgáltam. A vizsgált szén nanocső minták kivételével mindegyik mintát vékony aranybevonattal láttam el a felület vezetővé tétele

érdekében. A töretfelületek minél kisebb részletvesztése érdekében az aranybevonat vastagságát igyekeztem a töltődés elkerülése szempontjából éppen elégségesre beállítani. Az aranyozást argon atmoszférában JEOL FC-1200 típusú katódporlasztásos aranyozó berendezésen végeztem, mintától függően 20-40 s katódporlasztási idő beállítása mellett.

A *transzmissziós elektronmikroszkópos* vizsgálatokhoz Leica Ultramicrotome EMUC6 típusú mikrotómmal 80 nm vastagságú metszeteket készítettem a próbatestekből. A vizsgálatokat Morgani 268D típusú transzmissziós elektronmikroszkóppal végeztem.

A készített minták finomszerkezetét és összetételét TA Instruments μ TA 2990 Micro-Thermal Analyzer típusú *atomerőmikroszkóppal*, Microscopes SFM 1650-00 típusú szilícium hegyű tüvel vizsgáltam érintésmentes (non-contact) és tapping üzemmódban 20 μm x 20 μm -es, majd 5 μm x 5 μm -es felületeket pásztázva rendre 30 és 7 $\mu\text{m/s}$ -os pásztázási sebességet és 300 soros felbontást alkalmazva. Mivel az anyagok fázisösszetételét vizsgáltam, a szabályzáshoz felhasznált belső szenzor, a topográfiai információkat hordozó Z-moduláció mellett a rezgési fázisinformációt rögzítettem.

A különböző erősítetlen és szén nanocső erősítésű polimer gyanták *viszkozitásainak összehasonlítását* TA Instruments RA2000 típusú reométer segítségével végeztem. A gyantamintákat temperált sík lap és forgó, 40 mm átmérőjű tárcsa közötti állandósult áramlási állapotban vizsgáltam 25°C hőmérsékleten, valamint egyenletesen, 15°C/perc felfűtési sebességgel 25-100°C-os tartományban melegítve. A résvastagságot a gyantaviszkozitástól függően 0,5 mm és 1 mm értékre állítottam be. A mérés során az egyes mérési pontokban 5 perc tartózkodási időt biztosítottam az állandósult áramlás beállítására. A söprés során a következő mérési pontra történő továbblépés 3 egymás utáni 10 s-os időtartamon keresztül 5%-on belüli viszkozitás ingadozás után történhetett meg. A viszkozitásgörbe lefutásának megismerése céljából a mérést a nyírósebesség tengelyen dekádonként 5 pontban végeztem el.

A készített szén nanocső erősítésű epoxigyantákon és vinilésztereken a maximális részecskeméret meghatározása érdekében végzett *bedörzsölési finomság mérést* az MSZ EN ISO 1524 szabvány szerint végeztem el Elcometer 2020/2 típusú grindométerrel.

A *Raman spektrometriás vizsgálatokat* Jobin Yvon LabRam típusú Raman mikroszkópon végeztem. A gerjesztést a vizsgált anyag igényeihez igazodva 532 nm hullámhosszú frekvenciakettőzött Nd:YAG és 785 nm hullámhosszú diódalézerrel végeztem 10x, és 100x nagyítású objektíveket használva. A Raman-szórásból származó fotonokat egy CCD detektor érzékelt. A Raman sávok intenzitásai a spektrumokban a

Raman eltolódás függvényében, a detektorra érkező fotonokkal arányos egységekben (a. e., azaz „aktuális egység”, angol kifejezéssel „arbitrary unit”) kerültek ábrázolásra. A detektor telítődésének (32000 beütés) megfelelően kellett a mérési időket megválasztani. Alacsonyabb mérési időhöz a pontosabb, simább spektrum elérése érdekében több spektrum átlagolására volt szükség. Minden vizsgálati sorozat, valamint lézerváltás esetén a spektrométert szilícium egykristály minta segítségével kalibráltam. A felvett spektrumokon alapvonal korrekciót hajtottam végre a fluoreszcens háttérsugárzás hatásának kiküszöbölése, valamint a jobb összehasonlíthatóság érdekében.

4. Új tudományos eredmények – tézisek

1. Tézis

Hatékony, ipari méretekben is gazdaságosan alkalmazható mesterkeverékes technológiát fejlesztettem ki többfalú szén nanocsövek epoxigyanta mátrixban való elosztatására. A technológia lehetővé teszi a nanocsövek alacsony viszkozitású gyantákban hengersizéken történő elosztatását. A technológia egy közbülső fázisában hengersizéken történő bedörzsölő keverés során egy magas szén nanocső tartalmú, közel szilárd halmazállapotú mesterkeverék keletkezik, melynek epoxigyanta komponenssel való hígítása eredményezi a kívánt nanocső tartalmat. Meghatároztam a használt 120 mm henger átmérőjű, 266, 144, 78 1/perc feladó, középső és leszedő henger fordulatszámú hengersizéken a nanokompozit létrehozásához, a nanorészecskék megfelelő elosztatásához szükséges résvastagságot (5 μm), és az átjártások számát (4 átjártás). Bebizonyítottam, hogy a mesterkeverékes eljárás a készített gyanta viszkozítása, maximális részecskemérete, és a nanokompozitok hajlító tulajdonságai szempontjából is hatékonyabb az erős nyírást alkalmazó közvetlen keveréses vetélytársánál. Transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) felvételekkel igazoltam, hogy a nanorészecskék elosztatása hatékony volt, valódi nanokompozitot állítottam elő. [9, 13, 14]

2. Tézis

a) Kifejlesztettem egy újszerű technológiával előállított epoxi/vinilészter hibrid gyanta rendszert, amelyben először az epoxigyanta (EP) hagyományosan, majd a vinilészter (VE) elektronbesugárzás hatására térhálósodik. A két lépcsőnek köszönhetően ez a hibrid gyanta rendszer hatékonyan alkalmazható nano- és mikroméretű töltő és erősítőanyagok beágyazásának, határfelületi adhéziójának javítására. Raman spektrometriás mérésekkel igazoltam, hogy a készített VE/EP hibrid rendszerek VE komponense az EP hagyományos térhálósítása után is aktív marad, a telítetlen kettős kötések száma jelentősen nem változik. Raman spektrometriás mérések segítségével bemutattam, hogy a rendszer VE komponensének térhálósításához 25 kGy sugárdózis elegendő. Széles VE tartalom tartományban (1-50 tömeg%) vizsgáltam a rendszer működőképességét, előállíthatóságát. Atomerőmikroszkópos (AFM) vizsgálatok segítségével igazoltam, hogy a hibrid gyanta epoxi és vinilészter komponensének

viszkoelasztikus tulajdonságai közötti különbség jelentősen csökkent az elektronbesugárzás hatására. [4, 7, 15]

- b) Bebizonyítottam, hogy az általam kifejlesztett elektronsugárzással térhálósított vinilészter (VE)/epoxigyanta (EP) hibrid gyanta rendszer hatékonyan alkalmazható szén nanocső/szénaszál erősítésű hibrid kompozitok mátrixanyagaként. Mérésekkel igazoltam, hogy a kifejlesztett rendszer hajlító, rétegeközi nyíró tulajdonságai felülmúlják mind az EP mátrix, mind a hagyományosan térhálósított VE/EP hibrid mátrix felhasználásával készített kompozitokéit (EP mátrixú kompozitokhoz képest 50 tömeg% VE tartalom esetén maximális hajlító feszültség értékben 26, hajlító rugalmassági modulusban 20, rétegeközi nyíró szilárdságban pedig 28%-kal). Kimutattam továbbá, hogy az elektronsugárzással térhálósított vinilésztert tartalmazó hibrid rendszer ugyanezen mechanikai tulajdonságok szempontjából felülmúlja az iparban elterjedten alkalmazott kapcsolóanyagok (BYK ANTI TERRA-U, BYK DISPERBYK 2050) teljesítményét is (a jobb eredményeket elérő adalékhoz képest 50 tömeg% VE tartalom esetén maximális hajlító feszültség értékben 19, hajlító rugalmassági modulusban 16, rétegeközi nyíró szilárdságban pedig 21%-kal). [4, 7, 15]

3. Tézis

Kidolgoztam egy új, akusztikus emissziós (AE) repedésterjedés követésen alapuló, az anyag tönkremenetelével közvetlen kapcsolatban álló repedés megindulási kritériumot DCB (double cantilever beam, kettős konzolos tartó) rétegeközi vizsgálatokhoz. A kritérium elve, hogy a mérés során rögzített szétnyílás-AE kumulált eseményszám görbe maximális eseményszám 5%-ához, illetve 20%-ához tartozó pontok közé eső szakaszára illesztett egyenes x tengellyel való metszéke jelöli ki a repedés meginduláshoz tartozó szétnyílás értéket. Rámutattam, hogy a kifejlesztett új repedésterjedés megindulási kritérium valamint az AE repedésterjedés követés az emberi szubjektivitás kiküszöbölésével és a repedés megindulásának pontosabb, közvetlen észlelésével, valamint a repedés megindulásához köthető közvetlen fizikai kapcsolatával alkalmasabb a rétegeközi törési szívósság meghatározására, mint a szabvány által alkalmazott módszerek. [2, 8]

4. *Tézis*

Kimutattam, hogy epoxi mátrixú szén nanocső/szénszál erősítésű hibrid kompozitokban a szén nanocső erősítés jelentősen növeli a kompozit I. törési módú statikus rétegeközi törési szívósságát. Az akusztikus emissziós módszert alkalmazó repedés megindulási kritériumot és repedéskövetést alkalmazó kiértékelés során a maximális rétegeközi törési szívósság szempontjából optimális szén nanocső tartalom a 0,1-1 tömeg%-os tartományban 0,3 tömeg%-ra adódott, itt az erősítetlen rendszerhez képest a rétegeközi törési szívósság 33%-kal emelkedett. A törési folyamatot és a rétegeközi törési szívósság értékek tendenciáját az akusztikus aktivitás valamint az eseményszám egyes mintáknál történő alakulásának segítségével jellemeztem. Kimutattam továbbá, hogy epoxi mátrixú szén nanocső/szénszál erősítésű hibrid kompozitokban 0,3 tömeg% szén nanocső erősítés jelentősen növeli a kompozit I. törési módú rétegeközi kifáradási tulajdonságait: a stabil repedésterjedési szakaszban a repedésterjedési sebesség közel 69%-kal csökkent, a teljes tönkremeneteli ciklusszám pedig 3,8-szeresre növekedett. [2, 8]

5. *Tézis*

Mérési módszereket dolgoztam ki szálerősítésű polimer kompozitok dinamikus rétegeközi nyíró, valamint statikus rétegeközi szakító tulajdonságainak jellemzésére. A kifejlesztett módszerek, valamint szabványos mérések felhasználásával kimutattam, hogy a mátrix többfalú szén nanocsővel való erősítése szignifikánsan növeli a polimer kompozitok mind statikus rétegeközi szakító (0,1 tömeg% esetén 16%-kal) és nyíró (0,5 tömeg% esetén 21%-kal), valamint dinamikus rétegeközi nyíró szilárdságát (0,3 tömeg% esetén 31%-kal). [1, 3, 5, 6, 10-12]

5. Saját közlemények jegyzéke

1. Romhány G., **Szebényi G.**: Preparation of MWCNT reinforced epoxy nanocomposite and examination of its mechanical properties, *Plastics, Rubber and Composites*, 37, 214-218 (2008). (IF:0,431)
2. Romhány G., **Szebényi G.**: Interlaminar crack propagation in MWCNT/fiber reinforced hybrid composites, *Express Polymer Letters*, 3, 145-151 (2009). (IF:1,452)
3. Romhány G., **Szebényi G.**: Preparation of MWCNT/carbon fabric reinforced hybrid nanocomposite and examination of its mechanical properties, *Materials Science Forum*, 589, 269-274 (2008).
4. **Szebényi G.**, Romhány G.: The effect of electron irradiation on the mechanical properties of MWCNT/carbon fiber reinforced hybrid nanocomposites, *Materials Science Forum*, 659, 91-95 (2010).
5. **Szebényi G.**, Mészáros L., Romhány G.: Többfalú szén nanocsővel erősített epoxi mátrixú nanokompozit előállítás, mechanikai tulajdonságainak elemzése, *Anyagvizsgálók Lapja*, 17, 20-26 (2007).
6. **Szebényi G.**, Mészáros L., Romhány G.: Többfalú szén nanocső/szénszövet erősítésű hibrid nanokompozit előállítás, mechanikai tulajdonságainak elemzése, *Műanyag és Gumi*, 44, 312-315 (2007).
7. Romhány G., **Szebényi G.**: Preparation of MWCNT reinforced epoxy nanocomposite with improved interfacial adhesion, *Gépészet 2008*, 2008. május 29-30., Budapest, Konferencia kiadvány 6 oldal.
8. Romhány G., Niedermann P., **Szebényi G.**: Mechanical properties of MWCNT/fiber reinforced hybrid composites, *International Conference on Technical Textiles and Nonwovens*, 2008. november 11-13., Delhi, India, Konferencia kiadvány 7 oldal.
9. **Szebényi G.**, Romhány G.: Electric and magnetic field orientation techniques for MWCNT/epoxy nanocomposites, *ECCM14*, 2010. június 7-10., Budapest, Konferencia kiadvány 5 oldal.
10. **Szebényi G.**, Romhány G.: Szén nanocső és szál erősítésű hibrid nanokompozitok, *Erősített műanyagok 2010 Nemzetközi BALATON Konferencia*, 2010. május 18-20, Keszthely, Konferencia kiadvány 13 oldal.

11. **Szebényi G.**, Romhány G.: Preparation of MWCNT reinforced epoxy nanocomposite and examination of its mechanical properties, 3rd China-Europe Symposium - Processing and Properties of Reinforced Polymers, 2007. június 11-15., Budapest.
12. **Szebényi G.**, Romhány G.: Preparation of MWCNT/carbon fabric reinforced hybrid nanocomposite and examination of its mechanical properties, VI. Országos Anyagtudományi Konferencia, 2007. október 14-16., Siófok.
13. **Szebényi G.**, Romhány G.: Keverési módszer hatása szén nanocső erősítésű epoxi kompozitok mechanikai tulajdonságaira, Mechanoplast 2009, 2009. március 17-19., Balatonaliga.
14. **Szebényi G.**, Romhány G.: The effect of different dispersion methods on the mechanical properties of MWCNT/carbon fiber/epoxy hybrid composites, 4th China-Europe Symposium - Processing and Properties of Reinforced Polymers, 2009. június 8-12., Guilin, Kína.
15. **Szebényi G.**, Romhány G.: Elektronsugárzás hatása MWCNT/szénszál erősítésű hibrid nanokompozitok mechanikai tulajdonságaira, VII. Országos Anyagtudományi Konferencia, 2009. október 11-13., Balatonkenese.