



**Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem**  
**Gépészmérnöki kar**  
**Polimertechnika Tanszék**

## **Hibrid kompozitok fejlesztése és tulajdonságaik elemzése**

### **PhD téziszfüzet**

**Készítette:** **Szakács József**  
okleveles gépészmérnök

**Témavezető:** **Dr. Mészáros László**  
egyetemi docens

**Budapest, 2018**

Az értekezés bírálata és a védésről készült jegyzőkönyv  
a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Gépészmérnöki Karának  
Dékáni Hivatalában tekinthető meg.

## 1. BEVEZETÉS

A mindennapi és a műszaki életben is egyre nagyobb mennyiségben alkalmaznak polimereket, piacuk az évtized elején lezajlott gazdasági válságot követően újra növekedésnek indult. Az erősítetlen polimerek mellett a kompozitok is egyre nagyobb népszerűségnek örvendenek, köszönhetően annak, hogy kis sűrűségük mellé viszonylag nagy szilárdság párosul. A növekvő igény nem csak a térhálós mátrixú kompozitokat érinti, hanem a hőre lágyulóakat is, hiszen ezekből az anyagokból fajlagosan kevés energiabefektetéssel, könnyen lehet nagy mennyiségben különféle háromdimenziós termékeket előállítani fröccsöntés segítségével.

Az anyagválaszték sokszínűségének köszönhetően a mérnökök előtt számos lehetőség adódik a megfelelő anyag megválasztására, valamint speciális funkcióval rendelkező (hő- és elektromosan vezető, gázzáró...) anyagok megalkotására is, amely tovább szélesíti a lehetőségek tárházát. Az új igények kielégítése mellett fontos szempont az olyan magas minőségű műszaki anyagok létrehozása is, amelyek nem csak a költségcsökkentést teszik lehetővé, hanem relatív magas hőmérsékleten alkalmazhatóak, illetve hosszútávú igénybevételekkel szemben is jól ellenállnak. Ezeket az igényeket elégíthetik ki a műszaki célú polimerek közé tartozó poliamidok és a belőlük gyártott kompozitok. A poliamidok népes családja jó mechanikai tulajdonságaiknak köszönhetően önmagukban is széles körben alkalmazott anyagok és a műszaki élet számos területén találkozhatunk velük.

A hagyományos erősítőanyagok felhasználásával előállított kompozitok esetén intenzív kutatás folyt és folyik jelenleg is. A nanoméretű erősítőanyagok felfedezése új lendületet adott a mechanikai tulajdonságokat fókuszban tartó fejlesztéseknek. A jelenleg előállítható nanokompozitok szilárdsági tulajdonságai jelentősen elmaradnak az elméletben elérhetőktől, valamint a hagyományos kompozitok eredményeitől. Ennek egyik oka a részecskék nehéz eloszthatóságában keresendő, amely egyes anyagok esetén máig megoldatlan probléma. Igazán jó eloszlást többnyire eddig csak laborkörülmények között, kis mennyiségben, az ipari alkalmazásokba nem, vagy csak nagyon nehezen átültethető, költséges technológiák segítségével sikerült előállítani.

A nanorészecskék számos felhasználása ismert és egyre újabb alkalmazási területeken bukkan fel. Ilyen új potenciális alkalmazási környezet lehet a hibrid kompozitok előállítása, azon belül is a hagyományos szálakkal való társításuk polimer mátrixban. A nanorészecskék számos módon kifejthetik pozitív hatásukat hibrid kompozitokban, valamint bizonyos nehézségekre adhatnak megoldást. Egyrészt a kompozitban a nanorészecskék alkalmasak

lehetnek a terhelés jobb elosztására a mátrixban, másrészt pedig a részecskék megjelenhetnek a szál-mátrix határfázisban, ekkor azok kapcsolatát módosíthatják, javíthatják a terhelésátadást. Amennyiben ez így van, úgy a nanorészecskék hibrid rendszerekben történő alkalmazásakor a szilárdsági jellemzők növelésén túl várhatóan a tartós és ismétlődő igénybevételekkel szemben is ellenállóbb anyag születik.

## **2. SZAKIRODALMI ÖSSZEFOGLALÁS, CÉLKITŰZÉS**

Kompozitok területén legnagyobb ismerettel a hagyományosnak tekinthető, szálakat tartalmazó kompozitokkal rendelkezünk. Ez a széles ismeretanyag kiterjed mindezen anyagok anyagszerkezetére, mechanikai tulajdonságaikra valamint azok tönkremeneteli folyamataira. A hagyományos kompozitok területén a legnagyobb kihívást a mai napig az jelenti, hogy ezeket a szerkezeti anyagoknak a szívós tulajdonságait megtartsuk.

Ezen, és más területeken is megoldást jelenthet a nanorészecskék alkalmazása, amely számtalan előnnyel jár, azonban a feldolgozási technológiák még nem teszik lehetővé a nagymértékű ipari alkalmazásukat. Bizonyos kutatásokban bemutatták, hogy nanorészecskék segítségével növelhető egy kompozit szilárdsága mindamelllett, hogy annak szívóssága nem csökkent a mátrixhoz képest, azonban a részecskék méretéből fakadóan az azokból létrehozott kompozitok igen érzékenyek a feldolgozási paraméterekre (amely tovább nehezíti elterjedésüket is), melynek eredménye, hogy még azonos mátrixok esetén is igen különböző jelenségeket figyelhetünk meg. Az alkalmazni kívánt erősítőanyag mérete bizonyos esetekben összemérhető a polimer lánc méretével, ennek köszönhetően ezek az alkotók lokálisan és globálisan is jelentős hatással lehetnek a kialakult kompozit szerkezetére és tulajdonságaira. A méretek kicsinysége miatt a rendszerek átfogó és igazán pontos vizsgálata és leírása ezért mindig kihívás elé állítja a kutatókat, azonban ismereteink egyre mélyebbek ezen a területen is.

A nanorészecskék alkalmazása egy másik, mikroméretű erősítőanyag mellett segítheti a gyártásra való érzékenység feloldását. A két különböző méretű erősítőanyag alkalmazása pedig egyedi tulajdonságokkal ruházhatja fel a létrehozott hibrid rendszert. A különböző tulajdonságú erősítőanyagokat tartalmazó, azaz hibrid kompozitok kutatása és alkalmazása egyre szélesebb körben történik, azok használata azonban majdnem teljes mértékben a különböző szálakat tartalmazó és térhálós mátrixú kompozitokra terjed ki. A nanorészecskék alkalmazása hagyományos szálak mellett is elsősorban térhálós kompozitokban figyelhető meg. Ennek fő oka, hogy a nanorészecskék ára a növekvő igény és felhasználás ellenére is még relatív magas, ennek következtében az árérzékenyebb, nagy

volumenű termeléssel rendelkező iparágakban alkalmazott hőre lágyuló mátrixú kompozitokban való alkalmazásuk ma még akadályokba ütközik. Az eddig született kutatások azonban a részecskék megjelenését vetítik elő ezekben az iparágakban, hiszen kis költségnövekedéssel tovább növelhető a kompozit szilárdsága, csökkenthető annak viszkoelasztikus viselkedése, és akár ezen kompozitok hosszútávú terheléssel szembeni ellenállóképessége. Kutatásomban ezért az iparban közkedvelt poliamidokat alkalmazok és azokból állítok elő különféle hibrid kompozitokat és mutatom be azok alkalmazásainak előnyeit, miközben vizsgálom a létrejött rendszerek szerkezetét és annak segítségével magyarázatot adok a tapasztalt jelenségekre.

#### ***Célkitűzések:***

- Szénszál és bazaltszál, valamint szénnanocsó tartalmú hibrid kompozitok fejlesztése és összehasonlítása.
- A nanorészecskék hatásának bemutatása és vizsgálata a létrehozott hibrid kompozitok mechanikai tulajdonságainak tekintetében.
- Hibrid kompozitokban létrejött anyagszerkezet vizsgálata, az erősítőanyagok együttes hatásának bemutatása
- Kvázi-statisztikus vizsgálatok segítségével a kompozitok terhelhetőségének vizsgálata, azok alakváltozási komponenseinek alakulása szénnanocsó tartalom függvényében.
- Szénszál és szénnanocsó tartalmú hibrid kompozitok hosszútávú viselkedésének feltárása állandó (kúszás) és ciklikus terhelés (fárasztó igénybevétel) esetén.

### **3. FELHASZNÁLT ANYAGOK, MÓDSZEREK ÉS BERENDEZÉSEK**

#### ***Felhasznált alapanyagok***

Mátrixanyagként az A. Schulman GmbH által gyártott poliamid 6 homopolimert használtam (SHULAMID 6 MV 13) (PA6). Sűrűsége  $1,13 \text{ g/cm}^3$  ( $23 \text{ }^\circ\text{C}$ ), MFI értéke  $14,7 \text{ g/10 perc}$  ( $2,16 \text{ kg}$ ,  $230 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Erősítőszálként bazalt- és szénszálat alkalmaztam, a szénszál esetén a Zoltek Zrt. által gyártott Panex 35 Chopped Pellet 95 típusú szénszálat (CF) használtam. A szálak átlagos kiindulási hossza  $6 \text{ mm}$  volt, átmérőjük pedig  $8,3 \text{ }\mu\text{m}$ . A szálak sűrűsége  $1,81 \text{ g/cm}^3$ . A bazaltszállal (BF) erősített kompozitok esetén az ukrán Kamenny Vek Ltd. által gyártott BCS 13-6-KV02 típusú szálat használtam fel. A szálak folytonos szálhúzás technológiával gyártott, vágott szálak voltak. Átlagos kiindulási hosszuk  $6 \text{ mm}$ , a névleges átmérőjük pedig  $15,6 \text{ }\mu\text{m}$  volt. Az anyag sűrűsége  $2,67 \text{ g/cm}^3$ . A kutatáshoz alkalmazott szénnanocsövet a Nanocyl s.a. állította elő. A NANOCYL NC7000 típusú szénnanocsó

(CNT) átlagos átmérője 9,5 nm, hossza pedig 1,5  $\mu\text{m}$  volt. Az anyag széntisztasága legalább 90%. A szénnanocsövek felülete kezeletlen, nem tartalmaznak oldalcsoportokat.

### ***Kompozitok és próbatetek előállítása***

A kompozitok extrúziós technológiával készültek. A felhasznált PA6 granulátumot a feldolgozás előtt 80 °C-on, 4 órán keresztül szárítottam a gyártó ajánlása alapján (meleglevegős szárítószekrény, Heraus UT-20). A megfelelő mennyiségű anyagok kimérését követően azok keverése zárt edényben mechanikusan történt (rázás), az ülepedés megelőzése érdekében anyagkimérés előtt minden esetben újrakeverés következett. Az előállított keverékek kompaundálását Labtech Scientific LTE 26-44 típusú, egy irányba forgó ikercsigás extruderen végeztem, a csigák hossz/átmérő aránya 44. A csigák forgási sebessége 25 ford./perc volt. A zónák hőmérsékletei rendre (a behúzó zónától kezdve a szerszám felé): 225-230-230-235-235-240-240-245-245-250-250 °C voltak. Az előállított anyagok megnevezései és összetételei az 1. táblázatban láthatók.

Megnevezés	PA6 [tömeg%]	BF [tömeg%]	CF [tömeg%]	CNT [tömeg%]	PA6 [térfogat%]	BF [térfogat%]	CF [térfogat%]	CNT [térfogat%]
PA6	100	0	0	0	100	0	0	0
PA6 / 0,25 CNT	99,75	0	0	0,25	99,8	0	0	0,2
PA6 / 0,5 CNT	99,5	0	0	0,5	99,6	0	0	0,4
PA6 / 0,75 CNT	99,25	0	0	0,75	99,39	0	0	0,61
PA6 / 1 CNT	99	0	0	1	99,19	0	0	0,81
PA6 / 30BF	70	30	0	0	84,65	15,35	0	0
PA6 / 30BF / 0,25 CNT	69,75	30	0	0,25	84,39	15,36	0	0,24
PA6 / 30BF / 0,5 CNT	69,5	30	0	0,5	84,14	15,37	0	0,49
PA6 / 30BF / 0,75 CNT	69,25	30	0	0,75	83,89	15,38	0	0,73
PA6 / 30BF / 1 CNT	69	30	0	1	83,63	15,39	0	0,98
PA6 / 30CF	70	0	30	0	78,89	0	21,11	0
PA6 / 30CF / 0,25 CNT	69,75	0	30	0,25	78,65	0	21,12	0,23
PA6 / 30CF / 0,5 CNT	69,5	0	30	0,5	78,41	0	21,13	0,46
PA6 / 30CF / 0,75 CNT	69,25	0	30	0,75	78,17	0	21,14	0,68
PA6 / 30CF / 1 CNT	69	0	30	1	77,93	0	21,15	0,91

***1. táblázat: Létrehozott kompozitok elnevezése és összetétele***

A kompaundokból a granulálást követően fröccsöntés technológiájával állítottam elő a 4 x 10 mm-es névleges keresztmetszetű „piskóta” próbatesteket, amelyek megfeleltek az MSZ EN ISO 527-2-1A szabványnak. Ugyanúgy, ahogy az extrúziót megelőzően, a fröccsöntés előtt is minden esetben az anyagokat 80 °C-on, 4 órán keresztül szárítottam. A fröccsöntéshez az Arburg Allrounder Advance 370S 700-290 típusú fröccsöntőgépet alkalmaztam. A fröccsöntőgép zónáinak a hőmérséklete rendre (a behúzó zónától kezdve a szerszám felé):

255-260-265-270-275 °C voltak. A szerszám hőmérséklete 80 °C volt, a fröccsöntés sebessége 40 cm<sup>3</sup>/sec, az utónyomás nagysága és ideje 400 bar/20sec, a maximális fröccsnyomás pedig 800 bar volt.

A kompozitok hővezetésének méréséhez az extrúziót követően Collin Tech-Line Press Plate 200E típusú hidraulikus prés segítségével 4 mm vastag, 80 x 80 mm alapterülettel rendelkező lapokat készítettem. A préselés 250°C-on 150 bar dugattyú nyomással történt. A préslapok összeszorítását 1 perces melegítés előzte meg. A beállított nyomás alapján a lapokra számolt présnyomás 6,62 MPa volt.

### ***Kompozitokon elvégzett vizsgálatok***

A szakítóvizsgálatokat Zwick Z020 típusú univerzális terhelőgép segítségével végeztem el, az MSZ EN ISO 527-2:2012 szabványnak megfelelően. A vizsgálatok előtt a próbatesteket egy hónapig exszikkátor segítségével kondicionáltam, amelyben ~50%-os volt a levegő relatív páratartalma (magnézium-nitrát, 25 °C – RH 52,9±0,22). A szakítóvizsgálat során az erő-elmozdulás diagramot regisztráltam, és ez alapján számoltam húzószilárdságot, valamint húzó rugalmassági modulust, amit a szakítógörbe kezdeti szakaszának legmeredekebb részén határoztam meg. A vizsgálatok 5 mm/perc szakítási sebességgel történtek. A mérést minden esetben legalább 5 próbatesten végeztem el.

A ciklikus vizsgálat során a próbatesteket növekvő terhelésnek tettem ki. A vizsgálat során a szakítógépet erővezérelt volt, és ciklusonként 100 N-os lépcsőkben emelte a terhelést (*I. a ábra*). A felterhelések között 30 másodpercig történt a próbatest pihentetése. A vizsgálatokat minden esetben legalább öt próbatesten elvégeztem. A vizsgálat során a kiértékeléshez az elmozdulás – idő diagramot (*I. b ábra*) valamint az erő – elmozdulás diagramot is elemeztem.

A vizsgálat során a maradó alakváltozás ( $\epsilon_m$ ) és a teljes rugalmas alakváltozás ( $\epsilon_{r0}$ ) komponenseket határoztam meg, valamint bizonyos ciklusokban a pillanatnyi rugalmas alakváltozást ( $\epsilon_{pr}$ ) becsültem. A mérések alapján minden ciklusban meghatároztam a maximális ( $\Delta l_{max}$ ) és minimális megnyúlás ( $\Delta l_{min}$ ) értékét ( $l_0$  kezdeti befogási hossz). A bemutatott paraméterek ismeretében először meghatároztam az adott ciklusban elszenvedett maradó megnyúlás értékét a 3.1. összefüggés segítségével:

$$\epsilon_{m n} = \frac{\Delta l_{min n} - \Delta l_{min(n-1)}}{l_0 + \Delta l_{min(n-1)}}, \quad (3.1.)$$

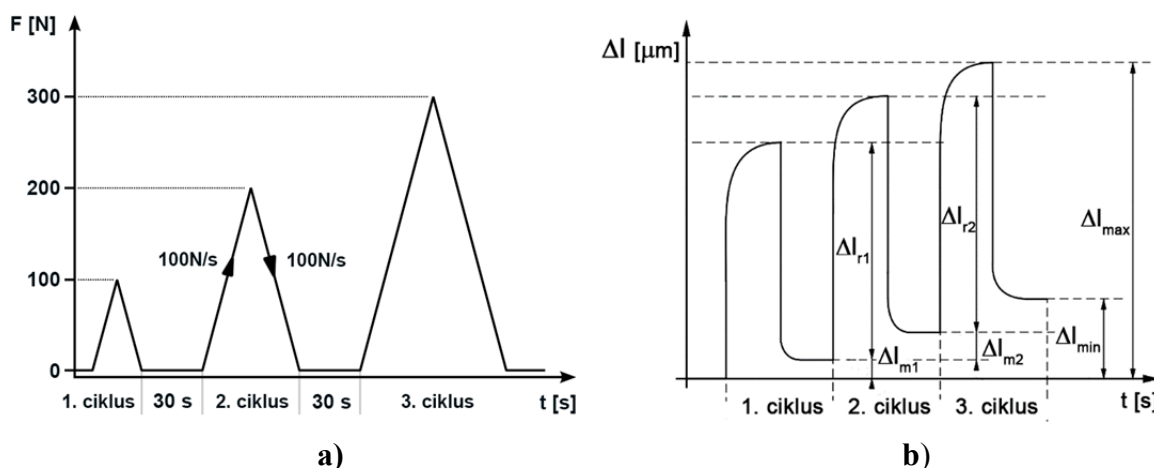
Meghatároztam még minden ciklusban a rugalmas visszaalakulás mértékét is a 3.2. összefüggés segítségével:

$$\varepsilon_{r\%n} = \frac{\Delta l_{\max n} - \Delta l_{\min n}}{\Delta l_{\max n} - \Delta l_{\min(n-1)}} \cdot 100. \quad (3.2)$$

Egyes ciklusokban a pillanatnyi rugalmas alakváltozás értékét becsültem a leterhelési szakaszhoz húzott érintő segítségével. A terhelőerő ismeretében meghatározható a mérnöki feszültség és így a következő összefüggéssel meghatározható a pillanatnyi rugalmas alakváltozás mértéke:

$$\varepsilon_{pr} = \frac{m_n}{\sigma_0} = \frac{m_n}{\frac{F_{\max}}{A_0}}, \quad (3.3)$$

ahol a  $m_n$  az n-edik ciklushoz tartozó leterhelés kezdeti szakaszához húzott érintő meredeksége,  $\sigma_0$  adott ciklusban alkalmazott mérnöki feszültség,  $F_{\max}$  adott ciklusban alkalmazott maximális erő,  $A_0$  pedig a kezdeti keresztmetszet.



**1. ábra:** Ciklikus növekvő terhelés vizsgálat gerjesztése az idő előrehaladtával (a) és elméleti elmozdulás – idő diagram (b) a maradó és rugalmas alakváltozás meghatározásához szükséges adatokkal ( $\Delta l_{\max n}$ ,  $\Delta l_{\min n}$ ) és a meghatározni kívánt alakváltozási komponensekkel ( $\Delta l_{r n}$ ,  $\Delta l_{m n}$ )

A vizsgálat vagy az anyag tönkremeneteléig, azaz a szakadásáig történt, vagy ha a mérés során a próbatestek jelentős kúszása lépett fel, azaz a próbatesten a teszt során egy cikluson belül 1% nyúlás következett be az erő jelenetős változása nélkül.

A kúszásvizsgálatokat Zwick Z005 típusú univerzális terhelőgépen végeztem. A vizsgálatok előtt a próbatesteket szintén kondicionáltam exszikkátor segítségével. A vizsgálatok egy óráig zajlottak. Az első fél órában állandó terhelésen vizsgáltam az anyagok kúszását, majd ezt követően a leterhelt próbatest alakváltozását regisztráltam, a



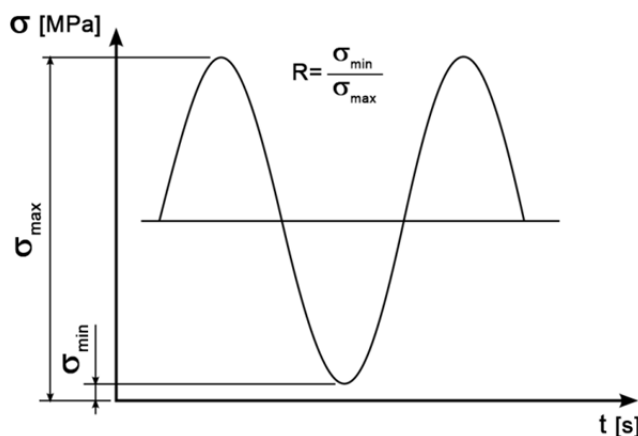
relaxációs folyamat feltárása érdekében. A vizsgálatokat minden kompozit csoport esetén 3 feszültségszinten végeztem el (ennek értéke szálerősítés nélküli kompozitoknál 5; 12,5; és 25 MPa volt, míg szálal tartalmazó kompozitoknál 12,5; 25 és 50 MPa). A vizsgálatokat minden terhelési szinten azonos próbatesten végeztem el, két vizsgálat közben a tényleges relaxációs idő 24 óra volt. A vizsgálatokat legalább egy próbatesten megismételtem.

A DMA (dinamikus mechanikus analízis) vizsgálatokat TA Instruments Q800 típusú berendezéssel végeztem. A fröccsöntött piskóta alakú próbatestek közepéről munkáltam ki az 56 x 10 x 4 mm névleges méretekkel rendelkező mintákat, majd hárompontos hajlító elrendezésben vizsgáltam azokat (anyagkombinációként három ismétlés). A méréseket -50 °C-tól 100 °C-ig végeztem 3 °C/perc fűtési sebességgel és 1 Hz-es frekvenciával.

A hőmérséklet-idő szuperpozícióhoz szükséges méréseket is DMA berendezésben végeztem el hárompontos hajlító elrendezésben (50 mm-es alátámasztás). A vizsgálatokat -30 °C-tól 60 °C-ig végeztem, minden lépcsőben 10 °C-kal növeltem a hőmérsékletet. Minden hőmérsékletszinten 15 perc kúszást követően 15 perc relaxáció következett. A kúszást 10 perc hűntartás előzte meg a próbatest egyenletes hőmérsékletének elérése érdekében. A poliamid és a nanokompozitok vizsgálatakor 5 MPa-os terhelést, míg a szálal és hibrid kompozitoknál 8 MPa-os terhelést alkalmaztam. Minden anyag esetében a mérést kétszer végeztem el.

A húzó elrendezésű fárasztóvizsgálatokat az MSZ-EN-ISO 13003:2003 szabvány alapján egy INSTRON 8872-es hidraulikus terhelőgépen végeztem. A gép 30 kN-os hidraulikus befogópofákkal volt felszerelve. A szabvány a gerjesztés frekvenciáját  $10^{-3}$  és 100 Hz közötti értéknek ajánlja. Előállított kompozitjaim esetében a fárasztóvizsgálat húzó-húzó (lüktető) terhelési módban történtek. A 2. ábrán megfigyelhető, hogy ebben az esetben a próbatest folyamatosan húzott állapotban van, így elkerülve az esetleges kihajlást. A vizsgálat során  $\sigma_{max}$  a maximum terhelés értéke, a  $\sigma_{min}$  pedig a minimum terhelésé. A maximális és minimális terhelés arányát  $R = 0,1$ -nek ( $R = \frac{\sigma_{min}}{\sigma_{max}}$ ) választottam. Az előkísérletek során határoztam meg az alkalmas terhelési frekvenciát, amely során figyelembe vettem az anyag gerjesztésre adott válaszát (PID szabályzás beállítása). A gép beállítása során az alkalmazható frekvencia maximálisan 2 Hz-nek adódott, mivel a kompozitok fajlagosan nagy deformációt szenvedtek el. Ilyen deformációkat nagyobb frekvencián nem képes előállítani a berendezés. Minden terhelési szinten minimum 5 próbatestet vizsgáltam. Meghatároztam a különböző anyagok terhelés-ciklusszám (S-N) görbéit, valamint megfigyeltem az anyagok alakváltozását is. A fárasztás során a próbatestek hőmérsékletét FLIR A325sc hőkamera segítségével vizsgáltam. A hőmérsékleti értékeket Flir R&D szoftver

segítségével regisztráltam és értékeltem ki. Szabványos piskóta alakú próbatesteket szakítottam a fárasztást megelőzően 200 mm/perc sebességgel, majd az így kapott szilárdsági értékek alapján állítottam be a maximális terhelési szinteket.



**2. ábra:** Húzó-húzó fárasztóvizsgálat terhelés változása idő függvényében

A folyási mutatószámot (MFI) CEAST 7027.000 típusú, számítógép-vezérelésű kapilláris plaztométer segítségével mértem az MSZ EN ISO 1133-as szabványnak megfelelően. A mérést extrúziót követően végeztem, a méréshez szükséges mintákat (5 db) a gyártás során különböző időpillanatokban vételeztem, a vizsgálatok előtt a granulátumokat 80 °C-on, 4 órán keresztül szárítottam. A kapilláris hossza  $L = 8$  mm, sugara  $r = 1,0475$  mm a dugattyú átmérője pedig  $D = 9$  mm volt. A vizsgálatokat 260 °C-on végeztem. A vizsgálatokhoz alkalmazott terhelő tárcsák össztömege 2,16 kg volt.

A PA6 és a belőle készült kompozitok kristályos csúcsainak és kristályhányadának meghatározásához TA Instruments Q2000 DSC berendezést használtam. A vizsgálatok során minden anyagkombinációból 5 mintát vizsgáltam, amelyeket a folyási út közepéből munkáltam ki. A mérések során a fűtési és hűtési sebesség 10 °C/perc volt. A mérések inert atmoszférában történtek ( $N_2$ ; 50 ml/perc-es áramlási sebesség). A poliamid 6 két stabil ( $\alpha$  és  $\gamma$ ) kristályos módosulattal rendelkezik, ezeknek a módosulatoknak különböző az olvadási hőmérséklete és olvadáshője. Ez azt jelenti, hogy más-más olvadáshő tartozik az elméletileg 100%-ban  $\alpha$  és a 100%-ban  $\gamma$  kristályos anyaghoz, azonban gyakorlatban ezek az olvadási hő értékek nagy átfedést mutatnak ezért egy átlagos értéket szokás alkalmazni, amely értéke 230 J/g ( $\pm 20$  J/g). A kristályos részarány ( $X_{kr}$ ) meghatározásához a 3.4.-es összefüggést alkalmaztam.

$$X_{kr} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{\text{átl}}(1-\varphi)} [\%], \quad (3.4.)$$

ahol  $\Delta H_m$  a mért kristályolvadási hő, a  $\Delta H_{\text{átl}}$  az átlagos kristályolvadási hő,  $\varphi$  pedig a száltartalom tömegszázalékban.

A száltartalom meghatározása érdekében a próbatestekből vágott mintadarabok tömegét megmértem (három darab), majd a próbatesteket Kalória Hőtechnika Denkal 6B típusú laborkemencében 500 °C-on kiégettem 1 órán keresztül (levegő atmoszféra). A visszamaradt szálak tömegét mértem, és így meghatároztam a kompozitok száltartalmát. A száltartalom meghatározásánál feltárt szálak átlagos hosszának meghatározásához Olympus BX 51M típusú optikai mikroszkópot és Stream Motion programot alkalmaztam. A szálhossz meghatározás esetén, a kompozitokból kiégett szálakat vízben oszlattam el. Az így eloszlott szálakat üveg tárgylapra vittem fel, majd a vizet kemencében 60 °C-on elpárologtattam. Az eljárás célja a szálak egymástól való szétválasztása, hogy azok könnyebben vizsgálhatók legyenek. A vizsgálat során az elkészült felvételeken a Stream Motion program segítségével manuálisan végeztem el a szálhosszak mérését, így kizárva a képből kilógó szálakat.

A szálirányultság meghatározása érdekében a próbatestekből a szakítás során várható törés helyének közelében készítettem metszeteket. Ezeket a metszeteket Struers LaboPol-5 típusú polírozógéppel políroztam a megfelelő felület előkészítéséhez. A felületekről panorámafelvételeket készítettem majd ezeket a panorámákat ImageJ képfeldolgozó segítségével elemeztem ki (kis- és nagyátló méretének meghatározása).

A mechanikai vizsgálatok során létrejött töretfelületeket JEOL JSM 6380LA pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) segítségével elemeztem. A vizsgálat előtt a minták felületét vékony aranyréteggel vontam be a JEOL JFC-1200 aranyozó-berendezés segítségével. Az aranyozás célja a felületek vezetővé tétele, ezáltal a minta töltődésének elkerülése volt. A kilógó szálak hosszának meghatározásának érdekében a kompozitok töretfelületével párhuzamos irányban is vizsgáltam a töretfelületeket. A felületből a terhelés irányától 5°-nál kisebb eltérést mutató szálak hosszát mértem, minden kompozit esetén legalább 250 darabot.

A minták felületi kristályosságának feltárása érdekében a fröccsöntést követően azok röntgendiffrakcióját vizsgáltam (próbatess közepső tartománya) X'pert Pro MPD (PANalytical) röntgensugaras diffraktométerrel (BME Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék). A berendezés Empyrean Cu K $\alpha$  röntgensővel (40 kV, 30 mA) és Ni filterrel volt felszerelve. A vizsgálat tartománya ( $\theta$ ) 4-44° volt.

A létrehozott kompozitok hővezetésének vizsgálatát a BME Polimertechnika Tanszékén fejlesztett és készített aszimmetrikus forrólapos berendezéssel végeztem. A préselt

lapok felületét a mérést megelőzően T-Silox szilikon bázisú hővezető pasztával vontam be, ezzel javítva a felületi hőátadás mértékét. A mérést két különböző lapon végeztem el, valamint mértem azok valós hővezető keresztmetszetét. A mérés során kapott eredményekkel és a Fourier-törvény (3.5.) segítségével meghatároztam a létrehozott kompozitok hővezetési tényezőjét.

$$\dot{Q} = -\lambda \cdot A \frac{dT}{dx}, \quad (3.5.)$$

ahol  $\dot{Q}$  [W] a hőáram,  $\lambda$  [W/mK] hővezetési tényező,  $A$  [m<sup>2</sup>] a felület,  $dT/dx$  [K/m] pedig a hőmérséklet gradiens.

#### 4. ÖSSZEFOGLALÁS

Munkám során szénnanocsövet tartalmazó nanokompozitokat és mikroszálat, azon belül is bazaltszálat és szénszálat tartalmazó kompozitokat és hibrid kompozitokat állítottam elő. Előkísérletek során a száltartalmat 10, 20 és 30 tömegszázaléknak választottam. Ezt az értéket későbbi vizsgálataim során 30 tömegszázalékon állandósítottam míg a CNT tartalom mértékét 0 és 1 tömegszázalék között változtattam. A kutatási eredmények az iparban való könnyebb felhasználhatósága érdekében az alkalmazott alapanyagokat a kereskedelemben elérhető formában alkalmaztam, valamint a kompozitokat ömledékes eljárás segítségével állítottam elő (ikercsigás extruder). Az elvégzett munka során céлом a CNT tartalom hatásának feltárása volt különböző szálakon alapuló hibrid kompozitokra, valamint azok viselkedésének bemutatása különböző gerjesztések során és erre anyagszerkezeti válaszok keresése.

Előkísérleteim, majd a részletesebb anyagvizsgálat alatt bemutattam, hogy a hibrid kompozitok létrehozása során javul a nanorészecskék eloszlása. A javuló diszperzió a szálak jelenlétének köszönhető, azok az ömledékben a feldolgozás során segítik a részecskék egymástól való eltávolodását, megakadályozva az aggregátumok fennmaradását. Ez a hatás annál jelentősebb, minél több szál található a kompozitban ezért a további vizsgálatok elvégzésére 30 tömegszázalék száltartalmat választottam. Ezen az erősítőanyag tartalmon, a töretfelületeken aggregátumok jele nem található, míg a csak nanorészecskét tartalmazó kompozitokban nagyméretű aggregátumok figyelhetők meg.

A részecskék egymástól való eltávolításának köszönhetően már a kezeletlen, azaz felületükön kötőcsoportot nem tartalmazó szénnanocsövek is szilárdságnövelő hatást tudtak kifejteni. Ez az előnyös hatás nem csak a hibrid kompozitok szilárdságát, hanem azok

modulusát is érintette. A szilárdság és a modulus értékének maximumát mind bazaltszálás, mind pedig szénszálás kompozitban fél tömegszázalék nanoadalék alkalmazásakor mutattam be. A szénnanocső tartalom további növelése már a szilárdsági értékek stagnálásával vagy kismértékű csökkenésével járt. A kialakult szálhossz ismeretében a kilógó szálak szakállhosszának vizsgálatával közvetetten rámutattam, hogy a szénnanocsővek a létrehozott hibrid kompozitokban nem voltak kimutatható hatással a szál-mátrix kapcsolatra. Ezek alapján a mechanikai tulajdonságok növekedése a CNT mint erősítőanyag jelenlétével és feszültség-homogenizáló hatásával magyarázható.

A nanorészecskék méretükből adódóan göcképzőként hatással lehetnek a kialakuló mátrix kristályosságára, ezért a következőekben kalorimetriai vizsgálatok segítségével vizsgáltam a létrehozott kompozitok kristályszerkezetét és bemutattam, hogy a létrehozott hibrid kompozitokban a szénnanocső nincs jelentős hatással a mátrix kristályos részarányra, viszont a kristályos módosulatok arányra már van. A DSC görbék felbontásával bemutattam, hogy a nanocső jelenlétének köszönhetően a poliamid 6 mátrixban az instabilabb  $\gamma$  kristályok aránya lecsökkent, ezzel teret engedve a stabilabb  $\alpha$  kristályok kialakulásának. Ezeket az eredményeket röntgendiffrakció segítségével támasztottam alá. A kristályos módosulatok arányának ilyen változása kismértékben hozzásegíthet a szilárdság növeléséhez. A görbék felbontása során a hőre lágyuló kompozitokra még nem alkalmazott aszimmetrikus dupla szigmoid függvényt alkalmaztam. Bemutattam, hogy ez a függvény jól illeszthető olyan több csúcsot is tartalmazó olvadási görbékre, ahol a különböző csúcsok jelenléte a vizsgálatok során detektálható.

A klasszikus mechanikai vizsgálatok mellett speciális, növekvő kvázi-statisztikus ciklikus vizsgálattal tártam fel a kompozitok terhelhetőségét, és a rugalmas, valamint maradó alakváltozás arányát különböző terheléseken. A vizsgálatok alapján kijelenthető, hogy a szénnanocső nem csak a hibrid kompozit szilárdságát növelte meg, hanem jelenlétével csökkentette a maradó alakváltozás mértékét is minden terhelésen. A nagymennyiségű (nagy számban jelenlévő) szénnanocső jelentősen csökkenti a polimer láncok relatív elmozdulásának képességét, ezzel segítve a terhelőerő megfelelő eloszlását is. A létrejött hálózatos szerkezet növeli a láncok elmozdításához szükséges erőt, ennek következtében a kompozitok merevebben viselkednek. A CNT ilyesfajta hatása ilyen vizsgálatok során nanokompozitoknál is megfigyelhető, amely a részben eloszlott részecskék hatása lehet. Az alakváltozási komponensek arányának megváltozása a kúszás vizsgálatok során is megmutatkozott, azaz a CNT alkalmazásával a nano- és hibrid kompozitok kúszási hajlama lecsökkent. A ciklikus vizsgálatokból meghatározott deformációs komponensek minden

esetben túlbecsülik a kúszásvizsgálatok során tapasztaltakat, azonban az erősítőanyagok hatása jól nyomonkövethető ciklikus vizsgálatok során is. A kúszást leíró modellek vizsgálata alapján belátható, hogy az általam létrehozott hibrid kompozitok kúszására jól illeszhető a Findley-féle hatványtörvény, amely segítségével tervezési feladatokra alkalmas összefüggést határoztam meg az általam megalkotott kompozitokhoz.

A kompozitok fárasztóvizsgálata során egy nagyobb sebességtartományba léptem át. A dinamikus terhelések során a nanokompozitok jelentős visszaesést mutattak a tönkremenetelhez tartozó ciklusszámokban a tiszta poliamidhoz képest. Ciklikus terheléskor az aggregátumok feszültséggyűjtő tulajdonsága kerül előtérbe, ezért felgyorsítják a tönkremenetel folyamatát. A bazaltszálat tartalmazó kompozitok kifáradása hamarabb következett be a szénnanocső hatására. Ez a kisebb kristályos részarányának, a csökkenő szálhosszának, és a bazaltszálak tördelődés során létrejövő szilánkok jelenlétének tulajdonítható. A szénnanocsővek szénszállal való együttes alkalmazása azonban már eredményes volt. A számos terhelésen elvégzett fárasztóvizsgálatok alapján elmondható, hogy a CNT minden esetben azonos terhelési szinten növeli a tönkremenetelhez tartozó ciklusszámot, vagy azonos ciklusszámhoz nagyobb terhelés tartozott. A szénnanocső eme pozitív hatása a terhelőerő csökkenésével egyre jelentősebb. A kompozitok hőmérsékletének vizsgálata során kisebb terheléseken a mérhető hőmérséklet-emelkedés egyensúlyi állapota figyelhető meg, amely a lelassuló tönkremeneteli folyamat következménye. A kompozitok látszólagos modulus értékének vizsgálata ezt alátámasztotta, hiszen annak csökkenése a ciklikus fárasztás során lelassult a szénnanocső jelenlétének következtében. A kifáradt és az adott ciklusig fárasztott próbatestek kriogénen tört töretfelületének vizsgálata során, a szénnanocső tartalmú kompozitoknál kisebb méretű repedéseket találtam. Ez alapján kijelenthető, hogy a CNT lassítja a repedésterjedést fárasztó igénybevétel fellépésekor, ezzel késleltetve a próbatestek tönkremenetelét. Összességében elmondható tehát, hogy a vizsgálat sebességétől és az alkalmazott terhelőerőtől függetlenül, az általam létrehozott hibrid kompozitok ellenállóbbak a különféle terhelésekkel szemben a hozzáadott szénnanocsőnek köszönhetően. Tehát nem csak terhelhetőbb, hanem növelt élettartalmú alkatrészek állíthatók elő szénnanocső tartalmú szénszál erősítésű poliamid mátrixú hibrid kompozitok segítségével.

## 5. TÉZISEK

1. Többfalú szénnanocső hozzáadásával 30 tömeg% mikroszál tartalmú poliamid 6 mátrixú kompozitok húzószilárdsága és húzó rugalmassági modulusa a hibridizáció hatására növekszik 1 tömeg% szénnanocső alkalmazásáig, úgy, hogy a létrehozott kompozitok nem

viselkednek ridegebben. Ez a hatás független attól, hogy a mikroszálás erősítőanyag bazalt- vagy szénszál. Maximális tulajdonságnövekedés 0,5 tömeg% nanorészecske alkalmazásakor tapasztalható, amikor a szilárdsági értékek 10% növekedést mutatnak. A hatás független a mikroszál típusától, mert a szénnanocső szerepe a mikroszál-mátrix határfázisban csekély, a szénnanocső döntően a mátrix tulajdonságainak változtatásával fejt ki hatását. A szilárdságnövekedés a részecskék megfelelő eloszlásának eredménye, amely a nanorészecskék felületkezelése nélkül, az ömledékben jelenlévő szálak nyírás növelő hatásának köszönhető. [1–3]

2. Két stabil kristályos módosulattal rendelkező poliamid mátrixú kompozit és hibridkompozit DSC görbéi felbonthatóak aszimmetrikus dupla szigmoid függvény segítségével, amely jól követi a valós kristályolvadási görbék alakját:

$$y = y_0 + A \frac{1}{1 + e^{-\frac{x-x_c+w_1/2}{w_2}}} \left( 1 - \frac{1}{1 + e^{-\frac{x-x_c-w_1/2}{w_3}}} \right)$$

Eloszlott szénnanocsővek 1 tömeszázaléig poliamid 6 mátrixú hibrid kompozitokban a csak nanorészecskéket tartalmazó kompozitokhoz hasonlóan gócképzőként viselkednek, a mikroszálak jelenléte a nanorészecskék ilyesfajta viselkedésére nincs jelentős befolyással. A függvény alkalmazásával kimutatható, hogy a szénnanocső gócképző szerepének köszönhetően a hibrid kompozitok mátrixában a stabilabb „ $\alpha$ ” kristályos módosulat aránya növekszik.

3. A szénnanocső 1 tömegszázaléig csökkenti a poliamid 6 mátrixú kompozitok és mikroszál (bazalt- vagy szénszál) is tartalmazó hibrid kompozitok alakváltozásának mértékét a terhelés nagyságától függetlenül, a mátrixhoz, illetőleg a csak szál tartalmazó kompozitokhoz képest, valamint változtatják az alakváltozási komponensek arányát húzó igénybevétel esetén. Ennek magyarázata nanokompozitoknál a részben eloszlott részecskék jelenléte, valamint az aggregátumok határfelületében megjelenő mátrix, míg hibrid kompozitoknál a megfelelően eloszlott részecskék által kialakított térszerkezet (fizikai térháló), amely csökkenti a láncok relatív elmozdulásának képességét, valamint a szénnanocsővek feszültség homogenizáló hatása. A kompozitok rugalmasabb viselkedése, azaz a maradó alakváltozás mértékének csökkenése a kompozitok kúszással szembeni ellenálló képességét is növeli. [1, 4, 5]

4. Poliamid 6 mátrixú 30 tömeg% szénszálat tartalmazó kompozitok szénnanocsővel való társításának eredményeképpen (1 tömegszázalékig), nagy terhelésű fárasztó igénybevétel során növekszik a tönkremenetelhez tartozó ciklusszám. Ennek oka a rendszerben eloszlott szénnanocsők repedéssebesség redukáló hatása, valamint a csökkenő veszteségi tényező, melynek köszönhetően a belső súrlódásból eredő hőképződés csökken. [3, 6]

## 5. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Szakács J., Mészáros L.: *Synergistic effects of carbon nanotubes on the mechanical properties of basalt and carbon fiber reinforced polyamide 6 hybrid composites*. Journal of Reinforced Plastics and Composites, **megjelenés alatt**, (2017).
- [2] Szakács J., Wilde J., Mészáros L.: *Száltartalom hatása szénnanocső tartalmú hibridkompozitok tulajdonságaira*. Polimerek, **2**, 332–338 (2016).
- [3] Mészáros L., Szakács J.: *Low-cycle fatigue properties of basalt fiber and graphene reinforced polyamide 6 hybrid composites*. Journal of Reinforced Plastics and Composites, **35**, 1671–1681 (2016).
- [4] Szakács J., Mészáros L.: *Effect of graphene content to the deformation components of basalt fiber reinforced nylon 6 hybrid composites*. Fiber Society Spring 2014 Technical Conference: Fibers for Progress, **1**, 191–192 (2014).
- [5] Mészáros L., Szakács J.: *Elastic recovery at graphene reinforced PA 6 nanocomposites*. NANOCON 2013 - Conference Proceedings, **1**, 51–55 (2013).
- [6] Szakács J., Mészáros L.: *Effect of Fiber Contents on Fatigue Behavior of Injection Molded Polyamide 6 Matrix Composites*. Periodica Polytechnica Mechanical Engineering, **61**, 74–78 (2017).