FIATAL MŰSZAKIAK TUDOMÁNYOS ÜLÉSSZAKA XIX.

Kolozsvár, 2014. március 20–21.

SZÉNSZÁL/SZÉN NANOCső/SZÉN NANOSZÁL ERŐSÍTÉSŰ HIBRID KOMPOZITOK FEJLESZTÉSE REPÜLÉSTECHNIKAI ALKALMAZÁSOKHOZ

DEVELOPMENT OF CARBON FIBER/CARBON NANOTUBE/CARBON NANOFIBER REINFORCED HYBRID COMPOSITES TO APPLICATIONS IN FLIGHT TECHNOLOGY

TÓTH Levente Ferenc

*Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Polimertechnika
Tanszék. 1111Magyarország, Budapest, Műegyetem rkp. 3, levente8912@gmail.com*

Abstract

In my research I have produced carbon fiber/carbon nanotube/carbon nanofiber reinforced hybrid composites. The samples were inspected in the aspect of mechanical and flame retardancy. I applied Charpy impact test and Mass loss calorimeter. To be able to compare the flame retardant properties twelve different types of composites were prepared, in the case of the mechanical measurement four kinds of samples were examined. The carbon nanofiber layers were made by electrospinning method, followed by stabilization and carbonization.

Keywords: carbon fiber, carbon nanotube, carbon nanofiber, composite.

Összefoglalás

Kutatásom során szénszál/szén nanocső/szén nanoszál erősítésű hibrid kompozitokat készítettem, amelyeket mechanikai és éghetőségi szempontból vizsgáltam meg. A mérések során Charpy-féle ütvehajlító vizsgálatot és Mass loss kaloriméteres vizsgálatot alkalmaztam. A kompozitok éghetőségének összehasonlításához összesen 12 különböző fajta mintát készítettem el, a mechanikai mérésnél négy típust vizsgáltam meg.

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

Kulcsszavak: szénszál, szén nanocső, szén nanoszál, kompozit.

Rövidítések

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)

1. Bevezetés

A műszaki termékek fejlődése folyamán igen látványos eredményt értek el az anyagtudomány területén az elmúlt évtizedekben. Újításai szinte minden iparágban nyomon követhetőek, és még máig sem ért véget az újszerű anyagok fejlesztése.

Vizsgálataim során olyan epoxigyanta mátrixú hibrid nanokompozitokat állítottam elő, amelyben a felhasznált szénszálak és szén nanoszálak rétegek formájában vannak jelen, míg a nanocsövek, mintától függően, az epoxigyantába és a szén nanoszálak alapanyagába lettek egyenletesen elkeverve.

2. Felhasznált anyagok

Mátrixanyagként MR-3012 típusú epoxi gyantát használtam, melyhez MH-3111-es térhálósítószer kevertem. Hagyományos szénszálként unidirekcionális Zoltek Panex 35 UD300 típusú kötött kelmét alkalmaztam. További erősítőanyagként Baytubes C 150 HP típusú többfalú szén nanocsövet választottam. 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 nanoszálakat magam állítottam elő, minden esetben 2 m/m% nanocsövet tartalmaznak.

3. Szén nanoszál rétegek előállítása

A nanoszálakat PAN prekursor anyagból, elektromos szálképzés módszerével készítettem el. A technológia lényege, hogy a bevezetett magasfeszültség hatására létrejövő elektrosztatikus erő a polimer oldatot olyan ultrafinom szálakká alakítja át, amelyeknek az átmérője nanométeres nagyságrendbe esik. Ehhez eszközként egy – korábban a tanszéken kifejlesztett – elektrosztatikus szálképző berendezést használtam, melynek alapját egy elektromos motorral hajtott forgó fej adja. Ebbe a fejbe csövön keresztül érkezik a PAN oldat egy fecskendőből. A hengersizmetrikus, külső átmérőjénél peremmel rendelkező fejre egy hasonló méretű fedél illeszthető, így az érkező oldat csak a perem és a tányér közötti résen tud kiáramlani (1. ábra (a) és (b)). Egy tápegység segítségével két elektróda között elektrosztatikus teret tudunk létrehozni. Az egyik elektróda a fej fölé elhelyezett állítható magasságú fém lap, míg a másik maga a fej. Ennek köszönhetően 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. A PP két oldalról egy-egy hengerre van felcsavarva, ez a megoldás biztosítja a folyamatos szálképzés lehetőségét. Ezzel az eljárással olyan nanoszálrétegeket lehet gyártani, melyben a nanoszálak folytonosak, nem rendelkeznek kitüntetett iránnyal, tehát elhelyezkedésük teljesen véletlenszerű [1, 2].

(a)

(b)

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

A PAN szálak előállítása után, a stabilizálás következik levegő atmoszférában, végezetül nitrogén atmoszférában kell karbonizálni a félkész szálakat [3]. 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 [4, 5].

4. Charpy-féle ütvehajlító vizsgálat

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.

A létrejövő maximális erőről a műszer ad tájékoztatást. 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 a pontot neveztem el végpontnak. Értékét a következő módon számítottam ki:

$$\sigma_{\text{ütvég}} = E/A \quad (1)$$

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

Az ütve hajlító szilárdságot a nanocsövek és a nanoszálak jelenléte is növelte (2. ábra (a)). Az EH jelű minta átlagos ütve hajlító szilárdsága 78,3 kJ/m², míg az EHC és EHS_R típusúaké 82,7 és 86,4 kJ/m² 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 kJ/m² az ütve 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 ütve 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 N, míg EHS_R jelű mintánál 823,9 N a törés során fellépő maximális erő, ez 29,0% növekedést jelent. Az EHC és EHCS_R típusoknál a maximális erő rendre 591,9 és 727,6 N, ami 22,9% javulást mutat (2. ábra (b)).

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

5. Mass loss kaloriméteres vizsgálat

Ezt a vizsgálatot összesen 12 féle mintán végeztem el (1. táblázat). Négy típus nem tartalmaz hagyományos szénszálat, ezek referenciaként szolgálnak.

A szén nanocsövek csökkentik az EC és ECS_AF mintáknál a maximális és a teljes hőkibocsátást a nanocsövet nem tartalmazó változatukhoz képest. Ugyanakkor a nanocsövek a négy hagyományos szénszálat is tartalmazó típusnál az előzőtől eltérő eredményt mutattak, növelték a maximális és a teljes hőkibocsátást is (1. 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 szénszálat tartalmazó kompozitoknál viszont hátrányos égésgátlási szempontból. Kutatásom témáját tekintve itt fontos megemlíteni, hogy a repülőgépiparban csak olyan változatokat fognak alkalmazni, amelyek tartalmaznak hagyományos szénszálat, 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 (1. táblázat).

A hagyományos szénszálakat is tartalmazó mintáknál mind a teljes és a maximális hőkibocsátást kis mértékben növelték a szén nanoszálak. 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. 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.

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

Minta típusa	Meggyulladás ideje (s)	Égési sebesség (g/s)	Teljes hőkibocsátás (MJ/m ² g)	Maximális hőkibocsátás (kW/m ²)
E	22	0,262	2,100	682,3
EC	24	0,195	1,982	658,6
ES_AF	22	0,185	1,938	448,7
ECS_AF	27	0,162	1,747	363,9
EH	44	0,099	0,469	162,3
EHC	44	0,107	0,486	174,2
EHS_R	51	0,110	0,546	164,2
EHCS_R	40	0,109	0,591	189,0
EHS_AF	40	0,123	0,493	168,1
EHCS_AF	45	0,132	0,516	181,5
EHS_M	51	0,117	0,485	162,8
EHCS_M	43	0,114	0,633	200,9

8. Következtetések

Vizsgálataim alapján kimondható, hogy a minták keresztmetszetükre vonatkoztatott ütte hajlító szilárdsága 80-90 kJ/m², a szén nanocsövek 6-7%-kal, a szén nanoszálak 10-12%-kal javították az eredményeket. Égésgátlás szempontjából a hagyományos szénerősítést is tartalmazó minták esetében a nanocsövek, illetve együttes alkalmazásuk nanocső tartalmú nanoszál rétegekkel kedvezőtlen, mivel növelik a teljes és a maximális hőkibocsátást. Ez a hatás elkerülhető égésgátló adalékanyagok hozzáadásával.

Irodalom

- [1] A. Baji, Y.-W. Mai, S.-C. Wong, M. Abtahi, P. Chen: *Electrospinning of polymer nanofibers: Effects on oriented morphology, structures and tensile properties*. 2010, Composites Science and Technology, 70, 703 – 718.
- [2] S. K. Nataraj, K. S. Yang, T. M. Aminabhavi: *Polyacrylonitrile-based nanofibers – A state-of-the-art review*. 2012, Progress in Polymer Science, 37, 487– 513.
- [3] G.U. Shu-ying, W.U. Qi-lin, R.E.N. Jie: *Preparation and surface structures of carbon nanofibers produced from electrospun PAN precursor*. 2008, New Carbon Materials, 23, 171– 176.
- [4] M. Wu, Q. Wang, K. Li, Y. Wu, H. Liu: *Optimization of stabilization conditions for electrospun polyacrylonitrile nanofibers*. 2012, Polymer Degradation and Stability, 97, 1511-1519.
- [5] T.-H. Ko, T.-C. Day, J.-A. Perng: *The characterization of PAN-based carbon fibers developed by two-stage continuous carbonization*. 1993, Carbon, 31, 765-771.