

nak és koncentrációjának (0 – 5  $m/m$  CNT, 0 – 10  $m/m$  grafit vagy 0 – 10  $m/m$  korom) függvényében szigetelő és alacsony ellenállású vezető anyagokat kapunk. Az alacsony ellenállású DC vezetőképességet mutató minták konstans AC vezetőképességet mutatnak egészen a 100 kHz-es frekvenciáig. A jó szigetelő minták impedanciája csak magasabb frekvencián mérhető. Ezek a minták tipikus kapacitív jelleget mutatnak, a minta, mint dielektrikum diszperziót nem mutatott, konstans dielektrikumként viselkedett. A karbon adalékolás főként az elektromos tulajdonságokat befolyásolja, úgymint a szigetelő – vezető átmenet, de egyéb paraméterek, mint a porozitás és morfológia erősen módosítják a hozzáadott karbon adaléktípusok aktuális tulajdonság módosító hatását. További magasabb frekvencia tartományban végzendő AC impedancia mérésekkel és kiegészítő dielektromos vizsgálatok alapján több információt kaphatunk a karbon erősítésű szilícium-nitrid elektromos tulajdonságainak mélyebb megértéséhez.

## Felhasznált irodalom

[1] Z. Kónya, I. Vesselényi, K. Niesz, A. Kukovecz, A. Demortier, A. Fonseca, J. Delhalle, Z. Mekhalif, J. B. Nagy, A. A. Koós, Z. Osváth, A. Kocsonya, L. P. Biró, I. Kiricsi, Large scale production of short

functionalized carbon nanotubes, Chem. Phys. Lett. **360** (2002) 429-435.

- [2] Cs. Balázs, Z. Kónya, F. Wéber, L. P. Biró, P. Arató, Preparation and characterization of carbon nanotube reinforced silicon nitride composites, Mat. Sci. Eng. C **23/6-8** (2003) 1133-1137.
- [3] Cs. Balázs, F. Wéber, Zs. Kövér, Z. Kónya, I. Kiricsi, L. P. Biró, P. Arató, Development of Preparation Processes for CNT/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Composites, Key Engineering Materials, **290** (2005) 135-141.
- [4] Cs. Balázs, Z. Shen, Z. Kónya, Zs. Kasztovszky, F. Wéber, Z. Vértesy, L. P. Biró, I. Kiricsi, P. Arató, Processing of carbon nanotube reinforced silicon nitride composites by spark plasma sintering, Composite Science and Technology, **65** (2005) 727-733.
- [5] Model SR530 Lock-in Amplifier, User Manual, Stanford Research Systems, 1997.
- [6] A. Tschöpe, E. Sommer, R. Birringer, Grain size-dependent electrical conductivity of polycrystalline cerium oxide ceramic composites. Solid State Ionics, **139** (2001) 255-265.
- [7] F.C. Fonseca and R. Muccillo, Impedance spectroscopy analysis of percolation in (yttria-stabilized zirconia)-yttria. Solid State Ionics **166** (2004) 157-165.

# A konzolidáltság mértékének hatása az önerősítéses kompozitok mechanikai tulajdonságaira

Bárány Tamás\* – Izer András\* – Czigány Tibor\*

## Bevezetés

Napjainkban az anyagfejlesztés egyik kulscs kérdése a termék újrafelhasználhatósága az életciklusa végén. Az autópárhazban e kérdés fontosságát jellemzi az az európai uniós irányelv (2000/53/EC EU – End-of-Life Vehicle [ELV]) [1], amely szerint 2015-re a járműipari alkatrészek 95%-a újrafelhasználható kell legyen. Mindez számos problémát vet fel, hiszen ha azt figyelembe vesszük, hogy egy autó tervezett életkora 10 év, akkor már ebben az évben gyártott autókban is meg kellene felelni ezen irányzat előírásának. Jelenleg azonban az e célra alkalmazott polimer kompozitok – amelyekben főként üvegszál erősítést alkalmaznak – nem teljesítik e követelményt. A világban az elmúlt tíz évben jelentős kutatások kezdődtek meg olyan anyagok kifejlesztésére, amelyek alkalmasak lehetnek az üvegszál erősítésű polimer kompozitok kiváltására. Cél az, hogy legalább azonos tulajdonságok biztosítása mellett, az újrahasznosítás kérdése egyszerűen megoldható legyen. Egyik lehetőség a természetes szálak alkalmazása, azonban ebben az esetben is meg kell oldani a szál és a mátrix szétválasztását, illetve a mechanikai tulajdonságai messze elmaradnak az üvegszál erősítésű kompozitokéval szemben [2]. A második lehetséges alternatíva az önerősítéses polimer kompozitok kifejlesztése, amelyeknél mind a mátrix, mind a nagy szilárdságú erősítőszál azonos típusú polimerből áll. E típusú kompozitok előnyei, hogy az újrahasznosítás egyszerűen megoldható, kiváló a mechanikai tulajdonságaik, illetve akár 50%-os tömegcsökkenés is elérhető az üvegszál erősítésű (GF) kompozitokhoz képest, amely közvetve hozzájárul a környezetünk védelméhez (a kisebb tömeg miatt kevesebb az üzemanyag felhasználása). Az önerősítéses kompozitok fejlesztése két irányban indult meg, az egyik a kompaktálásos eljárás, míg a másik a koextrudálásos technika.

A kompaktálásos eljárást Ward, Hine és társai fejlesztették ki [3-6]. E technika lényege, hogy a terhelés alatt (constrained fiber) lévő polimer

szál felülete és magja másképp viselkedik, ezáltal a hőmérséklet emelkedésével először a felület, majd fokozatosan a keresztmetszet egyre nagyobb hányada olvad meg a szál közepe fele. A kutatás kulscs kérdése, hogy mekkora az a hőmérséklet, amelynél a szál olyan mértékben megolvad, hogy a megolvadt rész már képes lesz egy összefüggő mátrixot alkotni a lehetséges maximális száltartalom megtartása mellett. Kutatás eredményeképpen kiváló kompozitot tudtak kifejleszteni, amelyben a száltartalom több mint 70% [6]. Először az ultra nagy molekulásúlyú poli-tilénnel (UHMWPE) próbálkoztak, azonban később áttértek a polipropilénre (PP), illetve minden olyan szál esetében kipróbálták, amelyből szál képezhető [6]. Önerősítéses PP kompozit lemezek már kereskedelemben is kaphatóak Curv® márkanéven [7]. Az eljárás előnye a teljesen homogén, folytonos mátrix és a nagyon könnyű újrahazsnosítás, hátránya, hogy előállításához precíz technológiai háttérre van szükség, mivel a feldolgozás hőmérséklet-tartománya csupán néhány °C.

A koextrudálásos eljárást Peijs és társai fejlesztették ki polipropilénra [8]. A kompozit mátrixát az alacsonyabb olvadáspontú random PP kopolimer, amíg az erősítőanyagát a PP homopolimer alkotja. Az eljárás lényege, hogy a mátrix anyagát ráextrudálják az erősítőanyag magra, majd jelentős nyújtással kialakítják a szál nagy szilárdságát. Hasonló előnyökkel jellemezhető, mint az előzőekben bemutatott kompozit, továbbá, ebben az esetben a feldolgozás hőmérséklet-tartománya már kb. 20–25°C. E technológiával gyártott kompozit lemezekben 80%-nál is nagyobb száltartalom érhető el. E típusú kompozit a kereskedelemben a Pure® márkanéven [9] kapható.

Mindkét eljárás a szálak egyesítését, kompozitá kompaktálását préseléssel végzi. A préselés közben alkalmazott nyomás, hőmérséklet és hőntartási idő jelentősen befolyásolja a kompozit konzolidáltságát, azaz más szavakkal, hogy milyen mértékben nedvesítette, fogja körbe a mátrix az erősítőszálakat, mennyire alkot a mátrix folytonos, összefüggő „közeget”. Természetesen mind a három, előbb említett technológiai paraméter növelése növeli a konzolidáltság fokát.

Összegzőként elmondható, hogy mindkét módszer kiváló alternatív

\* Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Polimertechnika Tanszék, 1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3.

va az üvegszál erősítésű PP kompozitok helyett olyan esetekben, amikor az alakadáshoz valamelyik melegeformázásos technológiát alkalmaznak. Egyetlen egy hátrányuk, amely valószínűleg az elterjedésüket jelenleg is gátolja, hogy árúik nem versenyképes az üvegszál erősítésű PP kompozitokéival. Magasabb árát okozhatja a kompaktálásos eljárás esetében a precízebb technológiai környezet, míg a koextrudálásos technika esetében az eggyel több technológiai lépés (koextrudált szálak előállítás). E tényező kiküszöbölésére a Tanszékünkön kutatásokat kezdünk olyan önerősítéses kompozit előállítására, amely teljes mértékben a kereskedelemben kapható alapanyagokra épül, ezáltal árban is versenyképessé válik a PP-GF kompozitokkal. E tanulmány célja bemutatni azt, hogy milyen mértékben befolyásolja a konszolidáltság foka az önerősítéses kompozitok mechanikai tulajdonságait.

**Felhasznált anyagok**

Az önerősítéses kompozit erősítőanyagául a Slovnaft által gyártott PP szálát alkalmaztuk (olvasáspontja 171°C, átlagos átmérő 40,2±1,8 mm, átlagos szilárdság 465±32 MPa). Az erősítőszálakból kártolt és tűnemezelt paplant készítettünk. A kompozit mátrix anyagául 100 µm vastagságú Borealis által gyártott béta-polipropilén [10-11] fóliát alkalmaztunk.

Az önerősítéses kompozit lapokat „film-stacking” módszerrel (a mátrix fóliát és az erősítő réteget váltakozva, rétegesen elrendezve) préseléssel készítettük különböző préselési hőmérséklettel és hőtartási idővel, de állandó préselési nyomás mellett.

**Vizsgálati módszerek**

A szakítóvizsgálatokat Zwick Z020 típusú univerzális szakítógépen végeztük el szabvány szerinti 1B piskóta próbatesteken 5 mm/perc vizsgálati sebességgel, szobahőmérsékleten [12]. A rugalmassági modulus meghatározásához videoextenzométert használtunk.

A dinamikus ejtősúlyos vizsgálatot Ceast Fractovis 6785 típusú, számítógéppel vezérelt berendezésen végeztük, szobahőmérsékleten a következő beállításokkal: 229,05 J; a dárda átmérője 20 mm; tömege 23,357 kg, indítási magasság 1 m [13].

**Eredmények**

Az önerősítéses kompozitok előállításából adódóan a préselési hőmérséklet, a nyomás és a hőtartási idő függvényében a kompozit lapok konszolidáltsága erősen változik. E típusú kompozitok feldolgozási tartományát a mátrix és az erősítőanyag olvasáspontja határozza meg. E tartomány akár 25°C is lehet, azonban még ez sem éri el a mátrix anyag hagyományos feldolgozásoknál (pl. extrudálás, fröccsöntés) beállított hőmérsékletet. Ezért ebben a tartományban a hőmérséklet jelentősen befolyásolja az anyag viszkozitását, amely jelen esetben értelmezhető úgy, hogy a mátrix milyen mértékben tud bejutni az erősítőszálak közé, jelentősen befolyásolva az anyag konszolidáltságát. Hasonlóan a hőmérséklethez, a hosszabb hőtartási idő is (elméletben hosszabb idő áll rendelkezésre a mátrixnak a szálak nedvesítésére) és a préselési nyomás is növeli a kompozit konszolidáltságát. E tényezőt természetesen még számos más tényező is befolyásolja (mátrix/erősítőanyag hányada, az erősítőstruktúra vastagsága és tömörsége, a mátrix anyag folyóképessége).

A másik tényező, amit figyelembe kell venni, hogy az erősen orientált szálak nagy szilárdságát a nagy orientáció biztosítja. A hőmérséklet növekedésével a molekulaláncok relaxációja megy végbe, amelynek a sebessége a hőmérséklet növekedésével exponenciálisan nő. A relaxációval párhuzamosan az orientáció csökken, ezáltal a szilárdság is. E jelenséget is számításba kell venni a technológiai jellemzők megfelelő meghatározásánál, beállításánál.

Az 1. táblázat a különböző hőmérsékleten és hőtartási idővel legyártott kompozit lapok tulajdonságait: a rugalmassági modulus ( $E_1$ ), a szakítószilárdságot ( $\sigma_1$ ), és a perforációs energiát ( $E_p$ ) mutatja be. A

táblázat tartalmazza a mátrix (M) és a kereskedelemben kapható kétfajta önerősítéses kompozit lap hasonló vizsgálatokkal meghatározott mechanikai tulajdonságait is.

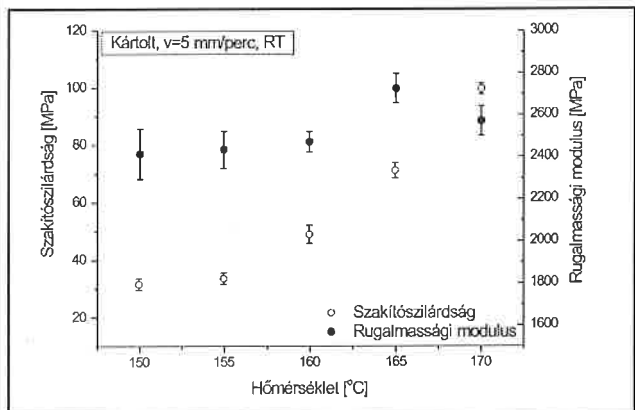
1. táblázat. A rugalmassági modulus, a szakítószilárdság, és a perforációs energia értékei

Kód	Préselési hőmérséklet (°C)	Hőtartási idő (perc)	Névtleges szálltartalom (%)	$E_1$ (MPa)	$\sigma_1$ (MPa)	$E_p$ (J/mm)
M	170	2	-	1810,0±120,7	32,8±1,9*	16,6±3,3
C1	150	2	50,1	2412,4±118,7	31,6±2,0	27,7±3,4
C2	155	2	49,9	2432,1±88,3	33,5±2,0	24,4±4,0
C3	160	2	49,3	2469,8±276,0	48,9±3,2	24,8±1,7
C4	165	2	49,6	2723,4±57,5	71,2±2,6	21,0±1,8
C5	170	2	49,8	2570,9±69,8	99,7±5,8	18,2±2,5
C6	160	10	49,9	2642,6±83,6	49,2±6,1	25,1±1,4
C7	160	20	49,6	2644,0±22,5	54,4±0,6	26,0±3,3
Pure <sup>®</sup>			>80	6139,7±199,3	199,3±3,9	36,1±2,9
Curv <sup>®</sup>			>70	2947,2±71,1	117,1±0,9	18,1±0,2

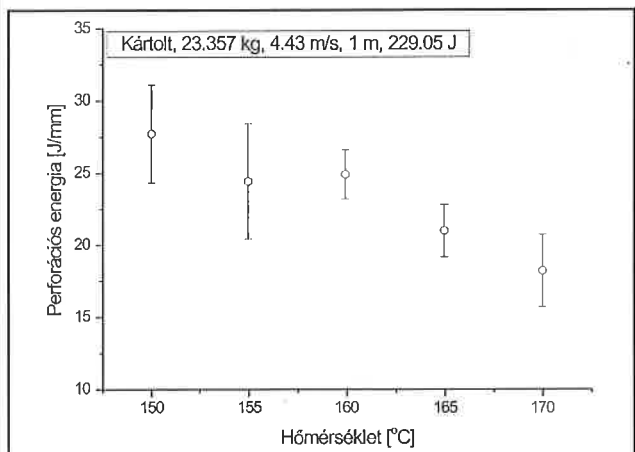
\* folyási feszültség

Az 1. ábra a szakítószilárdság, illetve a rugalmassági modulus változását mutatja be a préselési hőmérséklet függvényében. A szakítóvizsgálatok eredményei alapján megállapítható, hogy mindkét tulajdonság értéke növekszik a növekvő feldolgozási hőmérséklettel (a vizsgált hőmérséklet-tartományban: 150 – 170°C), bár az  $E_1$  kisebb mértékben, mint a  $\sigma_1$ . Azonos préselési nyomás és hőtartási idő mellett a növekvő préselési hőmérséklet jelentősen befolyásolja az előállított kompozit lapok konszolidáltságát. Jobb konszolidáltság főleg a szakítószilárdságot növeli, amíg a rugalmassági modulus kevésbé.

Az ejtősúlyos vizsgálatok alapján meghatároztuk mindegyik kompozit lemezre a perforációs energia értékét ( $E_p$ ), amelyeket az 1. táblázat



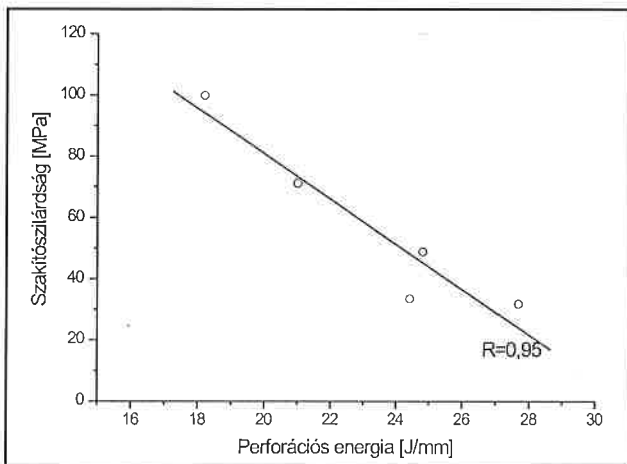
1. ábra. A szakítószilárdság és a rugalmassági modulus a préselési hőmérséklet függvényében



2. ábra. A perforációs energia a préselési hőmérséklet függvényében

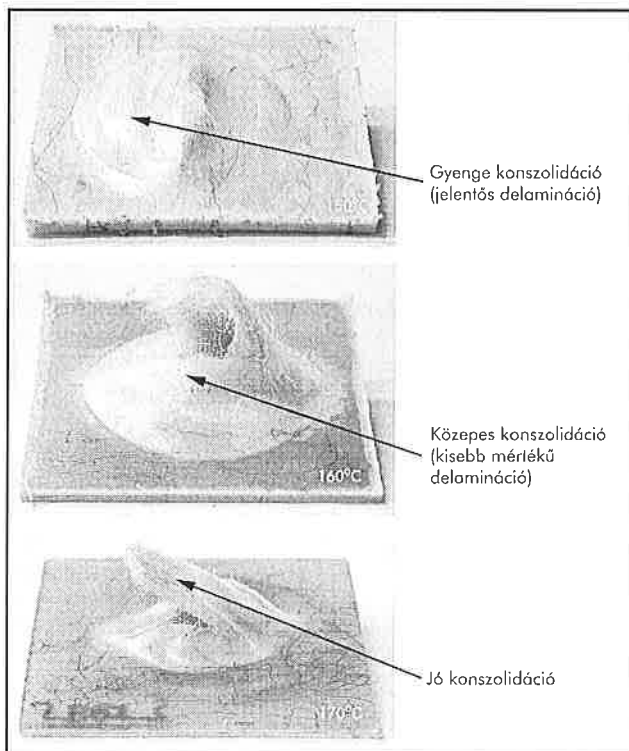
tartalmaz. A 2. ábra a  $E_p$  változását mutatja be a hőmérséklet függvényében. Megfigyelhető, hogy ez a jellemző a hőmérséklet, azaz a konszolidáció fokának növekedésével csökkenő tendenciát mutat ellentétben a szakítóvizsgálati eredményekkel.

**Összefoglalva**, a konszolidáltság fokának növekedésével a síkbeli (in-plane) mechanikai tulajdonságok (az  $E_1$  kisebb mértékben, a  $\sigma_1$  karakterisztikusabban) növekednek, de a síkra merőleges igénybevétellel szembeni ellenállás, a perforációs energia csökken. Mivel a  $\sigma_1$  és a  $E_1$  is jól jellemzi a konszolidáltságot a kompozitnak, így elvárható a jó korrelációs kapcsolat a perforációs energiával, amelyet a 3. ábra mutat be.



3. ábra. A szakítószilárdság és a perforációs energia közötti kapcsolat

Megjegyzendő, hogy az egyik tulajdonságot csak a másik rovására tudjuk növelni, tehát a konszolidáltság fok meghatározza az önerősítéses kompozit alkalmazási területét. Olyan alkalmazásoknál, amikor inkább síkra merőleges igénybevétel a jellemző (pl. járművek alsó burkoló lemeze esetén jellemző igénybevétel a köfelverődés), és nem fontos a síkbeli szilárdsági jellemzők, akkor alkalmasabb lehet a gyengébben konszolidált lemez is.



4. ábra. A különböző hőmérsékleten (150, 160 és 170°C-on) gyártott lemezek tipikus tönkremenetele ejtő súlyos vizsgálat során

A hőntartási idő hatását szintén vizsgáltuk. Megfigyelhető, hogy a hosszabb hőntartási idő (vö. 1. táblázat) nem befolyásolja jelentősen egyik vizsgált tulajdonság értékét sem ( $E_1$ ,  $s_1$ ,  $E_p$ ).

Összehasonlítva az általunk fejlesztett kompozit lemezek meghatározott jellemzőket a kereskedelemben kapható lemezek meghatározottakkal, megállapítható, hogy a szöveterősítésű Curv® kompozit jellemzőit megközelítettük. Ha azt is figyelembe vesszük, hogy a szövet erősítés mindig erősebb struktúra, mint a kártolt, illetve a Curv® esetében a szálltartalom több mint 70%, akkor az általunk elért eredmények nagyon biztatóak. Másrészt azonban a Pure® kompozit minden tekintetben jelentősen felülmúl minden más típusú önerősítéses polipropilén kompozitot, viszont nagyon drága, különösen az általunk kifejlesztetthez képest.

### Tönkrementeli formák vizsgálata

A részben konszolidált rendszerek a terhelés hatására minden esetben delaminációval mennek tönkre. A delamináció mértéke a konszolidációs fok növekedésével csökken, amely jól megfigyelhető a 150, 160 és 170°C-on gyártott lemezekből kivágott ejtősúlyos próbatesteken (4. ábra). A 170°C-on gyártott lemezből kivágott próbatesten jól látszik, hogy csak csekély mértékű delamináció következett be, a szál és a mátrix jobb adhéziója figyelhető meg.

### Összefoglalás

E tanulmány célja az önerősítéses kompozitok kifejlesztésén túl a konszolidáltság fok hatásának vizsgálata a mechanikai tulajdonságokra. A kompozit mátrix anyagául béta-polipropilén fólia, erősítőanyagául kártolt és tűnemezt, nagy szilárdságú polipropilén szál szolgált. A feldolgozhatóságot a közöttük lévő olvadáspont különbség biztosította (kb. 20°C). A kompozit lapokat „film-stacking” módszerrel, préseléssel állítottuk elő különböző hőmérsékleten és hőntartási idővel. A kompozit lemezek statikus mechanikai és dinamikus ejtősúlyos vizsgálatokat végeztünk. A vizsgálati eredmények alapján megállapítható, hogy a magasabb feldolgozási hőmérséklet hatására a szakítószilárdság és a rugalmassági modulus nő, míg a perforációs energia csökken, amely a kompozit konszolidáltság fokának növekedésére vezethető vissza. A szakítószilárdság és a perforációs energia között jó korrelációt tapasztaltunk.

### Köszönetnyilvánítás

A cikkben közölt kutatási eredmények megszületését a Magyar Tudományos Akadémia Bolyai János Kutatási Ösztöndíja támogatta.

### Irodalomjegyzék

- [1] Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 September 2000 on end-of-life vehicles, (2000)
- [2] Wambua-P., Ivens J., Verpoest I.: Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics? Composites Science and Technology 63 (2003), 1259-1264
- [3] Ward I. M.: Developments in oriented polymers, 1970–2004, Plastics, Rubbers and Composites 33 (2004), 189-194
- [4] Ward I. M., Hine P. J.: The science and technology of hot compaction, Polymer 45 (2004), 1413-1427
- [5] Hine P. J., Ward I. M., Teckoe J.: The hot compaction of woven polypropylene tapes, Journal of Materials Science 33 (1998), 2725-2733
- [6] Hine P. J., Ward I. M.: High Stiffness and high impact strength polymer composites by hot compaction of oriented fibers and tapes, in Mechanical Properties of Polymers based on Nanostructure and Morphology (eds.: F. J. Baltá-Calleja and G. H. Michler), Chapter 16, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, (2005), pp. 683-727
- [7] www.curvonline.com
- [8] Peijs T.: Composites for recyclability, Materials Today 6 (2003), 30-35
- [9] www.lankhorst-indutech.nl
- [10] Offenlegungsschrift DE 10237803A1 (Inventor: Karger-Kocsis J.) to Institut für Verbundwerkstoffe GmbH
- [11] Varga J., Ehrenstein, G. W. in „Polypropylene: An A-Z Reference”, (Ed.: Karger-Kocsis J.), Kluwer, Dordrecht, (1999), pp.51-59
- [12] DIN EN ISO 527: Bestimmung der Zugeigenschaften, Deutsches Institut für Normung, (1996)
- [13] Liu T. M., Baker W. E.: Instrumented dart impact evaluation of linear low density polyethylene at controlled impact energy, Polymer Engineering and Science 31 (1991), 753-763