



Budapesti Műszaki- és Gazdaságtudományi
Egyetem



Építőanyagok és Magasépítés Tanszék

**Szénszálak felületi tulajdonságainak javítása
szálerősített cementkötésű kompozitba történő
alkalmazáshoz**

TDK kutatás

Egri Mátyás

BSc. II. éves hallgató

Konzulensek:

Dr. Kopecskó Katalin, *Geotechnika és Mérnökgeológia Tanszék,*

Dr. Balázs L. György, *Építőanyagok és Magasépítés Tanszék*

Zaid A. A. Khaiqani, *Építőanyagok és Magasépítés Tanszék*

Budapest, 2023.

Tartalomjegyzék

Absztrakt	3
Abstract in English	4
1. Bevezetés, a kutatás célkitűzései	5
2. Irodalmi áttekintés	5
2.1. Szénszálak, előállítás és tulajdonságok	5
2.2. A szénszálak alkalmazási körei	7
2.3. A szénszálak cementmátrixba ágyazása	8
2.3.1. Cementmátrix előnyei	9
2.3.2. Szénszál alkalmazásának formája betonban	9
2.3.3. Alkalmazási nehézségek és próbálkozások megoldásukra	10
2.4. Cementkötésű mátrixba ágyazott szénszál kötegek.....	15
3. Kísérleti terv.....	16
3.1. A kutatás során vizsgált száltípus	16
3.2. A kutatás során alkalmazott felületkezelő módszerek.....	17
4. Vizsgálati módszerek	18
4.1. A minták előkészítése az elektronmikroszkópos vizsgálathoz.....	18
4.2. A pásztázó elektronmikroszkóp működésének elméleti háttere	19
5. Eredmények	21
6. Következtetések	26
7. Kitekintés	27
8. Köszönetnyilvánítás	27
9. Hivatkozások.....	28
10. Ábrajegyzék	30

Absztrakt

Jelen kutatás célja, hogy különböző típusú szénszálak esetében elősegítse azt, hogy a hidrofób tulajdonságú szénszálakat hidrofil (vizes) diszperz rendszerbe, betonba ágyazva, milyen eljárásokkal vagy anyagokkal tudjuk a felület nedvesíthetőségét elősegíteni és a szálak tapadási tulajdonságait javítani.

Vasbeton szerkezetek esetében a legnagyobb gyakoriságú tönkremeneteli jelenség az acélbetétek korróziója. Ez különösen veszélyes, ha a betonba kloridionok juthatnak be. A kloridionok által kiváltott ún. lyukkorrózió (pitting corrosion) azért veszélyes, mert ellentétben a karbonátosodás okozta korróziótól, akkor is létrejöhet, ha a beton pH értéke megfelelő (12 körüli), valamint a korrózió jelei kevésbé láthatóak a szerkezet felületén. A lyukkorrózió jelentős mértékben csökkenti az acélbetét terhelhetőségét, ami a biztonság csökkenéséhez vezet. Ennek kiküszöbölésére műgyantába ágyazott szálakat (aramid-, bazalt-, üveg- vagy szénszálakat), FRP (fiber reinforced polymer) betéteket alkalmaznak. A környezeti körülmények ismeretében az FRP betétekkel kiküszöbölhetők a várható károk. Ugyanakkor az FRP betétek esetében a magas hőmérséklettel szembeni ellenállóképesség korlátozza pl. a magasépítésben történő alkalmazásukat. Ennek kiküszöbölésére pl. a szénszálakat cementkötésű anyagba (pl. betonba) ágyazzák, ami jobban ellenáll a magas hőmérsékletnek, pl. tűz esetében, mint a műgyanta mátrix. A mátrix az ágyazó anyag, amelybe belekerülnek a szálak.

A szénszálak betonba történő ágyazása során azzal a feladattal kell megbirkózni, hogy a hidrofób szénszálak felületi tulajdonságait hogyan tudjuk megváltoztatni, javítani: milyen eljárások vagy anyagok alkalmazása javítja a szálak felületi nedvesíthetőségét, valamint későbbiekben, a beton szilárdulását és terhelését követően a tapadását. A szénszálak nedvesíthetőségére vonatkozó szakirodalom áttekintését követően különböző módszereket próbálunk ki, amelyek alkalmazásával a felületi tulajdonságok javulását várjuk. Ezek a módszerek elsősorban az ózon-, oxidáló savas vagy egyéb vegyszeres kezelések. A kezeletlen és kezelt szálak felületét, valamint a nedvesíthetőséget elsősorban mikroszkópi módszerekkel (sztereomikroszkóppal és pásztázó elektronmikroszkóppal) tanulmányozzuk.

A kutatás során szerzett ismereteket és eredményeket a jövőben vágott szénszál erősítésű cementkötésű kompozitok tulajdonságainak javítására használjuk fel.

Abstract in English

The target of this research is to promote the hydrophobic carbon fibers to change their behaviour to hydrophilic to being able to embed them in dispersed systems, like concrete. The main question is what type of proceed or material do we have to use to improve the wettability of the surface or how can we improve the adhesion of the fibers.

In the case of reinforced concrete structures, the most common deterioration is the corrosion of the steel rebar. It becomes extremely dangerous when chloride ions get in the concrete. The chloride-induced pitting corrosion is even more dangerous than the carbonation-induced corrosion because it can still be created if the pH value is appropriate, and it is less visible on the surface of the structure. The pitting corrosion reduces the load capacity enormously, which leads to the decrease of the safety. To eliminate this, they use FRP (fiber reinforced polymer) rebars which are fibers (carbon, basalt, aramid) embedded in synthetic resin. Being aware of the environmental conditions with the use of FRP rebars, the expected damages can be avoided. But as the FRP rebars are not resistant to high temperatures it limits the use of this material for example in high rise building constructions. To eliminate this the carbon fibers are embedded to cement-bounded materials (for example concrete), which resists better to the higher temperatures (in case of fire) than the synthetic resin matrix.

During the embedding of carbon fibers to concrete we have to cope with a task: how to change and improve the surface properties of the hydrophobic carbon fibers, what proceeds or materials can improve the wettability of the fiber's surface. After the solidification and the loading of the concrete we have to ensure the adhesion between the concrete and the carbon fibers. After the overviewing the literature of the wettability of carbon fibers we are trying different methods, which with the applications we expect improvement. These methods are primarily ozone, oxidizing acid or other chemical treatments. We will examine the surface of the untreated and treated fibers with microscopic method (stereo microscope and scanning electron microscope).

The results and acquired knowledge during the research will be used for improving the properties of cutted carbon fiber reinforced cement-bounded composites.

1. Bevezetés, a kutatás célkitűzései

Jelen kutatás célja, hogy a hidrofób tulajdonságú szénszálakat hidrofil diszperz rendszerbe, például betonba ágyazva, milyen eljárásokkal vagy anyagokkal tudjuk a felület nedvesíthetőségét elősegíteni és a szálak tapadási tulajdonságait javítani. A kutatás során öt különböző minta morfológiája lett megvizsgálva elektronmikroszkóp segítségével. A TDK kutatásom kapcsolódik a 2020-1.1.2-PIACI-KFI-2021-00252 számú „Innovatív, esztétikus előregyártott cementkötésű szénszál kompozit beton homlokzati és burkolati elemek kifejlesztése a MOLNÁRBETON Kft.-nél” című kutatás-fejlesztési projekthez, amelynek egyik résztvevője az Építőanyagok és Magasépítés Tanszék.

2. Irodalmi áttekintés

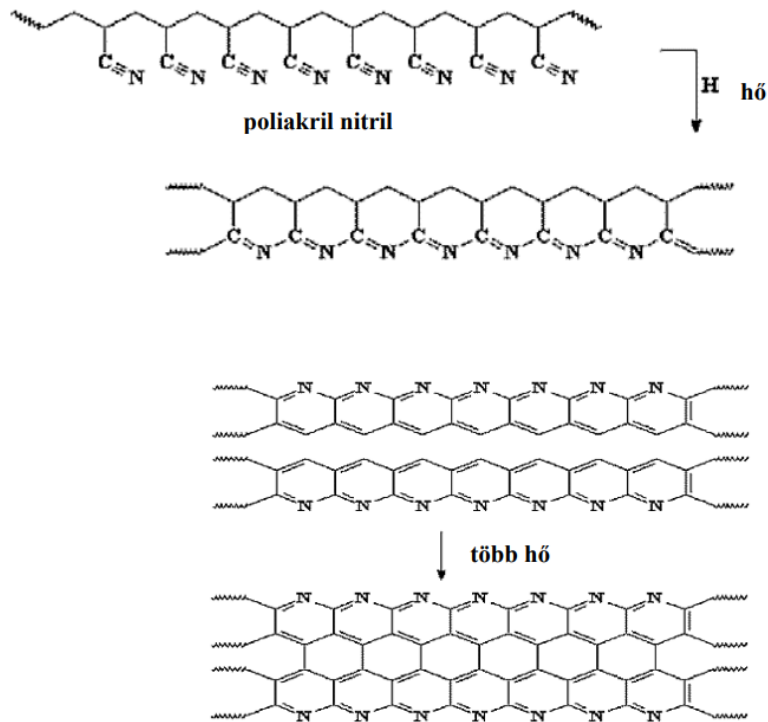
2.1. Szénszálak, előállítás és tulajdonságok

A szénszál kínálja a legnagyobb húzószilárdságot az összes kompozitokban alkalmazott erősítő szál közül, a kereskedelmi forgalomban elérhető szálak húzószilárdsága 207 GPa-tól egészen 1035 GPa-ig terjed. Általánosságban elmondható, hogy a kisebb sűrűségű szálak húzószilárdsága is gyengébb, ugyanakkor az ára kedvezőbb [1]. A szénszálakból készült kompozitok olyan alkalmazásokhoz megfelelőek, ahol a szilárdság, a merevség, a kis önsúly és a jó fáradási tulajdonságok egyaránt kritikus követelmények. Olyan esetekben is alkalmazhatóak, amikor a magas hőmérsékletnek, kémiai anyagoknak kell ellenállni vagy csillapítás szükséges [2]. További előnye a szénszálaknak, hogy alacsony a hőtágulási együtthatója. Emellett jó hő és elektromos vezető, amely alkalmazási területtől függően előny és hátrány is lehet [1].

Szerkezetileg a szénszál amorf szén és kristályos (grafit szerkezetű) szén keveréke. A magas húzószilárdságukat a grafitos forma adja, ahol párhuzamos rétegekben a szénatomok hatszögek csúcsában helyezkednek el. A szénatomokat kovalens kötések kötik össze minden egyes rétegen, a rétegek között viszont csak van der Waals erők működnek. A van der Waals erők (másodlagos kötéstípus) kölcsönhatása sokkal gyengébb, mint a kovalens kötés (elsődleges kötéstípus), ezért a szénszálak szerkezetében ez anizotróp viselkedést eredményez, azaz a mechanikai tulajdonságai a különböző vizsgált irányokban eltérőek lesznek [1].

Szénszálak előállításához elvileg bármely, elszenesítésre hajlamos, fibrális szerkezetű széntartalmú anyag alkalmas lehet, mivel a tiszta szénszálak szinte kizárólag szénatomot tartalmaznak. Emiatt a kiinduló anyagok lehetnek természetes szálak, például pamut, len,

kender és műszálak [3]. Szénszálak előállítására kétféle kiinduló anyagot használnak, textilalapú vagy kátrány alapú prekuzort. A leggyakrabban használt textil prekuzor a poliakril-nitril (PAN), amely poláris CN csoportokat tartalmaz, és ezek a szénlánc valamely oldalán véletlenszerűen helyezkednek el [1].



1.ábra: A szénszálak gyártásának lépései [3]

A poliakril-nitril (PAN) az akrilszál egyik formája, Az akril-nitril monomer polimerizációjával állítják elő. A PAN szálak fehér színűek, átlagos sűrűségük $1,17 \text{ g/cm}^3$, molekulaszervezetük hosszanti irányban orientált hosszú láncmolekulákból épül fel [3]. A PAN erősen poláris CN csoportokat tartalmaz, amelyek véletlenszerűen a szál valamely oldalán helyezkednek el. A szénszálakat nedvesen fonják PAN-ból, és megnyújtják magas hőmérsékleten, amíg a polimerszálak beállnak a szálak irányába. A megnyújtott szálakat ezután $200\text{-}300 \text{ }^\circ\text{C}$ -os levegőben pár órán át melegítik. Ebben az állapotukban a CN csoportok még az eredeti polimerlánc ugyanazon oldalán vannak, illetve némely CH_2 csoportok oxidálódtak. A következő lépésnél a szálakat magas hőmérsékleten, 1000 és $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ között melegítik inert atmoszférában, ekkor a szálak elszenesednek (karbonizálódnak). Eközben a húzást fenntartják, hogy a zsugorodást megakadályozzák. A szálak az oxigén és nitrogén atomok eltávolításával ebben az állapotban már szinte csak szénatomokat tartalmaz, és hatszög formára rendeződött a különböző rétegeken, azonban a rétegek egymáshoz képest még nincsenek tökéletesen

rendezve, emiatt viszonylag alacsony a húzószilárdság. Ezt követően a szálakat tovább melegítik, 2000 °C felett grafitosodnak, és rendezett formára állnak be. A rendezett szerkezetnek köszönhetően érjük el a magas húzószilárdságot. A szénszál tulajdonságai a kristályosság (grafitosodás) mértékétől és kristályhibáitól függenek [1]. A szénszálak előállításának lépéseit az *1. ábra* szemlélteti [3]. A szálakat, szálkötegeket gyártás során sokszor bevonják epoxi gyantával, amely összetartja a szálakat és egy külső bevonatot ad neki, azonban a gyártók nem adnak ki erről részletes információkat.

2.2. A szénszálak alkalmazási körei

A szénszálakat széles körben alkalmazzák a kedvező mechanikai tulajdonságaik, kis sűrűségük, valamint a korrózióval szembeni ellenállóképességük miatt [2]. Szénszállal erősített kompozitok már az 1960-as években kereskedelmi gyártásba kerültek [4]. A szénszálak alkalmazásának fő területei a gépészet, a repülőipar és az atomtechnika, de bármely más mérnöki ágazatban megtalálhatóak. Például közlekedési eszközöknél szénszállakból készülhet számtalan műszaki alkatrész, mint a csapágyak, fogaskerekek, ventilátor lapátok [2]. Karbon kompozitból készülnek szélturbinák, repülőgép szárnyainak és függőleges vezérsíkjainak egyes részei. Készülhet belőle vitorla, hajótest, kerékpár váz vagy gépjármű karosszéria is. Ezeknél az alkalmazásoknál polimerbe ágyazzák a szénszálakat, általában műgyantával rögzítik egymáshoz a szálakat és alakítanak ki belőle egy merev, esetenként rugalmas testet.

Építőmérnöki gyakorlatban szénszálak felhasználásával készítenek betéteket, szalagokat, illetve szöveteket. A mai napig legelterjedtebb megoldás során a betétek és szalagok esetén a szénszálakat pultrúziós eljárás során egymással párhuzamosan műgyantába ágyazzák. Ezeket nevezzük FRP (fiber reinforced polymer) betéteknek. A szövetek esetében vagy egymásra merőlegesen kerülnek elrendezésre a szálak, vagy a szövetet zárhatnak be egymással. A száltartalom mindkét irányban 0 és 100% között változhat, azaz előfordulhat, hogy egy szövet csak egyirányú szálakból áll, ebben az esetben csak szálirányra lesz teherviselő. Az acélbetéhez hasonló formájú FRP betéteket, valamint szöveteket elsősorban beágyazva alkalmazzák vasbeton szerkezetek megerősítésére, míg a szénszál szalagokat inkább utólagos megerősítésre használják (pl. megrepedt szerkezetre, teherbírás csökkenés esetében, stb.). A *2. ábra* ezeket az alkalmazásokat ábrázolja.

Még nem alkalmazott építőmérnöki alkalmazás, de már kutatások vizsgálják, hogy miként lehet a szénszál elektromos vezető tulajdonságát kihasználni. Úttestekről a hó és jég leolvasztásában hatékony megoldás lehet [5], valamint diagnosztikai célokra is alkalmazható lehet.



a)



b)



c)

2. ábra: Építőmérnöki alkalmazásban használt szénszálkötegek:

a) betét, b) szövet, c) szalag

2.3. A szénszálak cementmátrixba ágyazása

Az erősítés hatékonysága a cement mátrix kompozitban a kötés minőségétől függ az erősítő anyag (szénszálak kompozit) és a cementkő között. Mivel a cement vízbázisú, a kötés erőssége és minősége az erősítő anyag vízzel való nedvesíthetőségétől függ. Szénszál esetében ez a kötés jelentősen gyengébb cementpépbe ágyazva a polimer mátrixba ágyazotthoz képest [6]. Míg a szénszálakat többségében olyan alkalmazások során használják, ahol az ágyazó közeg polimer, leginkább műgyanta, amely jó tapadást képes biztosítani a szálak között, addig építőmérnöki alkalmazások során további előnyöket nyújthatna a vízbázisú cementmátrixba történő ágyazás, hiszen így a cement alapú betonnal homogénebb közeget tudna alkotni.

2.3.1. Cementmátrix előnyei

A cement mátrix alkalmazásának erősítésként számtalan előnye lehet a korábban bemutatottakon túl, a hagyományos acél vagy műgyantába ágyazott betétekhez képest.

Egy szerkezet életében rendkívüli teherként léphet fel például tűzeset. A legnépszerűbb építőanyagunkat, a betont általában elfogadható tűzállóság jellemzi. Amennyiben azonban hosszú ideig van kitéve magas hőmérsékletnek, erős mechanikai sérüléseket szenved, a cementpépben kémiai és mikroszerkezeti átalakulások mennek végbe. Ennek ellenére védeni képes önmagát az alacsony hővezetése miatt, ha repedések nem jelennek meg, és így lepattogás sem keletkezik. Egy vasbeton esetében az ilyen jellegű védelem pozitívan hat a benne erősítésként jelen lévő hagyományos acélbetétnek, vagy az újabb FRP betéteknek is, hiszen a beton belsejében ezeket nem éri olyan magas hőmérséklet, mintha közvetlenül érintkeznének a tűzzel (illetve magas hőmérséklettel). Az acél, valamint az FRP betétek ágyazó anyaga, a műgyanta is képlékennyé válik a magas hőmérséklet hatására, ezáltal elveszti teherbíró képességét. Az FRP betétekkel végzett korlátozott mennyiségű kutatás miatt még akkor is az acélbetéteket választják szívesebben, ha a szerkezeti kialakítás miatt, mint például önsúly csökkentés, vagy akár a korrózió szempontjából előnyösebb lenne a fémmentes kialakítás. Az FRP betéteknek az egyik legnagyobb előnyük az acélbetétekhez képest, akár műgyanta, akár cementbázisúak, hogy nem tudnak korrodálódni, kevesebb tönkremeneteli lehetőséggel kell számolni. Az FRP betétek sűrűsége jelentősen alacsonyabb az acéléhoz képest, így olyan alkalmazásokhoz is használható, ahol a kisebb tömeg a szerkezet szempontjából előnyös lehet. Ugyanakkor a műgyanta bázisú FRP betétek alkalmazása sebezhetőségük miatt kockázatos is lehet, valamint termomechanikus tulajdonságaik annyira változékonyak, hogy nehéz őket meghatározni [7]. Cementmátrixba azért lenne célszerű a szénzálakat helyezni erősítésként, mert így a felhasznált szálak a cementkő védelmében magas hőmérsékleten ellenállóbbak lesznek, a kompozit magas hőmérséklettel szembeni ellenállóképessége javul. Sebezhetőségük kisebb lesz, mint a műgyantába ágyazott szálaknak (FRP betéteknek), összességében nagyobb tűzvédelemmel rendelkeznek.

2.3.2. Szénzál alkalmazásának formája betonban

A szénzálakat többféleképpen tudjuk alkalmazni betonban. Az egyik lehetőség a szénzálászövettel erősített beton (TRC, carbon textile reinforced concrete) [8]. Vágott szálként felhasználhatjuk szálerősített betont készítéséhez. FRP betétek formájában a hagyományos acél erősítések helyett alkalmazhatjuk. A felmerülő problémákat, alkalmazási nehézségeket, próbálkozásokat a következő fejezet tárgyalja részletesen.

2.3.3. Alkalmazási nehézségek és próbálkozások megoldásukra

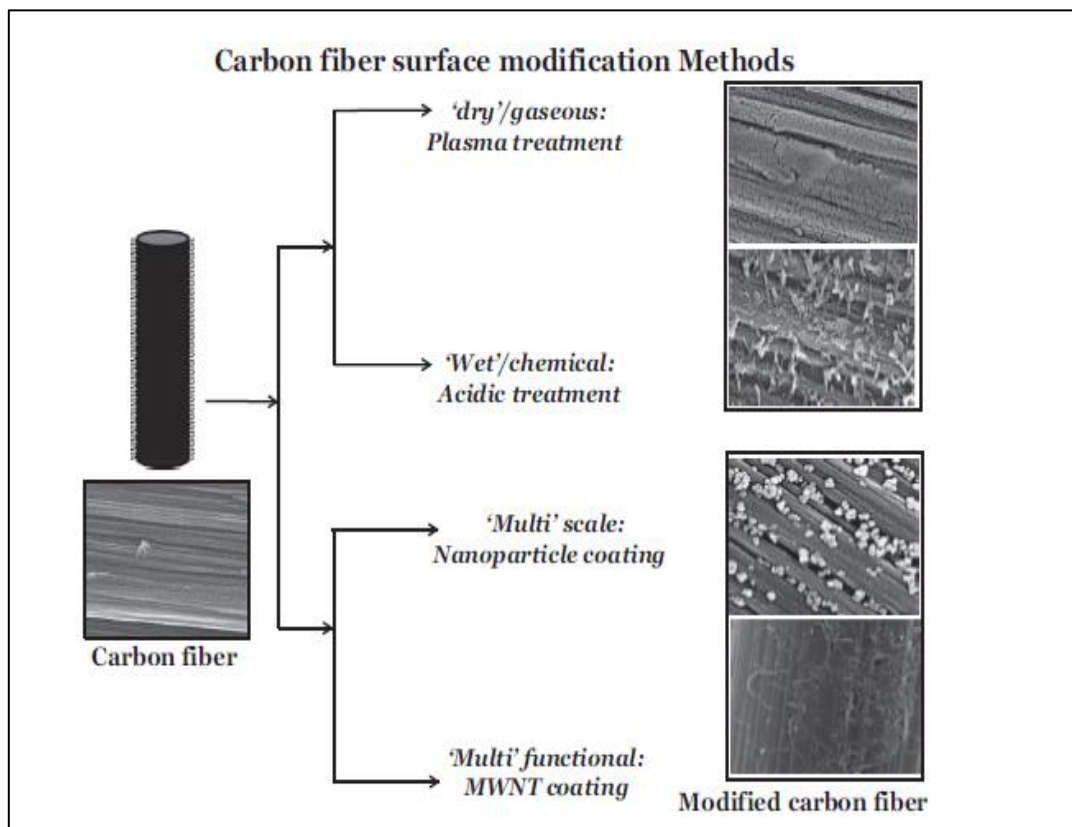
Sokféle felületi kezeléssel próbálkoztak már kutatók, hogy a szénszálak tapadását növeljék. A következő típusú módszerekkel próbálkoztak: a szénszál nedvesíthetőségének növelése a mátrix által, a szál gyenge külső rétegének az eltávolításával, szálakra külső réteggént felvitt polimer bevonattal, mechanikai kötéssel (porozitás növeléssel), kémiai kötéssel, vagy pedig olyan bevonat alkalmazásával, amely mindkét réteghez tapad, a szálhoz és a mátrixhoz egyaránt [2]. Egyaránt foglalkoztak a jobb kötés elősegítéséhez polimer- és vízbázisú mátrixban.

Lu, Fu, és Chung 1998-as kutatásukban [6] oxidációs kezeléssel három különböző anyagú szál nedvesítési tulajdonságait vizsgálták. Az oxidációs módszernél savas funkciós csoportokat hoznak létre a szénszál felületén, hatékonysága az oxidatív közeg koncentrációjától, a kezelés idejétől, a hőmérséklettől és nem utolsósorban a szénszál típusától függ. Általánosságban ez a módszer gázok vagy folyadékok, leginkább savak alkalmazásával megy végbe. Három szál, polietilén, acél, és szénszál nedvesíthetőségét vizsgálták, és ezeket hasonlították össze. Az általuk használt szénszál izotróp, kátrány alapú (pitch based), átmérőjük $15 \pm 3 \mu\text{m}$, szakítószilárdságuk 690 MPa, Young modulusuk 48 GPa volt. A kutatásukban az ózonos kezelés hatását vizsgálták a szénszál tulajdonságaira, ezeket hasonlították össze a kezeletlen szálakkal. Az ózonos kezelés során $\text{O}_3\text{-O}_2$ keveréket használtak (6 térfogat% O_2), amellyel 5 percen át 160°C -n kezelték a szálakat. A kezelés után 1 órán át 110°C -on szárították a szálakat. Arra az eredményre jutottak, hogy az ózonos kezelés hatékony volt a szénszálak nedvesíthetőségének a növeléséhez, ugyanis ekkor sikerült elérni a 0° -os nedvesítési szöget. Ilyen eredményt sem az acélszálon, sem a polietilén szálon nem tudtak elérni. Minél kisebb a nedvesítési szög, annál jobb lesz a felület nedvesíthetősége, a jobb nedvesíthetőségénél pedig nagyobb kötőerőt várunk cementkötésű anyagba ágyazva (pl. betonba). Azt remélték, hogy a jobb nedvesíthetőség befolyásolja létrehozott kompozit anyag (szál – mátrix) tapadási szilárdságát (bond strength), és a szálak elkeverhetőségének mértékét [6].

A szénszál rossz felületi tapadása a hidrofób tulajdonsága miatt egy megoldandó probléma, ami akadályozza a kompozitokban való alkalmazhatóságát. Erre kívánt megoldást nyújtani Sharma et al. 2011-es kutatása [4]. Egy több éves kutatás eredményeit publikálták, amiben több módszerrel is megkísérelték a szénszál felületi tulajdonságait javítani. Többféle technológiával, nedves, száraz, valamint többlépcsős módosítást is kipróbáltak, mint a felületi kellősítés, a plazma vagy a vegyszeres kezelés. A kutatásuk során a száraz, gázos típusú módosításhoz plazmás kezelést, a nedves, kémiai típusúhoz savas kezelést, a többlépcsős típusúhoz nanorészecskés bevonatot használtak. A multifunkcióshoz nanocsöves bevonattal (MWNT,

multi wall (carbon) nano tube, többfalú nanocső) láttak el egyes szénszálakat [4]. Mindezt azért, hogy a nedvesítési tulajdonságait és a felület tapadását javítani lehessen a polimerekkel szemben. Fontos szempont volt a kutatás során, hogy a szénszálak megtartsák a kiváló mechanikai tulajdonságaikat, ne változzanak meg a kezelések, bevonatok hatására.

Sharma et al. [4] által vizsgált felületi kezelési módszerek közül az egyik a savas kezelés. Ez a vegyszeres kezelés az egyik nedves módosítási lehetőség, amely korrodálja a felületét, perforációkat, lyukakat, hézagokat hoz létre a szénszál felületén. Tulajdonképpen szándékosan rongálták a szénszál felületét, ami azonban hatással volt a szilárdságára. Összeségében a beavatkozás gyengítette a szálakat. Többféle vegszerrel is kezelték a szálak felületét, pl. salétromsavval, nátrium-hidroxiddal, vagy anhidriddel, amelyek mind más mértékben ronsolták a szénszál felületét, emellett vesztt a tömegéből a szénszál, de a jelentős húzószilárdságvesztés miatt egyik sem felelt meg a kezdeti kritériumnak. Elektrokémiai felületmódosítás során az oxidációs állapot változik meg elektron hatására, ezt a felület funkcionálására használják. Ez növeli a felületi energiát, és növeli a felület érdességét, illetve javítja az adhéziót a mátrix polimerrel, pl. műgyantával. Ez a módosítás is javította a felületi tulajdonságokat, azonban a hosszú kezelési idő és az elektrolitok csökkentették a szál szilárdságát.



3. ábra A különböző felületkezelési módszerek [9]

Sharma et. al. készítettek plazmás kezelést is [4]. A plazma egy olyan elektromosan vezető közeg, amely általában negatív töltésű elektronokból, pozitív töltésű ionokból és semleges atomokból áll. A kompozit anyagok erősítéseként használt szálak plazmás felületkezelésének a célja a felületi réteg kémiai és fizikai szerkezetének a módosítása, amely úgy változtatja a szál-mátrix kötési szilárdságot (bond strength), hogy nem befolyásolja a szál mechanikai tulajdonságait, így a húzószilárdságát sem [10]. A plazmás kezeléssel többféle tapadási mechanizmus segíthető elő. Eltávolíthatók a felületi szennyeződések, ezáltal jobb lehet a szál és mátrix közötti érintkezés, de elősegíthető a mechanikai érintkezés is a kezeléssel, ekkor a megnövekedett felületi érdesség miatt lesz jobb a tapadás. Növelhető a kezeléssel a felületi energia is, amely a nedvesíthetőséget fogja elősegíteni [2]. Sharma et. al. [4] plazmás kezelése pozitívan változtatta a szénszál külső rétegeit, javította a felület reaktivitását, és a szénszál nedvesíthetőségét, azonban alkalmazhatóságát csökkenti, hogy az elektrokémiai reakció a belső rétegeit is megváltoztatja, ami ennél a módosítási típusnál is a szilárdság csökkenéséhez vezet. Egy plazmával kezelt külön bevonat azonban megoldást jelenthet. Nikkeles bevonattal is látott el szénszálakat Sharma et al. kutatása [4]. A nikkelt elektrolit bevonata javította a szénszál határfelületi adhézióját, és hatékony volt annyira, hogy növelje a felület polaritását. A szál hőkezelése során a szál felületén pirolizált anyagok lerakódását eltávolították kriogén kezelésekkel. Az amorf karbon eltávolítása miatt az egyedi szál szilárdsága megnőtt. A kezelés azonban negatívan hatott a nedvesíthetőségre [4].

Összességében Sharma et al. [4] kutatása arra jutott, hogy a rendelkezésre álló információ a szénszálak felületi módosításáról és tulajdonságairól még nem elegendő ahhoz, hogy alkalmazni lehessen. A további fizikai és mechanikai tulajdonságok tanulmányozásához elengedhetetlen a nanoméretű közegben való viselkedés megértése, mint a másodlagos kötőerők kialakulása atomi szinten. Ehhez további vizsgálatok szükségesek, a mechanikai, elektromos és hőtani vizsgálatok mellett mikroszkópi elemzések. A kutatás azt állapította meg, hogy ezek a vizsgálatok értékes kiegészítések lehetnek a témában a további előre lépéshez. Nyitott kérdés maradt, hogy milyen módszerekkel lehet a szénszálak felületét módosítani úgy, hogy a szilárdságuk ne csökkenjen. Sharma et al. [4] által elvégzett felületi módosításokat a 3. ábra foglalja össze [9].

Zhiwei et al. [11] a szénszálak nedvesíthetőségét vizsgálták akrilsavval. Vizsgálták a felület topográfiáját, felületi energiáját, és a szál húzószilárdságát a kezelés előtt és után. Az érdességben, a felületi energiában és a nedvesítő képességben is növekedést állapítottak meg

a kezelés után. Emellett azt tapasztalták, hogy a szálak szakítószilárdsága nőtt a γ -sugárzás és redoxi-reakció hatására [11].

Tran et. al [12] a szénszálak felületét 5 órán át salétromsavban (HNO_3), forralással módosította. Megfigyelték, hogy az oxidáció fokozódásával a felületi oxigén- és nitrogénkoncentráció nőtt, ami a rostok teljes felületi energiájának a növekedését jelentette.

Tiwari et. al. [13] szintén salétromsavban (HNO_3) forralással módosította, 110°C -on. Az általuk használt töménység 65-68% volt. A vegyszeres kezelés ideje a különböző minták esetében 15 és 180 perc között változott, és azt figyelték meg, hogy a vegyszeres kezelés időtartamának a növelésével arányosan nőtt a szénszál felületének az érdessége. Illetve a vegyszeres kezelés időtartamával arányosan nőtt a felületen megjelenő karboxil- és karbonilcsoportok száma, amelyek növelték a kémiai reakcióképességét és a nedvesíthetőségét a mátrixszal. A szálak és a mátrix közötti tapadásra pozitívan hatott a kezelés, emellett a minták húzószilárdságát is ellenőrizték. A három órán át salétromsavban forralt szálnak a húzószilárdsága közel 40%-kal esett vissza. Hiába hatott pozitívan a kezelés a tapadásra, úgy ítélték meg, hogy a húzószilárdság csökkenés megakadályozza az alkalmazhatóságát [13].

Sun et al. [14] oxigénplazmával kezelte a szénszálak felületét. Azt állapították meg, hogy a $-\text{COOH}$, a $-\text{C}-\text{OH}$ és $=\text{C}=\text{O}$ csoportok felszíni növekedése miatt nő a reakcióképesség a szál felszíne és a mátrix között. A vízzel való nedvesítési szöge a plazmás kezelés hatására 75° -ról 61° -ra csökkent, és elektronmikroszkópos felvételek megmutatták, hogy a kezelés hatására jelentősen nőtt a felületi érdesség [14].

Tiwari et al. [15] a szénszálakat YbF_3 etil-alkoholos szuszpenzióval is kezelte. Az YbF_3 , itterbium-fluorid egy szervesetlen kémiai vegyület, vízben oldhatatlan. Három különböző koncentrációt alkalmaztak, 0,1; 0,3 és 0,5 tömeg%-os oldatot. Az YbF_3 kezelés változásokat hozott a szénszál morfológiájában, oxigénnel telített funkciós csoportok jelentek meg a felületen, mint a karboxil- és karbonil csoportok. Arra a következtetésre jutottak, hogy az YbF_3 kezelés pozitívan hatott a szénszálak tapadásának javítására, de csak akkor előnyös, ha az oldatot megfelelő mértékben alkalmazzák. A kutatás során a 0,5 tömeg%-os YbF_3 oldattal kezelt szálak teljesítménye valamennyivel gyengébb volt az eredeti, kezeletlen szálnál. Az YbF_3 molekulák, amikor monomolekuláris rétegben tapadnak a szálakhoz, erős szál-mátrix kötés alakul ki. Viszont, ha többmolekuláris rétegek képződnek, mint a 0,5 tömegszázalékos oldat esetében, kisebb lesz a tapadás, és az ilyen szövetekből készült kompozitoknak kisebb lesz a szilárdságuk [15].

A szénszálak egy másik kezelési módja a gamma kezelés. Ennél a módszernél a szálakat nagyenergiájú gamma- vagy lézersugárzásnak teszik ki, ami a felület érdességéhez, illetve karbonilcsoportok hozzáadásához vezet. A kompozitokban a sugárzás hatására a gyanta megkeményedik, ami fokozott szilárdsághoz vezet [2]. Li et. al. [16] gamma sugárzást alkalmaztak a szénszál felületi tapadásának javításához. A kezelést követően az oxigén funkciós csoportok megnöttek a felületen, ezt XPS vizsgálattal (X-ray Photoelectron Spectroscopy), azaz röntgen fotoelektron spektroszkópiával figyelték meg. Nőtt a szénszálak felületi érdessége a kezeletlen mintáikhoz képest, nőtt a fajlagos felület, így a mátrix és a szénszál közötti érintkezési terület is megnőtt, amelyek elősegítették az erősebb kötés kialakítását a kompozitokban való alkalmazáshoz [16].

Kémiai kötéselemélet szerint a ritkaföldfém elemek a szénszál felületén és a mátrixon egyaránt abszorbeálódnak kémiai kötéssel. A ritkaföldfém elemek kémia aktivitása miatt növeli a reaktív funkciós csoportok koncentrációját a szénszál felületén [17]. Zhang [18] ritkaföldfémekkel kezeléssel módosította a szénszál felületét. 5 órán keresztül, egy 0,3 tömegszázalékos LaCl_3 alkoholos oldatban áztatták a szálakat. Az oldat enyhén marta a szénszál felületét, így nőtt az érdessége. A megnövekedett felületen több összekapcsolódási pont keletkezett, ezenkívül csökkent a szálak és a mátrix közötti nedvesítési szög, ami így azt is jelentette, hogy a szénszálaknak jobb lett a nedvesíthetősége a mátrix által. Az XPS vizsgálat kimutatta, hogy a -C-C- tartalom csökkent, míg a -C-OH-, -C-O-C-, és C=O csoportok mennyisége megnőtt. A csoportok polaritása és a felületi energia növekedés is a szénszál nedvesíthetőségét segítette elő [18].

Tiwari S. és Bijwe J. [2] két alapvetően különböző kategóriába sorolták a felületi kezeléseket. Az első amikor a tapadást fizikailag javítja, ezáltal fokozza az érdességet, ami nagyobb felületet és több érintkezési pontot, mikropórusokat eredményez. A második kategória során a tapadást kémiai reakcióval érjük el, ekkor reaktív funkciós csoportok jelennek meg, amelyek jó kötést biztosítanak a mátrixszal. A legtöbb korábban már bemutatott felületkezelési módszer azonban nem sorolható be egyértelműen egyik kategóriába sem, sem a fizikaiba, sem a kémiaiba, ugyanis legtöbbször mind a két hatás egyszerre érvényesül. Minden felületkezelési módszer, amely egy kicsit maratja a szénszál felszínét, hátrányosan hat a szilárdságára. Egy felületkezelő módszernek több hatása is lehet, ezek közül tudunk megkülönböztetni előnyös és előnytelen. Az első hatás, amelyet előnyösnek tekintünk, az, amelyik a szál és a mátrix tapadásának elősegítéséhez vezet, és ezáltal a kompozit szilárdságát javítja. Azonban ezzel egyidejűleg fellép egy előnytelen, negatív hatás is, amely abból fakad, hogy a felületkezelés során a szál

sérüléseket szenvedett, amely miatt a szál szilárdsága kisebb lesz. A kompozit végső szilárdságát a két hatás egyidejű változtatása fogja meghatározni [2].

2.4. Cementkötésű mátrixba ágyazott szénszál kötegek

Korábban bemutatásra kerültek a szénszálak tapadási és nedvesítési problémái polimer mátrixhoz, például műgyantához. A műgyanta, miközben egyszerre biztosít jó kötést az egyes szénszálak és az erősíteni kívánt közeg (beton) között, az alkalmazhatóságát csökkenti, hogy hőre lágyuló, vagy hőre keményedő. Magas hőmérséklet esetén, mint egy tüzeset, a műgyanta meglágyul, vagy lebomlik és nem képes többé viselni a szükséges terheket, elveszti a teherbírását.

A jelentkező akadályok leküzdését a szénszál alkalmazásának előnyei megtartása mellett fejlesztettek ki egy új típusú erősítést. Csurgai Ferenc 2017-es szabadalma a cementkötésű mátrixba ágyazott szénszálköteg, a CFCM (Carbon Fibre reinforced Cementious Matrix). Az szénszálás erősítés a betonban a cementkövön keresztül érintkezik. A legígéretesebb alkalmazása ennek az erősítésnek az az állapot, amikor a még nedves erősítést friss betonba rakják, hiszen így formázható és bármilyen alakot képes felvenni. Az erősítés több órán át formázható marad a kötéséig, kötés során pedig nem mechanikailag, hanem kémiaiilag kapcsolódik a betonhoz, ezáltal erős kötés alakul ki. Megformázott alakjában köt egymáshoz, ezért nagyon különleges alkalmazásokhoz használható [19]. Ez a fajta formázhatóság teljesen új lehetőséget ad az építészek számára, akiknek a hagyományos acél vagy az FRP betétekből nem volt lehetőségük az általuk elképzelt alakzatokat megtervezni és létrehozni.

A CFCM készítése során a beton keverése a megszokott eljárás során zajlik. Ugyanakkor a cementkötésű szénszál kötegeket, amelyek kötőanyaga egy speciális cementszuszpenzió, egy külön eljárás során készítik el. Azonban a két eljárás egy üzemben elvégezhető, a formázható erősítés pedig kiszállítható olyan helyszínre is, amely pár órán belül elérhető (hogy a helyszínre érkezésnél, a beépítésnél még formázható legyen). Nem különösebben érzékeny a szállításra, azonban a környezeti hőmérsékletet és a CFCM párolgását kontrollálni kell [19].

Egy szintén új típusú szénszál erősítést fejlesztett ki Mechtcherine et al. [20] 2020-ban, és dolgozta ki annak a robotizált gyártási eljárását. Ezt a szénszál erősítést az ásványi anyaggal impregnált szénszálkompozitnak (Mineral-impregnated Carbon Fiber composites, MCF) nevezték el. Impregnáló, bevonó közegként egy mikrocementből, szilikaporból, vízből és vegyszerekből álló szuszpenziót alkalmaztak. Ennek az új típusú erősítésnek az egyik előnye a műgyanta mátrixba ágyazott szénszálakhoz képest, hogy mechanikai kötés helyett kémiai kötés

van a cementkő és a szénszál erősítés között, ami egy sokkal erősebb kötést eredményez. További előnye, hogy az ágyazó anyag is cement alapú, amely a magas hőmérsékletnek a betonhoz hasonlóan ellenáll, és nem kell tartani attól, hogy tüzeset hatására az szénszál erősítés rögtön használhatatlanná válik. Ezek az új típusú erősítések még nem kerültek tömeggyártásba, de előzetes várakozás alapján költséghatékonyabb lesz az előállításuk a műgyanta mátrixba ágyazott szálakhoz képest, tovább növelve az előnyét. Az MCF betétek gyártását ugyanis könnyen lehetséges nagyüzemileg automatizálni és robotizálni (kísérletileg ez már megvalósult), így kevesebb emberi munkaerő igénybevételével lehet őket elkészíteni. Az FRP betétekhez hasonlóan az MCF betét sem hajlamos korrózióra, teljes mértékben megtartja a szénszálak előnyös mechanikai tulajdonságait. A hagyományos acélbetétekhez és a műgyanta alapú FRP betétekhez képest ezek az új típusú erősítések így széles körű innovációs potenciállal rendelkeznek. Ezeknek az újszerű, nagy teljesítményű merevítőelemeknek az automatizált gyártása teljesen új lehetőségeket nyithat az építőipar számára [20]. Gyártás során csak a képzelet szab határt, hogy milyen alakú erősítést készítsenek el, így az építészet körében is várhatóan nagy népszerűsége fog szert tenni.

3. Kísérleti terv

3.1. A kutatás során vizsgált száltípus

A kísérlet során öt különböző mintát vizsgálunk, amelyek ugyanannak a szálnak a különböző felületkezelt változatai. Az általunk használt szénszál a ZOLTEK Zrt. által gyártott PX35-ös szénszál, tulajdonságait az *1. táblázat* mutatja. PAN prekursorból gyártották, egy szálköteg 50000 szálból (rostból, filamentumból) áll [21].

1. táblázat, a ZOLTEK PX35 szénszál tulajdonságai [21]

ZOLTEK PX35	
Szakítószilárdság	4,137 MPa
Young-modulus	242 GPa
Nyúlás	1,7%
Sűrűség	1,81 g/cm ³
Szálátmérő	7,2 mikrométer
Széntartalom	95%

3.2. A kutatás során alkalmazott felületkezelő módszerek

Az első minta a REF.0 a referencia mintánk, amely teljesen kezeletlen és semmilyen tisztítási műveletet nem végeztünk rajta vizsgálat előtt. A második minta (REF.1) szintén kezeletlen, viszont mosott szénszál. Három felületkezelt minta állt rendelkezésünkre: két vegyszeresen felületkezelt, és egy ózonnal kezelt minta. A két vegyszeresen kezelt minta nitrálásavval, azaz kénsav és salétromsav elegyével lett kezelve. A 3.1-es minta szobahőmérsékleten, míg a 3.2 minta melegen lett kezelve. A 2. táblázat mutatja a felületkezelő módszereket az egyes mintákhoz rendelve.

A REF.0 minta kivételével mindegyik mintán a következő tisztítási eljárást alkalmazták (Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék, VBK):

- tisztítás Soxhlet-extraktorban, nagy tisztaságú vízzel (Millipore, $\rho > 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$), 7 órán keresztül, majd
- a tisztítás eredményességét pH vizsgálattal ellenőrizték, végzetül
- vákuumszárításukra került sor.

2. táblázat, a felületkezelő módszerek

Minták és a hozzá tartozó felületkezelő módszer	
REF.0	0. referencia, kezeletlen
REF.1	1. referencia, kezeletlen, mosott
3.1	Nitrálásavval szobahőmérsékleten kezelt
3.2	Nitrálásavval szobahőmérsékleten kezelt
O3	Ózonnal kezelt

4. Vizsgálati módszerek

A szénszálakon szabad szemmel semmilyen elváltozást nem lehetett azonosítani, ezért a várható elváltozásokat, a különböző módon kezelt szénszálak felületi morfológiáját pásztázó elektronmikroszkóppal (Scanning Electron Microscope, SEM) terveztük megvizsgálni.

4.1. A minták előkészítése az elektronmikroszkópos vizsgálathoz.

A mintákból kis szálkötegeket vágunk ollóval, majd azokat szétbontva, kézzel (púdermentes gumikesztyűben, hogy semmilyen szennyeződés ne kerülhessen fel a mintáinkra) és csipeszekkel a szálkötegeket széthúzza, pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatokhoz alkalmas rézszalagokra ragasztottunk. A rézszalagok kétoldali ragasztós felülettel vannak ellátva, ami lehetővé teszi, hogy egyik felületével a mintatartóhoz ragadjon, valamint, hogy a vizsgálandó mintát a rézszalag másik felületére rögzítsük. Másik fontos tulajdonsága, hogy elektromosan vezető, ami lehetővé teszi, hogy a vizsgálat közben a minta felületére érkező elektronokat elvezesse, ezáltal a minta felülete nem töltődik (a negatív elektronok feldúsulásával). A rézszalagokat kis alumínium mintatartókra ragasztjuk. Ezeket a mintatartókat tudjuk berakni az elektronmikroszkópba.

A pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatokra előkészített mintákat a *4. ábra* mutatja.

A fentebb leírt mintákat arany gőzöléssel készítettük elő az elektronmikroszkópos felvételek elkészítéséhez (a mintákat a BME Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszékén segítettek arannyal gőzölni). Az arany gőzölés szintén a felület vezetőképességét és a vizsgálat közben történő elektromos töltődés elkerülését hivatott biztosítani.



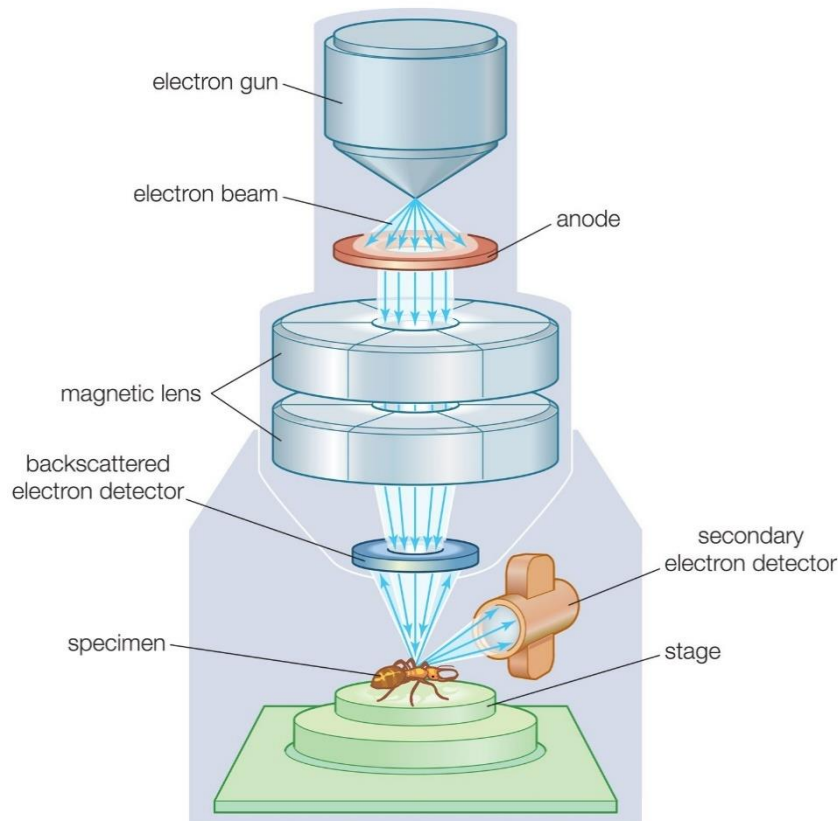
4. ábra: A minták arannyal történő gőzölés előtt: a) REF.0, b) REF.1 mosott, c) 3.1 nitrálsavval kezelt szobahőmérsékleten, d) 3.2 nitrálsavval kezelt melegen, e) ózonnal kezelt minta

4.2. A pásztázó elektronmikroszkóp működésének elméleti háttere

A kutatásunk során pásztázó elektronmikroszkóppal készítünk képeket, hogy a kezelt és kezeletlen szálak morfológiáját meg tudjuk vizsgálni és össze tudjuk hasonlítani.

A hagyományos optikai mikroszkópok felbontóképessége 200-300 nm, optimális esetben sem jobb a diffrakció hatása miatt. A mintáink vizsgálatához azonban ennél nagyobb felbontásra van szükségünk, ezért használtunk a vizsgálathoz pásztázó elektronmikroszkópot (SEM készüléket). Az elektronmikroszkópokban az elektronok forrása az elektronágyú, az elektronokat egy katód szolgáltatja. A katódból kilépő elektronokat elektromos tér gyorsítja fel, hogy meglegyen a szükséges energiájuk. A kilépő elektronokat a Lorentz-erő alapján egy lencse fókuszálja, amelyben az elektronok spirálisan mozognak. A pásztázó tekercsek, amelyek a

korszerű SEM készülékekben egybe vannak építve a lencsével, eltérítik az elektronnyalábokat, így képesek a minta felületét végigpásztázni. A szekunder, vagyis a visszaverődő elektronokat és röntgen fotonokat használja fel a SEM a képalkotásra. A visszaszórt elektronok és a röntgen fotonok detektálására félvezető detektorokat alkalmaznak. A vizsgálandó mintát úgy kell előkészíteni, hogy az vezesse az elektromos áramot. Ha nem így lenne, a mintában töltés halmozódna fel [22].

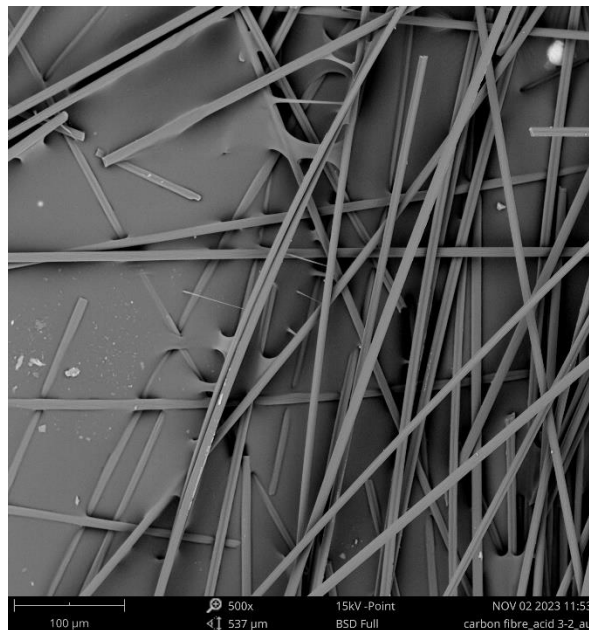


5.ábra Az elektronmikroszkóp működési elve [23]

Amennyiben a mintánk nem elektromosan vezető, akkor szükséges valamilyen elektromos vezető réteggel bevonni, hogy el tudjuk készíteni a képeket. Esetünkben az aranyozásra nem feltétlenül volt szükség, hiszen az alumínium, a réz és a szénzál is vezeti az áramot, de azt várjuk, hogy így az elkészült képek jobb minőségűek legyenek. Az elektronmikroszkóp működési elméletét a 5. ábra szemlélteti sematikusán [23].

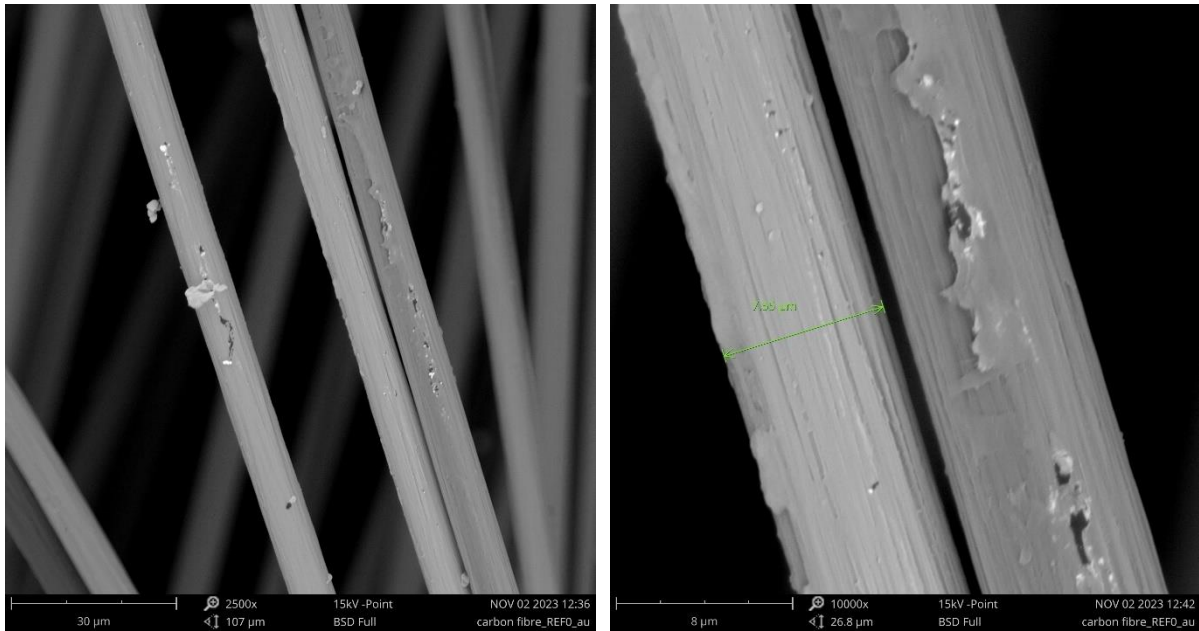
5. Eredmények

Az elektron mikroszkóppal több nagyításban készítettünk képeket, rendre 500-, 1000-, 2500-, 5000-, 10000-szeres, továbbá némelyik mintánál 15000-szeres nagyítás is készült, így az azonos nagyításban készült képek összehasonlíthatóak egymással. Az elektron mikroszkóppal többféle vizsgálati (beállítási – detektálási) módot is használtunk, a képek többségénél a visszaszórt elektrondetektort (BSD, backscattered electron detector) használtuk, míg néhány felvételnél a másodlagos elektrondetektor (SED, secondary electron detector) rögzítette az elkészített képet. Az egyes képeken a feliratsávban minden felvételhez hozzá van rendelve a rögzítés módja, a nagyítás mértéke, a minta neve és a készítés időpontja. Minden felvételnél az elérhető legmagasabb, 15 kV gyorsítófeszültség lett alkalmazva. A felvételek rögzítésénél egy olyan helyet kellett keresni a mintán, ami el volt távolodva a ragasztós rézlemeztől, így a háttér és a ragasztó nem volt zavaró. A 6. ábra egy ilyen eset, a szálak ragasztóhoz tapadása, valamint a szálak ragasztó által történő elnyelése figyelhető meg.



6. ábra: A szénszálak ragasztóhoz tapadása, 2500x nagyítás (3.2 minta)

A REF.0 mintán a szénszálakhoz kötött porszemcsék és apró szennyeződések voltak megfigyelhetők. Jól kivehetően, a szénszálak gyártásakor műgyantával kezelt felületén helyenként apró sérülések, felületi egyenetlenségek voltak jelen (7. ábra). A vékony műgyantaborítást, ami összetartja a szálakat, szét kellett szedni, hogy a mintákat szálanként lehessen vizsgálni. Más sérülés nem figyelhető meg, a szálak felülete többnyire sértetlen. Jól megfigyelhető a szálak bordázata.

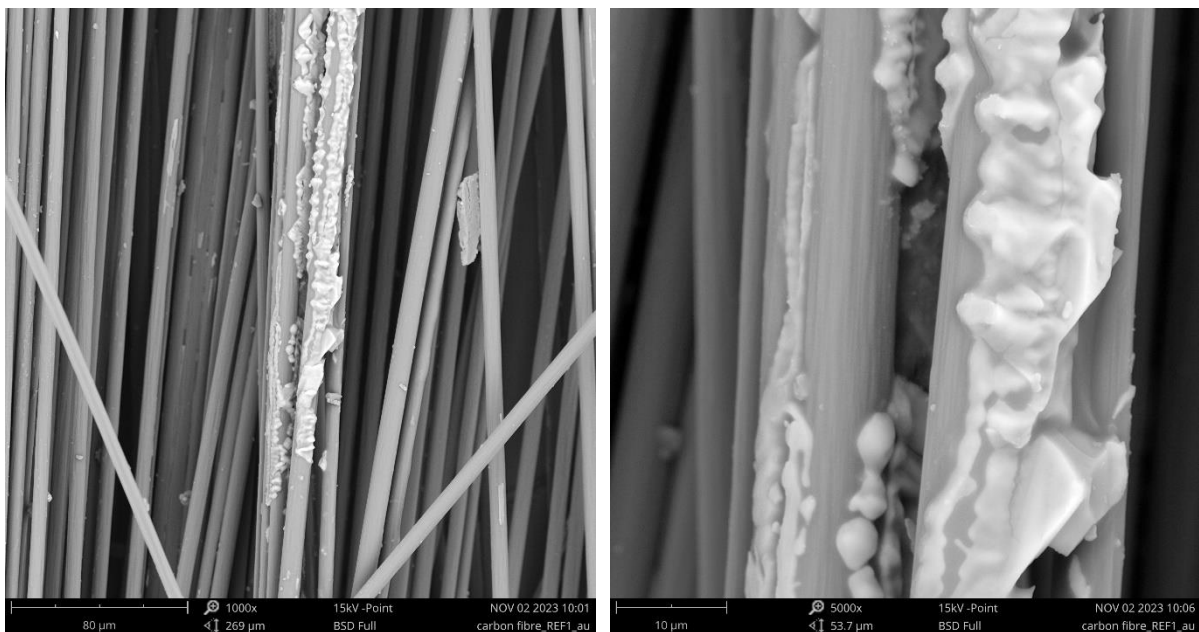


a) 2500x nagyítás

b) 10000x nagyítás

7. ábra: A REF.0 mintán látható szennyeződések és felületi egyenetlenségek

A 7.b) ábrán, a baloldali szálon látható, hogy az elektronmikroszkópos felvételen meg tudtuk mérni az egyedi szénzál átmérőjét. A REF.0 mintán mért szálmérő 7,55 mikrométer, ami a mérési pontatlanságokat figyelembe véve megegyezik a gyártói adatokkal, amely 7,2 mikrométert ad meg [21].

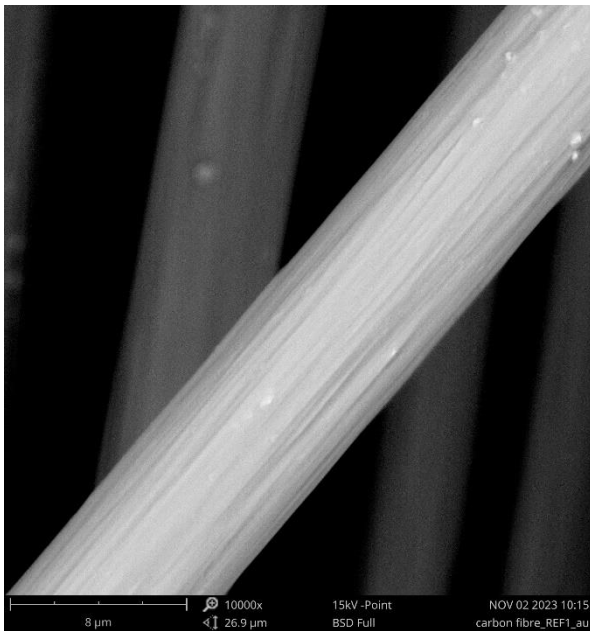


a) 1000x nagyítás

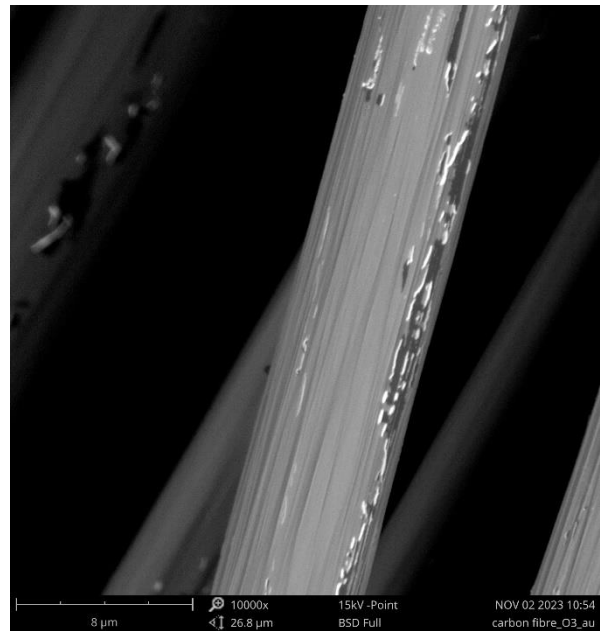
b) 5000x nagyítás

8. ábra: REF.1 mintán műgyanta maradék

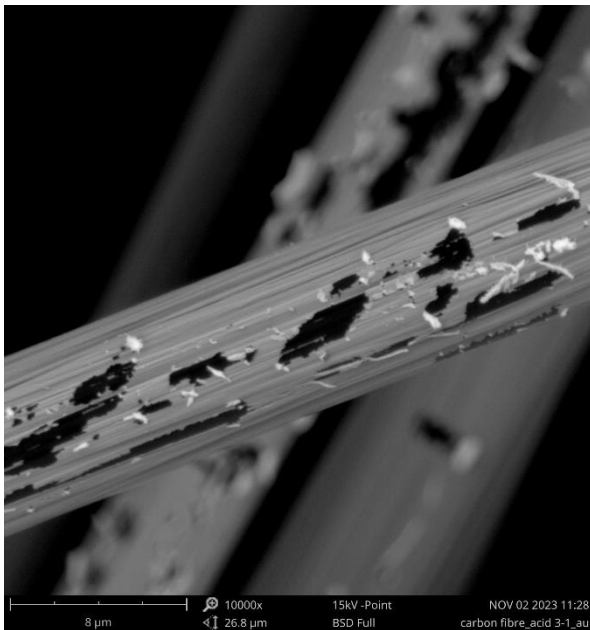
Hasonlóan a REF.0 mintához, a REF.1 mintán helyenként szintén műgyanta maradékok fedezhetők fel. Ez a 8. ábra figyelhető meg, két különböző nagyításban, a 8.a) ábrán 1000-szeres nagyításban, a 8.b) ábrán 5000-szeres nagyításban láthatók.



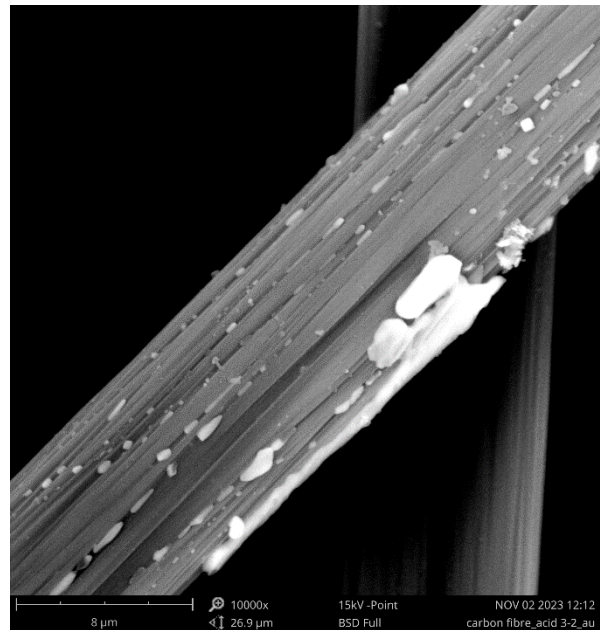
a) REF.1



b) O3



c) 3.1



d) 3.2

9. ábra: 1000-szeres nagyítás a különböző felületkezelt mintákról

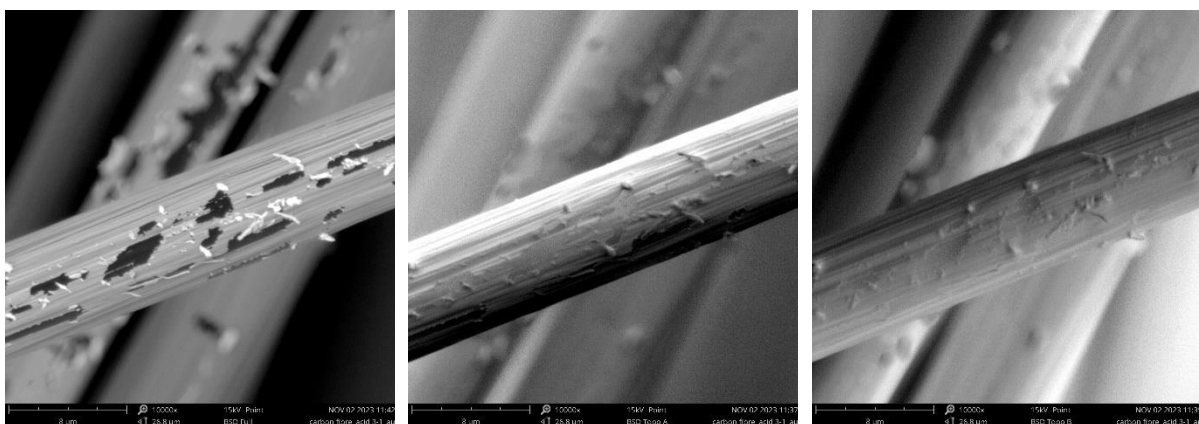
Különböző felületkezelt szálak összehasonlítását azonos nagyításban mutatja a 9. ábra. A felületkezelések során keletkező morfológiai elváltozások szembetűnőek a különböző eljárások esetében.

A mosott referencia (REF.1 minta, 9. a) ábra) felületén nincs sérülés, ép bevonattal rendelkezik. A gyártás során bevonják epoxi gyantával, amely összetartja a szálakat és egy külső bevonatot ad neki, azonban a gyártók nem adnak ki az anyagáról részletes információkat.

Az ózonnal (O_3) kezelt szálak esetében (O3 minta, 9. b) ábra) már apró felületi károsodások figyelhetők meg a szénszál felületén. Ezeknél a károsodásoknál a szálát bevonó polimert az ózonos keverék károsítja. Ahol nincs felületi károsodás, ott élesebb bordázat figyelhető meg a szálak felületén a referencia mintához képest. Az átmérő 7,5 mikrométerről 6,7 mikrométerre csökkent.

A szobahőmérsékleten nitráló savval kezelt szálak (3.1 minta, 9. c) ábra) az ózonnal kezelt szálhoz képest több felületi károsodást szenvedett: ahol a nitrálósav károsította a bevonó polimert, a szénszál külső bevonata felbomlottak és szétfoslottak.

A 3.1 minta esetében a szénszálról – azonos nagyításban – az elektronmikroszkóp három különböző felvételrögzítő opciójával is készült kép (BSD FULL, BSD TOPO A, BSD TOPO B). A visszaszórt elektrondetektor (BSD) két eltérően irányított detektorból áll, a TOPO A és a TOPO B detektorból. Amikor az elektronmikroszkóp felvétel-rögzítési módja TOPO FULL-ra van állítva, akkor a két detektor komponens által készített képet rakja össze. A szobahőmérsékleten nitráló savval kezelt szálak esetében a keletkezett morfológiát jobban meg lehet érteni, ha a három képet egyszerre látjuk. Ezt a három képet mutatja a 10. ábra. Míg a 10. ábra a) képén a sérülés felületének a nagysága figyelhető meg, a 10. ábra b) és c) képein a sérülés morfológiáját láthatjuk. A sérülések következtében megnőtt a felület érdesség, ami mechanikai kapcsolódási pontokat jelenthet az ágyazó mátrix esetében. Az átmérő nem változott.



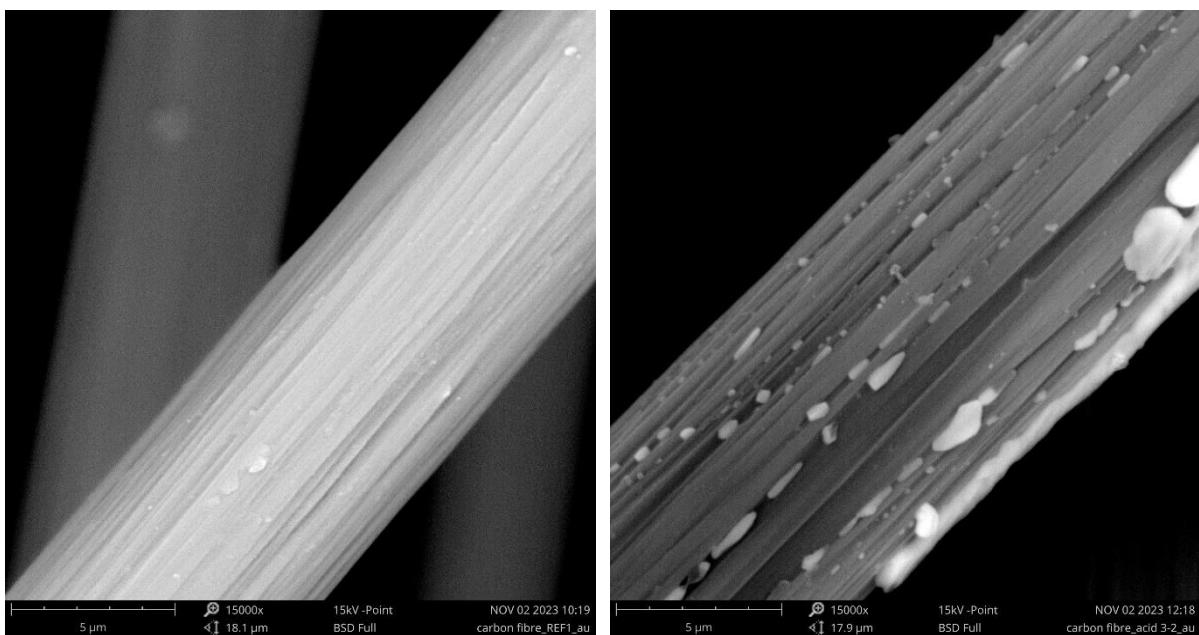
a) BSD FULL

b) BSD Topo A

c) BSD Topo B

10. ábra A 3.1. minta különböző felvételrögzítéseivel készült képek

A meleg nitrálásavval kezelt szál (3.2 minta, 9. ábra) esetében a változást még 1000-szeres nagyításban sem lehetett megfigyelni az 1. referenciához (REF.1 minta) képest. A különbség csak nagyobb nagyítás esetében tűnt fel, azonban ez nem jelenti azt, hogy a változás elhanyagolható lenne, ugyanis a változás a morfológiában és a szénszál szerkezetében ennél a felületi kezelés eljárásnál volt a legmeghatározóbb. A nitrálásav eltávolította a szénszálrostok összetartásául szolgáló réteget, miközben a szénszál rostjaira vált szét. A rostok között a bevonat apró darabjai ragadtak meg. A referenciamintához képest jelentősen megnőtt az átmérője, 7,5 mikrométerről 9,04 mikrométerre nőtt. A 11. ábra az 1. referencia (11. a) ábra) és a 3.2 minta (11. b) ábra) eltéréseit mutatja 15000-szeres nagyításban.



a) REF.1

b) 3.2

11. ábra: A 3.2 minta elváltozása a REF.1. referencia mintához
hasonlítva, 15000-szeres nagyításban

6. Következtetések

TDK dolgozatom készítése során feladatul tűztük ki, hogy különféle módszerekkel felületkezelt szénszálakon megállapítjuk, milyen elváltozások jöttek létre a felületen. Áttekintettem a kapcsolódó szakirodalmakat, amely szénszálak felületi tulajdonságainak javításával foglalkozott. Kísérleti tervemben a szakirodalmi áttekintés alapján a kísérleti paraméterek a különböző felületkezelések voltak: az ózonos, a hidegen (szobahőmérsékleten) alkalmazott, valamint a melegen alkalmazott nitrálásos kezelés. Vizsgálataimat az eredetileg 7,2 mikrométer átmérőjű szénszálakon végeztem. Mivel makroszkópiusan nem lehetett felismerni elváltozásokat a kezelések következményeképpen, a mintákat megfelelő előkészítést követően pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltam. A kísérleteim során elsajátítottam az elektronmikroszkóp kezelését és az azzal történő megfigyelést.

Mindhárom alkalmazott felületkezelő módszer esetében megfigyeltük, hogy a szénszálak felületének morfológiája megváltozott, azonban mindhárom esetében eltérő jellegzetességeket állapítottam meg.

Az ózonos kezelés esetében enyhébb felületi elváltozásokat figyeltem meg. A hidegen (szobahőmérsékleten) nitrálásosavval kezelt szál morfológiája ennél jelentősebben károsodott, ezt az elektronmikroszkóp visszaszórt elektron detektorainak segítségével tudtam alaposabban megfigyelni.

Vizsgálataim alapján megállapítottam, hogy az ózonos kezelés és a hidegen (szobahőmérsékleten) nitrálásosavval kezelt szál morfológiája csak olyan mértékben változott meg, ami elősegítheti a mechanikai kapcsolódásokat és a tapadás javulását a szál-cementkő mátrix kötésében. Látszólag csak a szénszálak felületén történt károsodás, de az erről való megbizonyosodáshoz szilárdsági vizsgálatokat kell végezni.

A melegen nitrálásosavval kezelt szál átmérő növekedése azt jelentheti, hogy nem csak a felszínéről, hanem a szénszál belső részeiről is eltávolította a szálakat összetartó gyantát. Ez a szénszálak érdességét is növeli, ami akár elő is segítheti a betonban történő alkalmazást, azonban a szénszál hidrofób tulajdonsága erőteljesebben érvényesülhet. Ebben az esetben jelentős szakítószilárdság csökkenésre is számíthatunk, aminek következtében a betonban erősítés céljából történő alkalmazása nem javasolt, de ezt is kísérletileg kell igazolni.

7. Kitekintés

Jelen kutatást sokféle úton lehet a későbbiekben folytatni. Jelenleg csak a különböző módszerekkel kezelt szénszálak felületén történt morfológia változások kerültek vizsgálatra és bemutatásra. Tovább lépési lehetőség a kezelt szálak szakítószilárdságának a vizsgálata, megvizsgálni, hogy a felületi kezelőszerek milyen hatással voltak a szénszálak mechanikai tulajdonságára, alkalmasak maradtak-e a kezelés után a betonban való alkalmazáshoz. A csökkenés azonban nem biztos, hogy ellehetetleníti a betonban való alkalmazást. A rendelkezésünkre bocsátott, átlagosan 2-3 cm hosszú minták ennek a vizsgálatnak az elvégzésére nem voltak alkalmasak. A jövőbeli tovább lépéshez szükséges lemérni optikai mikroszkóppal a víz nedvesítési szögét is a kezelt szálakon. Nagyobb mennyiségű vágott és felületkezelt szálakkal a cementpépbe ágyazás hatását, valamint mechanikai vizsgálatok elvégzését követően a tapadást (illetve kihúzódást) is meg lehet vizsgálni. Az elkészített habarcs vagy betonmintákkal különböző korokban javasolt szilárdsági tesztek elvégzési.

8. Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani konzulenseimnek, Dr. Kopecskó Katalinnak és Dr. Balázs L. Györgynek, akik segítőkészen irányították, felügyelték a munkámat. Hasznos szakmai tanácsokkal láttak el, a számomra zavaros részeket türelemmel magyarázták el. Nélkülük jelen tanulmány nem jöhetett volna létre. Köszönöm továbbá Zaid Khaiqani Stipendium Hungaricum ösztöndíjas doktorjelöltnek, hogy segített a vonatkozó szakirodalom összegyűjtésében.

Köszönet illeti Dr. Csókai Viktort (Molnárbeton Kft.), aki elvégezte a szálakon a felületkezeléseket, továbbá Dr. Szilágyi András egyetemi docenst (BME Vegyészmérnöki Kar, Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék), aki a minták tisztítását végezte el.

Megköszönöm Dr. Koczka Béla ny. egyetemi docensnek (BME Vegyészmérnöki Kar, Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék), aki a minták arannyal történő gőzölését lehetővé tette.

Végezetül köszönetet szeretnék mondani a 2020-1.1.2-PIACI-KFI-2021-00252 számú „Innovatív, esztétikus előregyártott cementkötésű szénszál kompozit beton homlokzati és burkolati elemek kifejlesztése a MOLNÁRBETON Kft.-nél” című kutatás-fejlesztési projektnek, hogy részt vehettem benne, valamint a BME Építőanyagok és Magasépítés Tanszéknek, hogy a vizsgálatokhoz szükséges laboratóriumi háttérrel biztosította.

9. Hivatkozások

- [1] Mallick PK. Carbon fibers. *Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing, and Design* [Internet]. 3rd ed. CRC Press, 2007; p. 46–53.
- [2] Tiwari S, Bijwe J. Surface Treatment of Carbon Fibers - A Review. *Procedia Technology*. 2014;14:505–512.
- [3] Kerekes Zs. Oxigén index szerepe az oxidált- és szénzálak éghetőségében. Doktori értekezés, Szent István Egyetem; 2012.
- [4] Sharma M, Gao S, Mäder E, et al. Carbon fiber surfaces and composite interphases. *Composites Science and Technology*. 2014;102:35–50.
- [5] Ji X, Ge Y, Li M, et al. Preparation of carbon fiber conductive concrete and study on its mechanical and heating properties. *Journal of Materials Research and Technology*. 2023;27:3029–3040.
- [6] Lu W, Fu X, Chung DDL. A comparative study of the wettability of steel, carbon, and polyethylene fibers by water. *Cement and Concrete Research*. 1998;28:783–786.
- [7] Bilotta A, Compagnone A, Esposito L, et al. Structural behaviour of FRP reinforced concrete slabs in fire. *Engineering Structures*. 2020;221:111058.
- [8] Kalthoff M, Bosbach S, Backes JG, et al. Fabrication of lightweight, carbon textile reinforced concrete components with internally nested lattice structure using 2-layer extrusion by LabMorTex. *Construction and Building Materials*. 2023;395:132334.
- [9] Bijwe J, Sharma M. Carbon Fabric-Reinforced Polymer Composites and Parameters Controlling Tribological Performance. *Wear of Advanced Materials* [Internet]. 2013. p. 1–60. Available from: <https://doi.org/10.1002/9781118562093.ch1>.
- [10] Rongzhi L, Lin Y, Yiu-Wing M. Application of plasma technologies in fibre-reinforced polymer composites: a review of recent developments, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 1997;28:73–86.
- [11] Xu Z, Huang Y-D, Song Y, et al. Surface Characteristics of Rare Earth Treated Carbon Fibers and Interfacial Properties of Composites. *Journal of rare earths*. 2007;25.
- [12] Tran MQ, Ho KKC, Kalinka G, et al. Carbon fibre reinforced poly(vinylidene fluoride): Impact of matrix modification on fibre/polymer adhesion. *Composites Science and Technology*. 2008;68:1766–1776.
- [13] Tiwari S, Bijwe J, Panier S. Tribological studies on polyetherimide composites based on carbon fabric with optimized oxidation treatment. *Wear*. 2011;271:2252–2260.
- [14] Sun M, Hu B, Wu Y, et al. Surface of CFs continuously treated by cold plasma. *Composites Science and Technology*. 1989;34:353–364.

- [15] Tiwari S, Bijwe J, Panier S. Role of Nano-YbF₃ Treated Carbon Fabric on Improving Abrasive Wear Performance of Polyetherimide Composites. *Tribology Letters - TRIBOL LETT.* 2011;42:293–300.
- [16] Li J-Q, Huang Y-D, Fu S-Y, et al. Study on the surface performance of carbon fibres irradiated by γ -ray under different irradiation dose. *Applied Surface Science.* 2010;256:2000–2004.
- [17] Cheng X, Shang-guan Q. Effect of rare earths on mechanical and tribological properties of carbon fibers reinforced PTFE composite. *Tribology Letters - TRIBOL LETT.* 2006;21:153–160.
- [18] Zhang X. Flexural strength and tribological properties of rare earth treated short carbon fiber/polyimide composites. *Express Polymer Letters - EXPRESS POLYM LETT.* 2007;1:667–672.
- [19] Balázs LG, Csurgai F, Sólyom S. Bond of CFCM – A new form of bond. *Proc of Conf Bond in Concrete 2022* (Eds Hoffmann, J, Plizzari, G), IWB Stuttgart. 2022;945–955.
- [20] Mechtcherine V, Michel A, Liebscher M, et al. Mineral-impregnated carbon fiber composites as novel reinforcement for concrete construction: Material and automation perspectives. *Automation in Construction.* 2020;110:103002.
- [21] [Internet]: <https://zoltek.com/products/px35/>.
- [22] Havancsák K, Dankházi Z. Pásztázó elektronmikroszkópia. *ELTE Anyagfizikai Tanszék;* 2009.
- [23] Joy DC, Ford BJ, Bradbury S. Scanning electron microscope. *Encyclopedia Britannica,* 12 Oct. 2023, <https://www.britannica.com/technology/scanning-electron-microscope>.

10. Ábrajegyzék

1. ábra: A szénszálak gyártásának lépései [3].....	6
2. ábra: Építőmérnöki alkalmazásban használt szénszálkötegek: a) betét, b) szövet, c) szalag	8
3. ábra A különböző felületkezelési módszerek [9].....	11
4. ábra: A minták arannyal történő gőzölés előtt: a) REF.0, b) REF.1 mosott, c) 3.1 nitrálásavval kezelt szobahőmérsékleten, d) 3.2 nitrálásavval kezelt melegen, e) ózonnal kezelt minta	19
5. ábra Az elektronmikroszkóp működési elve [23].....	20
6. ábra: A szénszálak ragasztóhoz tapadása, 2500x nagyítás (3.2 minta)	21
7. ábra: A REF.0 mintán látható szennyeződések és felületi egyenetlenségek.....	22
8. ábra: REF.1 mintán műgyanta maradék	22
9. ábra: 1000-szeres nagyítás a különböző felületkezelt mintákról	23
10. ábra A 3.1. minta különböző felvételtörzítései készült képek	24
11. ábra: A 3.2 minta elváltozása a REF.1. referencia mintához hasonlítva, 15000-szeres nagyításban.....	25