SZENT ISTVÁN EGYETEM

OXIGÉN INDEX SZEREPE AZ OXIDÁLT- ÉS SZÉNSZÁLAK ÉGHETŐSÉGÉBEN

Doktori (PhD) értekezés

dr. Kerekes Zsuzsanna

Gödöllő

2012

A doktori iskola

megnevezése: **Műszaki Tudományi Doktori Iskola**

tudományága: **Agrárműszaki tudományok**

vezetője:

Prof. Dr. Farkas István, egyetemi tanár, DSc
műszaki tudományok doktora
SZIE Gépészmérnöki Kar

Témavezető :

Dr. Beda László PhD, főiskolai tanár
SZIE YMÉK Tűzvédelmi és Biztonságtechnikai Intézet

Társtémavezető: **Prof. Dr. Barótfi István CSc, egyetemi tanár,**
SZIE Gépészmérnöki kar
Környezetipari Rendszerek Intézet

..... Az iskolavezető jóváhagyása

.... A témavezető jóváhagyása

Tartalomjegyzék

1. BEVEZETÉS, CÉLKITŰZÉSEK 5

2. SZAKIRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ 8

2.1 A szén különleges tulajdonságai és alapformái 8

2.2 Az oxidált és szénszálak általános jellemzése 10

2.2.1 A szénszálak fizikai jellemzői 10

2.2.2 Reaktivitás 11

2.2.3 Az oxidált szálak és a szénszálak, fajtái, elnevezésük 13

2.3 Az oxidált és szénszálak előállítása, gyártási technológiája 14

2.4 Az oxidált és szénszálak mikroszerkezete, szerkezetkutatási módszerek 18

2.5 Az oxidáció termodinamikája és mechanizmusa 23

2.6 A szénszálas anyagok felhasználási területei 26

2.6.1 Kompozitok jellemzése 28

2.6.2 Kompozitok erősítő anyagai 28

2.6.3 Kompozitok típusai mátrix alapján 29

2.6.4 Kompozitok felhasználási területei 30

2.6.5 Szőtt és nem szőtt textília alkalmazásai 35

3. ANYAG ÉS MÓDSZER 39

3.1 A VIZSGÁLATI MÓDSZEREK KIVÁLASZTÁSA 39

3.1.1 Az oxigén index (LOI) mérése 39

3.1.2 Spektroszkópiai vizsgálatok 41

3.1.3 Elemanalízis 43

3.2 VIZSGÁLATI MINTÁK ÉS JELLEMZÉSÜK 44

3.2.1 A kábelminták jellemzése 45

3.2.2 Nem szőtt szerkezetek 47

3.2.3 Szövetek, szőtt textíliák 47

4. EREDMÉNYEK 48

4.1. ÉGÉSI JELLEMZŐK ÉS AZ OXIGÉN INDEX MEGHATÁROZÁSA 48

4.1.1 A minták égési jellemzőinek meghatározása 49

4.1.2 Minta állagának és a mérés körülményeinek hatása az égési jellemzőkre 50

4.1.3 A kábelminták oxigén indexét befolyásoló tényezők 54

4.1.4 Nem szőtt textília oxigén indexét befolyásoló tényezők 57

4.1.5 Szőtt textíliák oxigén indexét befolyásoló tényezők 60

4.2 ÉGHETŐSÉGI VIZSGÁLATOK ÉRTÉKELÉSE 63
4.2.1 Kábelminták oxigén indexét befolyásoló paraméterek 63
4.2.2 Nem szőtt textíliák oxigén indexét befolyásoló paraméterek 66
4.2.3 Szőtt textíliák oxigén indexét befolyásoló paraméterek 67
4.3. ELEMI ÖSSZETÉTELRE VONATKOZÓ MÉRÉSEK ÉS EREDMÉNYEK 69
4.3.1 A minták és előkészítésük 69
4.3.2 Az elemanalízis mérési eredményei 70
4.3.3 Elemanalízis értékelése 71
4.4 SZERKEZET VIZSGÁLATOK 74
4.4.1 Vizsgálati minták 74
4.4.2 Spektrumok értékelése 75
4.5 Eredmények értelmezése mikroszerkezetekben 77
4.6 Új tudományos eredmények 82
5. KÖVETKEZTETÉSEK ÉS JAVASLATOK 84
6. ÖSSZEFOGLALÁS 85
7. SUMMARY 86
8. MELLÉKLETEK: 87
M1 Irodalomjegyzék 87
M2 A témakörhöz kapcsolódó publikációk 90
M3 Fénykép a PAN kábel oxidációs lépéseiről 92
M4 IR felvétel a PAN kábel oxidációs lépéseiről 93
M5 Raman a PAN kábel oxidációs lépéseiről 94
M6 IR felvétel a PN oxidált szál égetéseiről 95
M7 Raman felvétel a PN oxidált szál égetéseiről 96

1. BEVEZETÉS, CÉLKITŰZÉSEK

Régóta kutatott kérdés a különböző anyagok éghetősége és a kémiai szerkezet közötti összefüggés. Több anyag, pl. a műanyagok esetén, ez már feltárt terület. A hagyományos, eddig neméghetőnek minősülő műanyagok már nem elégítették ki az egyre szigorodó szabványokat és a termékekkel szembeni éghetőségi követelményeket. A kutatások egyre inkább a szén felé fordultak és kezdték felfedezni a szén egészen különleges tulajdonságait. Gondoljunk csak a nanocsövekre, sőt a szénnek van egyedül folyóirata (a Carbon) a 92 elem közül. A szénszálak 40 év kutatás és a különleges alkalmazásokban (pl. repüléstechnika) való használat után széleskörűen elterjedtek. A 90-es évek óta használatuk gyorsan növekszik főleg az árcsökkenések és a könnyű hozzáférhetőség következtében. Újabb változást hozott a kompozit anyagokban való alkalmazás, ahol régebben csak fémeket használtak illetve az alkalmazás egyáltalán nem is volt lehetséges. Számos olyan termék létezik, amelyek kedvező tulajdonságai csak szénszálak felhasználásával alakíthatók ki.

A természetes szén köztudottan jól ég., de a mesterségesen előállított szerkezetben normál levegő összetételben lehet nem éghető. A *szénszálak (CF—carbon fiber),* amelyek oxigén tartalma magasabb mint 95% és az *oxidált szálak (*PN, Pyron mint márka név*),* amelyek oxigén tartalma kb. 65%, különlegessége és kifejlesztésének legfőbb célja éppen az, hogy az előnyös mechanikai tulajdonságok mellett – a magas széntartalom az égéssel és lánggal szembeni ellenállóságot eredményez. A felhasználás szempontjából a széntartalom növelésnek a mechanikai tulajdonságok romlása szab határt.

A szénszálak kémiai ellenállóképessége és a különleges mechanikai tulajdonságok a szerkezet következményei. Normál levegő összetételben nem égnek, emiatt a legtöbb tűzvédelmi vizsgálat nem alkalmas az éghetőségük meghatározására. Ezen tulajdonság alapján viszont a legkorszerűbb biztonsági anyagok közé tartoznak.

A szénszálak mikroszerkezettel, a végső feldolgozási formái makroszerkezettel bírnak, amelyek együttesen határozzák meg a termék végső minősítését. Mivel a nyersanyag bonyolult előállítási és gyártási (kémiai és fizikai folyamatokon) megy át míg szénszálas termék lesz belőle, minden lépés megváltoztatja a szálak mikro- és makroszerkezetét.

Megfelelő körülményeket kell teremteni, melyben már vizsgálhatóvá válik a szénszálas anyagok éghetősége. A nem légköri összetételben való vizsgálatra az oxigén index (LOI, azaz Limited Oxygen Index) mérése alkalmazható. Méréseim a Szent István Egyetem, Ybl

Miklós Építéstudományi Kar, Tűzvédelmi és Biztonságtechnikai Intézet laboratóriumában történtek, amely labor rendelkezik a vizsgálatokhoz szükséges berendezéssel.

Több éve folytatott tűzvédelmi laboratóriumi méréseim legnagyobb részét a szénszálas alapanyagok és késztermékek vizsgálata tette ki. Több száz mérés tapasztalataira alapozva sajátos kutatási terület alakult ki, amelyben a kutatómunkám irányát és egyben a célkitűzését az alábbiakban foglalom össze.

A vizsgálatok irányát jórészt meghatározták a ZOLTEK Rt által rendelkezésemre bocsátott minták. Jól működő együttműködésnek köszönhetően folyamatosan részt tudtam venni az oxidált szálak és a végtermékek minősítésében. Méréseim kivétel nélkül aktuális ipari fejlesztésekhez csatlakoztak. Végül a minták és a kérdések sokféleségét tekintetbe véve a vizsgálataim négy területre orientálódtak:

1. A gyártási technológia során a nyersanyag milyen változásokon megy át, és ezzel párhuzamosan hogyan változik az egyes feldolgozási állapotok éghetősége (M2 melléklet).

2. A kábelek, mint minden végtermék alapanyagai, mikroszerkezetének hatása az éghetőségére.

3. A végtermékek, kész formák, mint makroszerkezetek hatása az éghetőségére.

4. Mikroszerkezetre vonatkozó kiegészítő mérések az okok, magyarázatok felderítése céljából.

Célkitűzés és feladatok:

1. Irodalmi áttekintést kívánok adni az anyagtudomány területének egy viszonylag új - éghetőségi szempontból kevésbé publikált - szerkezeti anyagairól, az oxidált és szénszálakról, amelyek különlegesnek számítanak mind a szerkezetüket, mind a felhasználásukat tekintve.

2. Olyan kísérleti körülményeket teremtek, amelyek között a normál levegő atmoszférában nem éghető anyagot égés közben vizsgálatok alá lehet vetni, amely égés

lehet akár szilárdfázisú izzás akár lánggal égés. Reprodukálható mérési módszert kívánok kidolgozni a szálas alapanyagokra és feldolgozási formákra (késztermékekre) egyaránt.

3. Magyarázatot, okokat, összefüggéseket keresek arra vonatkozólag, hogy mi okozza és mely paraméterek befolyásolják egy oxidált vagy szénszálas anyag éghetőségét. Továbbá vizsgálom azt is, hogy a mikro és makroszerkezeteknek milyen egymásra hatása játszik szerepet az éghetőségben.

4. Céljaim között szerepel a szálak és végtermékek éghetőségre vonatkozó minősítő paraméterek kidolgozása.

2. SZAKIRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ

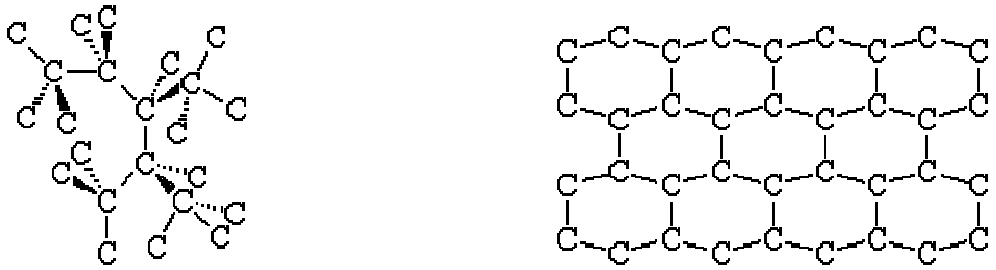
2.1 A szén különleges tulajdonságai és alapformái

A szénatom rendkívül sok vegyület alkotóeleme. Ennek oka az, hogy sok más atomhoz mint pl. a N, S, O, Cl, Br és P termodinamikailag stabilan képes kötődni és ezekkel az elemekkel valamint saját magával egyes-, kettes- és hármaskötéseket tud létrehozni.

A szén-szén kötéseknek igen magas a kötésenergiája, pl. a C-C egyeskötés energiája 356 kJ/mol míg a megfelelő Si-Si kötésnek csupán 226 kJ/mol. Így érthető, hogy igen hosszú szénláncokat lehet kialakítani de ezen alapul a szén alapformációinak (2. ábra) és a szénszálaknak a képződése is.

A szén természetes allotrop módosulatai a gyémánt és a grafit (1.ábra).

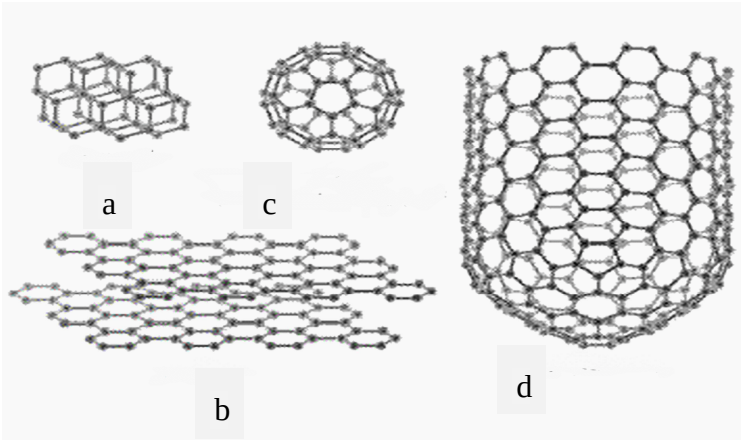
A gyémánt igen kemény anyag, amelyben minden szénatom 4 másikhoz kapcsolódik és ezzel stabil rácsszerkezet alakul ki.



1. ábra A gyémánt 3D és a grafit hexagonális szerkezete (Fux 1987)

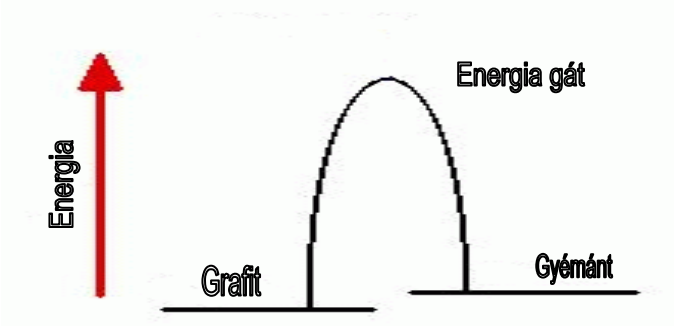
A grafit szinte a gyémánt ellentéte. Míg a gyémánt a legkeményebb ismert anyagok egyike, addig a grafit lágy és törékeny, miközben mindkettő tiszta szénből áll. A különbség oka a szénatomok különböző módon történő kapcsolódása. Minden egyes szénatom 3 másikhoz kötődik egyes C-C kötéssel, trigonális sík elrendeződés jön létre, hexagonális méhsejt szerű szerkezettel (1. ábra). A maradék szabad elektron delokalizálódik a struktúrán belül. Ez a magyarázata annak, hogy a nemfémes szerkezet ellenére vezeti az elektromosságot. A grafit lemezes szerkezetű, a lemezeket gyenge vonzóerők tartják össze.

Az újabb kutatások alapján a két természetes szerkezeten kívül a szén két újabb mesterséges kapcsolódási formáját lehetett kialakítani. *Az ideális szénszálak hengerpalást alakú rétegekből épülnek fel, és a **d** formációt követik* (2. ábra).

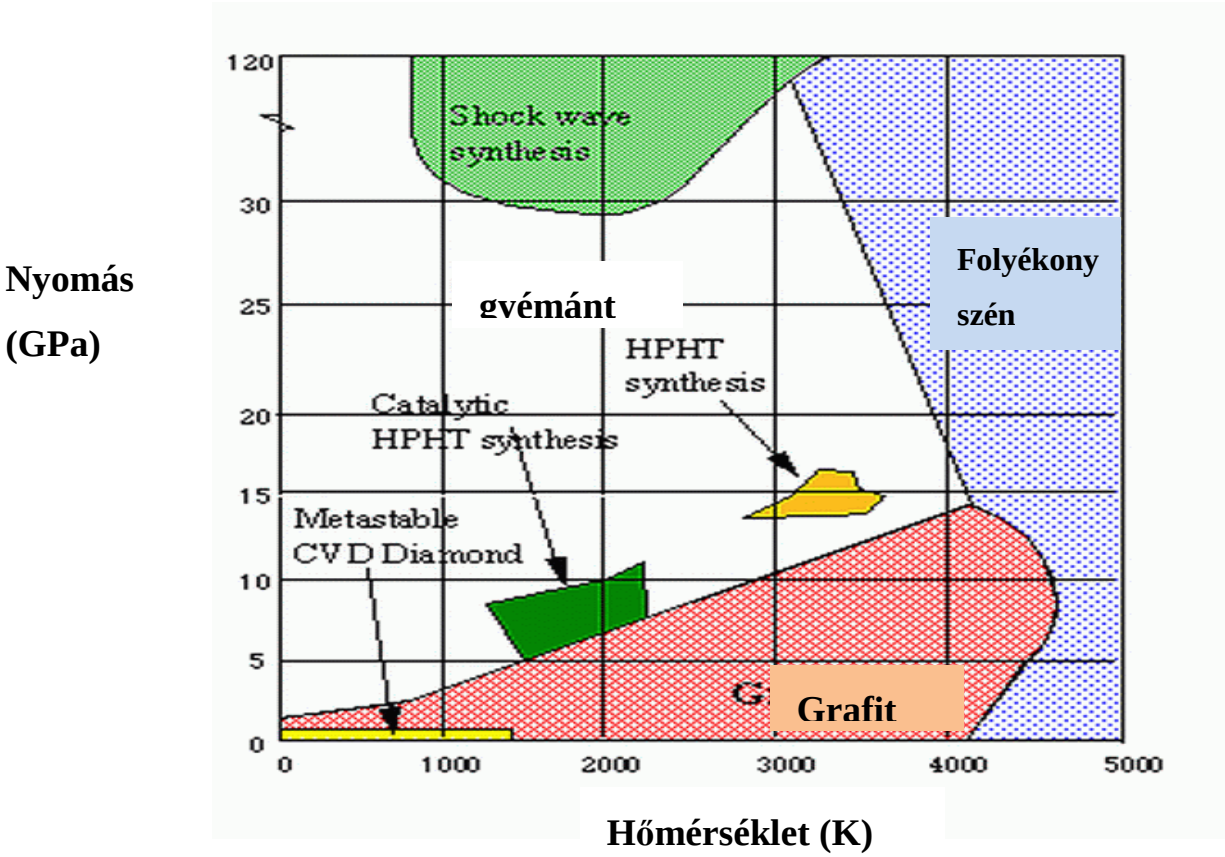


2. ábra A szénatom kötések alapformái: a. gyémánt, b. grafit, c. gömb, d. henger

A szén további érdekes tulajdonsága, hogy a grafit a legstabilabb allotróp módosulat. Mindössze 2.9 kJ/mol –lal kisebb a C-C kötés energiája a gyémántnál normál körülmények között. Ezért azt gondolhatnánk, hogy a két forma könnyen a másikba alakítható, azonban a gyakorlatban ez nincs így. A grafit átalakítható gyémánttá, de ehhez 3000 K hőmérséklet és 125 kbar nyomás szükséges. Hasonlóan a gyémánt spontán grafittá alakul, de ehhez évmilliók szükségesek. A magyarázat az átalakulás igen magas aktiválási energia igényében keresendő (3. ábra). Extrém körülmények között a gyémánt a stabilabb változat. A 4. ábra P-T fázisdiagramján követhetjük nyomon a szén természetes és mesterséges módosulatait.



3. ábra A gyémánt és a grafit energiaviszonyai (Paul 2010)



4. ábra A szén p-T fázisdiagramja (Paul 2010)

Magyarázat: Shock: szintézis lökéshullàmmal, CVD: kémiai gőzkiválás, Metastabile CVD : metastabil gőz kondenzációs gyémánt, catahlytic HPH: katalitikus alapú magas nyomású- és hőmérsékletű gyémánt

2.2 Az oxidált és a szénszálak általános jellemzése

2.2.1 A szénszálak fizikai jellemzői

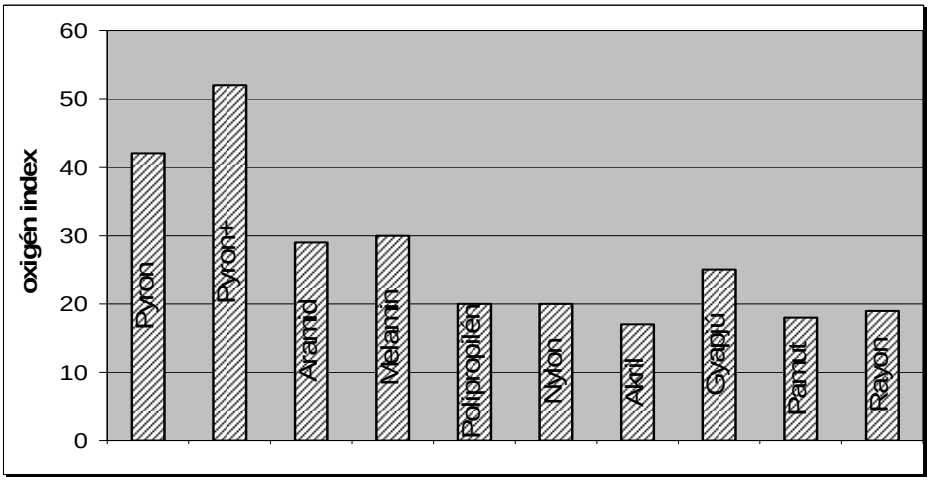
A poliakril nitril (továbbiakban PAN) és a kátrány alapú szénszálak vezetik az elektromosságot, nem olvadnak meg és nem lágyulnak meg hő hatására. Nem oxidáló légkörben jó hőtűrők. Az egyedülálló mechanikai tulajdonságaikat a szál mikrostruktúrájának köszönhetik (1. táblázat) (Tálos 2006).

1. táblázat Magyarországon forgalomban levő oxidált szálak legfőbb jellemzői (Tálos 2006)

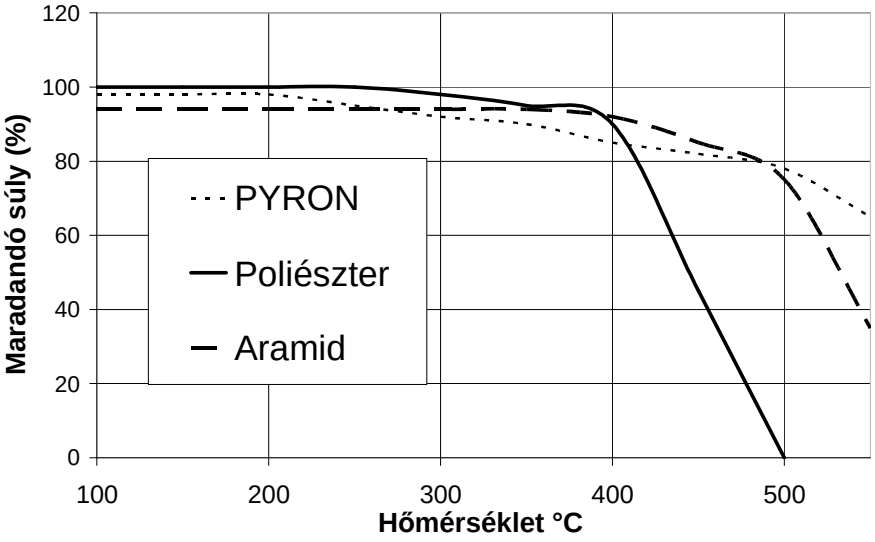
Száltípus PYRON	Szakítószilárdság (MPa)	Modulus (Gpa)	Nyúlás (%)	Nedvesség tartalom (%)	Sűrűség (g/cm^3)	Oxigénindex (O_2 tartalom,%)
PN 23	260	8,5	18,0 - 25,0	6,0-15,0	1,35	32-35
PN 37					1,37	40-45
PN 40					1,40	50 felett

2.2.2 Reaktivitás

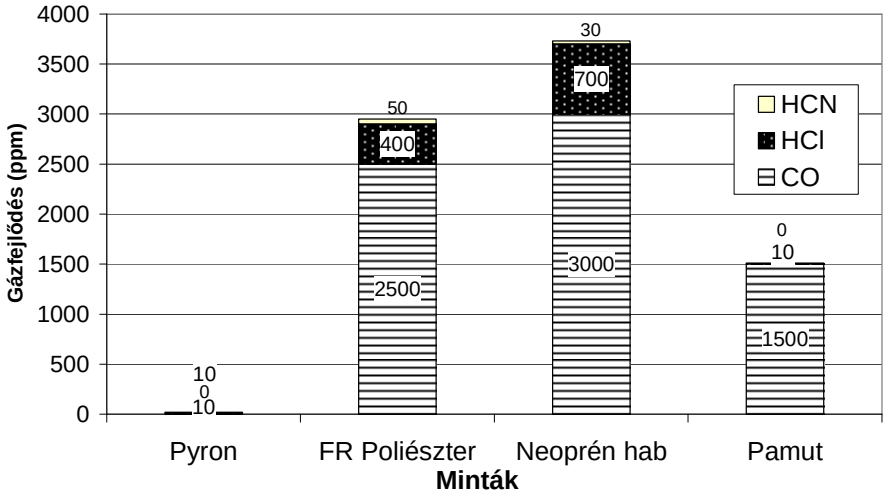
A szénszálak szervetlen anyagok, szobahőmérsékleten nem reagálnak a levegővel, oldószerekkel, bázisokkal és gyenge savakkal. Az alacsony szakítószilárdságú PAN szálak 350 ^{o}C-on, míg a nagy szakítószilárdságú PAN, illetve a kátrány alapú szálak 450 ^{o}C-nál kezdenek oxidálódni. A reaktivitás jellemzője továbbá a súlyveszteség, a hőstabilitási és a gázfejlődési értékek, amelyeket elterjedt műanyagokkal hasonlítok össze a 6. és a 7. ábrában. A szennyezések általában katalizálják az oxidációt, emiatt a nagy tisztaságú szálaknál nagyobb ellenállást várhatunk az oxidációval szemben. Az éghetőségi tulajdonságok mellett az oxidált szálak kémiai ellenálló képessége is jobb. Néhány szemléltető adat látható az 5. ábrán, műanyagokkal, gyapjú és pamut szálakkal összehasonlítva (Zoltek 2010a).



5 ábra: Oxidáltszálak és néhány elterjedt műanyag oxigén indexe (Zoltek 2010a)



6.ábra Oxidált szálak és néhány elterjedt műanyag súlyvesztesége és stabilitása hőterhelés hatására (felfűtés 10°C/perc) (Zoltek 2010a)

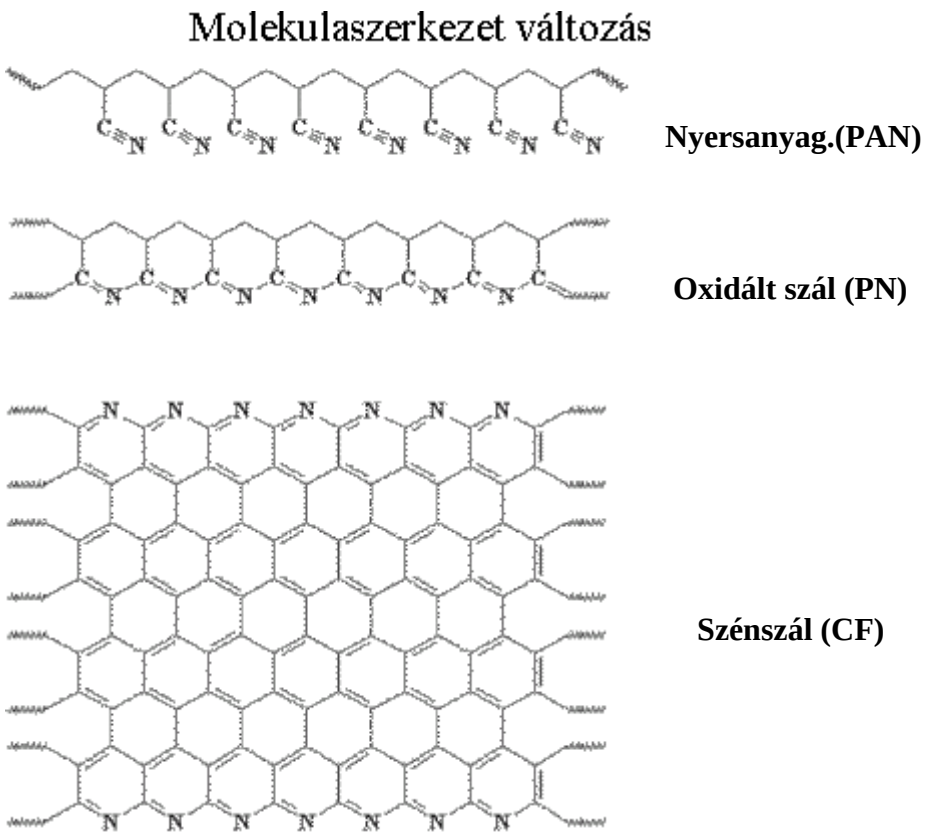


7. ábra Oxidált szálak és néhány műanyag toxikus gázfejlesztő képessége (4 perc és 35 kW/m^2 hőterhelés esetén) (Zoltek 2010a) Megjegyzés: Pyron esetén a HCN értéke 0, HCl értéke 0 és CO értéke 10 ppm

2.2.3 Az oxidált szálak és a szénszálak csoportjai, fajtái, elnevezésük (Tálos 2006)

Elemi összetételtől és a szerkezettől függően beszélünk oxidált szálakról (kereskedelmi neve: PYRON vagy PN) és szénszálakról (márkaneve: PANEX) Ezek eltérő fizikai tulajdonságokkal is rendelkeznek, amelyeket az előállítás során nyernek el. A szénszálak mechanikai tulajdonságuk szerint további két fajtája terjedt el: az un. HTS (hight tensile strenght vagy II típusú) nagy szakítószilárdságú és a HM magas modulusú vagy ultramagas modulusú (I. típusú) .

A leglényegesebb szerkezetbeli különbségeket a 8. ábrán és a 8. táblázatban követhetjük végig. Jelen dolgozat leginkább az oxidált szálak csoportjával foglalkozik.



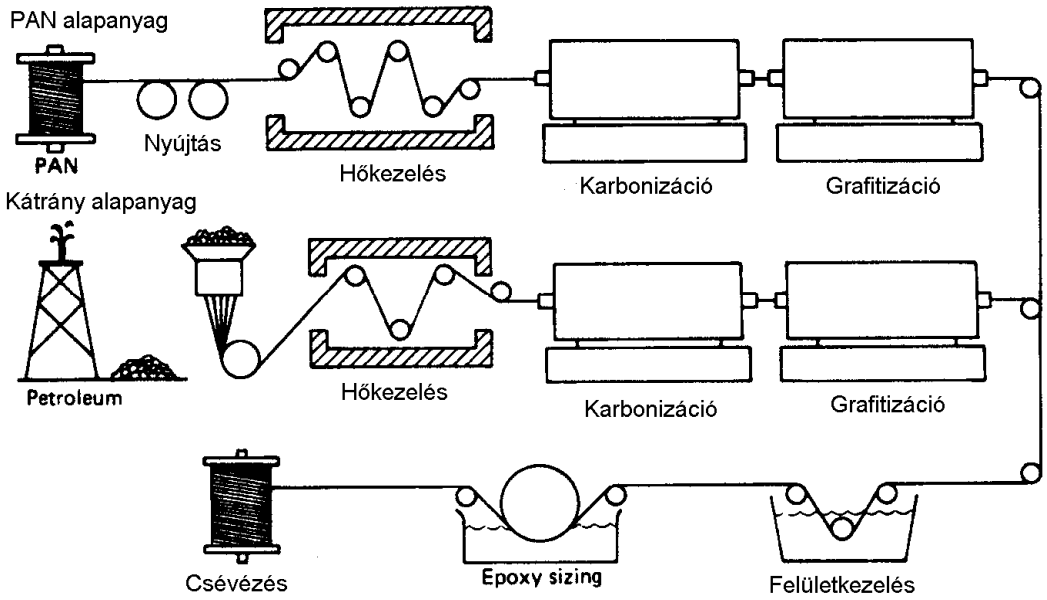
8. ábra Szálcsoportok főbb szerkezetei (Paul 2001)

2.3 Oxidált és szénszálak előállítása, gyártási technológiája

Az oxidált és a szénszálak az előállítás során nyerik el a mikroszerkezeti tulajdonságaikat. Az előállítás technológiájának főbb lépései:

- alapanyagok (akril-nitril) polimerizációja, szálformák kialakítása,
- poliakril-nitril (PAN) stabilizációja,
- karbonizáció és grafitizáció.

Az oxidált szál, és a szénszál gyártás lépéseit a 9. továbbá az 10., 11., 12. ábrákban gyűjtöttem össze. A poliakril szál kezdeti oxidálásakor először oxidált akril szál (röviden oxidált szál) keletkezik. Ebből további oxidációs folyamatban, amelyet ebben a fázisban már szenesítésnek hívnak, szénszál jön létre. A szénszálgyártásnál az oxidáció után a folyamatot nem szakítják meg a szál lerakásával, hanem egy alacsony, és egy magas hőfokú kemencében, nitrogén atmoszférában történik a szenesítés. Ez után következik a szénszál felületkezelése, ami biztosítja a szál és az erősítendő anyag kémiai kötődését, végül a kábeleket feltekercselik.



9. ábra A szénszálak előállításának általános folyamatábrája, PAN és kátrány nyersanyagok esetén (Paul 2001)

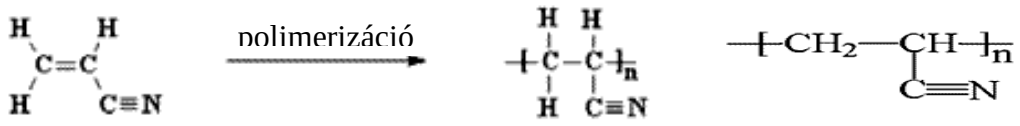
Nyersanyagok (alapanyagok)

Mivel a tiszta szénszálak közel 100 % szénatomot tartalmaznak, elvileg bármely karbonizációra hajlamos fibrális szerkezetű széntartalmú anyag alkalmas lehet alapanyagnak.

Az alapanyagok lehetnek természetes szálak mint a pamut, len, kender és műszálak mint például polimerizált poliészter, poliamid, polivinil-korid, alkoholok. Több elvileg számba jöhető természetes és mesterséges monomer közül prekurzorként ma már három alapanyag használatos: legelterjedtebb a poliakril-nitril (PAN), a kátrány (pitch), és a műselyem (viscose rayon) (Paul 2001). Mind az oxidált szál, mind a szénszál Magyarországon poliakril-nitril prekurzor felhasználásával készül. A prekurzor lényegében módosított akril szál.

Az akrilnitril polimerizációja

A mai szénszálak többsége poliakril-nitril prekurzorból készül, amely az akril szál egyik



akrilnitril poliakril-nitril

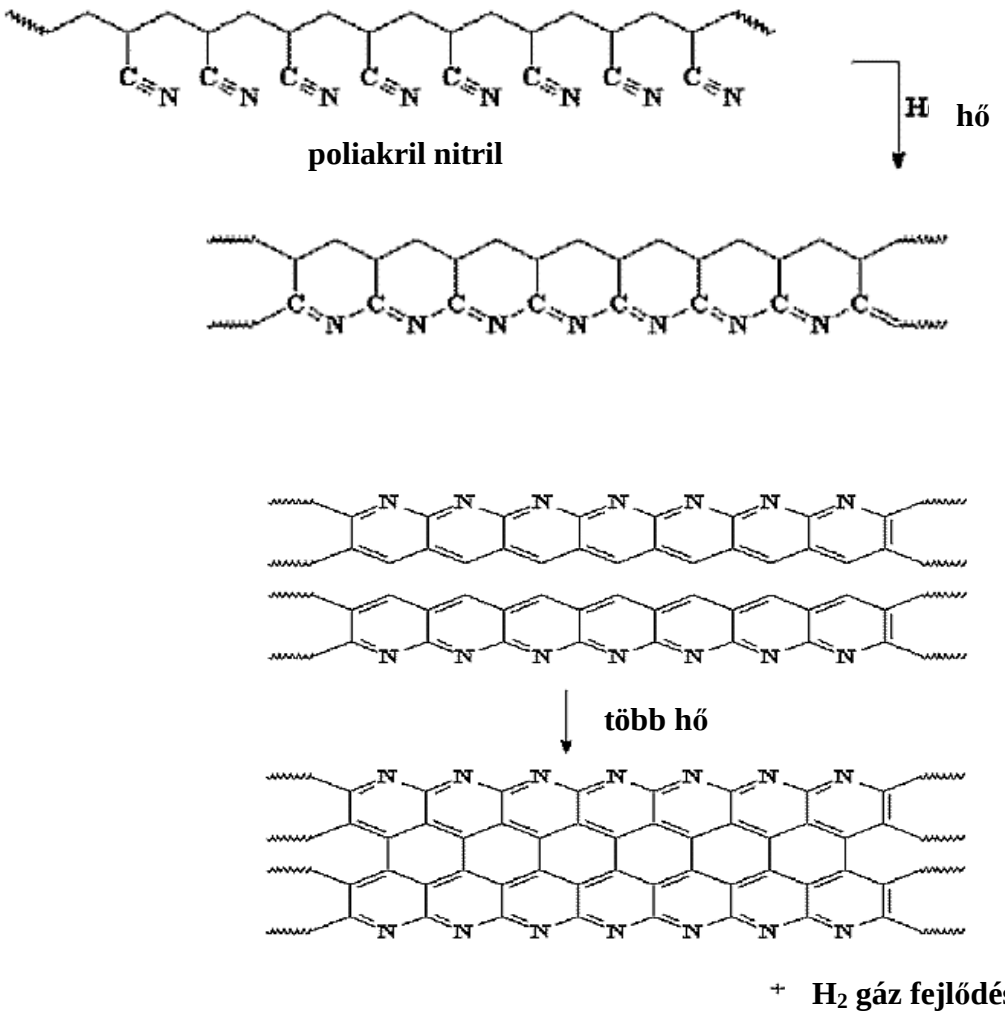
formája. A poliakrilnitril szálak fehér színűek, átlagos sűrűségük 1,17 g/cm^3. Molekula szerkezetük hosszanti irányban orientált hosszú láncmolekulákból épül fel. Poliakril-nitril bázisú (PAN) prekurzor az 1990-es évek közepén vált a szénszál előállítás legfőbb alapanyagává. A monomer a néhány százalék adalékot tartalmazó akril-nitril. Polimerizáció után a PAN-t vizes közegben oldják majd húzással (szál kötegekben) nyújtják.

Stabilizáció (a prekurzor előállítási lépése)

Összességében a stabilizáció mint folyamat három elkülönülő, de egymástól nem független reakciójából áll: ciklizáció (gyűrűk záródása), dehidrogénezés és oxidáció (10. ábra).A polimerizációval nyert PAN szálak oxidációja (exoterm termikus bomlása) 180 ^{o}C-nál kezdődik és 250-300 ^{o}C-ig tart a 10.ábra első lépése szerint (Zoltek 2010a):

A *stabilizáció* alatt történik meg a lineáris cianidok (-C≡N) nitrogén atomjának ciklizációja, vagyis gyűrűbe való beépülése, amikor is ciklikus cianidokká alakulnak (-

C=N-). Ez a folyamat amelyet húzás mellett és oxigéntartalmú légkörben történik. Az oxidáció következtében leégnek a hidrogének. Így aztán a következő magas hőmérsékletű pirolízist bomlás nélkül el tudják viselni. A stabilizációt a húzás elősegíti, erősebb, orientált molekulaszerkezet alakul ki, így elérhető az igen magas feszültségű modulus. Zárt térben való melegítéskor lágyul és grafitizált szénhez hasonlóan viselkedik (Paul 2001). Azért, hogy ez utóbbi nemkívánatos viselkedést elkerüljék, a szálakat stabilizálják. A prekurzor (nyersanyag) kábelt az oxidációs kemencéken húzzák át, ahol oxigén jelenlétében, közel 300 ^{o}C hőfok fokozatos emelésével játszódik le az oxidációs folyamat, miközben a fehér színű szál színe óaranyon keresztül feketébe megy át (M2. melléklet) .

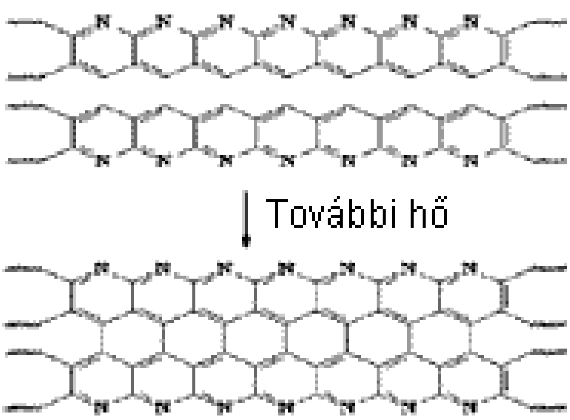


10. ábra A stabilizáció lépései miközben kialakul a gyűrűs szerkezet.

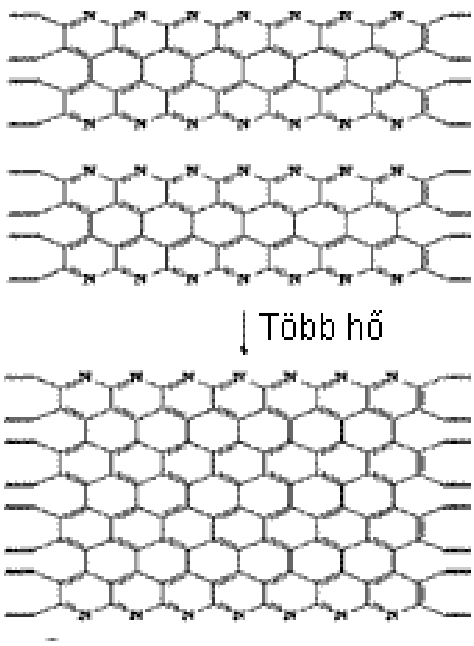
A stabilizáció kémiailag nem más mint a polimerek ciklizációja. A közben kipárolgó alkotók (HCN, NH_3, N_2, CO_2) természete és mennyisége igen jelentős szerepet játszik a szénszálak végső kémiai összetételének (C, H, O, N) kialakulásában.

Karbonizáció és grafitizáció

A karbonizáció és a grafitizáció a soron következő ipari lépés, amely a szénszálakat (CF) eredményezi. Karbonizálás lépéseként a pirolízis hőmérséklete 1.000-1.500 ^{o}C inert atmoszférában amelyben 95 %-os széntartalom érhető el (11.a és 11.b ábrák). Hasonlóan a stabilizációhoz a lépések sorrendje és a prekurzornál használt adalékoktól függően különböző minőségű és mennyiségű gázok távoznak. A folyamat függ az oxigén és nitrogén tartalomtól, (amely a stabilizáció végén áll be) és a karbonizálás hőmérsékletétől. Először NH_3 jelenik meg, majd HCN és N_2 a 11. ábra lépése szerint (Watt, W., Johnson, D.J., 1974). A szenesítés folyamatában a széntartalom 95 % fölé emelkedik elsősorban O és N távozik, súlyveszteség következik be, miközben a szál átmérője 13μ-ról 7,2μ-ra csökken, és kialakul a kristályos molekula szerkeze (11/b ábra).



11/a. ábra Karbonizáció lépései



11/b. ábra Grafitizáció lépése

2.4 Az oxidált és a szénszálak mikroszerkezete és a szerkezetkutatási módszerek

Az előállítás első lépésében a poliakril-nitril (PAN) ciklizációja történik, mely során kémiai belső szerkezet átalakulás megy végbe úgy, hogy a lineáris, alifás szénhidrogén szerkezetből gyűrűs (tévesen aromás) láncok képződnek. A molekula ettől stabillá válik, pl. nehezen éghető, vegyileg ellenálló lesz.

A mikroszerkezet fontosságát és persze szerepét mi sem bizonyítja jobban, minthogy a publikációk döntő többsége ennek a vizsgálatára terjed ki. A következő paraméterek azok a jellemzők, amelyek együttesen befolyásolják az oxidált és szénszálak végső mikroszerkezetét, kémiai reaktivitását vagyis oxidációs hajlamát (Beda L., Kerekes Zs. 2007):

- *Elemi cellák, az un. BSU-k,*
- *LMO egység*ek,
- *heteroatomok,*
- *porozitás,*
- *felület kémiája,*
- *felület morfológiája.*

- *Az elemi cellák, az un. BSU-k* (Basic Structure Unit) a gyűrűs szerkezet kémiailag legkisebb egységei. A BSU-k tehát egymás utáni (periodikus) egyesülések, amelyek orientált egységekben, úgynevezett LMO-kon (Local Molecular Orientation) belül léteznek (Donnet1998c és Perret 1970). A széleken helyet foglaló nitrogének és az ötszöges alakzatok felelősek az LMO egységek elhajlott alakjáért (13. ábra) [13]. Ez a jelenség mutatkozik később a szénszálak hullámzó felületeként. Az LMO-k annyira stabil képződmények, hogy gátolják vagy teljesen megakadályozzák a grafitizációt (Perret 1970).

A szénszálakban a szénatomok elrendeződése a grafit kristályszerkezetéhez hasonlóan réteges síklapokból áll (basal plane) erős kovalens kötéssel. Hogy mekkora a síklapok közötti távolság, azaz a Van der Waals féle kötőerő, elsődlegesen az előállítás paramétereitől függ.

- *Az LMO egységek* azonos orientációjú BSU cellákból épülnek fel, amelyek az egy szálon belüli rétegződéseket adják ki. A keresztkötések növekedtével csökken, a nitrogének jelenlétével pedig nő a plasztifikáció. Az alifás szénhidrogén csoportok teljes eltávozása után az anyag szilárd, ekkor éri el a szál a végleges szilárdságát, ami egyben az LMO-k

végleges kialakulását is jelenti. Ez a folyamat jelenti elsődlegesen a karbonizáció végét, ekkor már csak CH_4 és H_2 eltávozása történik és az LMO-k erőteljes aromás rétegbe rendeződnek (lásd 11. ábrák). A pórusok az LMO egységek között jönnek létre. Az LMO-k képződése akkor fejeződik be amikor már nem változik a kémiai összetétel. Az LMO szerkezet felelős a szálak törékenységéért.

- *A heteroatomok* a közvetlen környezethez, a mikrostruktúrához tartoznak szennyeződések vagy direkt doppolás formájában (Boehm 2002). A heteroatomoknak leginkább a kémiai korrózióban a kémiai reaktivitásban van szerepük. Általánosságban növelik a korróziós hajlamot, kivétel a Si, amely stabil SiC bevonat képződéssel védőréteget hoz létre (WANG 1995).

- *A porozitás* lehet csupán felületi, de előfordul a szál belsejében is. A pórusok mérete és száma szintén - ami az előállítás hőmérsékleti viszonyaitól függ - hatással vannak a kémiai reaktivitásra. Mérőszámuk a BET (cm^2/g). A porózus struktúrák kiterjedése természete és felszíne függ a prekurzor természetétől, a gyártási folyamat lépéseitől. Szálgyártás során ha növelik a hőmérsékletet, a felület simul és csökken a porózusság. Általában az alacsony hőmérsékleten gyártott szénszálak rendelkeznek több pórussal, de a pórusok a szál teljes belsejében vannak szétszórva. A magas hőmérsékletű szálakban a pórus kevesebb, de nagyobb méretűek. Átlagos méretűk 1-2 nm (Rand at al.1988 és Watt at al. 1988) .

- *A felület morfológiája* a legfontosabb jellemző mivel minden kémiai reakció, oxidáció innen indul. Az oxidációs mechanizmusok felderítése általában felületanalítikai módszerekkel történik. A szálfelületek legfőbb jellemzője a fajlagos felület és a barázdáltság (simaság), szintén BET egységekben.

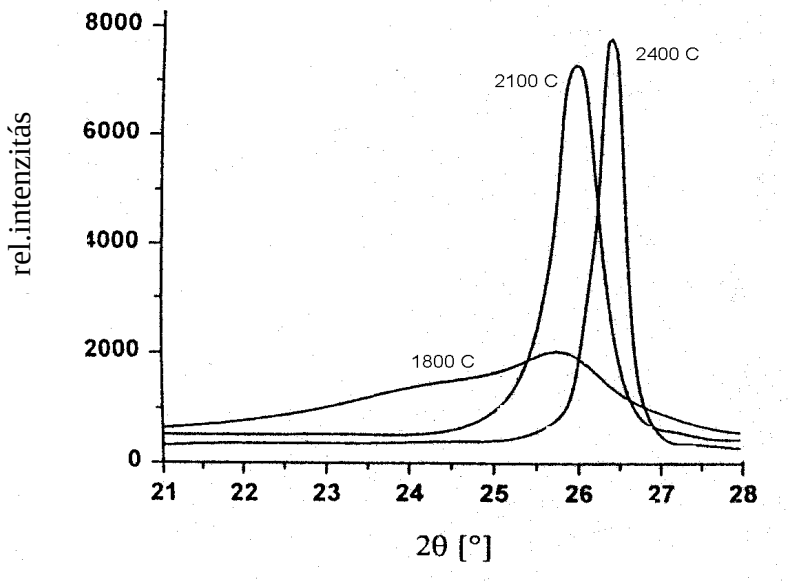
- *A felület kémiája:* a legkülönfélébb eljárásokkal előállított szénszálak felületét vizsgálva jelentős mennyiségű oxigént, nyomokban nitrogént és hidrogént találunk (Boehm, at al.1964 és Boehm, at al. 1968).

Az oxigén vagy a kiindulási alapanyagból származik és beépül a szerkezetbe a karbonizáció folyamatában, vagy kémiailag a felülethez kötődött az aktiválási illetve az azt követő felületi kezelés következtében. A szénszálak felületén nagyobb részt oxigén tartalmú csoportok vannak (Boehm, at al.1964 és Boehm, at al. 1968).

A funkciós csoportok kémiai jellege IR spektroszkópia (Mattson,1969a, Pandey, C., Kumar, 2002 és Mattson, J. S., Mark, H. B,. 1969b) polarográfia (Donnet at al 1963)

módszerekkel pontosan kimutatható. Leginkább karboxil, fenol, karbonil jelenléte bizonyított.

Young (Donnet at al. 1998b) kátrány alapú szénszál mikroszerkezetét vizsgálta *röntgen diffrakcióval*. A vizsgálat eredményeképpen egy éles diffrakciós csúcs figyelhető meg különféle stádiumban lévő szénszálaknál. Élesen elkülönül egy 26 fokos reflexió amely aszimmetrikus, ami határozottan a grafithoz közelítő háromdimenziós kristályos szerkezetre utal (12. ábra).



12. ábra Különböző hőmérsékleteken kezelt kátrány alapú szálak kristályosodásának mértéke röntgendiffrackiós mérések alapján (Donnet at al. 1998b)

A Röntgen fotoelektron spektroszkópia (XPS) eredményes technikai eszköz a szénszálak felületi kémiájának feltérképezéséhez (Donnet at al.1998f). Elsősorban a felületi oxigéntartalmú funkciós csoportok és kompozitok elemanalíziséhez alkalmazzák különféle felületkezelések előtt és után. A környezeti atomokkal kötésben lévő elektronok kötési energiája adja a spektrum csúcsait, amelyek intenzitása függ a minta természetétől, mivel ezeknek az elektronoknak kicsi a szabad út hossza. Mérések szerint a röntgensugár 10-15 nm mélységbe hatol be a felületre, ez kb. 10-20 atomi rétegnek felel meg. A 2. táblázatban olyan kötési energiák láthatók, amelyek a szénszál felületének kémiai reakciója szempontjából is fontosak. Külön figyelmet érdemel a C-N kötés, amely a legstabilabb pontja az átalakult oxidált szálaknak. Ennek követését egy másik röntgendiffrakciós ábrán (24. ábra) is megfigyelhetjük.

2. táblázat Szénszál felületi elemeinek kötési energiája (Pandey, C., Kumar, 2002)

Kötéstípusok	*Kötési energia (eV)*
Szén (C-C)	285,0
Szén (R-C-O)	286,5
Szén (R-C=O)	288,0
Szén (R-COOH)	289,0
Oxigén-szén	532,0-534,0
Nitrogén-szén	399,0-401,0

Szénszerkezetek kristályosodásának fokát ezenkívül még Raman *spektroszkópiával* is ki lehet mutatni (12. ábra), amely módszert saját vizsgálataimban is alkalmaztam.

A szerkezeti átalakulás nyomonkövetésére használatos még az adszorpció mértékének a BET számnak a kimérése. Tsutsumi (Donnet at al. 1998a) 800 és 2000 ^{o}C között karbonizált PAN alapú szénszálak esetén nitrogén, széndioxid és vízgőz lineáris adszorpciós izotermáit regisztrálta alacsony nyomásoknál. Az ezekből számított nitrogénre vonatkozó BET értékek csökkentek hőmérséklet növelésével. Magasabb karbonizációs hőmérsékleten a felületi nagyság csökkent és elért egy olyan értéket amely a grafithoz közelít, 2000 ^{o}C-on (HTT). Ez igen szép egyezést mutat a 12. ábra hőmérsékleti csúcsaival.

13. ábra PAN alapú szénszál

nyújtásmentes grafitrétegek modellje

Tengelyirányú szerkezet

Egy szénszálat úgy tekinthetünk mint egy hosszú hét mikrométer átmérőjű hengert. Ezen a hengeren belül apró hullámos szálszerű krisztalitok vannak, melyek összefonódtak és többé kevésbé párhuzamosak a henger tengelyével (D'Abate, Diefendorf, 1985 és Bennett Johnson, 1976). Ezeknek a krisztalit szalagoknak a hossza és egyenessége határozza meg a szál szakítószilárdságát. Egy PAN alapú szénszál modellje a 13. ábrán látható.

Minden szalagszerű krisztalit több párhuzamos rétegből áll. A felületen lévő szalagok görbülete kisebb mint a belső részeken. A középső szalagok kb. 20 grafitrétegből állnak, míg a felületi szalagok rétegszáma kb. 30 (Paul J., Walsh, 2001). A szénatomok hexagonális struktúrában rendeződnek el, ez a grafitra jellemző sík elrendeződés. A rétegben az erős kovalens C-C kötések szolgálnak alapul a nagy szilárságra és merevségre. Mivel a rétegek gyönge van der Waals kötéssel kötődnek, nyíró erő elleni ellenállásuk kicsi. Vezetik a hőt és az elektromos áramot, a szabad elektronok könnyen mozoghatnak a párhuzamos rétegek között. Az elektromos és a hővezetés mértékét a szalagok, a grafitrétegek száma és a szalagok hossza határozza meg és ezek játszanak szerepet a szakítószilárdságban is. Nagyobb és jobban orientált grafitsíkok jobb hővezető-képességet és jobb elektromos vezetőképességet eredményeznek.

Keresztirányú szerkezet

Míg a tengely irányú orientáció a szakító szilárdságot határozza meg, addig a szálak erősségét a hibák száma és nagysága determinálja, méghozzá kereszt irányban. A különféle keresztirányú szerkezetek egyike a hagymahéj szerkezet, amelynél a grafit rétegek úgy simulnak egymásra mint a hagyma héja (Donnet at al. 1998e). A középső régióban a rétegek véletlenszerűen helyezkednek el. A legtöbb mikroszerkezetű pórus és hiba az átmeneti rétegben található ahol a véletlenszerű szerkezet a héjjal érintkezik. A prekurzor hibái a felületen vehetők észre. A már említett pórusok és hibák (szerkezeti vagy heteroatom) lesznek felelősek a kémiai reaktivitás és egyben az oxidációval szembeni viselkedésért. A CF (Carbon Fiber) képződése során, ahogy a rétegek véletlenszerűen rendeződnek alakulnak ki a pórusok. A pórusok jelenléte több szempontból is támadási lehetőséget ad a kémiai korróziónak ill. az oxidációnak. Egyrészt a nagyobb az oxigénnel való érintkezési felület, másrészt a termodinamikából ismert felületi szabadenergia megnövekedett állapota miatt. A hibák mérete és sűrűsége csökkenti a szál erősségét, de

mivel a szál 1000 vagy millió más szálból tevődik össze az erősség egy átlagos érték. A szálkészítők a szál erősségét szigorú eljárásbeli szabályokkal ellenőrzik.

2.5 Az oxidáció termodinamikája és mechanizmusa

A szénszálak oxidációját kiindulásként, mint szén reakcióját oxigénnel kell tekinteni, azaz a C+ O_2 = CO és/vagy CO_2 egyenletekről van szó. Látszólag egy egyszerű, egylépcsős folyamat, de irodalmi hivatkozások százai kutatják a tényleges mechanizmust. Már egy ilyen egyszerű reakcióra is többféle mechanizmuselmélet, mérések, számítások léteznek. A szilárdfázisú reakció vezérlő lépése a diffúzió (Beda 1994). Minden kémiai reakció sebességének meghatározó paramétere az aktiválási energia (E^{akt} vagy E*), azaz az a minimális energia befektetés (pl. hőmérséklet növelés), amelyre a reakció beindul. Az atomok közötti energiaforgalmak elméletileg számíthatók a molekulán belüli kötési energiákból (Beda 1994 és Beda L, Kerekes Zs., 2004). A szilárd fázisú szénszálak heterogén mikrokristályos szerkezete az így számolt elméleti értékeket kisebb-nagyobb mértékben módosítja. Egy heterogén fázisú oxidációnál ha több lépésből áll, az aktíválási energiák is különbözőek. Mérések mutatják, hogy ezt visszafele alkalmazva, aktiválási energiák kimérésével a technológia fázisára lehet következtethetni (.Donnet 1998f és Hamilton, Haasz 2001). Ha viszont a porozitásról is szó van, az ugyancsak a szén eróziójában meghatározó lépés (Klages, Jacob 2005).

Az irodalomból származó aktiválási energiákat összehasonlítva ellentmondásokat látunk, amit az oxidációt vezérlő különböző mechanizmusok magyaráznak. Rossberg (Eckstein 1981) számítással azt kapta, hogy a szén-oxigén reakció valóságos aktiválási energiája 209 és 243 kJ/mol, feltehetően a C + ½ O_2 → CO reakció alapján. Nem ismert azonban és kétséges, hogy CO keletkezik alacsony hőmérsékletű oxidációkor, mert a tapasztalat CO_2 jelenlétét mutatja. Flahaut [35] elmélete szerint a CO/CO_2 arány drasztikusan változik a reakció hőmérsékletével. A CO_2 keletkezéséhez nem szükséges az oxigén disszociációja és ennek a reakciónak az aktiválási energiája Rossberg (Eckstein 1981) szerint 243 kJ/mol. Az alacsony hőmérsékletű oxidáció aktiválási energiája azért kisebb, mert nincs disszociációs lépés.

A szénszálas anyagok kémiai reaktivitása három szinten értelmezhető:

1. *Atomi szint*: alapkutatás, elméleti fizika szint, amelyben csak a kötési energiákból számított szabad atomok energiaváltozásait vizsgálják. Ennek irodalma tankönyvekben megtalálható.

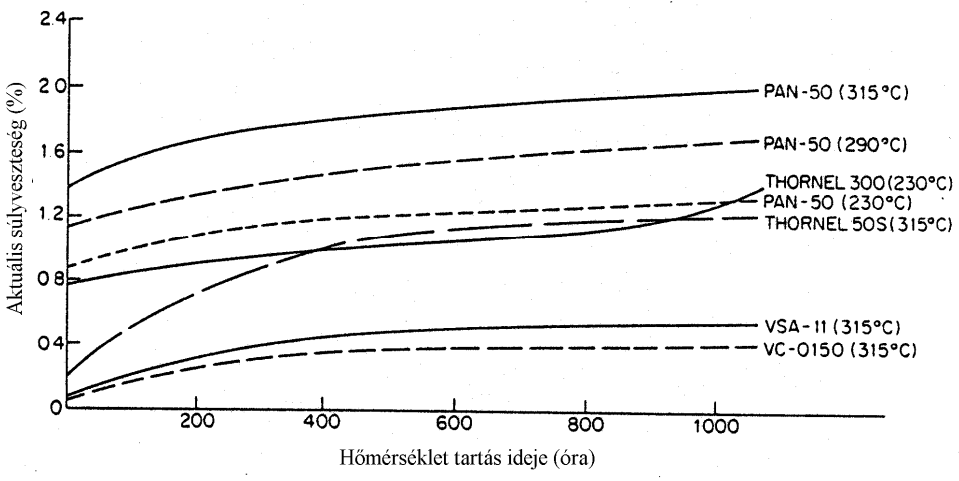
2. *Mikroszerkezet szintje*: ezt a szintet az határozza meg, hogy a szénatom milyen környezetben azaz elemi cellában van jelen. A környezetet a mikroszerkezeti jellemzők adják. A szakirodalmi fejezetekben főként ezt tárgyalom. Mivel a folyamat szilárdfázisú reakció, a legösszetettebb mechanizmussal kell számolni, amit az irodalmi hivatkozások is megerősítenek.

3. Makroszerkezet szintje: a makroszerkezet meghatározó szerepét misem bizonyítja jobban, mint az a - már mérésekkel igazolt - tény, hogy azonos mikroszerkezetű oxidált vagy szénszál alapanyagból készült különböző feldolgozási formáknak más és más lesz az éghetőségi paramétere.

A szénszálak és a különböző feldolgozási formák hosszantartó termikus ellenállását tömegveszteséggel kísérik figyelemmel.

Bernard H. Eckstein (Eckstein 1981) különböző alapú PAN, viszkóz és kátrány alapú szénszálak alacsony hőmérsékletű oxidációját vizsgálta az idő függvényében. A tömegveszteséget követték nyomon, és végeredményként azt találták, hogy a HT szálak, amelyeknek a széntartalma nagyobb mint 97 %, ellenállók maradtak ezer órán tartó és 375 ^{o}C-os oxidációval szemben. Tömegveszteségük kisebb volt mint 1 %. Ez a viselkedés bármely vizsgált szálra igaznak bizonyult, így a prekurzor eredeti természete már függetlennek tűnik. A fémes szennyezőktől való mentesség tovább növeli az oxidatív ellenállást. Sem az orientáció, a húzás általi kezelés, sem az oxidációsebesség utolsó szakasza nem játszik szerepet. Néhány szénszálminta esetén az oxigén felületi kemiszorpciója kezdeti súlynövekedést okoz. A szénszálak oxidációs aktiválási energiája (E_A) viszont függ a kiindulási prekurzor típusától és ez a vizsgált alacsony hőmérsékletű tartományban lényegesen alacsonyabb mint az ismert irodalmi értékek. A vizsgált 230-375 ^{o}C hőmérsékleti tartomány a szénszál és a nem fémes kompozit anyagok mátrix kötése szempontjából fontos. A különböző eredetű és típusú szénszálak oxidációja során az idő függvényében felvett tömegveszteség görbéi jól elkülönülő kezdeti meredek felfutást

mutatnak, elsősorban az adszorbeált gázok vagy felületi kezelések eltávozása miatt. A tömegveszteségi görbék egy idő után telítésbe mennek át (14. ábra).



14. ábra. Különböző gyártású szénszálak súlyveszteségi görbéje (Eckstein 1981)

A szerzők a tömegveszteséget szoros összefüggésbe hozzák a szálak széntartalmával A vizsgálatba bevont különböző alapú szénszálak közül a HTS típusú és közepes modulusú PAN alapú szénszál rendelkezett a leggyengébb (itt nem részletezett) mechanikai tulajdonságokkal. A vizsgálatok és a mérésekből adódó görbék további felvetést tesznek lehetővé, mivel a görbék extrapolálásával, a 0 időhöz tartozó szorpciós gázok eltávozása okozta súlyveszteséget kapjuk meg. A kiindulási súlyveszteséget ki lehet számolni egy adott időhöz tartozó súlyveszteségből. Egy kontroll vizsgálat a különböző szénszálakon végzett rövid ideig tartó hőkezelése is megerősítette a számítás helyességét, amikor is a minták levegő és argon elegyében, gyors induló oxidációt mutattak.

A szénanyagok felületére az oxigén 300 ^{o}C körüli hőmérsékleten kemiszorpcióval kötődik, meglehetősen stabil komplexek formájában, ami meghatározó jelentőségű a szén tényleges oxidációjára. A kemiszorpcióval kötött oxigén valószínűleg ezekben a formákban nem deszorbeálódik csak magasabb hőmérsékleten szabadul fel CO és CO_2 alakban. Ha összefüggést keresünk a felület nagysága és a kemiszorpció között csak a teljes felület aktív részeit szabad figyelembe venni, ami a teljes felületnek csak néhány százaléka.

Boehm és Bewer (Boehm 2002) eredményei számolnak be az oxidált felület szerepéről és a funkciós csoportok termikus stabilitásáról a szén kipárolgásakor. Rand és Robinson (Donnet 1998f) az oxigén kemiszorpcióját termogravimetriával (DTG) követték nyomon 950 ^{o}C-ig. Az ilyen fajta mérések hasznos eljárásnak bizonyultak az aktív felület nagyságának és változásának a követésére. Mint az várható volt a kemiszorpciós kísérletek

azt mutatják, hogy a felületnagyság nem nő jelentősen és heterogén marad. Attól heterogén, hogy a felület különböző grafit szerkezetű kristályos lemezekből áll. A kristályok mérete változó néhány amorf anyagban 10 A^o, és akár 1000 A^o is lehet a természetes grafitban. A heterogenitás a felületeken attól függ, hogy milyen a különböző kristályos lemezek mérete és milyen kristályok alkotják a lemezeket. Az anomáliás súlynövekedés az oxigén kemiszorpciójával függ össze.

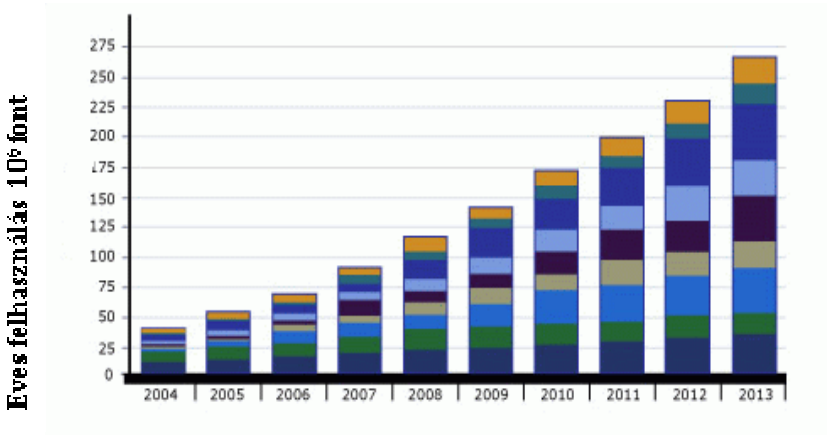
2.6 Szénszálas anyagok felhasználási területei (Donnet 1998g)

A high tech szénszálgyártásban a korábban textilcélokra használt hazai akrilszál módosításával kifejlesztett akril prekurzort használják alapanyagul (10.ábra). Kétféle szénszál közül: a 65% széntartalmút hő- és lángálló termékek gyártására, míg a 99% feletti széntartalmú szálat erősítésre használják (pl. kompozitok). A magyar szénszál legfőbb piaca a szélerőmű lapátjainak illetve a repülőgép fékek gyártása. A felhasználás szempontjából nagyon fontos tulajdonság a szénszálak rezgéscsillapító hatása, korrózióval, kifáradással, az ibolyántúli (UV) sugárzással szembeni jó ellenálló képessége, jó nyírószilárdsága és elektromos vezetőképessége, csekély hőtágulási együtthatója és vízfelvétele. A szénszál merevségét azzal szokták ellensúlyozni, hogy más szálakkal (például a sok szempontból hasonló tulajdonságokat mutató aramid szálakkal) együtt dolgozzák fel.

A nagyteljesítményű szénszálak ellenállnak a csúszásnak és az anyagfáradásnak. Kémiai szempontból is igen ellenállóak, kivéve az erősen oxidáló környezetet. A szénszálaknak kivételesek a termodinamikai tulajdonságai is. A szénszálak hátrányos tulajdonságai: törékenyek, kicsi az ütésállóságuk és nagyon kicsi a lineáris tágulási együtthatójuk. Mindkét irányban nagy az anizotrópiájuk. Költséges anyagok úgyhogy kivételes esetekben szokták őket használni. Fizikai tulajdonágaik széleskörű alkalmazást tesznek lehetővé, mint ahogy az 3. táblázatban foglaltam össze. A szénszálak világméretű elterjedését misem bizonyítja jobban mint a gyártásuk növekedése a 15. ábrán szemléltetve.

3.táblázat Szénszál formák tulajdonságai és felhasználása az iparban (Donnet 1998g)

Felhasználás	*Tulajdonságok*
Repülőgépipar, közúti, vasúti és tengeri szállítás, sportszerek	Nagy szilárdság, és szívósság, könnyűség
Lövedékek, repülőgép fékek, légi antennák	Nagy alakstabilitás, kis hőtágulási érték, kopásállóság
Hangberendezések, hifi-hangszórók, robotkarok	Erős lengéscsillapítás, szilárdság és szívósság
Motorháztető, elektromos szerkezetek burkolása és alapozása, kefék	Elektromos vezetőképesség
Sebészet, röntgendiagnosztika, protézisek	Biológiai inertség és röntgennel való átvilágithatóság
Textilgyártó gépek, általános konstrukciók	Anyagfáradás hiánya, önkenés, erős csillapítás
Vegyipar, atomtechnika, szelepek	Vegyi és korrózió ellenállás
Radiológia készülékek	Elektromágneses tulajdonságok



15. ábra Szénszálak felhasználása: súly – millió fontban évenként (Tálos Jánosné 2009. október)

2.6.1 Kompozitok jellemzése

A kompozitok a műszaki felhasználású szerkezeti anyagok legkorszerűbb családjába tartoznak. Kompozitok kialakításával olyan tulajdonságok, vagy tulajdonság kombinációk érhetők el, amelyek az alkotókkal külön- külön nem hozhatók létre (Tálos Jánosné 2009. október)

A szálas kompozit-típusok száma elvileg végtelen; azok leginkább a száltípusban, a szál-tartalomban, a szálhosszban, a szálelrendezésben és a mátrix típusában különböznek. A szálak általában nagy szilárdságúak és nagy a rugalmassági modulusúak, ezáltal főleg teherviselő elemként szolgálnak, melyek a mátrixba beágyazva fejtik ki hatásukat, és általában a kompozit húzó-, és hajlítószilárdságát növelik. Napjainkban a folyamatos fejlesztőmunkák eredményeképpen már a szálak igen széles választéka áll rendelkezésre a kompozitokban való felhasználásra. Ezek lehetnek folytonos szálak, szövetek és darabolt szálak, amelyek sokféle módon használhatók fel. Az iparban leginkább használt szálak az üvegszál, a szén- és grafitszál, az aramid szál és egyéb szálak (pl. bór-, wolfrám-, kvarc-szálak) (Donnet 1998g).

A mátrix feladata a szálak kívánt helyzetben és irányban való tartása, elválasztva azokat egymástól, elkerülve ezzel a kompozit deformálódása közbeni kölcsönös súrlódást. A mátrix a szálak közötti terhelésátadó közegként is funkcionál, és kevésbé ideális esetben összetett terhelés esetén a mátrix a szál tengelyére merőleges terhelés felvételére is alkalmas. A mátrix anyaga egyaránt lehet hőre keményedő (pl. gyanták), vagy hőre lágyuló műanyag (pl. HDPE, LDPE, PP, PA) (Bibo at al 1997).

A hőre keményedő műanyagok hőállósága előnyös tulajdonság a felhasználás szempontjából, viszont hátrányos az előállításkor. A gyártás és az alkalmazás során kulcskérdés az anyagok mérettartása is. A szálerősített kompozitok alkalmazása sok esetben a termék mérettartási problémáit is orvosolni képes (Varga, Miskolczi 2006).

2.6.2 Kompozitok erősítő anyagai (Bibo at al 1997)

Az erősítő textilszerkezeteknek meghatározó szerepe van a kompozit mechanikai jellemzőire, ezzel együtt azok használhatóságára. Az erősítő anyagok többnyire, de nem kizárólagosan, szálak, vagy valamilyen textil technológiával kialakított szerkezetek, alakzatok.

A nagy teljesítményű szálak között a szénszálaké a vezető szerep a kitűnő mechanikai, kémiai stabilitás, kis fajsúly és éghetőségi jellemzők miatt. Az űrhajó-, a repülőgépgyártás területén és a haditechnikában nagy részben az extrém igényeknek is megfelelő kis szálszámú kábeleket alkalmazzák (1000-12000 szál). Az ipari alkalmazásra standard minőségű, nagy termelékenységgel előállítható, alacsony árú szénszál gyártását fejlesztették ki, ami csak a nagy súlyú 50-60K (50-60 ezer szál) kábelek gyártásával volt megoldható. Ma már a standard minőségű 48K 50K 60K szénszálak ipari felhasználása nagy ütemben emelkedik

Szálak a mátrixban jól orientálhatók, így izotrop vagy anizotrop szerkezet is létrehozható akár egy munkadarabon belül is. Ezzel a várható igénybevételnek megfelelően alakítható ki az alkatrész, a mechanikai paraméterek előre megtervezhetők. A szálak és a textil termékek felületét kezelve (sizing felvitele) a szál a mátrix anyagához jól igazítható, ami a két felület kapcsolódását segíti a viszonylag nagy a fajlagos felülettel együtt .

2.6.3 Kompozitok típusai mátrix alapján

A legelterjedtebb szénszállal erősített kompozitok (Donnet 1998g):

- szénszállal megerősített polimerek (CFRP): szénszál szerkezeteket hőre keményedő illetve lágyuló műanyagokba ágyazták be,
- szénszálak szénalapú (CCC) mátrixban: az űrtechnikában használják pl. fúvókák készítésére, mivel rendkívül hőállóak akár 1800 °C-ig is,
- szénszállal megerősített-fém kompozitok (CFRM, Carbon Fiber Reinforced Metal), --
- többrétegű fémlemezekből állnak, melyeket szénszállal megerősített ragasztóanyag tart össze.

Gyártási technológia szerint lehetnek:

- Öntési eljárások,melyekben a szálakat előzetesen hálószerű formává alakítják.
- Közvetlen eljárás, amelynél a megerősítő szálelemeket folyamatosan húzzák és a gyantát közvetlenül az öntőformára fecskendezik.

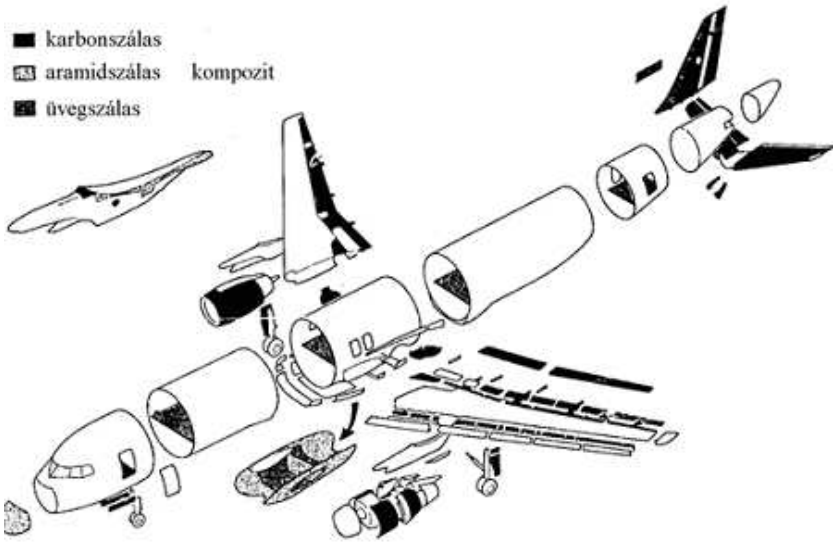
2.6.4 A kompozitok felhasználási területei

Az ipar szinte minden területén jelentős a kompozitok felhasználása, mert olyan anyagkombinációk hozhatók létre, amelyek pontosan megfelelnek az igényeknek. A szénszálakat leginkább az űrkutatás, a honvédség, a szélenergia-hasznosítás, a járműgyártás és a sportszergyártás használja fel. A legújabb felhasználási terület az építőipar, a szálerősítésű beton, a könnyű szerkezetes épületek, a hídépítés, földrengés biztos épületek gyártásában. Az autóiparban és az egyéb személy- és teherszállító eszközöknél a kompozit alkalmazásával a jármű súlyát csökkentik, valamint a biztonságot növelik, a törési tulajdonságok, és a fékrendszer javításával. A járművek súlycsökkenése az energia megtakarítás, és a káros anyagok kibocsátásának csökkentésével nagymértékben hozzájárul a fenntartható növekedéshez. (Zoltek 2010b, Zoltek 2010c, Zoltek 2010d, Donnet1998h)

Alkalmazások a repülőgépiparban

A repülőgépiparban a fő cél a súlycsökkentés, de a CFRP anyagoknak olyan egyedülálló tulajdonságaik (pl. merevség, kihajlás) is vannak melyeket más szerkezeti anyaggal nem lehetne elérni.

A polgári repülésben a gépek (Airbus A320, Boeing 777) irányító felületei készülnek szénszálas kompozit anyagokból. A legtöbbször használatos összetétel a szénszál – hőre keményedő gyanta. A helikopterek rotorjainak készítésére is különlegesen alkalmas a szénszálas kompozit mivel nagyon kicsi az anyagfáradási mutatója. A repülőgép gyártásában napjainkban is nagyon sok összetett kompozitot is alkalmaznak, és a fékbetétekhez kizárólag szén-szén kompozitot (16. ábra). Gyártanak ezzel a módszerrel szélkerék-lapátokat, tartályokat, helikopterek szárnylapátjait, féktárcsákat, tengelykapcsoló-tárcsákat.



16. ábra Repülőgép alkatrészek összetett kompozitból Tálos Jánosné (2009. október)

Alkalmazás az energetikában: A szélerőművek elterjedése rendkívül nagy ütemű. 2008-ban a szélerőművek kapacitása 29%-kal nőtt. 2000 és 2008 között a széllapátok hossza megkétszereződött. A széllapát gyártásban, kezdetben üvegszállal erősített kompozitokat alkalmaztak, de a 45 m-nél hosszabb lapátokhoz szénszálas, vagy hibrid (szén-üveg) erősítésű kompozitot használnak (17. ábra).

17. ábra A szélerőművek lapátjait igen gyakran szénszállal erősített műanyagból gyártják

Alkalmazás a gépjárműiparban

Az gépjárműiparban a kompozitok alkalmazásával a jármű súlya csökken, a biztonság nő, a törési jellemzők és a fékrendszer javulásával. A járművek súlycsökkentése energia megtakarítást eredményez. Készülnek szénszállal erősített kompozitokból kerékpár- és motorkerékpár-vázak, autókarosszéria-elemek, hajótestek, alkatrészek (18. ábra). A Formula–1-es versenyautók önhordó karosszériái is így készülnek: egy ilyen teljes karosszéria a szerelvények nélkül mindössze 35 kg-ot nyom.

18. ábra Kompozitok előfordulása járművekben

Alkalmazása az építőiparban

Az építőiparban a beton erősítésére, hidak, műemlékek megerősítésére használják, tekintve, hogy könnyebb és ugyanakkor erősebb, mint az acél. A mélytengeri fúrásoknál használt csőrendszerek, szállítók tankerek nagy mennyiségű kompozitot igényelnek. A szénszálas megerősítés elsősorban az acéllemezes megerősítés és némely esetben a feszítéssel történő megerősítés alternatívájaként merült föl (Balázs 1999, Kerekes Zs.2008)

Az építőiparban használt termékek az alábbi funkciókban jelennek meg:

- falak, homlokzatok erősítése,
- betonerősítés, vakolaterősítés ,
- hő- és hangszigetelés
- tűzgátlás.

Jelentős fejlesztési munka folyik a textileknek a beton erősítésére való felhasználása területén
a vas helyett. Textilerősítést használva jelentős súlymegtakarítás érhető el. Ez nemcsak a textilnek a vasnál kisebb fajsúlyán alapul, hanem a falvastagság is csökkenthető, mivel nincs szükség a vas rozsdásodás elleni védelme érdekében alkalmazott betonrétegre. A textilerősítésű betonból könnyű, vékonyfalú változatos formájú betonelemeket lehet

Gyártanak olyan szénszálakat is, amelyek rugalmassági modulusa kisebb, közel egyenlő, vagy nagyobb, mint az acélé. A szálak tökéletesen rugalmasak és ridegek. Szilárdsági, tartóssági és fáradási tulajdonságait egyaránt figyelembe véve, a szénszál kedvezőnek tekinthető a legkedvezőbbnek az építőipari felhasználás szempontjából .

A megerősítésre szoruló szerkezetek például az épületszerkezetek, a csarnokszerkezetek, a silók ,a tartályok, a hidak, stb. A szerkezeti elem típusa lehet lemez, fal, oszlop vagy gerenda.

A megerősítendő szerkezeti elem anyaga bármi, amihez a szénszálas megerősítő anyag kellő lehorgonyzódását tapadással (általában mechanikus lehorgonyzó elem nélkül) biztosítani tudják, azaz például:

– beton, vasbeton, feszített vasbeton,
– természetes kő,
– tégla,
– fa,
– acél.

A legtöbb szénszálas megerősítést eddig vasbetonszerkezeteken végezték.

A szénszálas megerősítő anyag és megerősítési mód előnyei:

– elektrolitikus korrózióval szemben ellenálló,
– nagy szilárdságú,
– kis térfogatsúly következtében (mintegy 17-18 kN/m^3 a száltartalomtól függően) hosszkorlátozás nélkül alkalmazható,
– a megerősítő lemezek kis vastagsága miatt , gazdaságos (a teljes bekerülési költség kedvező).

Esetleges hátrányok: –a szénszál aránylag drága ,a legmagasabb üzemi hőmérséklet általában nem lehet több, mint 50° C a szálak ágyazó anyagaként használt gyanta miatt.

Alkalmazás egyéb területeken

Elterjedten alkalmazzák a szénszálakat bukósisak, teniszütők, golfütők, gördeszkák, hajóárbocok, horgászbotok, lámpaoszlopok gyártásában. Fontos szerepe van a szénszálaknak a mikroelektronikai iparban is, a félvezető-gyártásban. Szénszálakkal erősített kompozitokból készítenek művégtagokat. Több helyen alkalmazható a szénszál és az oxidált szál az egészségre egyébként káros azbeszt helyettesítésére, például tömítések és hőszigetelő rétegek készítéséhez. Az a körülmény, hogy a szénszálaknak jó a tapadóképessége – amit felületkezeléssel biztosítanak –, előnyös a kompozitokban való alkalmazásnál, mert igen hatékonyan tudnak részt venni az erőátvitelben.

Nagy ütemű a kompozitok terjedése a biztonságtechnikai és védőeszközök gyártásában a nyomástartó edények, tartályok, csövek gyártásában munkavédelmi sisakokat területén (19.ábra)

19. ábra Kompozitok felhasználása a védelem területein

2.6.5 Szőtt és nem szőtt textíliák alkalmazásai

*Az oxidált szá*lak (pl. PYRON) alkalmazási területein a szál jó hőállóságát, hőszigetelő képességét és éghetőségi, és vegyi ellenálló tulajdonságait használják ki (4. táblázat) (Donnet 1998g).

.A PYRON szálak jelentős részét nem eredeti formájában, hanem szenesítés után, lényegében szénszálként használják. A PYRON szálon keresztül történő szénszál előállítás olyan, a felhasználási igényekhez igazított formák előállítását teszik lehetővé, amelyeket a direkt eljárásban gyártott szénszálból a szál törékenysége miatt nem lehetne kivitelezni. A legfontosabb ilyen alkalmazási terület a **repülőgép fékbetétek** gyártása, ahol kábelként, szövetként, vagy kötött. A felhasználás jelentőségét mutatja, hogy a termelés több mint a felét ezen a területen kerül a piacra. A szenesített nem-szőtt textíliát a fentieken kívül magas hőmérsékletű kemencék szigetelésére használják

4. táblázat Textíliák felhasználásai lehetőségei

A legfontosabb területek, amelyek a jövőben előtérbe kerülnek	*A nemszőtt termékek piacai*	*Technológiai, alkalmazási trendek*	*Kockázatok*
- élelmezés - víz - energia - nyersanyag - komfort - kényelem - recycling - biotechnológia - biztonság - egészség	- autóipar - szűrés - építőipar - higiénia - egészségügy - geo/agrárágazat	-nanotechnológia - multifunkció - könnyűépítészet - funkcionalitás	- piacok gyors változása - energiaköltségek - környezetvédelem - erőforrások - globális piac - változó jogszabályok

<u>*Korlátozott éghetőségű és lángálló szálak*</u>

A műszaki alkalmazásoknál gyakori követelmény az, hogy a termékek éghetőség szempontjából múlják felül a hagyományos anyagokat. Ennek jelentősége különösen a védelmi textileknél, a közlekedésben nagy, de egyre inkább előírássá válik a lángállóság az intézményi piacon használt lakástextileknél is. A szálak éghetősége valamennyire az alapszálaknál is változtatható adalékolással, de igazán jó eredmények speciális polimerekből képzett szálakkal érhetők el, amelyek nagyságrenddel jobb lángállóságot adnak. Ezek a szálak tipikusan interdiszciplináris kutatások eredményei, hiszen ezek az innovatív polimerek valamennyi műanyag feldolgozási eljárással feldolgozhatók. A

terület jelentőségét mutatja, hogy az utóbbi években egyre több lángálló szál jelent meg a piacon, amelyeket gyakran még csak néhány száztonnás nagyságrendben gyártják. A lángálló szálak általában jól bírják a magas hőmérsékletet is, és gyakran jó a kémiai ellenállásuk. A legfontosabb, legnagyobb mennyiségben felhasznált lángálló szál a már említett meta-aramid szál. Csökkent éghetőségű az akrilszálak részleges karbonizálásával gyártott 16 un. oxidált akrilszál, vagy generikus nevén preox szál, amelyet gyakran neveznek szénszálnak, mivel kb. 60 %-ban szenet tartalmaz, és lényegében a szénszálgyártás közbülső terméke. Legfőbb különbség az "igazi" szénszálhoz képest, hogy nem kiemelkedő a szilárdsága, nem vezeti az áramot és textiltechnológiákkal feldolgozható. Az oxidált akrilszálak oxigénindexe 40-50 közötti, valamivel jobb, mint a meta-aramidoké. Az egyik legrégebbi lángálló szál a Lenzing ismert P84 poliamid szála 38 LOI index-szel (Lázár 2009, Szollár 2009 október).

Az oxidált szálak nehezen éghető voltát kihasználva ezeket szövött, kötött vagy nemszőtt kelmék formájában különböző tűzvédelmi szerelvények pl. pl. védőruházatok, tűzoltó takarók, hegesztő takarók, lángálló bútorkárpitok készítésére is felhasználják. Hő- és vegyszerállóságuk szűrőbetétek, tömítések készítésénél hasznosítható.

A **védőruházat** jelenleg a legnagyobb terület, ahol önállóan, esetleg aluminizálva vagy más bevonattal akcióruhák készítésére használják. Az akcióruhákat ott viselik, ahol a közvetlen lánghatásnak van kitéve az ember. Ebben az esetben a rosszabb kopásállósági, szilárdsági jellemzőknél sokkal fontosabb az éghetetlenséget biztosító összetevő. Ipari védőruházathoz, extrém sportoknál, azaz hosszabb időn keresztül tartó tevékenységhez általában keverékekben kerül felhasználásra. A keverékekben a PYRON biztosítja a hőállóságot, a kisebb arányban használt aramid, vagy csökkent éghetőségű poliészter pedig javítja a szilárdságot, kopásállóságot. Rendkívül speciális követelményeket kell pl. a motoros kesztyűkkel szemben támasztani. A kézfej és az ujjak védelmét ellátó betét szénszálakkal erősített műanyagból készülnek (20. ábra).

20. ábra Versenymotoros kesztyű

Védő szigetelés

PYRON szálat egyedileg is tervezik, hogy magas színvonalú hőszigetelést biztosítson. Tűz -blokkoló és akusztikai szigetelést is nyújt repülők ülésein és gépjárművek vezetőfülkéiben. A PYRON nem szövött anyagokat vagy anyag keverékeket arra használják, hogy védje a poliuretán habot a repülőgép ülésekben. A hab gyulladásának és égésének késleltetése lelassíthatja a repülőszerencsétlenségeket követő tűz terjedését és a mérgező gázok felszabadulását (Bánfi 2009).

Mivel a járművek vezetőülései egyre kisebbek és zsúfoltabbak lesznek, a PYRON-t tartalmazó nem szövött anyagok képviselik azt a tulajdonságot, amelyek megfelelnek az egyre növekvő igényeknek a fejlett hőszigetelés iránt, súlynövekedés nélkül.

Hegesztő takarók is készülnek 100% PYRON szövetből. Vannak országok, ahol a szabvány ezen a területen olyan szigorú, hogy csak a magas sűrűségű, szilikonnal bevont PYRON szövet felel meg.

A járműiparban az utastér, és a motortér tűz és hő elleni szigetelésére használják, általában nem-szőtt formában.

Épületekben tűzzáró ajtók, térelválasztókat gyártanak a felhasználásával.

Protech – egyéb védelmi textilek

A Protech a műszaki textilterületek között volumenben viszonylag kis részarányt képvisel, de értékben a részesedés sokkal nagyobb. Ehhez a területhez tartozó textíliák az alábbi hatások ellen képesek védelmet adni (Lukacs 2009, Máthé, 2009):

- tűz és magas hőmérséklet, időjárás elleni védelem, beleértve az extrém hideget és az UV sugárzást ,
- mérgező gázok és vegyi anyagok ,
- mechanikai hatások: vágás, dörzsölés, lövés, ütés, szúrás,
- káros porszennyeződés,
- káros mikrobák (baktériumok, gombák) ,
- elektrosztatikus nem szőtt textíliaöltődés és elektromágneses sugárzás ,
- balesetek ellen: jó láthatóságot biztosító textilek,
- kombinált védelem nukleáris, biológiai és vegyi katasztrófák esetére (NBC védelem) .

A védelmi funkcióval rendelkező textíliákat döntően a védőruhák előállításában használják. Vagyis a védelem elsősorban az embert védi a külső környezet kockázataival szemben részben a munkavégzés, részben más tevékenység során. Így idetartoznak a szabadidős tevékenységek és a sportolás céljaira kifejlesztett védőruhák is. Megjegyzendő, hogy időnként a védelem valamilyen tárgyra is irányulhat, pl. készülékek

védelme elektromos sugárzás ellen, vagy szennyezés ellen az ún. tiszta szobákban, de felhasználásra kerülnek a védelmi funkciójú textilek építőipari szerkezetekben is.

A védelmi funkcióval rendelkező textilek nagy szerepet játszanak a hadseregnél mind a ruházatnál, mind az egyéb felszerelési tárgyaknál.

Vegyipari és egyéb korrózióálló alkalmazások **(**Donnet 1998h)

A szénszálak sok agresszív vegyszerrel szemben inertek miközben kimagaslóan könnyűek és szilárdak. A szénszálak különböző nem szőtt és szőtt formái mint pl. a nemez vagy a kötött kelme gyantákba beágyazva védőburkolatként használható vegyi készülékekben illetve szállítótartályokban valamint savelosztó csőrendszerekben. A szénszállal megerősített csövek és vályúk könnyűek és merevségük folytán nem hajlanak meg a saját súlyuk alatt. Más fontos alkalmazás a CFRP (Carbon Fiber Reinforced Polymer)-ből készült kompresszorlapátok használata: mivel kenést nem igényelnek olajmentesen lehet velük gázokat sűríteni. Korróziómentességük lehetővé teszi a repülőgépekben használt üzemanyagtartályok készítését is.

Aktivált szénszálak

A szénszálak kiválóan alkalmasak adszorbensként is mivel diffúziós ellenállásuk kicsi és így nagy tömegáramot lehet megvalósítani. Vékony rétegű szerkezetek kialakításával lehetséges lett kis hidrodinamikai ellenállású nagyteljesítményű gáztisztítók kifejlesztése, melyek különösen a környezetvédelemben hasznosak.

Az aktivált szénszálak katalizátorok hordozó anyagaiként is fontos szerepet játszanak. Elektromos vezetőképességük miatt elektronikai alkalmazásokban használatosak.

Aktivált szénszálból készült szöveteket használnak légszűrőkben, légkondicionáló berendezésekben, gázálarcokban és a vízkezelésben. A szénszál előkezelés nélkül is alkalmazható nitrózus gázok eltávolítására és adalékok hozzáadásával a hatékonyság tovább növelhető. Az utóbbi években a szénszálakat egyre inkább használják oldószerek visszanyerésére is. Az adszorpciós sebesség akár 10-100 szorosa lehet a granulált aktív szénnél mért értékeknél.

3. ANYAG ÉS MÓDSZER

3.1 Vizsgálati módszerek kiválasztása

Egy anyag, egy termék valamely tulajdonságát minősítő paraméterrel adják meg. Újabb és újabb anyagszerkezeti vizsgálatok hoznak olyan eredményeket, amelyek jellemzője lehet egy anyag minősítésének. Minden minősítés mögött vizsgálati eredmények vannak, amelyek közvetve vagy közvetlenül adják a minősítési paramétert. Oxidált és szénszálak estén a szokásos minősítő paraméterek:

- éghetőségét kifejező,
- anyagszerkezeti vizsgálatokon alapuló, leginkább az ideális grafithoz viszonyított értékek,

Számtalan anyagszerkezet vizsgálati módszerek közül az oxidált és szénszálak minősítésére használatosak az infravörös (IR), *Raman* spektroszkópia, Fourier Transformációs spektroszkópia (Fourier Transform Infrared Spectroscopy FTIR, diffúz reflexiós IR (DR), gyengített totál reflexiós (FTIR-ATR), Röntgen fotóelektron spektroszkóp (XPS). A számtalan anyagvizsgálati módszer közül elsősorban azokat emelem ki, amelyekkel a méréseimet végeztem, rendelkezésemre álltak vagy eredményeit fel tudtam használni. *Az éghetőségét kifejező minősítésére legelterjedtebb az LOI, azaz az oxigén index.*

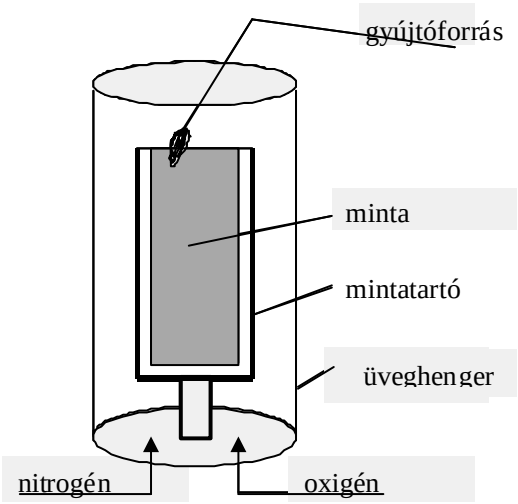
3.1.1 Az oxigén index (LOI) mérése

Anyagok éghetőségének jellemzésére többféle paraméter - mint például a gyulladási hőmérséklet, a különböző irányú lángterjedések, a füstsűrűség és a füsthőmérséklet szolgál. Anyagok éghetőségét azzal a minimális oxigén koncentrációval is lehet jellemezni, amelynél még égnek. Az éghető anyagok többsége normál oxigéntartalom (21 tf %) mellet képes az égésre, de vannak olyan anyagok, amelyek ennél kisebb vagy nagyobb oxigén tartalom mellett égnek. Az oxigén index (LOI, Limited Oxigén Index) meghatározása nem tartozik az elterjedt laboratóriumi mérések közé, annak ellenére, hogy fontos anyagi paraméter az éghető anyagok éghetőségének megítélésében. A módszert eredendően műanyagok éghetőségének megítélésére fejlesztették ki, de elvileg bármely éghető szilárd anyag esetében használható. A szakmai irodalom a szénszálak, oxidált szálak és az ezekből készült anyagok tűzvédelmi minősítésére az LOI mérőszámot

használja. Az LOI definíció szerint a levegőben levő oxigéntartalmat jelent 0-100 térfogat %-ig. Mérés során azt a legalacsonyabb levegő oxigéntartalmat értjük (térfogatszázalékban), amelynél az anyag még képes a lángterjedésre ill. meghatározott idejű égésre. A mérés pontos körülményeit szabványok rögzítik. Mintáim összehasonlító éghetőségi vizsgálata oxigén index mérésével történt megfelelő szabványos mérési módszerrel (MSZ 10200-1989 ill. ISO 4589, ASTM 2863, *Plastics - Determination of flammability by oxygen index)* FIRE típusú vizsgálóberendezéssel, amelynek érzékenysége 0,1 % (MSZ 10200,:ASTM 2863).

A mérés elve: A vizsgálat elve az, hogy a vizsgálandó anyagot átlátszó üveghengerbe helyezzük, mely alulról a beállított levegő-összetételt biztosító készülékhez csatlakozik, felülről pedig nyitott az égéstermékek eltávozására. Az anyagra jellemző oxigénkoncentráció beállításával a vizsgált minta meggyújthatóvá válik, égési jelenséget mutat.

A vizsgálóberendezésben (21. ábra) a nitrogén és oxigén százalékos tartalma tetszőlegesen beállítható. A mintatartó függőlegesen álló 6x16 cm-es U alakú, kétrétegű fémkeret. Gyújtóforrásként szintén szabványban rögzített 4 cm hosszú propán-bután gázláng szolgál. A mintát a felső szélén gyújtjuk meg max. 15 másodpercig ott tartva a lángot. Az égés lefele indul meg ellenáramban az előre beállított levegőelegy árammal.



21. ábra Oxigén index mérő készülék (Ybl Miklós Építéstudományi kar, Tűzvédelmi és Biztonságtechnikai Intézet, Tűzvédelmi Vizsgálólaboratórium)

Oxigén indexnek az az érték tekinthető amikor a mintán a beégés eléri a 8 cm-t (ASTM 2863). .Mivel az oxigén index mérését elsősorban tömör műanyagokra fejlesztették ki külön feladatként jelentkezett az alkalmazás kidolgozása, un. szerkezeti anyagokra, szálakra, szálkötegekre (kábelek), nem szőtt, nemezelt és szőtt textíliákra és bármely késztermékre.

3.1.2 Spektroszkopiai vizsgálatok

A vizsgálatok célja

Mivel az irodalom kis hőmérsékleten kezelt PAN szálak IR és FTIR vizsgálatával foglalkozik stabilizációt kutató célból, a szerkezetkutatási méréseket két okból tartottam fontosnak A különböző spektrumok felvétele egyrészt az alapja a stabilizációt kifejező definiált indexeknek. Másrészt rendelkezésemre álltak a teljes technológia sor formái a PAN nyersanyagtól kezdve, oxidáltszálak és szénszálak, egészen a majdnem tiszta CF (98% széntartalmú)-ig (Ogawa,Saito1995 és Zielke,Gustafson1996, valamint Beltz, Hüttinger:1996), (8.táblázat és M3 melléklet).

Vizsgálatok háttere, alkalmazása

A spektroszkopiai vizsgálatok a korszerű, roncsolásmentes analitikai technikai módszerek körzébe tartoznak A monokromatikus (lézer) fénnyel megvilágított mintáról visszaszóródó fény hordozza a kémiai információt. A szórt fényt a műszer detektora és jelfeldolgozó egységei alakítják olyan ún. RAMAN-spektrummá, amely csak a vizsgált anyagra jellemző. A módszer az infravörös spektroszkópia fontos kiegészítő technikája abban az értelemben, hogy segítségével olyan anyagok is vizsgálhatók, amelyek az infravörös spektroszkópia számára „láthatatlanok” (pl. szén). Spektroszkópiai vizsgálatokkal az előállítás lépéseit lehet követni, a kiválasztott funkciós csoportok nyomon követésével. Egyes csoportok megjelenésével vagy csökkenésével követni lehet a mikroszerkezet átalakulásának mértékét (5. táblázat). Ezen csoportok közül is a legfontosabb, a legjellemzőbb változásokhoz kötött funkciós csoportok szerepe e a következő:

1. A függő cianid csoportok (-C=N) ciklizációja létra típus szerkezethez vezet, lásd a 10. ábra első lépését.
2. A dehidrogénezés, konjugált kettős kötést eredményez.

3. Az oxidáció során karboxil csoport (C=O) jön létre és a lazán kötött hidrogén távozik.
4. A lineáris C-H láncon függő (-C≡N) és C=O/C-O csoportok átalakulását abszopció csökkenés kíséri a C-H helyeken (kb. 2900 cm $^{-1}$ nél), a dehidrogénezés miatt.
5. A C≡N kötéshez rendelhető 2240 cm $^{-1}$ –nél megjelenő csúcs csökkenése jele annak, hogy a kapcsolódó cianid csoportok átalakultak ciklikus szerkezetté.

Lényegében a konverzió azzal jár, hogy egy heterociklikus strukúra alakul ki C=N, C=O kötésekkel, a megmaradó C-H kötéseken hozzáadódóan. A dehidrogénezés keresztkötések kialakulását eredményezi (konjugált kettőskötések).

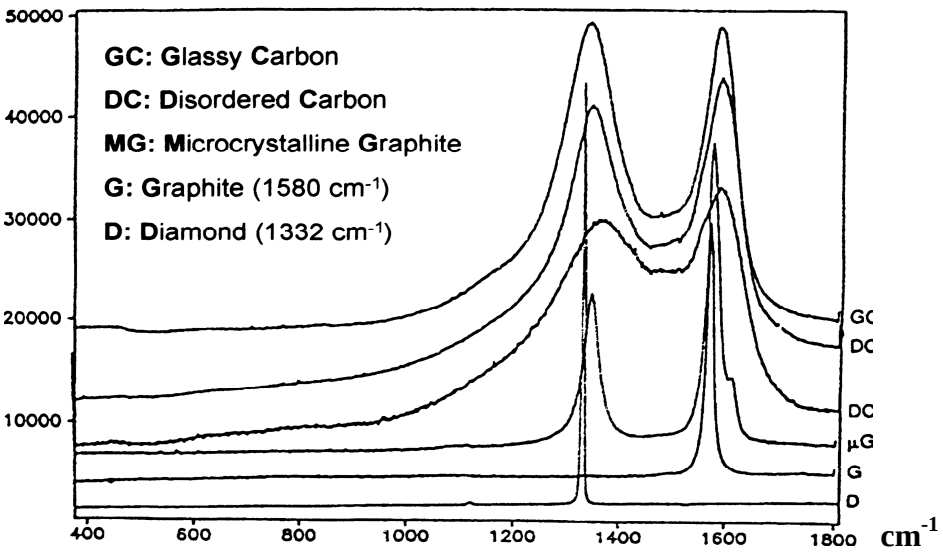
Az említett szempontok alapján az 5. táblázat adatait használtam fel a saját mintáim értékelésére és az éghetőségi paraméterekkel való összevetésére. Ezeket a leglényegesebb lépéseket IR felvételen az 5. táblázatban összegyűjtött abszorpciós csúcsok változásaival lehet követni (Ogawa1995 és Boehm, H. P. 2002):

5. táblázat Néhány fontosabb kötés és funkciós csoport abszorpciós helyei (cm^{-1})

- C≡N lineáris cianid	C=N ciklikus cianid	C-N amin	-C=O lineáris	-C=O ciklikus	-CH alkán	C-C aromás	C=C aromás	C–O
2240	21951590	1340-1020	1700	1780 és 1840	2960-2850	1580	1600	1000-1300

Raman spektrumok

Az alábbi Raman spektrum (22. ábra) (BM Bűntechnikai Intézet.) élesedő csúcsaival azt lehet nyomonkövetni, hogy az amorf szénnek tekinthető oxidációs szál (GC) mikroszerkezete hőmérséklet növelésére hogyan alakul át az ideális grafit szerkezetté (G) kb. 2000 ^{o}C elérésekor. Tökéletesen kristályos grafitban a C-C kötések abszorpciós helyei I. rendű csúcs esetén 1580 cm^{-1}, II..rendű csúcs esetén 1350-1380 cm^{-1}. Az orientált amorf szén (GC) jellegzetességét mutató kiszélesedett csúcsa 1580-1610 cm^{-1}-s tartományra esik. további jellegzetes módosulatok: szén por (DC) grafit (G) gyémánt (D).



22. ábra Szén kötésformáinak Raman spektruma

3.1.3 Elemanalízis

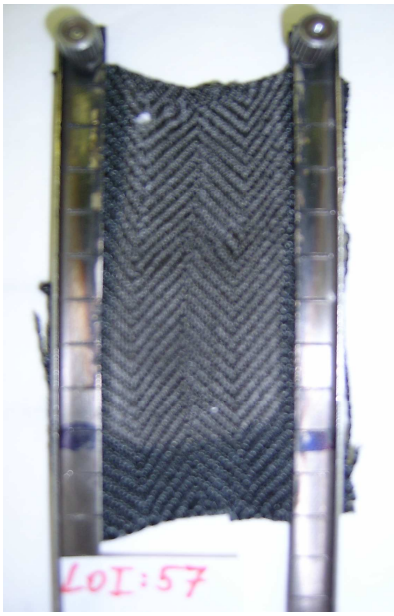
Az elemanalízis méréseket a MTA Központi Kémiai Kutatóintézetében végeztem VARIO EL III CHNOS Elementar analizátorral (23. ábra). Detektor: WLD (gázok hövezetőképességének megváltozását méri). A mérés megfelel a CE EG Richtlinien 89/336 EWG és LVD 73/23 EWG előírásainak. A mintákat személyesen készítettem elő a vizsgálatokra.

23. ábra Elemanalizátor

A mérés elve: mintákat katalitikus csőben (WO_3) 1150 ^oC-on tiszta oxigénben égetik, így biztosítva a tökéletes égést. A keletkező égéstermékeket (CO_2, H_2O, SO_3, N_2, NOx) abszorpciós csőben szétválasztják , végül a gázanalizátorba kerülnek (MTA KKKI) .

3.2 VIZSGÁLATI MINTÁK ÉS JELLEMZÉSÜK

Mintáim külső megjelenés (makroszerkezet), felhasználás és a technológia sorban elfoglalt hely szerint három nagy csoportot tesznek ki (1/ a, 1/b és 1/c képek). Összetételüket tekintve tiszta oxidált szálak.



1/a Kábelköteg 1/b Nem szőtt textília minta 1/c Szövet minta

1.sz képek A minták csoportjai a makroszerkezeti formák alapján

A makroszerkezeti formák közül három mintacsoportot vizsgáltam meg (Kerekes Zs., Tálos J.2006 és Kerekes Zs. 2003a) :

1. *Kábelminták* (szálak kötege, 1/ a kép),

2. *Nem szőtt textília anyagok* (*használatos vlies vagy feltek*). A tömörebbek vastagsága 5-8 mm. A vattaszerű, laza formák vastagsága 3-5 cm, 1/b kép,

3. *Szövetek, szőtt textíliák*, melyek egy része összetételüket tekintve tiszta oxidált szál (100 % PN szövet), jelölésük: PW, (plain weave, vászonszövet). A mintacsoport másik része mechanikai tulajdonságot javító műszállal kevert (PVC, PA, PES) 1/c kép.

Jellemzésük olyan fizikai paraméterekkel lehetséges, amelyek elsősorban a textil iparban használatosak. Ilyenek a szál finomság a titer vagy dtex, szálsűrűség, négyzetméter súly. Tűzvédelmi szempontból fontosak: az anyag hővel, lánggal szembeni viselkedése, az anyag gyulladási hőmérséklete, illetve az égése során keletkező gőzök, gázok

hőmérséklete és sűrűsége, valamint azok egészségkárosító hatása. Mivel az oxidált és szénszálak normál levegőatmoszférában nem égnek, ezek a paraméterek a vizsgálatokban nem játszanak szerepet. A mintacsoportjaim összes égési jellemzőjét oxigén index készülékben vizsgáltam. (Kerekes Zs., Tálos J.2006 és Kerekes Zs. 2003a).

3.2.1 A kábelminták jellemzése

A kábelek szálak kötegéből állnak. A kábel az az elsődleges forma, amely alapanyagául szolgál minden további terméknek (nem szőtt textília, szövet, kompozit). Egy szál átmérője 7-12 mikron, ami szintén változik a gyártás folyamán. A szálak kémiai összetétele és kristályszerkezete, felületi morfológiája adja együttesen a szálak *mikroszerkezetét*. A kábelmintákat elsősorban előállításuk szempontjából a szálak sűrűségével (g/cm^3) és a szálfinomsággal, valamint a lineáris sűrűséggel (dtex) jellemzik. További mikroszerkezeti minősítők amelyeket vizsgálataim során is figyelembe vettem:

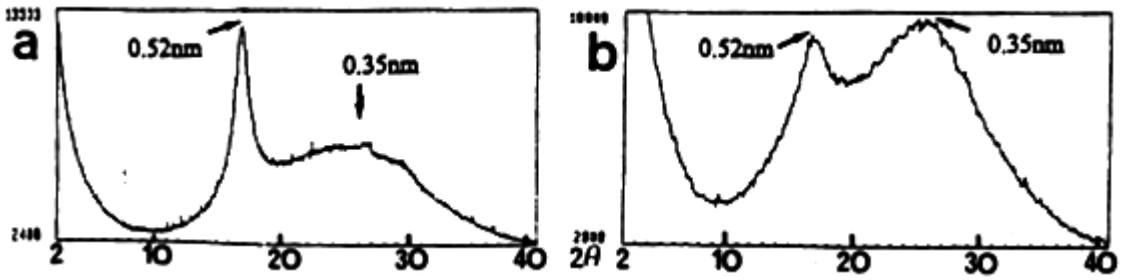
- *szálsűrűség,*
- *karbonizációs index,*
- *ciklizációs index,*
- *stabilizációs index,*
- *oxigén index (LOI).*

A jellemzők közötti összefüggések egy része már ismert pl. a karbonizácios indexet a szálsűrűséggel már korábban összefüggésbe hozták 26. ábra adatai szerint (Zoltek Rt 2006).

A szálsűrűség A szálsűrűség egyaránt fontos gyártásközi és végtermék ellenőrzési paraméter. Paramétere a konverziónak is, így a végtermékek pl. szénszálak végső tulajdonságaiért is felelős. Mérésük folyadékban történő süllyedés idejének mérésén, a felhajtó erők elve alapján történik (Zoltek Rt 2006). Az általam vizsgált minták szálsűrűsége minden esetben ismert volt, amelyet a ZOLTEK Rt. bocsátott rendelkezésemre. Az IR spektrumban felvett abszorpciós jelek is alkalmasak a sűrűség mérés meghatározására. Lineáris korrelációt állapítottak meg a sűrűség és adszorpció között (Girish C. at al 2002).

A karbonizációs index (CI) meghatározása röntgendiffrakció mérésen alapul (Ogawa, H,. K,.Saito1995). Kémiai szerkezetére utaló mérőszám a karbinizációs index és annak a

kifejezésére szolgál, hogy a gyártás során a PAN alapanyag mennyire alakult át, mennyire közelit a kristályos grafit szerkezethez (24. és 25. ábra).

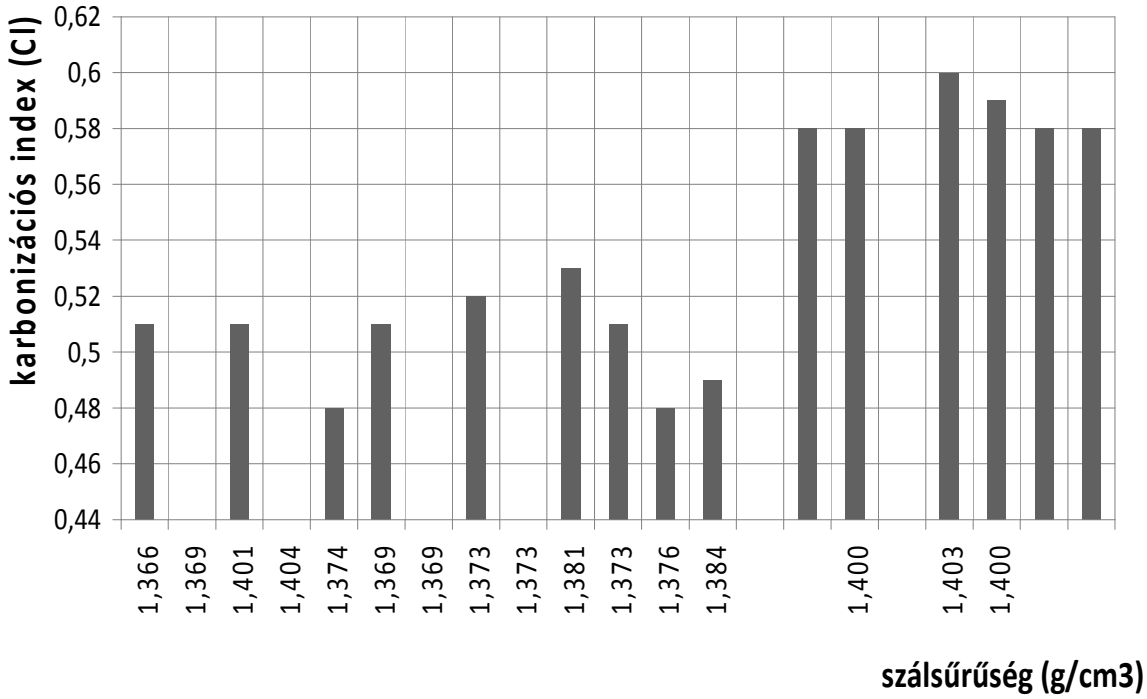


24. ábra Növekvő orientáltságú és széntartalmú oxidált PAN szálak röntgen diffrakciós felvétele . **a**: oxidált állapot, **b:** PAN kezeletlen állapot

A ciklizációs index (CI) Spektroszkópos vizsgálatokon alapuló minősítő paraméter. Az átalakulás mértéke (a PAN szál átalakulása oxidált szállá) legjobban a kapcsolódó lineáris cianidok csökkenésének a mértékével (C≡N 2240 cm^{-1} -nél) és a hozzá kapcsolódó ciklikus cianidok (C=N 1590 cm^{-1}-nél) növekedésével mutatható ki. Vagyis a lineáris és ciklikus cianidok általi abszorpciós jel jellemzően mutatja a konverzió mértékét, ami egyben mutatója az oxidált szál minőségének (Ogawa, H,. K,.Saito1995).

A stabilizációs index (SI) $(\sigma_{180}/\ \sigma_T)$ x 100 = SI (%). A definiáló kifejezés a nyúlási modulus (**σ**) értékén alapul a 180 ^oC illetve az adott hőmérsékleten (T) kezelt mintákra. Az SI változása oxigéntartalomhoz kötött és a C=O és C-O-C tartalmú csoportok mennyiségi jelenlétével követhető (Ogawa, H,. K,.Saito1995).

A kialakult polimer szál irányban orientált, amit röntgen diffrakciós (X-ray method) anyagvizsgálati módszerek igazolnak (ld még 12. ábra.). A karbonizációs index mutatja a 0,52 nm és 0,35 nm reflexiós csúcsok egymáshoz való viszonyát az oxidált állapotnak megfelelően (Donnet, J.,at al 1998d) .A legélesebb reflexió 0,52 nm-nél egy gyengébb 0,305 nm-nél jelenik meg. Növelve a PAN szálak kezelési hőmérsékletét, 2000 C^o felett közel ideális grafit szerkezet alakul ki (ld. még 12. ábra)



25. ábra Szálak karbonizációs indexe és szálsűrűség közötti viszony (Zoltek Rt 2006)

3.2.2 Nem szőtt szerkezetek

A nem szőtt textília ellentétben a kábelekkel már feldolgozási forma, vagyis makroszerkezetnek tekintendő (1/b kép). Jellemzési paraméterként a négyzetméter súlyt (g/m^2) lehet megadni amely a tömörségre illetve a lazaságra utal. A gyakorlatban ez az érték 80- 500 g/m^2. A nem szőtt textíliák vastagsága a gyártás során jellemzően 5-6 mm. A nem tűzött, igen laza formáknál gyakori a vastagság és színbeli inhomogenitás.

3.2.3 Szövetek, szőtt textíliák

Hasonlón a nem szőtt textíliákhoz a szövetek szintén makroszerkezetnek tekintendők (1/c. kép). Vizsgálat során figyelembe kell venni a szövési irányt, a lánc és a vetüléksűrűséget. A végső felhasználásnál az összetétele tiszta oxidált szál, vagy műszállal, üvegszállal kevert (PVC, PA, PES) ami jobb mechanikai tulajdonságokat kölcsönöz a szénszálas anyagnak. A textíliákat szövés sűrűséggel és a *négyzetméter súllyal (g/m^2)* lehet jellemezni. A különböző szövési módok következménye is lehet a négyzetméter súly eltérése, sőt a legsűrűbb részeket a textilminták legszélén találjuk.

4. EREDMÉNYEK

4.1 ÉGÉSI JELLEMZŐK ÉS AZ OXIGÉN INDEX MEGHATÁROZÁSA

4.1.1 A minták égési jellemzőinek meghatározása

Mivel az oxigén index meghatározása, mint szabványos mérés, elsősorban tömör, kompozit anyagokra nyert alkalmazást, első feladatként jelentkezett az oxigén index mérési módszerének kidolgozása szálakra, nem szőtt nemezelt textíliákra. Az égések geometria függők vagyis az égési sebesség függ attól, hogy milyen irányú az égés. Normál (szabványos) mérések esetén a függőleges U alakú mintatartóba befogott és felső szélén meggyújtott minta égése felülről lefele terjed. Az általam vizsgált minták égését tovább bonyolítja a felület egyenletlensége, morfológiája. Sőt erőteljes meghatározó jellemzőnek tűnik. Mint minden mérésnél itt is legfontosabb követelmény a reprodukálhatóság, amelyben nem kis része van a minták egyenletességének.

Az első feladatot a szerkezetileg egyforma minták mintatartóba való reprodukálható befogása jelentette, az egyenletlenségek kiküszöbölése érdekében.

Kábelminták esetén a vizsgálati szálak mennyisége praktikus okokból egy vastagabb ceruza méretű köteg, össztömege 10-11 gramm. A szálak egymással párhuzamosan, egymással érintkezve, függőleges helyzetben és kifeszített állapotban terülnek szét az U alakú mintatartó keretei között (1/a, .2/a és 2/b képek). Az azonos állapotokat a kifeszítéssel lehet biztosítani.

Általában égéseknek tekintjük a *lánggal való égést* és külső megjelenésre az izzást is, mint *szilárd fázisú égést*. Lángjelenség mindig gázfázis jelenlétére utal. Az izzás legtöbb esetben egyszerűen az anyag „elpárolgását” eredményezi. A szakirodalom ezt eróziónak is nevezi. Az az égés, ami a tényleges tömegkiégést eredményezi, *elsődleges égés.*

Mintáim külső megjelenés szerint kétféle égési jelenséget mutatnak:

- *lánggal égés ami megjelenhet a minta felületén, vagy a minta teljes vastagságára, tömegére terjed ki, a mérési szabványnak megfelel* (2/a és 2/b képek),
- *izzás mint szilárdfázisú égés (2/c és 2/d képek)*

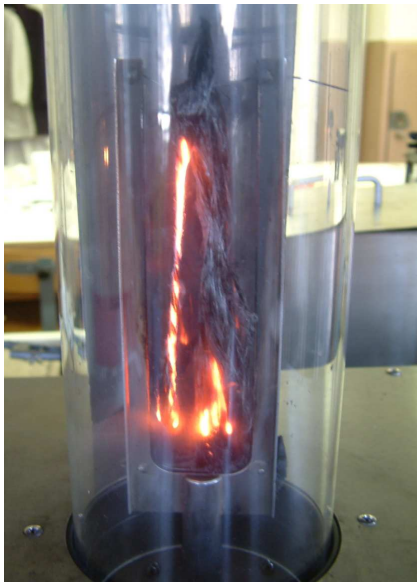
Az oxidált és szénszálak és a legkülönfélébb makroszerkezetek égésénél mindkét égés típus megfigyelhető volt.

2/a. Kábel égése izzással

2/ b. Kábel égése lánggal

2/c. Szövet égése izzással

2/d. Kábel égése: nem gyújtható



2/e. Kábel égése lánggal, alulról való visszagyulladással

2.sz. képek A különböző makroszerkezeti formák égési jelenségei

Az oxidált szálas anyagok jellemző égési sajátossága az un. *felületi láng*. A *lánggal* való égés gázfázisú égés, ami a szálak felületen lévő, de szerkezethez nem tartozó leginkább visszamaradt oxigéntartalmú funkciós csoportok vagy utólagos felületkezelés következtében kerül elő. Az így kialakuló égést *másodlagos égésnek* tekintem. Ennek a

lángnak a terjedése történhet lefele az oxigén árammal ellentétesen. A gyújtás pillanatában a láng lefele végigfut a minta külső felületén, miközben az anyag belseje érintetlen marad. Ha a láng eléri a minta alját, képes meggyújtani (újragyújtani) a mintát és egy általam *harmadlagos égés*nek definiált lángterjedés jelenik meg, felfele irányba. Ez a jelenség zavaró mivel az ismételten meggyújtott minta heves égésbe megy át, aminek a sebessége nagyobb mint a szabványosnak tekinthető lefelé terjedő égés, ezzel sokszor lehetetlenné téve az LOI kimérését (Kerekes Zs. (2003a, 2003b,2004).

4.1.2 Minták állagának és a mérés körülményeinek hatása az égési jellemzőkre

Valamely minta állagán a mintatartóban vizsgált makroszerkezetet értem. Az általam vizsgált paraméterek:

1. *felületi bolyhosság,*
2. *tömörség, szálak illeszkedése,*
3. *minta mennyiségének hatása,*
4. *szálak orientációja.*

1. *<u>Felületi bolyhosság</u>*

A makroszerkezeti formák (termékek) közös jellemzője, hogy felületük nem sima hanem bolyhos. A kiálló szálak nehezítik a lefele terjedő égés megfigyelését. mivel a felületi bolyhok jóval könnyebben lángra kapnak, mint maga az anyag belseje. Ilyen égéseknél a láng pillanatszerűen végigfut a minta mindkét oldalán, miközben a minta belseje változatlan marad. A felületi láng megjelenése egy meghatározott oxigén koncentrációhoz kötött. Ez a *másodlagos égés indokolta az LOI(1)* paraméter bevezetését. A felületi láng egy szintén meghatározható oxigén koncentráció elérésénél képes arra, hogy alulról meggyújtsa a mintát, aminek következtében az égés felfelé terjedő lesz. Ez nem tekinthető szabványosnak, de kimérhető az, hogy a jelenség milyen oxigén koncentrációnál következik be, vagyis egy LOI érték rendelhető hozzá. Ekkor értelmezzük az *LOI(2)-t, amely harmadlagos égés* jelenlétére utal (2/c kép). A felfelé terjedő égés sebessége jóval nagyobb, mint a szabványosnak számító lefele terjedő égés, ezért mielőtt értékelhető beégést tudnánk mérni az anyag már elégett. Ilyen minták esetén különösen oda kell figyelni a szálak befogására, hogy azok minél feszesebbek legyenek és a minta hossza érjen végig a mintatartó fémkeret aljáig, ami mintegy lángletörőként szolgálhat. A visszagyulladás a kábel és laza nem szőtt textília mintáknál figyelhető meg mert a bolyhok

megléte az anyagok sajátja, azt befogással nem tudjuk befolyásolni. Olyan esetben is jelentkezhet felületi láng, mikor a minta teteje még nem gyújtható, így nem lehet szabályosan terjedő égést megfigyelni. Ha az anyag igen laza szerkezetű (pl. vágott szálak) már a felületi láng is képes az anyag teljes vastagságát átégetni.

2. Tömörség, szálak illeszkedése

A tömörség, ami kábelek esetén a szálak szoros illeszkedése, nemcsak anyagi sajátság, hanem a mintatartóba való befogással is meg lehet változtatni, így érdekes jelenségeket tudunk megfigyelni. Több egész értékű oxidációs indexbeli eltérést tapasztaltam, ha ugyanazt a mennyiséget lazán vagy összesodorva szoros tömött illeszkedésben vizsgáltam. Ezekkel az egyszerű mérési próbákkal szemmel látható különbséget lehet tenni a különböző makroszerkezeti égések között.

Az első és talán legfontosabb tapasztalat az volt, hogy a minták tömör állapotában nincs felületi láng, csak lefele tartó égés. A második megfigyelésem az volt, hogy a laza szerkezet magasabb oxigén indexet eredményezett. A 3. és 4. sz. képek és az eredményeket tartalmazó 28. ábra azt mutatja, hogy az ugyanolyan körülmények között lévő szálak két oldala másként ég.

3/a Vékony és vastag kábel

3/b Laza és sodrott

3/c Laza és sodrott oldal

3.sz. képek Azonos O_2 tartalomban megfigyelhető kábelszálak égési jelenségei (szemléltető a 7. táblázathoz)

Megfigyeléseim azt mutatják, hogy a szilárd fázisú égések (pl. izzás terjedése) igen érzékenyek a szálak szorosságára, a szálak illeszkedésére, hogy azok lazán vagy szorosan érintkeznek-e egymással (3 sz. képek *).*

A megfelelő sűrűséget a mintatartóba való befogással is el lehet érni, amivel egyben a felületi nagyságot, ezáltal pedig a hőleadó felületet változtatjuk. Ha ugyanazt a mennyiségű, azaz tömegű szálköteget laza és összecsavart szoros elrendezésben vizsgáljuk, LOI értékben akár 10 egész egység oxigénindexbeli eltérést is mutat egyazon tömegű anyag (6. táblázat). De eltérést találunk akkor is, ha a mintatartóba befogott szálak tömege különböző.

6. táblázat Azonos tömegű, különböző illeszkedésű szálkötegek oxigén indexre. (A 3. sz. képek égési eredményei)

szálsűrűség ***(g/ cm³)***	**LOI** **Vastag kábelköteg**	**LOI** **Vékony, tömött, sodrott**
1,356	40	31
1,363	44	40
1,371	45	34
1,377	50	34
1,386	43	42
1,393	56	48
1,418	60	52

3 Minta mennyiségének hatása

Tapasztalatom azt mutatja, ha a mintatartóba különböző mennyiségű kábel szálakat fogok be (10-100 g között), a minták oxigén indexe is változik. Miután a hosszirányú méretük azonos, mintatartó lévén, a minták igazából a fajlagos felület nagyságában különböznek. A befogás módja és a mennyiség között csak látszólag van különbség, de szerepük azonos, vagyis a hőleadó felület nagysága változik. Miután a makroszerkezetek hordozzák a hőleadó felület nagyságát, az égések érzékenysége fokozottan jelentkezik. A szálak önmagukban is különlegesen nagy felülettel rendelkeznek. Ez önmagában is nagy hőleadó felületet hordoz, amelyet a makroszerkezeti formák tovább növelnek. megfigyelésem szerint ez a jelenség a nem szőtt textíleknél éppen ellentétesen működik. Vagyis ha a hőleadó felület egy kicsit is módosul, ez az égésre van kihatással. Az égések különbözőségét az 4.sz. képeken is megtekinthetjük. A vastag kábel mennyiség jelenti a szokásos 100 g mennyiséget, míg a vékony a tizede 10 g.

A tömeg jellemzően a meggyújthatóságra van hatással. A kezdődő égés ugyanis 1-2 cm beégés után leáll (4/c kép), míg ugyanabban az oxigén atmoszférában vékony köteg esetén az égés végig terjed a minta teljes hosszán. A 4. sz. képeken ez jól követhető.

7. táblázat Kábelszál és kötegek égési jelenségei különböző oxigéntartalomnál

Mintákon megfigyelt jelenségek	**Fonal(függőleges irány)** **1 db szál** 4/a sz. kép	**Fonal köteg** 4/a sz. kép
Felületen pillanatszerűen lefelé végigfutó láng , O_2 cc	45	50-53
Lefele haladó égés (izzás) , O_2 cc	44,5 - 45,5	50,5
LOI-hez tartozó össz. égési idő	1 perc alatt	12 perc

4/ a

4/ b

4/ c

4.sz. képek Szilárdfázisú égés (izzás) terjedése és kiterjedése különböző illeszkedésű kábelszálak esetén : a/ Laza és csavart szálak égése, b/ A minta nem gyújtható meg c/ Égés felületi lánggal is (szemléltető a 7. táblázathoz)

4. *Orientáció*

A mintatartóban a szálak vízszintes vagy függőleges helyzetűek lehetnek. Vízszintes befogás esetén az égés a szálirányra merőlegesen történik így az égés az egyik szálról terjed a szomszédos szálra, ami a mérés bizonytalanságát eredményezheti A reprodukálhatóság miatt méréseimet kizárólag függőleges elrendezésben végeztem.

Nem szőtt textíliák vizsgálatánál kétféle égési jelenséget figyelhetünk meg:

- láng nélküli izzás, és az esetleg azzal járó zsugorodás ami elszenesedéshez vezet. Az izzás lehet a gyújtóláng elvétele után önfenntartó is (5/c kép), és

- határozott lánggal való égés. Ebben az esetben égés után a váz szétporlását tapasztaltam.

A nem szőtt textíliákra jellemző, hogy kiégés után elszenesedett porlékony váz marad vissza (5/b kép),

5/a 5/b 5/c

5.sz képek Nem szőtt textília égései.

Annak eldöntése, hogy milyen égési jelenséggel állunk szemben, összetett vizsgálatot igényel. A kialakulandó égési tulajdonságokat tehát befolyásolják:

- *a minta állaga,*
- *a mérés körülményei,*
- *a szálak, termékek előállítás során nyert tulajdonságai, a mikro- és makroszerkezetek együttes hatása.*

4.1.3 A kábelminták oxigén indexét befolyásoló tényezők

A vizsgált mintáim között a kábelminták égése mutatja a legváltozatosabb képet. Egyidejűleg többféle égési jelenség is megfigyelhető, annak ellenére, hogy látszólag csak a mikroszerkezet a befolyásoló tényező (2., 3. és 4. képek). Méréseim során azokat a gyártás során kialakuló jellemzőket vettem sorra, amelyek valamilyen módon befolyással lehetnek az éghetőségre (Kerekes 2003a).

8. táblázat: Kábelminták mikroszerkezeti paramétereinek változása a kezelési hőmérséklet növelésével

Kábelminták elnevezése,típusa	Kezelés hőmérséklete (^oC)	Széntartalom (%)	Szál sűrűség (g/cm^3)	Szál vastagság (mikron)	Mért oxigénindex (LOI) Laza	Sodrott,szoros köteg illeszkedés
PAN alapanyag	20	44	1,17	12	**18,3**	**18,2**
Ox1	220-2240		1,218	12	**18,7**	**szálszakadás**
Ox2	240-250		1,285	12	**26**	**szálszakadás**
Ox3 (PN)	250-270	kb. 60	1,35	12	**33**	**31**
LT (Low Temp)	600-900	kb. 70	1,776		**68±2**	**szálszakadás**
Intermedier	600-900	kb. 70	1,784			**83-84**
HT (Hight Temp)	1100-1400		1,774	6	**83**	**84**
Szénszál (CF)	1300-1700	> 95	1,82	6	**86,5**	**98**

A PAN nyersanyag kémiai szerkezete átalakul az égetés, hőkezelés során (M3 Melléklet és a 8. táblázat első oszlop). Növekvő hőmérséklettel nő a széntartalom, csökken a szálátmérő, nő a szálsűrűség, ahogy az a 8. táblázatban követhető. Közben a szálak színe és sűrűsége is változik. Ezekre a mintákra irányuló méréseim annak kiderítésére irányultak, hogy az egyes fázisok milyen éghetőséggel bírnak, azaz hogyan változnak az oxigén indexek. A 8. táblázatban szereplő mintákról készült képek amelyek a PAN alapszál színbeli változását mutatják, a M3. Mellékletben láthatók.

Szálsűrűség mint mikroszerkezeti forma

A szálsűrűség az a paraméter, amelyet gyártásközbeni ellenőrzésként is folyamatosan mérnek. A szálsűrűség és az LOI mérési eredményeket a 9. táblázatban gyűjtöttem össze. Megfigyelésem az, hogy a szabadonálló kábelek oxigénindex mérése igényli a legnagyobb gondosságot és odafigyelést a gyakori zavaró felületi láng miatt (megjegyzem, hogy a 1,4 g/cm^3 -nél nagyobb sűrűségű szálak már csak izzás jellegű égési jelenséget mutatnak).

9. táblázat Szálsűrűség és az LOI mérési adatai.

g/cm^3	LOI	g/cm^3	LOI	g/cm^3	LOI
1,346	36	1,370	44	1,400	57
1,350	33	1,377	37	1,420	53
1,356	40	1,377	38	1,420	52
1,360	38	1,377	50	1,420	68
1,365	40	1,386	44	1,490	49
1,370	44	1,390			

A szálfinomság (dtex)

A szálfinomság technológiai száljellemző és mikroszrekezeti paraméternek tekintendő. A szálak szokásosan gyártott finomsága 1,7 és 2,2 dtex. A szálak finomsága szempontjából vizsgálva az oxigénindexet, az eredmények a 10. táblázatban és 27. ábrán láthatók. A kis sűrűségű szálak égése lánggal történik, míg a magasabb sűrűségűek inkább izzást mutatnak. A növekvő tendencia egyértelmű. Mivel kábelmintákról van szó, egész értékű LOI megadása megengedett. Az azonos sűrűségű szálak különböző mért LOI adatai is az elfogadott értékek sávjába esnek.

10 táblázat Különböző finomságú szálak oxigén index mérési adatai

dtex: 1,7		dtex: 2,2	
szálsűrűség, g/m^3	LOI	szálsűrűség, g/m^3	LOI
1,35	33	1.36	40
1,36	38	1,37	41
1,38	49	1,39	50
1.39	55	1.42	59,5
1,39	50	1,42	58

A felületkezelés egyrészt a szálak utólagos olajozását, mosását jelenti, másrészt utólagos oxidáció, amely eredményeképpen az un. felüloxidált kábeleket kapjuk. A felületkezelések során a vegyszeres kezelést leszámítva, ami nagyobb felületi lángot eredményezett, az LOI értéke nem változott meg. Viszont az utólagos 200-300 fokos hőkezelés ha kismértékben is de növeli az LOI értékét, a vizsgált kábelek 44-es LOI értéke 45,5-46-ra emelkedett. Ez látszólag nem nagy változás, de ebben a magas tartományban már az égési jellegek hirtelen megváltoznak: nem lángterjedés van, hanem izzó foltok jelennek meg. A felüloxidálás határozottan megszüntette a felületi lángot. Ez is egyik jele annak, hogy a felületi láng nem a szál kiégésének a következménye.
A húzási sebesség szintén gyártás közbeni paraméter. A vizsgálat során arra kérdésre kerestem a választ, hogy a kemencében történő húzási sebesség, amely mögött hőntartási idő van, hogyan befolyásolja az LOI értékét (11.táblázat és 29. ábra).

11. táblázat Kábelek húzási sebessége és LOI mérési adatai.

Húzási sebesség (m/óra)	**LOI**
110	61,5
110	48
120	47,4-47,6
140	31,5
140	36
160	51,1-51,2
170	35,5
170	42,5-42,6

4.1.4 Nem szőtt textíliák (feltek) oxigén indexét befolyásoló tényezők

A kis négyzetméter súlyú (300 g/m^2 alatt) textíliák égését legfőképp a felületi láng jelenléte befolyásolja, sokszor lehetetlenné téve a szabványos LOI kimérését. A tömör, nagy sűrűségű nem szőtt textíliák egyenletes égést mutatnak, izzás, felületi láng nélkül (5. sz képek). Égés után a szerkezet megmarad, nem porlik szét (5/a kép) .

Az ilyen minták szabványos oxigén indexe egyértelműen, szórások nélkül megadható. A minták bolyhossága a szőtt textíliákhoz hasonló (Kerekes 2003b).

A nem szőtt textíliák meghatározott sűrűségű kábelszálakból készülnek, amelyek már maguk is hordoznak valamilyen éghetőségi jellemzőt. Ennél a mintacsoportnál azt vizsgáltam, hogy a kábelek másodlagos feldolgozása, azaz a kialakult makroszerkezet hogyan fogja módosítani az éghetőségi paramétereket. Arra a kérdésre kerestem a választ, hogy a kábel megtartja-e a határozott befolyását az éghetőségre.

A nem szőtt textíliák vastagsága gyártás során jellemzően 5-6 mm, de a mintán belül előfordulnak vékonyabb (4 mm) és vastagabb (5 mm) területek is. Az inhomogenitásokra utalnak a szemmel is kivehető világosabb és sötétebb foltok. Nem szőtt textíliaételeztem, hogy ezek az inhomogenitások oxigén index különbözőségében is jelentkezik, ezért vizsgáltam a hatásukat.

A felületi láng lefutása után jellemzően már nem lesz meggyújtható újra a minta, miközben a belseje érintetlen marad. A laza nem szőtt textíliák csak felületi lángolást mutatnak és 25-28 LOI értékűek. A külső leégett felület eltávolítása után ismét meggyújthatóvá váltak. A mérések két lépésben történtek. Először kimértem azt a minimális oxigén tartalmat ahol a felületi láng megjelenik LOI (1). Majd amikor a felület már leégett, lehántoltam az égett felületet, próbáltam ugyanazt a mintát ismét meggyújtani. Az újbóli meggyújtást ismét felületi láng megjelenése követte. Növelve az oxigén koncentrációt, ismét eljutunk egy LOI(2) értékhez, ahol meggyújtható és éghető lesz a minta. Ez már átugorja a felületi jelenségeket és a minta belseje egy bizonyos határ alatt még nem lesz meggyújtható, felette meg igen. Ekkor az égés lehet végigfutó lángolás vagy hosszantartó fészkes jellegű izzás. Két különböző nem szőtt textíliaminta esetén a fent leírt jelenségek mérési adatai a következők:

Szálsűrűség:	1,351	és	1,4
LOI(1) felületi láng:	24,5	és	31
LOI(2) izzás:	35,0	és	48

A fenti adatok jól érzékeltetik, hogy az LOI-beli különbség több mint 10 egység is lehet. További LOI-beli eltérések egyazon mintadarabon belül összetételbeli és vastagágbeli inhomogenitást is jeleznek. Megfigyelések szerint a világos területek hamarabb leégnek és utánuk elszenesedett, gyér, laza váz maradt.

Négyzetméter súly hatása

A nem szőtt textília minták tömörségre utaló jellemzője a négyzetméter súly (g/cm^2) , vagyis az, hogy mennyire laza, illetve tömör a nem szőtt textília. A tömörség mértéke illetve a vattaszerű szerkezet mindig együtt jár a felületek bolyhosságával. Hasonlóan a kábelszálakhoz a bolyhosságnak itt is meghatározó a szerepe van az égési jellemzőkre. (12. táblázat és 30. ábra). Bizonyos tömörség (kb. 0,03-0,04 g/cm^2) felett nem volt megfigyelhető felületi láng, csak a szabványos lefelé terjedő égés. A felületi láng eltűnése nagyobb, 50 % oxigén tartalmú levegőben való égetésekor következik be. Vagyis a nem szőtt textíliák is képesek lánggal, felületi láng kísérettel vagy csak izzással égni (5. sz képek szerint).

Felületi lángot már nem mutató tömörebb nem szőtt textíliák oxigén indexét egyértelműen a négyzetméter súly határozza meg, mint ahogy a 12. táblázat mérési adatai igazolják.

12. táblázat PN alapú nem szőtt textília minták sűrűség és LOI mérési adatai

négyzetméter súly (g/m^2	***LOI***
80	28,5
100	30,5
150	33,3
200	34,6
270	36,3-37,4
500	50,0
1850	52,0

Inhomogenitás hatása

A vastagságbeli különbségből adódó négyzetméter súly eltérés akár 50% is lehet. (0,030 és 0,019 g/cm^2 között). A minták vastagságbeli inhomogenitásából adódott a kérdés, hogy a vastagságváltozás hogyan befolyásolja az égések lefutását és a mérhető oxigén indexet. Vékony (kis négyzetméter súlyú) minta könnyen meggyullad és a láng képes alulról is meggyújtani a mintát. Vastagabb minta esetén a kialakult felületi láng erre nem képes (13. táblázat). Kábelek esetén a szálak saját inhomogenitásával nem kell számolnunk.

13. táblázat Egyazon felt minta különböző vastagságú részeinek viselkedése adott oxigén koncentráció esetén

alkalmazott oxigén cc.	négyzetméter súly g/cm^2	Megfigyelt égési jelenségek
35 tf%	0,015	A pillanatszerűen végigfutó felületi láng alulról meggyújtja a mintát. LOI (2).
35 tf%	0,019	A minta felülről nehezen gyújtható. Össz égési idő 1-2 mp.
35 tf%	0,023	Van felületi láng de alulról nem gyújt LOI(1).

Egy nagyobb darab mintán belül kiválasztva a legvékonyabb és legvastagabb részeket igen nagy LOI különbség figyelhető meg. Ami azt jelenti, hogy egy mintán belül lesznek éghető és nem éghető területek (13. táblázat). A minta inhomogenitása megadható egy minimális és egy maximális LOI értékkel illetve az értékek közötti különbséggel. Kiválasztva egy inhomogénnek tűnő mintát az alábbi LOI-beli szélsőséges eredményeket kaptam:

1. minta: 1,379 és 1,387 g/cm^3 50-50%-os szálsűrűségű keveréke: LOI: 36-38,6

2. minta: Nagy sűrűségű (1,379 és 1,387) LOI: 47-55,
3. minta: Kis sűrűségű (1,341) LOI: 31-32,5

4.1.5 Szőtt textíliák égése befolyásoló tényezők

Szőtt textíliák vizsgálata esetén tapasztaltam a szabványokban előírt égési követelmények meglétét. A szőtt textíliákra jellemző, hogy nincsenek a kábelekhez és a nem szőtt textília anyagokhoz hasonló felületi bolyhok, felületi láng sem volt megfigyelhető. Égésüket néhány milliméteres lánggal való égés jellemzi (2/c kép). Ha a szövésmód irányonként eltérő, akkor annak vizsgálatát irányonként el kell végezni.

Négyzetméter súly (szövések) hatása

A szövetsűrűségnek határozott hatása van az oxigénindexre, hasonlóan a tömör nem szőtt textíliákhoz (31. ábra szerint). Ha az alapanyag szálsűrűségét tekintjük, az oxigén index növekedésével jár. A szövéssűrűség okozza azt a tényt is, hogy egy szőtt textilminta legszéle és belseje között mért LOI-beli különbség 8-9 egész egység. A szövetmintának a legszéle, aminek a gyári eldolgozás miatt igen sűrű a szövése, nem volt meggyújtható, miközben a belső rész égett (31. ábra).Az égés lefolyását tekintve különbség mutatkozik a kis- és nagy négyzetméter súlyú textíliák között. Hasonlóan a laza nem szőtt textíliákhoz a láng lefutása után egy porlékony váz marad vissza, míg a sűrű anyagok a szövés formáját is megtartják, sőt bizonyos mértékben a szakító szilárdság is megmarad. A szálsűrűség hatása szőtt formákban is érvényesül (14/a. táblázat) .

14. táblázat Szőtt textíliák szövetsűrűség-LOI és szálfinomság -LOI értékek közötti eredmények

négyzetméter súly g/cm^2	LOI
0,020	32
0,031	32
0,034	32
0,036	32
0,037	53
0,040	54
0,098	50

dtex	szálsűrűség	LOI
1,7	1,37	31
1,7	1,37	31
1,7	1,37	31
1,7	1,4	58

Kevert műszálak hatása

Magyarországon használatos műszálas anyagok, amelyeket oxidált szálalapú textíliákhoz alkalmaznak a következők: PVC, PA66 (poliamid), Kevlár (aromás poliamid, aramid), poliészter (PES). Az oxidált szálak sem egyformák. Hogy a textilminták összehasonlíthatók legyenek, egyfajta oxidál szálhoz (sűrűsége 1,37 g/cm^2) rendeltem különböző műszálakat. A szövetmintáimhoz hozzáadott tiszta műszálak oxigén indexei is különbözőek a 15. táblázat szerint:

15. táblázat Felhasznált és használatos tiszta szálasanyagok oxigén indexe (Kerekes 2004)

Alapanyag	*Oxigén index*
PN (100% oxidált szál szövetmintában)	41
Poliamid PA6	20
Poliamid PA66	20-22
p-aramid (Kevlár)	31
PVC	35-39
Poliészter	21

Egy textíliának igen sokféle követelménynek kell megfelelni, így lehetséges, hogy a szénszálhoz vagy oxidált szálhoz nem egyféle műszálat adnak, hanem többfélét. Mintáim összetételét és ezekhez mért oxigén index eredményeket a 16. táblázat tartalmazza.

16. táblázat Tiszta és a műszállal kevert szénszálalapú szövetek összetétele és oxigén indexe

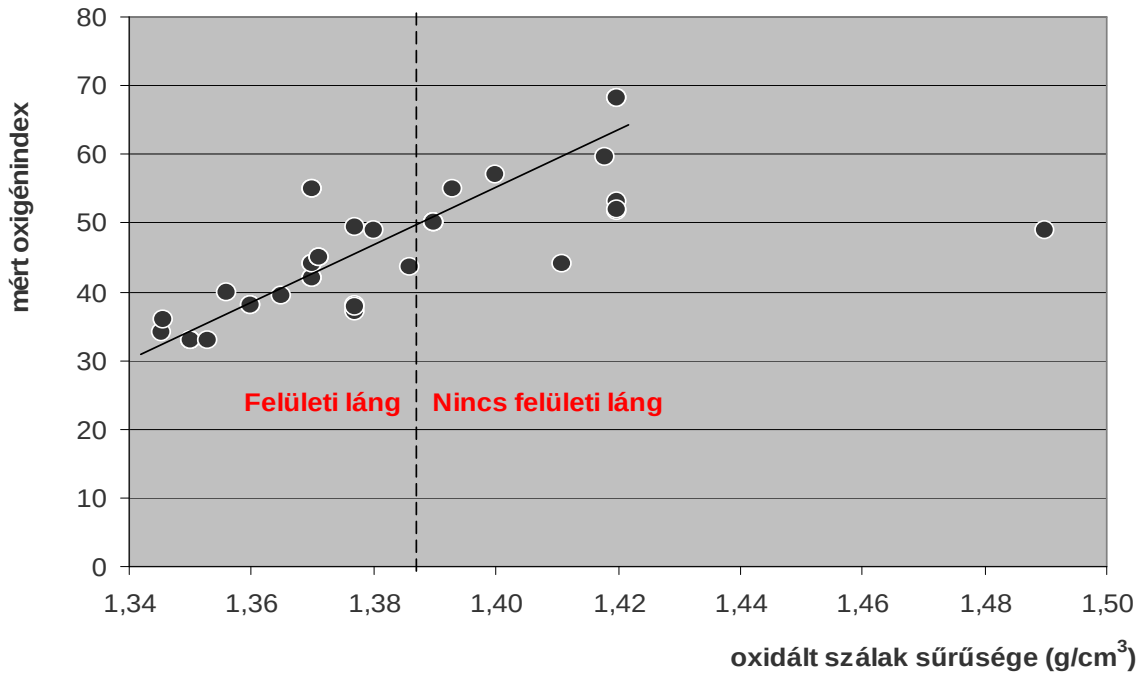
		1. minta	**2. minta**	**3. minta**	**4. minta**
Szövet összetétel	**100% PN**	**53% PN**	**62% PN**	**66% PN**	**50% PN**
		21.5% PVC	25% PVC	27% PVC	50% PES
		5.5% PA66	7% PA66	7% PA66	
		20% Kevlar	6% Kevlar		
LOI	**41**	**33.1**	**30.9**	**30.6**	**21.7**

4.2 ÉGHETŐSÉGI VIZSGÁLATOK ÉRTÉKELÉSE

4.2.1 Kábelminták oxigénindexét befolyásoló paraméterek

Szálsűrűség hatása

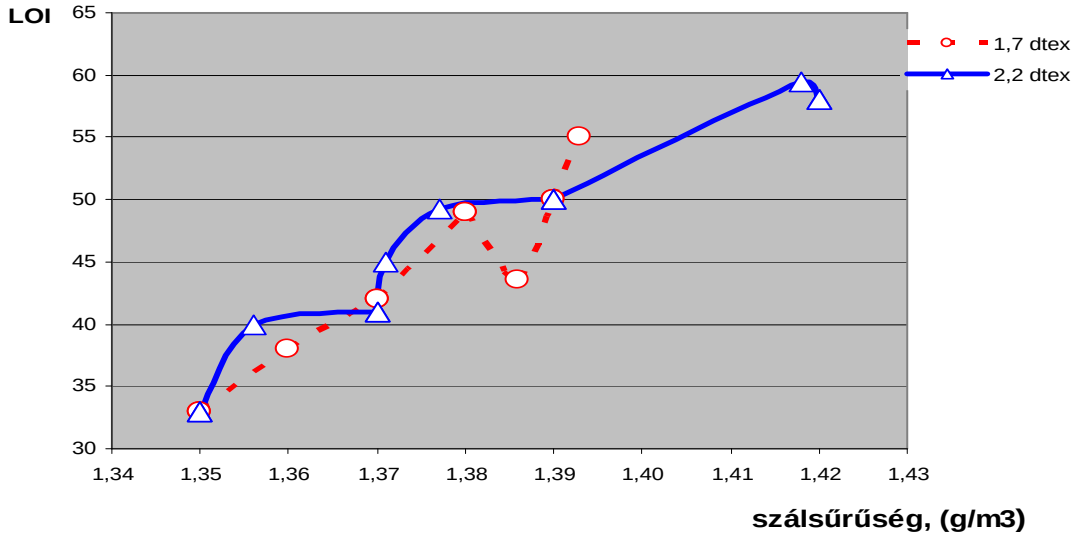
A szálsűrűség és az éghetőség közötti összefüggés egyértelműnek látszik (26. ábra). A színes szálak (intermedierek, gyártásközi) vizsgálatánál ez már sejthető volt, de a végfelhasználók tapasztalata csak megerősíti ezt a kijelentést. A szálsűrűség mint mikroszerkezeti forma változása a hőmérséklet növelésével azt mutatja, hogy az anyag egyre inkább megközelíti a termodinamikailag stabil grafit szerkezetet. Az irodalmi hivatkozások szén–szén kötéserősség oldalról közelítik meg ugyanezt a kérdést. Közel száz mérési pontot felvéve 1,340-1,500 g/cm^3 közötti tartományban megközelítőleg lineáris az összefüggés. Ez azt a kérdést veti fel, hogy a kristályszerkezet (mikroszerkezet) megbontásához milyen hőmérséklet (vagy energia) szükséges, amely elindítja az égést.



26. ábra Szálsűrűség és éghetőség közötti összefüggés
(9. táblázat mérési adatai alapján)

Szálfinomság (dtex)

A különböző szálfinomságok esetén is igaz, hogy vonatkozó tendenciák követik a szálsűrűségre megállapított megfigyelést, miszerint, az oxigén index közel lineárisan nő a sűrűséggel. Bár lényegi LOI- beli eltérést nem adnak a különböző dtex-el rendelkező szálak (27 ábra).



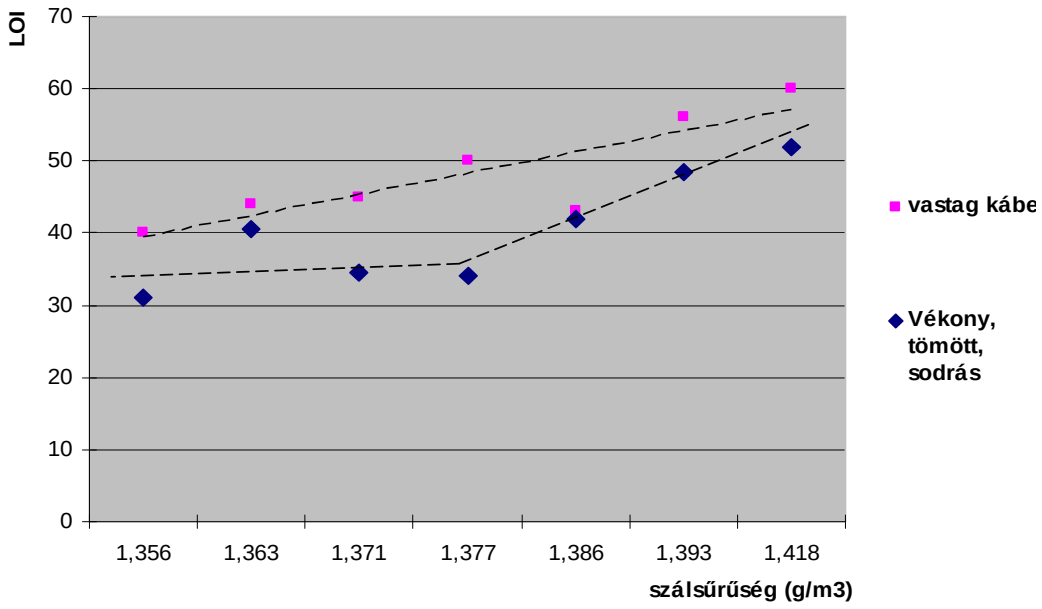
27. ábra Különböző szálfinomságú szálak oxigén indexe
(10. táblázat mérési adatai alapján)

Ha ugyanazon sűrűségű szálakat szorosan sodrott, tömör illeszkedésű vékony (1-2 mm, 3. sz. kép) vagy vastagabb (7-8 mm, 3. sz. kép) kötegben tesszük ki vizsgálatnak, nagyobb tömeg esetén jobban megmutatkozik a már említett növekvő LOI tendencia, míg kis tömegek jobban ki vannak téve a környezeti hatásoknak (28. ábra). A vastag kábel LOI értéke mindvégig felette marad az ugyanolyan szálsűrűségű vékonyabb kábel értékeinél.

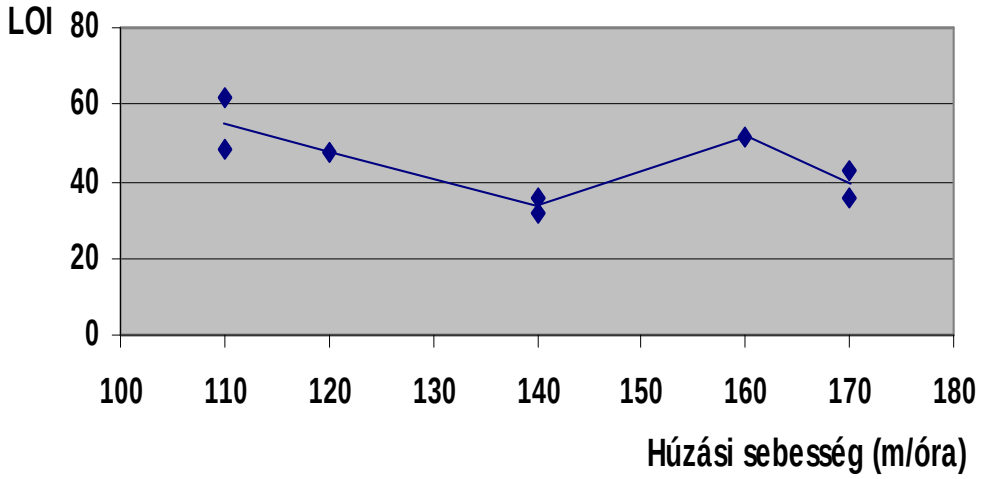
Kábelek húzási sebességének a hatása az oxigénindexre

A gyártás szempontjából fontos vizsgálni, hogy a gyártási technológia egyes lépései, pl. a hőntartási idő, amelyet húzás sebességgel is lehet befolyásolni, milyen kihatással lesz az éghetőségre. A mérés eredményeit a 11. táblázat adatai alapján a 29. ábrán vehetjük szemügyre. Két tartományt különítek el: 110 -140 m/h sebesség tartományban az LOI

csökken, majd 140 m/h felett gyakorlatilag a sebességnek már nincs számottevő szerepe. Bár megjegyzem, a 10-20 egész LOI érték eltérések igen nagy különbségnek számítanak.



28. ábra Különböző szálsűrűségű minta tömegek hatása az oxigén indexre (6. táblázat mérési adatai alapján)



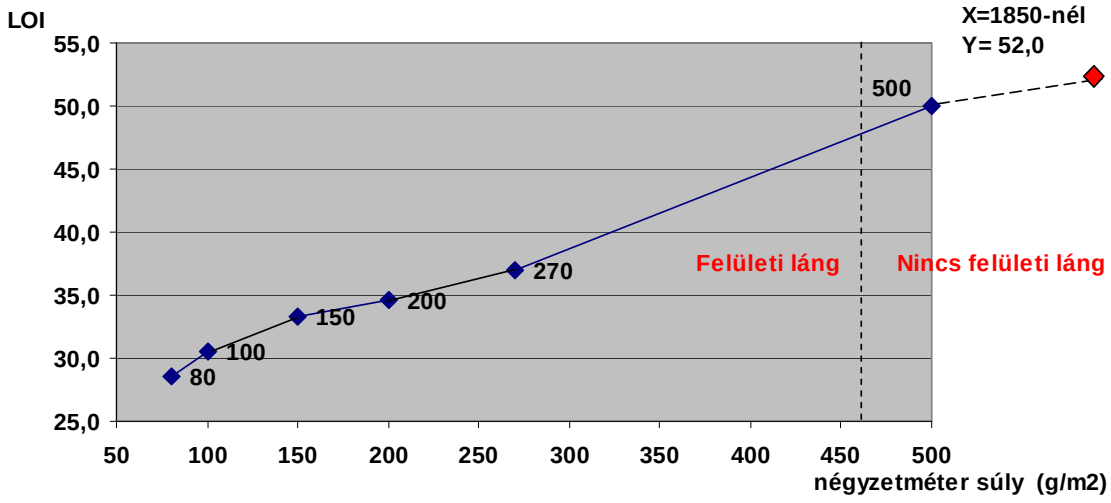
29. ábra Kábelek húzási sebességének hatása az oxigén indexre (11. táblázat mérési adatai alapján)

4.2.2 Nem szőtt textíliák oxigén indexét befolyásoló paraméterek

Már az első vizsgálatok mutatták, hogy a nem szőtt textíliák érzékenyebben reagálnak a makroszerkezeti változásokra és változatos égési jelenségeket mutatnak. Jelentős különbség mutatkozik a nem tűzött, laza, szinte vattaszerű nem szőtt textíliák és a tömörebb, igen sűrű textúrájú nem szőtt textíliák égési jellege között. Megfigyeléseim szerint éppen a nem szőtt textília minták mutatják legérzékenyebben az LOI szerkezettől való függését.

Négyzetméter súly hatása

Hasonlóan a kábelszálak sűrűségéhez, tömör vagy laza állapotához (pl. 29. ábra) makroszinten a nem szőtt textíliák négyzetméter súlya is a tömörség kifejezője. A nem szőtt textíliák égési tulajdonságait és az oxigén index értékeit *elsősorban a makroszerkezeti állapotuk*, a négyzetméter súlyuk határozza meg, amikor is az LOI érték lineáris összefüggést mutat a négyzetméter súllyal. Égésüket tekintve LOI nagyobb mint 50 értéknél már nem jelentkezik felületi láng csak izzás, ezt 500 g/cm^2 felett érhetjük el. További mérési tapasztalat, hogy az inhomogenitásbeli eltérések nagy szálsűrűségű (1,38-1,39 g/cm^3) szálból készült nem szőtt textíliák esetén nagyok, azaz a minimum és maximum mérhető LOI-beli különbség kb.7. A kis szálsűrűségűek (1,37 g/cm^3 alatt) kisebb oxigénindexbeli ingadozást mutatnak Az inhomogenitások kimérése is megerősíti azt a következtetést, hogy PYRON szálakból készült különböző felhasználási formák ill. anyagok oxigén indexe erősen szerkezet függő.



30.ábra Nem szőtt textíliák oxigén indexét meghatározó négyzetméter súlyok (12. táblázat mérési adatai alapján)

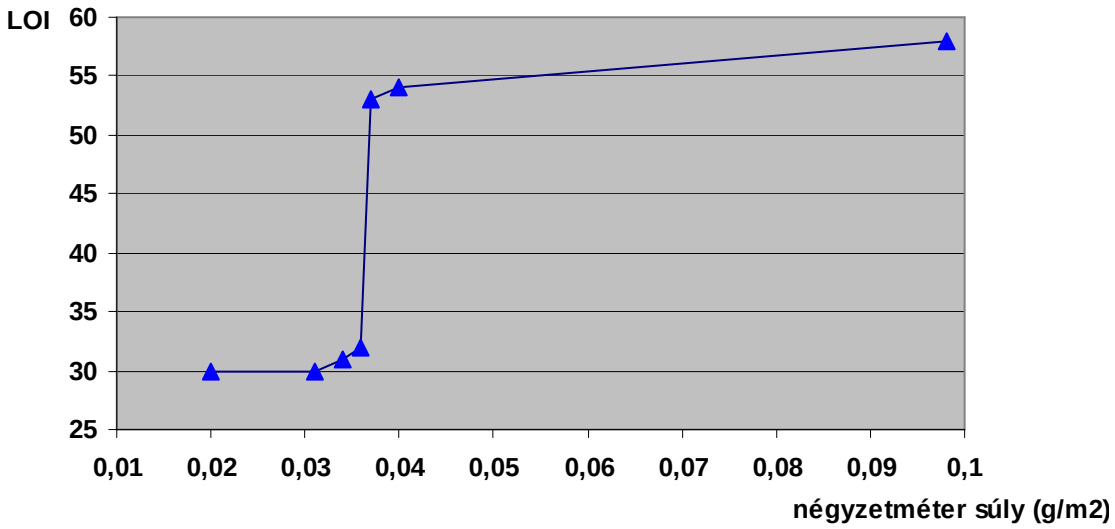
Inhomogenitás hatása

Kimondottan a nem szőtt textíliákra jellemző az inhomogenitást kifejező LOI- beli tartomány. Így a nem szőtt textília minták esetében is kimérhető egy maximum. és egy minimum LOI, amely tartományként is megadható. A tartomány nagysága kifejezi a minta éghetőségi egyenetlenségét. Az LOI értékek itt a szabványos lefelé terjedő égéseknek felelnek meg. További inhomogenitás adódhat vastagságbeli egyenetlenségből is. Ezek mint különböző makroszerkezeti állapotok az égési jellemzőikben is megjelennek például. a vékony részek teljesen végigégnek, addig a vastagabb területek egyáltalán nem gyújthatók.

4.2.3 Szőtt textíliák oxigén indexét befolyásoló paraméterek

Négyzetméter súly hatása

Textíliák esetén a szövetsűrűség fejezi az anyag tömörségét. A kábelek és nem szőtt textíliák eddigi mérési tapasztalataival ellentétben az oxigén index változására a makroszerkezeti jellemzőkkel. nem lineáris. A szőtt makroszerkezetekben egy éles ugrás következik be LOI értékekben, amely 370 g/m^2 -nél következik be. Ez azt jelenti, hogy kis sűrűségek alacsony oxigén indexet képviselnek, míg a tömörebb, igen sűrű szövésű anyagok éghetőség szempontjából kifejezetten jó minőségűek. Ezt a fokozott érzékenységnek az okát az éghetőségre a textíliákra jellemző vékony anyagvastagságban látom.



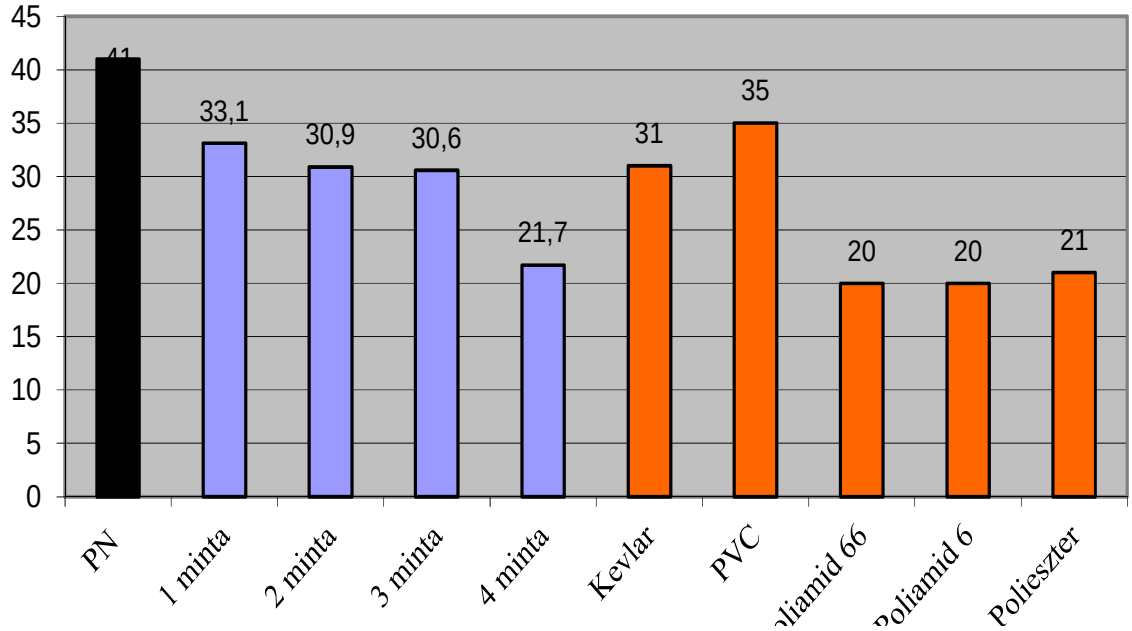
31. ábra Az LOI és a szövetsűrűség közötti kapcsolat (14. táblázat mérési adatai alapján)

Kevert műszálak hatása

A mérési eredményeket bemutató 16. sz. táblázat adatai alapján egyértelműnek látszik, hogy műszál hozzáadásával csökken a kevert textíliák oxigén indexe a PN anyaghoz képest. Ha a közel azonos PN tartalmat nézzük (1.és 4. illetve 2. és 3 minta) amelynél az oxidált szál tartalom 50-53% és 62-63%, kétféle megállapítást tehetünk:

1. A közel 50 % PN tartalmú minták oxigénindexét a műszálak különböző mértékben csökkentik, a poliészter 10 %-kal nagyobb mértékben mint a PVC-PA keverék. Ez utóbbi esetben a PVC illetve a PA lerontja az alapanyag 41 –es oxigén indexét.

2. A másik megállapítás az, hogy a megvizsgált összetételeknél azt várnánk, hogy a magasabb, 66% PN-t tartalmazó minta LOI értéke lesz magasabb a 62% PN tartalommal szemben. A PVC és PA66 tartalmuk közel egyforma, így a végső LOI értékért az aromás komponens a felelős. Ez mutatkozik a műszálak közül a leginkább lángállónak. A LOI beli különbség viszont nem nagy: 0,3 (32. ábra).



32. ábra Tiszta és műszállal kevert szénszálalapú szövetek oxigén indexe (16. táblázat értékei alapján)

4.3 ELEMI ÖSSZETÉTELRE VONATKOZÓ MÉRÉSEK ÉS EREDMÉNYEK

A vizsgálatok célja a következő volt:

Kiválasztva egy kisebb és egy nagyobb gyakrabban használt szálsűrűségű kábelt, amiket különböző koncentrációjú oxigéntartalomban égettem. Ilymódon kívántam követni azt, hogy hogyan változik különböző LOI mellett a szálak szerkezete, tömegvesztesége, elemi összetétele.

Figyelembe vettem a berendezés paramétereit és azokat oxidált szál alkotókat, amelyek a szerkezetváltozás során változnak. A kiválasztott és nyomon követett elemek a következők voltak: *szén, nitrogén, hidrogén.*

4.3.1 A minták és előkészítésük

Az elemanalízist megelőzően két különböző szálsűrűségű és oxigén indexű kábelt, valamint referenciának egy 95 széntartalmú CF kábelt égettem különböző oxigén tartalomnál.

A vizsgált minták azonosítói és jellemzői:

PN 1: szálsűrűség 1,37 g/cm^3, LOI 35

PN 2: szálsűrűség 1,41 g/cm^3, LOI 61

CF: szálsűrűség 1,78 g/cm^3, LOI 90 felett

Minták égetése: A PN1 és PN2 mintákat különböző oxigéntartalomban gyújtottam meg a szabványos oxigénindex vizsgáló berendezésben (21. ábra). Az alkalmazott oxigén koncentráció 21 % (kiindulási állapot), 30%, 40%, 50%, 60%, 70% és 80%. Égetés után megfigyelhető volt a szemmel is látható tömegvesztés. Így minden egyes égetés után lemértem a tömegveszteséget. Az eredményeket a 17. táblázat foglaltam össze. A CF kábel égetése 80% oxigén koncentrációban történt, mivel az LOI értéke eleve magasabb mint 80, ezért az alacsonyabb oxigén környezetnek nincs érdemi hatása.

4.3.2 Az elemanalízis mérési eredményei

A 17..táblázatban összefoglaltam a különböző szálsűrűségű minták elemi összetétel változását és súlyveszteségét a különböző oxigéntartalmú égetések esetén. A változások folyamatát a 33. és 34. ábrák is szemléltetik.

17. táblázat Oxidáltszálak elem összetételének tömegszázalékos változása különböző oxigéntartalmú égetések után

PN1 (LOI=35) minta

Mért elemek százalékos tartalma	**N %**	**C %**	**H %**	**összeg %**	**tömegveszteség %**
kiindulási összetétel	21,61	61,27	4,3	87,18	0
levegő oxigén tartalom az égetés során 30%	21,59	63,47	3,644	88,704	24,6
40%	20,2	66,61	2,84	89,65	31
50%	19,64	67,84	2,38	89,86	33,3
60%	18,87	71,26	1,7	91,83	54,4
70%					
80%	16,05	77,94	0,9	94,89	100*

PN 2 (LOI=61) minta

Mért elemek százalékos tartalma	**N %**	**C %**	**H %**	**összeg %**	**tömegveszteség %**
kiindulási összetétel	21,39	59,82	3,92	85,13	0
levegő oxigén tartalom 30%	21,58	60,63	3,94	86,15	10,9
40%	21,27	62,7	3,55	87,52	27,2
50%	20,84	64,36	3,05	88,25	36,6
60%					
70%	18,38	72,5	1,355	92,235	100*
80%					

CF minta

kiindulási összetétel %	3,81	94,64	0,616	99,066	
90%-os oxigénben égetve	4,436	95,1	0,341	99,877	100

megj: 100* azt jelenti, hogy a minta teljesen elégett vagy elpárolgott

4.3.3 Elemanalízis értékelése

Széntartalmat tekintve annak relatív növekedése figyelhető meg a hidrogén és nitrogén „kárára”. A 17. táblázat „összeg” oszlopában az érték nem 100 %-nak adódik mert a súlyarányban csak a szén, a hidrogén és a nitrogén szerepel. Nem szerepel pl. az oxigén, bár ismert, hogy alkotója főként a szálak felületének. Magas hőmérsékleten az oxigén eltávozik. Az összeg értéke ahogy közelít a 100 % felé (94,89 ill. 92,23), úgy csökken az „hiányzó” oxigén.

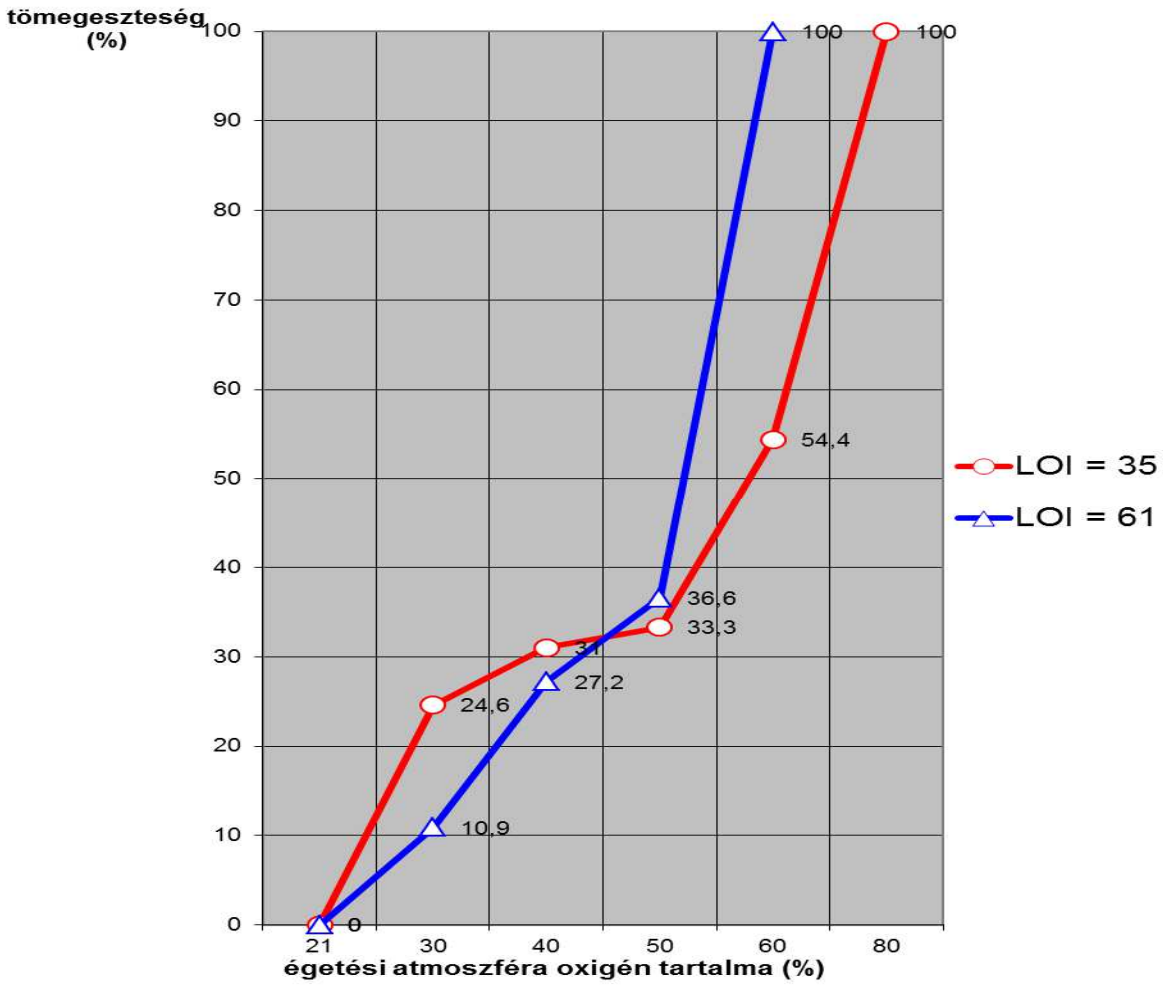
Az 50 % feletti oxién tartalomban való égetésnél a változások közül a *hidrogén* csökkenése a legmeredekebb: tartalma PN1 minta esetén 2,38% ról 0,9 %-ra míg PN2 minta esetén. 3,05% ről 1,35%-ra változik. A maradék nagy valószinűség szerint az utólag felvett nedvességtartalom. Ez azt mutatajai, hogy a dehidrogénezés 50 % oxigéntartalmú égetésnél befejeződik, ez az égésekkel szembeni stabilabb szerkezet alakul ki.

A *nitrogén* tartalom csökkenés nem éri el a hidrogén veszteséget, a csökkenés mértéke a hidrogénhez képest kb. annak a fele. A nitogén tartalom fogyás gyorsabb a kisebb LOI és kisebb sűrűségű szálaknál. A kezdeti 21 % ról kb 18,8 ill. 16-ra változik. Ezek az eredmények a nitrogén stabilitás szerepét igazolják.

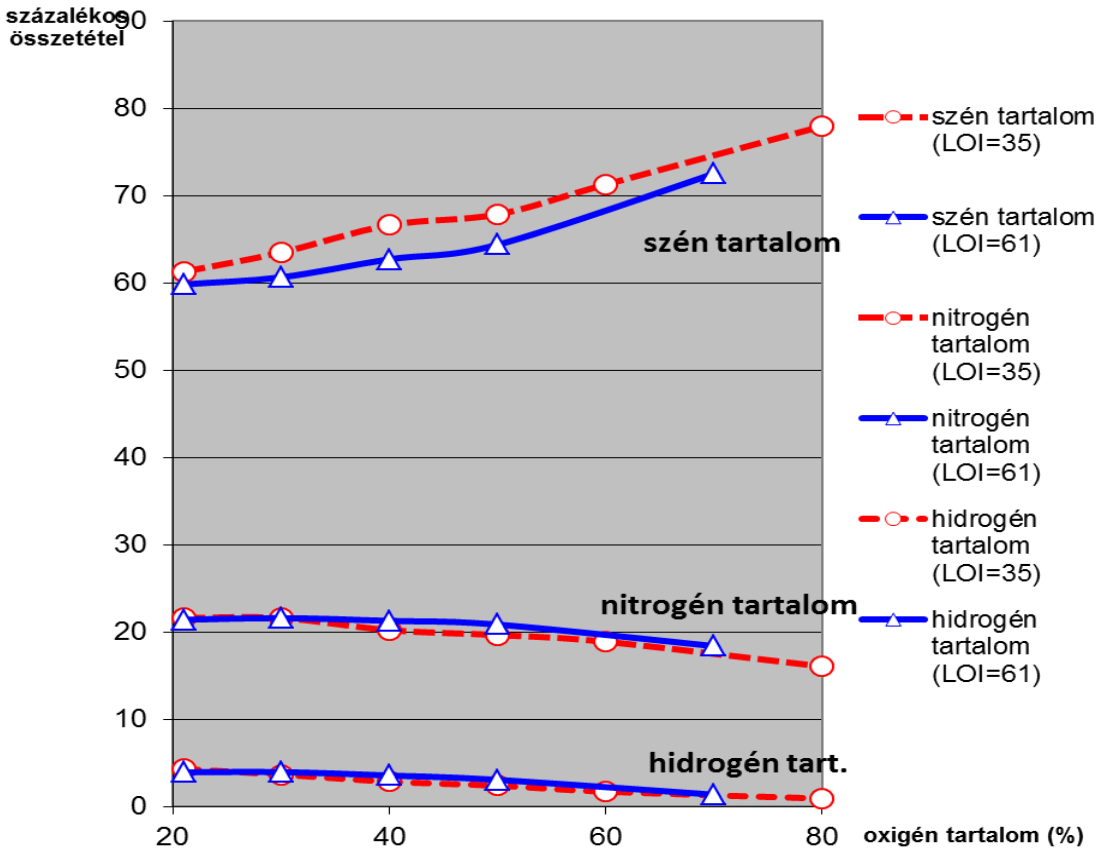
Akár az elemösszetétel változást, akár a tömegváltozást tekintjük az elsődleges amit megállapthatunk, hogy kb 50 % levegő oxigéntartalomnál indul meg drasztikusan a szerkezetváltozás és ezzel párhuzamosan a tömegvesztés (33.ábra).

A *tömegveszteség* vövekedése 50 % oxiéntartalomig közel egyenletesnek tekinthető, majd e fölött a növekedés duplájára tehetö. 70% oxiéntartalom felett a szénváz teljesen megbomlik, sőt eltünik (33.ábra). A tömegcsökkenés és a szálak széntartalmának relativ növekedése csak látszólag ellentmondásos. Az effektív tömegcsökkenés a *szén* tényleges kiégésének a következménye jelenti, de valamennyi nitrogén csoportok megtartásával. Még a majdnem tiszta oxigénben égetett CF szál is tartalmaz nitrogént.

Ha a különböző oxigén indexű szálak egymáshoz való viszonyát tekintjük, azok tömeg- és összetételváltozásában nincs különbség, hasonlóan reagálnak különbözö oxigéntartalomban égetve.



33. ábra PN1(LOI=35) és PN2 (LOI=61) kábelszálak tömegváltozása égetések során (A 17. táblázat eredményei alapján)



34. ábra PN1(LOI=35) és PN2 (LO=I61) kábelszálak összetétel változása égetések során (A 17. táblázat eredményei alapján)

4.4 SZERKEZETVIZSGÁLATOK

A vizsgálatok célja a következő volt:

A technológiai sor formáinak legfőbb paraméterei – amelyet LOI –ra vonatkozó saját mérésekkel kiegészítettem - már rendelkezésemre álltak (8. táblázat), így magától adódott a kérdés, hogy a minták szerkezetbeli változásai, funkciós csoportok jelenléte, hogyan követik az éghetőséget.

A szerkezetvizsgálatokra a Bűnügyi Szakértői és Kutatóintézet Spektrofotometriai Laboratóriumában volt lehetőségem.

4.4.1 Vizsgálati minták

A vizsgálatokhoz három mintacsoportot állítottam össze:

1.csoport: poliakril-nitril (PAN), mint nyersanyag különböző hőmérsékleten kezelt formái. (2.sz. melléklet un. színes szálak) Azonosító jelölésük, követve a hőkezelési hőmérsékleteket : PAN, OX1, OX2, PN, LT, INT, HT. CF

2. csoport: PN 37 TW oxidált szálat (szálsűrűsége: 1,37 g/cm^3, LOI: 44,5) a következő oxigén tartalmakban égettem: 21 % (kiindulási állapot), 30%, 40%, 50%, 60%, 70% és 80%. A minták száma: 7 db.

A vizsgálati minták az egyes oxigéntartalmú égetések során a következő égési jelenségeket mutatták:

30 % O_2 : nincs semmilyen égés, a felületi kiálló szálak izzanak fel. Valójában ez a forma kiindulási PAN szálnak is tekinthető, akár a 21 % -nak nevezett.

40 % O_2: meggyújtható, izzás lefele terjed , gyors felületi láng a kiálló szálakon,

50% O_2:gyors, intenzív égés lánggal, izzással kísérve. A gyújtóláng közvetlen környezetében a szál „elpárolog”

60 % O_2 : gyors égés, először felületi lánggal indul, utóizzás,

70 % O_2: hosszan tartó izzás, közvetlen környezetében a szál „elpárolog”, eltűnnek a szálak,

80 % O_2: csak izzás, majd a szálak eltűnnek, elpárolognak,

3. csoport: Egy db CF jelű kábel, (17. táblázat CF mintája) széntartalma 98 %, LOI 90 felett.

A mintát a grafithoz legközelebb álló referenciának tekintettem. Égetése 80% oxigén koncentrációban történt, miután LOI magasabb mint 80, ezért az alacsonyabb oxigén környezetnek nincs hatása. A 80% O_2 -ben égetett CF szálak égetésénél lassú terjedésű izzás figyelhető meg, majd annak helyén a szál eltűnik, elszublimál.

4.4.2 Spektrumok értékelése

A mintákra jellemző csúcsok, azaz az abszorpciós helyek azonosítását az 5. táblázat adatainak felhasználásával végeztem. A spektrumokon a szerkezeti változásokért leginkább felelős kötések abszorpció helyeit azonosítottam be és követtem az intenzitásukat: C≡N (nitril vagy lineáris cianid 2240 cm^{-1}), C=N (ciklikus cianid), oxigéntartalmú csoportok (C–O, -C=O) és C-H (4-7 sz. mellékletek).

1. mintacsoport spektrumok értékelése Az IR spektrumon megfigyelhető legelső szembetűnő jelenség, hogy a PAN szál nem fokozatosan veszíti el az abszorpciós csúcsokat, hanem ugrásszerűen simul, egyenesedik a görbe. Az legfelső (Intermedier, HT és CF állapotoknak megfelelő) 2-3 felfutás már az infra tartományban nem ad jelet (ld 4. sz melléklet görbéi). Ez már a grafitszerkezetre jellemző tulajdonság. A szén illetve a grafit jelenlétét csak Raman felvételekkel lehet igazolni (ld. 4.sz Melléklet görbéi). A szerkezet átalakulás két indikátora a C≡N (lineáris nitril) csoportok csökkenése és a C=N csoportok megjelenése. Ez az alapja a ciklizációs index megadásának is.

A C≡N (2240 cm^{-1}) az átalakulás legérzékenyebb mutatója. Az utolsó nitril jelek még az LOI= 68 LT szálhoz is köthetők, majd a következő oxidált forma az ”Intermedier”- nél végleg eltűnik. Kialakul a teljes aromás szerkezet.

A C=N ciklikus (1590 cm^{-1}) csoportok megjelenése hirtelen történik, legelőször a PN (LOI=33) oxidált formáknál. Ezzel a csoporttal kizárólag már csak a HT és CF minták rendelkeznek. 1000 fokos hőkezelés felett gyakorlatilag beáll a grafithoz közeli szerkezet, amely újabb csúcsok megjelenésével nem jár.

A C-H (2900 cm^{-1} és a másodrendű 1400 cm^{-1}) kötéshez rendelt csoportok együtt változnak a C≡N csoportok csökkenésével, ugyancsak hirtelen veszítenek intenzitásukból. De CF állapotban még nyomok megmaradnak. A legnagyobb változás, vagyis a

hidrogének teljes leégése az LT és az ”Intermedierek” (LOI= 80-85) közötti tartományra tehető.

A C-O (1100-1260 cm^{-1}) tartományhoz rendelt csoportok addig léteznek míg a hőkezelés oxigén atmoszférában történik (OX1 és OX2 állapotok, ld. 8. táblázat).

A grafit állapotára jellemző csúcsok az 1580 cm^{-1} I. rendű és az 1340 cm^{-1} II. rendű (inkább erősebb kiemelkedések) a HT állapotban jelennek meg. Természetesen az ”Intermedierek ” és a CF szálak is méginkább közelítenek a grafit két púpjához.

2. mintacsoport: égetett oxidált szálak (PN) spektrumának elemzése. Hasonlóan mint az előző mintacsoport esetében, itt is a két legfontosabb jel a C≡N és a C=N csúcsok nyomonkövetése (6-7.sz Mellékletek). A PAN alapanyagot jellemző C≡N (2240 cm^{-1}) csúcs már a 30% O_2 atmoszférában történő égetés során eltűnik, és ettől kezdve növekvő O_2 tartalmú atmoszférában (40-50-60 %) megjelennek az átmenetinek tekinthető C=N csúcsok (1590 cm^{-1}).

60 % O_2 atmoszférában és e feletti égetés után eltűnnek a ciklikus C=N jelek 1590 cm^{-1}-nél. Ezzel megindul a grafitizáció. A görbe szinte teljesen kiegyenesedik, eltűnnek a hetero atomot hordozó csoportok, ami ezeknek a leégését, kiégését magyarázza. Ez a felületi láng eltűnésében és a kizárólagos szilárd fázisú égések megjelenésében is megnyilvánul. Ez alatti oxigén tartalomnál még fellelhetők a ciklikusság jele

70 % és nagyobb O_2 tartalmú égetés tovább növeli a ciklikus szerkezetet, azaz a C≡N csúcsok teljesen eltűnnek, és már nem igen számíthatunk változásra, miután a szénváz marad vissza.

Az M7. melléklet Raman spektrum görbéit vizsgálva a fent említett folyamatokat tudjuk végigkövetni, letisztultabb kevesebb zavaró csúccsal. Az ugrásszerű szerkezetváltozás a 60% és 70% O_2 tartalmú égetés között húzható meg, amikor is határozottá válnak a grafit állapotára jellemző 1580 cm^{-1} I. rendű és az 1340 cm^{-1} II. rendű csúcsok. Ezek már oxidált szál (PAN) állapotában jelen vannak.

3 .minta spektrumok értékelése: A CF jelű minta a 98 %-os széntartalmával a grafithoz legközelebb álló referenciának számít. Az IR tartományban átlátszó, azaz nem ad értékelhető abszorpciós jelet (4.sz melléklet legfelső CF görbéje), addig a Raman spektrumon adódnak a grafit jellegzetes1580 cm^{-1} I. rendű és az 1340 cm^{-1} II. rendű csúcsai.

4.5 Eredmények értelmezése mikroszerkezetekben

Munkámban azokat a körülményeket és paramétereket vizsgáltam, amelyek mellett levegő atmoszférában neméghető anyagok képesek égésre, továbbá azt is vizsgáltam, hogy ezeket milyen tényezők befolyásolják illetve a technológiai folyamat során hogyan változik az oxigén indexük Vizsgálataim eredményeként egyértelműen bebizonyosodott, hogy végtermékek éghetőségét (neméghetőségét) két szerkezeti állapot együttesen határozza meg:

1. *Mikroszerkezet*:

A mikroszerkezeti jellemzőket a kábelszálak hordozzák. A szálak mikroszerkezetét alkotó polimer láncok hőkezelés folyamán egyre inkább összekapcsolódnak azáltal, hogy veszítenek az oxigén, a hidrogén és a nitrogén tartalomból. Ez a folyamat eredményezi a széntartalom százalékos növekedését. Az oxigénnel szembeni ellenállás növekedés, vagyis az éghetőség csökkenése, a szerkezet átalakulás következménye. A szerkezetátalakulás nyomon követésére többféle anyagszerkezeti vizsgálati módszert használtam. Vizsgálataimban az IR spektroszkópiát alkalmaztam, mivel a módszer alkalmas a szén-nitrogén, szén-szén, szén-oxigén kötések jelenlétének kimutatására. Kiegészítő vizsgálatként elemanalízist végezetem, amelynek célja az volt, hogy nyomon kövessem az elemi összetétel változásokat az égetések során, azaz azt, hogy mely elemek távoznak a hőkezelések alkalmával.

2. *Makroszerkezet:*

A makroszerkezet az alapszénszál,(kábelek) az oxidált szál különböző feldolgozási formáiból áll. Az általam vizsgált formációk a szőtt és nem szőtt textília (más néven vlies vagy felt anyagok) voltak.
Mintáim égési jellemzőit is a mikro és makroszerkezeti formák együttesen alakítják, ami az égések külső megjelenésében is megnyilvánul.
Ha figyelembe vesszük a vázalkotó szén oxidációját is, a vizsgálati mintáim égése három szinten értelmezhető:

1. Atomok közötti reakció: alapkutatási, elméleti fizika szint, amelyben csak a szabad atomok energiaváltozásait vesszük figyelembe, amelyeket a kötési energiákból lehet számolni. Ennek irodalma tankönyvekben megtalálható, viszont összehasonlító

publikációra szükség lehet Pl. ld a 2. táblázatban közölt aktiválási energia elméleti értékeket.

Itt a $C + O_2 = CO$ és/vagy CO_2 egyenletekről van szó.

2. Mikroszerkezet szintje: amely szintnél azt vesszük figyelembe, hogy a szénatom milyen környezetben, azaz elemi cellában (BSU és LMO) van jelen. Oxidált és szénszálak esetén a kémiai folyamat, mint szilárdfázisú reakció, diffúziós lépések által vezérelt. A környezetet a mikroszerkezeti jellemzők (8. táblázatban összefoglalt) összessége adja.

3. Makroszerkezet szintje: amelyben az anyagok égésénél a fajlagos felület megjelenése irányítja a hőleadási viszonyokat

Az égések értelmezése a mikroszerkezetben

A kábelek jellemezésére használatos paraméterek közötti összefüggéseket összefoglaltam a 8. táblázatban. A változások egymásra hatását szemléletesen az 36. ábra mutatja. Mivel a nyersanyag bonyolult előállítási és gyártási folyamatokon (kémiai és fizikai) megy át míg szénszálas termék lesz belőle, minden lépés megváltoztatja a szálak mikroszerkezetét. A szénszál köztes és végső formái meghatározott mikroszerkezettel és ebből adódó kémiai reaktivitással bírnak. Ezeket a változásokat égési jellemzők meghatározásával is nyomon lehet követni.

PAN szálak átalakulásnak nyomonkövetése oxigén indexszel

Az előállítási technológia során alkalmazott hőkezelés növelésével a poliakril-nitril nyersanyag szerkezete változik A változásokat a legfőbb paraméterekkel követtem nyomon: széntartalom, szálsűrűség, oxigén index. Az eddigi mérési eredményeimet gyári adatokkal (8. táblázat) összevetve és a 36. ábrán nem szőtt felüntetve, jól kirajzolódik a jellemző paraméterek együttes változása a hőmérséklet függvényében. Három egymástól határozottan elkülönülő tartomány figyelhető meg, ezek

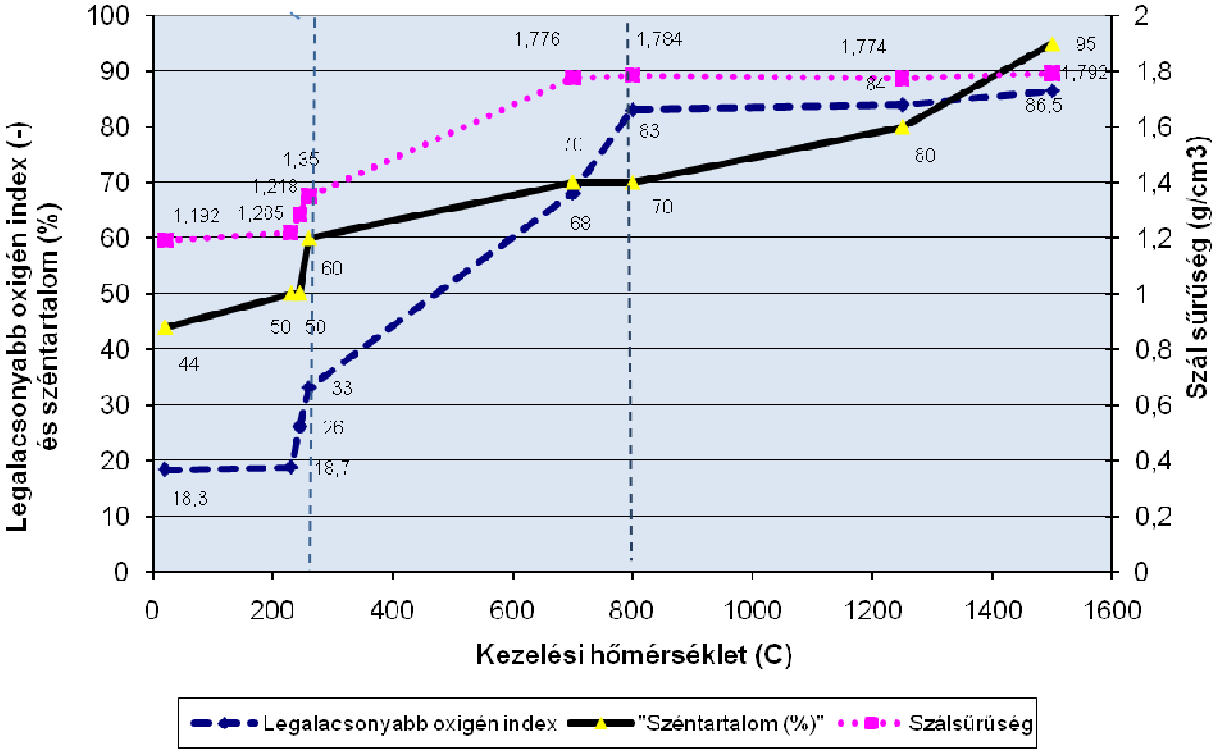
I.. kezdeti tartomány: 20 ^{o}C - 250 ^{o}C,

II.. átmeneti. tartomány: 250 ^{o}C - 800 ^{o}C ,

III.. kialakult, stabil tartomány: 800 ^{o} C–1300 ^{o}C ig

A tartományokat a paraméterek ugrásszerű növekedése választja el. A széntartalom, a sűrűség és az LOI szerkezetfüggők értékeik változása a drasztikus szerkezetátalakulás következménye. A hőkezelés tehát nem egyenletes szerkezetváltozást eredményez, hanem

800 és 1300 fok körül következik be a tulajdonságok minőségi változása, amit a szálak égése is bizonyít. A 35. ábrán nem szőtt feltüntetett LOI értékek mint az égési tulajdonságok kifejezői a sűrűség- és széntartalomhoz kötötten változnak.



35. ábra PAN nyersanyag jellemzőinek együttes változása a technológia során hőkezelések hatására (a 8. táblázat értékei alapján)

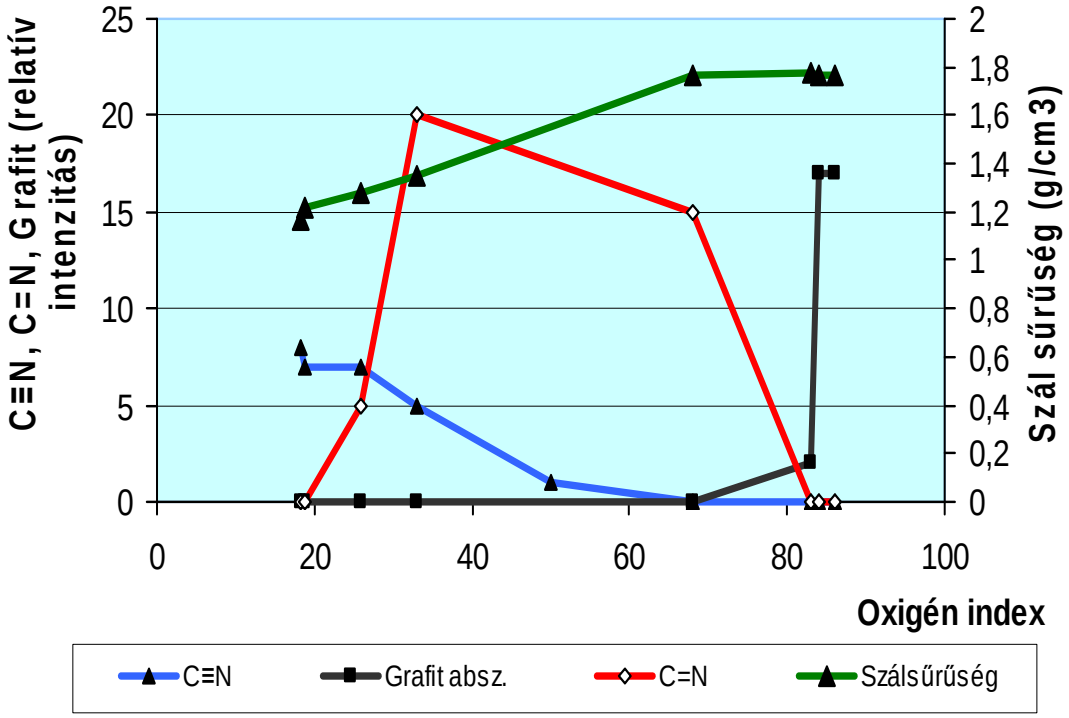
Az érdemi szerkezet átalakulás 300 ^{o}C-nál indul meg, párhuzamosan a sűrűség növekedésével. Az oxidált szálaknál a tendencia folytatódik, amit különböző sűrűségű szálak éghetőségi vizsgálata megerősít. Az összesített grafikont tekintve két értéknél mutatkozik ugrás. Az egyik 700-800 fokra tehető. Ez az a hőmérséklet tartomány, amelynél a nagy változások befejeződnek. Magasabb hőmérsékleteken már kisebb mértékben folytatódik a sűrűség, széntartalom és LOI értékek növekedése. Ha az LOI függvényében vizsgáljuk a változásokat, ugrás figyelhető meg az LOI >50 értéknél. Ehhez kb. 250 ^{o}C tartozik ahol bekövetkezik a PAN nyersanyag oxidált szállá való átalakulása. Ehhez tudtam konkrét oxigén index értéket (LOI=50) rendelni.

Ha azt nézzük, hogy a növekvő oxigén index mögött milyen mikroszerkezeti paraméterek rejlenek ugyancsak három elkülönülő tartomány adódik (36 ábra)

I. tartomány: LOI. 21- 30-ig., ciklizáció befejeződése ahol a lineáris cianidok (-C=N) száma.eléri.a.maximumot,

II. tartomány: LOI: 30- 60, ahol a még meglévő ciklikus cianidok nullára csökkennek, egyúttal nő a sűrűség. Ebben a tartományban válik a szerkezet az oxidációval szemben termodinamikailag stabillá, amely a mérések szerint kb. LOI 50 feletti értéket jelet,

III. tartomány: LOI: 60-90, ahol megindul a grafitizáció, amelyet a szálsűrűség kismértékű zsugorodása is jelez. Ez akkor következik be amikor véglegesen eltűnnek a cianok csoportok:



36. ábra PAN nyersanyag szerkezetátalakulását követő kémiai összetétel, sűrűség és oxigén index jellemzők együttes változása a technológia során (hőkezelések hatására). Az M.,4,5,6. és 7. melléklet spektrumai alapján.

PAN nyersanyag szerkezetátalakulását a legjellemzőbb funkciós csoportok mennyiségi változásával (C≡N csoportok csökkenés, C=N növekedése), a grafitizáció mértékével (grafit 1580 cm $^{-1}$ –s Raman csúcsa), a szálsűrűséggel és oxigén index jellemzők együttes változásával is végig lehet kísérni a technológia során.. Érdemes megfigyelni, hogy a lineáris nitril csoportok csak lassan fokozatosan alakulnák át, míg a ciklikus nitrilek is egészen magas oxigén index értéknél is jelen vannak. A grafitizáció csak akkor indul

meg amikor a nitrogén egészen lecsökkent vagy leégett. Ez a megfigyelés egész jó összhangban van a 36. ábra kirajzolódott tendenciával. Igen nagy LOI értékek már csak tiszta grafit szerkezethez köthetők

A nitrogén tartalom csökkenése az oxigénindex növekedésével jár, annak ellenére, hogy az irodalom szerint a nitrogén jelenléte termodinamikailag stabilizálja a szerkezetet ötszögű ciklusok kialakításával.

A mikroszerkezetre vonatkozóan, eredményeim a következők szerint foglalhatók össze:

1. Kimutattam a mikroszerkezeti jellemzők és az éghetőség közötti kapcsolatot, a PAN nyersanyag technológiai átalakulása során.

2. Az egyes mikroszerkezeti formákra jellemző paraméterek hatásának vizsgálata során összefüggéseket találtam a szálsűrűség, a kémiai szerkezet, a széntartalom és az éghetőség között.

Az égések értelmezése a makroszerkezetben

Gyártás során a végtermékek éghetőségi minősítése az egyik legfontosabb szempont, ezért a nem szőtt textíliák és szövetek makroszerkezeti paramétereinek hatását kellett vizsgálni. A mérések egyértelműen bizonyítják, hogy egy adott éghetőséggel (LOI) rendelkező kábelből készült termék, akár nem szőtt textília, akár textília LOI értéke más lesz.

A makroszerkezet meghatározó szerepét misem bizonyítja jobban, mint az a - már mérésekkel igazolt - tény, hogy azonos mikroszerkezetű oxidált, vagy szánszál alapanyagból készült különböző feldolgozási formáknak (végtermék) más és más lesz az éghetőségi paraméterük. Érdekes módon még a gyártók sem tartják számon saját termékeik éghetőségének minősítését, csak az alapanyagra (un. kábelformákra) adnak meg oxigén index értéket. Kimutattam, hogy ez az érték a feldolgozás folyamán változik.

Nagyszámú mérés tapasztalataira alapozva valószinűsítem, hogy a felsorolt makroszerkezeti hatások mögött hőleadási viszonyok állnak. Ezt látszik megerősíteni az, hogy a makroszerkezettől is függ milyen lesz az égések külső megjelenése. Kijelenthető, hogy a makoszerkezet is felelős az agyagok oxigén index értékéért. A hőleadás makroszerkezetének vizsgálata nem volt tárgya a dolgozatnak.

4.6 Új tudományos eredmények

1. *Mérésekkel bizonyítottam, hogy az egyes égési jelenségekhez külön LOI értékek rendelhetők*, amelyekhez új éghetőségi paramétereket vezettem be: LOI(1), LOI(2), LOI(3). A paramétereket a következők szerint definiáltam:

LOI (1): az az oxigén tartalom, amelynél felületi láng jelenik meg a gyújtás pillanatában, és a felületen pillanatszerűen lefele végigfut, miközben a minta belseje változatlan marad.

LOI(2): az az oxigén tartalom, amelynél a minta felületén lefele végigfutó láng alulról képes meggyújtani a mintát.

LOI(3): A felületi láng lefutása után - miközben az anyag belseje változatlan maradt - egy magasabb oxigén tartalomnál újragyújtással mérhető LOI érték. Ez 6-8 LOI értékkel magasabb LOI(1)-nél.

2. Kimutattam, hogy a mikroszerkezeti paraméterek mindegyike hatással van az éghetőségre, és a paraméterek egymással is kapcsolatban vannak. Korrelációt mutattam ki az oxigén index, a szálsűrűség, a karbonizációs index, a stabilizációs index, és a széntartalom között. Méréseim azt támasztják alá, hogy az LOI értékek nem lineárisan, hanem ugrás függvény szerint követik a szerkezeti átalakulásokat.

3. Mérésekkel igazoltam, hogy mivel LOI méréssel érzékenyen lehet követni az oxidált szálak mikroszerkezeti változásait, a módszer alkalmazható, az egyéb stabilizációs paraméterek helyett, a technológiai folyamat követésére a gyártásközi ellenőrzések során. A technológiai folyamat követésére, az oxigén indexet tekintve a következő tartományokat definiáltam

I. kezdeti tartomány, a ciklizáció befejeződése: 20 ^{o}C - 250 ^{o}C, LOI 21- 30,

II. az anyag termodinamikailag stabillá alakul: 250 ^{o}C - 800 ^{o}C , LOI 30- 60,

III. megindul a grafitizáció: : 800 ^{o} C–1300 ^{o}C, LOI 60-90 .

Kimutattam, hogy az éghetőségi tartományok mögött a lineáris (-C≡N) és a ciklikus (-C=N-) csoportok csökkenése, illetve növekedése áll.

4. Mérésekkel igazoltam, hogy az LOI jellemzően lehet a stabilitás mértéke. Spektroszkópiai méréseim alapján megerősítettem, hogy az oxidált szálak drasztikus szétesése 50 % feletti oxigéntartalomban történő égések során indul meg. Az égéssel szembeni termodinamikai stabilitással az LOI > 50 értékű anyagminták rendelkeznek. Ezek az anyagok égéskor csak szilárd fázisú égést mutatnak, nem égnek lánggal azaz a könnyen leváló felületi funkciós csoportokkal már nem rendelkeznek.

5. Infravörös spektroszkópiai mérésekkel bizonyítottam, hogy a felületi lángok megjelenése C-H és O-H csoportok jelenlétéhez köthető. A felületi láng a kis LOI tartományban (LOI = 27-34) jelenik meg, ahol az anyag szerkezete tartalmazza ezeket a csoportokat. Méréseim azt is igazolták, hogy a felületi láng megjelenésének legnagyobb valószínűsége a laza állapotú makro-szerkezeti formációk esetén van.

6. Kísérleteim alapján bizonyítást nyert, hogy egy végtermék éghetőségét az oxidált szál mint alapanyag (mikroszerkezet) és az abból készített szőtt vagy kötött textíliák szövésmódja (makroszerkezet) együttesen határozzák meg. Kimutattam, hogy ugyanabból az oxidált szálból, különböző szövéssel készült textíliák oxigén indexe eltérő, és a makroszerkezet oxigén indexe mindig kisebb, mint az alapanyagként használt oxidált szál oxigén indexe.

7. Bizonyítottam, hogy az oxigén index változására a makroszerkezeti jellemzőkkel nem lineáris. A szövetsűrűség - LOI összefüggésben két elkülönülő tartományt mutattam ki. A nem szőtt textíliák 500 g/m^2 négyzetméter súly felett mutatnak stabil nem éghetőséget, ahol az LOI=50. Szőtt textileknél ez 370 g/m^2 négyzetméter súly felett figyelhető meg. A makroszerkezet éghetőségét befolyásoló paraméterek közül meghatározónak a szálsűrűség bizonyult.

8. Méréseim eredményeként bizonyítást nyert, hogy az oxigén index értékek (minimum és maximum közötti tartomány) megadása alkalmas makroszerkezet inhomogenitásának a jellemzésére.

5. KÖVETKEZTEÉSEK ÉS JAVASLATOK

Mind a spektroszkópia mind az elemanalízis vizsgálatok arra az eredményre vezettek, hogy az LOI=50 érték minőségi válaszvonalat jelent mind a kábelek mind a szerkezeti formák (nem szőtt és szőtt textíliák) éghetőségében. Az LOI<50 értékű szálak égetésekor illetve az oxidáltszálak előállítása során, tovább már nem változó szerkezet alakul ki. Az 50 feletti oxigénindexszel rendelkező oxidált szálak bizonyulnak stabilabbnak, a megnövekedett grafitszerkezetnek köszönhetően. Ez azt eredményezi, hogy a levegő 50 %-os oxigéntartalma képes a szerkezetet megbontani. Ekkor már alig rendelkeznek hetero atommal és a felületi láng sem jelentkezik az égéseknél az eltűnő elsősorban a C-H és C-O. funkciós csoportok miatt

Vizsgálataim eredményeként egyértelműen bebizonyosodott, hogy a végtermékek éghetőségét két szerkezeti állapot együttesen határozza meg:

1. *A mikroszerkezet*: a mikroszerkezeti jellemzőket a kábelszálak hordozzák. A szálak mikroszerkezetét alkotó polimer láncok hőkezelés folyamán egyre inkább összekapcsolódnak azáltal, hogy veszítenek az oxigén, a hidrogén és a nitrogén tartalomból. Ez a folyamat eredményezi a széntartalom relatív növekedését. Az oxigénnel szembeni ellenállás növekedés, vagyis az éghetőség csökkenése, a szerkezeti átalakulás következménye.

2. *Makroszerkezet:* ez alatt értjük a késztermék végső megjelenését.

3. LOI méréssel érzékenyen lehet követni az oxidált szálak mikroszerkezeti változásait. Ezzel a technológiai folyamat során a gyártásközi ellenőrzések olcsóbbá és egyszerűbbé tehetők.

Javaslom:

1 Az általam bevezetett új minősítő paraméterek (LOI(1), LOI(2), LOI(3) alkalmazását a termékek minősítésére, mivel ezekkel az éghetőséget pontosabban lehet jellemezni.

2. Oxidált és szénszálak előállítási technológia során a konverzió követésére a szokásos drága és hosszadalmas nagyműszeres vizsgálatok helyett alkalmas az oxigén index mérése.

6. ÖSSZEFOGLALÁS

OXIGÉN INDEX SZEREPE AZ OXIDÁLT- ÉS SZÉNSZÁLAK ÉGHETŐSÉGÉBEN

Munkám során olyan anyag szerkezetét és éghetőségét kutattam, amely a legkorszerűbb szerkezeti anyagok, közé tartozik. A szénszálaknak és az oxidált szálaknak a kiváló mechanikai tulajdonságok mellett, egyre inkább szigorodó tűzvédelmi követelményeknek is meg kell felelni. A szálak (kábelek) végső felhasználása piaci termékek (szőtt és nemszőtt textíliák) formájában jelenik meg, így az égetőségre vonatkozó minősítésük is szorosan a megoldandó feladatok közé tartozott.

Kutatásom első részében felmértem azt, hogy milyen égési jelenségeket mutatnak a minták. A vizsgálati körülményeket az égéshez szükséges különböző oxigéntartalmú (21-95 %) atmoszféra jelentette, amelyet szabványos oxigén index mérő berendezésben állítottam elő. A vizsgálatokat a Szent István egyetem Ybl Miklós Építéstudományi kar, Tűzvédelmi és Biztonságtechnikai Intézet, Tűzvédelmi Vizsgáló laboratóriumában végeztem. Az oxidált szálak normál levegőben nem égnek, de mesterségesen megnövelt oxigén tartalomban sajátságos égésekkel bírnak: felületi láng, lánggal égés és láng nélküli égés. Ezekhez a jellemző égésekhez egy-egy oxigén index rendelhető, így az éghetőségüket LOI tartománnyal is minősítettem.

A további célom az volt, hogy összefüggéseket keressek az éghetőség és a mikro (szál) - illetve a makroszerkezeti (feldolgozott) állapotok között. Mérésekkel igazoltam, hogy az LOI jellemzően lehet a stabilitás mértéke.

A kutatásom területe nem tekinthető lezártnak, mivel az oxidált szálas anyagok makroszerkezetének hatása az oxigéndús atmoszférában való égésekre még nincs teljesen feltárva.

7. SUMMARY

THE ROLE OF OXYGEN INDEX IN THE FLAMMABILITY OF OXIDISED - AND CARBON FIBRES

The structure and flammability of a material registered amongst the most up to date once was investigated. The carbon fibers and oxidized fibers have excellent mechanical properties, in addition to the increasingly stringent fire protection requirements must be met.

As the end uses of these fibers are in the open market products (woven non woven textiles), their qualification from the flammability point of view was the subject of this paper too.

In the first part of my investigations the burning phenomena of the samples were tested. The test parameters varied from 21-95% oxygen content that was produced in a standard equipment for oxygen index measurement. The investigations were performed at the Szent István University Ybl Miklós Faculty of Architecture and Civil Engineering Institute of Fire Protection and Safety Engineering.

The oxidized fibers are inflammable in normal air, but they show characteristic burning phenomena in a high oxygen containing atmosphere: spread of burning adequate with standards and surface flame propagation downward or upward Each burning phenomena is in close correlation to its oxygen index, thus their flammability can be characterized by their LOI range too.

My further goal was to find relationships between the flammability and micro and macro structure. It was confirmed that the LOI can be the degree of stability.

My research area is not considered closed, because the effect of the macro-structure of oxidized fibers on the combustion in oxygen-rich atmosphere is not yet fully explored.

8. MELLÉKLETEK

M1 Irodalomjegyzék

1. ASTM 2863:2001, Standard Test Method for Measuring the Minimum Oxygen Concentration to Support Candle-Like Combustion of Plastics (Oxygen Index), Plastics - Determination of flammability by oxigen index
2. Balázs Gy. (1999): Szerkezetek megerősítése szénszálas anyagokkal-hazai tapasztalatok. *Vasvasbetonépítés.* 4. szám, 99. o.
3. Bánfi Erzsébet (Szerk) 2009. október: Védőruházat gyártás és fejlesztés Magyarországon Tanulmány a TEXPLAT 1 Stratégiai Kutatási Tervhez. 1-7.o.
4. Beda L., Kerekes Zs. (2004): Égés és oltáselmélet II. Főiskolai jegyzet.21.o..
5. Beda L., Kerekes Zs. (2007): Characteristics Influencing the Limited Oxygen Index (LOI) of Carbon Fibers I . *Annuel New s* Vol.VII. (1). pp.23-27.
6. Beda L. (1994): Égés és oltáselmélet I. Főiskolai jegyzet. 120.o.
7. Beltz L.A, R.R.Gustafson (1996): Cyclization kinetics of poly(acrylonitrile) *Carbon.* Vol. 34 (5). pp.560-564.
8. Bennett S.C., D.J.Johnson (1976): Structural Characterization of a High Modulus Carbon Fibre by High-Resolution Electron Microscopy and Electron Diffraction. *Carbon*, Vol 14. pp.170-172.
9. Bibo, G. A., Hogg, P. J., Kemp, M. (1997): Mechanical characterisation of glass- and carbon fibre reinforced composites made with non-crimp fabrics. *Composite Science and Technology. Vol.* 57. pp.121-124.
10. BM Bűnügyi Szakértői és Kutatóintézet Spektrofotometriai Laboratórium által rendelkezésre bocsátott adatok (2008)
11. Boehm, H. P.(2002): Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon.* Vol.. 40(2). pp: 145-149 .
12. D'Abate, G.D., R.J. Diefendorf (1985): The Effect of Heat on the Structure and Properties of Mesophase Precursor Carbon Fibers, Proc. of the 17 th *Biennial Conf. on Carbon, American Carbon Society.* p.390.
13. Donnet, J., T.K. Wang, J. Peng (1998a)*:* Surface Area of Carbon Fiber, CARBON FIBERS, Third Editrion, Revised and Expanded, Marcel Dekker. chepter 4.2.1. pp. 232-236.
14. Donnet,J., T.K Wang, J. Peng (1998b): Mikroporous Structures of Carbon Fiber CARBON FIBERS, Third Editrion, Revised and Expanded,Marcel Dekker. chepter 4.2.2. pp.237-239.
15 Donnet,J., T.K. Wang, J. Peng (1998c): Structure and Texture of Carbon Fiber, CARBON FIBERS, Third Editrion, Revised and Expanded,Marcel Dekker. chepter 2.3.2. pp. 103-114.
16 Donnet,J., T.K. Wang, J. Peng (1998d): Structure and Texture of Carbon Fiber CARBON FIBERS, Third Editrion, Revised and Expanded: Marcel Dekker. chepter 2.2.3. pp.93-95.
17 Donnet,J., T.K. Wang, J. Peng (1998e): Structure and Texture of Carbon Fiber. CARBON FIBERS, Third Editrion, Re vised and Expanded: Marcel Dekker. chepter 2.3.3. pp. 103-114.

18 Donnet, J., T.K. Wang, J. Peng (1998f): X-ray Photoelectron Spectroscopy. CARBON FIBERS, Third Editrion, Revised and Expanded: Marcel Dekker. Chepter: 4.6.2. pp. 276-280.

19 Donnet, J., T.K. Wang, J. Peng (1998g): Carbon Fiber Applications. CARBON FIBERS, Third Editrion, Revised and Expanded: Marcel Dekker. Chepter:7.2.2. pp. 465-581.

20. Donnet, J., T.K. Wang, J. Peng(1998h): Carbon Fiber Applications.CARBON FIBERS, Third Editrion, Revised and Expanded: Marcel Dekker 7.2.3 fejezet: pp.496-497.

21. Donnet, J. B., Hueber, H., Perol, N. (1963): *Chim. Phys*. 60: pp. 426.

22. Eckstein H. (1981): The oxidation of carbon fibers in air between 230 C and 375 C. *Fibre Science and Tech*. (14). pp.129-156.

23. Fux Vilma(1987): KRISTÁLYTAN, Egyetemi jegyzet, Tankkönyvkiadó.146.o.

24. Girish C. Pande, Ajay Kumar (2002*)*: Determination of density of oxidized fiber by IR spectroscopy. *Polymer Testing*, Vol..21(4) pp. 397-401.

25. Graphite-reinforced plastic (2011) http://www.wheelsofitaly.com

26. Hamilton, G,. A.. Haasz (2001): *Journal of Nuclear Materials.* Vol. 288(2-3). pp. 148-152.

27. Kelly, Vincent P. (2011): Carbon fiber technology, http://carbon-fiber.com/

28 Kerekes Zs. (2003a): Kutatási jelentetés, Zoltek Rt részére 1-22.o.

29 Kerekes Zs. (2003b): The oxygen index of oxidised fibres and influencing factors. *Annuel News.* Vol. 1. pp.50-54.

30. Kerekes Zs. (2004): Műanyagok befolyása a szénszál alapú textíliák éghetőségére. *SZIE Tudományos közlemények.* I.évf.(1). 28-31.o.

31. Kerekes Zs.(2008): Építőanyagok új „Euroclass" szerinti tűzveszélyességi minősítése és hazai bevezetése. *SZIE Tudományos közlemények.* V.évf. (1) 47-57.o.

32. Kerekes Zs., Tálos Jánosné (2006): Oxidált szálak éghetőségének vizsgálata és minősítése. *Magyar Textíltechnika.* LIX. évf. (3) 84-87.o.

33. Klages, K.U., W. Jacob (2005): Oxidative erosion of graphite in air between 600 and 1000 C. *Journal of Nuclear Materials* .Vol. 341(1): pp. 31-44.

34 Lázár K. (Szerk) (2009 október): Új textilalkalmazási területek, műszaki textilek. Tanulmány a TEXPLAT 4 Stratégiai Kutatási Tervhez. 1.3.1, 1.3.4, 2.3.2 fejezetek

35 Lukacs Jánosné (Szerk.) (2009. október): Termékfejlesztési stratégiák a design, életminőség,innovatív szolgáltatás, piacszervezés, figyelembevételével.Tanulmány a TEXPLAT 4 Stratégiai Kutatási Tervhez. 1-17.o.

36. Máthé Csabáné (2009. október): Új textilalkalmazási területek, műszaki textilek, Tanulmánya TEXPLAT2. Stratégiai, Kutatási Tervhez. 6. fejezet..

37 Mattson, J. S., Mark, H. B. J. (1969a): *Colloid Interfaces Sci*. 31: p.131.

38 Mattson, J. S., Mark, H. B,. (1969b): *Anal. Chem*. 41: p. 355.

39. MSZ 10200:1989 és ISO 4589: 1985 *Plastics - Determination of flammability by oxigen index*

40 MTA KKKI Anyagvizsgáló Intézete (2008. július) Vizsgálati eredmények (Mérési jegyzőkönyv)

41 Ogawa, H,. K,.Saito (1995): Oxidation behavior of polyacrylonitrile fibers evaluated by new stabilization index. *Carbon*. Vol. 33(6). pp. 783-788.

42 Pandey, C. Kumar (2002): Determination of density of oxidized fiber by IR spectroscopy, *Polymer Testing.* Vol. 21(4) pp. 397-400.

43. Paul J., Walsh, (2001): Composites. ASM Handbook, Vol.21

44. Paul May (2010): Allotrope of carbon. http://www.chm.bris.ac.uk/ University of Bristol, School of Chemistry

45. Perret, R., and Ruland, W., J(1970): *Appled Crystall.* (3) pp. 522-525.

46. Rand, B., Watt, W.(1988): Handbook of Composite Series, North Holland, Amsterdam Vol.1. pp. 495-575.

47 Szollár E. (2009. október): A nem-szőtt textíliák jelentősege az új textil alkalmazásokban. Szakértői tanulmány a Stratégiai Kutatási Tervhez. 1-11.o.

48. Tálos Jánosné (2006): A pyron oxidált szál a műszaki textíliák egyik fontos alapanyaga. *Magyar Textíltechnika.* LIX. évf. 1.sz. 9-11.o.

49 Tálos Jánosné (2009. október): Kompozitok a textilipar szemszögéből Tanulmány a TEXPLAT 4 Stratégiai Kutatási Tervhez,11,12 fejezetek és 9., 10, 12. 22. ábra.

50. Varga Cs., Miskolczi N.(2006): Hosszú szénszállal erősített műanyag kompozitok mechanikai tulajdonságai. *Műanyag és Gumi.* 44(2). 83-87.o.

51. WANG Y. (1995): Oxidation Protection of Carbon Composites. *Carbon.* Vol.. 33(4). pp. 427-433..

52. Watt, W., Johnson, D.J. (1974): Carbon fibres. Their place in modern technology, Proceed. Intern. The Plastic Institute London Carbon Fibres Conf.: pp.3.

53. Watt, W., Perov, B. V. (1988): North- Holland, Amsterdam *Handbook of Composites Series*, Vol. 1: pp. 752-760.

54. Zielke, U,. K.J. Hüttinger (1996): Surface-oxidized carbon fibers. I. Surface structure and chemistry. *Carbon.* Vol.. 34 (8): pp.985-989.

55 Zoltek (USA) honlapja (2010a): PANEX Products, www.zoltek.com

56. Zoltek (USA) honlapja (2010b): http://www.zoltek.com/carbonfiber/future.php

57. Zoltek (USA) honlapja (2010c) Pyron is oxidized PAN fiber, http://www.zoltek.com/products/

58 Zoltek (USA) honlapja (2010d): Carbon Fiber How is it Made. http://www.zoltek.com/products/pyron.php

59 Zoltek Rt, Nyergesújfalu, Vizsgáló laboratórium által rendelkezésre bocsátott adatok (2006 okt.)

M2: Az értekezés témaköréhez kapcsolódó saját publikációk

Lektorált cikk világnyelven:

1. **Kerekes Zs.**, Beda L., Szabó A. (2003): Comparative Testing of the Efficiency of Flame Extinguishing Powders in Propane-Butane-Air Premixed-flame Burner, Annuel News Vol.1. pp.27-31.

2. **Kerekes Zs**. (2003): The oxygen index of oxidised fibres and influencing factors**,** Annuel News, Vol. 1. pp.50-54.

3. **Kerekes Zs.**, Szakál B., Tatár A..(2003): Risk Assessment Procedures of Major Industrial Accidents, Annuel News, Vol 1. pp.42-49.

4. **Kerekes Zs**..Beda L.(2005): Alterration in fire protection caracteristics of oils in the mineralwool matrix, Annuel News, Vol. I. pp. 94-97.

5. **Kerekes Zs**., Beda L. (2007): Characteristics Influencing the Limited Oxygen Index (LOI) of Carbon Fibers I, Annuel News, Vol. 7(1). pp. 133-137.

6. **Kerekes Zs**., Beda L.(2012): Effect of the macro-structure on the flammability of the oxidized PAN fibre based woven textiles, TEXTIL (elfogadva 2012, május)

Lektorált cikkek magyar nyelven:

7. **Kerekes Zs.**: Műanyagok befolyása a szénszál alapú textíliák éghetőségére, SZIE Tudományos közlemények, I.évf., 1.sz., 28-31.o.

8. **Kerekes Zs.**, Tálos Jánosné (2006): A pyron oxidált szál a műszaki textíliák egyik fontos alapanyaga, Magyar Textíltechnika, LIX..évf., 1.sz., 9-11.o.

9. **Kerekes Zs**., Tálos Jánosné (2006): Oxidált szálak éghetőségének vizsgálata és minősítése, Magyar Textíltechnika, LIX. évf., 3.sz., 84-87.o.

10. **Kerekes** Zs.(2008): Építőanyagok új „Euroclass” szerinti tűzveszélyességi minősítése és hazai bevezetése, SZIE Tudományos közlemények, V.évf.,1.sz.,.47-57.o.

Nemzetközi konferencia kiadvány:

11. The Oxygen Index of OxIdised Fibres and Influencing Factors (2005): International Symposium Carbon Materials Theoretical and Experimental Aspects International Symposium, Budapest, 2005.Oct. 24-26. Részvétel: poszter

Magyar nyelvű konferencia kiadvány:

12. Építőanyagokra vonatkozó tűzvédelmi szabványok és mérésének lehetőségei (2004): SZIE Egyetemi Építőipari Tudományos Egyesülés (2004. aug. 27. Budapest)

13. Tűzvédelmi laboratóriumi mérések az építőiparban (2005): SZIE Egyetemi Építőipari Tudományos Egyesülés (2005. okt. 27.Budapest)

14. A Pyron oxidált szál alkalmazási területei a védőruházatban (2006): Textilipari Műszaki és tudományos Egyesület, Műszaki Textil Fórum, (2006. május, Budapest)

15. Bútorokra és lakástextíliák éghetőségére vonatkozó előírások és szabványok (2007): Textilipari Műszaki és tudományos Egyesület, Műszaki Textil Fórum, (2007. Budapest)

16. Oxigénindex szerepe az oxidál- és szénszálak minősítésében (2010): SZIE Ybl Miklós Építéstudományi Kar Tűz- és katasztrófavédelmi szakmai-tudományos konferencia (2010. dec, Budapest)

Egyéb:

17. Oxidáltszálas anyagok éghetőségének vizsgálata oxigén indexszel. Kutatási tanulmány, (2003)

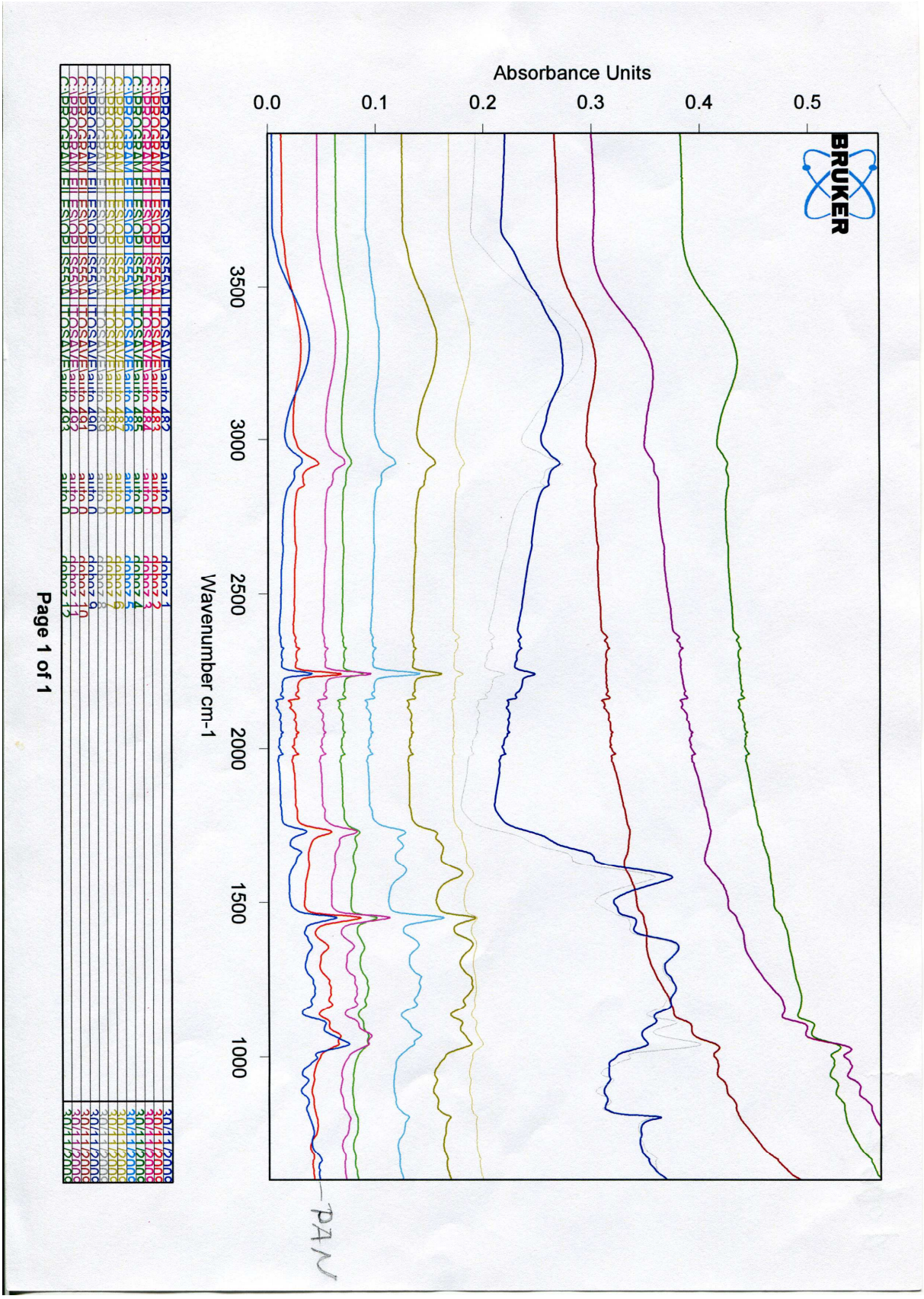
18. Furanflex műanyag kéménybélés komplex éghetőségi vizsgálata. Kutatási tanulmány, (841/1/1-12/2010 és 841/2/4 - 12/2010 sz.)

19. Role of oxygen index in the classification of the combustibility of plastics **(**expert report) Kutatási tanulmány, (2011. május)

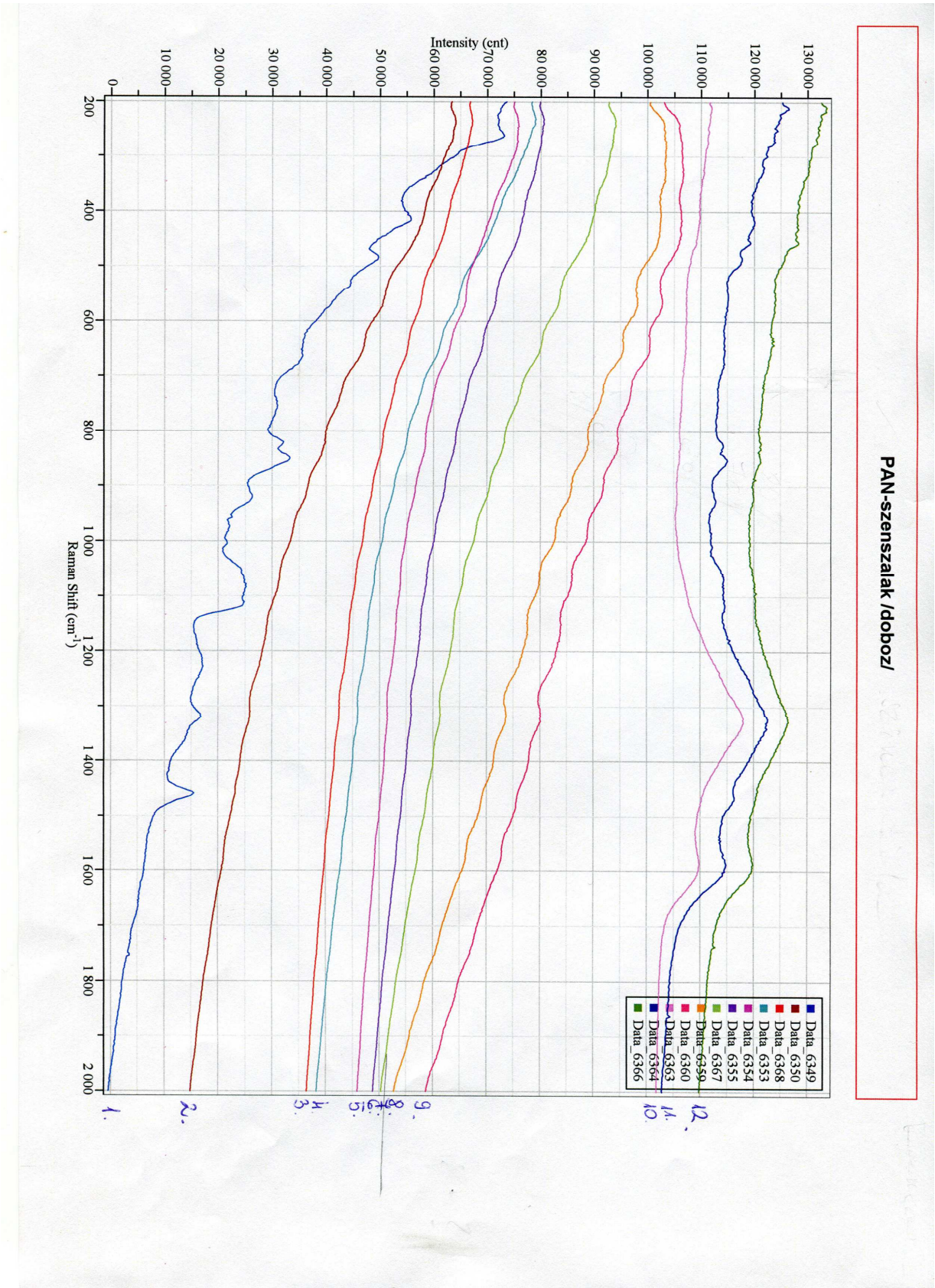
20. Trevira CS ,Trevira szőtt textília, neméghetőségének minősítése a német és a magyar vizsgálati szabványok összehasonlítása a nem éghetőségi szempontok figyelembevételével. Kutatási tanulmány (417-8/2003 és 621-12/2005 sz.)

M3: Fénykép a PAN kábel oxidációs lépéseiről (saját)

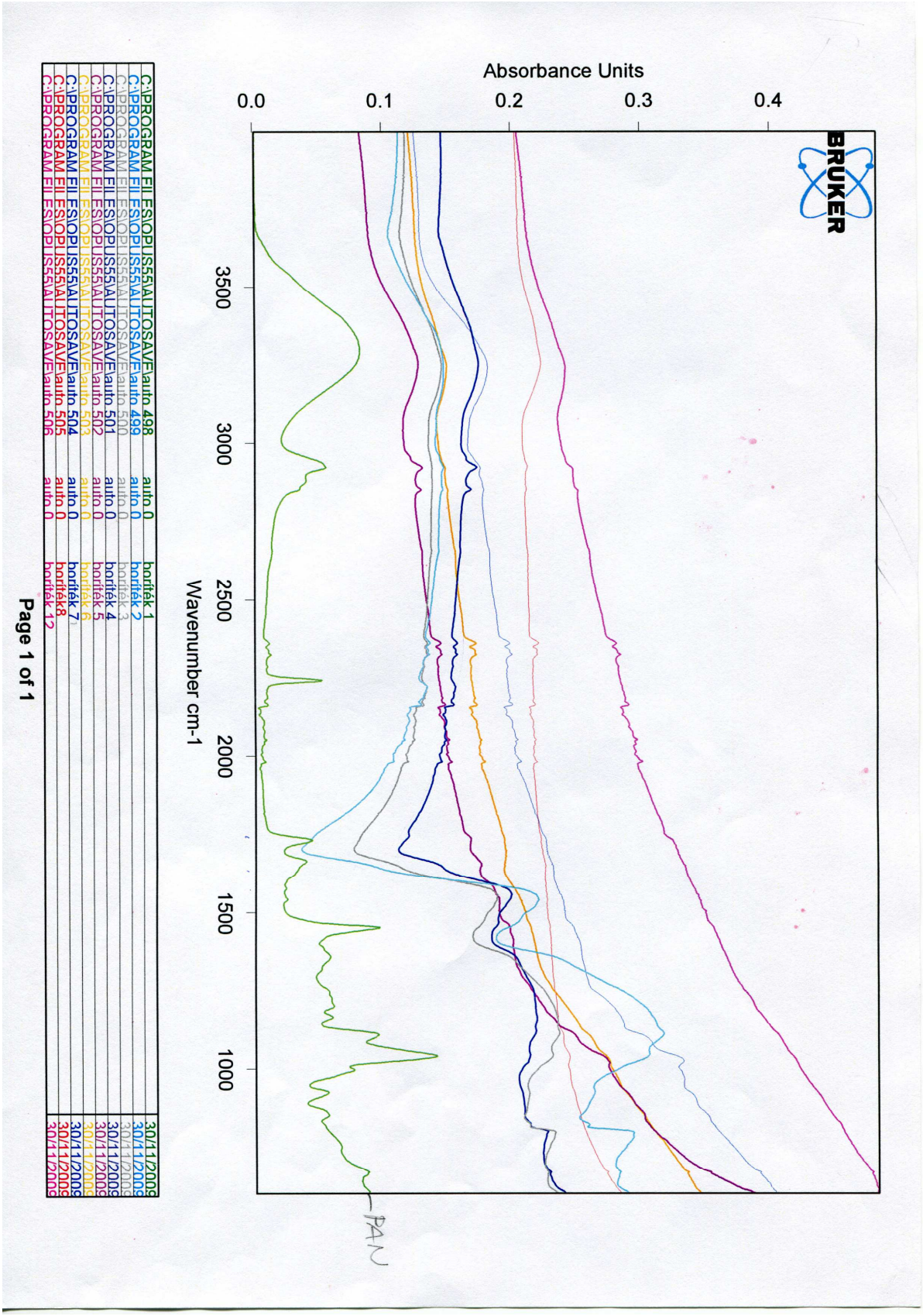
M4: IR spektrum felvétel a PAN kábel oxidációs lépéseiről
(BM Bűnügyi Szakértői és Kutatóintézet Spektrofotometriai Laboratórium)



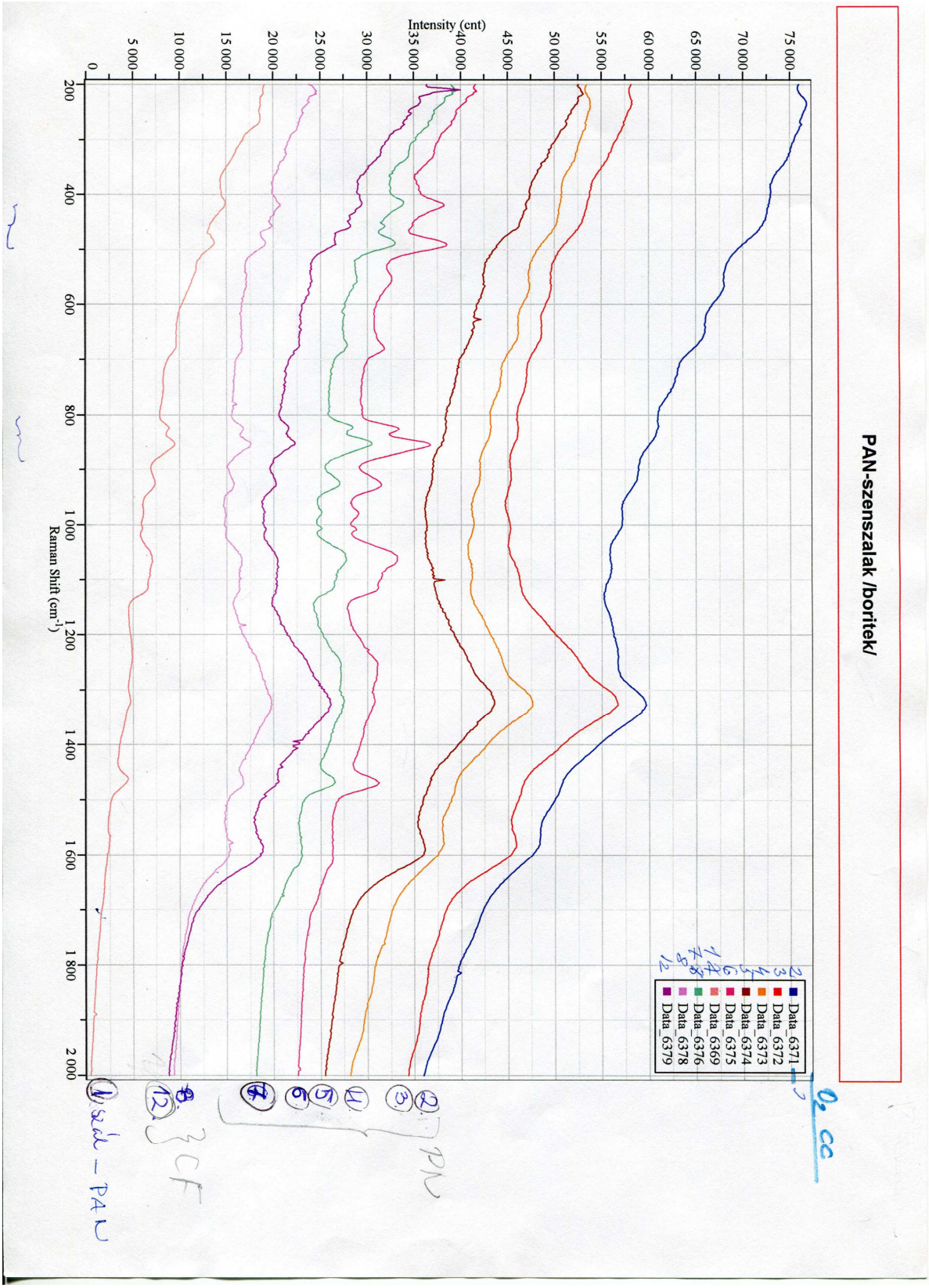
M5: Raman spektrum felvétel a PAN kábel oxidációs lépéseiről
(BM Bűnügyi Szakértői és Kutatóintézet Spektrofotometriai Laboratórium)



M6: IR spektrum felvétel a PN oxidált szál égetéseiről különböző oxigén tartalmú égetések után (BM Bűnügyi Szakértői és Kutatóintézet Spektrofotometriai Lab.)



M7: Raman spektrum felvétel a PN oxidált szál égetéseiről különböző oxigén tartalomban (BM Bűnügyi Szakértői és Kutatóintézet Spektrofotometriai Laboratórium)



KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Mindenek elött köszönet illeti témavezetőmet, Beda Lászó kollégámat, a SZIE Tűzvédelmi és Biztonságtechnikai Intézet főiskolai tanárát az éveken át tartó szakmai és emberi segítségért és támogatásáért.

Köszönöm Tálos Jánosné, Máthé Csabáné (Tektextíl Kft.) és Szavjol Valerij a mindvégig tartó segítségét, a szakmai konzultációkat és hogy, kísérleti mintákat rendelkezésemre bocsátották.

Köszönöm Gál Tamás a BM Bűnügyi Szakértői és Kutatóintézet Spektrofotometriai Laboratórium vezetőjének az infra és Raman spektrumok elkészítéséért.