



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΚΑΙ ΑΕΡΟΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**ΤΟΜΕΑΣ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ, ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ
ΕΜΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ**

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΚΑΙ ΤΑΛΑΝΤΩΣΕΩΝ

ΣΠΟΥΔΑΣΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΕΛΕΤΗ ΘΕΡΜΟ-ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΙΝΩΔΩΝ ΣΥΝΘΕΤΩΝ

ΥΛΙΚΩΝ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΩΝ ΜΕ ΓΡΑΦΙΤΙΚΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

ΚΟΥΡΜΠΕΛΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

A.M.: 1054543

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΛΟΥΤΑΣ ΘΕΟΔΩΡΟΣ

**ΕΠΙΒΛΕΠΟΝΤΕΣ ΕΡΕΥΝΗΤΕΣ: ΚΩΣΤΑΓΙΑΝΝΑΚΟΠΟΥΛΟΥ ΧΡΙΣΤΙΝΑ,
ΖΑΦΕΙΡΟΠΟΥΛΟΥ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ**

Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών
Κουρμπέλης Γεώργιος

© 2022 – Με την επιφύλαξη παντός δικαιώματος

Η έγκριση της σπουδαστικής εργασίας δεν υποδηλοί την αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα. Κατά τη συγγραφή τηρήθηκαν οι αρχές της ακαδημαϊκής δεοντολογίας.

Πρόλογος

Τις τελευταίες δεκαετίες ο ρυθμός εξέλιξης του κόσμου μας έχει αυξηθεί απίστευτα, οδηγώντας ανθρώπους και μηχανές στα όριά τους. Από τη μία πλευρά υπάρχει η ανάγκη για χαμηλότερα κατασκευαστικά και λειτουργικά κόστη, και από την άλλη αναδεικνύεται σε πρωταρχική ανάγκη η μείωση της κατανάλωσης ενέργειας και η προστασία του περιβάλλοντος. Αυτές οι δύο κρίσιμες για την ανθρωπότητα ανάγκες συνδυάζονται και σπρώχνουν την τεχνολογία στα άκρα. Καθώς ο επιστημονικός και τεχνολογικός κόσμος προσπαθεί να προσπελάσει τα ήδη υπάρχοντα όρια, η τεχνολογία των υλικών αποκτά ρόλο κλειδί. Με το πέρασμα των χρόνων, τα παραδοσιακά κατασκευαστικά υλικά αντικαταστάθηκαν σταδιακά από τα σύνθετα. Αυτού του είδους τα υλικά έχουν εξελιχθεί πολύ γρήγορα εξαιτίας της ανάπτυξης των υπολογιστών και των πακέτων μοντελοποίησης που μας έδωσαν τη δυνατότητα να επεξεργαστούμε μεγάλες ποσότητες δεδομένων και να χρησιμοποιήσουμε πιο σύνθετες τεχνικές ανάλυσης. Στις μέρες μας η έρευνα στον τομέα των υλικών έχει πάει σε άλλο επίπεδο, καθώς προσπαθούμε να βελτιώσουμε τις ιδιότητες των υλικών, κάνοντας αλλαγές στη δομή τους σε επίπεδο νάνο-κλίμακας. Η ακόλουθη μελέτη αποτελεί μια προσπάθεια προς αυτή την κατεύθυνση, μελετώντας τα σύνθετα υλικά που χρησιμοποιούνται και τα νανοσωματίδια γραφενίου.

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω από τα βάθη της καρδιάς μου τον επιβλέπων καθηγητή Λούτα Θεόδωρο για την ευκαιρία που μου έδωσε να εκπονήσω τη συγκεκριμένη διατριβή, να διαβάσω και να μάθω για αυτό τον υπέροχο τομέα της επιστήμης του μηχανολόγου μηχανικού, τη μεταδιδακτορική ερευνήτρια Κωσταγιαννακοπούλου Χριστίνα και τη διδακτορική ερευνήτρια Ζαφειροπούλου Κωνσταντίνα για την πολύτιμη υποστήριξη και βοήθειά τους με τις γνώσεις και την εμπειρία τους.

Τέλος θα ήθελα να αναφερθώ και να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τους γονείς μου, Γιάννη και Βενετία, που με τη προσπάθεια και την υποστήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια μου έδωσαν τη δυνατότητα να ακολουθήσω το όνειρό μου και να γίνω μηχανολόγος μηχανικός, και τις δύο αδερφές, Μεταξία και Αγγελική που με ανέχθηκαν και με στήριξαν σε αυτό το ταξίδι.

Περίληψη

Από τα μέσα του 20^{ου} αιώνα κι έπειτα πραγματοποιήθηκε μια επανάσταση στον τομέα των υλικών, όταν άρχισαν να αναπτύσσονται τα πρώτα σύνθετα υλικά και να αντικαθιστούν σε εφαρμογές υψηλού επιπέδου τα παραδοσιακά υλικά που ήταν πλέον ανεπαρκή να καλύψουν τις απαιτήσεις των εφαρμογών. Πλέον στις αρχές του 21^{ου} αιώνα παρατηρείται μια νέα ανάγκη για υλικά όχι απλά με καλύτερες ιδιότητες αλλά και με τη δυνατότητα να επιτελούν πολλαπλές λειτουργίες. Στο πλαίσιο αυτό λοιπόν γίνεται προσπάθεια να αναπτυχθούν προηγμένα υλικά με χρήση νανοσωματιδίων. Σε αυτή την προσπάθεια εντάσσεται και η παρούσα εργασία, μελετώντας την επίδραση που έχει η εισαγωγή γραφιτικών νανοεγκλεισμάτων στις θερμοηλεκτρικές ιδιότητες ινωδών συνθέτων υλικών. Στα πρώτα στάδια της εργασίας μελετώνται τα σύνθετα υλικά, οι ιδιότητές και τα χαρακτηριστικά τους. Στη συνέχεια δίνεται περισσότερο έμφαση στο γραφένιο και στα νανοεγκλείσματα που παράγονται από αυτό. Το γραφένιο αποτελεί μια πάρα πολύ καλή περίπτωση υλικού με μεγάλες προοπτικές και όπως διαπιστώθηκε από την αναζήτηση της βιβλιογραφίας η επιστημονική κοινότητα το έχει αντιληφθεί και εντείνει τις προσπάθειες για την ανάπτυξη και χρήση του στα σύνθετα υλικά. Στην κατεύθυνση αυτή κινήθηκε και η σπουδαστική αυτή. Το γραφένιο και τα νανοσωματίδια που παράγονται από αυτό, μελετήθηκαν κι έπειτα παρασκευάστηκαν υλικά πάνω στα οποία έγιναν συγκεκριμένες μετρήσεις. Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ένα σύστημα εποξικής ρητίνης-σκληρυντή, πολυφλοικοί νανοσωλήνες άνθρακα σε περιεκτικότητα 1%wt. και πολυστρωματικά γραφένια σε περιεκτικότητα 4%wt. στο εσωτερικό του πολυμερούς. Η ανάμειξη των υλικών έγινε μέσω μηχανικής ανάδευσης και συγκεκριμένα με τη χρήση καλάνδρας. Παρασκευάστηκαν δύο ειδών υλικά, ένα με απλή ρητίνη και σκληρυντή (Neat) και ένα υβριδικό με ρητίνη-σκληρυντή και τα νανοεγκλείσματα (Doped) τα οποία πολυμερίστηκαν σε αυτόκλειστο φούρνο. Ύστερα μετρήθηκε η ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα των δοκιμίων με τη βοήθεια των διατάξεων Keithley DMM 2002 και Mathis TCi αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα υπήρξαν πολύ ενθαρρυντικά αφού καταγράφηκε αύξηση 10 τάξεων μεγέθους της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και 100% αύξηση της θερμικής με την ενσωμάτωση των νανο-σωματιδίων στο αρχικό εποξικό σύστημα.

Λέξεις-Κλειδιά: Σύνθετα Υλικά, Γραφένιο, Νανοσωματίδια, Ηλεκτρική Αγωγιμότητα, Θερμική Αγωγιμότητα

Abstract

From the middle of the 20th century onwards, a revolution took place in the field of materials, as the first composite materials started developing and gradually the started replacing the traditional materials in high-level applications, as they were no longer sufficient to cover the needs of the modern applications. Now, at the beginning of the 21st century a new need came up, a need for materials not only with better properties but also with the ability to perform multiple functions. In this context, an attempt is being made to develop advanced materials introducing nanoparticles in the composites. The present work is part of this effort, studying the effect of the introduction of graphite nanoparticles on the thermoelectric properties of fibrous composite materials. In the first stages of the work, the composite materials, their properties, and characteristics were studied. Subsequently, more emphasis is placed on graphene and the nanoparticles that are produced from it. Graphene is a very good case of material with great prospects and as the literature search results show, the scientific community has realized it and is intensifying efforts for its development and use in composite materials. This study moved in this direction. Graphene and its nanoparticles were studied After that a small number of samples were prepared to take some measurements. The materials used, were a resin-hardener system, multi-shell carbon nanotubes at a content of 1% and multilayer graphene at a content of 4%. The mixing of the materials was done by manual stirring firstly and then with the Three Roll Mill. Silicone molds were used, and two types of samples were prepared. The first one consisted of resin and hardener (Neat) only and the second one consisted of resin-hardener and the nanoparticles (Doped), which were polymerized in an autoclave oven. At the end of the polymerization process, the electrical and thermal conductivity of the samples were measured using Keithley DMM 2002 and Mathis TCi respectively. The results were very encouraging as 10 orders of magnitude increase in electrical conductivity and 100% increase in thermal conductivity were observed.

Keywords: Composite Materials, Graphene, Nanoparticles, Electrical Conductivity, Thermal Conductivity

Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	3
Περίληψη.....	4
Abstract	6
1. Σύνθετα Υλικά.....	11
1.1. Εισαγωγή στα Σύνθετα Υλικά	11
1.2. Η Ιστορία των Σύνθετων Υλικών.....	12
1.3. Οι Εφαρμογές των Σύνθετων Υλικών	16
1.4. Τα Χαρακτηριστικά των Σύνθετων Υλικών	25
1.5. Οι Κατηγορίες των Σύνθετων Υλικών	26
1.5.1. Κατηγοριοποίηση με βάση το είδος της μήτρας.....	26
1.5.2. Κατηγοριοποίηση με βάση το είδος της ενίσχυσης.....	27
1.5.3. Κατηγοριοποίηση με βάση το μέγεθος του εγκλείσματος	28
1.5.4. Άλλες κατηγορίες σύνθετων υλικών	28
1.6. Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα των Σύνθετων Υλικών	29
2. Συνιστώσες Ινωδών Συνθέτων Υλικών: Μήτρες & Ίνες.....	31
2.1. Εισαγωγή στις Μήτρες	31
2.2. Πολυμερικές Μήτρες.....	31
2.2.1. Θερμοπλαστικές Μήτρες	31
2.2.2. Θερμοσκληρυνόμενες Μήτρες.....	32
2.2.3. Ελαστομερείς Μήτρες	32
2.3. Μεταλλικές Μήτρες	33
2.4. Κεραμικές Μήτρες.....	33
2.5. Εισαγωγή στις Ίνες.....	34
2.6. Ίνες Γυαλιού.....	34
2.7. Ίνες Άνθρακα	36
2.8. Ίνες Πολυμερούς	38
2.9. Μεταλλικές Ίνες.....	38
2.10. Κεραμικές Ίνες	39
2.11. Ίνες Φυσικών Ορυκτών	39
2.12. Σύγκριση των Ενισχυτικών Ινών	40
2.13. Διεπιφάνεια Ίνας-Μήτρας.....	41
3. Εποξειδικές Ρητίνες.....	43

3.1.	Εισαγωγή στις εποξειδικές ρητίνες	43
3.2.	Ιδιότητες των εποξειδικών ρητινών	44
3.2.1.	Μηχανικές Ιδιότητες	44
3.2.2.	Ηλεκτρικές & Θερμικές Ιδιότητες	46
3.3.	Επεξεργασία εποξειδικών ρητινών	46
3.4.	Εφαρμογές της εποξειδικής ρητίνης	48
4.	Γραφένιο	50
4.1.	Εισαγωγή στο γραφένιο	50
4.2.	Ιδιότητες του γραφενίου	51
4.2.1.	Μηχανικές Ιδιότητες	52
4.2.2.	Ηλεκτρικές Ιδιότητες	52
4.2.3.	Θερμικές Ιδιότητες	52
4.2.4.	Οπτικές Ιδιότητες	53
4.3.	Μέθοδοι Παρασκευής Γραφενίου	53
4.3.1.	Ξηρά ή Μηχανική Αποφλοιώση	53
4.3.2.	Υγρή αποφλοιώση	54
4.3.3.	Χημική Εναπόθεση Ατμών (CVD)	54
4.3.4.	Χημική Αποφλοιώση	55
4.3.5.	Επιταξιακή ανάπτυξη γραφενίου	56
4.4.	Πολυστρωματικό Γραφένιο	56
4.4.1.	Δομή Πολυστρωματικού γραφενίου	57
4.4.2.	Ιδιότητες πολυστρωματικού γραφενίου	58
4.4.3.	Μέθοδοι παρασκευής πολυστρωματικού γραφενίου	58
4.4.4.	Εφαρμογές πολυστρωματικού γραφενίου	59
5.	State of the art	61
6.	Ανάπτυξη αρχικών υλικών	62
6.1.	Τα υλικά του πειράματος	62
6.1.1.	Μήτρα	62
6.1.2.	Νανο-εγκλείσματα	63
6.2.	Η παρασκευαστική διαδικασία	64
6.3.	Η πειραματική διαδικασία και τα αποτελέσματα	66
6.4.	Τα συμπεράσματα	67
	Αναφορές	68

Πίνακας Εικόνων

Εικόνα 1.1: Ιστορικά δείγματα γραφικής ύλης: 1.Πάπυρος (Αριστερά), 2.Περγαμινή (Κεντρικά), 3.Χαρτί (Δεξιά).....	14
Εικόνα 1.2: Ενεργειακές εφαρμογές στις οποίες χρησιμοποιούνται τα σύνθετα υλικά: 1. Ανεμογεννήτριες, 2. Ηλιακά πάνελ.....	16
Εικόνα 1.3: Τα σημεία ενός πολεμικού πλοίου που βρίσκουν εφαρμογή τα σύνθετα υλικά.....	17
Εικόνα 1.4: Τα σημεία ενός υποβρυχίου που βρίσκουν εφαρμογή τα σύνθετα υλικά.....	17
Εικόνα 1.5: Η χρήση των σύνθετων υλικών με το πέρασμα του χρόνου από την Airbus.	18
Εικόνα 1.6: Τα δομικά στοιχεία ενός πολιτικού αεροσκάφους που κατασκευάζονται με σύνθετα υλικά.	19
Εικόνα 1.7: Τα δομικά στοιχεία ενός πολεμικού αεροσκάφους που κατασκευάζονται με σύνθετα υλικά.	19
Εικόνα 1.8: Τα δομικά στοιχεία ενός αεροπορικού κινητήρα που κατασκευάζονται με σύνθετα υλικά.	20
Εικόνα 1.9: Τα δομικά στοιχεία ενός δορυφόρου που αποτελούνται από σύνθετα υλικά. ..	21
Εικόνα 1.10: Δομικά μέρη ενός αυτοκινήτου κατασκευασμένα με σύνθετα υλικά.....	21
Εικόνα 1.11: 1. Η γέφυρα "Χαρίλαος Τρικούπης" που ενώνει το Ρίο με το Αντίρριο στην Ελλάδα, 2. Το Burj Khalifa, το ψηλότερο κτήριο του κόσμου στο Ντουμπάι.	22
Εικόνα 1.12: Πρόσθετο τεχνητό μέλος κατασκευασμένο από σύνθετα υλικά.	22
Εικόνα 1.13: Κράνος οδηγού της F1 κατασκευασμένο από σύνθετα υλικά.....	23
Εικόνα 1.14: Μονοθέσιο της F1 αποτελούμενο ως επί των πλείστων από σύνθετα υλικά με ανθρακονήματα.	24
Εικόνα 1.15: Αθλητής του snowboard.	24
Εικόνα 1.16: Σχηματική απεικόνιση των συνδυασμών διαφόρων υλικών για την παραγωγή σύνθετων υλικών.	26
Εικόνα 1.17: Οι κατηγορίες των σύνθετων υλικών ανάλογα με το είδος της ενίσχυσης.....	28
Εικόνα 2.1: Σχηματική απεικόνιση μιας τυπικής δομής γυαλιού.	35
Εικόνα 2.2: Η δομή των κρυσταλλιτών του γραφίτη.	37
Εικόνα 2.3: Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης για τα διάφορα υλικά.....	40
Εικόνα 2.4: Διάγραμμα ειδικής αντοχής-ειδικής ακαμψίας για τα διάφορα είδη ινών.	40
Εικόνα 2.5: Διάφορα είδη διεπιφανειών που σχηματίζονται σε συστήματα ίνας-μήτρας....	42
Εικόνα 3.1: Παράδειγμα διδραστικής ρητίνης με ένα οξιρανικό δακτύλιο σε κάθε άκρο του μακρομορίου και μία διαμίνη στο ρόλο του εκκινητή.	43
Εικόνα 3.2: Συγκριτικό διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης για απλή εποξειδική ρητίνη, εποξειδική ρητίνη ενισχυμένη με ίνες άνθρακα και εποξειδική ρητίνη με ίνες άνθρακα και νανοσωματίδια γραφενίου.	45
Εικόνα 3.3: Ενδεικτικό σκίτσο μιας διάταξης autoclave και των δομικών του στοιχείων.....	47
Εικόνα 3.4: Διάταξη autoclave	47
Εικόνα 4.1: Το κρυσταλλικό πλέγμα του γραφενίου.	51
Εικόνα 4.2: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας μείωσης του οξειδίου του γραφίτη.	56
Εικόνα 4.3: Οι διάφορες δομές του πολυστρωματικού γραφενίου.	57
Εικόνα 6.1: Τα χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες της ρητίνης (επάνω πίνακας) και του σκληρυντή (κάτω εικόνα).....	62
Εικόνα 6.2: Πίνακας με τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των πολυστρωματικών γραφενίων	64
Εικόνα 6.3: Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για της ανάγκες του πειράματος της εργασίας	65

Εικόνα 6.4: Συγκριτικό διάγραμμα ηλεκτρικής αγωγιμότητας για τα υλικά NEAT και Doped66
Εικόνα 6.5: Συγκριτικό διάγραμμα θερμικής αγωγιμότητας για τα υλικά NEAT και Doped.. 67

Πίνακες

Πίνακας 1.1: Οι εφαρμογές των συνθέτων στους διάφορους τομείς.	25
Πίνακας 2.1: Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες και η σύσταση των τύπων υαλονημάτων.....	36
Πίνακας 2.2: Τα χαρακτηριστικά των ινών άνθρακα.	37
Πίνακας 2.3: Συγκριτικός πίνακας ιδιοτήτων για το Kevlar 29 και 49.	38
Πίνακας 2.4: Η αντοχή σε εφελκυσμό και το μέτρο ελαστικότητας για τον αμίαντο και τη μαρμαρυγία.....	39
Πίνακας 2.5: Σύγκριση θερμικής ευστάθειας ινών.	41
Πίνακας 2.6: Σύγκριση παραμόρφωσης θραύσης ινών.	41
Πίνακας 6.1: Πίνακας χαρακτηριστικών ιδιοτήτων των πολυφλοιικών νανοσωλήνων άνθρακα	63

1. Σύνθετα Υλικά

1.1. Εισαγωγή στα Σύνθετα Υλικά

Η διαρκής και με γοργούς ρυθμούς ανάπτυξη του ανθρώπινου πολιτισμού κατά τη διάρκεια του 20^{ου} και 21^{ου} αιώνα δημιούργησε νέες προκλήσεις που απαιτούν νέες καινοτόμες λύσεις μιας και οι ήδη υπάρχουσες δεν μπορούν να τις καλύψουν ικανοποιητικά, και εισήγαγε την επιστημονική κοινότητα σε μια ανελέητη κούρσα αναζήτησης απαντήσεων. Ένας από τους σημαντικότερους περιοριστικούς παράγοντες σε κάθε είδος κατασκευής και εφαρμογής ήταν και είναι τα υλικά. Ωστόσο, η πρόοδος που έχει σημειωθεί σε αυτό τον τομέα είναι τεράστια, τα ήδη υπάρχοντα υλικά μελετήθηκαν και κατανοήθηκαν σε βάθος και αποτέλεσαν τη βάση για νέα υλικά που συνδυάζουν πολλαπλές ιδιότητες. Τα υλικά επιτυγχάνουν τιμές μηχανικών και άλλων ιδιοτήτων που τα παραδοσιακά δεν πλησίαζαν στο ελάχιστο, με αποτέλεσμα να κυριαρχούν πλέον σε διαρκώς αυξανόμενο πλήθος εφαρμογών. Η πιο γνωστή και διαδεδομένη κατηγορία νέων υλικών είναι τα λεγόμενα σύνθετα υλικά. Η αλήθεια είναι πως η ιδέα των σύνθετων υλικών υπήρχε από την αρχαιότητα, αλλά δεν είχε τεθεί σε μια στέρεη βάση για μελέτη και ανάπτυξη. Οι εποχές και οι ανάγκες άλλαξαν και σε συνδυασμό με την ωρίμανση της επιστήμης, η ιδέα των σύνθετων υλικών ήρθε στο προσκήνιο, αναπτύχθηκε και συνεχίζει να αναπτύσσεται δημιουργώντας τις προϋποθέσεις για νέες τεχνολογικές κατακτήσεις. Ωστόσο, τι ακριβώς είναι αυτά τα υλικά που έχουν αλλάξει τα δεδομένα;

Ο απλούστερος τρόπος για να ορίσει κάποιος ένα σύνθετο υλικό είναι ο εξής: Πρόκειται για ένα νέο υλικό που αποτελείται από δύο ή παραπάνω διαφορετικά μεταξύ τους υλικά, είτε φάσεις που συνεργάζονται με σκοπό την επίτευξη βελτιωμένων ιδιοτήτων. Οι τιμές των ιδιοτήτων του νέου υλικού που προκύπτει διαφέρουν σημαντικά από αυτές των συνιστωσών του. Είναι κατανοητό, λοιπόν, από τον ορισμό και μόνο πως υπάρχουν αμέτρητοι συνδυασμοί υλικών και αν ληφθούν υπόψη και οι διάφορες τεχνικές κατασκευής και επεξεργασίας τους προκύπτει μια τεράστια δεξαμενή επιλογών για την εκάστοτε εφαρμογή. Παρόλα αυτά, τα υλικά αυτά απαιτούν βαθιά γνώση και εμπειρία για να αναμειγνύονται σωστά και να δίνουν ικανοποιητικά αποτελέσματα, καθώς υπάρχουν πολλοί περιορισμοί και ιδιαιτερότητες. Σημείο κλειδί για την επιτυχημένη κατασκευή ενός σύνθετου υλικού είναι η επιλογή των υλικών, ώστε να μην αντιδρούν μεταξύ τους και το τελικό προϊόν να είναι σταθερό. Η επιλογή του αριθμού και του τύπου των συνιστωσών υλικών εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το είδος της εφαρμογής και τις απαιτήσεις που πρέπει να ικανοποιηθούν.

Στην πράξη τα πιο διαδεδομένα και ευρέως χρησιμοποιούμενα υλικά αποτελούνται από δύο συνιστώσες και σε αυτές τις περιπτώσεις ανάλογα με το ρόλο που επιτελεί η κάθε μία στη λειτουργία του συνθέτου διακρίνονται σε μήτρα και ενίσχυση. Τα τελευταία χρόνια τα σύνθετα υλικά κερδίζουν συνεχώς έδαφος σε σημείο που πλέον έχουν αντικαταστήσει τα παραδοσιακά υλικά σε μεγάλο αριθμό εφαρμογών. Για το λόγο αυτό θεωρείται απαραίτητο να γίνει αναφορά στους λόγους που οδήγησαν σε

αυτή τη μεταπήδηση στα σύνθετα αλλά και στα ίδια τα σύνθετα και τα χαρακτηριστικά τους. Η έρευνα που πραγματοποιείται τα τελευταία τριάντα χρόνια έχει δώσει ώθηση στην τεχνολογία των συνθέτων και βελτιώσει τις ιδιότητές τους, αυξάνοντας την ειδική αντοχή και δυσκαμψία τους. Έχουν ξεπεράσει την απόδοση των συμβατικών υλικών και αποτελούν την πρώτη επιλογή σε εφαρμογές αιχμής. Όπως προαναφέρθηκε το σύνθετο υλικό είναι ένας συνδυασμός διαφορετικών μεταξύ τους υλικών. Είναι κατανοητό, λοιπόν, πως λόγω δομής δίνουν τεράστια ευελιξία κατά το σχεδιασμό, αφού μπορούν να επιλεγούν οι κατάλληλες συνιστώσες κάθε φορά για να επιτευχθεί ο στόχος της εφαρμογής. Πέρα από τη σχεδιαστική ευελιξία που παρέχουν, τα σύνθετα υλικά διαθέτουν μια σειρά από αξιοσημείωτες ιδιότητες με τις χαρακτηριστικότερες να είναι η πολύ καλή συμπεριφορά σε κόπωση και διάδοση μιας νέας ή υπάρχουσας βλάβης-ρωγμής, η υψηλή αντίσταση σε διάβρωση και φθορά. Ωστόσο, το εντυπωσιακότερο στοιχείο τους είναι πως καταφέρνουν να έχουν αυτές τις ιδιότητες ξεπερνώντας τα παραδοσιακά υλικά και διατηρώντας χαμηλό βάρος, χαμηλό κόστος κατασκευής και χαμηλό κόστος συντήρησης. Παρά τα τόσα θετικά εμφανίζουν και τρωτά σημεία τα οποία βέβαια συνεχώς βελτιστοποιούνται μέσω της αδιάκοπης έρευνας που πραγματοποιείται τις τελευταίες δεκαετίες. Τέτοια σημεία είναι η ευαισθησία που παρουσιάζουν τα υλικά αυτά στο περιβάλλον λειτουργίας ή πριν φτάσουν στο στάδιο της λειτουργίας, η δυσκολία που παρουσιάζουν για την περιγραφή και την ανάλυσή τους.

1.2. Η Ιστορία των Σύνθετων Υλικών

Τα υλικά έχουν παίξει καθοριστικό ρόλο στην επιβίωση και την εξέλιξη του ανθρώπινου είδους. Από τα πρώτα χρόνια, ο άνθρωπος χρησιμοποίησε ξύλα και πέτρες για να κατασκευάσει καταλύματα και οπλισμό, ώστε να ανταπεξέλθει στις δύσκολες περιβαλλοντικές συνθήκες και στους επικίνδυνους εχθρούς. Σταδιακά με το πέρασμα του χρόνου άρχισε να καταλαβαίνει και να συνδυάζει διαφορετικά υλικά, αναπτύσσοντας έτσι νέες τεχνικές που του έδωσαν τη δυνατότητα να κατασκευάσει πιο πολύπλοκες και ανθεκτικές κατασκευές. Η ανάπτυξη των υλικών συμπορεύεται με την εξέλιξη του ανθρώπινου είδους και πολιτισμού.

Τα σύνθετα υλικά δεν αποτελούν μια νέα ιδέα, αλλά οι περιορισμοί που έθεταν τα παραδοσιακά υλικά σε συνδυασμό με τις νέες ανάγκες τα έφεραν στο προσκήνιο. Τα σύνθετα κάνουν την πρώτη εμφάνισή τους την προϊστορική εποχή. Το 5000 π.Χ, οι αρχαίοι Αιγύπτιοι χρησιμοποιούσαν πλέγματα που έφτιαχναν με άχυρο ως ενίσχυση στα τούβλα, ώστε να μειώνουν της εναπομένουσες τάσεις μετά το στέγνωμα της λάσπης των τούβλων. Επιπλέον, παρατήρησαν πως πολύστρωτες πλάκες κατασκευασμένες από ξύλινες ράβδους είχαν υψηλότερη αντίσταση σε παραμόρφωση σε σχέση με τα συνηθισμένα κομμάτια ξύλου λόγω της απορρόφησης υγρασίας. Τις ίδιες παρατηρήσεις είχαν κάνει οι αρχαίοι Μεσοποτάμιοι και οι αρχαίοι Έλληνες και είχαν κατασκευάσει ένα είδος κοντραπλακέ. Στη Βίβλο γίνεται αναφορά για ύπαρξη και χρήση ενισχυμένων πολυμερικών υλικών από τους Βαβυλώνιους την περίοδο 4000-2000 π.Χ. Αργότερα το 2500 π.Χ, οι άνθρωποι στη Μεσοποταμία

χρησιμοποιούσαν σβησμένο ασβέστη, στον οποίο πρόσθεταν άργιλο, ασφαλτο, στάχτη και άλλα πρόσθετα για την επικάλυψη των τοίχων κτηρίων. Επιπρόσθετα, το 1000 π.Χ εφάρμοσαν μια τεχνική βερνικαρίσματος κατά τη διάρκεια της κατασκευής των τούβλων για να τα προστατεύσουν από τη φθορά και τον υποβιβασμό των ιδιοτήτων τους. Θεωρείται πως η τεχνολογία των κονιαμάτων αναπτύχθηκε στη Μέση Ανατολή και ύστερα πέρασε στους Έλληνες και τους Ρωμαίους που τα χρησιμοποίησαν για να αναβαθμίσουν τις κατασκευαστικές τεχνικές που εφάρμοζαν στις κτηριακές και οδικές τους υποδομές. Με το πέρασμα των χρόνων οι άνθρωποι άρχισαν να μελετούν τα υλικά σε μια πιο επιστημονική και μεθοδική βάση με αποτέλεσμα τα σύνθετα υλικά να εισάγονται σε ποικιλία εφαρμογών. Το 1000 π.Χ οι αρχαίοι Ασσύριοι κατασκεύαζαν πλοία από ξύλινες σανίδες που είχαν εμβαπτιστεί σε ένα είδος αδιάβροχης ασφάλτου. Λίγο αργότερα και οι Έλληνες χρησιμοποίησαν σύνθετα υλικά για τη ναυπήγηση των πολεμικών και εμπορικών τους πλοίων.

Ιδιαίτερη αναφορά πρέπει να γίνει στην εξέλιξη της γραφιστικής ύλης, καθώς έδωσε τη δυνατότητα να μεταβιβαστεί και να προαχθεί ο πολιτισμός και η επιστήμη από γενιά σε γενιά στο πέρασμα του χρόνου. Τα υλικά αυτά μπορούν και πρέπει να θεωρούνται από τις σημαντικότερες ανακαλύψεις της ανθρωπότητας. Το χαρτί που χρησιμοποιείται ευρέως μέχρι και σήμερα έχει τις ρίζες του αρκετά πίσω στην αρχαιότητα και συγκεκριμένα περίπου στο 200 π.Χ και την Κίνα. Οι Κινέζοι κατασκεύαζαν το χαρτί από μπαμπού, το οποίο ράβδιζαν και έπαιρναν τις ίνες του. Στη συνέχεια τις άπλωναν σε τραπέζι και τις κολλούσαν με κομιούχο καολίνη. Με το πέρασμα των ετών εξέλιξαν τις κατασκευαστικές μεθόδους και τυποποίησαν την παραγωγή του. Άρχισαν να πειραματίζονται με πληθώρα πρώτων υλών (μπαμπού, άσπρη μουριά, ιτιά, άχυρα ρυζιού, τσάι, κ.α.), τις οποίες επεξεργάζονταν και εκμεταλλεύονταν τις ίνες τους. Αφού τις έπλεναν, τις τοποθετούσαν σε μια φόρμα και τις εμβάπτιζαν στο διάλυμα κομιούχας καολίνης χάρις το οποίο κολλούσαν και δημιουργούσαν το χαρτί. Η τεχνοτροπία των Κινέζων διαδόθηκε και σε άλλους λαούς, οι οποίοι ανάλογα με το περιβάλλον τους και τις πρώτες ύλες που είχαν στη διάθεσή τους την τροποποίησαν και την προσάρμοσαν στις ανάγκες και τις δυνατότητες τους. Αξιοσημείωτη υπήρξε η συνεισφορά των Αράβων, που χρησιμοποίησαν λινάρι και κάνναβη ως βάση για την παραγωγή χαρτιού, καθώς έθεσαν τα θεμέλια της σύγχρονης παραγωγής χαρτιού. Επιπλέον, προχώρησαν στη δημιουργία μηχανισμών που παρουσίαζαν ομοιότητες με τους γνωστούς αλευρόμυλους για την επεξεργασία των φλοιών. Το χαρτί εξαπλώθηκε ραγδαία από τον ένα πολιτισμό στον άλλο και αποτέλεσε την κύρια γραφική ύλη των επόμενων αιώνων. Πέρα από το χαρτί και τους Κινέζους, άλλοι πολιτισμοί έκαναν προσπάθειες και ανέπτυξαν τις δικές τους γραφικές ύλες, που με την εξάπλωση του χαρτιού παραγκωνίστηκαν. Οι χαρακτηριστικότερες εξ αυτών είναι ο πάπυρος και η περγαμηνή. Ο πάπυρος ήταν μία πολύ διαδεδομένη γραφική ύλη έως το τέλος της Ρωμαϊκής Εποχής που πρώτο-ανακαλύφθηκε και χρησιμοποιήθηκε από τους Αιγύπτιους. Πήρε το όνομά της από το ομώνυμο φυτό πάπυρος που αποτελούσε και τη πρώτη ύλη για την κατασκευή της. Το φυτό πάπυρος φύτευε στις όχθες του Νείλου και είχε ύψος που άγγιζε τα τέσσερα (4) μέτρα. Αφού το κόβανε, το επεξεργάζονταν χωρίζοντάς το σε λωρίδες και

τις τοποθετούσαν σταυροειδώς. Ύστερα το χτυπούσαν με ένα ξύλινο σφυρί ωστούτο δημιουργούταν μια ενιαία λεία επιφάνεια πάνω στην οποία μπορούσαν να γράψουν και να σχεδιάσουν. Ο πάπυρος, ωστόσο, παρουσίαζε αρκετά προβλήματα αναφορικά με την αποθήκευση και τη διατήρησή του λόγω της υγρασίας, του σκόρου και των τρωκτικών. Το βασίλειο της Περγάμου λαμβάνοντας υπόψη τα μειονεκτήματα του παπύρου δημιούργησε μια εναλλακτική λύση το 197 π.Χ. με πρώτη ύλη δέρματα αρνιών ή βοδιών, η οποία ονομάστηκε περγαμηνή προς τιμήν της πόλης που τη δημιούργησε. Για ένα μεγάλο διάστημα χρησιμοποιήθηκε ευρέως, αλλά όπως είναι κατανοητό καθώς οι διάφορες τέχνες και επιστήμες αναπτύσσονταν δεν μπορούσαν πλέον να καλυφθούν οι ανάγκες σε γραφική ύλη. Η περγαμηνή ήταν δυσεύρετη και είχε αρκετά μεγάλο κόστος επεξεργασίας με αποτέλεσμα να αναζητηθεί εναλλακτική λύση και να έρθει στο προσκήνιο το χαρτί, το οποίο ευνοούμενο από την ανακάλυψη της τυπογραφίας από τον Γουτεμβέργιο θα κυριαρχούσε ως κύρια γραφική ύλη για τους επόμενους αιώνες.



Εικόνα 1.1: Ιστορικά δείγματα γραφικής ύλης: 1.Πάπυρος (Αριστερά), 2.Περγαμηνή (Κεντρικά), 3.Χαρτί (Δεξιά).

Η χρήση σύνθετων υλικών από αρχαίους πολιτισμούς επεκτείνεται και σε άλλους ασυνήθιστους τομείς. Ένας από αυτούς είναι η μουμιοποίηση, μια τεχνική που χρησιμοποιήθηκε από τους Αιγύπτιους, οι οποίοι πίστευαν στη μεταθανάτια ζωή. Ωστόσο για να επιβιώσει η ψυχή στον άλλο κόσμο θα έπρεπε να διατηρηθεί άφθαρτο το σώμα και για το λόγο αυτό ανέπτυξαν την τεχνική της ταρίχευσης, μια διαδικασία κατά την οποία αφαιρούσαν κάποια από τα όργανα του νεκρού, τον καθάριζαν, τον τύλιγαν με λωρίδες υφάσματος που εμποτίζαν με μια υγρή ρητίνη για προστασία από το εξωτερικό περιβάλλον και έτσι δημιουργούσαν τη γνωστή μούμια.

Τα σύνθετα υλικά έπαιξαν καθοριστικό ρόλο στην εξέλιξη των πολεμικών εξοπλισμών και των πολεμικών τεχνικών, καθώς τα όπλα βελτιώνονταν συνεχώς σε κάθε πτυχή τους (βάρος, αντοχή, ισχύς, κ.α.) δίνοντας νέες δυνατότητες. Μια εικόνα για την εξέλιξη των όπλων μας δίνει ο Όμηρος, ο οποίος στα αριστουργήματά του, την Ιλιάδα και την Οδύσσεια, περιγράφει με λεπτομέρειες τα όπλα που χρησιμοποιούνταν κατά

τον Τρωϊκό Πόλεμο. Περιγράφει με ακρίβεια την ασπίδα του Αχιλλέα που είναι κατασκευασμένη από πέντε (5) στρώσεις μετάλλων. Ομοίως παρουσιάζει τις ασπίδες του Αγαμέμνονα, του Αίαντα και του Έκτορα, οι οποίες διαφέρουν από του Αχιλλέα και στα υλικά αλλά και στο σχεδιασμό. Μέσα από τα Ομηρικά Έπη συλλέγονται πληροφορίες για τους εξοπλισμούς της εποχής. Ασπίδες διαφορετικού μεγέθους και σχήματος με διαφορετικά υλικά, περικεφαλαίες και θώρακες κατασκευασμένοι για προστασία από διατρητικά όπλα όπως βέλη, δόρατα και ξίφη είναι ο κύριος εξοπλισμός των Αρχαίων Ελλήνων πολεμιστών. Στην Ασία, οι πρώτοι νομάδες δημιούργησαν ένα νέο είδος τόξου αποτελούμενο από πολλαπλές στρώσεις κεράτου, το οποίο ήταν μικρό αλλά εξαιρετικά ισχυρό και χρησιμοποιούταν από το ιππικό. Αυτός ο τύπος τόξου υιοθετήθηκε και από άλλους πολιτισμούς που ήρθαν σε επαφή με τους νομάδες και σταδιακά η τεχνοτροπία διαδόθηκε σχεδόν παντού με αποτέλεσμα να εξελιχθεί με γοργούς ρυθμούς και να αποκτήσει πολλαπλές χρήσεις. Οι Μογγόλοι σε μια παραλλαγή αυτού του τόξου ενσωμάτωσαν τένοντες, δέρμα και οστά ζώων, ξύλο και άλλα υλικά, δημιουργώντας ένα πανίσχυρο και ακριβές όπλο.

Η γνώση πάνω στα σύνθετα υλικά αυξανόταν διαρκώς με το πέρασμα των αιώνων, ωστόσο ήταν ο 20ός αιώνας και ιδιαίτερα το δεύτερο μισό αυτού που αποτέλεσε ορόσημο για την εξέλιξή τους, αφού η επιστήμη είχε ωριμάσει αρκετά και οδήγησε σε επανάσταση. Οι παγκόσμιοι πόλεμοι επηρέασαν κάθε πτυχή του ανθρώπινου πολιτισμού και φυσικά η επιστήμη και η τεχνολογία δεν θα μπορούσαν να μείνουν ανέπαφες. Κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου η επιστήμη σημειώνει τεράστια πρόοδο, καθώς και οι δύο αυτοί πόλεμοι βασίστηκαν στην τεχνολογική υπεροχή περισσότερο από κάθε προηγούμενο. Ήταν το σημείο καμπής όπου εμφανίστηκαν τα πολυμερή και ξεκίνησαν δειλά-δειλά να αντικαθιστούν τα μεταλλικά υλικά, ενώ άρχισαν να αναπτύσσονται η επιστήμη των πολυμερών και των συνθέτων υλικών. Το 1920 εμφανίζεται το πρώτο σύνθετο υλικό με πλαστική μήτρα, το οποίο αποτελείτο από ινίδια ξύλου και φαινολική φορμαλδεΐδη. Αργότερα το υλικό αυτό θα γίνει γνωστό ως βακελίτης από τον Βέλγο επιστήμονα Leo H. Baekeland. Μια δεκαετία αργότερα το 1930 προέκυψε η ιδέα της ίνας γυαλιού χάρις την παρατηρητικότητα ενός μηχανικού, που κατά τη συσκευασία γάλακτος σε γυάλινα μπουκάλια και συγκεκριμένα στο στάδιο της εισαγωγή της ετικέτας πρόσεξε το σχηματισμό μια ίνας. Πέντε χρόνια αργότερα το 1935 παρουσιάζεται και επίσημα η πρώτη ίνα γυαλιού από τον Owens Corning. Πρώτος αγοραστής υπήρξε η Douglas Aircraft που σχεδίασε και κατασκεύασε καλούπια για τη δημιουργία εξαρτημάτων από ίνες γυαλιού και φαινολική ρητίνη. Οι δοκιμές των πρώτων δειγμάτων στέφθηκαν με επιτυχία και οδήγησαν στην επέκταση της χρήσης του νέου τύπου υλικού και σε άλλες εφαρμογές της αεροναυπηγικής. Κατά τη διάρκεια του Β' Παγκόσμιου πολέμου τα σύνθετα αναπτύσσονται περεταίρω αν και η αεροναυπηγική αποτελεί το βασικό τομέα χρήσης τους. Μετά το τέλος του πολέμου όλη η γνώση που είχε αποκτηθεί εφαρμόστηκε για την ανάπτυξη νέων προϊόντων. Το 1960 εισήχθησαν στην αγορά οι ίνες βορίου και το 1964 οι πρώτες μικρές ποσότητες ινών άνθρακα. Παράλληλα ξεκινά και ο μεγάλος αγώνας για την κατάκτηση του διαστήματος που πιέζει τα υλικά στα όριά τους και δημιουργεί την ανάγκη για βελτιωμένα ελαφρύτερα υλικά. Το 1971

εμφανίζονται οι ίνες αραμιδίου ή Kevlar από τη DuPont και μαζί με τις υπόλοιπες ίνες θέτουν τις βάσεις για τα σύγχρονα σύνθετα υλικά. Από εκεί κι έπειτα γίνονται τεράστια βήματα αναφορικά με τη κατανόησή και τη βελτίωσή τους, κάτι που μεταφράζεται σε μεγάλες επιτυχίες όχι μόνο για την επιστημονική κοινότητα, αλλά για το σύνολο του ανθρώπινου πολιτισμού.

1.3. Οι Εφαρμογές των Σύνθετων Υλικών

Στη σύγχρονη εποχή τα σύνθετα υλικά βρίσκουν εφαρμογή σχεδόν παντού, από τα πιο απλά εμπορικά προϊόντα έως υψηλής τεχνολογίας εφαρμογές. Η ενέργεια, οι μεταφορές, οι κατασκευές, η αεροδιαστημική και η αεροναυπηγική, η ναυτιλία, τα αθλήματα και η υγεία είναι μόνο μερικοί τομείς στους οποίους τα σύνθετα χρησιμοποιούνται κατά κόρον. Είναι αξιοσημείωτο πως σε ένα σχετικά μικρό χρονικό διάστημα ανάπτυξης της τεχνολογίας τους, έχουν φτάσει στο επίπεδο πλέον να καλύπτουν στο έπακρο απαιτητικές και πολύπλοκες κατασκευές. Με βάση την πρόοδο που έχει σημειωθεί και την τεράστια έρευνα που συνεχίζει να γίνεται, ο τομέας των σύνθετων υλικών αφήνει πολλές υποσχέσεις για τη μελλοντική εξέλιξή του. Παρακάτω παρουσιάζονται κάποιες χαρακτηριστικές εφαρμογές των συνθέτων στους διάφορους τεχνολογικούς κλάδους. Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται συγκεντρωτικά κάποια πρακτικά παραδείγματα που αναδεικνύουν την σημασία και την επιρροή των σύνθετων υλικών στη σύγχρονη τεχνολογία.

Ενεργειακός Τομέας

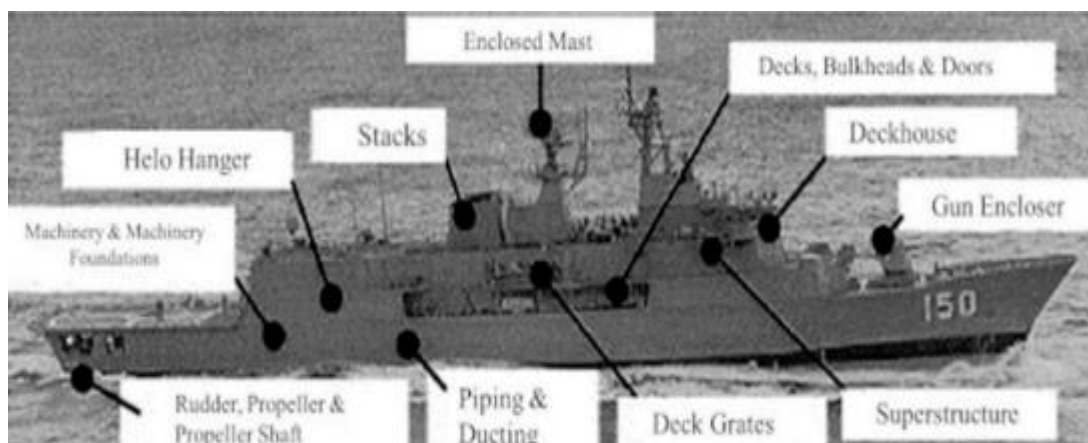
Τα σύνθετα υλικά αποτελούν ακρογωνιαίο λίθο στις ενεργειακές εφαρμογές. Οι γνωστές σε όλους ανεμογεννήτριες που χρησιμοποιούνται για την εκμετάλλευση της καθαρής αιολικής ενέργειας, τα ηλιακά πάνελ που συλλέγουν την ηλιακή ενέργεια, τα διάφορα φίλτρα που χρησιμοποιούνται για τη μείωση των ρύπων και οι διάφορες μονώσεις για την διαχείριση και εξοικονόμηση της ενέργειας είναι μόνο μερικές περιπτώσεις αξιοποίησης των συνθέτων.



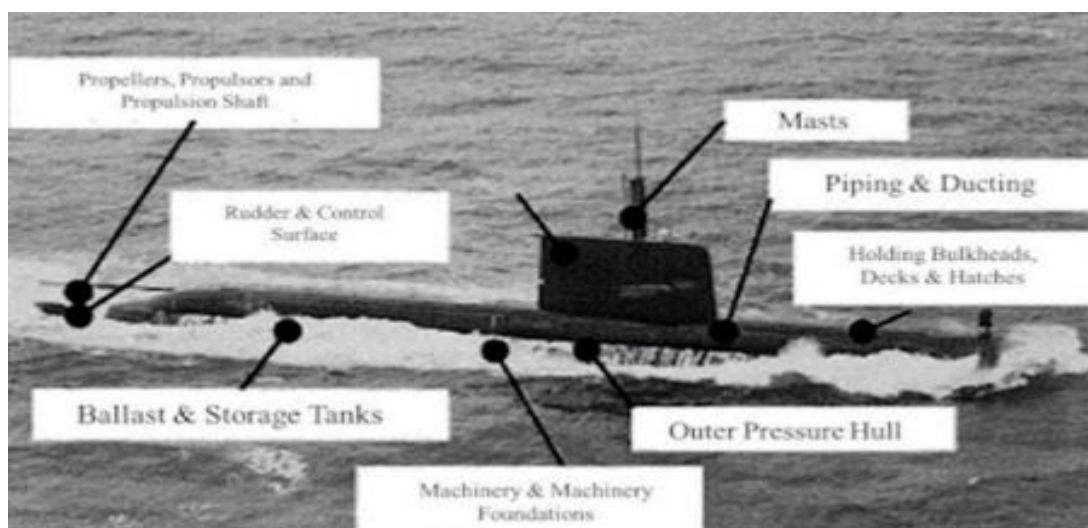
Εικόνα 1.2: Ενεργειακές εφαρμογές στις οποίες χρησιμοποιούνται τα σύνθετα υλικά: 1. Ανεμογεννήτριες, 2. Ηλιακά πάνελ.

Ναυτιλιακός Τομέας

Η ναυτιλιακή βιομηχανία χρησιμοποιεί και αυτή σύνθετα υλικά για να καλύψει τις ανάγκες της. Ωστόσο σε αντίθεση με άλλους τομείς στη ναυτιλία τα μέταλλα κατέχουν κραταιά θέση στις κατασκευές. Ο τομέας αυτός είναι αρκετά ιδιαίτερος, αφού από τη μία το μικρότερο βάρος ευνοεί στη μείωση των καυσίμων, στην ταχύτητα και στην ευελιξία ενός πλοίου, αλλά από την άλλη θα πρέπει να έχει ικανοποιητικό και σωστά κατανεμημένο βάρος για να είναι σταθερό και να μπορεί να ανταπεξέλθει στις θύελλες των ανοικτών ωκεανών. Συνεπώς πρόκειται για ένα συμβιβασμό με τον οποίο έρχονται αντιμέτωποι οι σχεδιαστές σε κάθε νέα κατασκευή. Η συμμετοχή των συνθέτων παραμένει σημαντική και αυξάνεται στην περίπτωση των πολεμικών πλοίων. Στην ακόλουθη εικόνα φαίνονται τα σημεία που χρησιμοποιούνται σύνθετα υλικά σε ένα πολεμικό πλοίο και ένα υποβρύχιο.



Εικόνα 1.3: Τα σημεία ενός πολεμικού πλοίου που βρίσκουν εφαρμογή τα σύνθετα υλικά.

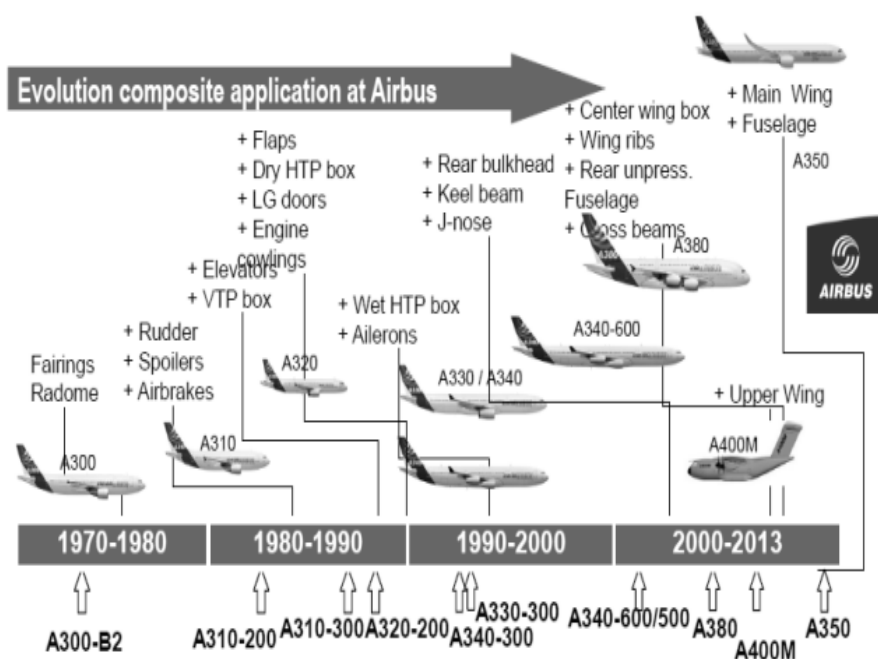


Εικόνα 1.4: Τα σημεία ενός υποβρυχίου που βρίσκουν εφαρμογή τα σύνθετα υλικά.

Αεροναυπηγικός Τομέας

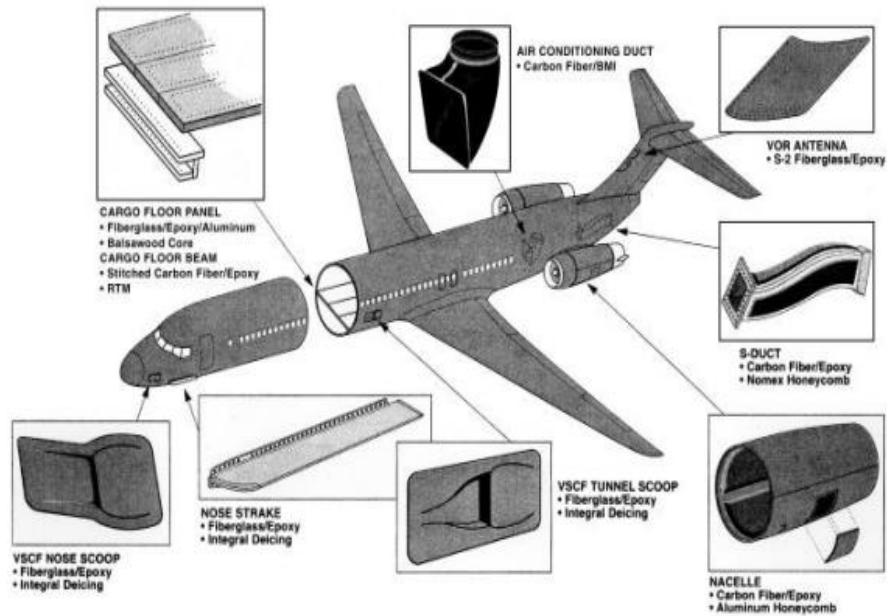
Η αεροναυπηγική είναι ο τομέας που χρησιμοποίησε πρώτη φορά σύνθετα υλικά σε εφαρμογές του και στην ουσία ανέδειξε την χρησιμότητα και την υπεροχή τους. Αρχικά χρησιμοποιήθηκαν σε ένα μικρό αριθμό δομικών στοιχείων με το ποσοστό να κυμαίνεται μεταξύ 5-10% και πλέον το ποσοστό ξεπερνά το 50%. Τα σύγχρονα αεροπλάνα αποτελούνται στη πλειονότητα από σύνθετα με ενίσχυση ινών άνθρακα (CFRPs), κράματα αλουμινίου και σε μικρά ποσοστά από χάλυβα και τιτάνιο. Με αυτό το σχεδιασμό έχει επιτευχθεί μεγάλη μείωση του βάρους και κατά συνέπεια των απαιτούμενων καυσίμων, ενώ παράλληλα έχει βελτιωθεί σημαντικά η αξιοπιστία και η δομική ακεραιότητα των αεροπλάνων. Συνδυάζοντας τα παραπάνω στοιχεία, η αεροπλοΐα έχει γίνει αρκετά πιο φιλική προς το περιβάλλον σε σχέση με το παρελθόν. Ακολουθώς παρουσιάζονται κάποια σκίτσα που δείχνουν τα δομικά μέρη ενός αεροσκάφους που κατασκευάζονται από σύνθετα. Στις εικόνες φαίνονται ένα πολιτικό και ένα πολεμικό αεροσκάφος, καθώς ένας κινητήρας.

Business and Commercial aircrafts



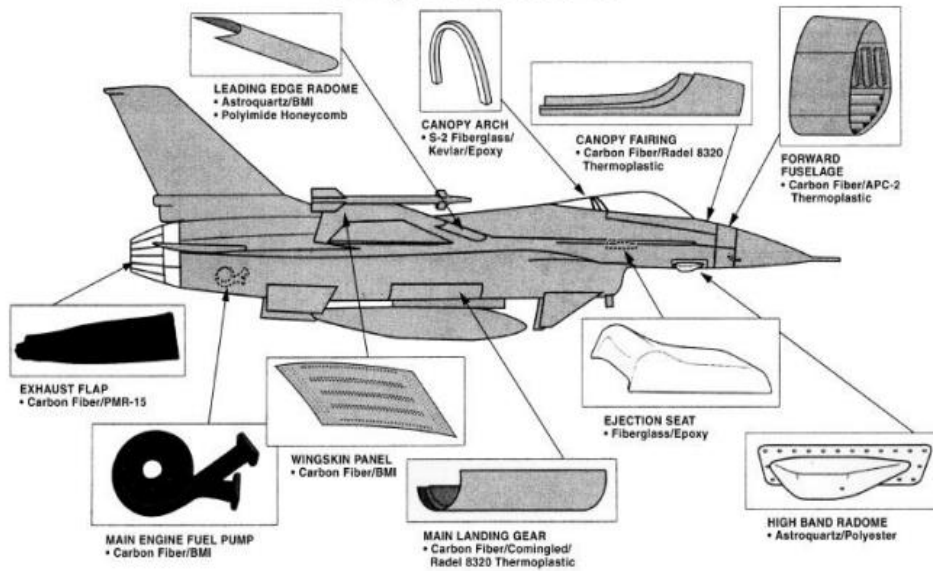
Εικόνα 1.5: Η χρήση των σύνθετων υλικών με το πέρασμα του χρόνου από την Airbus.

Commercial Aircraft Composite Structures

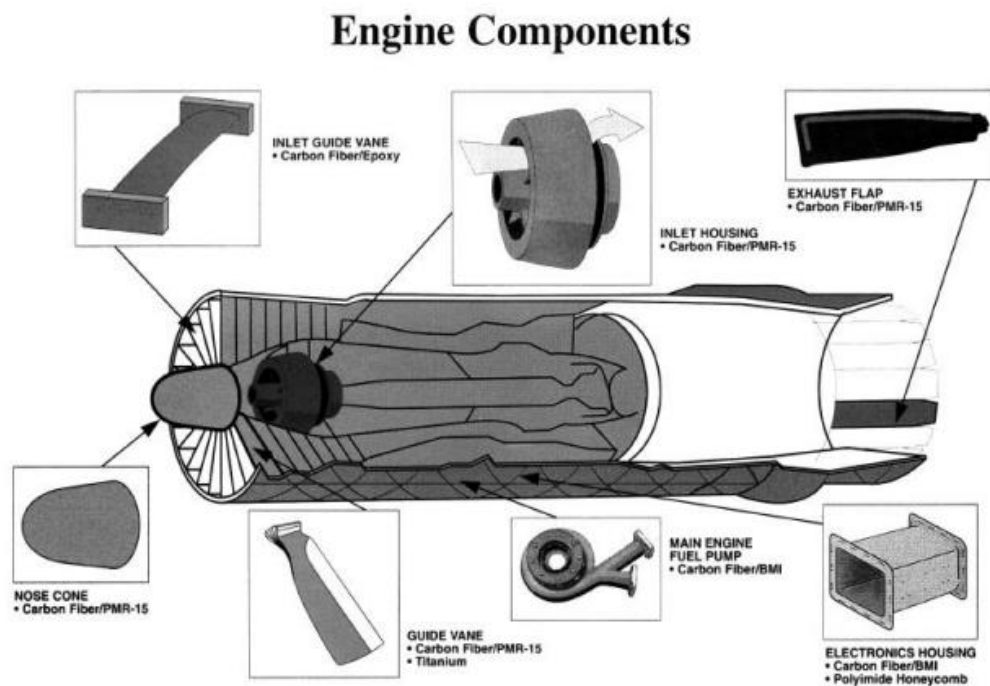


Εικόνα 1.6: Τα δομικά στοιχεία ενός πολιτικού αεροσκάφους που κατασκευάζονται με σύνθετα υλικά.

Military Aircraft Composite Structures



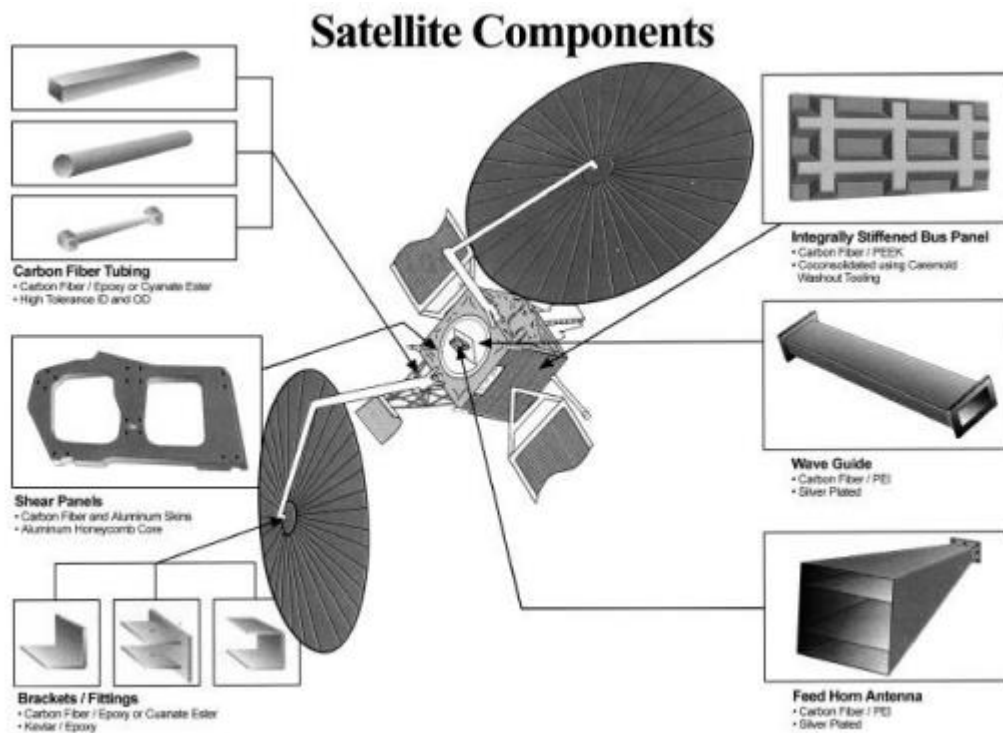
Εικόνα 1.7: Τα δομικά στοιχεία ενός πολεμικού αεροσκάφους που κατασκευάζονται με σύνθετα υλικά.



Εικόνα 1.8: Τα δομικά στοιχεία ενός αεροπορικού κινητήρα που κατασκευάζονται με σύνθετα υλικά.

Αεροδιαστημικός Τομέας

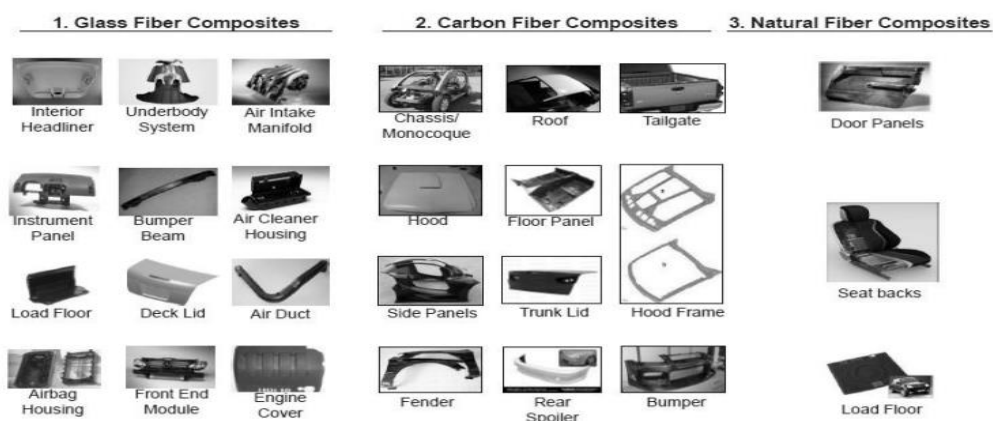
Η αεροδιαστημική, μαζί με την αεροναυπηγική, ήταν πρωτοπόρες στη χρήση σύνθετων υλικών στις κατασκευές τους. Δύο είναι οι κύριοι λόγοι που οδήγησαν τους δύο αυτούς κλάδους της βιομηχανίας στα σύνθετα, ο πρώτος ήταν τα όρια που έθεταν τα παραδοσιακά υλικά, και το άλλο ήταν το βάρος και επακόλουθα το κόστος. Μείωση του βάρους της κατασκευής σημαίνει αύξηση του ωφέλιμου φορτίου που στη περίπτωση τόσο μεγάλων ταξιδιών αυτό είναι μέγιστης σημασίας. Τα σύνθετα χρησιμοποιούνται για την κατασκευή στοιχείων διαστημοπλοίων, δορυφόρων, κεραιών, ηλιακών πάνελ, κ.α. Στην εικόνα φαίνονται κάποια από τα στοιχεία ενός δορυφόρου που βρίσκουν εφαρμογή τα σύνθετα υλικά.



Εικόνα 1.9: Τα δομικά στοιχεία ενός δορυφόρου που αποτελούνται από σύνθετα υλικά.

Τομέας Μεταφορών

Στον τομέα αυτό συγκαταλέγονται τα αυτοκίνητα, τα φορτηγά, τα τρένα και άλλα είδη μέσων πέρα από τα αεροσκάφη και πλοία. Τα σύνθετα έχουν κάνει ηχηρή είσοδο και σε αυτό τον τομέα σε μικρότερο βαθμό στα απλά συμβατικά αυτοκίνητα και σε μεγαλύτερο στα πολυτελή και επιδόσεων. Παρόλα αυτά, καθώς τα σύνθετα εξελίσσονται και μειώνεται το κόστος κατασκευής τους, άρα και το συνολικό τους κόστος, αυξάνεται η χρήση τους στα συμβατικά. Γνώμονας για τη χρήση τους και σε αυτή την περίπτωση είναι η μείωση του βάρους, του κόστους λειτουργείας και του ενεργειακού αποτυπώματος. Παρακάτω φαίνονται κάποια από τα μέρη ενός αυτοκινήτου που κατασκευάζονται με σύνθετα, ωστόσο χρόνο με το χρόνο συνεχώς αυξάνονται.



Εικόνα 1.10: Δομικά μέρη ενός αυτοκινήτου κατασκευασμένα με σύνθετα υλικά.

Κατασκευαστικός Τομέας

Τα σύνθετα υλικά δεν θα μπορούσαν να λείπουν από τις κατασκευές, άλλοτε με πρωτεύοντα και άλλοτε με δευτερεύοντα ρόλο σε κτήρια, γέφυρες και ηλεκτρικές-ηλεκτρονικές συσκευές.



Εικόνα 1.11: 1. Η γέφυρα "Χαρίλαος Τρικούπης" που ενώνει το Ρίο με το Αντίρριο στην Ελλάδα, 2. Το Burj Khalifa, το ψηλότερο κτήριο του κόσμου στο Ντουμπάι.

Ιατρικός Τομέας

Τεράστια είναι η συνεισφορά των σύνθετων υλικών στον τομέα της ιατρικής. Ιατρικά μηχανήματα για την εξέταση και την πραγματοποίηση χειρουργικών επεμβάσεων, τεχνητά μέλη και αρθρώσεις, βηματοδότες και τεχνητά όργανα είναι μερικά από τα επιτεύγματα της σύγχρονης επιστήμης στην πορεία της προς τη βελτίωση της ποιότητας ζωής των ανθρώπων.



Εικόνα 1.12: Πρόσθετο τεχνητό μέλος κατασκευασμένο από σύνθετα υλικά.

Αθλητικός Τομέας

Μεγάλη απήχηση βρίσκουν τα σύνθετα υλικά και στον αθλητισμό, όπου αποτελούν κύριες ύλες για την κατασκευή του απαιτούμενου εξοπλισμού. Λόγω των πολύ καλών ιδιοτήτων και του μικρού βάρους τους χρησιμοποιούνται σε μεγάλο εύρος αθλημάτων σε άλλα περισσότερο και σε άλλα λιγότερο. Για παράδειγμα στο ποδόσφαιρο, στο μπάσκετ και σε άλλα αθλήματα αυτού του είδους τα παπούτσια και οι εμφανίσεις των αθλητών αποτελούνται από σύνθετα. Στο μηχανοκίνητο αθλητισμό ολόκληρα αυτοκίνητα, μηχανές, κράνη και προστατευτικός εξοπλισμός κατασκευάζονται εξολοκλήρου με σύνθετα υλικά. Το ίδιο ισχύει και για τα λεγόμενα χειμερινά αθλήματα, όπως το snowboard και το ski.



Εικόνα 1.13: Κράνος οδηγού της F1 κατασκευασμένο από σύνθετα υλικά.



Εικόνα 1.14: Μονοθέσιο της F1 αποτελούμενο ως επί των πλείστων από σύνθετα υλικά με ανθρακονήματα.



Εικόνα 1.15: Αθλητής του snowboard.

Στον Πίνακα 1 που ακολουθεί φαίνονται συγκεντρωτικά οι εφαρμογές των συνθέτων στους κύριους τομείς.

Πίνακας 1.1: Οι εφαρμογές των συνθέτων στους διάφορους τομείς.

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΕΣ	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ
ΕΝΕΡΓΕΙΑ	Ανεμογεννήτριες, ηλιακά πάνελ, κ.α.
ΑΕΡΟΔΙΑΣΤΗΜΙΚΗ	Κεραίες, ραντάρ, δορυφόροι, διαστημόπλοια, κ.α.
ΑΕΡΟΝΑΥΠΗΓΙΚΗ	Αεροσκάφη, έλικες συμπιεστή, καλύμματα κινητήρων, άξονες και έλικες ελικοπτέρων, πτέρυγες και δομικά στοιχεία αεροσκαφών, κ.α.
ΜΕΤΑΦΟΡΕΣ	Δομές αυτοκινήτων, δομικά στοιχεία κινητήρων, δεξαμενές καυσίμων, κ.α.
ΝΑΥΤΙΛΙΑ	Δομές πλοίων, προπέλες, κ.α.
ΚΑΤΑΣΚΕΥΕΣ	Σκελετοί και δομικά μέρη κτηρίων
ΙΑΤΡΙΚΗ	Ιατρικός εξοπλισμός, βηματοδότες, τεχνητά όργανα και αρθρώσεις, φακοί επαφής, κ.α.
ΑΘΛΗΜΑΤΑ	Αυτοκίνητα αγώνων, κράνη και προστατευτικός εξοπλισμός, σανίδα snowboard, πέδιλα ski, μπάστούνια golf, κ.α.

1.4. Τα Χαρακτηριστικά των Σύνθετων Υλικών

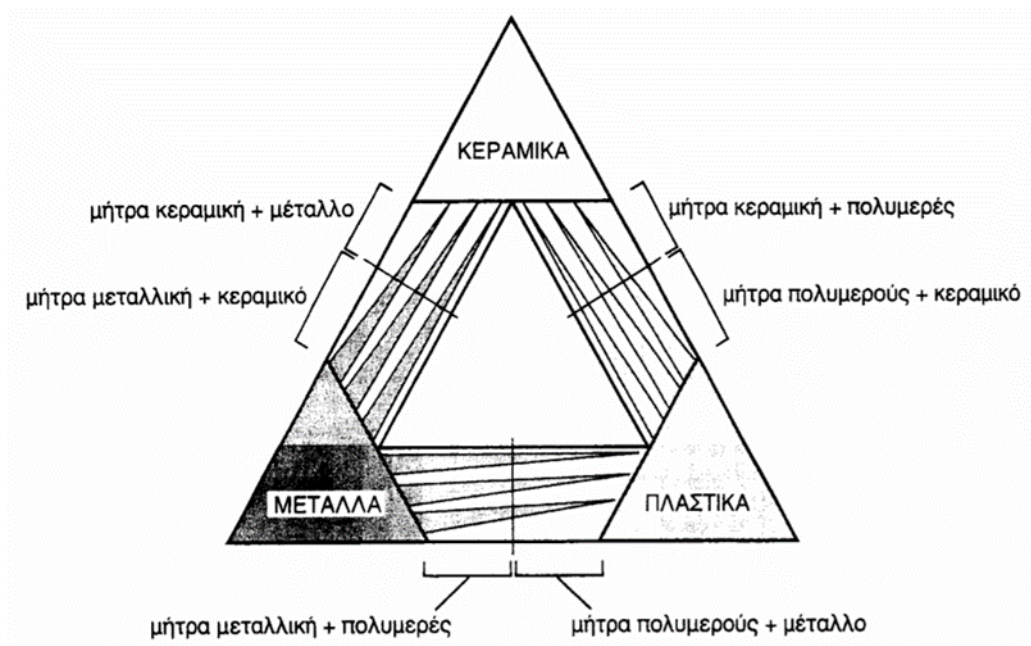
Στην πλειονότητα των περιπτώσεων τα σύνθετα υλικά αποτελούνται από μία ή περισσότερες ασυνεχείς φάσεις που έχουν εισαχθεί σε μια συνεχή φάση. Ένα σύνθετο που περιέχει παραπάνω από μία ασυνεχή φάση χαρακτηρίζεται ως υβριδικό. Στις περισσότερες περιπτώσεις συνθέτων, η ασυνεχή φάση παίζει το ρόλο της λεγόμενης ενίσχυσης και έχει μηχανικές ιδιότητες που υπερτερούν αυτών της συνεχούς φάσης που όπως προαναφέρθηκε καλείται μήτρα. Ανάμεσα σε αυτά τα βασικά συστατικά μέρη του συνθέτου σχηματίζεται μια ενδιάμεση φάση γνωστή ως διεπιφάνεια. Η διεπιφάνεια διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο για την αποτελεσματική λειτουργία του υλικού, καθώς είναι υπεύθυνη για τη διατήρηση της συνέχειας του υλικού και τη μεταφορά των φορτίων από τη μήτρα στην ενίσχυση. Κάνοντας αναφορά σε όλα αυτά, μπορεί να συνοψιστούν οι κύριοι άξονες, με βάση τους οποίους γίνεται η επιλογή των υλικών που θα αποτελέσουν τις συνιστώσες για την κατασκευή ενός σύνθετου υλικού, όπως φαίνονται παρακάτω:

- i. Οι ιδιότητες κάθε συνιστώσας
- ii. Η γεωμετρία και ο προσανατολισμός της ενίσχυσης

- iii. Οι ιδιότητες και οι δυνατότητες της διεπιφάνειας που σχηματίζεται ανάμεσα στις συνιστώσες

1.5. Οι Κατηγορίες των Σύνθετων Υλικών

Μέσα από χρόνια έρευνας και πειραμάτων κατασκευάστηκε μεγάλος όγκος διαφορετικών μεταξύ τους υλικών, του οποίου η διαχείριση και η μελέτη κατέστη πολύ δύσκολη. Για το λόγο αυτό έγινε προσπάθεια να δημιουργηθούν οικογένειες υλικών και να κατηγοριοποιηθούν. Υπάρχουν πολλά κριτήρια με βάση τα οποία μπορεί να γίνει αυτό, ωστόσο εμείς θα εστιάσουμε στις κατηγορίες που συναντώνται και χρησιμοποιούνται πιο συχνά στις πρακτικές εφαρμογές.



Εικόνα 1.16: Σχηματική απεικόνιση των συνδυασμών διαφόρων υλικών για την παραγωγή σύνθετων υλικών.

1.5.1. Κατηγοριοποίηση με βάση το είδος της μήτρας

Ένας τρόπος για να κατηγοριοποιηθούν τα σύνθετα είναι το υλικό της μήτρας. Βάσει λοιπόν αυτού διακρίνουμε τρεις (3) βασικούς τύπους:

- α) Σύνθετα πολυμερικής μήτρας
- β) Σύνθετα μεταλλικής μήτρας
- γ) Σύνθετα κεραμικής μήτρας

Περαιτέρω ανάλυση για της μήτρες και τα χαρακτηριστικά τους γίνεται στο Κεφάλαιο 2.

1.5.2. Κατηγοριοποίηση με βάση το είδος της ενίσχυσης

Ένα άλλο κριτήριο για την ομαδοποίηση των συνθέτων είναι η γεωμετρία της ενίσχυσης. Σε αυτή την περίπτωση εντοπίζονται τέσσερις (4) βασικοί τύποι:

a) Ινώδη σύνθετα υλικά

Τα ινώδη σύνθετα υλικά αποτελούνται από έγκλεισμα υπό μορφή ινών μέσα σε μια συνεχή μήτρα. Οι ίνες είναι ένας τύπος ενίσχυσης που χαρακτηρίζονται από πολύ μεγάλο λόγο μήκος/διάμετρο (l/d). Ανάλογα με το λόγο l/d των ινών και τον προσανατολισμό τους στο σύνθετο προκύπτουν υποκατηγορίες των ινωδών σύνθετων υλικών. Λαμβάνοντας υπόψη το κριτήριο του λόγου l/d προκύπτουν τα ακόλουθα:

- i. Ινώδη με μακριές ή συνεχείς ίνες για τα οποία ισχύει $l/d \geq 100$
- ii. Ινώδη με κοντές ή ασυνεχείς ίνες για τα οποία ισχύει $l/d < 100$
- iii. Ινώδη με νηματίδια ή τριχίτες για τα οποία ισχύει $d < 1\mu m$ και $l = 100\mu m$

Με βάση τον προσανατολισμό των ινών έχουμε τις επόμενες υποκατηγορίες:

- i. Προσανατολισμένα ινώδη
- ii. Μη προσανατολισμένα ινώδη

Στο Κεφάλαιο 3 γίνεται αναφορά στις ίνες και προσδιορίζονται καλύτερα τα χαρακτηριστικά και οι ιδιότητές τους.

b) Κοκκώδη σύνθετα υλικά

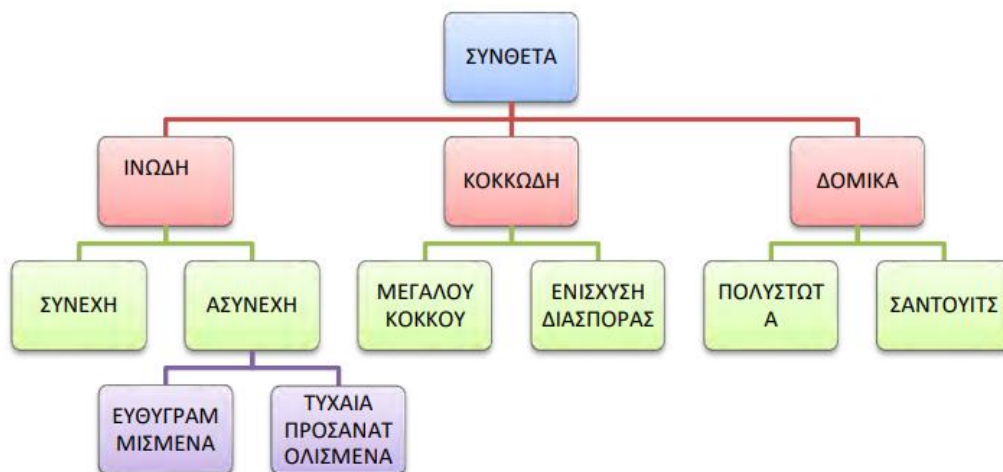
Τα κοκκώδη σύνθετα υλικά έχουν κόκκους που παίζουν το ρόλο της ενίσχυσης στο εσωτερικό της μήτρας. Οι κόκκοι μπορεί να διαφέρουν ως προς το μέγεθος, τη γεωμετρία, την περιεκτικότητα στο σύνθετο και το υλικό. Συνήθως το μέγεθος των κόκκων βρίσκεται στις κλίμακες μm (10^{-6}) και nm (10^{-9}). Τα υλικά των κόκκων ποικίλουν, αλλά μπορούν να χωριστούν στοιχειωδώς σε μεταλλικά και μη. Το ίδιο ισχύει και για τις μήτρες που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή τέτοιου τύπου συνθέτων. Είναι κατανοητό λοιπόν πως ο αριθμός των πιθανών συνδυασμών είναι πολύ μεγάλος και συνεπώς υπάρχει μεγάλη ευελιξία στην κατασκευή για την κάλυψη των απαιτήσεων των εφαρμογών.

c) Πολύστρωτα σύνθετα υλικά

Τα πολύστρωτα σύνθετα αποτελούνται από πολλαπλές στρώσεις όπως λέει και το όνομά τους. Τόσο η μήτρα όσο και η ενίσχυση έχουν τη μορφή λεπτών φύλλων. Και σε αυτή την περίπτωση συνθέτων οι επιλογές των υλικών μήτρας και ενίσχυσης είναι πολυάριθμες. Ο αριθμός στρώσεων, καθώς και η δομή αυτών, αυξάνει επιπλέον τους

διαθέσιμους συνδυασμούς και κατ' επέκταση και τα νέα υλικά που μπορούν να προκύψουν.

d) Συνδυασμός των παραπάνω



Εικόνα 1.17: Οι κατηγορίες των σύνθετων υλικών ανάλογα με το είδος της ενίσχυσης.

1.5.3. Κατηγοριοποίηση με βάση το μέγεθος του εγκλείσματος

Πολλές φορές η κατηγοριοποίηση των συνθέτων βασίζεται στην κλίμακα μεγέθους του εγκλείσμάτος τους. Έτσι προκύπτουν τα παρακάτω είδη:

- i. Macro-σύνθετα στα οποία η πλειονότητα των σωματιδίων είναι της τάξεως 10^{-3}
- ii. Micro-σύνθετα στα οποία η πλειονότητα των σωματιδίων είναι της τάξεως 10^{-6}
- iii. Nano-σύνθετα στα οποία η πλειονότητα των σωματιδίων είναι της τάξεως 10^{-9}

1.5.4. Άλλες κατηγορίες σύνθετων υλικών

Εκτός από της προαναφερθείσες κατηγορίες υλικών, που χρησιμοποιούνται ευρέως και συναντώνται σε πληθώρα εφαρμογών, υπάρχουν και άλλα είδη συνθέτων που παρουσιάζουν αξιοσημείωτες ιδιότητες. Ορισμένα από αυτά φαίνονται ακολούθως:

- i. Σύνθετα τύπου sandwich που έχουν δύο (2) κύριες συνιστώσες, το εξωτερικό περίβλημα που ονομάζεται επιδερμίδα και βρίσκεται στο πάνω και κάτω μέρος του συνθέτου και τον πυρήνα που περιβάλλεται από την επιδερμίδα.

- ii. Πλεκτά σύνθετα που κατασκευάζονται από υφάσματα ινών.
- iii. Φυσικά σύνθετα όπως τα οστά, το ξύλο, κ.α.
- iv. Πράσινα σύνθετα με μήτρα ή ενίσχυση που προέρχονται από υλικά που συναντώνται στη φύση. Τα υλικά αυτά έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας και ήδη γίνεται σημαντική έρευνα πάνω σε αυτά.

Αυτές ήταν οι κατηγορίες συνθέτων που εμφανίζονται συχνότερα στις διάφορες τεχνολογικές εφαρμογές. Στα κεφάλαια που ακολουθούν γίνεται μια προσπάθεια να αναλυθούν περαιτέρω τα συνιστώσα μέρη των συνθέτων δίνοντας έμφαση στα ινώδη τα οποία είναι και τα πιο διαδεδομένα.

1.6. Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα των Σύνθετων Υλικών

Τα σύνθετα υλικά είναι το αποτέλεσμα της προσπάθειας των ανθρώπων να ξεπεράσουν τα όρια που έθεταν τα συμβατικά υλικά στις εφαρμογές τους και είναι γεγονός πως αυτή η προσπάθεια έχει στεφθεί με επιτυχία. Ωστόσο η επιτυχία αυτή δεν είναι ολοκληρωτική, όπως και τα σύνθετα υλικά δεν αποτελούν πανάκεια για όλων των ειδών τις εφαρμογές. Στην παράγραφο αυτή στόχο είναι να αναδειχθούν οι δυνατότητες και οι λόγοι για τους οποίους τα σύνθετα αποτελούν το μέλλον, και παράλληλα να αναφερθούν οι αδυναμίες τους που πρέπει να διαχειριστούν και να καλυφθούν.

• Πλεονεκτήματα των Σύνθετων Υλικών

Το μεγάλο πλεονέκτημα των σύνθετων υλικών είναι πως αποκτούν τις βέλτιστες ιδιότητες κάθε συνιστώσας τους και ιδιότητες που καμία από αυτές δεν διέθετε αρχικά. Τα σύνθετα υλικά δίνουν τη δυνατότητα για περαιτέρω βελτιστοποίηση και εξέλιξη, ενώ παράλληλα παρέχουν τεράστια ευελιξία ανάλογα με τις απαιτήσεις της κάθε εφαρμογής. Αναφορικά με τις ιδιότητές τους, παρακάτω δίνονται τα κύρια σημεία που υπερέχουν σε σχέση με τα παραδοσιακά υλικά.

- i. Η υψηλή αντοχή
- ii. Το χαμηλό βάρος
- iii. Η ακαμψία
- iv. Η αντίσταση στη διάβρωση
- v. Η αντίσταση στη φθορά
- vi. Η υψηλή θερμική αγωγιμότητα
- vii. Η υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα

- viii. Η καλή θερμική μόνωση
- ix. Η καλή ηλεκτρική μόνωση
- x. Η καλή ακουστική μόνωση
- xi. Η πολύ καλή συμπεριφορά σε κόπωση

Παρατηρεί κανείς πως πολλές από τις ιδιότητες που αναφέρονται άνωθεν είναι αντικρουόμενες και αναιρεί η μία την άλλη. Για το λόγο αυτό πρέπει να γίνει ξεκάθαρο πως τα σύνθετα υλικά δεν έχουν όλες αυτές τις ιδιότητες, αλλά μπορούν να έχουν κάποιες από αυτές ανάλογα με τις απαιτήσεις που καλούνται να καλύψουν.

- Μειονεκτήματα των Σύνθετων Υλικών

Όπως προαναφέρθηκε τα σύνθετα υλικά έχουν πάρα πολλά θετικά στοιχεία, ωστόσο έχουν επίσης και αρκετά αδύναμα σημεία. Τα κυριότερα από αυτά επισημαίνονται ακολούθως:

- i. Η μικρή αντοχή σε κρουστικά φορτία
- ii. Ο ερπυσμός του υλικού της μήτρας
- iii. Οι ελάχιστες δυνατότητες επισκευής
- iv. Το μεγάλο κόστος τους (στις περισσότερες περιπτώσεις)
- v. Οι διαφορετικοί τρόποι αστοχίας σε σχέση με τα παραδοσιακά υλικά. Οι μηχανισμοί διάδοσης των ρωγμών και αστοχίας διαφέρουν σημαντικά.
- vi. Η μικρή αντίσταση σε μηχανική φθορά
- vii. Η αντίσταση σε χημική διάβρωση

2. Συνιστώσες Ινωδών Συνθέτων Υλικών: Μήτρες & Ίνες

2.1. Εισαγωγή στις Μήτρες

Η μήτρα είναι ένα από τα δύο κύρια δομικά μέρη ενός συνθέτου και ικανοποιεί δύο λειτουργίες, καθώς είναι υπεύθυνη για τη μεταφορά των φορτίων στις ίνες και για την προστασία τους από περιβαλλοντική διάβρωση και πιθανή μηχανική βλάβη. Η επιλογή του υλικού της μήτρας είναι καθοριστικής σημασίας για την συνολική απόκριση του τελικού συνθέτου υπό συγκεκριμένες φορτίσεις. Η συμπεριφορά ινωδών σύνθετων υλικών έχει εξεταστεί σε βάθος με τη πραγματοποίηση πολυάριθμων πειραμάτων και με βάση αυτά αποδεικνύεται πως το μέρος του φορτίου που παραλαμβάνει κάθε συνιστώσα του συνθέτου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το είδος της φόρτισης. Έτσι, στην περίπτωση του εφελκυσμού είναι οι ίνες που αναλαμβάνουν το μεγαλύτερο μέρος του φορτίου, ωστόσο σε άλλες περιπτώσεις όπως η θλίψη, η κάμψη και η στρέψη η μήτρα διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στην διατήρηση της δομικής και λειτουργικής ακεραιότητας του υλικού. Χαρακτηριστικό παράδειγμα της χρησιμότητας της μήτρας είναι η συγκράτηση των ινών κατά τη διάρκεια της διαδικασίας συμπίεσης σε πειράματα θλίψης και η αποφυγή του φαινομένου του λυγισμού. Αφού έχουν αναφερθεί όλα τα παραπάνω και έχει κατανοηθεί πλέον η λειτουργία της, μπορεί να δοθεί περισσότερη έμφαση στα διάφορα είδη μήτρας και να γίνει και ανάλυση αυτών. Τα είδη που συναντώνται πιο συχνά στον τομέα των συνθέτων είναι:

- i. Πολυμερικές Μήτρες (Polymer Matrix)
- ii. Μεταλλικές Μήτρες (Metallic Matrix)
- iii. Ανόργανες ή Κεραμικές Μήτρες (Ceramic Matrix)

Ακολούθως προβαίνουμε σε μια σύντομη ανάλυση των τριών αυτών ειδών και των χαρακτηριστικών.

2.2. Πολυμερικές Μήτρες

Οι πολυμερικές μήτρες διαιρούνται σε τρεις (3) υποομάδες, τις θερμοσκληρυνόμενες, τις θερμοπλαστικές και τις ελαστομερείς. Στις παραγράφους που ακολουθούν παρουσιάζονται και αναλύονται τα τρία αυτά είδη.

2.2.1. Θερμοπλαστικές Μήτρες

Οι θερμοπλαστικές μήτρες είναι υλικά που αποτελούνται από πολλές και αρκετά μεγάλες μοριακές αλυσίδες που συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς Van der Waals. Αν λοιπόν θερμανθούν μέχρι μια συγκεκριμένη χαρακτηριστική θερμοκρασία και η ενέργεια που δοθεί ξεπεράσει την ενέργεια των δεσμών, αυτοί σπάνε και οι μοριακές αλυσίδες αποκτούν κινητικότητα. Μακροσκοπικά αυτό μεταφράζεται σε αύξηση της

ελαστικότητας αρχικά και εν συνεχεία σε αλλαγή φάσης του υλικού σε ημι-ρευστή και ρευστή φάση. Με την ψύξη το υλικό περνά και πάλι σε στερεή κατάσταση. Η παραπάνω ικανότητα των θερμοπλαστικών τα καθιστά ιδιαίτερα χρήσιμα εξαιτίας της ευκολίας στην μορφοποίηση, ωστόσο αυτό έρχεται με το σημαντικότερο ίσως μειονέκτημά τους αυτό της μεγάλης ευαισθησίας σε θερμικές καταπονήσεις και ερπυσμό. Κάποια από τα συνηθέστερα θερμοπλαστικά πολυμερή είναι το πολυαιθυλένιο (PE), το χλωριούχο πολυβινύλιο (PVC), το πολυπροπυλένιο (PP), το πολυστυρένιο (PS), το πολυακρυλονιτρίλιο (PAN), το πολυαμίδια (Nylon), το φθοροπολυμερή, κλπ.

2.2.2. Θερμοσκληρυνόμενες Μήτρες

Οι θερμοσκληρυνόμενες μήτρες έχουν τελείως διαφορετική δομή σε σχέση με τις θερμοπλαστικές. Σε αυτή τη περίπτωση τα υλικά αποτελούνται από μικρότερες μοριακές αλυσίδες, οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς. Τα υλικά αυτά λόγω της δομής τους δεν έχουν την ικανότητα να θερμαίνονται και να μορφοποιούνται ξανά και ξανά. Το αρχικό ρευστό πολυμερές αναμιγνύεται με κατάλληλη ποσότητα σκληρυντή (curing agent) αρχίζει να στερεοποιείται και να πολυμερίζεται δημιουργώντας ένα συμπαγές τρισδιάστο πλέγμα που συνδέεται με τους λεγόμενους σταυροδεσμούς. Η διαδικασία αυτή έχει καλύτερη απόδοση και ταχύτητα αν πραγματοποιηθεί κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες θέρμανσης και εν συνεχεία ψύξης, και ονομάζεται θερμοσκλήρυνση. Τα υλικά αυτά όπως προαναφέρθηκε δεν μπορούν να αναθερμανθούν για να αναπλασθούν, καθώς οποιαδήποτε περεταίρω θέρμανση υποβαθμίζει τις ιδιότητες του υλικού, ενώ μπορεί να προκαλέσει ακόμα και πλήρη καταστροφή της δομής του. Αξίζει να αναφερθεί πως οι θερμοσκληρυνόμενες μήτρες δίνουν πιο συμπαγή και σκληρά, αλλά περισσότερο εύθραυστα τελικά προϊόντα σε σχέση με τις θερμοπλαστικές, ενώ παραμένουν αδιάλυτα παρουσία οργανικού διαλύτη. Χαρακτηριστικά θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή είναι τα εποξειδικά, τα πολυεστερικά, τα βινυλεστερικά, οι φαινόλες κ.α.

2.2.3. Ελαστομερείς Μήτρες

Τα ελαστομερή είναι μια ιδιαίτερη κατηγορία πολυμερών, καθώς παρουσιάζουν μοναδικές ιδιότητες και δομή. Συνήθως είναι γραμμικά πολυμερή με διακλαδισμένες αλυσίδες και μεγάλο αριθμό σταυροδεσμών, και σχηματίζουν τρισδιάστατες και υψηλής ελαστικότητας δομές. Η μοναδικότητα των υλικών αυτών έγκειται στην τεράστια ελαστική παραμόρφωση που μπορούν να δεχθούν χωρίς να μεταβληθεί το σχήμα ή οι διαστάσεις τους. Ωστόσο η ικανότητα τους αυτή επηρεάζεται σημαντικά από τον θερμοκρασιακό παράγοντα, κάνοντάς τα αρκετά πιο ελαστικά καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, και πιο ψαθυρά καθώς αυτή μειώνεται. Πρέπει να επισημανθεί πως όλα αυτά ισχύουν για συγκεκριμένα θερμοκρασιακά εύρη, καθώς αν η θερμοκρασία βρεθεί εκτός των πλαισίων εμφανίζονται άλλα φαινόμενα.

2.3. Μεταλλικές Μήτρες

Η χρησιμότητα των μεταλλικών μητρών γίνεται αισθητή σε εφαρμογές που εμφανίζονται υψηλές θερμοκρασίες και υπάρχει η απαίτηση για μεγάλη αντοχή. Τα μέταλλα γενικά εμφανίζουν υψηλότερες μηχανικές ιδιότητες σε σχέση με τα πολυμερή, ενώ παράλληλα έχουν και μεγαλύτερη θερμική αγωγιμότητα γεγονός που βοηθά στην διαχείριση της θερμότητας και της θερμοκρασίας. Επιπλέον, τα υλικά αυτά μπορούν να κατεργαστούν με πληθώρα θερμικών και μηχανικών μεθόδων. Από την άλλη φαίνεται πως συχνά εμφανίζονται διαβρωτικά φαινόμενα στη διεπιφάνεια ινών και μήτρας που μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την λειτουργικότητα του συνθέτου. Αξιοσημείωτη είναι και η διαφορά τους με τις πολυμερικές μήτρες στο ειδικό βάρος, καθώς έχουν αρκετά μεγαλύτερο σε σχέση με αυτές. Το χαρακτηριστικό τους αυτό αποτελεί σημαντικό περιοριστικό παράγοντα για την ευρεία χρήση τους και δε στις λεγόμενες ελαφριές κατασκευές, καθώς στην ουσία αναιρείται το δομικό πλεονέκτημα των συνθέτων, το χαμηλό βάρος. Τα κύρια υλικά που χρησιμοποιούνται για μεταλλικές μήτρες είναι το αλουμίνιο, το τιτάνιο, το νικέλιο και ο χαλκός.

2.4. Κεραμικές Μήτρες

Ο όρος κεραμικά απευθύνεται σε όλα τα ανόργανα μη μεταλλικά υλικά τα οποία έχουν δεχθεί θερμική κατεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες της τάξεως των 1000 °C και άνω κατά τη διαδικασία επεξεργασίας τους ή κατά τη διαδικασία εφαρμογής τους. Τα κεραμικά υλικά διακρίνονται για την υψηλή σκληρότητά τους, τη μεγάλη αντοχή τους σε θλίψη, διάβρωση και χημική προσβολή και για την πολύ καλή πυρίμαχη συμπεριφορά. Από την άλλη παρουσιάζουν και πολλές αδυναμίες, όπως η μικρή σχετικά αντοχή σε εφελκυσμό και η μεγάλη εξάρτηση της μακροσκοπικής συμπεριφοράς τους από τη μικροδομή τους. Αν η δομή τους παρουσιάζει ατέλειες όπως μικρορωγμές ή κενά επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό (περισσότερο από τα συνηθισμένα υλικά) η θραυστομηχανική συμπεριφορά τους. Με την επιβολή φορτίων οι ατέλειες αυτές οδηγούν στην ανάπτυξη ρωγμών που διαδίδονται με ταχύ ρυθμό με αποτέλεσμα να απειλείται η δομική ακεραιότητα της κατασκευής. Για το λόγο αυτό καθίσταται αναγκαία η χρήση ενίσχυσης είτε σε μορφή ινών είτε σε μορφή κόκκων. Όσον αφορά την εφαρμογή τους ως μήτρες για την παρασκευή συνθέτων, η μεγαλύτερη δυσκολία εντοπίζεται στην επιλογή κατάλληλου τύπου ινών, ώστε να υπάρχει συνάφεια ίνας-μήτρας αφού οι γραμμικοί συντελεστές διαστολής των κεραμικών παρουσιάζουν μεγάλη διαφορά σε σχέση με τους αντίστοιχους των ευρέως χρησιμοποιούμενων ινών. Οι ίνες αποσκοπούν στη βελτίωση της συμπεριφοράς του κεραμικού σε θερμικούς αιφνιδιασμούς και της μηχανικής του αντοχής. Η ολκιμότητα και το ποσοστό των ινών έχουν θετική επίδραση στη βελτίωση της αντοχής της μήτρας. Οι κεραμικές μήτρες κατηγοριοποιούνται σε συμβατικές και υαλώδεις. Οι συμβατικές κεραμικές μήτρες είναι πλήρως κρυσταλλικές με μικροδομή που χαρακτηρίζεται από μικρές κρυσταλλικές περιοχές τυχαίου προσανατολισμού. Κοινές αυτού του είδους είναι οι SiC, Si₃N₄, Al₂O₃ και ZrO₂. Από την άλλη οι υαλώδεις κεραμικές μήτρες αποτελούνται από υαλόμορφα σύμπλοκα οξειδίων όπως τα πυριτικά άλατα του βορίου και του αλουμινίου, και εμφανίζουν πολύ καλή απόκριση

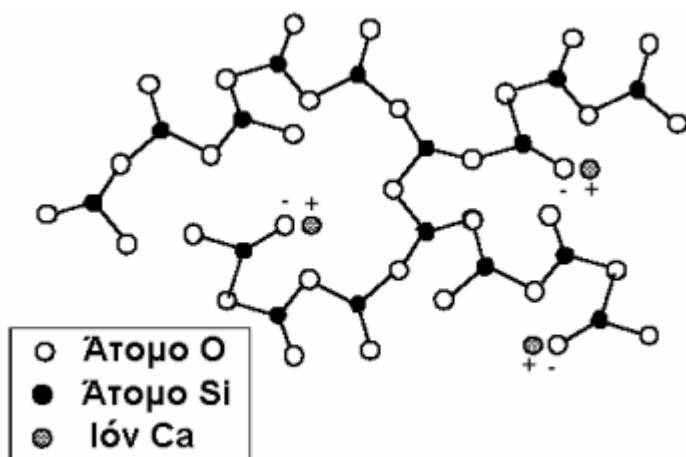
στις θερμοκρασιακές μεταβολές. Παράλληλα η κατασκευή τους είναι αρκετά πιο εύκολη σε σχέση με όλους τους υπόλοιπους τύπους κεραμικών μητρών. Χαρακτηριστικά κεραμικά υλικά που συναντώνται ευρέως και έχουμε εξοικειωθεί με αυτά είναι ο πυλός, το τσιμέντο, ο άργιλος και το γυαλί. Τα υλικά αυτά βρίσκουν εφαρμογή από την αρχαιότητα και η χρήση τους μπορεί να χαρακτηριστεί ως συμβατική ωστόσο υπάρχουν και άλλα είδη κεραμικών που θεωρούνται προηγμένα, καθώς εμφανίζουν ιδιαίτερες ηλεκτρικές, θερμικές, οπτικές και μαγνητικές ιδιότητες, και χρησιμοποιούνται σε τεχνολογικές εφαρμογές αιχμής.

2.5. Εισαγωγή στις Ίνες

Οι ίνες αποτελούν την ονομαζόμενη ενίσχυση του συνθέτου υλικού και ρόλος τους είναι η ανάληψη του φορτίου. Έχουν μικρή διάμετρο ενώ το μήκος του ποικίλει (Με βάση το μήκος τους προκύπτουν οι κατηγορίες που αναφέρθηκαν παραπάνω), και γενικά εμφανίζουν αρκετά μεγάλο ειδικό βάρος. Ο χαρακτηρισμός των ιδιοτήτων τους απαιτεί πολύ προσοχή μιας και οι μικρές διαστάσεις τους κάνουν τα πειράματα αρκετά δύσκολα. Μέσω των πειραμάτων προκύπτει πως οι ιδιότητες της ίνας διαφέρουν σημαντικά από τις ιδιότητες του ίδιου του υλικού που την αποτελεί. Αυτό οφείλεται στο γεγονός πως η αρχιτεκτονική της ίνας είναι τέτοια που οι κρύσταλλοι του υλικού της είναι ευθυγραμμισμένοι κατά το διαμήκη άξονά της και μειώνονται οι εσωτερικές ατέλειες. Τα πιο διαδεδομένα είδη ινών είναι οι ίνες γυαλιού, οι ίνες άνθρακα, οι μεταλλικές ίνες, οι ίνες πολυμερούς και οι κεραμικές ίνες. Ακολουθώντας δίδονται περαιτέρω πληροφορίες αναφορικά με τα είδη και τις ιδιότητές τους.

2.6. Ίνες Γυαλιού

Οι ίνες γυαλιού είναι ίσως το πιο διαδεδομένο είδος ενίσχυσης για πολυμερή. Η αφετηρία τους ταυτίζεται με αυτή των συνθέτων και η χρήση τους συνεχίζεται αδιάκοπα μέχρι σήμερα. Η επιτυχία τους οφείλεται σε πολλαπλούς παράγοντες, όπως το χαμηλό κόστος, η υψηλή αντοχή κατά τον εφελκυσμό, τα μονωτικά χαρακτηριστικά και η αντίσταση σε χημικές αντιδράσεις. Παρόλα αυτά παρουσιάζουν αρκετές αδυναμίες με χαρακτηριστικότερες το χαμηλό μέτρο ελαστικότητας, το αρκετά υψηλό ειδικό βάρος και την υψηλή σκληρότητα. Επιπλέον, εμφανίζουν χαμηλή αντίσταση σε επιφανειακή φθορά με αποτέλεσμα να δημιουργούνται ακμές στα όρια τους, δηλαδή στην διεπιφάνεια ίνας-μήτρας, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται περιοχές συγκέντρωσης τάσης. Το μέγεθος των ινών γυαλιού συνήθως κυμαίνεται στο εύρος 6 έως 15 μm . Τα συνηθέστερα δομικά στοιχεία τους είναι τα οξειδία του πυριτίου, του ασβεστίου, του βορίου, του νατρίου, του σιδήρου και του αλουμινίου. Στην ακόλουθη εικόνα παρουσιάζεται μια τυπική μικροδομή γυαλιού.



Εικόνα 2.1: Σχηματική απεικόνιση μιας τυπικής δομής γυαλιού.

Ανάλογα με την κατασκευή τους και τις ιδιότητες που αποκτούν οι ίνες γυαλιού κατηγοριοποιούνται σε τύπους C, E και S.

- i. E-glass: Ο τύπος ινών γυαλιού E είναι ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος, παρουσιάζει αξιοσημείωτες ηλεκτρικές ιδιότητες, υψηλή αντοχή και δυσκαμψία, και πολύ καλή συμπεριφορά στη μεταβολή των καιρικών συνθηκών, ενώ υστερεί στην αντοχή του σε χημικά αντιδραστήρια. Ο συμβολισμός E προκύπτει από τη λέξη Electrical και του έχει δοθεί για να προσδιορίσει τις πολύ καλές ηλεκτρικές ιδιότητες που κατέχει.
- ii. C-glass: Ο τύπος ινών γυαλιού C έχει πάρει τον συμβολισμό του από τη λέξη Corrosion και όπως μπορεί να γίνει κατανοητό χαρακτηρίζεται από πολύ υψηλή αντίσταση στη διάβρωση. Παράλληλα διαθέτει καλύτερες μηχανικές ιδιότητες απ' ότι οι ίνες τύπου E, αλλά όλα αυτά έχουν ως επακόλουθο το αυξημένο κόστος.
- iii. S-glass: Τα υαλονήματα τύπου S είναι τα ακριβότερα από τις τρεις κατηγορίες. Ωστόσο διαθέτει υψηλότερη δυσκαμψία κάτι που προσδιορίζει και την ονομασία του (S=Stiffness) και έχει μεγάλη αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες. Χρησιμοποιείται σε εφαρμογές αιχμής και κυρίως στην αεροπορική βιομηχανία.

Ακολούθως παρατίθεται ο Πίνακας 2.1 στον οποίο φαίνονται συγκριτικά οι τιμές κάποιων χαρακτηριστικών ιδιοτήτων των τριών τύπων υαλονημάτων.

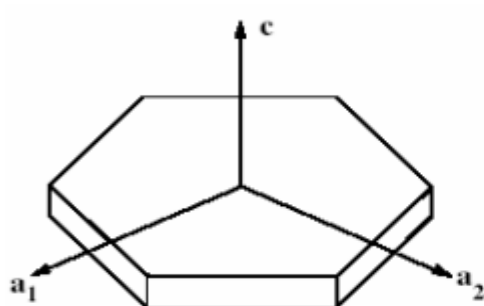
Πίνακας 2.1: Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες και η σύσταση των τύπων υαλονημάτων.

Χαρακτηριστικά	Τύπος Υαλονημάτων			
	C	E	S	SiO ₂
Χημική Σύσταση (%)				
SiO ₂	54	60	65	>99.5
Al ₂ O ₃	16	25	25	-
B ₂ O ₃	8	-	-	-
CaO	17	9	-	-
MgO	5	6	10	-
Μέτρο	75	80	84	72
Ελαστικότητας (GPa)				
Αντοχή σε	2100-3400	2500-4400	2800-4800	3500-8800
Εφελκυσμό (MPa)				
Πυκνότητα (g/m³)	2.54	2.5	2.48	2.2
Θερμοκρασία Τήξης (°C)	900-1200	1400-1600	1400-1600	1720
Μέγιστη Θερμοκρασία Χρήσης (°C)	550	650	650	750

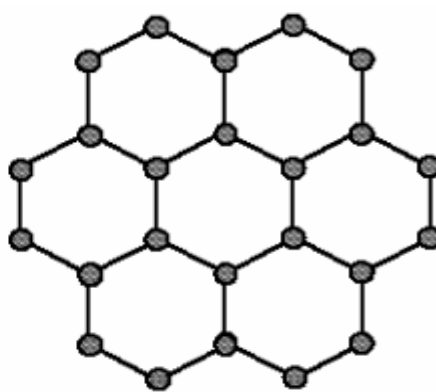
2.7. Ίνες Άνθρακα

Οι ίνες άνθρακα ή κοινώς ανθρακονήματα αποτελούν την επικρατέστερη αξιόπιστη λύση για τεχνολογικές εφαρμογές υψηλών επιδόσεων στις μέρες μας. Τα χαρακτηριστικά τους και συγκεκριμένα η υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό και κόπωση, το υψηλό μέτρο ελαστικότητας και ο μικρός συντελεστής γραμμικής θερμικής διαστολής σε συνδυασμό με το πολύ χαμηλό βάρος τους αναδεικνύουν τα ανθρακονήματα ως το βασικό πυλώνα στον τομέα των υλικών για προηγμένες εφαρμογές. Δεν είναι τυχαίο πως η αεροπορική και αεροδιαστημική βιομηχανία, αλλά και βιομηχανίες όπως η F1, που εκπροσωπούν την αυτοκίνηση στο υψηλότερο επίπεδό της, κάνουν ευρεία χρήση αυτού του υλικού. Οι εξαιρετικές ιδιότητες των ανθρακονημάτων οφείλονται κατά κύριο λόγο στη φύση του γραφίτη και του ίδιου του άνθρακα σαν στοιχείο. Η δομή του γραφίτη αποτελείται από πολυκρυσταλλίτες που χαρακτηρίζονται από ανισοτροπία που μεταβάλλεται ανάλογα με τις συνθήκες παρασκευής τους. Χαρακτηριστικά όπως η υψηλή αντοχή και ο χαμηλός συντελεστής θερμικής διαστολής οφείλονται στον ισχυρό προσανατολισμό που παρουσιάζουν οι κρυσταλλίτες παράλληλα στο διαμήκη άξονα των ινών. Ο γραφίτης, που αποτελεί τις ίνες άνθρακα, διαθέτει μια πολύ πυκνή δομή ατόμων άνθρακα εξαγωνικού σχήματος σε επίπεδα. Τα άτομα αυτά σχηματίζουν ισχυρούς δεσμούς μεταξύ τους στο ίδιο επίπεδο με αποτέλεσμα μακροσκοπικά το υλικό να εμφανίζει πολύ υψηλό μέτρο ελαστικότητας. Οι γειτονικές στρώσεις συνδέονται με δεσμούς τύπου Van der Waals, οι οποίοι είναι γενικότερα ασθενείς δεσμοί, οπότε το μέτρο ελαστικότητας έχει

αρκετά χαμηλότερη τιμή σε αυτή τη διεύθυνση. Πέρα όμως από το χαμηλό μέτρο ελαστικότητας στη συγκεκριμένη διεύθυνση, οι ίνες άνθρακα παρουσιάζουν πολύ μικρή αντοχή σε κρούση. Για το λόγο αυτό πολλές φορές εξαρτήματα από σύνθετα υλικά με ίνες άνθρακα που δέχθηκαν κάποιο κρουστικό φορτίο μπορεί να φαίνονται ακέραια, ωστόσο αντικαθίστανται προληπτικά. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν τα προστατευτικά κράνη που πρέπει να αλλάζονται ύστερα από κάποια πρόσπτωση ή σύγκρουση, ωστόσο η πλειονότητα δεν γνωρίζει ή αγνοεί συνειδητά αυτό το γεγονός. Τα ανθρακονήματα διαθέτουν εξαιρετικά στοιχεία και το γεγονός αυτό τα κάνει κοστοβόρα με αποτέλεσμα να περιορίζεται η χρήση τους σε συγκεκριμένα τεχνολογικά απαιτητικά πεδία. Στην ακόλουθη εικόνα φαίνεται η μορφή που έχει η δομή του γραφίτη και παρακάτω στον Πίνακα 2.2 δίνονται κάποιες χαρακτηριστικές ιδιότητες των ινών άνθρακα.



**Κρύσταλλος
γραφίτη**



**Διάταξη ατόμων C στον
κρύσταλλο γραφίτη**

Εικόνα 2.2: Η δομή των κρυσταλλινών του γραφίτη.

Πίνακας 2.2: Τα χαρακτηριστικά των ινών άνθρακα.

Χαρακτηριστικά		Ίνες Υψηλής Αντοχής	Ίνες Υψηλού Μέρου Ελαστικότητας
Μέτρο Ελαστικότητας (GPa)		180-230	350-420
Αντοχή σε Εφελκυσμό (MPa)		2500-3400	1900-2300
Περιεκτικότητα Άνθρακα (%)		95-98	99
Πυκνότητα (g/m ³)		1.8	1.9
Μέγιστη Θερμοκρασία Χρήσης (°C)		2000	2500

2.8. Ίνες Πολυμερούς

Στα σύνθετα υλικά, συνήθως όταν αναφερόμαστε σε πολυμερή τείνουμε να τα συνδέσουμε με τη μήτρα. Ωστόσο, τα πολυμερή υλικά μπορούν να δώσουν εξίσου αξιόλογες ίνες που είναι και πολύ διαδεδομένες μάλιστα σε ένα μεγάλο φάσμα εφαρμογών. Οι πιο διαδεδομένοι τύποι ινών πολυμερούς είναι οι ίνες από Nylon, πολυαιθυλένιο και Kevlar. Η αντοχή και γενικότερα οι μηχανικές ιδιότητες δεν αποτελούν κάτι το ιδιαίτερο, αλλά το χαμηλό τους κόστος τις κάνει αρκετά δημοφιλείς. Η DuPont το 1971 ήταν η πρώτη εταιρεία που κατασκεύασε οργανικές ίνες αραμιδίου με ιδιαίτερα υψηλή απόδοση, γνωστές και ως Kevlar. Οι ίνες Kevlar παράγονται σε τρεις τύπους, το Kevlar 29, το Kevlar 49 και το Kevlar 149. Τα τρία αυτά είδη έχουν την ίδια πυκνότητα αλλά διαφέρουν στις μηχανικές ιδιότητές τους. Η διαφορά τους έγκειται στη βελτιωμένη ευθυγράμμιση των μοριακών αλυσίδων με συνέπεια την αύξηση της δυσκαμψίας στην αξονική διεύθυνση της ίνας. Στον Πίνακα 2.3 που ακολουθεί παρουσιάζονται συγκριτικά οι τιμές των χαρακτηριστικών ιδιοτήτων για τα Kevlar 29 και 49.

Πίνακας 2.3: Συγκριτικός πίνακας ιδιοτήτων για το Kevlar 29 και 49.

Ιδιότητες		Kevlar 29	Kevlar 49
Μέτρο Ελαστικότητας (GPa)	Ελαστικότητα	60	130
Αντοχή σε Εφελκυσμό (MPa)	Εφελκυσμός	2700	3600
Επιμήκυνση Θραύσης (%)	Θραύσης (%)	4.5	2
Πυκνότητα (g/m ³)		1.45	1.45
Μέγιστη Θερμοκρασία Χρήσης (°C)	Θερμοκρασία	200	200
Θερμοκρασία Θραύσης (°C)	Θραύσης	400	425

2.9. Μεταλλικές Ίνες

Ένας άλλος τύπος ενίσχυσης που χρησιμοποιείται αρκετά για την παρασκευή συνθέτων είναι τα μέταλλα. Υλικά όπως το βόριο(B), το βηρύλλιο(Be) και το βολφράμιο(W) χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ινών και γενικότερα ενισχύσεων, μιας και έχουν πολύ υψηλή ειδική ακαμψία (ακαμψία σε σχέση με το ειδικό βάρος τους). Παρόλα αυτά η παραγωγή τους παραμένει ιδιαίτερα ακριβή με αποτέλεσμα να αποτελεί βασικό αποτρεπτικό παράγοντα για ευρύτερη χρήση. Το υλικό που έχει κάνει τη μεγαλύτερη αίσθηση στην επιστημονική κοινότητα είναι το βόριο. Το ενδιαφέρον με αυτού του είδους τις ίνες είναι πως έχουν πολύ υψηλό μέτρο ελαστικότητας, με τιμή που βρίσκεται στο εύρος των 380GPa έως 415GPa. Οι ίνες βορίου έχουν μεγάλη διάμετρο με αποτέλεσμα να εμφανίζουν μεγάλη αντίσταση

σε λυγισμό και τα σύνθετα που τις περιέχουν να έχουν μεγάλη αντοχή σε θλίψη. Από την άλλη, παραμένουν εξαιρετικά δαπανηρές, όπως συμβαίνει άλλωστε και με την πλειονότητα των μεταλλικών ινών, και έτσι η χρήση τους περιορίζεται σε εφαρμογές ειδικού ενδιαφέροντος.

2.10. Κεραμικές Ίνες

Όπως στην περίπτωση των πολυμερών έτσι και εδώ, τα κεραμικά υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ινών και μητρών. Οι κεραμικές ίνες που συναντώνται συχνότερα είναι οι ίνες καρβιδίου του πυριτίου(SiC) και αλουμίνας(Al_2O_3), και χρησιμοποιούνται κυρίως σε εφαρμογές όπου αναπτύσσονται υψηλές θερμοκρασίες. Τα κύρια σημεία που τα κάνουν να ξεχωρίζουν είναι η υψηλή αντοχή, η στιβαρότητα και η θερμική ευστάθεια.

2.11. Ίνες Φυσικών Ορυκτών

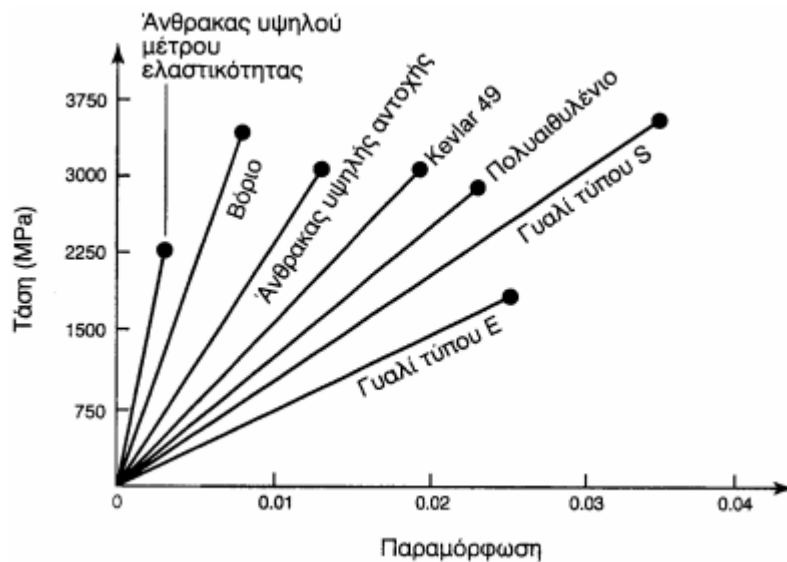
Ορυκτά που βρίσκονται σε ινώδη ή φυλλώδη μορφή δύναται να χρησιμοποιηθούν ως ενίσχυση χαμηλού κόστους αλλά περιορισμένων δυνατοτήτων. Τα πιο συνηθισμένα τέτοια υλικά είναι ο αμίαντος και η μαρμαρυγία(mica). Στον Πίνακα 2.4 φαίνονται οι τιμές της αντοχής σε εφελκυσμό και του μέτρου ελαστικότητας για τα δύο προαναφερθέντα υλικά.

Πίνακας 2.4: Η αντοχή σε εφελκυσμό και το μέτρο ελαστικότητας για τον αμίαντο και τη μαρμαρυγία.

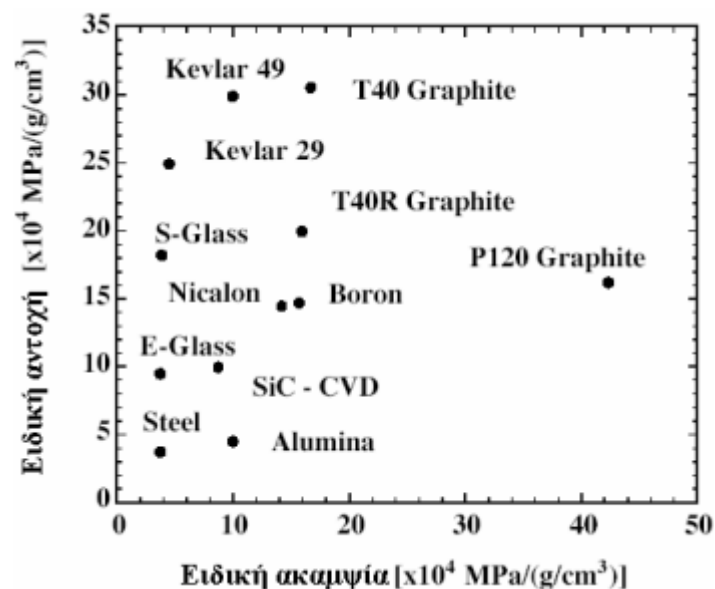
Ιδιότητες		Αμίαντος	Μαρμαρυγία
Αντοχή σε Εφελκυσμό (GPa)		Έως 5500	0.7-2.5
Μέτρο Ελαστικότητας (GPa)		~160	~220

2.12. Σύγκριση των Ενισχυτικών Ινών

Στην παράγραφο αυτή παρατίθενται κάποια συγκριτικά διαγράμματα και πίνακες μέσα από τα οποία μπορεί κανείς να σχηματίσει μια πρώτη εικόνα για τις δυνατότητες και την κατάταξη των υλικών.



Εικόνα 2.3: Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης για τα διάφορα υλικά.



Εικόνα 2.4: Διάγραμμα ειδικής αντοχής-ειδικής ακαμψίας για τα διάφορα είδη ινών.

Πίνακας 2.5: Σύγκριση θερμικής ευστάθειας ινών.

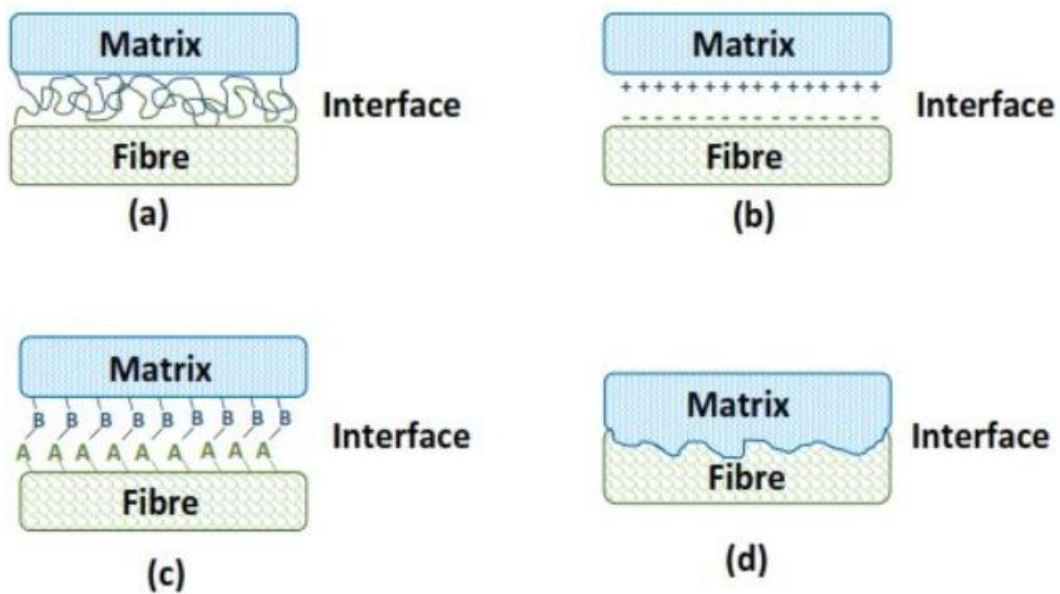
Ίνα	T _{max} (°C)
Spectra	150
Kevlar	250
Glass	800
SiC	1000
Alumina	1370
Carbon	2000*
*Παρουσία οξυγόνου: T _{max} =500°C	

Πίνακας 2.6: Σύγκριση παραμόρφωσης θραύσης ινών.

Ίνα	Παραμόρφωση Θραύσης(%)
Kevlar	3-4
Glass	2
Carbon	1
Ceramic	<1

2.13. Διεπιφάνεια Ίνας-Μήτρας

Η δομή και οι ιδιότητες της διεπιφάνειας ίνας-μήτρας παίζουν ένα σημαντικό ρόλο στις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των σύνθετων υλικών. Ειδικότερα οι μεγάλες διαφορές στις ελαστικές ιδιότητες της μήτρας και των ινών πρέπει να εξομαλύνονται μέσω της διεπιφάνειας ή διαφορετικά οι τάσεις που αναπτύσσονται στη μήτρα πρέπει να μεταφέρονται στην ίνα μέσω της διεπιφάνειας. Η διεπιφάνεια είναι ο κυρίαρχος παράγοντας που ελέγχει την αντοχή στη διάδοση των ρωγμών ή δυσθραυστότητα των σύνθετων υλικών και την συμπεριφορά τους σε υγρό και διαβρωτικό περιβάλλον. Τα σύνθετα υλικά με αδύναμη διεπιφάνεια έχουν σχετικά μικρή αντοχή και μέτρο, ενώ έχουν μεγάλη αντοχή σε θραύση. Αντίθετα εκείνα με ισχυρή διεπιφάνεια έχουν μεγάλη αντοχή και μέτρο αλλά μικρή παραμόρφωση θραύσης (δηλαδή είναι ψαθυρά). Η συμπεριφορά αυτή συνδέεται άμεσα με την ευκολία της αποκόλλησης (debonding) και της εξώλκυσης (pull-out) των ινών από την μήτρα. Δεδομένου ότι η φύση του δεσμού εξαρτάται από την μοριακή δομή και τις χημικές ιδιότητες της ίνας, καθώς και την μοριακή κινητικότητα των μακρομορίων της μήτρας, καθίσταται φανερό ότι η διεπιφάνεια διαφέρει σε κάθε σύστημα ίνας-μήτρας. Στις εικόνες που ακολουθούν παρουσιάζονται διάφορων ειδών διεπιφάνειες ανάμεσα σε ίνα και μήτρα.



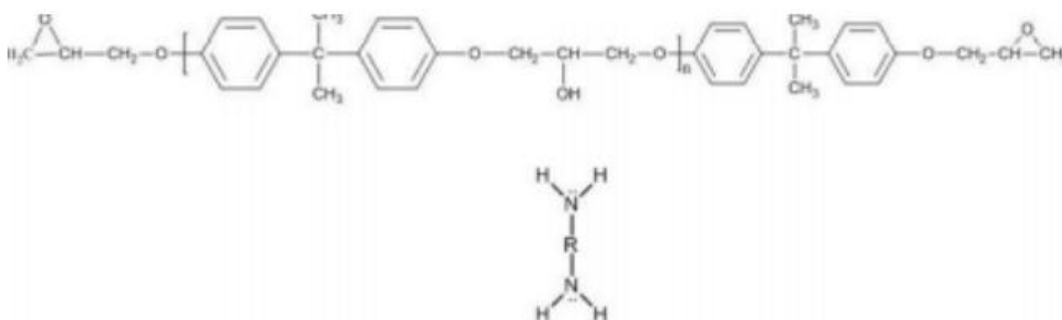
Εικόνα 2.5: Διάφορα είδη διεπιφανειών που σχηματίζονται σε συστήματα ίνας-μήτρας

Στην εικόνα α φαίνεται η διεπιφάνεια που προκύπτει εξαιτίας του μηχανισμού της διάχυσης, στη β επιτυγχάνεται σύνδεση λόγω ηλεκτροστατικών δυνάμεων, στη γ ίνα και μήτρα σχηματίζουν χημικούς δεσμούς ενώ στη δ η σύνδεση εξασφαλίζεται με δυνάμεις μηχανικής φύσεως.

3. Εποξειδικές Ρητίνες

3.1. Εισαγωγή στις εποξειδικές ρητίνες

Οι εποξειδικές ρητίνες αποτελούν το πλέον γνωστό και ευρέως χρησιμοποιούμενο είδος μήτρας. Ανήκουν στην οικογένεια των θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών και ξεχωρίζουν για την πολύ καλή τους συμπεριφορά σε περιβάλλοντα με υψηλές θερμοκρασίες και διάβρωση. Κατά τη διάρκεια του Β' Παγκοσμίου Πολέμου τα σύνθετα υλικά και μαζί τους οι εποξειδικές ρητίνες γνώρισαν μεγάλη ανάπτυξη, ωστόσο έκαναν την εμφάνισή τους στην αγορά το 1950. Οι ρητίνες αυτές περιέχουν κάποιο ή κάποιους χαρακτηριστικούς δακτύλιους στο μόριό τους με την ονομασία οξιρανικοί. Ανάλογα με τον αριθμό των οξιρανικών δακτυλίων στο μόριο των ρητινών διακρίνονται δύο είδη: i. οι διδραστικές και ii. οι πολυδραστικές. Οι διδραστικές ρητίνες κατέχουν δύο οξιρανικούς δακτύλιους ενώ οι πολυδραστικές τρεις ή περισσότερους. Οι οξιρανικοί δακτύλιοι έχουν τη δυνατότητα να αντιδρούν με μεγάλη ποικιλία οργανικών ενώσεων. Παρόλα αυτά για να επιτευχθεί η ένωση δύο μορίων με οξιρανικούς δακτύλιους στα άκρα τους απαιτείται ένα ακόμα μόριο που ξεκινά την αντίδραση ώστε να προκύψει η τελική ένωση και ονομάζεται σκληρυντής. Ως σκληρυντής μπορεί να χρησιμοποιηθεί κάποιος διδραστικός ανυδρίτης ή αμίνη ή κάποια άλλη ουσία. Σε κάποιες περιπτώσεις μπορεί να γίνει χρήση και κάποιων άλλων ουσιών που ονομάζονται εκκινητές, οι οποίοι βοηθούν να αρχίσει πιο ομαλά η αντίδραση. Συνήθως οι εποξειδικές ρητίνες που κυκλοφορούν στο εμπόριο είναι μίγματα μακρομορίων με τους οξιρανικούς δακτύλιους στα άκρα τους και πωλούνται μαζί με κατάλληλα συστήματα σκληρυντών και εκκινητών.



Εικόνα 3.1: Παράδειγμα διδραστικής ρητίνης με ένα οξιρανικό δακτύλιο σε κάθε άκρο του μακρομορίου και μία διαμίνη στο ρόλο του εκκινητή.

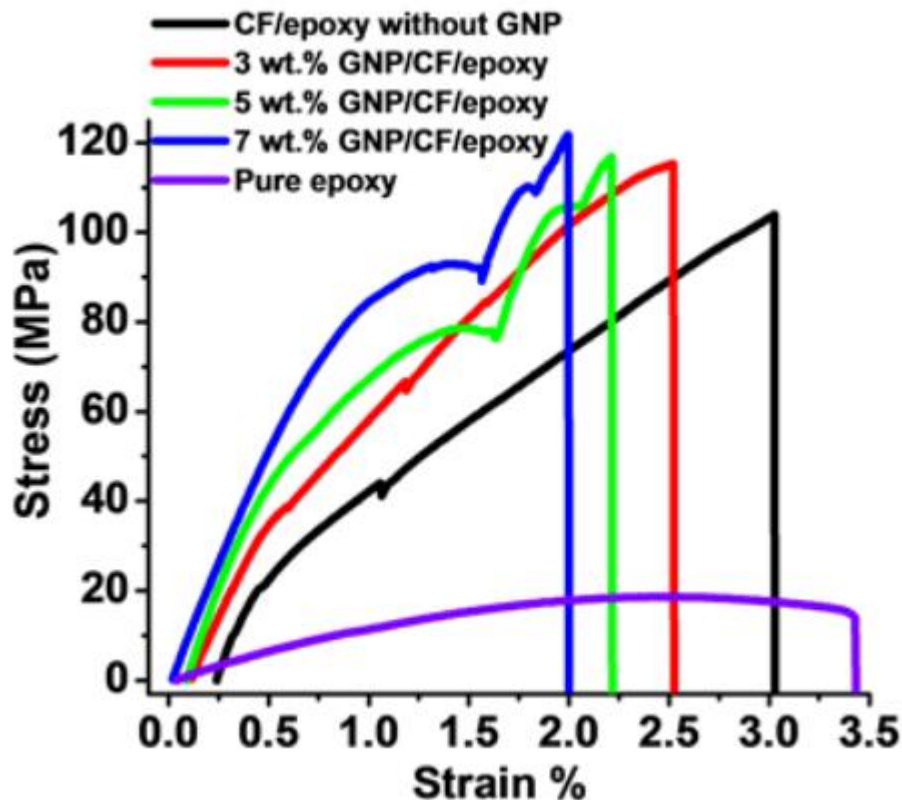
Κάθε μακρομόριο εποξειδικής ρητίνης αποτελείται από τουλάχιστον δύο επόξυ-ομάδες. Ανάλογα με τη σύστασή τους οι ρητίνες μπορούν να διαχωριστούν σε δύο είδη: i. τις στερεές και ii. τις ρευστές. Στην περίπτωση των στερεών ρητινών μοιάζουν με γυαλί και χαρακτηρίζονται από υψηλή αντίσταση τριβής και χημική αντίσταση. Πλεονεκτούν σε σχέση με τις υγρές όσον αφορά την εύκολη επεξεργασία τους, τη μηχανική αντοχή τους, την υψηλή χημική αντίσταση και το

πολύ καλό κολλώδες. Η ρητίνες με την παρουσία κατάλληλων σκληρυντών ξεκινούν να σχηματίζουν τρισδιάστατα δίκτυα μακρομορίων μέσω του μηχανισμού του πολυμερισμού. Ο πολυμερισμός έχει την ιδιότητα να αυξάνει την θερμοκρασία του συστήματος ρητίνης-σκληρυντή και αποτελεί μια εξώθερμη αντίδραση. Παραπάνω έγινε αναφορά στα πλεονεκτήματα των στερεών ρητινών έναντι των υγρών και ίσως διαμορφώθηκε μια αρνητική άποψη για αυτές. Για το λόγο αυτό κρίνεται απαραίτητο να αναδειχθούν και για αυτές τα δυνατά τους σημεία και οι πραγματικά πολύ καλές τους ιδιότητες. Οι υγρές εποξειδικές ρητίνες εμφανίζουν χαμηλή υδροσκοπικότητα, καλή διαστατική σταθερότητα και αρκετά μεγάλη αντοχή στην επίδραση διαβρωτικών παραγόντων. Επιπλέον μπορούν να κατεργαστούν με σχετική ευκολία λόγω του χαμηλού ιξώδους που εμφανίζουν. Αυτό όμως εξαρτάται αρκετά και από τα πρόσθετα που μπορεί να προστεθούν και την περιεκτικότητα στην οποία θα εισαχθούν στο σύστημα ρητίνης και σκληρυντή. Ακόμα, οι ρητίνες αυτές έχουν αξιόλογες μηχανικές ιδιότητες που της οφείλουν στη μικρή συστολή που παρουσιάζουν και στην απουσία εναπομενουσών τάσεων. Διακρίνονται για την πολύ υψηλή δύναμη συγκόλλησης που είναι από τις μεγαλύτερες που έχουν παρατηρηθεί στο σύνολο της σύγχρονης βιομηχανίας πλαστικών. Μια ακόμα χαρακτηριστική ιδιότητά τους που σε άλλες εφαρμογές λειτουργεί ευεργετικά και σε άλλες αποτελεί τροχοπέδη είναι η πολύ καλή μονωτική τους ικανότητα. Οι ρητίνες αποτελούν πολύ καλούς μονωτές, ενώ αποκτούν χαρακτηριστικά αγωγού με την προσθήκη κατάλληλων σωματιδίων όπως τα διάφορα είδη νανοσωματιδίων γραφενίου. Η δυνατότητα ανάμιξής τους με πολλά είδη πρόσθετων με σκοπό την τροποποίηση των χαρακτηριστικών ιδιοτήτων τους τις καθιστά ικανές να ανταπεξέλθουν στις απαιτήσεις ποικίλων εφαρμογών.

3.2. Ιδιότητες των εποξειδικών ρητινών

3.2.1. Μηχανικές Ιδιότητες

Οι θερμοσκληρυνόμενες εποξειδικές ρητίνες παρουσιάζουν αξιόλογες μηχανικές ιδιότητες σε σύγκριση με άλλες θερμοπλαστικές μήτρες, οι οποίες δεν επηρεάζονται δραματικά από τη θερμοκρασία και διαθέτουν υψηλότερη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες που παρατηρούνται στην πλειονότητα των ρητινών που χρησιμοποιούνται για τις παρασκευές σύνθετων υλικών είναι η καλή πρόσφυση στα συστήματα ινών-μήτρας, υψηλή αντοχή σε θραύση, χαμηλή περιβαλλοντική υποβάθμιση και γενικότερα καλή μηχανική συμπεριφορά. Το μέτρο ελαστικότητας είναι κάπου 3.5 GPa, η αντοχή σε εφελκυσμό βρίσκεται στο εύρος 50 έως 80 MPa, η μέγιστη παραμόρφωση κυμαίνεται μεταξύ 2 έως 5% και η αντοχή σε κάμψη λαμβάνει τιμές 100 μέχρι και 140 MPa. Στο ακόλουθο διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης δίνονται συγκριτικά οι καμπύλες για απλή εποξειδική ρητίνη, για ενισχυμένη με ίνες άνθρακα και για ενισχυμένη με ίνες άνθρακα και νανοσωματίδια γραφενίου σε διάφορες περιεκτικότητες.



Εικόνα 3.2: Συγκριτικό διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης για απλή εποξειδική ρητίνη, εποξειδική ρητίνη ενισχυμένη με ίνες άνθρακα και εποξειδική ρητίνη με ίνες άνθρακα και νανοσωματίδια γραφενίου.

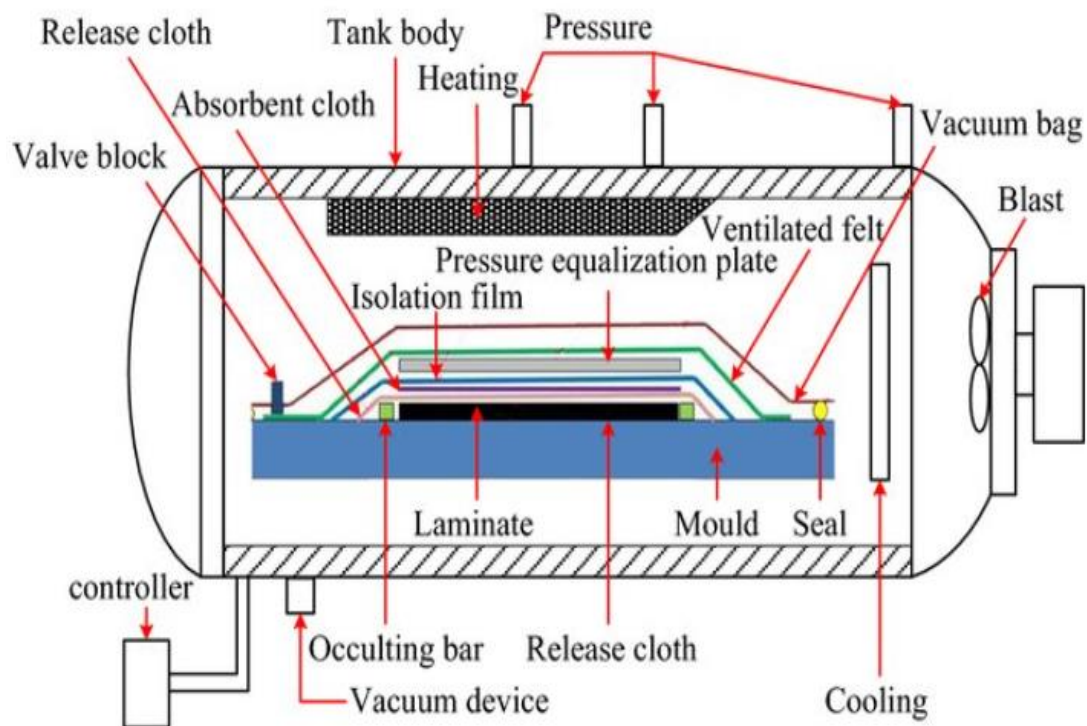
Παρατηρεί κανείς πως η αντοχή της ρητίνης είναι σχετικά χαμηλή αλλά λαμβάνει σημαντική παραμόρφωση πριν φτάσει στην αστοχία. Η κατάσταση αλλάζει άρδην όταν εισάγονται σε αυτή οι ίνες και τα νανοσωματίδια με αποτέλεσμα να προκύπτει ένα τελικό προϊόν με πολλαπλάσια αντοχή της απλής ρητίνης. Για να λειτουργεί σωστά ένα τέτοιο σύστημα ρητίνης-ινών και να έχει το επιθυμητό αποτέλεσμα όπως πρέπει η πρόσφυση μεταξύ των ινών και της μήτρας να είναι ιδιαίτερα υψηλή, ώστε να μεταφέρονται τα φορτία στην ενίσχυση κατάλληλα. Με την επίτευξη καλής πρόσφυσης μειώνεται ο κίνδυνος να συμβεί θραύση των ινών ή αποκόλληση της μήτρας από τις ίνες κατά τη διάρκεια επιβολής φορτίων. Γενικά οι εποξειδικές ρητίνες εμφανίζουν υψηλή πρόσφυση με την ενίσχυση, διότι έχουν χαμηλό ιξώδες σε συγκεκριμένο θερμοκρασιακό εύρος με αποτέλεσμα να διαχέονται εύκολα μεταξύ των ινών. Ένα άλλο συμπέρασμα που εξάγει κάποιος από το παραπάνω διάγραμμα είναι πως έχει αρκετά καλή αντοχή σε θραύση. Αυτό σημαίνει πως αντιστέκεται στη διάδοση ρωγμών στο εσωτερικό της και προκύπτει από το γεγονός πως παίρνει σχετικά μεγάλη παραμόρφωση μέχρι να φτάσει στη θραύση. Ωστόσο πρέπει να σημειωθεί πως αυτό αποτελεί μια εκτίμηση αφού ο ακριβής προσδιορισμός της συμπεριφοράς της κατά τη μετάδοση ρωγμής είναι πολύ δύσκολος.

3.2.2. Ηλεκτρικές & Θερμικές Ιδιότητες

Οι εποξειδικές ρητίνες δε φημίζονται για τις ηλεκτρικές και θερμικές τους ιδιότητες. Στην πραγματικότητα αποτελούν μονωτές του ηλεκτρικού ρεύματος, όπως άλλωστε και τα περισσότερα πολυμερή, ενώ και η θερμική αγωγιμότητά τους δεν αποτελεί κάτι το αξιοσημείωτο αφού κυμαίνεται στο εύρος 0.1 έως 0.5 W/(m·K). Επιπλέον διαθέτουν αρκετά μεγάλο συντελεστή θερμικής διαστολής με αντίκτυπο να προκύπτουν θερμικές τάσεις στο σύνθετο, γεγονός που αποτελεί σημαντικό μειονέκτημα για τη χρήση τους.

3.3. Επεξεργασία εποξειδικών ρητινών

Οι ρητίνες για να αποκτήσουν την τελική τους δομή και κατ' επέκταση τις ιδιότητες για τις οποίες έγινε λόγος προηγουμένως πρέπει να περάσουν από μια θερμική διεργασία που λέγεται σκλήρυνση, γνωστή ευρέως ως curing. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αυτής σχηματίζονται οι σταυροδεσμοί και διαμορφώνεται το τρισδιάστατο μοριακό δίκτυο του τελικού προϊόντος. Η ποιότητα και οι ιδιότητες που θα έχει αυτό καθορίζονται από το μήκος των μακρομοριακών αλυσίδων και το πλήθος των σταυροδεσμών. Κατά τη διάρκεια του curing πραγματοποιείται θέρμανση και ψύξη με συγκεκριμένους ρυθμούς ενώ παράλληλα επιβάλλεται κάποια πίεση. Η διαδικασία μπορεί να χρειαστεί να πραγματοποιηθεί και σε συνθήκες κενού ανάλογα με τα υλικά και της απαιτήσεις της εκάστοτε εφαρμογής. Η διαδικασία αυτή επιταχύνει τις χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στο εσωτερικό του υλικού και ρυθμίζει θα έλεγε κανείς τη δομή του. Μετά τη διαδικασία αυτή συνήθως ακολουθεί μια ακόμα θερμική κατεργασία, το λεγόμενο post curing, κατά την οποία η θερμοκρασία λαμβάνει υψηλότερες τιμές για ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα και επιτυγχάνεται η σταθεροποίηση των ιδιοτήτων του προϊόντος. Η επιλογή των χαρακτηριστικών του curing επηρεάζει δεόντως την επιτυχία του τελικού αποτελέσματος. Μια σωστή επιλογή πρέπει να επιτρέπει τον πολυμερισμό της ρητίνης σε όλο τον όγκο της, να πετυχαίνει τη βέλτιστη διάρκεια πολυμερισμού και να απομακρύνει τα εκλυόμενα αέρια. Επίσης είναι πολύ σημαντικό να επιλεγθούν κατάλληλοι ρυθμοί ανόδου και καθόδου της θερμοκρασίας καθώς και θερμοκρασιακό εύρος. Όσο πιο μεγάλες είναι η τιμές της θερμοκρασίας κατά τη διαδικασία του curing, τόσο πιο μεγάλη θα είναι και η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g της ρητίνης. Στην ακόλουθη εικόνα δίνεται επιγραμματικά μια διάταξη autoclave με την οποία πραγματοποιείται η διαδικασία του curing.



Εικόνα 3.3: Ενδεικτικό σκίτσο μιας διάταξης autoclave και των δομικών του στοιχείων

Στην αμέσως επόμενη εικόνα φαίνεται μια πραγματική μηχανή autoclave.



Εικόνα 3.4: Διάταξη autoclave

3.4. Εφαρμογές της εποξειδικής ρητίνης

Οι εποξειδικές ρητίνες βρίσκουν ευρεία χρήση στον τεχνολογικό τομέα εξαιτίας των ιδιοτήτων τους, που αναφέρθηκαν παραπάνω, της ευκολίας στη διεργασία τους αλλά και του σχετικά χαμηλού κόστους τους. Ακολούθως αναφέρονται κάποια από τα πιο χαρακτηριστικά πεδία εφαρμογής τους .

ι. Συγκολλήσεις

Τα εποξειδικά χρησιμοποιούνται σε πληθώρα εφαρμογών, από πιο εξεζητημένες και με υψηλές απαιτήσεις έως πιο απλές και καθημερινές, για τη συγκόλληση δομικών στοιχείων. Κατασκευές όπως τα αεροσκάφη, τα αυτοκίνητα, τα πλοία, οι πύραυλοι, κ.α περιλαμβάνουν υψηλών προδιαγραφών εποξειδικές ρητίνες λόγω των απαιτήσεων για μεγάλη αντοχή πρόσφυσης. Τα εποξειδικά έχουν την ικανότητα να συγκολλούν υλικά όπως τα μέταλλα, το ξύλο, το γυαλί, οι πέτρες και τα πλαστικά. Ωστόσο πέρα από την ποικιλία υλικών που δύνανται να συγκολλήσουν παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλία και στα χαρακτηριστικά που φέρουν. Υπάρχουν εποξειδικά συγκολλητικά που είναι εύκαμπτα, δύσκαμπτα, διαφανή, αδιαφανή, σκληρυνώμενα γρήγορα, σκληρυνώμενα αργά, με υψηλές μονωτικές ιδιότητες όσον αφορά το περιβάλλον και πολλά άλλα, με αποτέλεσμα να έχουν τη δυνατότητα να καλύψουν μια ευρεία γκάμα εφαρμογών.

ii. Αεροδιαστημικές εφαρμογές

Οι εποξειδικές ρητίνες αποτελούν δομικό υλικό για πολλά από τα εξαρτήματα που κατασκευάζονται για αυτού του είδους εφαρμογές. Χρησιμοποιούνται κυρίως ως μητρική φάση για την κατασκευή συνθέτων και συνήθως ενισχύονται με ίνες άνθρακα, γυαλιού, βορίου και Kevlar. Πέραν τούτου χρησιμοποιούνται και ως συγκολλητικά μέσα.

iii. Ναυτιλιακές εφαρμογές

Στη ναυτιλία χρησιμοποιούνται ως μήτρα που στη συνέχεια ενισχύεται για την κατασκευή δομικών στοιχείων. Επιλέγονται λόγω της πολύ καλής τους αντοχής στη διάβρωση σε συνδυασμό βέβαια με τις καλές μηχανικές ιδιότητές τους. Επιπλέον χρησιμοποιούνται για την επισκευή και συναρμολόγηση σκαφών. Ωστόσο σε αυτή την περίπτωση υπάρχει η ανάγκη να επικαλυφθούν λόγω της αρνητικής επίδρασης που έχει η UV ακτινοβολία σε αυτά.

iv. Εφαρμογές στα ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά

Τα εποξειδικά αποτελούν πολλοί καλούς μονωτές του ηλεκτρικού ρεύματος, γεγονός που τα καθιστά πολύ χρήσιμα στην κατασκευή ηλεκτρονικών στοιχείων και κυκλωμάτων, γεννητριών, μετασχηματιστών, κινητήρων, κ.α. Επίσης έχουν το πλεονέκτημα πως έχουν υψηλή αντοχή σε διάβρωση και μπορούν να

χρησιμοποιηθούν για να καλύπτουν και να προστατεύουν ηλεκτρονικά συστήματα και ηλεκτρικές διατάξεις από σκόνες και υγρασίες.

ν. Εφαρμογές στις κατασκευές

Τα εποξειδικά εφαρμόζονται στη βιομηχανία είτε ως εργαλεία παραγωγής είτε ως δομικά υλικά. Πολλά καλούπια, μοντέλα, αντικολλητικά φύλλα και βοηθήματα στη παραγωγή είναι κατασκευασμένα από εποξειδικά υλικά. Ακόμη, με την προσθήκη κάποιων ενισχύσεων, χρησιμοποιούνται για την κατασκευή στοιχείων καθώς δίνουν υψηλού επιπέδου προϊόντα με πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες και καλή αντοχή σε διάβρωση και θερμικές καταπονήσεις.

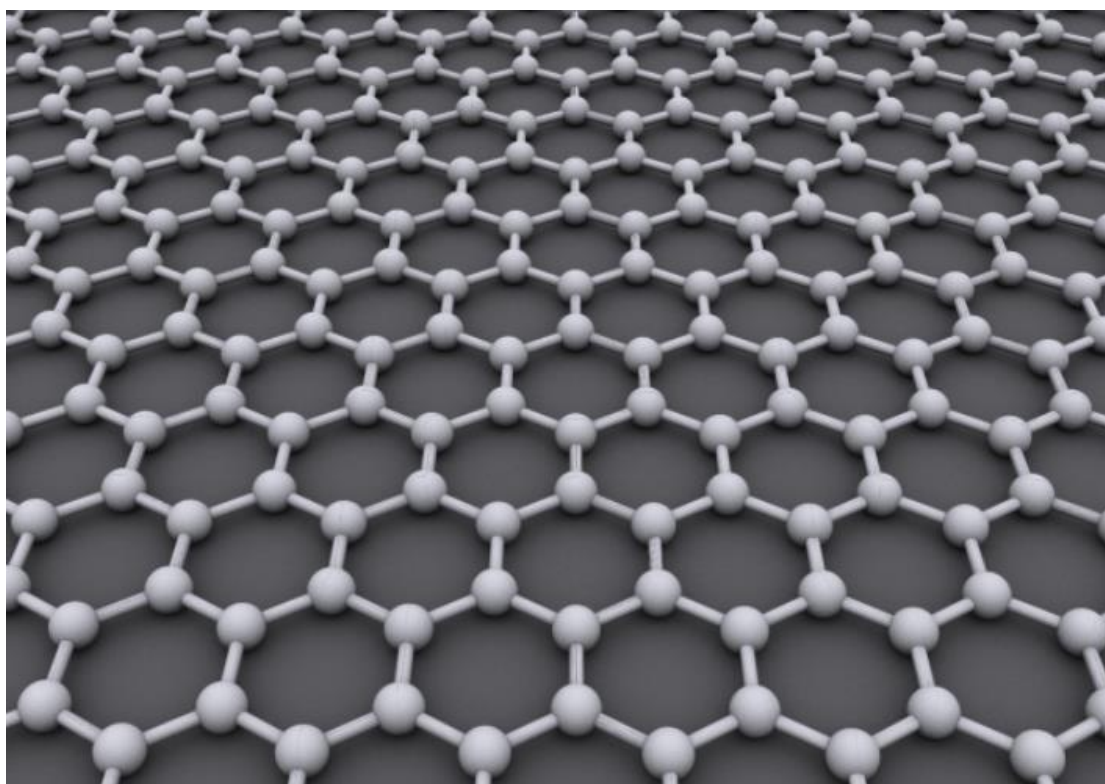
4. Γραφένιο

4.1. Εισαγωγή στο γραφένιο

Ο άνθρακας είναι ένα χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό έξι (6) που ανήκει στα αμέταλλα. Ανήκει στην ομάδα δέκα τέσσερα (14) του περιοδικού πίνακα και έχει τέσσερα (4) ελεύθερα ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στοιβάδα. Το χαρακτηριστικό αυτό του δίνει τη δυνατότητα να σχηματίζει ομοιοπολικούς δεσμούς και να παράγει μεγάλη ποικιλία αλλότροπων και διάφορους συνδυασμούς με ξεχωριστές ιδιότητες ανάλογα με τη διαμόρφωση της ηλεκτρονιακής δομής τους. Αποτελεί το στοιχείο με το μεγαλύτερο αριθμό πιθανών χημικών ενώσεων και δεν κατέχει τυχαία τον τίτλο του «Βασιλιά των Στοιχείων». Οι ενώσεις που προκύπτουν από τον άνθρακα διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στην ύπαρξη και διατήρηση της ζωής. Όλοι οι έμβιοι οργανισμοί απαιτούν ενέργεια για να εξασφαλίσουν την επιβίωσή και την εξέλιξή τους, και κατά τον ίδιο τρόπο το οικοσύστημα και οι άβιοι οργανισμοί χρειάζονται ενέργεια για να μεταβληθούν. Η ροή ενέργειας είναι το βασικό συστατικό της ζωής και η διάσπαση οργανικών ενώσεων (χημικές ενώσεις που περιέχουν άνθρακα) αποτελεί τη κύρια διαδικασία παραγωγής ενέργειας. Ο άνθρακας συντροφεύει το ανθρώπινο είδος από τα πρώτα κιόλας χρόνια ύπαρξής του, και τα αλλότροπα και οι ενώσεις του έχουν συντελέσει στην ανάπτυξη και κυριαρχία του. Με το πέρασμα των ετών και την άνθηση της επιστήμης, ο άνθρακας έγινε ένα από τα πιο καυτά θέματα έρευνας. Τα αλλότροπα και οι ενώσεις του αναλύθηκαν σε βάθος και κατηγοριοποιήθηκαν με βάση τα χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες τους. Οι επιστήμονες κατανόησαν καλύτερα αυτό το στοιχείο και τις ικανότητές του και άρχισαν να δημιουργούν νέες ενώσεις με συγκεκριμένες ιδιότητες ανάλογα με τις ανάγκες της εκάστοτε εφαρμογής.

Το γραφένιο είναι και αυτό ένα από τα πολλά αλλότροπα του άνθρακα, ωστόσο είναι το περισσότερο υποσχόμενο για το μέλλον. Το σημείο αφετηρίας αυτού του επαναστατικού υλικού εντοπίζεται πίσω στο 1947, όταν ο P.R. Wallace προσπαθούσε να εξερευνήσει τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του τρισδιάστατου (3D) γραφίτη. Διάφορες πτυχές του υλικού ερευνήθηκαν έκτοτε, παρόλα αυτά η πλήρης απομόνωση του γραφενίου ήρθε το 2004 με τη χρήση της μεθόδου Scotch tape και επιτεύχθηκε από τους Andre Geim και Konstantin Novoselov στο Πανεπιστήμιο του Manchester. Λίγα χρόνια αργότερα, το 2010, αυτή τους η ανακάλυψη θα τους χάριζε το βραβείο Nobel. Το γραφένιο είναι μια δισδιάστατη (2D) δομή ανθράκων στην οποία τα άτομα του άνθρακα βρίσκονται σε συγκεκριμένες θέσεις σε εξαγωνικές κυψελίδες και δημιουργούν ένα φύλλο άνθρακα με πάχος τάξης μεγέθους ενός ατόμου. Ανάλογα με την κατασκευή του φύλλου μπορούν να προκύψουν διαφορετικά αλλότροπα. Εάν αποκτήσει σφαιρικό σχήμα δημιουργείται ένα αλλότροπο που ονομάζεται φουλερένιο. Ένα άλλο είδος αλλότροπου είναι οι νανοσωλήνες στην περίπτωση των οποίων το φύλλο παίρνει κυλινδρικό σχήμα. Τα τελευταία χρόνια γίνεται πολύς λόγος για το γραφένιο και έχει γίνει ευρέως γνωστό για τις αξιοσημείωτες μηχανικές,

ηλεκτρικές, θερμικές και οπτικές ιδιότητές του που οφείλονται κατά κύριο λόγο στην ηλεκτρονική δομή του. Πιο συγκεκριμένα τα ηλεκτρόνια των $2s, 2p_x$ και $2p_y$ τροχιακών συνδέονται με ισχυρούς δεσμούς σ και σχηματίζουν υβριδικά τροχιακά sp^2 και τα εναπομείναντα ηλεκτρόνια $2p_z$ τροχιακού σχηματίζουν δεσμούς π και απλά τροχιακά p . Αυτοί οι εύρωστοι δεσμοί σ είναι υπεύθυνοι για τις απίθανες μηχανικές ιδιότητες του γραφενίου. Τα $2p_z$ ηλεκτρόνια που σχηματίζουν τους δεσμούς π συνδέονται ασθενώς με τον πυρήνα των ατόμων με αποτέλεσμα να εμφανίζουν μια σχετική ελευθερία κίνησης που δίνει στο γραφένιο μια ιδιαίτερη ηλεκτρική συμπεριφορά.



Εικόνα 4.1: Το κρυσταλλικό πλέγμα του γραφενίου.

4.2. Ιδιότητες του γραφενίου

Όπως έχει εννοηθεί παραπάνω το γραφένιο είναι ένα υλικό στην αιχμή της τεχνολογίας με ιδιαίτερη ηλεκτρονική δομή που επηρεάζει δεόντως τις ιδιότητές του. Είναι παράξενο και την ίδια στιγμή αξιοθαύμαστο το γεγονός πως αυτό το υλικό έχει τη δυνατότητα να συνδυάζει τόσα καλά χαρακτηριστικά και ιδιότητες χωρίς να επηρεάζει το ένα το άλλο με αρνητικό τρόπο. Δεν είναι λίγοι αυτοί που έχουν ήδη κατατάξει το γραφένιο μεταξύ άλλων χαρακτηριστικών υλικών που έχουν αφήσει το στίγμα τους σε ολόκληρες δεκαετίες ή ακόμα και αιώνες της ανθρώπινης ιστορίας. Το γραφένιο είναι ισχυρότερο από το χάλυβα, ελαφρύτερο από το χαρτί και καλύτερος αγωγός από το χαλκό, ωστόσο η συμπεριφορά του δεν έχει κατανοηθεί πλήρως ακόμα ώστε να εξαχθούν στο έπακρο όλες οι δυνατότητές του για τις

εφαρμογές. Στις ακόλουθες παραγράφους γίνεται προσπάθεια να δοθούν περισσότερες λεπτομέρειες αναφορικά με τις ιδιότητές του και να ποσοτικοποιηθούν και να συγκριθούν με αυτές άλλων συμβατικών υλικών.

4.2.1. Μηχανικές Ιδιότητες

Ένα φύλλο γραφενίου χωρίς ατέλειες έχει μέτρο ελαστικότητας της τάξεως του 1 TPa και μέγιστη αντοχή σε εφελκυσμό που αγγίζει τα 130 GPa, γεγονός που καθιστά το γραφένιο το ισχυρότερο υλικό που έχει ανακαλυφθεί ποτέ. Παρά ταύτα διατηρεί αξιοσημείωτες ελαστικές ιδιότητες, αφού μπορεί να επιμηκυνθεί έως και 20% του αρχικού του μήκους χωρίς να επέλθει αστοχία. Παράλληλα έχει πολύ χαμηλό βάρος και πιο συγκεκριμένα 0.77 mg/m^2 . Για να γίνουν πιο κατανοητά όσα αναφέρονται γίνεται μια γρήγορη σύγκριση κατά την οποία προκύπτει πως το γραφένιο είναι 200 φορές πιο ισχυρό από το δομικό χάλυβα και το Kevlar, ενώ παράλληλα ζυγίζει 1000 φορές λιγότερο από ίδιου εμβαδού χαρτί. Αυτός ο συνδυασμός το καθιστά ένα από τα πιο καυτά θέματα της επικαιρότητα στον τομέα της μηχανικής και των υλικών.

4.2.2. Ηλεκτρικές Ιδιότητες

Η ηλεκτρική συμπεριφορά του γραφενίου προσδιορίζεται από την ηλεκτρονιακή του δομή και κυρίως από τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στην εξωτερική στοιβάδα. Οι ηλεκτρομαγνητικής φύσεως δυνάμεις, που ασκούνται από τον πυρήνα του ατόμου στα εξωτερικά ηλεκτρόνια, είναι σχετικά μικρές. Κατά συνέπεια έχουν την δυνατότητα να κινηθούν και να ξεφύγουν από την αρχική τους θέση, και υπό την επήρεια ενός αρκετά ισχυρού ηλεκτρικού πεδίου μπορούν να «ρεύσουν» και να δημιουργήσουν ηλεκτρικό ρεύμα. Γενικά το γραφένιο παρουσιάζει ηλεκτρική αντίσταση της τάξεως του $10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$, η οποία είναι περίπου 35% μικρότερη από την αντίστοιχη του χαλκού, και πυκνότητα ηλεκτρικού ρεύματος που είναι σχεδόν 1000 φορές αυτής του χαλκού. Χρησιμοποιώντας συγκεκριμένες μεθόδους το γραφένιο μπορεί να μετατραπεί σε υπεραγωγό και να αυξηθεί η αποδοτικότητα μεταφοράς ηλεκτρικής ισχύος του σε σχεδόν 100%. Παρότι το γραφένιο αποτελεί τον καλύτερο αγωγό που υπάρχει, δεν έχει ενεργειακό χάσμα με αποτέλεσμα να είναι ακατάλληλο για χρήση σε τρανζίστορ και άλλες εφαρμογές της μικροηλεκτρονικής. Ωστόσο αξίζει να σημειωθεί πως τα τελευταία χρόνια έχει γίνει και συνεχίζει να γίνεται μεγάλη προσπάθεια προς αυτή την κατεύθυνση και υπάρχει συνεχής βελτίωση.

4.2.3. Θερμικές Ιδιότητες

Στις προηγούμενες παραγράφους αναφέρθηκαν οι αξιοσημείωτες μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες του γραφενίου, ωστόσο οι εκπλήξεις που επιφυλάσσει αυτό το καινοτόμο υλικό δεν σταματούν εκεί καθώς παρουσιάζει απίστευτα υψηλές τιμές θερμικής αγωγιμότητας που κυμαίνονται στο εύρος των 3000 έως 5000 W/m·K σε θερμοκρασία δωματίου. Οι τιμές αυτές καθιστούν το γραφένιο έναν από τους

καλύτερους αγωγούς θερμότητας στον πλανήτη αφήνοντας πολύ πίσω τους νανοσωλήνες άνθρακα, τον πυρολυτικό γραφίτη και το διαμάντι, και αποτελούν το λόγο που μεγάλος αριθμός εργασιών αφορούν τους τρόπους με τους οποίους μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη διαχείριση της θερμότητας σε διάφορες εφαρμογές. Κάποιες από αυτές τις εργασίες έχουν δείξει πως η δυνατότητα μεταφοράς θερμότητας εξαρτάται από το μέγεθος του δείγματος και πως όσο αυτό μεγαλώνει τόσο αυξάνεται και η αγωγιμότητα. Επιπλέον, οι επιστήμονες παρατήρησαν πως η αγωγιμότητα αυξάνεται λογαριθμικά, αλλά δεν είναι σίγουροι για ποιο λόγο συμβαίνει αυτό. Κάποιοι υποστηρίζουν πως αυτή η συμπεριφορά σχετίζεται με τη σταθερή ηλεκτρονική δομή του υλικού και με το γεγονός πως είναι δισδιάστατο (2D).

4.2.4. Οπτικές Ιδιότητες

Οι οπτικές ιδιότητες του γραφενίου παρουσιάζουν επίσης ενδιαφέρον. Μια απλή στρώση έχει την ικανότητα να απορροφά κοντά στο 2.3% λευκού φωτός (απορροφά μια ευρεία κλίμακα φασμάτων φωτός διαφορετικών συχνοτήτων), επιτρέπει να περάσει το 97.7% και αντανακλά ένα πολύ μικρό μέρος του κοντά στο 0.1%. Η απορρόφηση του φωτός αυξάνεται γραμμικά καθώς αυξάνονται οι στρώσεις.

4.3. Μέθοδοι Παρασκευής Γραφενίου

Λαμβάνοντας υπόψη όλες τις προηγούμενες πληροφορίες σχετικά με τις ιδιότητες, προκύπτει εύκολα στο συμπέρασμα πως το γραφένιο αποτελεί μία από τις πιο σημαντικές ανακαλύψεις των τελευταίων δεκαετιών. Ο τεχνολογικός κόσμος αξιώνει μεγάλες προσδοκίες από αυτό το νέο υλικό και πιέζει τα όρια με σκοπό την καλύτερη κατανόησή του και την διαμόρφωσή του ώστε να είναι ευέλικτο και εφαρμόσιμο σε όσο το δυνατόν μεγαλύτερο εύρος εφαρμογών. Ωστόσο, η παρασκευή του γραφενίου βρίσκεται στα πρώτα βήματα με αποτέλεσμα τα κόστη να είναι ιδιαίτερα υψηλά ενώ η ποιότητα και η ακρίβεια των χρησιμοποιούμενων μεθόδων αποτελούν ένα εξίσου σοβαρό πρόβλημα. Οι μέθοδοι παρασκευής κατηγοριοποιούνται στις λεγόμενες top-down και bottom-up ανάλογα με τον τρόπο που σχηματίζεται το γραφένιο. Στις επόμενες παραγράφους αναφέρουμε τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες μεθόδους για την δημιουργία γραφενίου και τις αναλύουμε εν μέρει με στόχο να διαμορφώσουμε μια πιο σφαιρική εικόνα αναφορικά με το υλικό.

4.3.1. Ξηρά ή Μηχανική Αποφλοιώση

Η ξηρά ή μηχανική αποφλοιώση αποτελεί την εξέλιξη της αρχικής μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε από τους Andre Geim και Konstantin Novoselov το 2004 (the Scotch-tape method). Πιο συγκεκριμένα πρόκειται για μια διαδικασία διαχωρισμού του γραφίτη, ενός πολυστρωματικού υλικού, σε στρώσεις με πάχος τάξεως μεγέθους ατόμου εφαρμόζοντας φορτίσεις μηχανικής, ηλεκτροστατικής ή ηλεκτρομαγνητικής φύσεως με σκοπό να ξεπεραστούν οι δυνάμεις συνοχής των ατόμων. Η διαδικασία

αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί σε τυπικές συνθήκες περιβάλλοντος, σε συνθήκες κενού ή ακόμα και σε αδρανές περιβάλλον.

4.3.2. Υγρή αποφλοιώση

Η υγρή αποφλοιώση είναι μια μέθοδος που δημοσιεύτηκε για πρώτη φορά το 2008 και η ανάπτυξή της προήλθε από την ανάγκη για μεγαλύτερης κλίμακας παραγωγή γραφενίου. Η βασική ιδέα πάνω στην οποία στηρίζεται η μέθοδος είναι να χρησιμοποιηθεί ένας διαλύτης με αντίστοιχη επιφανειακή τάση με αυτή του γραφίτη και να παρασχεθεί η απαραίτητη ποσότητα ενέργειας ούτως ώστε να πραγματοποιηθεί η απολέπιση του γραφίτη σε στρώσεις ή αν δύναται ακόμα και σε μία στρώση γραφενίου. Οι κυριότερες τεχνικές χορήγησης της απαιτούμενης ενέργειας είναι οι υπέρηχοι και η φυγοκέντρηση και οι πιο κοινοί διαλύτες που εφαρμόζονται είναι η Ν μεθυλο-πυρρολιδόνη, το διμεθυλοακεταμίδιο (DMA), η γ-βουτυρολακτόνη (GBL), το διμεθυλο αιθυλενουρίας (DMEU), διμεθυλοφορμίδιο (DMF). Η μέθοδος αυτή είναι αρκετά απλή και δίνει μια απάντηση στο πρόβλημα παραγωγής γραφενίου σε μεγαλύτερες ποσότητες, ωστόσο δεν είναι επαρκής για συγκεκριμένες εφαρμογές λόγω της μεγάλης κατανομής του μεγέθους του γραφενίου που παράγεται. Επιπλέον η εφαρμογή της μεθόδου αυτής απαιτεί αρκετή προσοχή, καθώς ορισμένα από τα διαλύματα που χρησιμοποιούνται μπορεί να είναι επικίνδυνα και επιβλαβή.

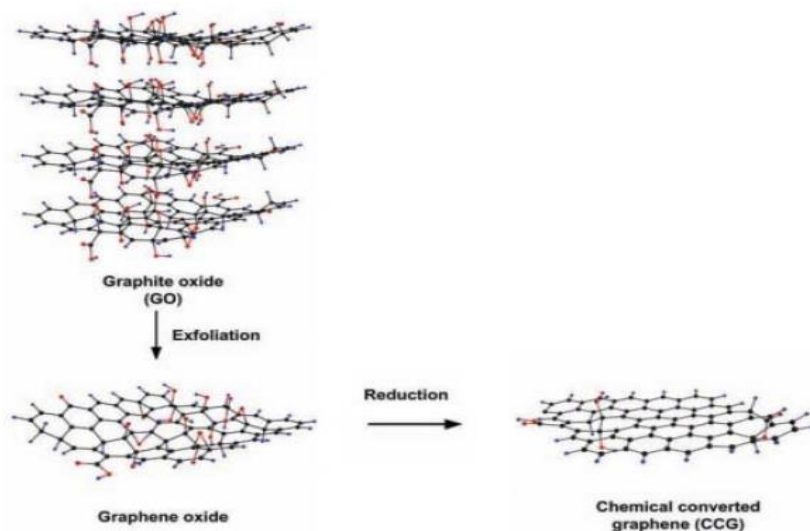
4.3.3. Χημική Εναπόθεση Ατμών (CVD)

Η χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Decomposition-CVD) είναι μία από τις πιο δημοφιλείς μεθόδους παραγωγής γραφενίου στο βιομηχανικό περιβάλλον. Είναι μία μέθοδος bottom-up που χρησιμοποιείται πολύ διότι το τελικό προϊόν έχει πάρα πολύ καλές ιδιότητες. Το γραφένιο που παράγεται είναι υψηλής ποιότητας με πολύ λίγες ατέλειες. Παρά ταύτα η μέθοδος παρουσιάζει αρκετές αδυναμίες καθώς το παραγόμενο γραφένιο είναι ακόμα περιορισμένου μεγέθους και συγκέντρωσης, και χρειάζεται να απομακρύνεται από τη μεταλλική επιφάνεια ούτως ώστε να αποθηκευτεί και ύστερα να χρησιμοποιηθεί σε διάφορες εφαρμογές. Η συνολική διαδικασία δεν έχει κατανοηθεί πλήρως με αποτέλεσμα τα προϊόντα να μην ανταποκρίνονται στις απαιτήσεις. Πολλοί ερευνητές έχουν εστιάσει στη βελτιστοποίησή της για να παράγεται γραφένιο με πολύ καλές ιδιότητες και για να χρησιμοποιούνται αέρια που δεν είναι επιβλαβή. Στη μέθοδο της χημικής εναπόθεσης ατμών, αέρια τα οποία περιέχουν άνθρακα έρχονται σε επαφή και αντιδρούν με μία μεταλλική επιφάνεια που ονομάζεται υπόστρωμα υπό την επίδραση υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας. Διακρίνονται δύο στάδια για την πραγματοποίηση της διαδικασίας. Το πρώτο στάδιο είναι η πυρόλυση ενός υλικού για να προκύψει άνθρακας. Το δεύτερο είναι ο σχηματισμός της δομής του γραφενίου πάνω στο μεταλλικό υπόστρωμα κάνοντας χρήση των ατόμων άνθρακα που έχουν προκύψει από το πρώτο στάδιο. Η όλη διαδικασία λαμβάνει μέρος σε ένα θάλαμο ανάμειξης και αντίδρασης όπου η θερμοκρασία είναι υπερβολικά υψηλή

(πλησιάζει τους 1000 °C), η πίεση είναι επίσης υψηλή και ο αέρας έχει αφαιρεθεί από το εσωτερικό του θαλάμου (κατάσταση κενού). Είναι αξιοσημείωτο πως το μεταλλικό υπόστρωμα που επιλέγεται, αναλαμβάνει και ρόλο καταλύτη. Σε άλλη περίπτωση οι θερμοκρασίες αυξάνονται ακόμα περισσότερο (κοντά στους 2500 °C), οπότε ένας καταλύτης είναι απαραίτητος σε αυτό το σημείο ώστε να μειωθεί η θερμοκρασία. Το πιο συνηθισμένο υλικό που χρησιμοποιείται για την κατασκευή του υποστρώματος είναι το νικέλιο. Με τη σωστή παραμετροποίηση, η μέθοδος αυτή μπορεί να δώσει ικανοποιητικής ποιότητας γραφένιο, ωστόσο έχει το αντίτιμο πως απαιτεί μεγάλα ποσά ενέργειας.

4.3.4. Χημική Αποφλοίωση

Η μέθοδος της χημικής αποφλοίωσης θεωρείται ως μία από τις καλύτερες μεθόδους παρασκευής γραφενίου. Η διαδικασία σύνθεσης χωρίζεται σε δύο μέρη. Το πρώτο μέρος περιλαμβάνει την εξασθένιση των δυνάμεων Van der Waals που δρουν μεταξύ των στρώσεων και τις συγκρατούν με σκοπό την αύξηση του ελεύθερου χώρου μεταξύ αυτών. Το δεύτερο στάδιο αποτελείται από την προσθήκη κατάλληλων ουσιών, ώστε να σχηματιστούν ενώσεις από τις οποίες μπορεί να προκύψει το γραφένιο ύστερα. Η πιο συνηθισμένη ένωση που χρησιμοποιείται είναι το οξείδιο του γραφίτη, το οποίο μπορεί να σχηματιστεί με τη χρήση της μεθόδου Hummers-Offeman. Πιο συγκεκριμένα, η μέθοδος Hummers-Offeman περιλαμβάνει την ανάμιξη του γραφίτη σε ένα διάλυμα θειικού οξέος (H_2SO_4), νιτρικού νατρίου (NaNO_3) και υπερμαγγανικού καλίου (KMnO_4) που οδηγεί στο σχηματισμό οξειδίου του γραφίτη. Εν αντιθέσει με το γραφένιο, το οξείδιο του γραφίτη διαθέτει ομάδες υδροξυλίων πάνω στο sp^3 υβριδισμένο ανθρακικό πλέγμα και με καρβονυλικές και καρβοξυλικές ομάδες προσδεσμένες στις άκρες των sp^2 ανθρακικών ατόμων. Το οξείδιο του γραφίτη παρουσιάζει υδρόφιλη συμπεριφορά εξαιτίας της δομής που περιεγράφηκε παραπάνω. Με τις κατάλληλες ενέργειες μπορεί να προκύψει οξείδιο του γραφενίου από αυτό. Το οξείδιο του γραφενίου διαθέτει δισδιάστατη(2D) δομή και παρόμοιες χημικές ιδιότητες με το οξείδιο του γραφίτη. Εισάγοντας το οξείδιο του γραφίτη σε υδατικό διάλυμα και χρησιμοποιώντας υπέρηχους παράγονται αιωρήματα κολλοειδούς οξειδίου του γραφενίου. Λόγω του κατεστραμμένου ανθρακικού δικτύου του, το οξείδιο του γραφενίου που προκύπτει δεν είναι αγωγίμο και παρουσιάζει αρκετές ατέλειες και παραμορφώσεις στη δομή του. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται αγωγιμα μέσα για την επαναφορά της αγωγιμότητας και την αποκατάσταση της δομής του. Το πιο κοινό αναγωγικό μέσο για αυτό το σκοπό είναι η υδραζίνη (hydrazine), η οποία έχει πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα, καθώς δεν αντιδρά με το νερό και δημιουργεί αρκετά υψηλής ποιότητας οξείδιο του γραφενίου. Με τη μέθοδο αυτή είναι δυνατό να παραχθεί γραφένιο ωστόσο η ποιότητα του αποτελεί το μειονέκτημά της, καθώς οι υπάρχοντες τρόποι μείωσης δεν επιτυγχάνουν την πλήρη απομάκρυνση των διάφορων ενώσεων που υπάρχουν στα οξείδια του γραφίτη και του γραφενίου. Τα στάδια της διαδικασίας αποτυπώνονται σχηματικά στην ακόλουθη εικόνα.



Εικόνα 4.2: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας μείωσης του οξειδίου του γραφίτη.

4.3.5. Επιταξιακή ανάπτυξη γραφενίου

Η επιταξιακή ανάπτυξη γραφενίου είναι μια διαδικασία που περιλαμβάνει πολλές διαφορετικές εκδοχές. Η πιο διαδεδομένη και ευρέως χρησιμοποιούμενη είναι η θερμική αποσύνθεση του καρβιδίου του πυριτίου (SiC). Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο, όταν το καρβίδιο του πυριτίου θερμαίνεται για περίπου 20 λεπτά σε υψηλές θερμοκρασίες της τάξεως των 1300 με 1500 °C διασπάται και σχηματίζει μία έως τρεις στρώσεις γραφενίου. Εναλλακτικά μεταλλικά υποστρώματα (Ni, Co, Pt, Ir, κ.α.) εκτίθενται σε υπεριώδη ακτινοβολία (UV) και προκαλείται αύξηση της θερμοκρασίας της επιφάνειάς τους, με αποτέλεσμα να σχηματίζεται γραφένιο μέσω μιας διαδικασίας που λέγεται εκρόφηση (desorption). Με τη χρήση αυτού του είδους μεθόδων έχουν παραχθεί ολιγοστρωματικά γραφένια επιφάνειας μεγαλύτερης των 2 cm², τα οποία έχουν αξιοποιηθεί σε διάφορες εφαρμογές. Αξίζει να επισημάνουμε πως σε μια πρόσφατη εξέλιξη αυτής της μεθόδου χρησιμοποιήθηκε υπόστρωμα από χαλκό (Cu) και οδήγησε στη δημιουργία μονοστρωματικού γραφενίου.

4.4. Πολυστρωματικό Γραφένιο

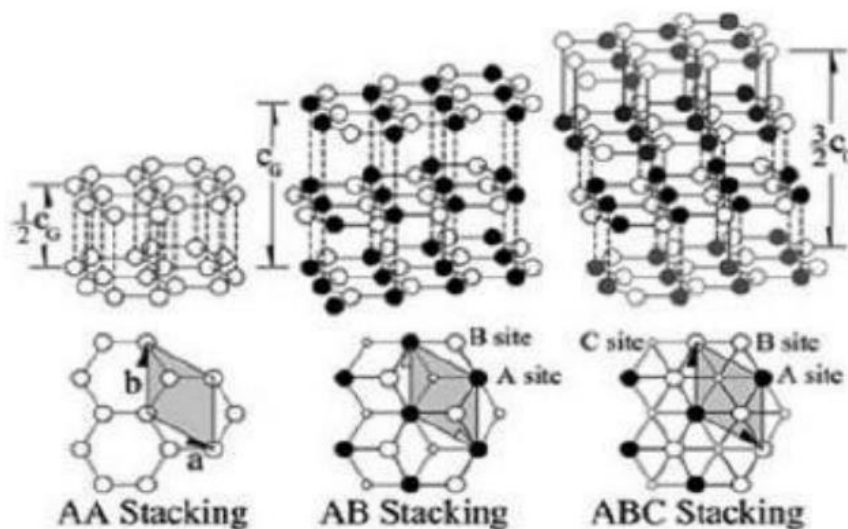
Όπως περιγράφεται στις μεθόδους παραγωγής που αναφέρθηκαν παραπάνω, το παραγόμενο προϊόν πολλές φορές δεν είναι μονοστρωματικό γραφένιο αλλά αποτελείται από περισσότερες στρώσεις. Είναι απαραίτητο να γίνει ένας διαχωρισμός για το πότε γίνεται αναφορά για δισδιάστατο (2D) και πότε για τρισδιάστατο (3D) υλικό. Για παράδειγμα το μονοστρωματικό γραφένιο είναι δισδιάστατο υλικό όπως και το πλέγμα άνθρακα από το οποίο αποτελείται, ενώ το γραφένιο με 100 στρώσεις θεωρείται ως λεπτό φιλμ ενός τρισδιάστατου υλικού (3D) (γραφίτη). Ένας γενικότερος διαχωρισμός είναι οι δομές γραφενίου που αποτελούνται από 2 έως 100 φύλλα περίπου να εντάσσονται στην ίδια ομάδα, η οποία ονομάζεται Πολυστρωματικά Γραφένια (Graphene Nanoplatelets) ή σε

συντομογραφία GNPs. Στην βιβλιογραφία συναντιούνται με πολλά διαφορετικά ονόματα όπως: Graphene Nanosheets, Nanographene Platelets, Graphite Nanoplatelets, Nanographite Platelets, XGNPs. Τα πολυστρωματικά γραφένια όπως και το γραφένιο έχουν ασυνήθιστες φυσικές, χημικές και μηχανικές ιδιότητες. Αν και πρακτικές εφαρμογές για γραφένιο σε ηλεκτρονικές συσκευές δεν θα γίνουν για τα επόμενα 5-10 χρόνια, η εφαρμογή του ως ενίσχυση σε πολυμερή θα είναι άμεση. Τα πολυμερή ενισχυμένα με νάνο-εγκλείσματα άνθρακα έχουν πολύ καλές ιδιότητες όπως υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα και πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες, χαρακτηριστικά που οφείλονται στις μοναδικές ιδιότητες της ενίσχυσης. Ωστόσο υπάρχουν δύο βασικοί περιοριστικοί παράγοντες:

- i. Η δυσκολία επίτευξης καλής διασποράς των νάνο-εγκλεισμάτων στην μήτρα η οποία περιορίζει την βελτίωση των ιδιοτήτων της μήτρας
- ii. Το υψηλό κόστος των νάνο- εγκλεισμάτων και ιδιαίτερα των νανοσωλήνων.

4.4.1. Δομή Πολυστρωματικού γραφενίου

Στο πολυστρωματικό γραφένιο τα άτομα του άνθρακα (C) είναι διευθετημένα με διάφορους τρόπους, σχηματίζοντας εξάγωνο ή AA διευθέτηση, Bernal ή AB διευθέτηση και ρομβόεδρο ή ABC διευθέτηση. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ως προς το οριζόντιο επίπεδο, κάθε άτομο άνθρακα του πλέγματος του γραφενίου σχηματίζει τρεις σ δεσμούς με τα γειτονικά του άτομα, καθένας από τους οποίους παρουσιάζει sp^2 υβριδισμό, ενώ στο κάθετο επίπεδο παρουσιάζει π δεσμούς.



Εικόνα 4.3: Οι διάφορες δομές του πολυστρωματικού γραφενίου.

Το εμβαδόν της επιφάνειας των πολυστρωματικών γραφενίων ποικίλει (περίπου $1\text{ nm} \times 100\text{ nm}$). Επίσης, δεν υπάρχει απόλυτος τρόπος δόμησης των στρωμάτων γραφενίου, συνήθως δεν είναι στοιχισμένα το ένα κάτω από το άλλο. Η καλύτερη δυνατή παρατήρηση των στρωμάτων γραφενίου, από τα οποία αποτελούνται τα πολυστρωματικά γραφένια, μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με τη χρήση μικροσκοπίου σάρωσης ηλεκτρονίων (SEM), είτε μικροσκοπίου μετάδοσης ηλεκτρονίων (TEM). Τέλος, η χρήση της φασματοσκοπίας Raman, είναι εφικτό να παρέχει μια ικανοποιητική εικόνα για το πάχος των στρώσεων του γραφενίου.

4.4.2. Ιδιότητες πολυστρωματικού γραφενίου

Το πολυστρωματικό γραφένιο εμφανίζει υψηλή θερμική αγωγιμότητα ($\approx 3000\text{ W/mK}$), καθώς και υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα (106 S/m). Χαρακτηρίζεται ακόμα από εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες (υψηλό μέτρο ελαστικότητας $\approx 1\text{ TPa}$ και υψηλή αντοχή $\approx 10\text{-}20\text{ GPa}$).

4.4.3. Μέθοδοι παρασκευής πολυστρωματικού γραφενίου

Για την παρασκευή πολυστρωματικού γραφενίου έχουν αναπτυχθεί τρεις μέθοδοι, οι οποίες περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω:

ι. Χημική Εναπόθεση Ατμού (Chemical Vapor Deposition, CVD)

Η μέθοδος CVD είναι σχετικά νέα και αποτελεί την καταλληλότερη για τη σύνθεση μεγάλων ποσοτήτων πολυστρωματικού γραφενίου με σχετικά χαμηλό κόστος. Κατά την μέθοδο αυτή πραγματοποιείται αποσύνθεση ποικίλων αερίων υδρογονανθράκων, όπως μεθάνιο, αλλά και διάφορες δομές που περιέχουν άνθρακα, όπως μονοξείδιο του άνθρακα. Με την θερμική διάσπαση των μορίων αυτών γίνεται η μετατροπή τους σε ενεργά αντιδρώντα άτομα άνθρακα, τα οποία διαχέονται προς ένα υπόβαθρο, το οποίο θερμαίνεται και είναι καλυμμένο με μεταλλικούς καταλύτες Co, Ni ή Cu, πάνω στο οποίο υπό κατάλληλες συνθήκες (παρουσία κενού $10\text{-}3\text{ Torr}$ και θερμοκρασίας κάτω από $1000\text{ }^\circ\text{C}$) αναπτύσσονται τα στρώματα γραφενίου.

ii. Θερμική αποσύνθεση σε υπόστρωμα καρβιδίου του πυριτίου (SiC)

Μια από τις δημοφιλέστερες τεχνικές για την παραγωγή πολυστρωματικού γραφενίου αποτελεί η μέθοδος της θερμικής αποσύνθεσης πυριτίου πάνω σε μια επίπεδη επιφάνεια κατασκευασμένη από μονοκρύσταλλο καρβιδίου του πυριτίου. Έχει παρατηρηθεί ότι όταν το καρβίδιο του πυριτίου θερμαίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες ($1250\text{ }^\circ\text{C}\text{-}1450\text{ }^\circ\text{C}$) για περίπου 20 λεπτά, αποσυντίθεται με αποτέλεσμα να πραγματοποιείται κρυσταλλική ανάπτυξη μιας έως τριών στρώσεων γραφενίου. Ο αριθμός των στρώσεων εξαρτάται από την θερμοκρασία αποσύνθεσης.

iii. Θερμική αποσύνθεση σε μεταλλικά υποστρώματα

Στην μέθοδο αυτή πραγματοποιείται κρυσταλλική ανάπτυξη γραφενίου σε μεταλλικά υποστρώματα, ακολουθώντας την ίδια λογική κρυσταλλικής ανάπτυξης σε υπόστρωμα SiC. Πιο συγκεκριμένα, κατά την μέθοδο αυτή, μεταλλικά υποστρώματα όπως Ni, Ru, Co, Ir και Pt εκτίθενται σε UHV ακτινοβολία προκειμένου να αυξηθεί η θερμοκρασία στην επιφάνεια των μεταλλικών κρυστάλλων, γεγονός το οποίο θα εκκινήσει την κρυσταλλική ανάπτυξη στρωμάτων γραφενίου. Το πρώτο στρώμα γραφενίου συνδέεται με την επιφάνεια του μεταλλικού υποστρώματος με αποτέλεσμα να δέχεται τις αλληλεπιδράσεις του υποστρώματος, ενώ το δεύτερο στρώμα απαλλάσσεται από τις αλληλεπιδράσεις του. Τα τελευταία χρόνια η τεχνική αυτή έχει βελτιωθεί, με αποτέλεσμα όταν πραγματοποιείται χρήση χάλκινου υποστρώματος να είναι δυνατή η παρασκευή μονοστρωματικού γραφενίου. Πιο συγκεκριμένα, το χάλκινο υπόστρωμα όταν βρεθεί σε χαμηλή πίεση, έχει την ικανότητα να σταματά αυτόματα την κρυσταλλική ανάπτυξη του γραφενίου αμέσως μετά τον σχηματισμό της πρώτης στρώσης, γεγονός το οποίο επιτρέπει τη παραγωγή μεγάλων φιλμ γραφενίου.

4.4.4. Εφαρμογές πολυστρωματικού γραφενίου

Μια ιδιαιτέρως σημαντική εφαρμογή του πολυστρωματικού γραφενίου η οποία ήδη έχει αρχίσει να υλοποιείται είναι η χρήση του στην παρασκευή σύνθετων υλικών. Χάρης το υψηλό μέτρο ελαστικότητας και την υψηλή αντοχή του, χρησιμοποιείται ως ενίσχυση πολυμερών υλικών, έτσι ώστε να κατασκευαστούν ελαφριά και συγχρόνως δύσκαμπτα σύνθετα υλικά. Επίσης, όσον αφορά τον τομέα των σύνθετων υλικών, το πολυστρωματικό γραφένιο, χάρης τις μοναδικές του ηλεκτρικές ιδιότητες, χρησιμοποιείται ως ενίσχυση για την κατασκευή αγώγιμων πολυμερών. Ένας εξίσου σημαντικός τομέας, όπου είναι δυνατή η εφαρμογή του πολυστρωματικού γραφενίου, είναι αυτός της αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας. Οι συνεχώς αυξανόμενες ενεργειακές απαιτήσεις παρακίνησαν τους επιστήμονες να αναζητήσουν νέες πηγές ενέργειας. Ιδιαίτερα σημαντική αποτελεί η αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας σε μπαταρίες ιόντων λιθίου και αυτό χάρη στην ικανότητά τους να επαναφορτίζονται, στον μεγάλο χρόνο ζωής τους και την υψηλή ειδική τους ενέργεια. Η υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και η χημική αντοχή των πολυστρωματικών γραφενίων, κατέστησε εφικτή τη χρήση τους στην κατασκευή των μπαταριών ιόντων λιθίου, η οποία θα έχει ως αποτέλεσμα τη βελτίωση της αποδοτικότητάς τους. Όντας ημιαγωγοί τα πολυστρωματικά γραφένια είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν στο μέλλον στη κατασκευή ηλεκτρονικών διατάξεων, όπως είναι τα τρανζίστορ. Η χρήση τους σε τέτοιου είδους εφαρμογές ενισχύεται από το γεγονός ότι τα πολυστρωματικά γραφένια παρουσιάζουν ευκαμψία και υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Αυτού του τύπου τα τρανζίστορ θα είναι ταχύτερα και μικρότερα, ενώ θα χαρακτηρίζονται από χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας και λιγότερες

απώλειες θερμότητας σε σχέση με τα τρανζίστορ που είναι κατασκευασμένα από πυρίτιο (Si).

5. State of the art

Την τελευταία δεκαετία τα γραφίτικα νανοσωματίδια και δη το γραφένιο έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας χάρες τις πολύ αξιόλογες ιδιότητες που παρουσιάζουν. Η κυρίαρχη τάση είναι η εισαγωγή τέτοιου είδους υλικών σε διάφορους τύπους συνθέτων υλικών με σκοπό την βελτίωση συγκεκριμένων ιδιοτήτων. Στην εργασία αυτή η προσοχή εστιάστηκε στην ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα ινωδών κυρίως συνθέτων και στο πως αυτές μεταβάλλονται με την προσθήκη νανοεγκλεισμάτων. Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της αναζήτησης που έγινε για να αντληθούν πληροφορίες σχετικά με το θέμα. Ο A.Cortes και οι συνεργάτες του εισήγαγαν συνδυαστικά νανοσωλήνες άνθρακα και πολυστρωματικά γραφένια σε ένα σύνθετο εποξειδικής μήτρας και ινών γυαλιού και παρατήρησαν πως για περιεκτικότητα 2wt% CNT και 2wt% GNP η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας γίνεται 0.064 S/m. Ο O.Redondo και οι συνεργάτες του χρησιμοποίησαν πολυστρωματικά γραφένια (GNPs) σε ένα σύνθετο εποξειδικής μήτρας και ινών υάλου. Εισήγαγαν τα νανοεγκλείσματα σε τρεις διαφορετικές περιεκτικότητες, 8wt%, 2wt% και 12wt% και παρατήρησαν τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας 0.00024 έως 0.0038 S/m, 0.00148 έως 0.0071 S/m και 0.00164 έως 0.0084 S/m αντίστοιχα. Σε άλλη μελέτη του Xiyuan Cheng και των συνεργατών του ενσωματώνονται GNPs σε ένα σύνθετο εποξειδικής μήτρας με ίνες άνθρακα σε περιεκτικότητα 0 έως 1.25wt% με αποτέλεσμα μια θερμική αγωγιμότητα που κυμαίνεται από 0.78 έως 0.91 W/mK. Ο Farzin Azimpour-Shishevan και οι συνεργάτες του κατασκεύασαν τριών ειδών δοκίμια, εποξειδικής μήτρας και ινών άνθρακα χωρίς νανοσωματίδια, με νάνο-ίνες γραφενίου (GNRs) σε περιεκτικότητα 0.1wt% και 0.5wt% και με πολυφλοιικούς νανοσωλήνες άνθρακα (MWCNTs) σε περιεκτικότητα 0.1wt% και 0.5wt%. Τα αποτελέσματα που πήραν όσον αφορά τη θερμική αγωγιμότητα, ήταν 0.6 W/mK, 0.61 W/mK, 0.64 W/mK, 0.68 W/mK και 0.73 W/mK αντίστοιχα. Στην εργασία του Fangbiao Liu και των συνεργατών του γίνεται χρήση GNPs σε σύνθετα εποξειδικής μήτρας με ίνες άνθρακα σε περιεκτικότητες 0wt%, 3wt%, 6wt%, 10wt% και 20wt%. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν αφορούσαν τη θερμική αγωγιμότητα και ήταν 0.3759 W/mK, 0.752 W/mK, 0.9521 W/mK, 1.1962 W/mK, 1.4187 W/mK αντίστοιχα.

6. Ανάπτυξη αρχικών υλικών

Στα πλαίσια της παρούσας σπουδαστικής εργασίας πέρα από την αναζήτηση πληροφοριών στην διεθνή βιβλιογραφία σχετικά με τη χρήση γραφιτικών νανοσωματιδίων με σκοπό τη βελτίωση της ηλεκτρικής και θερμικής αγωγιμότητας συνθέτων υλικών, έγινε μια προσπάθεια να κατασκευαστούν και χαρακτηριστούν κάποια αρχικά υλικά που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν στη συνέχεια για την παρασκευή αγώγιμων φιλμ. Στις ενότητες που ακολουθούν δίδονται περαιτέρω πληροφορίες σχετικά με τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν, τη διαδικασία παρασκευής που ακολουθήθηκε, τη διαδικασία του χαρακτηρισμού και βέβαια τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα που εξήχθησαν από τα πειράματα.

6.1. Τα υλικά του πειράματος

6.1.1. Μήτρα

Η μήτρα που χρησιμοποιείται για την παρασκευή των δοκιμών είναι ένα σύστημα εποξειδικής ρητίνης δύο συστατικών που αποτελείται από την ρητίνη R244 και το σκληρυντή H33, και έχουν προμηθευτεί από την εταιρεία FIBERMAX COMPOSITES. Η ανάμιξή τους έγινε σε αναλογία ρητίνη προς σκληρυντή 100/21 κατά βάρος. Περισσότερες πληροφορίες για τα υλικά αυτά παρατίθενται στους ακόλουθους πίνακες.

Epoxy resin R244:

		R244
Appearance		Viscous liquid
Storage		Crystallization free
Solid content		100 %
Colour		Yellowish, Gardner < 2
Density (kg/L)	20 °C	1.176 ± 0.004
Pycnometer		
ISO 2811-1		
Viscosity (mPa.s)	15 °C	24 500 ± 2000
Rheometer	20 °C	9 800 ± 500
CP 50 mm	25 °C	4 500 ± 500
Shear rate 10 s ⁻¹	30 °C	2 300 ± 200
	40 °C	750 ± 100

Hardener H33

		H33
Aspect		Viscous liquid
Colour		White
Reactivity type		Slow
Solid content		100 %
Storage		Chemically stable (1 year) Decants during storage – Stir before use
Viscosity		
Rheometer	20 °C	6 000 ± 1 000
CP 50 mm	25 °C	5 000 ± 1 000
Shear rate 10 s ⁻¹		
Density	20 °C	1.14 ± 0.01
Pycnometer		
ISO 2811-1		

Εικόνα 6.1: Τα χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες της ρητίνης (επάνω πίνακας) και του σκληρυντή (κάτω εικόνα)

6.1.2. Νανο-εγκλείσματα

Τα νανο-εγκλείσματα που χρησιμοποιήθηκαν κατά την παρασκευαστική διαδικασία των φιλμ ήταν δύο ειδών, i) Πολυφλουικοί νανοσωλήνες άνθρακα (ΠΦΝΣΑ) και ii) Πολυστρωματικά γραφένια. Ακολουθώς δίνονται περισσότερες λεπτομέρειες σχετικά με τα αναφερθέντα νανোসωματίδια ξεχωριστά.

i) Πολύ-φλουικοί νανο-σωλήνες άνθρακα (ΠΦΝΣΑ)

Οι Πολύ-φλουικοί νανο-σωλήνες άνθρακα που εισήχθησαν στη φάση της μήτρας παράχθηκαν από τη γαλλική εταιρεία ARKEMA και η παρασκευή τους έγινε με τη μέθοδο χημικής εναπόθεσης ατμών, ευρύτερα γνωστή με τη συντομογραφία CVD. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες των σωματιδίων αυτών.

Πίνακας 6.1: Πίνακας χαρακτηριστικών ιδιοτήτων των πολυφλουικών νανοσωλήνων άνθρακα

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΟ/ ΙΔΙΟΤΗΤΑ		ΜΟΝΑΔΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΤΙΜΗ
ΜΕΣΗ ΕΞΩΤΕΡΙΚΗ ΔΙΑΜΕΤΡΟΣ		nm	10-15
ΜΗΚΟΣ		nm	>500
ΚΑΘΑΡΟΤΗΤΑ		%	98
ΕΙΔΙΚΗ ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ		m ² /gr	230
ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ		S/m	10 ⁵ -10 ⁷
ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ		W/m K	3000
ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ	Αντοχή σε εφελκυσμό	GPa	~150
	Μέτρο ελαστικότητας	TPa	~1.2

ii) Πολυστρωματικά γραφένια

Τα πολυστρωματικά γραφένια που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία είναι τα xGnPs H15 της εταιρείας XGScience. Τα συγκεκριμένα νανোসωματίδια αποτελούνται από μικρές στοιβάδες φύλλων γραφενίου και συνήθως είναι σε μορφή ξηρών κόκκων που μπορούν να διασκορπιστούν εύκολα. Επιπλέον είναι διαθέσιμοι διάφοροι τύποι ανάλογα με τη μορφολογία τους. Στον παρακάτω πίνακα

φαίνονται τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά για τον εκάστοτε τύπο σωματιδίου που διαθέτει η συγκεκριμένη εταιρεία.

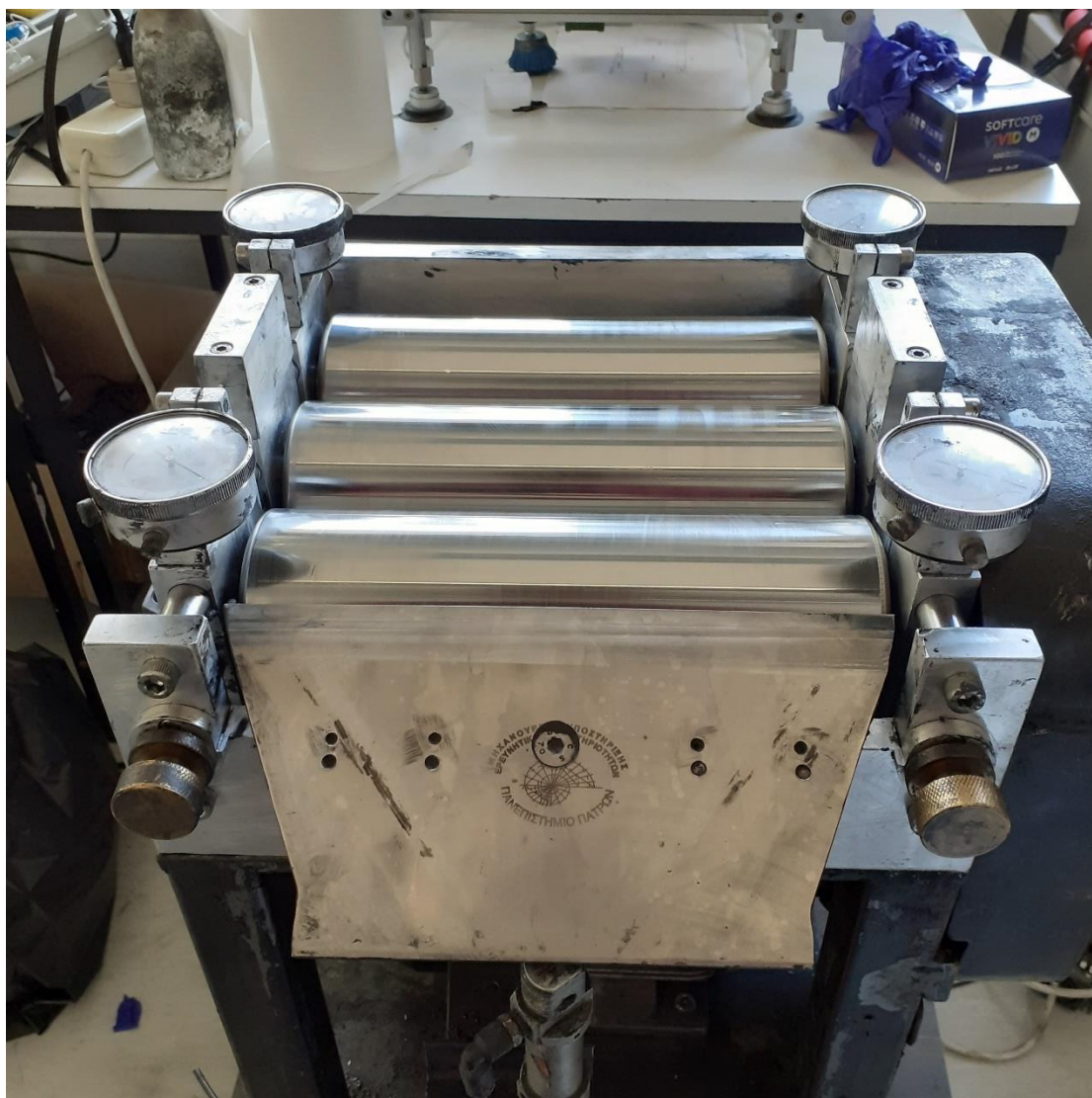
Different Grades of Material Available			
	Surface Area (m ² /g)	Average Particle Thickness (nanometers)	Average Particle Diameter (microns)
Grade H	60 - 80	~ 12	5, 15 or 25
Grade M	120 - 150	~ 6	5, 15 or 25
Grade C	300, 500 or 750	~ 2	< 2

Material is specified using the format: xGnP-[grade]-size/surface area. For example, to order Grade M material with an average particle diameter of 15 microns, order xGnP-M-15.

Εικόνα 6.2: Πίνακας με τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των πολυστρωματικών γραφενίων

6.2. Η παρασκευαστική διαδικασία

Στην συγκεκριμένη μελέτη κατασκευάστηκαν δύο είδη δοκιμών. Το είναι το Neat, το οποίο αποτελείται από τη ρητίνη χωρίς την προσθήκη νάνο-εγκλεισμάτων και το δεύτερο είναι το λεγόμενο Doped που μέσα στη ρητίνη έχουν εισαχθεί τα πολυστρωματικά γραφένια και οι πολυφλοικοί νάνο-σωλήνες άνθρακα. Η παρασκευαστική διαδικασία διακρίνεται σε τρία στάδια. Στο πρώτο στάδιο προετοιμάζεται η ρητίνη. Αρχικά υπολογίζονται οι ποσότητες της ρητίνης, του σκληρυντή και των νανοεγκλεισμάτων για την επίτευξη των επιθυμητών αναλογιών αυτών στα που θα παρασκευαστούν. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν το σύστημα ρητίνης-σκληρυντή R244/H33 σε αναλογία 100/21, οι πολυφλοικοί νανοσωλήνες άνθρακα σε περιεκτικότητα 1% και τα πολυστρωματικά γραφένια H15 σε περιεκτικότητα 4%. Αφού προκύψουν οι ποσότητες των επιμέρους υλικών, σειρά έχει η ανάμειξη αυτών. Σε πρώτη φάση τοποθετείται η ρητίνη σε ένα πλαστικό δοχείο και στη συνέχεια έχοντας το δοχείο πάνω σε μια ψηφιακή ζυγαριά ακριβείας προστίθενται σταδιακά τα νάνο-σωματίδια και παράλληλα αναδεύονται χειροκίνητα με ένα ξυλάκι ανάμειξης. Ωστόσο η ανάδευση με το ξυλάκι δεν μπορεί να δώσει το επιθυμητό αποτέλεσμα όσον αφορά την ομοιογένεια του μείγματος με αποτέλεσμα να απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία του συστήματος. Για να επιτευχθεί αυτή χρησιμοποιείται μια διάταξη που ονομάζεται καλάνδρα ή Three Roll Mill. Παρακάτω φαίνεται μια απεικόνιση της καλάνδρας που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο για τις παρασκευές.



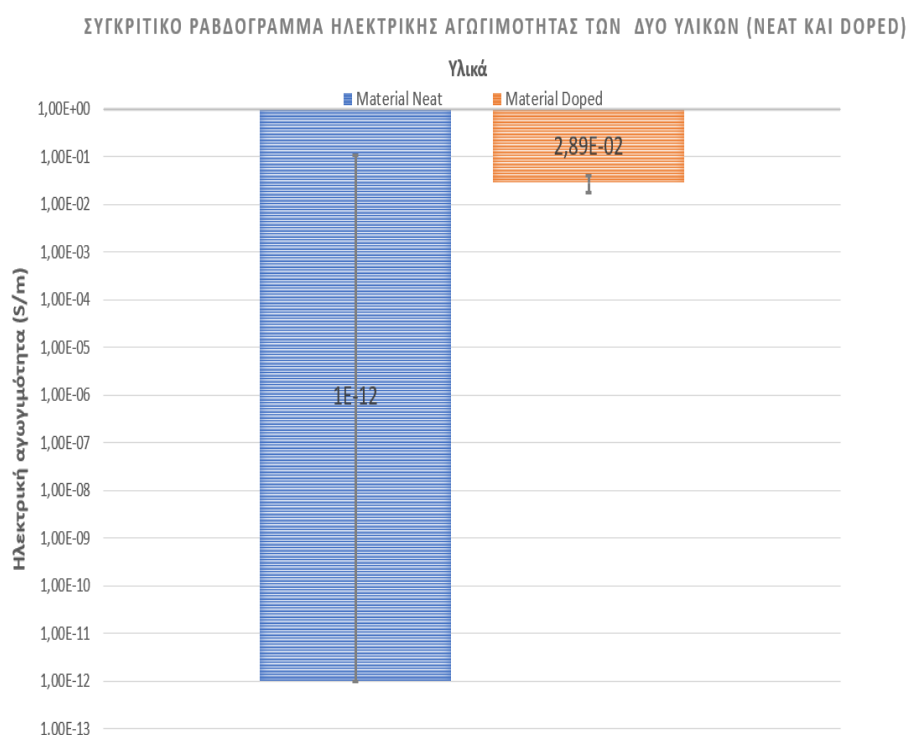
Εικόνα 6.3: Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για της ανάγκες του πειράματος της εργασίας

Η καλάνδρα αποτελείται από τρεις κυλίνδρους που βρίσκονται πολύ κοντά ο ένας στον άλλο αφήνοντας πολύ μικρά διάκενα μεταξύ τους. Το υλικό εισέρχεται από τη μία πλευρά και εξέρχεται από την χάρη τη λεπίδα απόξεσης που φαίνεται και στην εικόνα. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται διαδοχικά μειώνοντας τα διάκενα και έως ότου επιτευχθεί το προσδοκώμενο αποτέλεσμα όσον αφορά την ομοιογένεια. Αφού ολοκληρωθεί το πρώτο στάδιο ακολουθεί το δεύτερο στάδιο, αυτό της προετοιμασίας του υλικού και η εισαγωγή του σε καλούπια για την κατασκευή των δοκιμών. Σε αυτή τη φάση στα δύο είδη ρητίνης, αυτή χωρίς τα νάνο-σωματίδια και αυτή με τα νάνο-σωματίδια, προστίθεται ο σκληρυντής. Αφού προστεθεί, τα δύο συστήματα τοποθετούνται σε θάλαμο κενού ώστε να αποβληθεί η ποσότητα αέρος που παγιδεύτηκε στα μίγματα κατά την εισαγωγή του σκληρυντή σε αυτά. Ύστερα με τη βοήθεια μίας σύριγγας τα υλικά τοποθετούνται σε καλούπια σιλικόνης που διαθέτουν τα απαραίτητα γεωμετρικά χαρακτηριστικά για να προκύψουν τα απαιτούμενα δοκίμια. Η διαδικασία έγχυσης του υλικού απαιτεί μεγάλη προσοχή

γιατί υπάρχει ο κίνδυνος εισαγωγής φυσαλίδων αέρα στο τελικό υλικό. Αμέσως μετά ακολουθεί το τρίτο στάδιο κατά το οποίο τα υλικά, μέσα στα καλούπια πλέον εισάγονται στον αυτόκλειστο φούρνο ή autoclave για να πραγματοποιηθεί ο πολυμερισμός τους. Ο κύκλος πολυμερισμού που επιλέχθηκε ήταν αυτός που πρότεινε ο κατασκευαστής της ρητίνης για το συγκεκριμένο σύστημα, και συγκεκριμένα τα υλικά αφέθηκαν στον αυτόκλειστο φούρνο σε θερμοκρασία 120°C και πίεση 6 bar για μία ώρα.

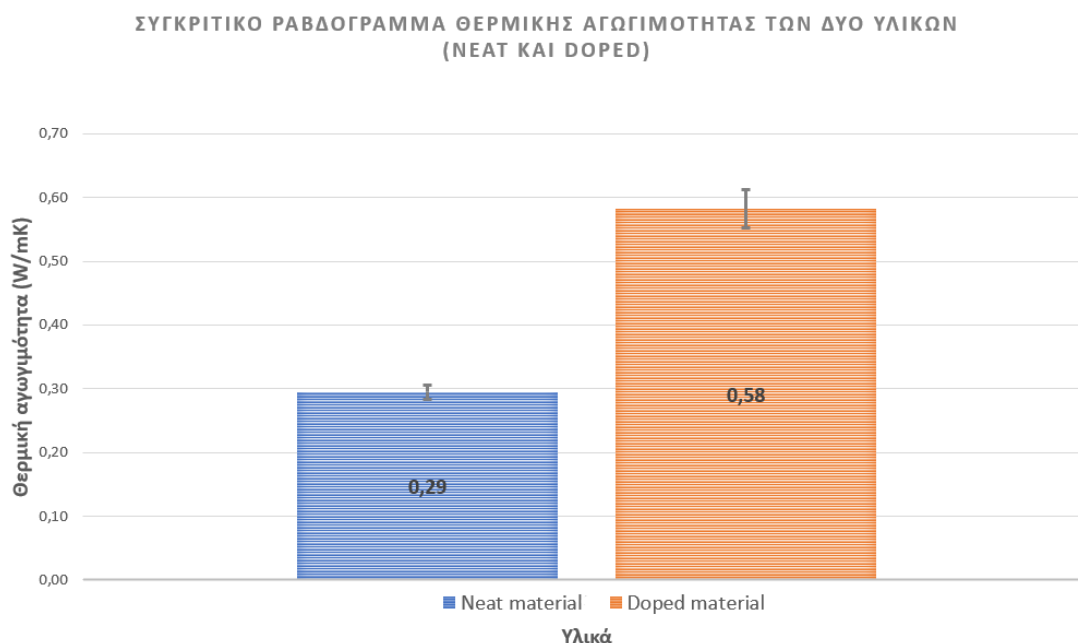
6.3. Η πειραματική διαδικασία και τα αποτελέσματα

Αφού ολοκληρώθηκε η παρασκευαστική διαδικασία και αφαιρέθηκαν τα δοκίμια από τα καλούπια, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ηλεκτρικής και θερμικής αγωγιμότητας. Για τον προσδιορισμό της ηλεκτρικής αγωγιμότητας χρησιμοποιήθηκε η διάταξη Keithley DMM 2002. Πρακτικά η διάταξη αυτή είναι ένα πολύμετρο που επιτρέπει τη δημιουργία ενός κυκλώματος συνεχούς ρεύματος στο οποίο το δοκίμιο λειτουργεί ως αντίσταση. Με τον τρόπο αυτό εξάγεται η ωμική αντίσταση του δοκιμίου και εν συνεχεία η ειδική του αντίσταση και κατά συνέπεια και η ηλεκτρική αγωγιμότητα. Ακολούθως δίνεται το συγκριτικό διάγραμμα της ηλεκτρικής αγωγιμότητας ανάμεσα στο υλικό NEAT (ρητίνη-σκληρυντής) και στο Doped (ρητίνη-σκληρυντής, 1% MWCNTs, 4% xGnPs H15).



Εικόνα 6.4: Συγκριτικό διάγραμμα ηλεκτρικής αγωγιμότητας για τα υλικά NEAT και Doped

Η μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας των υλικών έγινε με χρήση της πειραματικής διάταξης Mathis TCi, που χάρες το λογισμικό της δίνει γρήγορα και αξιόπιστα αποτελέσματα. Παρακάτω δίνεται το αντίστοιχο συγκριτικό διάγραμμα των υλικών για τη θερμική αγωγιμότητα.



Εικόνα 6.5: Συγκριτικό διάγραμμα θερμικής αγωγιμότητας για τα υλικά NEAT και Doped

6.4. Τα συμπεράσματα

Από τα παραπάνω διαγράμματα εύκολα εξάγεται πως η προσθήκη των νανοεγκλεισμάτων συμβάλει σημαντικά στη βελτίωση των θερμοηλεκτρικών ιδιοτήτων. Παρατηρείται τεράστια αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, τόσο μεγάλη που η διαφορά της τελικής με την αρχική τιμή είναι αρκετές τάξεις μεγέθους. Επίσης, μεγάλη αύξηση παρατηρείται και στη θερμική αγωγιμότητα και πιο συγκεκριμένα η αύξηση αγγίζει το 100%.

Αναφορές

1. Κατερίνα Βρεττού, Διπλωματική εργασία: «Ανάπτυξη νέας γενιάς πολυμερούς μήτρας νανοσυνθέτων υλικών με τροποποιημένες μορφές γραφενίων», Τμήμα Μηχανολόγων & Αεροναυπηγών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2017
2. A.Moropoulou, Asterios Bakolas, Sophia Anagnostopoulou, «Composites Materials in Ancient Structures», National Technical University of Athens, February 2005, <https://www.researchgate.net/publication/257406590>
3. The Innovation Lab, Carbon Water's Team, Graphene Exposed: Exploiting the full potential of graphene, March 2021
4. Felice Rubino, Antonio Nisticò, Fausto Tucci and Pierpaolo Carlone, «Marine Application of Fiber Reinforced Composites: A Review», Journal of Marine Science and Engineering, January 2020
5. Μάριος Καζασίδης, Διπλωματική εργασία: «Η επίδραση μηχανισμών triggering στη συμπεριφορά κατάρρευσης υβριδικών sandwich σύνθετων κατασκευών», Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2012
6. Παναγιώτης Λογγινός, Μεταπτυχιακή εργασία: «Ανάπτυξη νανοενισχυμένων εύκαμπτων δομών πολυμερούς βάσης με αυξημένες ηλεκτρικές ιδιότητες», Τμήμα Μηχανολόγων & Αεροναυπηγών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2016
7. D Murali Manohar, <https://crescent.education/wp-content/uploads/2019/02/Module6-ApplicationofComposites.pdf>, B. S. Abdur Rahman Crescent Institute of Science and Technology, 2019
8. Α. Παϊπέτης, Ν. – Μ. Μπάρκουλα, Σημειώσεις μαθήματος: «Σύνθετα Υλικά: Χαρακτηρισμός και Ιδιότητες», Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
9. Ευάγγελος Φέτσης, Διπλωματική εργασία: «Χαρακτηρισμός συνθέτων υλικών με συνεχή ενίσχυση ινών άνθρακα με διηλεκτρική φασματοσκοπία σάρωσης και μελέτη της συμπεριφοράς τους σε περιβάλλον υψηλής

τάσης», Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών & Τεχνολογίας Υπολογιστών,
Πανεπιστήμιο Πατρών

10. Γιώργος Παπανικολάου, Διονύσης Μουζάκης, «ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ»,
Εκδόσεις Κλειδάριθμος, 2007
11. Παπανικολάου Γιώργος, Σημειώσεις μαθήματος: «Εισαγωγή στη
μηχανική συνθέτων υλικών», Τμήμα Μηχανολόγων & Αεροναυπηγών
Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών
12. Σπύρος Γ. Παντελάκης, Κωνσταντίνος Ι. Τσερπές, «Μηχανική
Συμπεριφορά Υλικών», Εκδόσεις Τζιόλα, 2015
13. A. Cortes, A. Jimenez Suarez, M. Campo, A. Urena, S. G. Prolongo, « 3D
printed epoxy-CNTs/GNPs conductive inks with application in anti-icing
and de-icing systems », 2020
14. O. Redondo, S. G. Prolongo, M. Campo, C. Sbarufatti, M. Giglio, « Anti-
icing and de-icing coatings based Joule's heating of graphene
nanoplatelets », 2018
15. Xiuyan Cheng, Jinmeng Zhang, Haopeng Wang, Lixin Wu , Qingfu Sun,
« Improving the interlaminar shear strength and thermal conductivity of
carbon fiber/epoxy laminates by utilizing the graphene-coated carbon
fiber », 2018
16. Farzin Azimpour-Shishevan, Hamit Akbulut, M.A. Mohtadi-Bonab,
« Synergetic effects of carbon nanotube and graphene addition on
thermo-mechanical properties and vibrational behavior of twill carbon
fiber reinforced polymer composites », 2020
17. Fangbiao Liu, Danyong Wang, Shuhu Li, Huazhen Wei, Yiwei Chen,
Juncong Liu, « Study on Thermal Conductivity of Carbon Fiber / Resin
Composite Modified with Graphene Nanoplatelets », 2020