



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΗΛΕΚΤΡΟΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕΣΩ ΚΥΚΛΙΚΗΣ
ΒΟΛΤΑΜΕΤΡΙΑΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΚΟΝΕΩΝ ΣΕ
ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ, ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ
ΥΛΙΚΩΝ ΤΟΥΣ ΜΕ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗ ΡΗΤΙΝΗ ΚΑΙ
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΚΑΛΟΚΑΙΡΙΝΟΥ Π. ΠΕΤΡΟΥ

Διπλωματούχου Μηχανολόγου Μηχανικού Ε.Μ.Π.

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Λ. Ζουμπουλάκης,
Επικ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΣΥΝ-ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Ι. Σιμιτζής
Ομότιμος Καθηγητής ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ, Φεβρουάριος 2014



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΗΛΕΚΤΡΟΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕΣΩ ΚΥΚΛΙΚΗΣ
ΒΟΛΤΑΜΕΤΡΙΑΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΚΟΝΕΩΝ ΣΕ
ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ, ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ
ΥΛΙΚΩΝ ΤΟΥΣ ΜΕ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗ ΡΗΤΙΝΗ ΚΑΙ
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΚΑΛΟΚΑΙΡΙΝΟΥ Π. ΠΕΤΡΟΥ

Διπλωματούχου Μηχανολόγου Μηχανικού Ε.Μ.Π.

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Δ. ΖΟΥΜΠΟΥΛΑΚΗΣ, Επικ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Ι. ΣΙΜΙΤΖΗΣ, Ομότιμος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Ν. ΤΣΟΥΒΑΛΗΣ, Αναπλ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Φεβρουάριος 2014

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στην Εργαστηριακή Μονάδα «Προηγμένα και σύνθετα υλικά» του Τομέα III «Επιστήμη και Τεχνική των Υλικών» της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. κατά το χρονικό διάστημα 2012-2013.

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες σε αυτούς που συνέβαλαν στην πραγματοποίηση αυτής της εργασίας με οποιοδήποτε τρόπο.

Συγκεκριμένα:

Τον Επίκ. Καθηγητή κ. Λ. Ζουμπουλάκη, της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, επιβλέποντα της μεταπτυχιακής εργασίας, για την επιλογή και ανάθεση του θέματος και την πολύτιμη βοήθειά και συμβουλές, γενικότερα κατά την εκπόνηση της παρούσας εργασίας και ειδικότερα κατά τη μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων των συνθέτων υλικών.

Τον Ομότιμο Καθηγητή κ. Ι. Χρ. Σιμιτζή, της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, συν-επιβλέποντα της μεταπτυχιακής εργασίας για την υπόδειξη του θέματος, τις πολύτιμες συμβουλές του κατά την εκπόνηση της παρούσας εργασίας, το ενδιαφέρον του και τη συμπαράσταση που έδειξε σε όλη αυτή την προσπάθεια.

Τον Αν. Καθηγητή κ. Ν. Τσούβαλη, της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών ως μέλος της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής

Την Διδάκτορα της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Παντελίτσα Γεωργίου, για την πολύτιμη βοήθειά της κατά την διάρκεια των πειραμάτων, για την επιμέλεια των κειμένων καθώς και για την αμέριστη συμπαράσταση και τις συμβουλές της καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της μεταπτυχιακής εργασίας.

Την Υπ. Διδάκτορα, της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Μαρκέλλα Πιζάνια, για την πολύτιμη βοήθεια της στα πλαίσια της κατασκευής του

σύνθετου υλικού, καθώς και όλους τους υπ. διδάκτορες από το εργαστήριο για την βοήθεια που μου προσέφεραν καθ'όλη την διάρκεια της μεταπτυχιακής εργασίας.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τη σύζυγο μου Βασιλική για την συνολική της συμπαράσταση και υπομονή, τόσο κατά την διάρκεια των κανονικών Τετραμήνων, όσο και κατά την διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας εργασίας. Χωρίς την δική της κατανόηση, παρότρυνση, και έμπρακτη αναπλήρωση της οικογενειακής μου απουσίας, οι μεταπτυχιακές μου σπουδές δεν θα είχαν ολοκληρωθεί.

Εξαιρετικά αφιερωμένο στις κόρες μου Χριστίνα και Αικατερίνη

Αθήνα, Ιανουάριος 2014
Καλοκαιρινός Πέτρος

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι ίνες άνθρακα, πέραν από το υψηλό μέτρο ελαστικότητας και την υψηλή αντοχή σε κάμψη και εφελκυσμό που παρουσιάζουν, γεγονός που τις κάνει ευρέως χρησιμοποιούμενες σε εφαρμογές συνθέτων υλικών, εμφανίζουν και αξιοσημείωτη ηλεκτρική αγωγιμότητα. Η τελευταία οφείλεται στη δομή των ινών άνθρακα, η οποία προσομοιάζει με αυτή του γραφίτη. Οι ιδιότητες αυτές των ινών συντελούν ώστε να χρησιμοποιούνται ολοένα και περισσότερο στη σύγχρονη τεχνολογία και ιδιαίτερα στον τομέα των προηγμένων υλικών. Προκειμένου να αξιοποιηθούν οι εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες των ινών άνθρακα απαιτείται η χρησιμοποίηση ενός φέροντος υλικού, συνήθως μιας ρητίνης, με τη μορφή μήτρας, για την κατασκευή του συνθέτου υλικού.

Αξιόλογη ενίσχυση των πολυμερικών μητρών επιτυγχάνεται μόνο όταν υπάρχει μεγάλη πρόσφυση των ινών άνθρακα στην πολυμερική μήτρα και επομένως ικανοποιητική μεταφορά της εξασκούμενης δύναμης από τη μήτρα στην ίνα. Δυστυχώς όμως, οι πολυμερικές μήτρες δεν συνδέονται καλά με την επιφάνεια μη τροποποιημένων ινών, με αποτέλεσμα να επιδρούν αρνητικά στις μηχανικές ιδιότητες των σύνθετων υλικών. Για την αντιμετώπιση του προβλήματος αυτού, έχουν εφαρμοστεί στη βιβλιογραφία πολλές μέθοδοι επεξεργασίας των ινών άνθρακα, όπως χημικές, ηλεκτροχημικές, θερμικές κ.α., και στην περίπτωση μας μελετήθηκαν οι ηλεκτροχημικές.

Στην παρούσα εργασία, επιδιώκεται η κατασκευή συνθέτων υλικών με μήτρα εποξειδική ρητίνη (η οποία αποτελεί την πλέον χρησιμοποιούμενη ρητίνη ως μήτρα) με εμπορικές ίνες άνθρακα ως το μέσον ενίσχυσης. Οι τελευταίες, είχαν προηγουμένως ηλεκτροχημικά οξειδωθεί και είχε ακολουθήσει ηλεκτροαπόθεση μεταλλικών κόνεων (π.χ. Zn) πάνω σε αυτές. Η οξείδωση των ινών άνθρακα και η ηλεκτροαπόθεση Zn σε αυτές, έγιναν επίσης και με συνεχούς έργου διεργασίες για την κατασκευή των συνθέτων υλικών με αυτές και την εποξειδική ρητίνη. Ως μέθοδοι χαρακτηρισμού χρησιμοποιήθηκαν η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης – Μικροανάλυσης (SEM/EDS) και η Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD) για τις ίνες άνθρακα και για τα σύνθετα υλικά προσδιορίστηκαν οι μηχανικές ιδιότητές τους (αντοχή σε κάμψη και αντοχή σε διάτμηση), καθώς επίσης και η ηλεκτρική αγωγιμότητά τους σε συνεχές ρεύμα. Απώτερος στόχος της εργασίας είναι τα σύνθετα υλικά που κατασκευάστηκαν να έχουν ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες και ταυτόχρονα αξιόλογες ηλεκτρικές ιδιότητες. Επιλέχθηκε ένα χαμηλό ποσοστό ινών άνθρακα (15% v/v), ώστε να μην αυξάνεται σημαντικά το κόστος του συνθέτου υλικού.

Οι ίνες σε πρώτο στάδιο προ-επεξεργάστηκαν ηλεκτροχημικά με κυκλική βολταμετρία στη στενή περιοχή δυναμικού (απουσία οξυγόνου) και στην ευρεία περιοχή δυναμικού (παρουσία οξυγόνου) για την εισαγωγή οξυγονούχων ομάδων στη δομή τους, στην μεν 1^η περίπτωση κινουιδών οξειδίων ενώ στη 2^η περίπτωση πληθώρας

«επιφανειακών οξειδίων» και «οξειδίων ατελειών» τύπου COOH, CO, OH κλπ. Επίσης, η επεξεργασία αυτή «βελτιώνει» την υφή της επιφανείας των ινών αυξάνοντας την τραχύτητα τους, η οποία είναι επιθυμητή για την κατασκευή των συνθέτων υλικών.

Σε επόμενο στάδιο πραγματοποιήθηκε ηλεκτροχημική απόθεση ψευδαργύρου στις προεπεξεργασμένες ή μη ίνες άνθρακα μέσω κυκλικής βολταμετρίας ή ποτενσιοστατικά ελέγχοντας το εύρος σάρωσης δυναμικού, τους κύκλους ή το χρόνο απόθεσης. Η διαδικασία επιλογής της καταλληλότερης μεθόδου έγινε μετά από τον χαρακτηρισμό των παραχθέντων υλικών. Συγκεκριμένα, επεξεργασμένες ίνες άνθρακα σε διάφορες συνθήκες απόθεσης Zn μελετήθηκαν με SEM/EDS και με XRD και αξιολογήθηκαν οι παράμετροι της απόθεσης Zn με κριτήρια το ποσοστό του (wt.%) και την ομοιομορφία της απόθεσης.

Εφαρμόστηκαν συνεχώς έργου διεργασίες για την προεπεξεργασία των ινών άνθρακα και την ηλεκτροχημική απόθεση Zn σε μεγάλο ηλεκτροχημικό κελί (βελτιστοποιώντας το ποσοστό και την ποιότητα της απόθεσης Zn σε βέλτιστο χρόνο), ώστε αφενός να λαμβάνεται μεγάλο μήκος επεξεργασμένης ίνας για την περαιτέρω κατασκευή του συνθέτου υλικού και αφετέρου να μπορεί να εφαρμοστεί η μέθοδος και σε εγκαταστάσεις μεγαλύτερης κλίμακας (π.χ. στη βιομηχανία).

Η κατασκευή των σύνθετων υλικών έγινε για τις ίνες άνθρακα που είχαν επεξεργαστεί με τις βέλτιστες τιμές των παραμέτρων (που οδηγούν σε επεξεργασίες 40 min χρόνου οξειδωσης και 1 h και 6 min χρόνου απόθεσης) και ακολούθησε τα εξής βήματα: προδιάπτηση της οξειδωμένης και με εναπόθεση Zn ίνας, με διάλυμα της ρητίνης, προσκλήρυνση σε πυριαντήριο και θερμομόρφωση με την χρήση κατάλληλου καλουπιού και θερμοπρέσας. Τα δοκίμια του σύνθετου υλικού υποβλήθηκαν σε μετασκλήρυνση σε πυριαντήριο.

Η αντοχή σε κάμψη των συνθέτων υλικών που κατασκευάστηκαν, προσδιορίστηκε ίση με $\sigma_B = 263.21 \text{ MPa}$, ενώ η αντίστοιχη τιμή για την αντοχή σε διάτμηση προσδιορίστηκε ίση με $\tau_B = 26.24 \text{ MPa}$. Η αντοχή σε κάμψη είναι μικρότερη από το αντίστοιχο δοκίμιο συνθέτου υλικού, με εμπορικές μη προεπεξεργασμένες ίνες άνθρακα, όπως αυτή μετρήθηκε από ερευνητικό έργο της Εργαστηριακής Μονάδας. Αναφορικά με την ηλεκτρική αγωγιμότητα επιφανείας του δοκιμίου, αυτή εμφανίζει μέγιστη τιμή $\sigma = 1.27 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$, ενώ η τιμή ηλεκτρικής αγωγιμότητας όγκου προσδιορίστηκε ίση με $\sigma = 4.78 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$.

Συμπερασματικά κατασκευάστηκαν σύνθετα υλικά με ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες και αξιοσημείωτη ηλεκτρική αγωγιμότητα, στην περιοχή των ημιαγωγών, όπου το ποσοστό Zn στο δοκίμιο του συνθέτου υλικού είναι ιδιαίτερα χαμηλό (4.01 wt.% ή 8.12 wt.% με βάση την ανάλυση EDS).

ABSTRACT

Carbon fibers (CF), apart from possessing high Young's Modulus, high flexural strength and high tensile strength, features that make them a very common material in composites, also they have a remarkable electrical conductivity. The latter is the effect of the CF's structure, which is similar to graphite. Because of the aforementioned properties they are increasingly used in modern technology and especially in the field of advanced materials. The excellent mechanical properties of the carbon fibers are exploited by manufacturing a composite material using a polymeric matrix, usually a resin (phenolic, epoxy, etc.).

Notable reinforcement of the polymeric matrix is achieved only in case there is considerable adhesion between the CF and the matrix and thereafter a sufficient transition of the exerted force from the matrix to the CF could be established. Unfortunately polymeric matrices are insufficiently adhered to the surface of non-surface modified fibers, resulting to poor mechanical properties of the manufactured composite material. In order to overcome this problem, various methods of fiber modification have been developed (chemical, electrochemical, thermal etc.), in order to alter fibres' surface chemistry by introducing oxygenous groups and to further increase surface roughness, according to relevant bibliography. In our case only electrochemical methods of surface modification have been studied.

In the present work a composite material was manufactured by combining an epoxy resin matrix (the most commonly resin used as a matrix), with carbon fibers as a reinforcement agent. The fibers were firstly surface modified by cyclic voltammetry and then metallic powders such as Zn was electrodeposited on them from aqueous solution. The surface modification of carbon fibres along with the electrodeposition of Zn on them, both were performed following apart from a batch process, a continuous process as well, in order to facilitate the manufacture of composite materials with epoxy resin. The characterization of carbon fibres was performed by Scanning Electron Microscopy - Microanalysis (SEM/EDS) and X-ray Diffraction (XRD) and the composite materials were characterized by determination of their mechanical properties (flexural strength and shear strength) and their electrical properties (in DC current). The utter goal of the present paper is to manufacture composite materials that combine good mechanical properties with appreciable electrical conductivity. A low percentage in carbon fibers (15% v/v) was chosen in order to keep the cost of the composite low.

In the first step, carbon fibres were surface modified by cyclic voltammetry in the narrow potential sweep range (absence of oxygen) and in the wide potential sweep range (presence of oxygen) for the introduction of oxygenous groups in their structure. During the 1st case quinoid groups were formed, while during the 2nd case numerous and various

"surface oxides" and "defect oxides" of COOH, CO, OH types etc. were introduced. Furthermore, this modification "enhances" the surface texture of carbon fibres increasing their roughness, which is desirable for the composites manufacture.

In the next step, electrochemical deposition of Zn took place on the non- and surface modified carbon fibres, via cyclic voltammetry or potentiostatically by controlling the potential range, the cycles or the duration of electrodeposition. The proper method to be applied was selected after the characterization of the materials. Specifically, the surface modified carbon fibres that were subjected to electrodeposition of Zn under various conditions were characterized by SEM/EDS and XRD and the parameters of electrodeposition were evaluated taking into consideration the criteria of wt. % electrodeposition and its uniformity on the carbon fibres.

Batch processing and continuous processing was applied for both, the pre-modification of carbon fibers and the electrodeposition of Zn on them, in a big electrochemical cell (optimizing the wt. % of Zn deposition and the quality of the deposits). The latter, enables the processing of long carbon fibers that are needed for the manufacturing of composite materials, and furthermore it has the advantage of applicability in large scale industrial facilities.

The manufacture of the composite materials was performed using the carbon fibres that were treated with the optimum parameters (40 min duration of oxidation and 1h6min duration of electrodeposition) and it consisted of the following steps: pre-impregnation of the surface modified carbon fibers with Zn deposits to a resin's solution, pre-curing in a furnace and afterwards thermal forming by using an appropriate mould and a thermopress. The final products were meta-cured in a furnace.

The flexural strength of the manufactured composite materials specimens was determined as $\sigma_B=263.21$ MPa, while the corresponding value for the shear strength was determined as $\tau_B=26.24$ MPa. The flexural strength is lower correlated to the corresponding value of composite materials specimens reinforced with commercial non-surface modified (in laboratory) carbon fibres, as this was determined in the framework of research in our laboratory unit. Regarding the surfacial electrical conductivity of the specimens, its maximum value was $\sigma=1.27 \cdot 10^{-2}$ S/cm, whereas the maximum value of bulk electrical conductivity was $\sigma=4.78 \cdot 10^{-5}$ S/cm.

In conclusion, the composite materials manufactured in this work posses satisfactory mechanical properties and considerable electrical conductivity in the range of semiconductors, where the percentage (wt.%) of electrodeposited Zn in the wide specimen of the composite material is certainly low (4.01 wt.% or 8.12 wt.% based on EDS analysis).

ΠΡΟΛΟΓΟΣ
ΠΕΡΙΛΗΨΗ
ABSTRACT

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Α. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

	Σελ.
1. ΘΕΡΜΟΣΚΛΗΡΥΝΟΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ	1
1.1. ΣΥΝΟΠΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ	1
1.2. ΡΗΤΙΝΕΣ	2
1.2.1. ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΡΗΤΙΝΩΝ	2
1.3. ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΕΣ ΡΗΤΙΝΕΣ	3
1.3.1. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΣΚΛΗΡΥΝΣΗ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗΣ ΡΗΤΙΝΗΣ	6
1.3.2. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	7
2. ΑΝΘΡΑΚΑΣ	9
2.1. ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΜΟΡΦΗ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ	9
2.2. ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ (CARBON NANOTUBES, CNTs) ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	11
2.3. ΓΡΑΦΕΝΙΟ	13
2.4. ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ	14
2.4.1. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ	15
2.4.1.1. Παραγωγή ινών άνθρακα από κυτταρίνη	17
2.4.1.2. Παραγωγή ινών άνθρακα από πίσσα	18
2.4.1.3. Παραγωγή ινών άνθρακα από πολυακρυλονιτρίλιο	21
2.4.2. ΔΟΜΗ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ	30
2.4.3. ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ	33
2.4.4. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ	36
2.4.4.1. Μηχανικές Ιδιότητες	36
2.4.4.2. Ηλεκτρικές Ιδιότητες	40
2.4.5. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ	40
3. ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ	42
3.1. ΓΕΝΙΚΑ	42
3.2. ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	44
3.2.1. ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΙΝΩΝ	45
3.2.2. ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ	48
3.2.3. ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ	49
3.3. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΩΝ ΜΕ ΙΝΕΣ	51
3.3.1. ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΕΛΞΗ	51
3.3.2. ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΠΕΡΙΕΛΙΞΗ ΙΝΩΝ	52
3.3.3. ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΡΟΕΜΠΟΤΙΣΜΕΝΟΥ ΜΕ ΡΗΤΙΝΗ ΙΝΩΔΟΥΣ ΥΛΙΚΟΥ (pre - preg)	53
3.3.4. ΥΓΡΗ ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗ ΣΕ ΜΗΤΡΑ	55
3.3.5. ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΕΠΙΣΤΡΩΣΗ ΜΕ ΤΟ ΧΕΡΙ	56
3.3.6. ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΕΠΙΣΤΡΩΣΗ ΜΕ ΨΕΚΑΣΜΟ	57

3.4.	ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΙΝΩΝ	57
3.5.	ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ	62
3.6.	ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	65
3.6.1.	ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΥΛΙΚΩΝ	65
3.6.2.	ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ (Ηλεκτρική αγωγιμότητα μετάλλων: θεωρία ζωνών)	68
3.6.3.	ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΗΤΡΑΣ-ΠΛΗΡΩΤΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ	73
3.6.3.1.	Θεωρία βαθμιαίας διάδοσης (percolation theory)	73
3.6.3.2.	Μηχανισμοί μεταφοράς φορτίου	74
3.6.3.3.	Εξάρτηση της ηλεκτρικής ειδικής αγωγιμότητας συνθέτων πολυμερικών συστημάτων από την περιεκτικότητα σε αγώγιμα εγκλείσματα	76
3.7.	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	77
4.	ΣΚΟΠΟΣ	81

B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5.	ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΑΠΟΘΕΣΗ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ (Zn)	85
5.1.	ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ	85
5.1.1	Διάταξη / Συνθήκες / Παράμετροι ηλεκτροχημικής προεπεξεργασίας ασυνεχούς λειτουργίας	93
5.1.2	Διάταξη / Συνθήκες / Παράμετροι ηλεκτροχημικής προεπεξεργασίας συνεχούς λειτουργίας	96
5.2.	ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ (Zn) ΣΕ ΕΜΠΟΡΙΚΕΣ ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ	98
5.2.1.	Γενικά - Μηχανισμός	98
5.2.2.	Διάταξη / Συνθήκες / Παράμετροι ηλεκτροχημικής απόθεσης Zn ασυνεχούς λειτουργίας	100
5.2.3.	Διάταξη / Συνθήκες / Παράμετροι ηλεκτροχημικής απόθεσης Zn συνεχούς λειτουργίας	103
5.3.	Αποτελέσματα	105
5.4.	Σχολιασμός Αποτελεσμάτων	116
6.	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΜΕΣΩ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD)	118
6.1.	Αρχή της μεθόδου – Πειραματική διαδικασία	118
6.2.	Αποτελέσματα	121
6.3.	Σχολιασμός Αποτελεσμάτων	126
7.	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM) – ΜΙΚΡΟΑΝΑΛΥΣΗ (EDS)	127
7.1.	Αρχή της μεθόδου – Πειραματική Διαδικασία	127
7.2.	Πειραματική διαδικασία	131
7.3.	Αποτελέσματα	133

7.4.	Σχολιασμός Αποτελεσμάτων	150
8.	ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗΣ ΡΗΤΙΝΗΣ - ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	152
8.1.	Κατασκευή Συνθέτων Υλικών	152
8.2.	Αποτελέσματα Κατασκευασμένων Δοκιμίων και Μηχανικών Ιδιοτήτων τους	162
8.3.	Σχολιασμός Αποτελεσμάτων	164
9.	ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	165
9.1.	Μέτρηση ηλεκτρικής αγωγιμότητας	167
9.2.	Αποτελέσματα	171
9.3.	Σχολιασμός Αποτελεσμάτων	174
10.	ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	175
10.1	ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	175
10.2	ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	176
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	

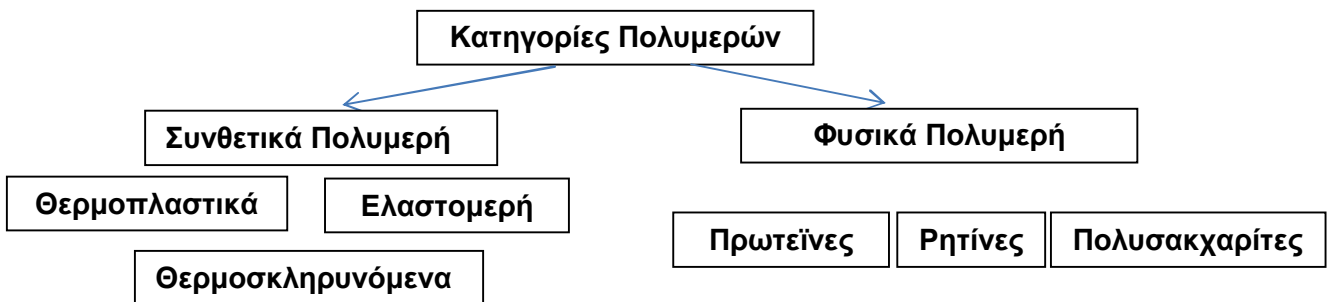
A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ

1. ΘΕΡΜΟΣΚΛΗΡΥΝΟΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

1.1. ΣΥΝΟΠΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ

Η φυσική συμπεριφορά των πολυμερών, για παράδειγμα κατά την διαδικασία της θέρμανσης τους, επιβάλλει μια συσχέτιση με τη μοριακή τους δομή, γεγονός που οδηγεί στην κατάταξη των πολυμερών σε τρεις κατηγορίες: Θερμοπλαστικά, Θερμοσκληρυνόμενα και τα Ελαστομερή [1]. Στο ακόλουθο Σχήμα 1.1. φαίνονται οι κατηγορίες των πολυμερών:



Σχήμα 1.1. Κατηγορίες Πολυμερών

Ουσιαστικά, αυτή η κατάταξη των πολυμερών παρουσιάζει μεγάλη σημασία και πρακτική εφαρμογή. Δηλαδή, κάποιος γνωρίζοντας σε ποια κατηγορία ανήκει κάποιο πολυμερές, αμέσως προσανατολίζεται σχετικά με την μοριακή δομή του και γενικότερα με την φυσική συμπεριφορά του [1].

Συγκεκριμένα, **Θερμοσκληρυνόμενα ή (thermosettings)** είναι εκείνα τα πολυμερή που στην τελική φάση επεξεργασίας, με την επίδραση της θερμότητας αποκτούν διασταυρούμενες συνδέσεις προς σχηματισμό πλέγματος. Τα μόρια, δηλαδή, συνδέονται σταθερά με κύριους δεσμούς μεταξύ τους και έτσι επιτυγχάνεται τέτοια συνοχή στο πλέγμα, ώστε δεν μπορεί πλέον το πολυμερές να μεταβεί στην πλαστική κατάσταση. Η διαδικασία, λοιπόν, της θερμοσκληρύνσεως είναι μη αναστρέψιμη [1].

Χαρακτηριστικά Θερμοσκληρυνόμενων:

1. Πολύ σκληρά,
2. Ανθεκτικά στην θερμότητα,
3. Δεν μορφοποιούνται με πλαστικότητα,
4. Άτηκτα,
5. Αδιάλυτα,

6. Διαποτίζονται μόνο πολύ λίγο από διαλύτες [1].

1.2. ΡΗΤΙΝΕΣ

1.2.1. ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΡΗΤΙΝΩΝ

Τα πολυμερή ανάλογα με την μορφή στην οποία διατίθενται για την περαιτέρω επεξεργασία τους διακρίνονται σε διάφορες κατηγορίες. Μεταξύ αυτών και οι **συνθετικές ρητίνες** [1].

Συνθετικές ρητίνες είναι χαμηλού μοριακού βάρους ενδιάμεσα προϊόντα ή πρώτες ύλες από μακρομοριακές ενώσεις που ευρίσκονται στην υγρή κατάσταση ή είναι διαλυτά ή τηκόμενα στερεά και που λαμβάνουν την απαιτούμενη αντοχή για τις συγκεκριμένες εφαρμογές μόνο κατόπιν της κατάλληλης επεξεργασίας τους. Διακρίνονται σε δύο κατηγορίες :

- α) *Βασικές* Ύλες για βερνίκια, επιχρίσματα και κόλλες, φερόμενες με την μορφή διαλυμάτων και γαλακτωμάτων.
- β) *Τεχνικές Ρητίνες* ως συνδετικά μέσα για ξύλινα αντικείμενα, δέρματα, τεχνητό λίθο και ενδιάμεσα προϊόντα για την κυρίως επεξεργασία των πολυμερών, ενώ συνήθως μαζί με τα πρόσθετα επεξεργάζονται προς μια «μάζα μορφώσεως», δηλαδή ως πρώτη ύλη για την παραγωγή των τελικών εμπορικών προϊόντων του πολυμερούς με μορφοποίηση υπό θέρμανση και πίεση [1].

Οι τεχνητές ρητίνες αποτελούνται από μία ευρεία συλλογή πολυμερών:

□ **Σκληρυνόμενες τεχνητές ρητίνες :**

i. **Θερμοσκληρυνόμενες Ρητίνες:** Σκληραίνουν μόνιμα κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού και σκλήρυνσής τους (curing). Τέτοιες είναι οι *φαινολικές ή φαινοπλάστης* (phenolic), οι *εποξειδικές* (epoxy), οι *βινυλεστερικές* (vinylester) και οι *πολυεστερικές* (polyester) ρητίνες, οι οποίες αποτελούν και τις περισσότερο χρησιμοποιούμενες. Αυτές αναμειγνυόμενες με φυτικές ρητίνες (κυρίως με κολοφώνιο), με λινέλαιο ή με τερεβινθέλαιο δίνουν πολλά είδη υλικών, τα οποία διαλύονται μόνο στα έλαια. Χρησιμοποιούνται στην παρασκευή βερνικιών και χρωμάτων, κυρίως σε εξωτερικές επιφάνειες, λόγω της αντοχής τους στις καιρικές συνθήκες και στην ταχεία ξήρανση [1].

ii. **Μονομερείς Ρητίνες Χυτεύσεως :** πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο)

□ **Ρητίνες για βερνίκια , μέσα διαποτίσεως, κόλλες κλπ :**

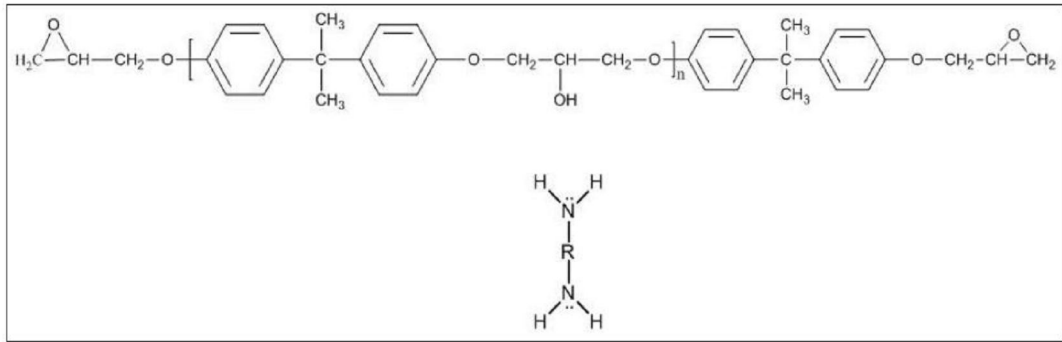
i. **Θερμοπλαστικές Ρητίνες:** Είναι διαλύματα πτητικών διαλυτών (20-60%) και επίσης αραιές υδατικές διασπορές. Τέτοιες είναι το πολυ(χλωριούχο βινύλιο), πολυ(οξικό βινύλιο), πολυ(βινυλική αλκοόλη).

ii. **Ρητίνες σκληρυνόμενες ως πλέγμα:** Τέτοιες είναι ρητίνες φορμόλης – ουρίας (αμινοπλάστες), οι οποίες διαλύονται στο οινόπνευμα και στους υδρογονάνθρακες, οι ακόρεστες πολυεστερικές ρητίνες, οι εποξειδικές ρητίνες, η πολυουρεθάνη, γλυκεροφθαλικές ρητίνες. Τα παρασκευαζόμενα βερνίκια είναι άχρωμα και ανθεκτικά στο φως, αντέχουν στις καιρικές συνθήκες και ξεραίνονται ταχύτατα. Η σχηματιζόμενη μεμβράνη επί της χρωματιζόμενης επιφάνειας, έχει μεγάλη σκληρότητα και υψηλή αντοχή [1].

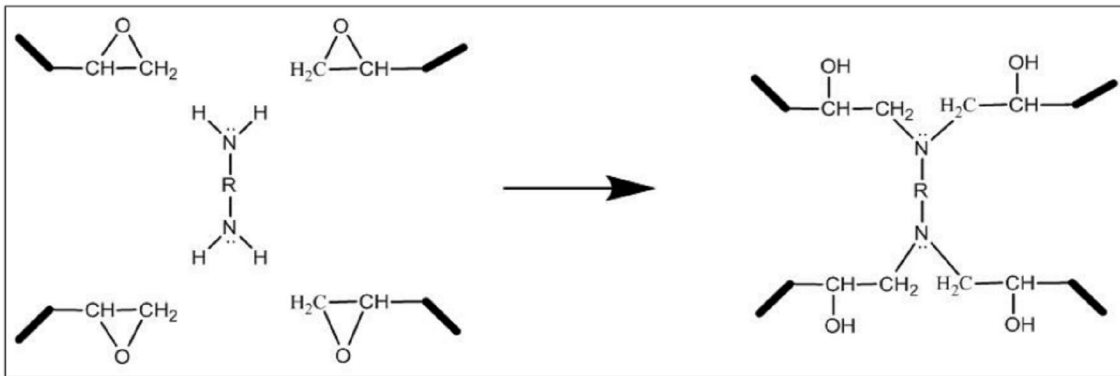
1.3. ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΕΣ ΡΗΤΙΝΕΣ

Αν και αναπτύχθηκαν ευρέως κατά τον Δεύτερο Παγκόσμιο πόλεμο, οι εποξειδικές ρητίνες [2-4] έγιναν εμπορικά διαθέσιμες κατά το 1950, προσφέροντας υψηλή απόδοση σε υψηλές θερμοκρασίες και διαβρωτικά περιβάλλοντα. Λόγω των ιδιοτήτων τους, βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή στη βιομηχανία και μια από τις πιο διαδεδομένες εφαρμογές τους είναι η χρήση τους ως μήτρες στα σύνθετα υλικά.

Οι εποξειδικές ρητίνες ανήκουν στην κατηγορία των θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών και χαρακτηρίζονται από την παρουσία του οξιρανικού δακτυλίου. Ανάλογα με τον αριθμό των δακτυλίων που βρίσκονται παρόντες στο μόριο, οι εποξειδικές ρητίνες χωρίζονται σε διδραστικές (δύο οξιρανικοί δακτύλιοι), ή πολυδραστικές (τρεις ή περισσότεροι δακτύλιοι). Ο οξιρανικός δακτύλιος αντιδρά με ένα ευρύ φάσμα άλλων οργανικών ενώσεων. Για την ένωση δύο μορίων στα άκρα των οποίων υπάρχει η συγκεκριμένη ομάδα, απαιτείται ένα τρίτο μόριο που ουσιαστικά χρησιμοποιείται ως συνδετικός κρίκος, έτσι ώστε να ξεκινήσει η αντίδραση που οδηγεί στο σχηματισμό ενός τρισδιάστατου δικτύου. Το τρίτο αυτό μόριο ονομάζεται σκληρυντής και συνήθως είναι κάποιος διδραστικός ανυδρίτης ή αμίνη. Ενόστε, χρησιμοποιούνται και άλλες χημικές ουσίες που ονομάζονται εκκινητές, για να ξεκινήσει ομαλότερα η διαδικασία της αντίδρασης. Οι εποξειδικές ρητίνες που κυκλοφορούν στο εμπόριο αποτελούνται συνήθως από μίγματα μακρομορίων που φέρουν στα άκρα τους τον οξιρανικό δακτύλιο, περιέχουν αρωματικούς δακτυλίους και συνοδεύονται από συστήματα σκληρυντών και εκκινητών. Στο Σχήμα 1.2 φαίνεται ένα διδραστικό μακρομόριο και ένας εκκινητής (διαμίνη). Στα άκρα του μακρομορίου διακρίνονται οι δύο οξιρανικοί δακτύλιοι. Στο Σχήμα 1.3 παρουσιάζεται η αντίδραση της διαμίνης με τους οξιρανικούς δακτυλίους των μακρομορίων [1].

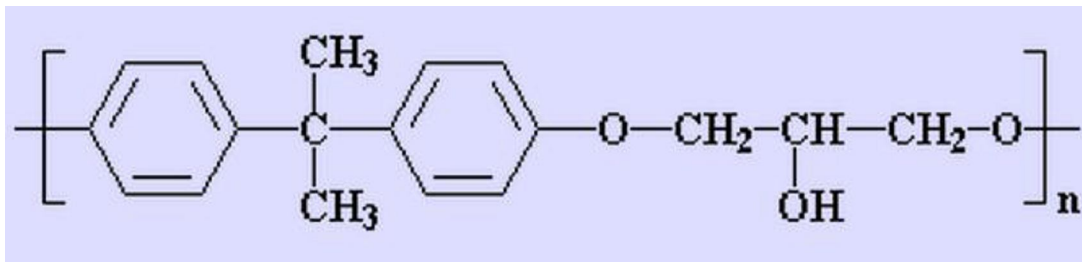


Σχήμα 1.2. Διδραστικό μόριο και διεγέρτης (διαμίνη) [1].



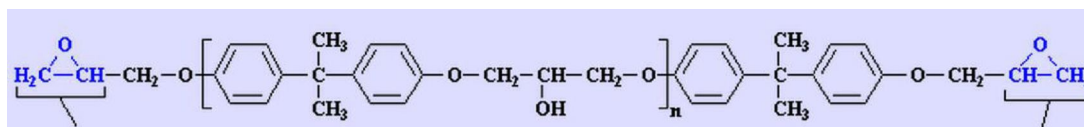
Σχήμα 1.3. Σχηματική αναπαράσταση αντίδρασης διαμίνης με τους οξιρανικούς δακτυλίους μακρομορίων [1].

Εποξειδικό ή πολυεποξειδικό είναι ένα θερμοσκληρυνόμενο πολυμερές. Οι εποξειδικές ρητίνες (Σχήμα 1.4) αποτελούνται από αλυσίδες που έχουν τουλάχιστον δύο επόξυ-ομάδες (Σχήμα 1.5).



Σχήμα 1.4. Δομή Εποξειδικής Ρητίνης [1].

Από πλευράς σύστασης οι εποξειδικές ρητίνες μπορεί να στερεές ή ρευστές. Οι στερεές εποξειδικές ρητίνες είναι άκαμπτα άμορφα στερεά που μοιάζουν με γυαλί. Μελετώντας την δομή των εποξειδικών ρητινών με κάποιο πρόσθετο όπως σκληρυντής, πλαστικοποιητής με την βοήθεια ηλεκτρονικών μικροσκοπίων, παρατηρούμε ότι οι ρητίνες αποτελούνται από σχεδόν μικρού μεγέθους μακρομόρια τρισδιάστατα διακλαδωμένα δίκτυα ή συσσωματώματα, μέτριου μοριακού βάρους, τοποθετημένα σε ένα πλαίσιο από μόρια μικρού μοριακού βάρους [1].



Εποξυ-ομάδα

Εποξυ-ομάδα

Σχήμα 1.5. Δομή μη τροποποιημένης εποξειδικής ρητίνης [1].

Βασικό χαρακτηριστικό της αντίδρασης πολυμερισμού είναι η αύξηση της θερμοκρασίας που πραγματοποιείται στο μίγμα της ρητίνης με τα διάφορα πρόσθετα. Με την έκλυση θερμότητας η αντίδραση πολυμερισμού χαρακτηρίζεται εξώθερμη. Οι στερεές εποξειδικές ρητίνες παρέχουν σκληρή και αμετάβλητη αντίσταση τριβής και πολύ καλή χημική αντίσταση [1-4].

Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα των στερεών εποξειδικών ρητινών σε σχέση τις υγρές ρητίνες είναι η εύκολη επεξεργασία τους, η μηχανική αντοχή, η υψηλή χημική αντίσταση και το άριστο κολλώδες [1-4].

Ένας σημαντικός αριθμός εποξειδικών ρητινών είχε ως αποτέλεσμα το γρήγορο ρυθμό ανάπτυξης και την ευρεία σε έκταση χρήση τους. Οι κυριότερες ιδιότητες των υγρών εποξειδικών ρητινών είναι οι παρακάτω:

- 1) Χαμηλή υδροσκοπικότητα, καλή διαστατική σταθερότητα και ικανοποιητική αντοχή στην επίδραση ύδατος, οξέων, βάσεων και πολλών οργανικών διαλυτών. Είναι υγρά με χαμηλό ιξώδες, όπως και τα μίγματά τους με πρόσθετα (πλαστικοποιητές, σκληρυντές), με αποτέλεσμα την εύκολη κατεργασία τους.
- 2) Η επεξεργασία των ρητινών είναι εύκολη και γρήγορη για θερμοκρασίες από 50C μέχρι 1500 °C και εξαρτάται από την εκλογή του πρόσθετου.
- 3) Υψηλές μηχανικές ιδιότητες που μπορεί να οφείλονται στη μικρή συστολή τους, έτσι μειώνεται η παρουσία τάσεων.
- 4) Άριστη ηλεκτρική μόνωση.
- 5) Υψηλή δύναμη συγκόλλησης. (Στην σύγχρονη τεχνολογία πλαστικών είναι από τις μεγαλύτερες που έχουν παρατηρηθεί). Αυτή η ιδιότητα αποτελεί έναν σημαντικό παράγοντα για τις πολλές εφαρμογές.
- 6) Ποικιλία εφαρμογών. Οι βασικές τους ιδιότητες μπορούν να τροποποιούνται κάθε φορά ανάλογα με τις απαιτήσεις της συγκεκριμένης εφαρμογής. (Ανάμειξη με κάποιο πρόσθετο της επιλογής μας, χρήση τροποποιητικών και συνθέσεων).
- 7) Καλή χημική αντίσταση που εξαρτάται από το πρόσθετο που χρησιμοποιείται. Συνολικά οι εποξειδικές ρητίνες έχουν πολύ υψηλή αντίσταση στα καυστικά και καλή μέχρι άριστη στα οξέα.
- 8) Μικρή συστολή κατά τον πολυμερισμό και κατά την διάρκεια της επεξεργασίας τους. Αυτή η μικρή συστολή είναι ένα μεγάλο πλεονέκτημα για τις εποξειδικές ρητίνες [1-4]

Άλλες εποξειδικές ρητίνες είναι :

- Διγλυκοδιλαιθέρας της διφαινόλης Α (DGEBRA),
- Τετραγλυκιδιλαιθέρας της διανυλίνης (TGMDA),
- Εποξειδική φαινολοκρεζολικής νεολάκης
- Κυκλοαλειφατικές εποξειδικές (CA)

1.3.1. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΣΚΛΗΡΥΝΣΗ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΩΝ ΡΗΤΙΝΩΝ

Οι συνηθέστερες εποξειδικές ρητίνες παράγονται από την αντίδραση επιχλωρυδρίνης και διφαινόλης Α, όπου παράγονται διγλυκιδυλαιθέρες της διφαινόλης Α. Οι εποξειδικές ρητίνες τελικά μετατρέπονται σε θερμοσκληρυνόμενο προϊόν με την προσθήκη ενός «σκληρυντή» και μπορούν να πολυμερισθούν από ένα ευρύ φάσμα σκληρυντών. Η επιλογή του κατάλληλου σκληρυντή εξαρτάται από τις τεχνικές εφαρμογής, τον απαιτούμενο «χρόνο ζωής σε δοχείο» (pot life), τις συνθήκες σκλήρυνσης και τις επιδιωκόμενες φυσικές και μηχανικές ιδιότητες. Στην πράξη τα διάφορα συστήματα εποξειδικής ρητίνης – μέσω σκλήρυνσης τροποποιούνται συνήθως με διάφορα πρόσθετα, τα οποία μπορεί να είναι αδρανή ή δραστικά, δηλαδή να αντιδρούν με την εποξυ-ομάδα [1-4].

Υπάρχει μια μεγάλη ομάδα εταιρειών που αγοράζει πρώτες ύλες από τους κυρίως παραγωγούς και κατόπιν συνθέτουν (αναμιγνύουν, τροποποιούν) εποξειδικά συστήματα από αυτές τις πρώτες ύλες. Οι εταιρείες αυτές είναι γνωστές σαν «formulators» και μπορούν με χιλιάδες τρόπους να τροποποιήσουν τα εποξειδικά: με την προσθήκη *ορυκτών πληρωτικών* (π.χ. τάλκης, οξειδίο πυριτίου, σκόνη αλουμινίου, ανθρακικό ασβέστιο, καολίνης, μίκα, μπεντονίτης, πυριτικό αλουμίνιο, πυριτικό μαγνήσιο κλπ), με τη *προσθήκη πλαστικοποιητών* (plasticizers) για τη βελτίωση της ευκαμψίας του υλικού και την αύξησης του συγκολλητικού δεσμού, *μειωτών ιξώδους - αραιωτικών* (diluent, extenders), *επιταχυντών, βελτιωτικών πρόσφυσης* κλπ. Οι τροποποιήσεις αυτές μπορούν να μειώσουν το κόστος και να βελτιώσουν την εκτέλεση του έργου. Ευρύτερη εφαρμογή έχουν τα αραιωτικά και τα πληρωτικά υλικά [1-4].

Τα **αραιωτικά υλικά**, που μπορεί να είναι δραστικά ή αδρανή, ενώ μειώνουν το ιξώδες πολλών εμπορικών εποξειδικών ρητινών με πολύ μεγάλο ιξώδες. Τυπικό παράδειγμα δραστικού αραιωτικού αποτελεί ο φθαλικός διβουτυλεστέρας [1-4].

Τα **πληρωτικά υλικά** έχουν ως κύριο σκοπό να αυξήσουν το βάρος και τον όγκο του τελικού προϊόντος και με αυτό τον τρόπο να μειωθεί το κόστος. Συνήθως γίνεται διάκριση σε αγωγίμα και μη αγωγίμα πληρωτικά ανάλογα αν αυξάνουν ή όχι την ηλεκτρική αγωγιμότητα της ρητίνης [1-4].

Οι εποξειδικές ρητίνες δεν είναι εύκαμπτα υλικά και ακόμα και με την προσθήκη μεγάλων συγκεντρώσεων πλαστικοποιητή δεν αποκτούν ιδιότητες που να προσεγγίζουν ιδιότητες συνηθισμένων ελαστομερών. Ο σημαντικότερος λόγος για τον οποίο προστίθενται οι **πλαστικοποιητές**, είναι η ελάττωση του έμφυτου εύθραυστου των εποξειδικών ρητινών. Το αποτέλεσμα της προσθήκης του πλαστικοποιητή είναι η αύξηση της δυνατότητας παραμόρφωσης και γι' αυτόν τον λόγο πολλά υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν [1-4].

1.3.2. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Τα εποξειδικά βρίσκουν αξιόλογη χρήση σε εφαρμογές όπως:

Χρώματα και επικαλυπτικά

Η ευρύτερη εφαρμογή των εποξειδικών ρητινών γίνεται στον τομέα των επικαλυπτικών με καλές ηλεκτρικές ιδιότητες και αντοχή σε χημικά μέσα. Περιλαμβάνονται τα επικαλυπτικά σε μορφή σκόνης για πλυντήρια, στεγνωτήρια και άλλες ηλεκτρικές συσκευές κουζίνας. Τα επικαλυπτικά με βάση τα εποξειδικά σε σκόνη, που η συγκόλληση τους γίνεται με τήξη, χρησιμοποιούνται ευρέως για αντιδιαβρωτική προστασία χαλύβδινων σωλήνων και εξαρτημάτων που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία ελαίων και αερίων, σε σωληνώσεις (χαλύβδινες) για τη μεταφορά πόσιμου νερού, σε ράβδους οπλισμού σκυροδέματος κλπ. [5].

Εποξειδικά επικαλυπτικά χρησιμοποιούνται επίσης ευρέως ως αστάρια για τη βελτίωση της πρόσφυσης των θαλασσίων χρωμάτων και της αυτοκινητοβιομηχανίας. Μεταλλικά δοχεία κονσέρβας και άλλα δοχεία για τρόφιμα, όπως π.χ. τομάτες που είναι όξινες συνήθως επικαλύπτονται με εποξειδικά για να αποτραπεί η διάβρωση τους. Οι εποξειδικές ρητίνες χρησιμοποιούνται επίσης για δάπεδα υψηλών απαιτήσεων και για διακοσμητικά δάπεδα [5].

Συγκολλητικά

Τα εποξειδικά συγκολλητικά ανήκουν στα συγκολλητικά εκείνα που ονομάζονται «δομικά συγκολλητικά» (που περιλαμβάνουν επίσης πολυουρεθάνες, ακρυλικά, κυανοακρυλικά κλπ.). Τα εποξειδικά υψηλών απαιτήσεων χρησιμοποιούνται στην κατασκευή αεροσκαφών, αυτοκινήτων, ποδηλάτων κλπ όπου απαιτούνται υψηλές αντοχές πρόσφυσης [5].

Τα εποξειδικά συγκολλούν ξύλο, μέταλλο, γυαλί, πέτρα και κάποια πλαστικά. Μπορεί να είναι εύκαμπτα ή δύσκαμπτα, διαφανή ή αδιαφανή/έγχρωμα, σκληρυνόμενα γρήγορα ή

πολύ αργά και είναι γενικώς ασυγκρίτως καλύτερα από τα κοινά συγκολλητικά όσον αφορά την αντίστασή τους στη θερμότητα και στα χημικά [5].

Βιομηχανικά εργαλεία παραγωγής και σύνθετα υλικά

Τα εποξειδικά χρησιμοποιούνται για την παραγωγή καλουπιών, μοντέλων, αντικολλητών φύλλων, στη χύτευση και στη βιομηχανική παραγωγή βοηθημάτων [21]. Τα εποξειδικά χρησιμοποιούνται επίσης στην παραγωγή στοιχείων ενισχυμένων με ίνες ή από σύνθετα υλικά. Είναι πιο ακριβά από τις πολυεστερικές ρητίνες και τις ρητίνες από βινυλεστέρα, αλλά γενικώς παράγουν ισχυρότερα και πιο ανθεκτικά στη θερμοκρασία σύνθετα υλικά [5].

Ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά συστήματα

Οι εποξειδικές ρητίνες εφαρμόζονται στη βιομηχανία των ηλεκτρονικών, σε κινητήρες, γεννήτριες, μετασχηματιστές, στον εξοπλισμό διανομής μεγάλων ηλεκτρικών φορτίων, στους μονωτήρες μετασχηματιστών και στους μονωτήρες. Οι εποξειδικές ρητίνες είναι εξαιρετικοί ηλεκτρικοί μονωτές και προστατεύουν τα ηλεκτρικά στοιχεία από μικρά κυκλώματα, σκόνη και υγρασία [5].

Ναυτιλιακές εφαρμογές

Τα εποξειδικά πωλούνται σε καταστήματα σιδηρικών, σε σετ δύο συστατικών. Μπορεί όμως να πωλούνται σε καταστήματα με ναυτιλιακά είδη για θαλάσσιες εφαρμογές. Τα εποξειδικά δεν χρησιμοποιούνται ως εξωτερική στρώση ενός σκάφους γιατί επηρεάζονται από τις UV ακτίνες. Συνήθως χρησιμοποιούνται κατά την επισκευή και συναρμολόγηση σκαφών, και κατόπιν επικαλύπτονται από ένα πολυουρεθανικό χρώμα ή βερνίκι θαλάσσης που παρέχουν UV προστασία [5].

Αεροδιαστημικές εφαρμογές

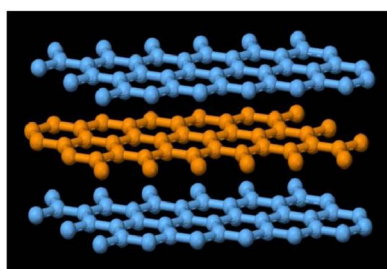
Στην αεροδιαστημική βιομηχανία, οι εποξειδικές ρητίνες εφαρμόζονται ως το υλικό της δομικής μήτρας το οποίο μετά ενισχύεται με ίνες, όπως υάλου, άνθρακος, Kevlar και βορίου. Επίσης χρησιμοποιούνται ως δομική κόλλα [5].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

2. ΑΝΘΡΑΚΑΣ

2.1. ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΜΟΡΦΗ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

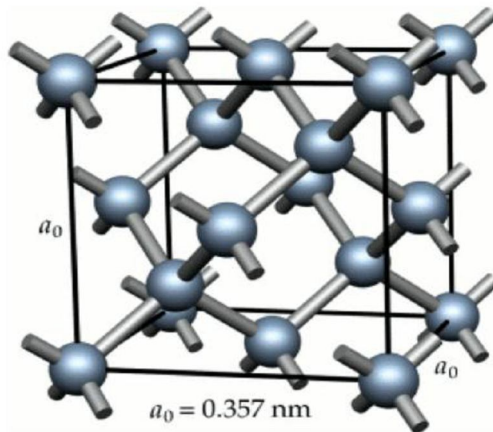
Οι δύο γνωστότερες αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα είναι ο αδάμας και ο γραφίτης. Ο αδάμας λόγω της sp^3 υβριδοποίησης έχει δομή κυβική, ενώ ο γραφίτης λόγω της sp^2 υβριδοποίησης των ατόμων άνθρακα έχει δομή στοιβάδων, όπου κάθε στοιβάδα τους αποτελείται από σειρά εξαγώνων συνδεδεμένων μεταξύ τους και όπου κάθε ευρίσκεται επάνω σε άλλη κατά την σειρά ABA... (Σχήμα 2.1) [7].



Σχήμα 2.1. Πλευρική άποψη των επιπέδων του εξαγωνικού γραφίτη [7].

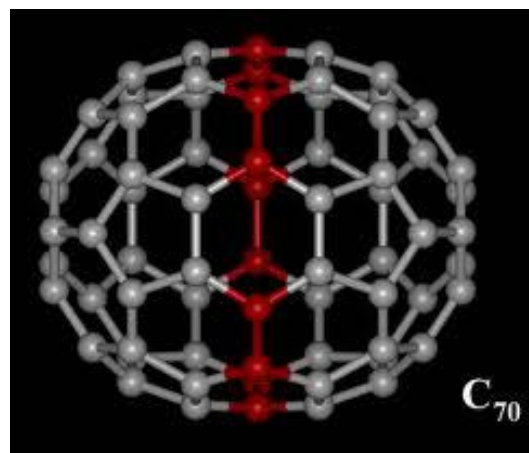
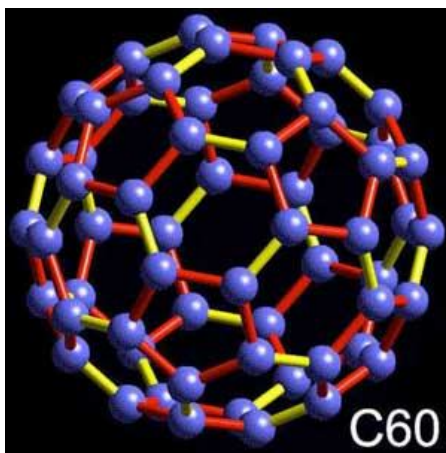
Οι δεσμοί στο βασικό επίπεδο είναι εξαιρετικά ισχυροί και άκαμπτοι και έτσι και το μέτρο ελαστικότητας κατά τον α-άξονα είναι πολύ υψηλό. Το υλικό μπορεί να αντέχει σε θερμοκρασίες 3.300 °C (σε μη οξειδωτική ατμόσφαιρα) χωρίς να υφίσταται θερμική αποικοδόμηση (θραύση δεσμών). Οι δεσμοί μεταξύ των επιπέδων είναι του ασθενούς τύπου των δυνάμεων Van der Waals και έτσι ο κρύσταλλος μπορεί να στρέφεται διαμητικά και να αποσχίζεται εύκολα σε επίπεδα κάθετα προς τον c-άξονα ακόμη και για πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Η απόσταση μεταξύ ατόμων άνθρακα στις στοιβάδες είναι 1,42 Å, ενώ το διάστημα μεταξύ δύο όμοιων στοιβάδων είναι 3,354 Å [6].

Η δομή του γραφίτη μπορεί να υποστεί μόνιμη στρέβλωση (παραμόρφωση) με ευκολία, απλά με κάμψη ή διάτμηση των στοιβάδων. Ο αδάμας αποτελείται από άτομα άνθρακα σε τετραεδρική κατάσταση με διευθέτηση χωρίς στρέβλωση σχηματίζοντας τυπικό κυβικό πλέγμα (Σχήμα 2.2) [6].



Σχήμα 2.2. Δομή κρυστάλλου αδάμαντα ($a_0 = 0,357 \text{ nm}$) [7].

Πέραν αυτών των αλλοτροπικών μορφών του στοιχείου του άνθρακα έχει ανακαλυφθεί τα τελευταία χρόνια και μία άλλη αλλοτροπική μορφή: τα φουλερένια. Μπορεί μάλιστα να λεχθεί ότι σε γενικότερη διεθνή βιβλιογραφία γύρω από τον στοιχειακό άνθρακα αναφέρεται αυτή η αλλοτροπική μορφή ως μία τρίτη μετά από αυτή του γραφίτη και του αδάμαντα. Τα φουλερένια αποτελούν σφαιροειδείς, μόρια «παρόμοια με μπάλα ποδοσφαίρου», που συνήθως αποτελούνται από 60 ή 70 άτομα άνθρακα (Σχήμα 2.3). Τα φουλερένια μελετώνται σήμερα εντατικά και με αυτά επιχειρούνται χημικές αντιδράσεις, ενώ παίζουν ένα ρόλο «ξενιστή» στην υπερμοριακή χημεία και εμφανίζουν υπεραγώγιμες ιδιότητες όταν υφίστανται ντοπάρισμα (doping) με μέταλλα αλκάλια [6].



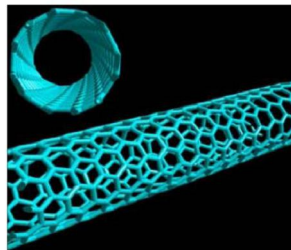
Σχήμα 2.3. Μορφές φουλλερενίων α) C60 β) C70 [8,9]

2.2. ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ (CARBON NANOTUBES, CNTs) ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Οι νανοσωλήνες άνθρακα ανακαλύφθηκαν το 1991 από τον Ιάπωνα φυσικό S. Iijima [10] αν και είχαν παρατηρηθεί και νωρίτερα. Είναι ομόκεντροι κύλινδροι γραφίτη, κλειστοί σε τουλάχιστον ένα άκρο με ημισφαιρική δομή, όπως τα φουλλερένια. Οι νανοσωλήνες μπορεί να είναι πολυφλοιϊκοί (Multi Walled Carbon NanoTubes, MWCNTs) με ένα κεντρικό σωλήνα να περιβάλλεται από ένα ή περισσότερα στρώματα γραφίτη ή μονοφλοιϊκοί (Single Walled Carbon NanoTubes, SWCNTs), όπου υπάρχει μόνο ένας σωλήνας και καθόλου επιπλέον στρώματα γραφίτη. Λόγω των εξαιρετικών τους δομικών, ηλεκτρονικών και μηχανικών τους ιδιοτήτων, έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον του ερευνητικού κόσμου.

Μονοφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα (SWCNTs)

Οι μονοφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα (Σχήμα 2.4) αποτελούνται από ένα γραφιτικό φύλλο τυλιγμένο σε καθορισμένη διεύθυνση σε κυλινδρικό σχήμα. Οι SWCNTs μπορεί να είναι κλειστοί στα άκρα τους από 'καπάκια' με ημισφαιρική δομή, όπως αυτή των φουλλερενίων. Συνεπώς, περιέχουν και πεντάγωνα στα άκρα τους εκτός από εξαγωνα. Η διάμετρός τους δεν ξεπερνάει τα 2 nm, ενώ το μήκος τους πολλές φορές φτάνει και τα 5 μm . Ο τρόπος ή η διεύθυνση κατά την οποία τυλίγεται το εξαγωγικό γραφιτικό φύλλο καθορίζεται από το διάνυσμα chiral, όπως φαίνεται και στο παρακάτω Σχήμα 2.5 [7].

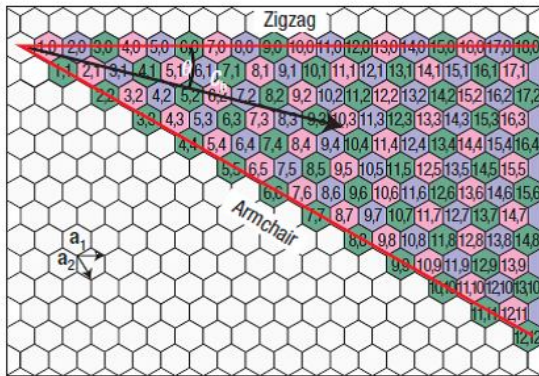


Σχήμα 2.4. Μονοφλοιϊκός νανοσωλήνας άνθρακα (SWCNT) [11]

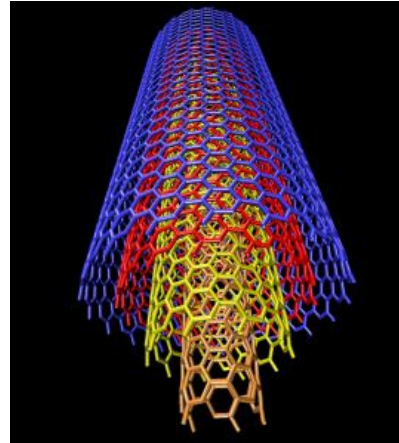
Πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα (MWCNTs)

Οι πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούνται από μια σειρά από γραφιτικά φύλλα, τα οποία είναι τυλιγμένα ομοκεντρικά το ένα μέσα στο άλλο, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.5 & 2.6. Η διάμετρός τους συνήθως κυμαίνεται μεταξύ των 3 και των 250 nm. Η απόσταση μεταξύ των τοιχωμάτων τους προσεγγίζει την απόσταση μεταξύ δύο γραφιτικών φύλλων (0.335 nm). Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχουν προσελκύσει τα τελευταία χρόνια οι πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα που περιλαμβάνουν δυο γραφιτικά φύλλα (Double-Walled Carbon Nano-Tubes, DWCNTs). Οι ιδιότητες τους είναι παρόμοιες με αυτές των μονοφλοιϊκών. Παρουσιάζουν το πλεονέκτημα ότι τροποποιούνται χημικά πιο εύκολα από

τους μονοφλοιϊκούς, στους οποίους για να προστεθεί χημικά μια ομάδα χρειάζεται να σπάσουν ορισμένοι διπλοί δεσμοί. Με αυτόν τον τρόπο προκαλούνται κενά στη δομή των SWCNTs και συνεπώς μεταβάλλονται οι ηλεκτρικές και οι μηχανικές ιδιότητές τους. Σε αντίθεση, στους DWCNTs τροποποιείται μόνο το εξωτερικό τοίχωμα [7].



Σχήμα 2.5. Απεικόνιση διανυσμάτων αναδίπλωσης γραφενίου [12]



Σχήμα 2.6. Δομή πολυφλοιϊκού νανοσωλήνα άνθρακα [13].

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Όπως προαναφέρθηκε, οι νανοσωλήνες άνθρακα επιδεικνύουν μοναδικές ιδιότητες που τους επιτρέπουν να χρησιμοποιούνται σε μια σειρά από εφαρμογές. Εκτός των μηχανικών, δομικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων, παρουσιάζουν αξιοσημείωτες θερμικές και οπτικές ιδιότητες [7].

□ Μηχανικές ιδιότητες

Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι τα πιο ελαφριά και ανθεκτικά υλικά. Η ειδική τους επιφάνεια αγγίζει τα $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, η πυκνότητά τους κυμαίνεται στα $1.3 \text{ g}/\text{cm}^3$ και η αντοχή που επιδεικνύουν σε εφελκυσμό πηγάζει από τους ομοιοπολικούς δεσμούς μεταξύ των ατόμων άνθρακα στο πλέγμα τους.

□ Ηλεκτρικές ιδιότητες

Όπως προαναφέρθηκε, οι μονοφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν είτε μεταλλική είτε ημιαγώγιμη συμπεριφορά, ανάλογα με το αντιπροσωπευτικό διάνυσμα chiral. Στην θεωρία, οι μεταλλικοί νανοσωλήνες μπορούν να μεταφέρουν πυκνότητα ρεύματος της τάξης του $4\text{E}9 \text{ A}/\text{cm}^2$, το οποίο είναι 1000 φορές μεγαλύτερη από τα μέταλλα, όπως ο χαλκός.

□ **Θερμικές ιδιότητες**

Όλοι οι νανοσωλήνες άνθρακα θεωρούνται πολύ καλοί θερμικοί αγωγοί κατά μήκος τους και καλοί μονωτές πλευρικά του άξονά τους

□ **Χημική ενεργότητα**

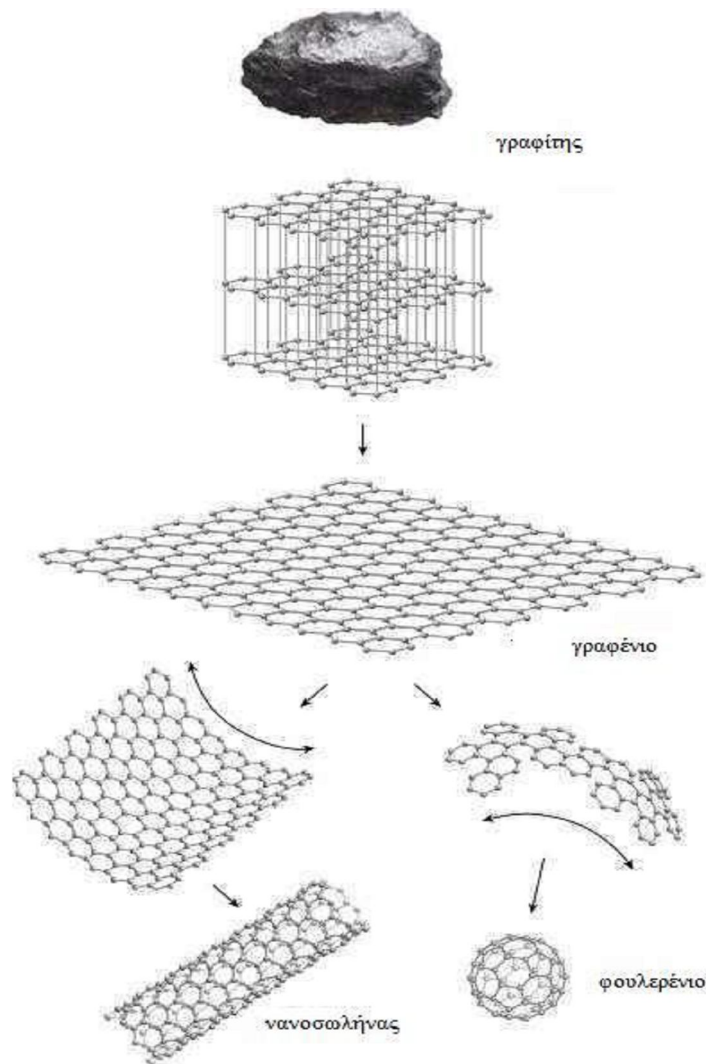
Η χημική ενεργότητα των νανοσωλήνων είναι υψηλότερη από αυτήν ενός γραφίτικού πλέγματος και αυξάνεται με την καμπυλότητά του. Συνεπώς, ένας μικρής διαμέτρου νανοσωλήνας έχει μεγαλύτερη χημική ενεργότητα.

Εφαρμογές νανοσωλήνων άνθρακα

Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι ένα παράδειγμα κλασικής νανοτεχνολογίας. Με διάμετρο λίγων nm, αποτελούν μόρια που μπορούν να κατεργαστούν είτε με φυσικό είτε με χημικό τρόπο. Έτσι ανοίγει ο δρόμος για μια πληθώρα εφαρμογών, όπως στα σύνθετα υλικά, στην (μικρο)ηλεκτρονική, στη διαχείριση ενέργειας και στην χημική επεξεργασία.

2.3. Γραφένιο

Το γραφένιο είναι μια μορφή του άνθρακα (Σχήμα 2.7). Σαν υλικό είναι εντελώς νέο – όχι μόνο το λεπτότερο που έγινε ποτέ, αλλά και το ισχυρότερο. Ως καλός αγωγός του ηλεκτρισμού άγει όπως ο χαλκός. Ως αγωγός της θερμότητας ξεπερνά όλα τα άλλα γνωστά υλικά. Είναι σχεδόν διαφανές, αλλά και τόσο πυκνό που ακόμη και το ήλιο, το μικρότερο άτομο αερίου, δεν μπορεί να το διαπεράσει. Ο άνθρακας, η βάση όλων των γνωστών μορφών ζωής στη γη, μας εξέπληξε ευχάριστα για άλλη μια φορά.



Σχήμα 2.7. Γραφένιο από γραφίτη: Ο γραφίτης είναι μια βασική ύλη που βρίσκουμε στη φύση. Όταν λαμβάνεται από τον γραφίτη σε μορφή φύλλων γίνεται το γραφένιο. Αν τυλιχθούν τα φύλλα του γραφενίου σχηματίζει ένα νανοσωλήνα από άνθρακα, αν διπλωθεί μας δίνει το φουλλερένιο [14].

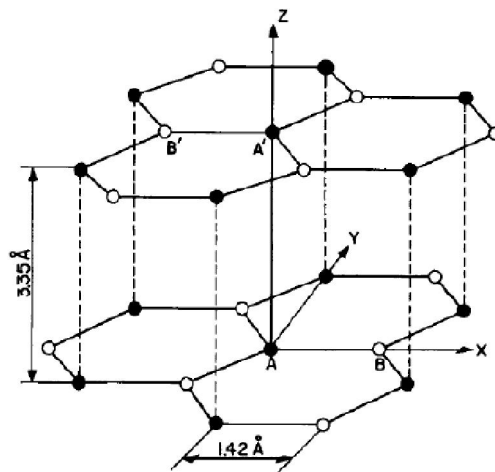
2.4. ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

Οι ίνες άνθρακα έχουν μελετηθεί εκτενώς από το 1960 λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών τους, όπως την υψηλή αντοχή τους (3-7 GPa), το υψηλό μέτρο ελαστικότητας (200-500 GPa), την θλιπτική αντοχή (1-3 GPa), το μέτρο διάτμησης (10-15 GPa) και την χαμηλή πυκνότητα (1,75-2,00 g/cm³). Οι ίνες άνθρακα προέρχονται από διάφορες πρόδρομες ουσίες, συμπεριλαμβανομένων των ισότροπων και των μεσοφασικών υλικών, αλλά και του πολυακρυλονιτριλίου (PAN) [15].

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι οι τελευταίες ουσίες είναι και οι ευρύτερα χρησιμοποιούμενες σήμερα. Οι ίνες άνθρακα που παρασκευάζονται από την πίσσα μπορεί να παρουσιάζουν συντελεστή αγωγιμότητας, αλλά και θερμικές και ηλεκτρικές αγωγιμότητες τόσο υψηλές όσο τα 900 GPa, 1000 W/mK, και 106 S/m, αντίστοιχα. Οι ιδιότητες των ινών άνθρακα τις καθιστούν χρήσιμα ενισχυτικά μέσα για σύνθετες εφαρμογές. Οι ίνες άνθρακα έχουν μετατραπεί σε ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο υλικό στην αεροδιαστημική βιομηχανία, ενώ η χρήση τους σε αυτοκίνητα, αθλητικά είδη και άλλες βιομηχανίες συνεχίζει να κατακτά όλο και περισσότερο έδαφος όσο το κόστος τους εξακολουθεί να μειώνεται [15].

2.4.1. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Οι ίνες άνθρακα είναι ένα πολυμερές που προσομοιάζει την μορφή του γραφίτη (Σχήμα 2.8). Στον γραφίτη, ως γνωστόν, τα άτομα άνθρακα είναι διατεταγμένα με την μορφή φύλλων από εξαγωνικούς αρωματικούς δακτυλίους. Οι ίνες άνθρακα είναι γραφίτης στον οποίον τα φύλλα είναι μακριά και λεπτά, ως ταινίες. Ένα σύνολο από τέτοιες ταινίες (λωρίδες) μαζί αποτελούν μια ίνα άνθρακα. Οι ίνες αυτές δεν χρησιμοποιούνται από μόνες τους, αλλά για να ενισχύσουν άλλα (θερμοστατικά) υλικά, όπως εποξειδικές ρητίνες κ.α. Τα ενισχυμένα με ίνες άνθρακα υλικά είναι πολύ ισχυρά ισχυρότερα και από το ασάλι σε σχέση με το βάρος τους [16].



Σχήμα 2.8. Κρυσταλλική δομή του γραφίτη [14].

Ίνες άνθρακα μπορούν να παραχθούν με χρησιμοποίηση ως πρώτης ύλης:

- 1) Ίνες πολυακρυλονιτριλίου (PAN),
- 2) Ίνες κυτταρίνης (Rayon),
- 3) Πίσσας (κατόπιν κατάλληλης νηματοποίησης)

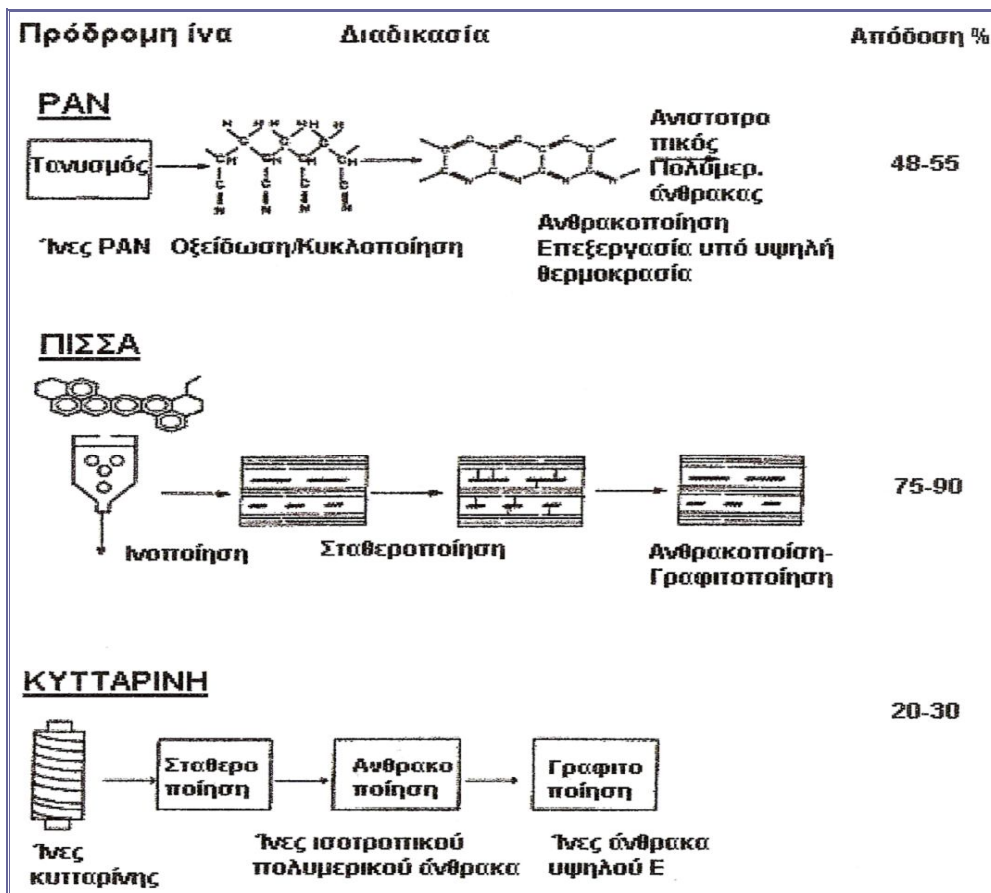
Για την παραγωγή όλων των παραπάνω κατηγοριών ινών άνθρακα απαιτείται να ακολουθηθεί μία σειρά βημάτων. Αναλυτικά,

1. Διαδικασία νηματοποίησης-οξειδωσης για την παραγωγή ενός πρόδρομου σταδίου. Αυτό συμπεριλαμβάνει υγρό και στεγνό στροβιλισμό ακολουθούμενο από τέντωμα των ινών.
2. Διαδικασία σταθεροποίησης της ίνας, η οποία την προστατεύει από πιθανή τήξη λόγω των υψηλών θερμοκρασιών επεξεργασίας.
3. Διαδικασία θερμικής επεξεργασίας που καλείται *ανθρακοποίηση* με σκοπό τη δημιουργία της δομής γραφενίων.
4. Τέλος, διαδικασία θερμικής επεξεργασίας που καλείται γραφίτοποίηση και η οποία βελτιώνει τις ιδιότητες που έχει αποκτήσει η ίνα από την διαδικασία της εξανθράκωσης [16].

Αξίζει εδώ να σημειωθεί πως για να παραχθεί ίνα με υψηλό μέτρο ελαστικότητας, θα πρέπει να προσανατολιστούν κατάλληλα οι γραφίτικοί κρύσταλλοι. Το γεγονός αυτό επιτυγχάνεται από ποικίλα είδη θερμικών και εφελκυστικών διαδικασιών. Για παράδειγμα, εφαρμογή μιας συνεχούς δύναμης για μεγάλο χρονικό διάστημα θα οδηγούσε σε έντονη επιμήκυνση της ίνας και κατ' επέκταση σε παράλληλη μείωση υλικού κατά τόπους σε πιθανή αστοχία υλικού [16].

Οι ίνες άνθρακα παράγονται με την ελεγχόμενη πυρόλυση ενός ανθρακούχου υλικού σε ινώδη μορφή. Τα πολυμερή υλικά, τα οποία αφήνουν ανθρακικό κατάλοιπο και δεν τήκονται με την πυρόλυση σε μια αδρανή ατμόσφαιρα, θεωρούνται γενικά ιδανικά για την παραγωγή ινών άνθρακα. Ως πρώτες ύλες έχουν χρησιμοποιηθεί στην πράξη μόνο ίνες κυτταρίνης (rayon), ίνες πολυακριλονιτριλίου (PAN) και ύλες με βάση την πίσσα για την παραγωγή εμπορικών ινών άνθρακα [17].

Στο παρακάτω Σχήμα 2.9 παρουσιάζεται μια σχηματική σύγκριση της διαδικασίας παραγωγής ινών άνθρακα για τις τρεις πρόδρομες ύλες.



Σχήμα 2.9. Διαδικασία παραγωγής ινών άνθρακα από ίνες πολυακριλονιτριλίου, από πίσσα και από κυτταρίνη [18].

2.4.1.1. Παραγωγή ινών άνθρακα από κυτταρίνη

Αρχικά, κατά το 1960 παρήχθησαν ίνες άνθρακα με υψηλό μέτρο ελαστικότητας από θερμική αποικοδόμηση ινών αναγεννημένης κυταρρίνης (Rayon). Επίσης με μηχανική επιμήκυνση των ινών άνθρακα στην περιοχή πλαστικής μορφοποίησης του στοιχειακού άνθρακα (δηλαδή σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 2500 °C) επιτεύχθηκε να παραχθούν ίνες με μέτρο ελαστικότητας υψηλότερο από 500 GN/m², αντοχή εφελκυσμού $\sigma=2700$ NM/m² και πυκνότητα $\rho=1.80$ g/cm³. Αυτή η διεργασία ονομάζεται «γραφίτιοποίηση με έκταση» και οδηγεί σε ένα προτιμώμενο προσανατολισμό των γραφίτικων στοιβάδων στο εξωτερικό περίβλημα των ινών και έτσι σε εξαιρετικά υψηλό μέτρο ελαστικότητας [19,20].

Οι ίνες κυτταρίνης διαφόρων μορφών (οξικής ή νιτρικής κυτταρίνης, μερσεριζέ βαμβακερά υλικά) μπορούν να μετατραπούν σε ίνες άνθρακα με κατάλληλη πυρόλυση σε αδρανή μη οξειδωτική ατμόσφαιρα. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής [14,21] :

- Απομάκρυνση της φυσικής υγρασίας της ίνας σε θερμοκρασία 100 °C.

- Απομάκρυνση της χημικά ροφημένης υγρασίας στην ίνα σε θερμοκρασία πάνω από 240 °C.
- Διάσπαση των δεσμών C-C, C-O μέσα στους δακτυλίους με ταυτόχρονη έκλυση νερού, μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα με συνέπεια την αλλαγή της μοριακής δομής της κυτταρίνης.
- Σχηματισμός αρωματικών δακτυλίων ή δημιουργία στοιβάδων παρόμοιων του γραφίτη σε θερμοκρασίες από 400–700 °C. Η θερμική επεξεργασία μπορεί να συνεχιστεί και σε θερμοκρασίες πάνω από 2000 °C.

Η γραφίτοποίηση λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες από 2000 – 3000 °C κατά τη διάρκεια της οποίας οι ίνες άνθρακα υφίστανται τανυσμό, ώστε να επιτευχθεί ο προσανατολισμός των γραφιτικών στοιβάδων, ο οποίος είναι πολύ σημαντικός προκειμένου να αποκτήσουν οι ίνες υψηλό μέτρο ελαστικότητας [21].

Κατά τον σχηματισμό της γραφιτικής δομής καταστρέφεται ο προσανατολισμός της ίνας από κυτταρίνη και η γραφιτική ίνα που προκύπτει δεν παρουσιάζει προσανατολισμό. Εφαρμογή τάσης κατά τη διάρκεια της γραφίτοποίησης και ειδικότερα στους 2800 °C, οπότε και διαμορφώνεται η τελική δομή του άνθρακα, οδηγεί σε προσανατολισμό των γραφιτικών στοιβάδων παράλληλο με τον άξονα της τάσης. Ο προσανατολισμός αυτός αποτελεί ουσιαστικό παράγοντα για την απόκτηση υψηλού μέτρου ελαστικότητας, το οποίο μπορεί να φτάσει σε τιμές της τάξης των 500 GPa [21].

Σήμερα δεν παράγονται ίνες άνθρακα με βάση την κυτταρίνη. Αυτό οφείλεται αφενός στην χαμηλή απόδοση σε άνθρακα (περίπου 20 – 30% από κυτταρίνη έναντι 55% από PAN) και αφετέρου στη δύσκολη φάση της παραγωγικής διαδικασίας της «γραφίτοποιήσεως με έκταση» [22]. Ένα ακόμα μειονέκτημα της παραγωγής ινών άνθρακα από κυτταρίνη αποτελεί το γεγονός ότι ο απαραίτητος προσανατολισμός των γραφιτικών στοιβάδων για την επίτευξη υψηλού μέτρου ελαστικότητας γίνεται κατά την γραφίτοποίηση, η οποία πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες πάνω από 2000 °C σε αντίθεση με τις ίνες από πολυακρυλονιτρίλιο, όπου ο προσανατολισμός με τανυσμό γίνεται κατά το στάδιο της σταθεροποίησης σε θερμοκρασίες από 200 – 300 °C [21]. Τέλος, το κόστος της γραφίτοποίησης υπό τάση είναι πολύ υψηλό με αποτέλεσμα η μέθοδος αυτή να καθίσταται αρκετά δαπανηρή.

2.4.1.2. Παραγωγή ινών άνθρακα από πίσσα

Η πίσσα, εξαιτίας της περιεκτικότητας και της απόδοσής της σε άνθρακα, είναι το κυρίαρχο πρόδρομο υλικό για πάνω από το 80% του βιομηχανικού άνθρακα. Είναι ένα χαμηλού κόστους υλικό, μπορεί να μειώσει το κόστος των ινών άνθρακα και συνεπώς να

ευρύνει την εφαρμογή τους. Για αυτόν το λόγο, παράλληλα με την ανάπτυξη της παραγωγής ινών άνθρακα από PAN, έχει γίνει προσπάθεια και για την ανάπτυξη της παραγωγής ινών άνθρακα από πίσσα [17,18].

Οι ίνες άνθρακα από ισοτροπική πίσσα βγήκαν για πρώτη φορά στο εμπόριο τη δεκαετία του 1965, αλλά καθώς οι μηχανικές τους ιδιότητες δεν ήταν πολύ καλές, θεωρήθηκαν ως γενικής χρήσεως ίνες. Τελικά παράχθηκαν ίνες από μεσοφασική πίσσα οι οποίες παρουσίαζαν καλύτερες μηχανικές ιδιότητες και εμπορευματοποιήθηκαν τη δεκαετία του 1980. Οι ίνες άνθρακα από μεσοφασική πίσσα είναι πολύ πιο δαπανηρές όσον αφορά την παραγωγή τους σε σχέση με αυτές με πρόδρομες ίνες τις ίνες PAN [17,18].

Για την παραγωγή ινών άνθρακα με χαμηλό (100 GPa) και υψηλό (900 GPa) μέτρο ελαστικότητας μπορεί να χρησιμοποιηθεί μεσοφασική και ισοτροπική πίσσα αντίστοιχα. Η πίσσα παράγεται είτε από πετρέλαιο είτε από λιθάνθρακα και αποτελείται από συντηγμένους αρωματικούς δακτυλίους. Οι ίνες άνθρακα από πίσσα θεωρητικά έχουν την δυνατότητα να έχουν μέτρο ελαστικότητας ίσο με αυτό του γραφίτη στα 1050 GPa. Αυτή η τιμή είναι σημαντικά μεγαλύτερη από την τιμή που μπορεί να επιτευχθεί από τις ίνες άνθρακα με πρόδρομες ίνες πολυακρυλονιτριλίου όπου η μέγιστη τιμή είναι τα 650 GPa. Οι ίνες άνθρακα από πίσσα παρουσιάζουν βελτιωμένες ηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητες σε σχέση με τις ίνες από PAN. Γενικά πάντως οι ίνες άνθρακα με βάση την πίσσα δεν έχουν, τουλάχιστον μέχρι σήμερα, την αντοχή των ινών άνθρακα με βάση την κυτταρίνη ή το PAN, αλλά παρουσιάζουν το πλεονέκτημα του χαμηλότερου κόστους, λόγω της φθηνότερης πρώτης ύλης από την οποία προέρχονται [19,20].

Η ισοτροπική πίσσα είναι ένα υλικό, παρά το χαμηλό του κόστος, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ινών άνθρακα υψηλών δυνατοτήτων. Η πίσσα, ανεξάρτητα από την πηγή προέλευσής της, περιέχει ανθρακικά υλικά μεγάλου μοριακού βάρους και είναι κατάλοιπα από τη διύλιση λιθάνθρακα ή αργού πετρελαίου.

Η πετρελαϊκή προέλευσης πίσσα είναι προτιμότερη από αυτή που προέρχεται από λιθάνθρακα διότι περιέχει λιγότερα ανεπιθύμητα μικρότερου βάρους συστατικά. Τα μόρια που περιέχονται στην πίσσα μπορούν να διαχωριστούν σε τέσσερις μεγάλες κατηγορίες: τις κορεσμένες ενώσεις, τις ναφθενικές αρωματικές ενώσεις, τις πολικές αρωματικές ενώσεις και τα ασφαλένια. Οι κορεσμένες ενώσεις είναι μικρού μοριακού βάρους αλειφατικές ενώσεις, ενώ οι ναφθενικές αρωματικές ενώσεις αποτελούνται από μικρού μοριακού βάρους αρωματικές ενώσεις. Οι πολικές αρωματικές ενώσεις χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερα μοριακά βάρη και περιέχουν περισσότερους ετεροκυκλικούς δακτυλίους. Το κλάσμα των ασφαλενίων έχει το υψηλότερο μέσο μοριακό βάρος [23,24].

Παραγωγή ινών άνθρακα που βασίζεται σε μίγματα υδρογονανθράκων

Ίνες άνθρακα μπορούν να παρασκευασθούν από πίσσα διαφόρων μορφών, όπως πετρελαϊκή άσφαλτο, λιθανθρακόπισσα ή υπολείμματα PVC [19]. Η παραγωγή ινών άνθρακα που βασίζεται σε μίγματα υδρογονανθράκων, όπως είναι η ξηρόπισσα από λιθανθρακόπισσα ή η πετρελαϊκή πίσσα, ακολουθεί την παρακάτω πορεία :

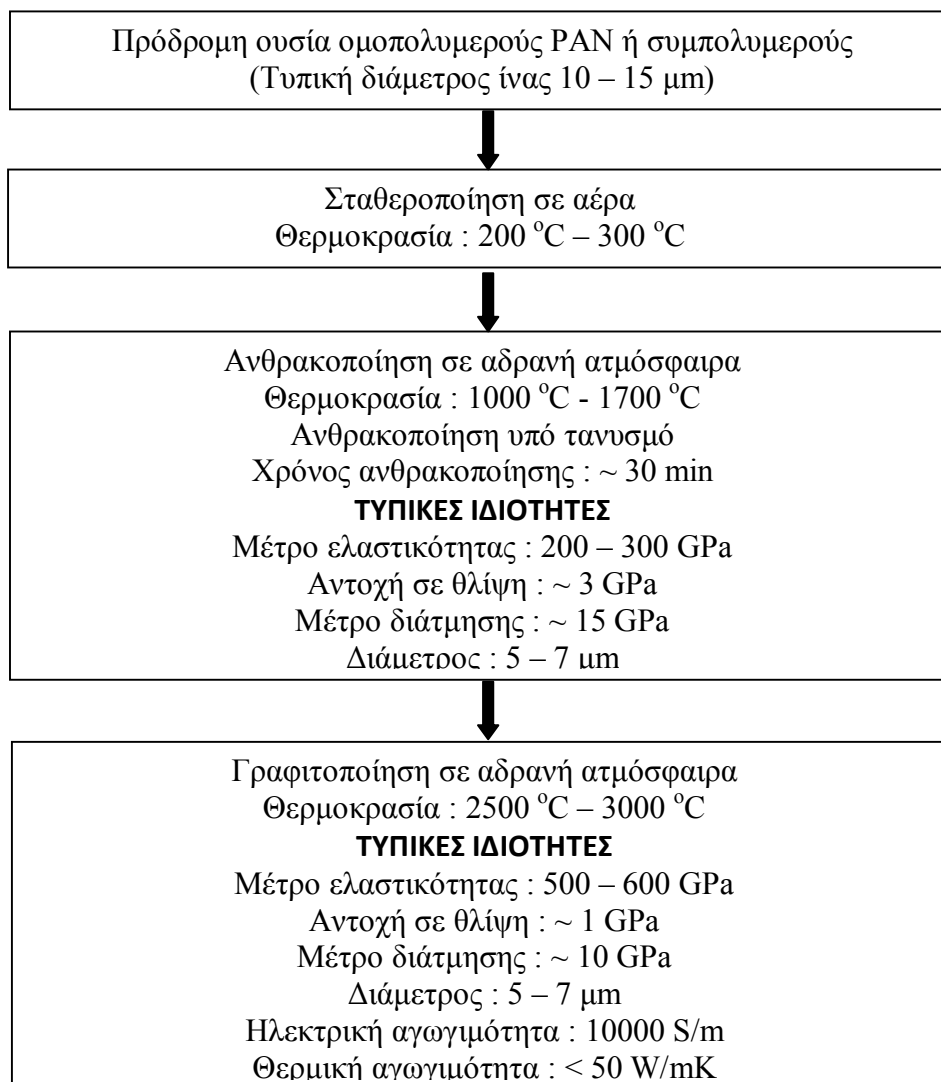
Με θερμική επεξεργασία πάνω από 350 °C, τα υλικά αυτά μετατρέπονται σε μεσοφασική πίσσα, η οποία είναι ανισότροπη και περιέχει τμήματα υγρών κρυστάλλων. Ακολουθεί νηματοποίηση και οι ίνες, λόγω των υδροδυναμικών φαινομένων, αποκτούν μεγάλο βαθμού αξονικό προσανατολισμό. Στη συνέχεια, με σταθεροποίηση και ανόπτηση στους 2000 °C γίνεται μετατροπή σε άνθρακα με τον ίδιο ή καλύτερο προσανατολισμό. Με αυτό τον τρόπο παρασκευάζονται ίνες με πολύ μεγάλο μέτρο ελαστικότητας μέχρι και $7 \cdot 10^5$ MPa. Ωστόσο, αυτές οι ίνες συγκρινόμενες με τις ίνες από πολυακριλονιτρίλιο έχουν μικρότερες αντοχές (~2000 MPa). Θερμική επεξεργασία σε θερμοκρασίες μέχρι 3000 °C επιφέρει ανακατάταξη που ομοιάζει με ανακρυστάλωση, η οποία ενισχύεται με ταυτόχρονο τανυσμό της ίνας. Προκειμένου για τις ίνες άνθρακα που προέρχονται από πίσσα, μόνο αυτές που προέρχονται από τη μεσοφασική πίσσα οδηγούν σε ίνες άνθρακα (όπως οι παραπάνω αναφερόμενες) κατάλληλες ως μέσα ενίσχυσης. Απεναντίας, οι προερχόμενες από ιστροπική πίσσα (π.χ. πίσσα που προέρχεται από PVC) ίνες άνθρακα βρίσκουν εφαρμογές ως μονωτικά υλικά ή ως πληρωτικά μέσα. Έτσι κονιοποιημένο PVC στους 400 °C παρουσία αζώτου μετατρέπεται σε ιστροπική πίσσα. Η πίσσα αυτή διατηρείται στην ιξώδη κατάσταση στους 200 °C και νηματοποιείται, ενώ η ανθρακοποίηση γίνεται στους 1000 °C. Συγκρίνοντας τη μέθοδο παραγωγής ινών άνθρακα από πίσσα με εκείνη από PAN, η πρώτη ίσως είναι φθηνότερη, αλλά οι ίνες παρουσιάζουν σχετικά φτωχές μηχανικές ιδιότητες, εκτός εάν είναι παρασκευασμένες από εξαιρετικά καθαρή μεσοφασική πίσσα [14,20].

Πιο συγκεκριμένα, όσο αφορά την πετρελαϊκή πίσσα, αποτελείται από ένα μίγμα διαφόρων πολυαρωματικών ενώσεων με συμμετοχή επίσης και αρκετών αλειφατικών μορίων. Από τέτοιες θερμοπλαστικές πίσσες νηματοποιούνται ίνες πίσσας, οι οποίες πριν από την θερμική αποικοδόμηση, κατά αναλογία προς τις ίνες PAN, πρέπει να μετατραπούν σε θερμοσκληρυνόμενες ίνες. Ανάλογα, εάν οι πολυαρωματικές ενώσεις της πίσσας σχηματίζουν ισχυρό πλέγμα (διασταυρώσεις πλέγματος) με χημική οξειδωτική επεξεργασία ή εάν γίνεται θερμική αποικοδόμηση υπό ενδιάμεσο σχηματισμό μεσοφάσης παράγονται στην πρώτη περίπτωση ίνες άνθρακα, οι οποίες κατά τη φάση της νηματοποίησης δεν μπορούν να προσανατολιστούν, έχοντας έντονη παρεμπόδιση των πολυαρωματικών στοιβάδων και εκτεταμένη ιστροπική διεύθετηση, ενώ στην δεύτερη περίπτωση παράγονται ίνες άνθρακα με πολύ καλή διεύθετηση των πολύ λίγο παρεμποδισμένων στην

ανάπτυξή τους στοιβάδων, παράλληλα προς τον άξονα της ίνας. Ο βαθμός των τελευταίων ινών υπερτερεί αυτού των ινών άνθρακα με βάση το PAN [19].

2.4.1.3. Παραγωγή ινών άνθρακα από πολυακρυλονιτρίλιο

Τα βήματα που περιλαμβάνονται για την παραγωγή των ινών άνθρακα από πολυακρυλονιτρίλιο περιλαμβάνουν τον πολυμερισμό του ακρυλονιτρίλιου, τη νηματοποίηση, τη θερμική σταθεροποίηση, την ανθρακοποίηση και τελικά τη γραφίτοποίηση όπως φαίνεται στο παραπάνω Σχήμα 2.10 [18].

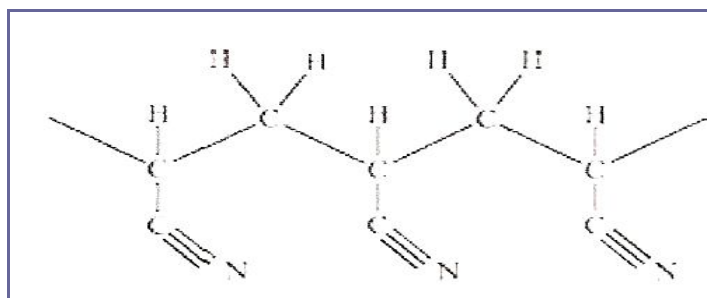


Σχήμα 2.10. Διαδικασία παραγωγής ινών άνθρακα από πολυακρυλονιτρίλιο [18]

Τα συμπολυμερή πολυακρυλονιτριλίου περιέχουν ακρυλικό οξύ 2–15%, μεθακρυλικό οξύ, μεθακρυλικό εστέρα, ή / και ιτακονικό οξύ. Η χρήση μονομερών έχει επιπτώσεις στη μοριακή ευθυγράμμιση και τη σταθεροποίηση. Η χαρακτηριστική παραγωγή άνθρακα από τις πρόδρομες ίνες PAN είναι 50 – 60% [25].

Η χαρακτηριστική διάμετρος των πρόδρομων ινών πολυακρυλονιτριλίου είναι περίπου 15 μm, όπου προκύπτει τελικά ίνα άνθρακα διαμέτρου 7 μm. Όταν οι ίνες αυτές επεξεργάζονται κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες, η εφελκυστική αντοχή των ινών άνθρακα αυξάνεται με την μείωση της διαμέτρου της πρόδρομης ίνας. Για τον λόγο αυτό, ίνες άνθρακα με υψηλότερη εφελκυστική αντοχή μπορούν να παραχθούν με την μείωση της διαμέτρου της πρόδρομης ίνας PAN και μάλιστα έχουν αναφερθεί ίνες άνθρακα διαμέτρου 5 μm και εφελκυστική αντοχή 7 GPa. Στην υπάρχουσα τεχνολογία παραγωγής ινών παρουσιάζεται μεγάλη δυσκολία και υψηλό κόστος για επεξεργασία ινών PAN με διάμετρο σημαντικά κάτω από 10-15 μm. Επιπλέον, ίνες άνθρακα παραγόμενες από ίνες PAN πολύ μικρότερης διαμέτρου, δηλαδή περίπου 100 nm – 2 μm, μπορούν να επεξεργασθούν με ηλεκτρονηματοποίηση. Η ανθρακοποίηση ινών PAN τέτοιας μικρής διαμέτρου έχει την δυνατότητα να αποφέρει ίνες άνθρακα με εφελκυστική αντοχή κοντά στην θεωρητική τιμή [17].

Το πολυακρυλονιτρίλιο (PAN) που κυκλοφορεί στο εμπόριο είναι ένα συμπολυμερές του ακρυλονιτριλίου και ενός άλλου πολυμερούς (ακρυλικού οξέως), το οποίο προστίθεται για να μειώσει τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του υλικού και να ελέγξει την αντοχή του σε οξείδωση. Η επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα του πολυακρυλονιτριλίου παρουσιάζεται στο παρακάτω Σχήμα 2.11.

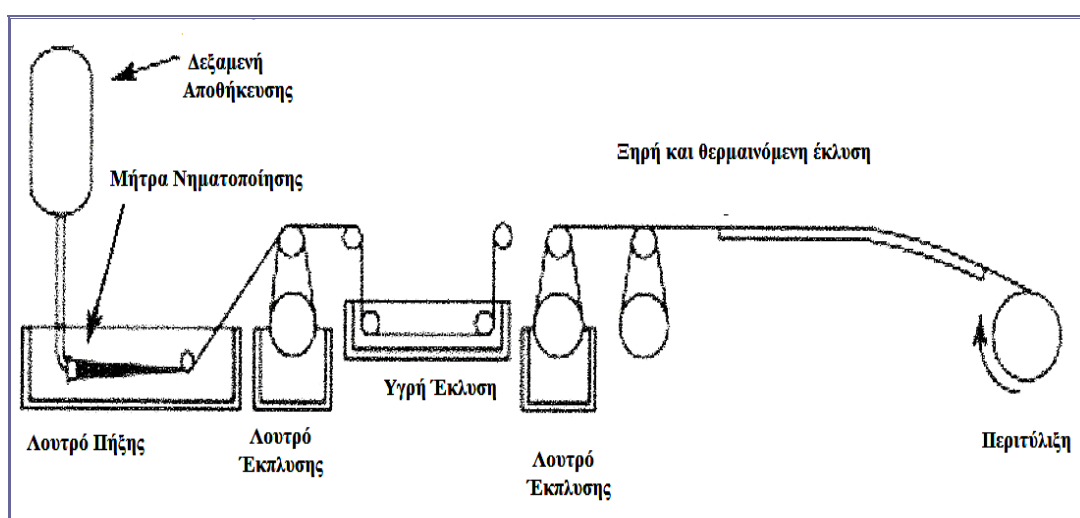


Σχήμα 2.11. Επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα πολυακρυλονιτριλίου

Οι ίνες πολυακρυλονιτριλίου, οι οποίες είναι κατάλληλες για μετατροπή σε ίνες άνθρακα υψηλής αντοχής ή υψηλού μέτρου ελαστικότητας, είναι συμπολυμερή μεγάλου μοριακού βάρους, με μέσο μοριακό βάρος περίπου $2,6 \cdot 10^5$ και περιεκτικότητα σε ακρυλονιτρίλιο πάνω από 90%. Η σύνθεση των πρόδρομων ινών PAN καθώς και οι συνθήκες επεξεργασίας του επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τις ιδιότητες των τελικών ινών άνθρακα [18].

Η βασική δομή της ίνας που χρειάζεται για να αναπτυχθούν μεγάλης αντοχής και άκαμπτες ίνες άνθρακα δημιουργείται κατά το πρώτο στάδιο της διαμόρφωσης των ινών. Για τη νηματοποίηση των πρόδρομων ινών PAN έχουν χρησιμοποιηθεί οι διαδικασίες της υγρής και της ξηρής νηματοποίησης καθώς και η νηματοποίηση τήξης. Η υγρή και η ξηρή νηματοποίηση έχουν ως αποτέλεσμα ίνες κυκλικής μορφής ή μορφής “dog bone” εγκάρσιας διατομής, ενώ με την νηματοποίηση τήξης προκύπτουν ίνες πολύλοβης διατομής [18].

Το συμπολυμερές σχηματίζεται συνήθως με υγρή νηματοποίηση, όπου το διάλυμα του πολυμερούς εξωθείται σε ένα λουτρό, το λουτρό κροκκίδωσης (coagulation bath), όπως απεικονίζεται στο παρακάτω Σχήμα 2.12. Μια διαδικασία διαχωρισμού φάσεων και χημικών αντιδράσεων σε αυτό το λουτρό έχει ως αποτέλεσμα την στερεοποίηση του πολυμερούς [17,26].



Σχήμα 2.12. Υγρή νηματοποίηση ινών πολυακρυλονιτριλίου [26].

Ένα πυκνό διάλυμα του συμπολυμερούς που περιέχει 93-95% w/w ακρυλονιτρίλιο διαλύεται σε έναν διαλύτη (συνήθως διμεθυλακεταμίνη) για τον σχηματισμό ενός πυκνού διαλύματος πολυμερούς το οποίο τροφοδοτείται σε μία δεξαμενή αποθήκευσης. Το διάλυμα διηθείται και διέρχεται μέσα από μία μήτρα νηματοποίησης (spinnette) [26].

Οι ίνες εξάγονται μέσα από μικρού μεγέθους τριχοειδείς οπές απευθείας μέσα στο λουτρό κροκκίδωσης με αιθυλενογλυκόλη, η οποία εξάγει τον διαλύτη από την ίνα. Ο ρυθμός εξαγωγής του διαλύτη διέπεται από περίπλοκες θερμοδυναμικές και κινητικές σχέσεις αλλά μπορεί να επηρεαστεί από την επιλογή του υγρού στο λουτρό κροκκίδωσης, την θερμοκρασία και την ταχύτητα ροής του υγρού μέσα στο λουτρό. Οι ίνες PAN, οι οποίες έχουν προκύψει από διάλυμα με ανόργανο διαλύτη, έχει παρατηρηθεί σε πολλές περιπτώσεις, ότι παρουσιάζουν καλύτερες ιδιότητες ως πρόδρομες ίνες για την παραγωγή ινών άνθρακα [26].

Κατά την διαδικασία αυτή ο μηχανισμός δημιουργίας των ινών περιλαμβάνει την οργάνωση των μορίων του πολυακρυλονιτριλίου σε ινίδια, τα οποία γενικά διατάσσονται παράλληλα στον άξονα της ίνας και δημιουργούν, με αυτόν τον τρόπο, ένα τρισδιάστατο δίκτυο [18].

Η ανάπτυξη εσωτερικών κενών ή ελαττωμάτων στην ίνα καθώς και το σχήμα και η υφή της ελέγχονται από τον ρυθμό απομάκρυνσης του διαλύτη. Απότομες μεταβολές της συγκέντρωσης μπορούν να παρατηρηθούν κατά την διαδικασία απομάκρυνσης του διαλύτη με αποτέλεσμα την παραμόρφωση της ίνας. Για παράδειγμα, η πολύ γρήγορη ταχύτητα απομάκρυνσης του διαλύτη έχει ως αποτέλεσμα η εγκάρσια διατομή της ίνας που προκύπτει να έχει σχήμα μακρού οστού (“dog – bone”). Επίσης χρησιμοποιούνται ειδικής μορφής συσκευές νηματοποίησης και άλλες εγκάρσιες διατομές, όπως μορφής “C”, “T” και άστρου, για την επίτευξη της επιθυμητής μικροδομής και των επιθυμητών ιδιοτήτων των ινών άνθρακα που προκύπτουν. Η εγκάρσια διατομή των τελικών ινών άνθρακα είναι παρόμοια με την εγκάρσια διατομή των πρόδρομων ινών. Η ίνα που εξάγεται από το λουτρό κροκκίδωσης υποβάλλεται σε μία σειρά διαδικασιών που έπονται της νηματοποίησης, όπως πλύσης, έλξης και ξήρανσης, κατά την διάρκεια των οποίων η ίνα στερεοποιείται προς την τελική της μορφή [17,26].

Σήμερα οι μεγαλύτερες βιομηχανίες παραγωγής ινών άνθρακα χρησιμοποιούν την μέθοδο της ξηρής νηματοποίησης, η οποία έχει ως αποτέλεσμα ίνες με πολύ βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες συγκριτικά με αυτές που προκύπτουν από την υγρή νηματοποίηση [27].

Οξειδωση / σταθεροποίηση - Ανθρακοποίηση – Γραφίτοποίηση

Η βασική διαδικασία παραγωγής ινών άνθρακα από ίνες PAN περιλαμβάνει τα εξής τρία στάδια: α) την οξειδωση / σταθεροποίηση, β) την ανθρακοποίηση και γ) τη γραφίτοποίηση. Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικά όλα τα στάδια της παραγωγής ινών άνθρακα.

1^ο ΣΤΑΔΙΟ : ΟΞΕΙΔΩΣΗ / ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ

Η διαδικασία της οξειδωσης / σταθεροποίησης αποτελεί ένα ουσιαστικό βήμα για την παραγωγή ινών άνθρακα υψηλής ποιότητας καθώς επηρεάζει τις τελικές ιδιότητες των ινών. Συνήθως το στάδιο αυτό είναι η θερμική επεξεργασία των ινών πολυακρυλονιτριλίου (ομοπολυμερούς ή συμπολυμερούς) σε αέρα ή (οξυγόνο) σε θερμοκρασία μέχρι 300 °C με οξειδωση. Η επεξεργασία αυτή μπορεί να γίνει σε δύο βήματα. Το πρώτο βήμα μέχρι τους 240 °C (δηλαδή σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από εκείνη στην οποία εμφανίζεται η εξώθερμη αντίδραση της κυκλοποίησης των ομάδων νιτριλίου). Ακολουθεί το δεύτερο βήμα μέχρι περίπου τους 300 °C, το οποίο και οδηγεί σε κυκλοποίηση των κυανομάδων, καθώς ο

τριπλός δεσμός $C \equiv N$ μετατρέπεται σε διπλό δεσμό $C=N$ δίνοντας τη μορφή ανεμόσκαλας (ladder polymer) αποτελούμενη από δακτυλίους πυριδίνης [16,19].

Οι πιο σημαντικές αντιδράσεις που γίνονται στη φάση αυτή είναι: **α)** η αντίδραση κυκλοποίησης των ομάδων του νιτριλίου, η οποία συνοδεύεται από έκλυση θερμότητας (εξώθερμη αντίδραση) και **β)** η αντίδραση αφυδρογόνωσης, η οποία οδηγεί στον σχηματισμό $C=C$ στον κορμό του μακρομορίου [16,19].

Η κυκλοποίηση αποτελεί την κύρια αντίδραση σταθεροποίησης και επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες, όπως οι φυσικές ιδιότητες του πολυμερούς, τα πρόσθετα και τα συμπολυμερή που ενδεχομένως συμμετέχουν στη δομή της αρχικής ίνας. Η αντίδραση της κυκλοποίησης συνοδεύεται από μείωση του βάρους και αντιδράσεις σχάσεως δεσμών με δημιουργία μικρών ποσοτήτων υδροκυανίου, που οφείλεται σε απόσπαση ομάδων νιτριλίου που δεν έχουν κυκλοποιηθεί και αμμωνίας που προέρχεται από την απόσπαση αμινομάδων, οι οποίες βρίσκονται στις άκρες του κυκλοποιημένου μακρομορίου [16,19].

Κατά τη διάρκεια της οξειδωσης, το οξυγόνο ενσωματώνεται στο μακρομόριο υποκαθιστώντας το υδρογόνο και σχηματίζοντας αλλυλικές ομάδες υδροϋπεροξειδίων, οι οποίες ακολούθως αποσυντίθενται σε καρβονύλια. Οι δεσμοί υδρογόνου, που σχηματίζονται μεταξύ των καρβονυλικών ομάδων και των δευτεροταγών αμινομάδων των γειτονικών μακρομορίων, συνεισφέρουν στη σταθεροποίηση της δομής του πολυμερούς. Επιπλέον, το οξυγόνο διεγείρει την αντίδραση κυκλοποίησης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, χωρίς όμως να συμπεριφέρεται ως καταλύτης της αντίδρασης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της εξώθερμης αντίδρασης. Οι παραπάνω αντιδράσεις οδηγούν στο σχηματισμό τμημάτων μικρού μήκους που έχουν τη μορφή ανεμόσκαλας μέσα στο μακρομόριο. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ συμβαίνουν αντιδράσεις σχάσης, κυρίως διαρροή μη συμπυκνωμένων μακρομορίων [19].

Κατά τη διάρκεια της οξειδωσης / σταθεροποίησης παρατηρείται ισχυρό εξώθερμο ($6 - 7\text{ Kcal/mol}$ μονομερούς AN) με έντονη έκλυση θερμότητας, ιδιαίτερα σε θερμοκρασία $200 - 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, με κίνδυνο οι ομάδες κυανίου να γίνουν εκρηκτικές και η ίνα να καεί. Για την αποφυγή αυτού του φαινομένου απαιτείται παραμονή της ίνας σε ήπιες συνθήκες, περίπου $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ για αρκετό χρόνο, ώστε η ίνα να σταθεροποιηθεί και να αποκτήσει χαρακτηριστικό μαύρο χρώμα και ανθεκτικότητα στη φλόγα. Θερμοκρασίες χαμηλότερες των $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ θεωρούνται ακατάλληλες διότι απαιτούνται μεγαλύτεροι χρόνοι οξειδωσης, ενώ θερμοκρασίες υψηλότερες των $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ προκαλούν έντονες εξώθερμες αντιδράσεις με αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση του βάρους της ίνας. Επίσης έχει προταθεί η εισαγωγή στη σύνθεση της αρχικής ίνας των αμμωνιακών αλάτων NH_4Br , NH_4I , ή $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ή υδραζίνης. Η χρήση των αντιδραστηρίων αυτών προσφέρει την δυνατότητα παραγωγής ινών άνθρακα με πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες ακόμα και από χαμηλής τάξης PAN, ενώ ακόμα καλύτερα αποτελέσματα προκύπτουν αν συνδυαστεί η υδραζίνη με FeCl_2 και NH_4Cl .

Ο ρυθμός σταθεροποίησης αυξάνει σημαντικά με μια διαδικασία οξειδωσης σε υγρή φάση παρουσία υπερμαγγανικού αμμωνίου ή φθοριούχου βορίου. Προκαταρκτική διαβροχή της ίνας σε διαλύματα οξέων (θειϊκού, νιτρικού, οξικού και φορμικού) αυξάνει το ρυθμό κυκλοποίησης και την αντοχή της τελικής ίνας άνθρακα, ενώ παράλληλα μειώνει την έκλυση αερίων, τα οποία είναι διαβρωτικά, όπως το τοξικό HCN. Τέλος, ενώσεις φωσφόρου και βορίου προσδίνουν στην ίνα αυξημένη σταθεροποίηση κατά την οξείδωση καθώς και υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Σημαντικό ρόλο παίζει και εδώ το οξυγόνο, το οποίο αρχικά προκαλεί έναρξη της αντίδρασης σε χαμηλές θερμοκρασίες μειώνοντας έτσι τον κίνδυνο του εξώθερμου φαινομένου και επιπλέον επαναπροσδιορίζει την αντίδραση, βοηθώντας έτσι στη σταθεροποίηση της δομής του πολυμερούς [19].

Μέθοδοι οξείδωσης / σταθεροποίησης

Πολλά οξειδωτικά μέσα έχουν προταθεί για τη διεργασία σταθεροποίησης τόσο σε υγρή όσο και σε αέρια φάση [19].

- **Αέρια μέσα οξείδωσης:** ατμοσφαιρικός αέρας, οξυγόνο, μίγμα όζοντος – οξυγόνου – αζώτου, αζωτούχος ατμόσφαιρα π.χ. NO₂, N₂O, ατμόσφαιρα οξυγόνου – βρωμίου, θειούχος ατμόσφαιρα π.χ. SO₂, SO₃.
- **Υγρά μέσα οξείδωσης:** οξειδωτικά υγρά π.χ. νιτροβενζόλιο, διαλύματα οξέων κατά Lewis π.χ. διφαινυλοξείδιο με SnCl₄, λουτρό ελαίου - σιλικόνης μέσα στο οποίο μπορεί να διοχετευτεί ένα αέριο που περιέχει οξυγόνο, λουτρά μετάλλων όπως (Cu, Fe, Ni) με επακόλουθη οξείδωση στον αέρα.

Κατά κανόνα στην πράξη η σταθεροποίηση των ινών PAN γίνεται με οξείδωση σε ατμοσφαιρικό αέρα (αντίδραση με οξυγόνο). Ταυτόχρονα επιδιώκεται η παρεμπόδιση της συστολής των ινών αυτών ή και η κατάλληλη επιμήκυνσή τους έτσι ώστε να αυξηθεί ο προσανατολισμός των μακρομορίων [19].

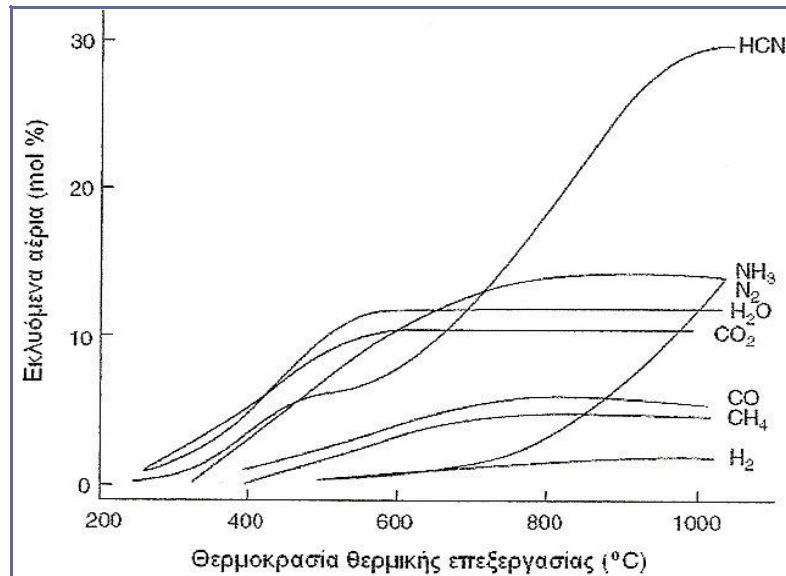
Προεπεξεργασία των ινών με διχλωριούχο χαλκό (CuCl₂) μπορεί να βελτιώσει την ποιότητα της τελικής ίνας. Επεξεργασία με βενζοϊκό οξύ, βελτιώνει το μέτρο ελαστικότητας της ίνας άνθρακα, ενώ προεπεξεργασία των ινών PAN με υπερμαγγανικό κάλλιο (KMnO₄) μπορεί να μειώσει το χρόνο σταθεροποίησης και να βελτιώσει την αντοχή εφελκυσμού. Με την ίδια επεξεργασία αυξάνονται οι επιθυμητές ιδιότητες των γραφικών ινών, όπως η πυκνότητα και ο προσανατολισμός τους, ενώ σημαντική είναι η μείωση της ηλεκτρικής τους αντίστασης κατά 20 - 40% [19].

Ο σχηματισμός της δομής ανεμόσκαλας του πολυμερούς, η οποία είναι απαραίτητη ώστε να γίνει η ίνα άτηκτη, έχει σαν αποτέλεσμα την συστολή των ινιδίων, η οποία εξαρτάται τόσο από τη θερμική επεξεργασία όσο και από τις ιδιότητες των ινών PAN (σύνθεση και

έκταση της τάσης της ίνας που ασκήθηκε κατά την ινοποίηση). Όταν οι ίνες θερμαίνονται σε θερμοκρασία πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ($T_g \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$) αλλά κάτω από τη θερμοκρασία που συμβαίνει η κυκλοποίηση, συστέλλονται εξαιτίας της χαλάρωσης των πολυμερικών αλυσίδων. Σύμφωνα με άλλη άποψη η αυξημένη συστολή κατά την οξειδωση βασίζεται στο σχηματισμό 'κόμπων' στη δομή της ανεμόσκαλας. Οξειδωση με ταυτόχρονο τανυσμό μπορεί να οδηγήσει σε ελαχιστοποίηση, έως και εξάλειψη της συστολής και άλλοτε σε συνολική αύξηση του μήκους της ίνας, όπως έχει ήδη αναφερθεί. Η χρήση κατάλληλου βάρους κατά τη διάρκεια της οξειδωσης, με σκοπό την ελαχιστοποίηση της συστολής της ίνας, μπορεί να βελτιώσει σημαντικά την αντοχή εφελκυσμού και το μέτρο ελαστικότητας της. Η τιμή του φορτίου δεν πρέπει να διακινδυνεύει τη φθορά της ίνας λόγω υπερβολικού βάρους. Τυπικές τιμές κυμαίνονται μεταξύ 0.5 και 1 kg [19].

2^ο ΣΤΑΔΙΟ : ΑΝΘΡΑΚΟΠΟΙΗΣΗ

Η ανθρακοποίηση γίνεται υπό αδρανή ατμόσφαιρα συνήθως αζώτου (σε πολύ μικρότερη κλίμακα χρησιμοποιούνται ατμόσφαιρες άλλων αερίων όπως π.χ. H_2 , αργού, υδρατμών, ατμών HCl ή σε κενό) και σε θερμοκρασίες από $300 \text{ }^\circ\text{C}$ έως $1600 \text{ }^\circ\text{C}$, όπου το πολυμερές πυρολύεται και μετατρέπεται σε πολυμερή άνθρακα που η δομή του προσομοιάζει με εκείνη του γραφίτη. Οι συνθήκες της ανθρακοποίησης και κυρίως η θερμοκρασία επιλέγονται ανάλογα με τις επιθυμητές ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Σε χαμηλές θερμοκρασίες πυρόλυσης συνεχίζονται οι αντιδράσεις κυκλοποίησης και αφυδρογόνωσης. Μέχρι περίπου τους $500 \text{ }^\circ\text{C}$, από τις οξειδωμένες ίνες PAN δημιουργούνται κυρίως NH_3 και HCN , όπου το τελευταίο παράγεται από τα μη κυκλοποιημένα τμήματα ινών, ενώ αρχίζει ο σχηματισμός H_2 . Στους $700 \text{ }^\circ\text{C}$ σχηματίζεται περαιτέρω H_2 και HCN αμφότερα από διαμοριακή συμπύκνωση αρωματικών δομών. Πάνω από τους $800 \text{ }^\circ\text{C}$ σχηματίζεται N_2 , το οποίο προέρχεται από ετεροκυκλικές ενώσεις. Επίσης, κατά τη διάρκεια της ανθρακοποίησης εκλύονται H_2O , CO και CO_2 όπως και μικρές ποσότητες CH_4 [28,29]. Στην παρακάτω γραφική παράσταση απεικονίζονται τα αέρια που εκλύονται συναρτήσει της θερμοκρασίας πυρόλυσης (Σχήμα 2.13).



Σχήμα 2.13. Αέρια που εκλύονται συναρτήσει της θερμοκρασίας πυρόλυσης

Ο ρυθμός θέρμανσης και η διάρκεια της ανθρακοποίησης ποικίλουν ανάλογα με τον τύπο των πρόδρομων ινών και την σταθεροποίηση που έχει προηγηθεί. Στη δεύτερη αυτή φάση όλα τα ετεροάτομα αποσπώνται και αποβάλλονται και η τελική ίνα άνθρακα περιέχει περισσότερο από 99% σε άνθρακα. Η απώλεια τους όμως συνοδεύεται από μείωση του βάρους του άνθρακα, καθώς πτητικές ενώσεις όπως HCN, CO₂, CO και CH₄ σχηματίζονται. Γενικά, μόνο το 50% του αρχικού βάρους της πρόδρομης ίνας καταλήγει σε ίνα άνθρακα (η περιεκτικότητα της ίνας PAN σε άνθρακα είναι 68%). Η ανθρακοποίηση επιτυγχάνεται σε μικρούς χρόνους σε αντίθεση με τη σταθεροποίηση, η οποία χρειάζεται πολύ χρόνο (συνήθως 4 με 24 ώρες) για να είναι επιτυχής. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι σε μια διαδικασία συνεχούς έργου στους 1400 °C ο χρόνος που απαιτείται είναι λίγα λεπτά (περίπου 30 λεπτά) [19,29].

Για παραγωγή ινών άνθρακα υψηλής αντοχής προτιμώνται θερμοκρασίες μέχρι 1300 °C, αφού σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες έχει παρατηρηθεί μείωση της αντοχής. Ανάλογα με το βαθμό τανυσμού των ινών κατά το πρώτο στάδιο (σταθεροποίηση) γίνεται κατά την ανθρακοποίηση ελεγχόμενη συρρίκνωση ή εφαρμόζεται επιπλέον τανυσμός. Η ανθρακοποίηση μέχρι τους 1000 °C δίνει ίνες άνθρακα τύπου A με χαμηλό μέτρο ελαστικότητας και χαμηλή αντοχή σε τάση εφελκυσμού. Η ανθρακοποίηση μέχρι τους 1600 °C δίνει ίνες τύπου II με υψηλή αντοχή εφελκυσμού και μέτριο μέτρο ελαστικότητας. Γενικά, το στάδιο αυτό χαρακτηρίζεται από την αφαίρεση ετεροατόμων από τα μακρομόρια και την ανάπτυξη δομής που προσομοιάζει με αυτή του γραφίτη [31].

Κατά όλη τη διεργασία της ανθρακοποίησης μια πλήρως σταθεροποιημένη ίνα υπόκειται συρρίκνωση μέχρι 10% ως προς το αρχικό της μήκος. Αν κατά τη διάρκεια αυτή

εφαρμοσθεί επιπλέον τανυσμός, η συρρίκνωση αποφεύγεται και οι μηχανικές ιδιότητες της ίνας βελτιώνονται [10].

3^ο ΣΤΑΔΙΟ : ΓΡΑΦΙΤΟΠΟΙΗΣΗ

Η γραφίτοποίηση γίνεται μόνο προκειμένου για την παραγωγή ινών άνθρακα υψηλού μέτρου ελαστικότητας. Η θερμική επεξεργασία μπορεί να φτάσει σε θερμοκρασίες μέχρι και τους 3000 °C (συνήθως η γραφίτοποίηση γίνεται στους 2500 °C) υπό κενό ή παρουσία αδρανούς αερίου. Ως αδρανές αέριο χρησιμοποιείται σχεδόν αποκλειστικά το αργό, επειδή το άζωτο πάνω από τους 2500 °C παρουσία άνθρακα σχηματίζει δυκυάνιο (CN)₂. Συχνά η γραφίτική επεξεργασία γίνεται υπό κενό. Η γραφίτοποίηση σε θερμοκρασίες πάνω από 2500 °C δίνει ίνες **τύπου I** με πολύ υψηλό μέτρο ελαστικότητας, ενώ με αυτή τη διαδικασία μειώνεται η αντοχή σε τάση εφελκυσμού. Περαιτέρω αύξηση του μέτρου ελαστικότητας μπορεί να επιτευχθεί με επιπλέον τανυσμό ή έκταση των ινών άνθρακα, οι οποίες σε αυτή τη θερμοκρασιακή περιοχή μπορούν να υποστούν πλαστική μορφοποίηση (κυρίως για ίνες άνθρακα από πρόδρομο υλικό την κυτταρίνη). Οι ίνες άνθρακα που έχουν υποστεί γραφίτοποίηση ονομάζονται και γραφίτικές ίνες (μόνο η δομή τους όμως προσομοιάζει προς τη δομή του γραφίτη). Η χρονική διάρκεια της φάσης αυτής είναι μικρότερη των υπολοίπων δύο [19,29].

Όσον αφορά την ταξινόμηση των ινών άνθρακα υπάρχουν δύο βασικές κατηγορίες, ανάλογα με την τελική θερμοκρασία της θερμικής επεξεργασίας κατά την παραγωγή τους [19] :

- **Ίνες άνθρακα** : ίνες με περιεχόμενο 80 – 98% σε στοιχειακό άνθρακα. Παράγονται από ανθρακούχα υλικά με θερμική επεξεργασία μέχρι περίπου 1600 °C.
- **Ίνες γραφίτη** : ίνες με περιεχόμενο σε στοιχειακό άνθρακα πάνω από 95% και παράγονται με θερμική επεξεργασία των ινών άνθρακα πάνω από περίπου 2400 °C.

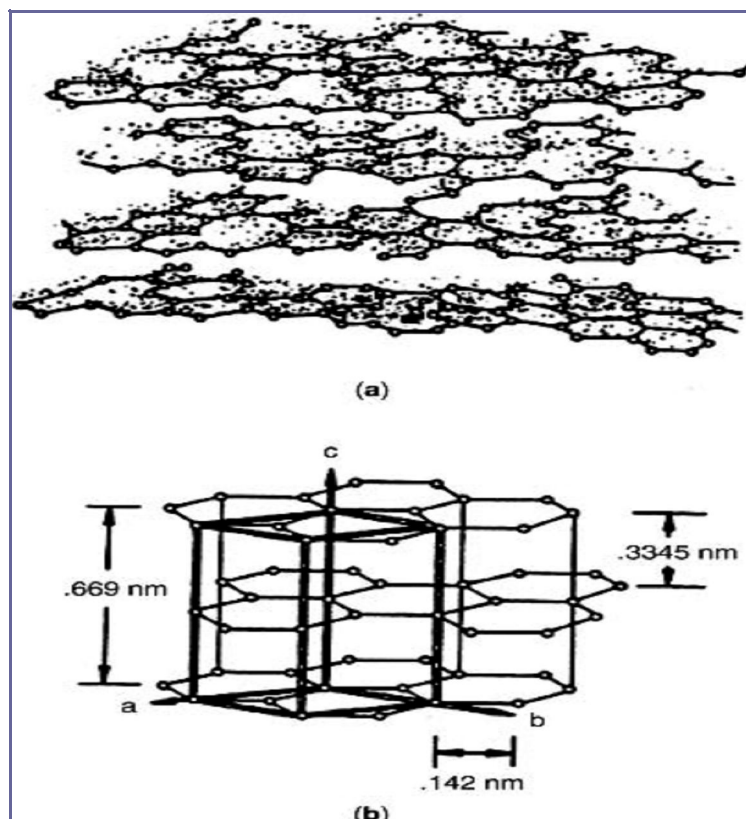
Ανακεφαλαιώνοντας, κύριο πλεονέκτημα των ινών άνθρακα με βάση το PAN είναι η υψηλή επιμήκυνση θραύσεως τους (περίπου $\epsilon=3\%$ για $E=220 \text{ kN/mm}^2$) που είναι σαφώς μεγαλύτερη από αυτή με βάση την κυτταρίνη (μέγιστο $\epsilon=0.8\%$). Αυτή η ιδιότητα επιδρά θετικά στην αντοχή κρούσεως του ενισχυμένου πολυμερούς με ίνες άνθρακα. Τέλος, το βασικό χαρακτηριστικό των ινών αυτών είναι το πολύ υψηλό μέτρο ελαστικότητας (υψηλότερο από 450 kN/mm^2) και η πολύ υψηλή αντοχή εφελκυσμού (υψηλότερη από 3 kN/mm^2) χωρίς οι ίνες να πρέπει να επιμηκυνθούν κατά την ανθρακοποίηση, όπως γίνεται με τις ίνες άνθρακα με βάση την κυτταρίνη [19].

2.4.2. ΔΟΜΗ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Ο γραφίτης, λόγω της sp^2 -υβριδοποίησης των ατόμων άνθρακα έχει δομή στοιβάδων, όπου κάθε στοιβάδα αποτελείται από σειρά εξαγώνων συνδεδεμένων μεταξύ τους. Κάθε στοιβάδα βρίσκεται πάνω στην άλλη σε αλληλουχία ABABA. Η δομή αυτή προσδίδει τον έντονα ανισοτροπικό χαρακτήρα στον γραφίτη.

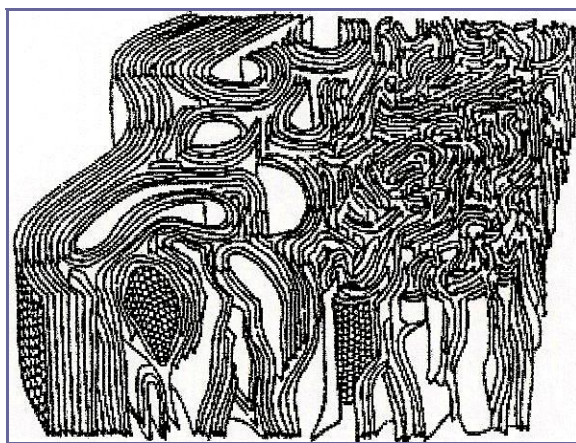
Σε αντίθεση, οι ίνες άνθρακα δεν παρουσιάζουν αυτή τη τέλεια δομή αλλά ουσιαστικά αποτελούνται από βασικές δομικές μονάδες στροβιλοστρωματικών ανθρακικών επιπέδων (Σχήμα 2.14 (α)). Η απόσταση μεταξύ αυτών των επιπέδων είναι γενικά μεγαλύτερη από 0.34 nm, εκτιμώντας ότι η απόσταση μεταξύ των ιδανικών γραφιστικών επιπέδων είναι 0.3345 nm (Σχήμα 2.14 (β)) [17,19].

Η γραφιτική δομή προκύπτει με τον τανυσμό των ινών άνθρακα κατά τη διάρκεια του σταδίου γραφίτοποίησης και με την αύξηση της θερμοκρασίας της θερμικής επεξεργασίας τους. Η διαδικασία αυτή έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της δυσκαμψίας της ίνας κατά τον άξονά της [23].



Σχήμα 2.14. α) Στροβιλοστρωματικά ανθρακικά επίπεδα, β) Δομή ιδανικών γραφιστικών στοιβάδων [17]

Οι ίνες άνθρακα που προέρχονται από την επεξεργασία ινών PAN έχουν μια ινοειδή μικροδομή παρόμοια με αυτή των πρόδρομων ινών, η οποία αποτελείται από γραφιτικά επίπεδα. Η δομή του γραφιτικού κρυστάλλου είναι ισοτροπική και χαρακτηρίζεται από τις ακόλουθες ελαστικές σταθερές: $C_{11} = 1060 \text{ GPa}$, $C_{33} = 36,5 \text{ GPa}$, $C_{44} = 4,5 \text{ GPa}$. Η πρώτη ελαστική σταθερά εκφράζει το μέτρο ελαστικότητας κατά μήκος των γραφιτικών επιπέδων, η δεύτερη εκφράζει το μέτρο ελαστικότητας εγκάρσιως των γραφιτικών επιπέδων και η τρίτη είναι το μέτρο διάτμησης. Στις ίνες άνθρακα οι γραφιτικοί κρύσταλλοι είναι προσανατολισμένοι κατά την διεύθυνση της ίνας ενώ η συναντώμενες ατέλειες στο γραφικό πλέγμα μειώνουν τη δυσκαμψία και αντοχή της ίνας σε σύγκριση με το μονοκρύσταλλο αλλά αυξάνουν την αντοχή σε διάτμηση. Στο παρακάτω Σχήμα 2.15 παρουσιάζεται μια τρισδιάστατη αναπαράσταση της μικροδομής αυτών των ινών [18].



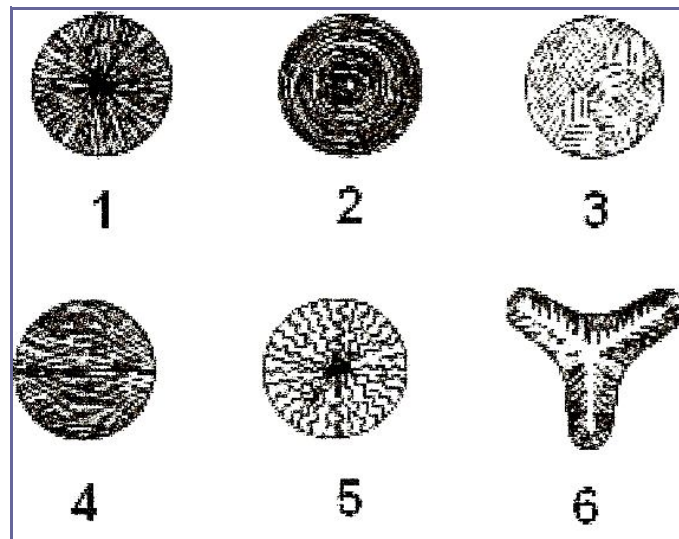
Σχήμα 2.15. Σχηματική απεικόνιση της δομής και της μορφολογίας ινών άνθρακα υψηλού μέτρου ελαστικότητας [18]

Οι γραφικές στοιβάδες στην εξωτερική επιφάνεια της ίνας μοιάζουν να είναι μεγαλύτερες και περισσότερο προσανατολισμένες παράλληλα προς την επιφάνεια σε σχέση με τις στοιβάδες στον πυρήνα της ίνας, οι οποίες είναι διπλωμένες και “τσαλακωμένες” (wrinkled graphitic layers) [34]. Η διαφορά αυτή μεταξύ του εσωτερικού και της επιφάνειας των ινιδίων αποδίδεται στον μεγαλύτερο βαθμό σταθεροποίησης της δεύτερης, ενώ έχει διατυπωθεί η άποψη ότι αυτή η ανομοιομορφία ίσως οφείλεται στις πιέσεις που δέχεται η ίνα κατά τη διάρκεια της παραγωγής της και οι οποίες προκαλούν διαφορετική παραμόρφωση στην επιφάνεια και στο εσωτερικό [19].

Η μικροδομή αυτή παρουσιάζει αξιόλογη αντοχή σε πρώιμη αστοχία σε εφελκυσμό λόγω της ευκαμψίας της. Για το λόγο αυτό, οι ίνες άνθρακα από πρόδρομες ίνες PAN έχουν την ικανότητα να υφίστανται υψηλές εφελκυστικές τάσεις αλλά δεν αναπτύσσουν συνήθως τρισδιάστατη τάξη όπως οι ίνες από άλλα πρόδρομα υλικά όπως π.χ. η μεσοφασική πίσσα.

Οι ίνες άνθρακα από ίνες PAN επομένως, θεωρούνται ότι έχουν μια πολύ στροβιλοστρωματική οργάνωση των ανθρακικών επιπέδων ακόμα και όταν εκτίθενται σε υψηλές θερμοκρασίες κατά την επεξεργασία τους [26].

Σε αντίθεση, οι ίνες άνθρακα από πίσσα αποτελούνται από προσανατολισμένα κατά την αξονική διεύθυνση γραφικά επίπεδα και έχουν διαφορετικές εγκάρσιες μικροδομές. Στο παρακάτω Σχήμα 2.16 απεικονίζεται η εγκάρσια μικροδομή των περισσότερων ινών άνθρακα του εμπορίου.



Σχήμα 2.16. Εγκάρσια μικροδομή ινών άνθρακα από πίσσα [18]

Αυτές οι μορφές αναπτύσσονται κατά την ινοποίηση της μεσοφάσης και διατηρούνται κατά την διάρκεια της σταθεροποίησης και της θερμικής επεξεργασίας. Διαφορετικές μορφές μπορούν να επιτευχθούν με παρέμβαση στην εξώθηση της τηγμένης πίσσας μεταβάλλοντας την γεωμετρία του εξωθητήρα και την θερμοκρασία κατά το στάδιο της ινοποίησης. Η υψηλή θερμοκρασία σε αυτό το στάδιο ευνοεί ακτινικές μορφές (Σχήμα 2.16 (1)) ενώ οι μέσες θερμοκρασίες έχουν ως αποτέλεσμα τυχαίας δομής μορφές (Σχήμα 2.16 (3)) στις τελικές ίνες άνθρακα. Η μικροδομή των ινών άνθρακα από ίνες πίσσας μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από γραφικά επίπεδα με προσανατολισμό σε διεύθυνση 2–15 °C σε σχέση με τον άξονα της ίνας. Η δομή αυτών των ινών τις καθιστά περισσότερο επιρρεπείς σε ελαττώματα [18].

2.4.3. ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Με βάση την τελική θερμοκρασία της θερμικής επεξεργασίας κατά την παραγωγή τους :

- **Ίνες άνθρακα** με περιεχόμενο 80–98% σε στοιχειακό άνθρακα, οι οποίες παράγονται από ανθρακούχα υλικά με θερμική επεξεργασία μέχρι περίπου τους 1600 °C.
- **Ίνες γραφίτη** με περιεχόμενο πάνω από 98% σε στοιχειακό άνθρακα, οι οποίες παράγονται με θερμική επεξεργασία των ινών άνθρακα πάνω από περίπου 2400 °C.

Με βάση τις μηχανικές τους ιδιότητες, τον τρόπο παρασκευής και τις διεργασίες που έχουν υποστεί [19,29] :

- Κανονικός τύπος (**Normal-Type** : N-Type ή A-Type)
- Τύπος υψηλής αντοχής εφελκυσμού (**High Tensile** : HT-Type ή Type-II, $\rho = 1.7 \text{ g/cm}^3$, $\sigma > 3 \text{ GPa}$ και $E = 200 - 250 \text{ GPa}$)
- Τύπος υψηλού μέτρου ελαστικότητας (**High Modulus** : HM-Type ή Type-I, $\rho = 1.85 \text{ g/cm}^3$, $\sigma = 2000 - 2500 \text{ MPa}$ και $E = 300 - 700 \text{ GPa}$)
- Τύπος υψηλού μέτρου ελαστικότητας και υψηλής αντοχής εφελκυσμού (**High Modulus High Tensile** : HMT, $\sigma = 1700 - 2500 \text{ MPa}$ και $E = 400 - 450 \text{ GPa}$)
- Τύπος χαμηλού μέτρου ελαστικότητας (**Low Modulus** : LM-Type, $\sigma = 500 \text{ MPa}$ και $E = 50 - 150 \text{ GPa}$)
- **HT** (υψηλής αντοχής) : Αυτές οι ίνες είναι πολύ δυνατές και εμφανίζουν μεγάλο ποσοστό επιμήκυνσης.
- **IM** (ενδιάμεσου μέτρου ελαστικότητας) : Οι ίνες αυτές εμφανίζουν υψηλό μέτρο ελαστικότητας και ένα υπολογίσιμο ποσοστό επιμήκυνσης.
- **HM** (υψηλού μέτρου ελαστικότητας) : Εμφανίζουν υψηλό μέτρο ελαστικότητας και πολύ μικρή επιμήκυνση.

Με βάση το κόστος τους [19] :

- **Υψηλής αντοχής συνεχείς ίνες**, οι οποίες έχουν περιορισμένη αγορά και χρησιμοποιούνται κυρίως στην αεροναυπηγική και αεροδιαστημική βιομηχανία
- **Κατώτερης ποιότητας ίνες** διαφόρων μορφών (π.χ. μικρού μήκους, πλεγμένες), οι οποίες έχουν χαμηλό κόστος παραγωγής και βρίσκουν εφαρμογή σε πυρίμαχα και θερμικά υλικά.

Η αμερικάνικη βιομηχανία προτιμά τον όρο ίνες άνθρακα για τις ίνες τύπου II και τον όρο γραφιτικές ίνες για τις ίνες που έχουν υποστεί επεξεργασία σε υψηλή θερμοκρασία και

ανταπεξέρχονται στον βρετανικό όρο τύπου I, ενώ χρησιμοποιούν τον όρο γραφικές ίνες ακόμα και για τις ίνες που παράγονται από PAN με επεξεργασία χαμηλής θερμοκρασίας. Από επιστημονικής άποψης, αυτή η περιγραφή είναι ανακριβής με αποτέλεσμα να οδηγεί σε λανθασμένα συμπεράσματα [19].

Όπως έχει προταθεί από την IUPAC, όρος γραφικές ίνες μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο στην περίπτωση που ο άνθρακας έχει κρυσταλλική τάξη στον άξονα Z, η οποία ταυτοποιείται με διάθλαση ακτινών X και απόσταση μεταξύ των γραφικών επιπέδων μικρότερη από 0.34 nm. Τέτοια κρυσταλλική δομή δεν παρατηρείται σε ίνες που έχουν ως πρόδρομο υλικό το PAN, ειδικά αν αυτές έχουν υποστεί επεξεργασία χαμηλών θερμοκρασιών. Ο όρος πρέπει να χρησιμοποιείται αυστηρά μόνο για ίνες επεξεργασμένες σε υψηλή θερμοκρασία με πρόδρομο υλικό την καθαρή μεσοφασική πίσσα, στην οποία μπορεί να παρατηρηθεί τέτοιου τύπου κρυσταλλική δομή, ειδικότερα αν η σταθεροποίηση ήταν ατελής [19].

Ιάπωνες επιστήμονες ανακάλυψαν τελευταία την ύπαρξη μιας ίνας νέου τύπου, η οποία χαρακτηρίζεται ως γραφική από επιστημονικής άποψης. Αυτές οι ίνες παράγονται με εναπόθεση από την αέρια φάση σε καλά διεσπαρμένους καταλύτες (CVD - ίνες). Μπορούν να γραφιστοποιηθούν αποτελεσματικά ενώ αν θερμανθούν σε υψηλές θερμοκρασίες παρουσιάζουν εξαιρετική γραφική δομή. Οι ίνες αυτές θεωρούνται εντελώς ακατάλληλες ως μέσα ενίσχυσης, παρουσιάζουν όμως μεγάλες προοπτικές χρήσης σε ηλεκτρικές εφαρμογές [19].

Με βάση την γενική κατηγοριοποίηση και τον χαρακτηρισμό των ινών [19,29] :

- **F1** (ίνα άνθρακα) : Οι ίνες άνθρακα είναι ινίδια ή νημάτια που αποτελούνται από μη γραφικό άνθρακα και παρασκευάζονται κυρίως από οργανικές πρόδρομες ίνες, οι οποίες καθίστανται άηκες και άφλεκτες με τη διαδικασία της σταθεροποίησης / οξειδωσης, η οποία ακολουθείται από την ανθρακοποίηση σε αδρανή ατμόσφαιρα και υψηλές θερμοκρασίες.
- **F2** (ίνα γραφίτη) : Οι γραφικές ίνες αποτελούνται από ινίδια και περιέχουν μερικώς τουλάχιστον γραφιστοποιημένο άνθρακα και έχουν υποστεί τη διαδικασία της γραφιστοποίησης που ακολουθεί την ανθρακοποίηση σε υψηλότερες θερμοκρασίες.
- **F3** [μη συνεχής ίνα άνθρακα (μικρού μήκους)] : Οι μικρού μήκους ίνες (felt) είναι στη σύστασή τους ίνες άνθρακα και μπορούν να παρασκευαστούν από την ανθρακοποίηση οργανικών τεμαχισμένων ινών ή από μικρού μήκους ίνες άνθρακα.
- **F4** : Στην κατηγορία αυτή ανήκει το ύφασμα από ίνες άνθρακα.

Με βάση τις ιδιότητες τους [19,29] :

- **F5** : Ίνες άνθρακα χαμηλού μέτρου ελαστικότητας, με ιστροπική δομή και χαμηλές

τιμές αντοχής ($E < 100$ GN, $\sigma < 100$ NM), οι οποίες όμως δεν χρησιμοποιούνται για ενίσχυση σε υψηλής τεχνολογίας σύνθετα υλικά.

➤ **F6** : Ίνες άνθρακα υψηλού μέτρου ελαστικότητας, τύπου HM, οι οποίες έχουν μέτρο ελαστικότητας πάνω από 350 GPa. Κατάλληλες για την επίτευξη αυτού του τύπου ίνας είναι τόσο οι ίνες PAN όσο και οι ίνες από πίσσα. Συνήθως πυρολύονται ίνες PAN σε θερμοκρασίες άνω των 2800 K για να δώσουν ίνες HM ίνες με μέτρο ελαστικότητας 350 GPa, ενώ το ίδιο κατάλληλες είναι οι ίνες από καθαρή μεσόφαση πίσσας.

➤ **F7** : Ίνες άνθρακα ακόμα πιο υψηλού μέτρου ελαστικότητας, τύπου UHM (Ultra high modulus), οι οποίες έχουν μέτρο ελαστικότητας πάνω από 450 GPa. Συνήθως, οι πρόδρομες ίνες πυρολύονται πάνω από τους 3000 K με ταυτόχρονο τανυσμό. Οι πλέον κατάλληλες είναι οι ίνες από πίσσα.

➤ **F8** : Ίνες άνθρακα ενδιάμεσου μέτρου ελαστικότητας, τύπου IM, με τιμές μέτρου ελαστικότητας από 200 μέχρι 300 GPa. Παρασκευάζονται από ίνες PAN με θέρμανση πάνω από 1800 K μετά την ανθρακοποίηση.

➤ **F9** : Ίνες άνθρακα υψηλής αντοχής, τύπου HT, οι οποίες εμφανίζουν υψηλές τιμές σε τάση εφελκυσμού. Συνήθως, παρασκευάζονται από πρόδρομο υλικό PAN με ακόλουθη θέρμανση μετά την ανθρακοποίηση στους 1800 K το ανώτερο.

➤ **F10** : Ίνες άνθρακα ακόμα πιο υψηλής αντοχής, τύπου SHT (Super High Tensile), οι οποίες εμφανίζουν ακόμα πιο υψηλές τιμές τάσης εφελκυσμού πάνω από 4500 MPa, είναι παρασκευασμένες από PAN συνήθως με τρόπο παρόμοιο με τις ίνες τύπου HT, με μοναδική διαφορά τη διάμετρο που είναι 4 - 6 μm αντί τα 8 - 10 μm των HT ινών.

Με βάση το πρόδρομο υλικό τους [19,29] :

➤ **F11** : Ίνες άνθρακα βασισμένες σε PAN. Προέρχονται από πολυακριλονιτρίλιο με οξειδωση / σταθεροποίηση, ανθρακοποίηση και πιθανώς περαιτέρω θερμική επεξεργασία.

➤ **F12** : Ίνες άνθρακα βασισμένες σε πίσσα. Προέρχονται από πίσσα με οξειδωση / σταθεροποίηση, ανθρακοποίηση και πιθανώς περαιτέρω θερμική επεξεργασία.

➤ **F13** : Ίνες άνθρακα βασισμένες σε μεσοφασική πίσσα (MPP). Προέρχονται από μεσοφασική πίσσα έπειτα από τη μετατροπή της σε μεσοφάση κατά τη διάρκεια της ινοποίησης με περιστροφή (spin) και εφόσον οι ίνες έχουν γίνει άφλεκτες και έχουν υποστεί ανθρακοποίηση.

➤ **F14** : Ίνες άνθρακα βασισμένες σε ισοτροπική πίσσα. Προέρχονται από ανθρακοποίηση των ινών ισοτροπικής πίσσας εφόσον έχουν γίνει άφλεκτες.

➤ **F15** : Ίνες άνθρακα με πρόδρομο υλικό την κυτταρίνη.

➤ **F16** : Ίνες άνθρακα ανεπτυγμένες σε αέρια φάση (Gas phase grown carbon fibres). Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν οι ίνες άνθρακα που παράγονται σε ατμόσφαιρα υδρογονανθράκων παρουσία καταλυτών όπως σίδηρο και άλλα μέταλλα μετάπτωσης

περιέχοντας γραφίτοποιημένα άτομα. Ο όρος ινών άνθρακα από ατμώδη φάση (vapour grown c - fibres) είναι επίσης αποδεκτός, όχι όμως και ο όρος CVD - ίνες άνθρακα, ο οποίος παραθέτει σε ίνες παρασκευασμένες με την ομώνυμη διαδικασία σε ίνες υποστρώματος.

Με βάση τη διαδικασία παρασκευής τους [19,29] :

- **F17** : Ίνες υψηλών θερμοκρασιών τύπου HHT (High heat treated), οι οποίες έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία μετά την ανθρακοποίηση σε θερμοκρασία πάνω από 2300 K για να αυξηθεί ο επιθυμητός προσανατολισμός της ίνας.
- **F18** : Ίνες άνθρακα ενδιάμεσων θερμοκρασιών τύπου IHT (Intermediate heat treated), οι οποίες έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία μετά την ανθρακοποίηση σε τελική θερμοκρασία πάνω από 1550 K, αλλά κάτω από 2300 K, με σκοπό την ελαφριά βελτίωση του μέτρου ελαστικότητας χωρίς σημαντική μείωση της αντοχής σε εφελκυσμό.
- **F19** : Ίνες άνθρακα χαμηλών θερμοκρασιών τύπου LHT (Low heat treated), οι οποίες έχουν ανθρακοποιηθεί μέχρι τους 1500 K ώστε να ολοκληρωθεί η αφυδρογόνωση αλλά να εμποδίσει τη δημιουργία κρυσταλλικής (lattice) δομής προσδίνοντας έτσι υψηλές τιμές αντοχής. Αυτές οι ίνες είναι οι πιο διαδεδομένες για την ενίσχυση πολυμερούς μήτρας.
- **F20** : Ίνες οργανικών πρόδρομων υλικών, οι οποίες έχουν σταθεροποιηθεί και καταστεί άφλεκτες και άηκτες και οι οποίες είναι κατάλληλες για την παρασκευή ινών άνθρακα.
- **F21** : Ενεργός ινώδης άνθρακας (Fibrous activated carbon), ο οποίος είναι ενεργός άνθρακας με τη μορφή ινών, νημάτων και υφασμάτων. Έχει μεγάλη επιφάνεια, υψηλό πορώδες αλλά χαμηλές μηχανικές ιδιότητες.

2.4.4. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

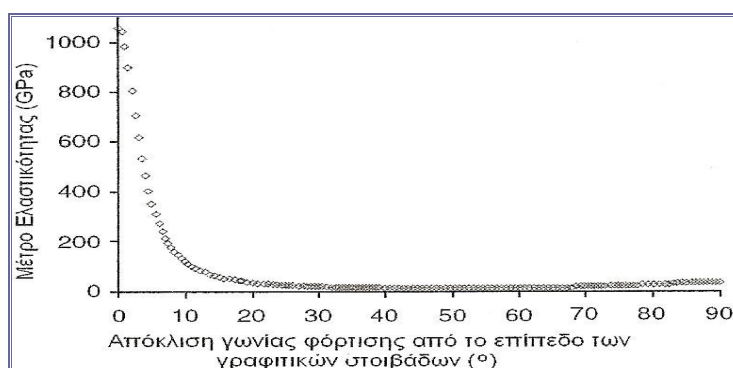
2.4.4.4.1. Μηχανικές Ιδιότητες

Οι εφελκυστικές ιδιότητες των ινών άνθρακα μπορούν να μετρηθούν είτε σε ενιαίες ίνες είτε σε μια δέσμη ινών. Αντίστοιχα, η διάμετρος των ινών άνθρακα μπορεί να υπολογιστεί με τη χρήση οπτικού μικροσκοπίου ή με λέιζερ (laser diffraction). Οι ιδιότητες μερικών εμπορικών ινών άνθρακα οι οποίες έχουν επεξεργαστεί κάτω από συνθήκες συνθήκες παρατίθενται στον παρακάτω Πίνακα 2.1 [17].

Οι ιδιότητες των ινών άνθρακα συσχετίζονται με τη μικροδομή και τη μορφολογία τους. Η εξάρτηση του μέτρου ελαστικότητας στον γραφίτη σε εφελκυσμό με τη διεύθυνση επιβολής του φορτίου παρουσιάζεται στο παρακάτω διάγραμμα (Σχήμα 2.17). Παρατηρείται ότι για μεγάλες αποκλίσεις γωνίας από το επίπεδο των γραφιτικών στοιβάδων, το μέτρο ελαστικότητας αποκτά σχεδόν μηδενικές τιμές [17].

Πίνακας 2.1. Μηχανικές και φυσικές ιδιότητες ινών άνθρακα υψηλών αποδόσεων [17]

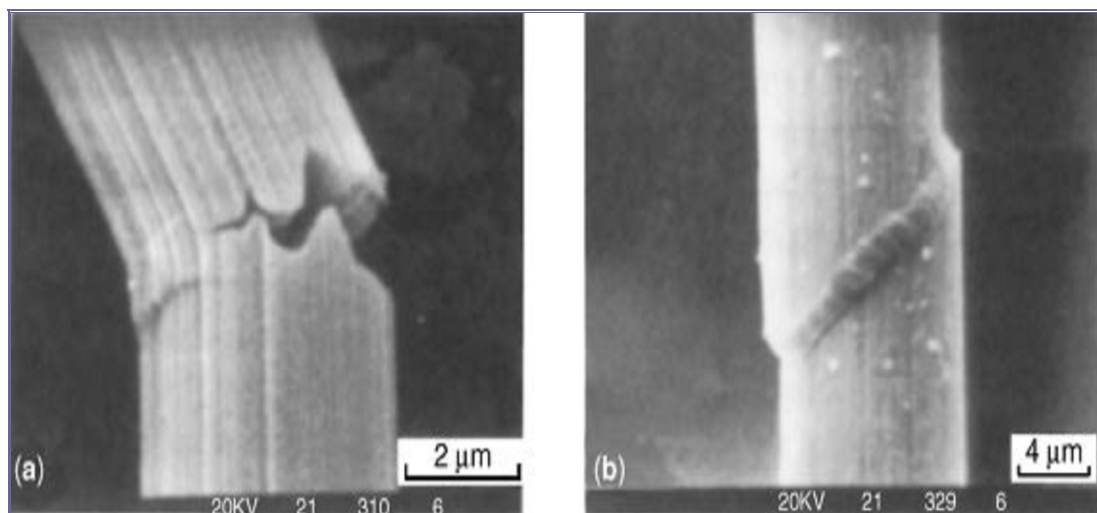
ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ	AS4	T300	T650/35	P-55S	K-800X	M35JB
ΜΕΤΡΟ						
ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟ (GPa)	4.27	3.75	4.28	1.90	2.34	4.70
ΕΦΕΛΚΥΣΤΙΚΗ ΤΑΣΗ (GPa)	228	231	255	379	896	343
ΕΠΙΜΗΚΥΝΣΗ (%)	1.87	1.4	1.7	0.5	–	1.4
ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ (g/cm³)	1.79	1.76	1.77	1.90	2.20	1.75
ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ (W/mK)	–	8	14	120	900 – 1000	–
ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ (S/m)	$6.54 \cdot 10^4$	$5.56 \cdot 10^4$	$6.67 \cdot 10^4$	$1.18 \cdot 10^5$	$6.67 \cdot 10^5$ - $8.33 \cdot 10^5$	–



Σχήμα 2.17. Διάγραμμα μέτρου ελαστικότητας γραφίτη συναρτήσει της γωνίας επιβολής φορτίου [17]

Οι μηχανικές ιδιότητες των ινών άνθρακα από πολυακριλονιτρίλιο και μεσοφασική πίσσα εξαρτώνται από τη θερμοκρασία της θερμικής επεξεργασίας των ινών. Η εφελκυστική αντοχή των ινών άνθρακα από PAN είναι μέγιστη για θερμική επεξεργασία στους 1500 – 2000 °C. Αντίστοιχα, η εφελκυστική αντοχή των ινών άνθρακα από μεσοφασική πίσσα, αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας [17]. Η αξονική αντοχή σε θλίψη των ινών άνθρακα από PAN είναι υψηλότερη από αυτή των ινών άνθρακα από πίσσα, ενώ και στις δύο περιπτώσεις ινών μειώνεται με την αύξηση του μέτρου ελαστικότητας σε εφελκυσμό. Οι

ίνες άνθρακα από PAN τυπικά αστοχούν με λυγισμό ύστερα από μεγάλη παραμόρφωση (Σχήμα 2.18 (α)), δηλαδή είναι περίπτωση όλκιμης θραύσης, ενώ οι ίνες άνθρακα από πίσσα αστοχούν με μηχανισμούς διάτμησης (Σχήμα 2.18 (β)), δηλαδή με φαθυρή θραύση. Για το λόγο αυτό είναι πιθανόν η αντοχή σε θλίψη των μέσου μέτρου ελαστικότητας ινών άνθρακα από PAN να έχουν μεγαλύτερη θλιπτική αντοχή από αυτήν που γίνεται αντιληπτή μέσα στα σύνθετα υλικά. Αύξηση της θλιπτικής αντοχής των ινών άνθρακα μπορεί να επιτευχθεί με αλλαγές στην γεωμετρία των ινών, ενδυνάμωση της πρόσφυσης μεταξύ ίνας και μήτρας καθώς και αύξηση της δυσκαμψίας της μήτρας. Επίσης, είναι απαραίτητη μια εξωτερική επεξεργασία που ονομάζεται “κολλάρισμα” (sizing). Αυτή η προστατευτική επεξεργασία βοηθά στην καλύτερη συνάφεια της ίνας με το υλικό σύνδεσης. Μειονέκτημα της παραπάνω επεξεργασίας είναι, ότι σε μεγάλους χρόνους αποθήκευσης, η προστατευτική αυτή επιφάνεια σκληραίνει και η ίνα δεν είναι πλέον εύκαμπτη. Οι υψηλές θλιπτικές αντοχές οδηγούν και σε υψηλό μέτρο διάτμησης [17,30].

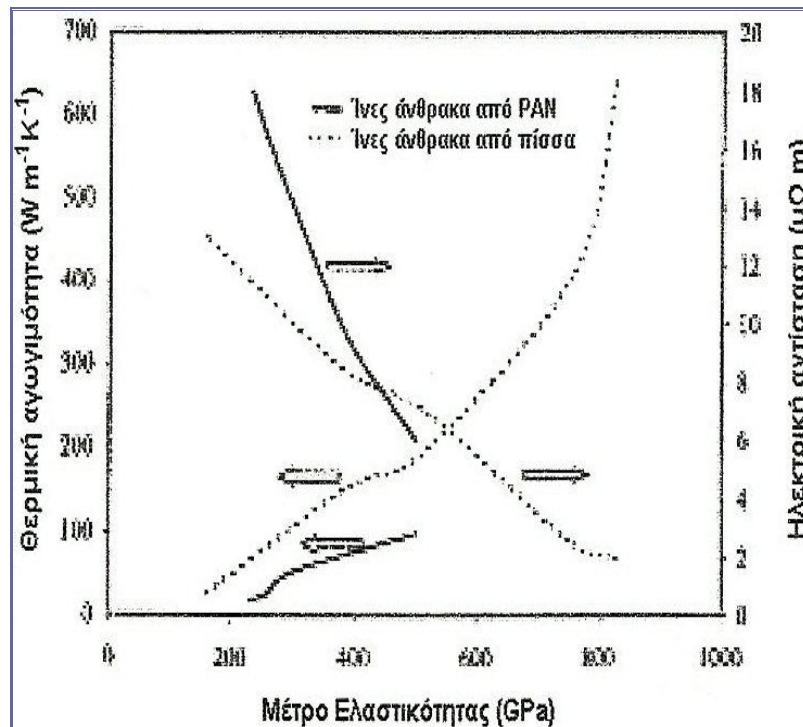


Σχήμα 2.18. Τρόποι αστοχίας σε θλίψη ινών άνθρακα από (α) PAN και (β) πίσσα [17]

Δεν έχουν μαγνητικές ιδιότητες ενώ εμφανίζουν καλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα κατά τον παράλληλο άξονα στα γραφικά επίπεδα, η οποία οφείλεται σε απεντοπισμένα π - ηλεκτρόνια που βρίσκονται στο χώρο μεταξύ των επιπέδων αυτών. Εξαιτίας της καλής αγωγιμότητας των ινών, πρέπει να αποφεύγεται η παρεμβολή τους (π.χ. σε περίπτωση πυρκαγιάς) σε ηλεκτρικά κυκλώματα.

Οι ηλεκτρικές και οι θερμικές ιδιότητες εξαρτώνται από το μέγεθος, τον προσανατολισμό και την απουσία ατελειών των κρυσταλλικών περιοχών. Αφού το μέτρο ελαστικότητας είναι γνωστό ότι σχετίζεται άμεσα με τις παραμέτρους της μικροδομής, συνεπώς, υπάρχει συσχετισμός μεταξύ του μέτρου ελαστικότητας και των ηλεκτρικών και θερμικών ιδιοτήτων των ινών άνθρακα. Στο παρακάτω διάγραμμα (Σχήμα 2.19), η ηλεκτρική

και η θερμική αγωγιμότητα αυξάνεται με την αύξηση του μέτρου ελαστικότητας της ίνας, και συνεπώς και από την αύξηση της θερμοκρασίας της θερμικής επεξεργασίας στην οποία υποβάλλονται. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα αυξάνεται με την θερμοκρασία επεξεργασίας, διότι αυξάνεται η πυκνότητα καθώς και η κινητικότητα των φορέων (ηλεκτρονίων και οπών). Γενικά, οι ίνες άνθρακα από PAN έχουν χαμηλότερη θερμική αγωγιμότητα σε σχέση με τις ίνες άνθρακα από πίσσα. Οι υψηλών αποδόσεων ίνες άνθρακα από μεσοφασική πίσσα μπορούν να επιδείξουν πολύ υψηλές τιμές θερμικής αγωγιμότητας [17,18].



Σχήμα 2.19. Μέτρο ελαστικότητας, θερμική αγωγιμότητα και ηλεκτρική αντίσταση ινών άνθρακα εμπορίου [18]

Οι φυσικές ιδιότητες του στοιχειακού άνθρακα εμφανίζονται και στην ινώδη μορφή του υπό την αλλοτροπική δομή του γραφίτη. Έτσι, οι ίνες άνθρακα δεν παρουσιάζουν σημείο τήξης υπό κανονική πίεση, έχουν μικρή τάση ατμών μέχρι υψηλές θερμοκρασίες, υψηλό σημείο εξάχνωσης και πολύ χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής που δίνει στην ίνα άνθρακα και στα σύνθετα υλικά ένα μεγάλο βαθμό διαστασιακής σταθερότητας [10]. Σε αντίθεση με τις ίνες υάλου, οι ίνες άνθρακα είναι ισχυρά ανισότροπες. Η ανισοτροπία αυτή επηρεάζει και τον συντελεστή θερμικής διαστολής, ο οποίος σε διεύθυνση παράλληλη του άξονα των ινών είναι διαφορετικός από αυτόν σε διεύθυνση κάθετη στον άξονα των ινών [33].

Είναι χημικά αδρανές υλικό, με υψηλή αντίσταση στα περισσότερα οξέα, άλατα και διαλύτες, εκτός ισχυρών οξειδωτικών μέσων, ενώ δεν απορροφούν σχεδόν καθόλου νερό. Η θερμική σταθερότητά τους είναι αξιοσημείωτη απουσία οξυγόνου μέχρι τους 3000 °C, καθώς είναι άηκτες και άφλεκτες, ενώ παρουσία του καίγονται γύρω στους 400 °C. Λόγω της χημικής τους αδράνειας δεν αποτελούν κίνδυνο για την υγεία, εκτός από ερεθισμούς στο δέρμα που μπορούν να προκληθούν λόγω του μεγέθους των ινιδίων. Είναι επίσης βιοσυμβατές με το ανθρώπινο σώμα (π.χ εφαρμογή τους σε τεχνητές αρθρώσεις) [19].

2.4.4.2. Ηλεκτρικές Ιδιότητες

Οι ίνες άνθρακα δεν έχουν μαγνητικές ιδιότητες ενώ εμφανίζουν καλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα κατά τον παράλληλο άξονα στα γραφικά επίπεδα, η οποία οφείλεται σε απεντοπισμένα π-ηλεκτρόνια που βρίσκονται στο χώρο μεταξύ των επιπέδων αυτών. Εξαιτίας της καλής αγωγιμότητας των ινών, πρέπει να αποφεύγεται η παρεμβολή τους (π.χ. σε περίπτωση πυρκαγιάς) σε ηλεκτρικά κυκλώματα [29].

2.4.5. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Οι ίνες άνθρακα συνδυάζουν υψηλό μέτρο ελαστικότητας και αντοχή εφελκυσμού με χαμηλή πυκνότητα, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η χρήση τους σε κατασκευές υλικών προηγμένης τεχνολογίας. Πολυμερή σύνθετα υλικά ενισχυμένα με ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται ευρέως στην παραγωγή αθλητικού εξοπλισμού και ειδών αναψυχής (καλάμι ψαρέματος, μπαστούνια γκολφ, ρακέτες τένις) σε καλύμματα μηχανών πυραύλων, σε δοχεία πίεσης και σε δομικά εξαρτήματα αεροσκαφών, στρατιωτικών και εμπορικών, σταθερού πτερυγίου και ελικοπτέρων [22]. Επίσης χρησιμοποιούνται σε πολλά κατασκευαστικά τμήματα υπερηχητικών αεροπλάνων, διαστημικών οχημάτων, δορυφόρων κ.λ.π, όπου η εξοικονόμηση βάρους οδηγεί σε μεγαλύτερες διαδρομές και μεγαλύτερο ωφέλιμο φορτίο [19].

Η αυτοκινητοβιομηχανία επιδιώκει την χρησιμοποίηση αυτών των υλικών για τον σκελετό, τις πόρτες, τους τροχούς, τα φρένα κλπ., ακόμα και για την αντικατάσταση εσωτερικών τμημάτων της μηχανής. Περισσότερο από 50 kg ινών άνθρακα υπολογίζεται ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην κατασκευή κάθε αυτοκινήτου με σημαντική εξοικονόμηση ενέργειας όχι μόνο κατά την κατασκευή του αυτοκινήτου, αλλά ακόμα περισσότερο κατά τη χρήση του λόγω μικρότερης κατανάλωσης πετρελαίου, εφόσον τέτοια υλικά αντικαταστήσουν αντίστοιχα μεταλλικά τμήματα [19].

Οι ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται επίσης για χημικό προστατευτικό ιματισμό, ηλεκτρομαγνητικά προστατευτικά καλύμματα και ως επιβραδυντικό εξάπλωσης πυρκαγιάς [21]. Άλλες εφαρμογές αφορούν την κατασκευή δεξαμενών υψηλών τάσεων για αέρια, για προστατευτικούς σωλήνες στην εξόρυξη πετρελαίου από την θάλασσα, την κατασκευή περιοδικά κινούμενων τμημάτων (π.χ. διαφόρων μηχανών) κλπ. [19]. Τέλος, στην ανθρώπινη χειρουργική, οι ίνες άνθρακα με την μορφή ενισχυμένων πολυμερών έχουν ξεκινήσει να παίζουν ένα πολύ σημαντικό ρόλο.

Παρακάτω παρατίθενται ορισμένες φωτογραφίες από υλικά τα οποία είναι ενισχυμένα με ίνες άνθρακα (Φωτογραφία 1, 2, 3).



Φωτογραφία 1 : Υλικό ενισχυμένο με ίνες άνθρακα



Φωτογραφία 2 : Υλικό ενισχυμένο με ίνες άνθρακα



Φωτογραφία 3 : Υλικό ενισχυμένο με ίνες άνθρακα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

3. ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

3.1 ΓΕΝΙΚΑ

Τα σύνθετα υλικά είναι συστήματα υλικών που προκύπτουν από το συνδυασμό δύο ή περισσότερων και έχουν ιδιότητες ανώτερες από αυτές που θα είχαν αν βρίσκονταν στη φύση ως μεμονωμένα. Τα επιμέρους υλικά αναμειγνύονται σε μακροσκοπικό ή μικροσκοπικό επίπεδο και δεν είναι διαλυτά το ένα στο άλλο. Σε ένα σύνθετο υλικό παρατηρούμε δύο φάσεις οι οποίες είναι χημικά ανόμοιες και διαχωρίζονται από μια διακριτή επιφάνεια. Η μια από αυτές ονομάζεται μήτρα, η οποία είναι συνεχής και περιβάλλει την άλλη φάση, που παίζει το ρόλο του μέσου μεταφοράς και η άλλη το ενισχυτικό ή πληρωτικό μέσο που επιδέχεται τα εξασκούμενα φορτία. Οι ιδιότητες των σύνθετων υλικών είναι συνάρτηση των ιδιοτήτων των συνιστωσών φάσεων, των σχετικών ποσών (ογκομετρικών κλασμάτων), και της γεωμετρίας του πληρωτικού μέσου (σχήμα και μέγεθος εγκλεισμάτων, κατανομή και προσανατολισμός τους) [31].

Τα περισσότερα σύνθετα υλικά έχουν δημιουργηθεί για να βελτιωθούν τα μηχανικά χαρακτηριστικά των υλικών όπως η δυσκαμψία, η δυσθραυστότητα, η αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες αλλά και σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος [31].

Υπάρχει ένα ευρύ φάσμα υλικών που ανήκουν στην κατηγορία των σύνθετων και πολλά από αυτά συναντώνται στη καθημερινή μας ζωή. Παραδείγματος χάριν, οι μυϊκοί ιστοί αποτελούνται από δύσκαμπτες ίνες (ίνες κολλαγόνου), οι οποίες είναι εμβαπτισμένες σε μια εύκαμπτη μήτρα. Οι ίνες είναι ευθυγραμμισμένες με τέτοιον τρόπο ώστε να παρέχουν μέγιστη δυσκαμψία στη διεύθυνση του υψηλού φορτίου, ενώ παράλληλα να ολισθαίνουν η μια δίπλα στην άλλη, ώστε ο μυϊκός ιστός να είναι ευλύγιστος [31].

Επίσης ο γαλβανισμένος χάλυβας είναι χάλυβας που ντύνεται με ένα στρώμα ψευδάργυρου, ο οποίος συνδυάζει την αντίσταση διάβρωσης του ψευδάργυρου με τη δύναμη του χάλυβα. Τέλος, οι έλικες ελικοπτέρων συνδυάζουν το δομικό υλικό για τη δύναμη και την ακαμψία με το ανθεκτικό υλικό διάβρωσης για να προστατεύσουν την αιχμή από τη φθορά [31].

Μια χρήσιμη ταξινόμηση παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.1 με μερικά παραδείγματα.

Πίνακας 3.1. Ταξινόμηση των σύνθετων υλικών [31]

	<u>ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ</u>
Φυσικά σύνθετα υλικά	Ξύλο
	Μύς και άλλος ιστός
	Μπαμπού
	Κόκαλο
Μικροσύνθετα υλικά	Μεταλλικά κράματα: π.χ. χάλυβας
	ABS
	Ενισχυμένα θερμοπλαστικά
	Ενώσεις σχήματος φύλλων
Μακροσύνθετα (μηχανικά προϊόντα)	Γαλβανισμένος χάλυβας
	Ενισχυμένες ακτίνες
	Πέδιλα σκι
	Λεπίδες ελικοπτέρων

Η χρήση των σύνθετων υλικών σε πλήθος τεχνικών εφαρμογών βασίζεται στα παρακάτω χαρακτηριστικά :

- (I) Τα σύνθετα αποτελούνται από δύο ή περισσότερα φυσικά ευδιάκριτα και μηχανικά διαχωρίσιμα υλικά.
- (II) Παρασκευάζονται με μίξη των ξεχωριστών υλικών κατά τέτοιο τρόπο ώστε η διασπορά ενός υλικού σε άλλο να γίνεται με έναν ελεγχόμενο τρόπο ώστε να επιτευχθούν οι βέλτιστες ιδιότητες.
- (III) Οι ιδιότητες των σύνθετων υλικών είναι ανώτερες, και ενδεχομένως μοναδικές από μερικές συγκεκριμένες απόψεις, από τις ιδιότητες των επιμέρους συστατικών.

Το τελευταίο σημείο παρέχει την κύρια ώθηση για την ανάπτυξη των σύνθετων υλικών. Παραδείγματος χάριν, οι ίνες και τα πλαστικά με μερικές εξαιρετικές φυσικές και μηχανικές ιδιότητες, συνδυάζονται για να δώσουν ένα υλικό με τις νέες και ανώτερες ιδιότητες (πλαστικά ενισχυμένα με ίνες). Οι ίνες έχουν την ικανότητα να επιδέχονται υψηλές τάσεις κυρίως λόγω της μικρής διαμέτρου τους. Συχνά όμως αντιμετωπίζουν προβλήματα με την εφαρμογή διατμητικών τάσεων. Τα πολυμερή που χρησιμοποιούνται ως μήτρες, μπορούν να έχουν όλκιμη ή ψαθυρή συμπεριφορά, λειτουργούν ως συγκολλητικά των ινών και μεταφέρουν τις τάσεις σε αυτές. Επιπλέον μπορούν να προστατεύσουν τις ίνες από περιβαλλοντολογικές και χημικές επιδράσεις [31].

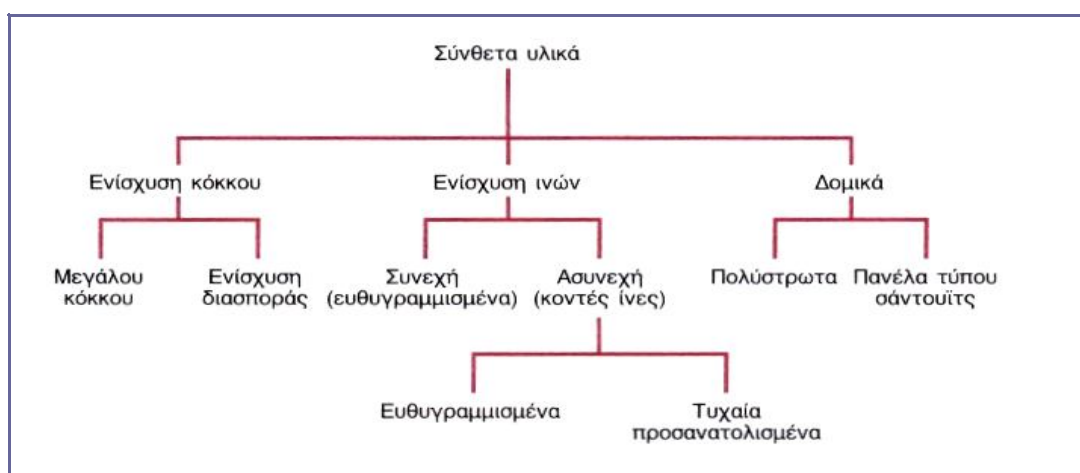
3.2. ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Η ταξινόμηση των σύνθετων υλικών γίνεται με αρκετούς τρόπους. Ως προς το υλικό ενίσχυσης διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες : α) ινώδη (ίνες άνθρακα, αραμιδικές ίνες, ίνες γυαλιού), β) κοκκώδη και γ) δομικά και παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.1 [22].

Τα κοκκώδη σύνθετα υλικά αποτελούνται από σωματίδια από ένα ή και περισσότερα υλικά διασκορπισμένα μέσα σε μήτρα από άλλο υλικό. Αυτά τα υλικά παρασκευάζονται με σκοπό να προσδώσουν συγκεκριμένες ιδιότητες στο υλικό της μήτρας. Συνήθως είναι μακροσκοπικά ισότροπα υλικά επειδή οι κόκκοι είναι διασκορπισμένοι κατά τρόπο τυχαίο στο υλικό της μήτρας. Πλεονεκτήματα αυτών των υλικών είναι η αυξημένη θερμοκρασία χρήσης, η βελτιωμένη αντοχή και η αντίσταση στην οξείδωση.

Από την άλλη πλευρά τα ινώδη σύνθετα υλικά αποτελούνται από ίνες φυσικές ή τεχνητές, οι οποίες είναι συνήθως ανισότροπα στερεά τα οποία παρουσιάζουν πολύ υψηλές εφελκυστικές αντοχές στην διεύθυνση του άξονα τους. Η ιδιότητα αυτή βασίζεται στον υψηλό λόγο μήκους / διαμέτρου που βοηθάει στην εξάλειψη των ατελειών που έχουν τα ψαθυρά υλικά κατά τη διάρκεια της παρασκευής τους.

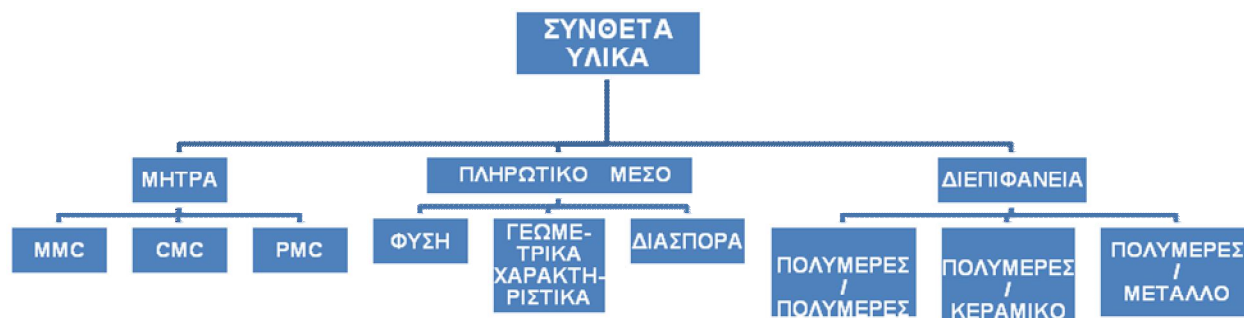
Τέλος, τα κατασκευαστικά σύνθετα υλικά αποτελούνται τόσο από ομογενή όσο και από σύνθετα υλικά, οι ιδιότητες των οποίων δεν εξαρτώνται μόνο από τις ιδιότητες των επιμέρους συστατικών των υλικών αλλά επίσης από το γεωμετρικό σχεδιασμό των διαφόρων δομικών υλικών. Τα πολύστρωτα σύνθετα υλικά και οι πλάκες τύπου σάντουιτς είναι δυο από τα πιο συνήθη κατασκευαστικά σύνθετα υλικά [22].



Σχήμα 3.1. Ταξινόμηση των σύνθετων υλικών [22]

Ένας άλλος τρόπος κατηγοριοποίησης των σύνθετων υλικών είναι ανάλογα με το είδος της μήτρας, της φύσης, τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά και τη διασπορά της φάσης ενίσχυσης, καθώς και το είδος της διεπιφάνειας, όπως φαίνονται στο Σχήμα

3.2



Σχήμα 3.2. Παράγοντες κατηγοριοποίησης σύνθετων υλικών

3.2.1. ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΙΝΩΝ

Τεχνολογικά τα πιο σπουδαία σύνθετα υλικά είναι εκείνα στα οποία η διασπαρμένη φάση έχει τη μορφή ίνας. Οι στόχοι του σχεδιασμού των ινωδών σύνθετων υλικών συχνά αναφέρονται στην υψηλή αντοχή ή / και δυσκαμψία στη φάση του βάρους τους. Αυτά τα χαρακτηριστικά εκφράζονται με όρους ειδικής αντοχής και ειδικού μέτρου ελαστικότητας, παράμετροι οι οποίες αντιστοιχούν κατ' ακολουθία στους λόγους της εφελκυστικής αντοχής με το ειδικό βάρος και στο μέτρο ελαστικότητας με το ειδικό βάρος. Ινώδη σύνθετα υλικά με εξαιρετικά υψηλές τιμές ειδικής αντοχής και μέτρων ελαστικότητας έχουν παραχθεί με τη χρήση χαμηλής πυκνότητας ινών και μητρικών υλικών [22].

Από το Σχήμα 3.1 παρατηρούμε ότι τα ινώδη σύνθετα υλικά μπορούν να ταξινομηθούν σε μια δεύτερη κατηγορία ανάλογα με το μήκος της ίνας : **α)** συνεχών ινών και **β)** ασυνεχών ινών (παρέχουν βελτίωση της αντοχής) [22].

Κατά κανόνα, οι ίνες που χρησιμοποιούνται ως ενίσχυση είναι μικρής διαμέτρου που κυμαίνεται μεταξύ 2 και 20 μm . Εξαιρέση αποτελούν οι ίνες βορίου, οι οποίες διατίθενται σε διαμέτρους έως και 200 μm [37]. Επομένως, οι ίνες ομαδοποιούνται σε τρεις διαφορετικές κατηγορίες :

- Ίνες
- Βελόνες
- Σύρματα

Τα υλικά τα οποία ταξινομούνται ως ίνες είναι είτε πολυκρυσταλλικά είτε άμορφα και έχουν μικρές διαμέτρους. Σε γενικές γραμμές, οι ενισχυτικές ίνες που χρησιμοποιούνται στα προηγμένα σύνθετα υλικά χαρακτηρίζονται από το γεγονός ότι είναι ελαφριές και άκαμπτες. Αυτές οι ιδιότητες συναντούνται συνήθως σε υλικά με βάση τα Be, Mg, B, Al, C, Si, Ti. Τα περισσότερα από αυτά τα σχετικά ελαφριά στοιχεία σχηματίζουν θερμικά σταθερούς

ομοιοπολικούς δεσμούς, οι οποίοι είναι εν γένει πιο ισχυροί από ενώσεις που σχηματίζονται μέσω ιοντικών ή μεταλλικών δεσμών. Ωστόσο, πολλά από αυτά τα υλικά είναι ψαθυρά, εξαιτίας της παρουσίας εσωτερικών ή επιφανειακών ατελειών. Η πιθανότητα ύπαρξης εσωτερικών ατελειών αυτών των υλικών ελαχιστοποιείται όταν βρίσκονται σε ινώδη μορφή, δηλαδή με την ελάττωση του όγκου, με αποτέλεσμα οι ίνες μικρής διαμέτρου να είναι πολύ πιο ανθεκτικές από το αντίστοιχο υλικό από το οποίο αποτελούνται. Η αντοχή των ινών γενικά μειώνεται με την αύξηση της διαμέτρου και του μήκους τους [22].

Ο άνθρακας και το πυρίτιο είναι τα πιο σημαντικά στοιχεία όσον αφορά τις εμπορικά διαθέσιμες ίνες υψηλών προδιαγραφών. Οι μεγαλύτερες κατηγορίες συνθετικών ενισχυτικών ινών είναι ίνες υάλου, γραφίτη (άνθρακα), βορίου, οργανικές, μεταλλικές και κεραμικές. Οι φυσικές ίνες (αμιάντου, γιούτας) που χρησιμοποιούνταν παλιότερα για οικονομικούς λόγους, έχουν σήμερα αντικατασταθεί από συνθετικές, και ειδικότερα οι ίνες αμιάντου, έχουν αντικατασταθεί λόγω των δυσμενών επιπτώσεών τους στην υγεία [32].

Οι βελόνες είναι πολύ λεπτοί μονοκρύσταλλοι, στους οποίους ο λόγος του μήκους προς τη διάμετρο παίρνει πολύ υψηλές τιμές. Λόγω του μικρού τους μεγέθους έχουν πολύ υψηλό βαθμό κρυσταλλικής τελειότητας και είναι σχεδόν ελεύθεροι ατελειών, γεγονός στο οποίο οφείλονται οι εξαιρετικές αντοχές τους. Τα μειονεκτήματά τους είναι το μεγάλο κόστος τους καθώς και η δυσκολία να ενσωματωθούν μέσα σε μια μήτρα. Στην κατηγορία των βελονών συγκαταλέγονται ο γραφίτης, το καρβίδιο του πυριτίου, το νιτρίδιο του πυριτίου και το οξειδίο του αλουμινίου [22].

Τα λεπτά σύρματα έχουν σχετικά μεγάλες διαμέτρους. Ενδεικτικά παραδείγματα αυτών των υλικών είναι το ασάλι, το μολυβδαίνιο και το βολφράμιο.

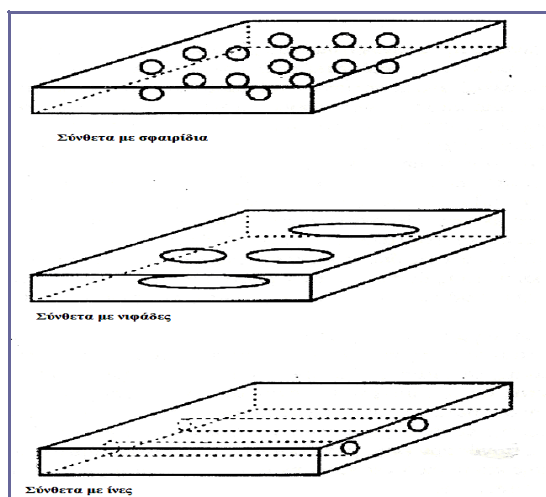
Στον παρακάτω Πίνακα 3.2 παρουσιάζονται δεδομένα για υλικά που χρησιμοποιούνται με τη μορφή ίνας. Ο όρος “άνθρακας” χρησιμοποιείται αντί του όρου “γραφίτης” για την περίπτωση που οι ίνες, εκτός από κρυσταλλικές γραφιτικές περιοχές, αποτελούνται και από μη κρυσταλλικό υλικό και περιοχές κακής ευθυγράμμισης των κρυστάλλων [22].

Πίνακας 3.2. Χαρακτηριστικά διαφόρων ινωδών σύνθετων υλικών [22]

ΥΛΙΚΟ	ΕΙΔΙΚΟ ΒΑΡΟΣ	ΕΦΕΛΚΥΣΤΙΚΗ ΑΝΤΟΧΗ (GPa)	ΕΙΔΙΚΗ ΑΝΤΟΧΗ (GPa)	ΜΕΤΡΟ ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ (GPa)	ΕΙΔΙΚΟ ΜΕΤΡΟ ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ (GPa)
ΒΕΛΟΝΕΣ					
Γραφίτης	2.2	20	9.1	700	318
Νιτρίδιο του πυριτίου	3.2	5.7	1.56 – 2.2	350 - 380	109 - 118
Οξείδιο του αλουμινίου	4.0	4.0	2.5 – 5.0	700 - 1500	175 - 375
Καρβίδιο του πυριτίου	3.2	20	6.25	480	150
ΙΝΕΣ					
Οξείδιο του αλουμινίου	3.95	1.38	0.35	379	96
(Kevlar 49)	1.44	3.6 – 4.1	2.5 – 2.85	131	91
Άνθρακας	1.78 – 2.15	1.5 – 4.8	0.70 – 2.70	228 - 724	106 - 407
Γυαλί τύπου E	2.58	3.45	1.34	72.5	28.1
Βόριο	2.57	3.6	1.40	400	156
Καρβίδιο του πυριτίου	3.0	3.9	1.30	400	156
UHMWPE (Spectra 900)	0.97	2.6	2.68	117	121
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΣΥΡΜΑΤΑ					
Ατσάλι υψηλής αντοχής	7.9	2.39	0.30	210	26.6
Μολυβδένιο	10.2	2.2	0.22	324	31.8
Βολφράμιο	19.3	2.89	0.15	407	21.1

3.2.2. ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Τα σύνθετα υλικά με ενίσχυση σωματιδίων διαχωρίζονται σε δυο μεγάλες κατηγορίες : **α)** στα σύνθετα υλικά ενίσχυσης μεγάλων κόκκων και **β)** στα σύνθετα υλικά ενίσχυσης με διασπορά, βάσει του ενισχυτικού υλικού και του μηχανισμού ενίσχυσης. Στην πρώτη κατηγορία τα σύνθετα υλικά αποτελούνται από σωματίδια ενός ή περισσότερων υλικών μέσα σε μήτρα από άλλο υλικό. Αυτού του είδους τα υλικά παρασκευάζονται με στόχο να προσδώσουν συγκεκριμένες ιδιότητες στο υλικό της μήτρας. Συνήθως είναι ισότροπα υλικά διότι οι κόκκοι διασκορπίζονται κατά τρόπο τυχαίο στο υλικό της μήτρας. Ένα σωματίδιο έχει και τις τρεις καταστάσεις του ίδιες όπως για παράδειγμα τα σφαιρίδια, οι κοντές ράβδοι (rods) και οι νιφάδες (flakes) (Σχήμα 3.3.). Ο όρος “μεγάλος” που συνοδεύει τους κόκκους, χρησιμοποιείται για να υποδείξει ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ κόκκου και μήτρας δεν μπορούν να αναλυθούν σε ατομικό ή μοριακό επίπεδο και χρησιμοποιείται κατά προτίμηση η μηχανική σταθερού μέσου [5,22].



Σχήμα 3.3. Ταξινόμηση βάσει του σχήματος της ενισχυτικής φάσης

Για τα περισσότερα από αυτά τα σύνθετα υλικά η κοκκώδης φάση έχει μεγαλύτερη σκληρότητα και δυσκαμψία από τη μήτρα. Οι κόκκοι ενίσχυσης τείνουν να εμποδίζουν την κίνηση της μητρικής φάσης στην γειτνίαση κάθε κόκκου. Η μήτρα μεταφέρει μερική από την τάση που εξασκείται από τους κόκκους, οι οποίοι με την σειρά τους φέρουν ένα μέρος από το φορτίο. Ο βαθμός ενίσχυσης ή η βελτίωση της μηχανικής συμπεριφοράς εξαρτάται από την ισχύ του δεσμού στη διεπιφάνεια μεταξύ της μήτρας και του κόκκου. Για να είναι αποτελεσματική η ενίσχυση θα πρέπει το μέγεθος των κόκκων να είναι μικρό, να είναι ομοιογενώς κατανομημένοι μέσα στη μήτρα. Αύξηση του ποσοστού των κόκκων μέσα στη μήτρα επιφέρει και βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του σύνθετου υλικού. Γενικά τα

πλεονεκτήματα που προσφέρουν είναι βελτιωμένη αντοχή, αυξημένη θερμοκρασία χρήσης και αντίσταση στην οξειδωση [1,19,22].

Η ενίσχυση σωματιδίων συνήθως δεν συνεισφέρει στην αντοχή σε θραύση όταν προστίθεται σε μια πολυμερική μήτρα. Η εισαγωγή σωματιδίων μεγάλης σκληρότητας μέσα σε πολυμερική μήτρα μειώνει την αντοχή λόγω της συγκέντρωσης τάσεων στο παρακείμενο υλικό της μήτρας.

Στην περίπτωση ενίσχυσης με διασπορά, τα σωματίδια είναι συνήθως πολύ μικρότερα με διάμετρο 10 – 100 nm. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων και της μήτρας αναλύονται σε ατομικό ή μοριακό επίπεδο. Σε αυτά τα σύνθετα υλικά η μήτρα φέρει το μεγαλύτερο μέρος του εφαρμοζόμενου φορτίου. Σημαντικό είναι το γεγονός ότι, παρόλο που τα μικρά αυτά σωματίδια δεν είναι συνδεδεμένα με το πλέγμα, εμποδίζουν την κίνηση των αταξιών και προκαλούν μια ιδιαίτερα ενισχυμένη κατάσταση. Συνεπώς, η πλαστική παραμόρφωση εμποδίζεται έτσι ώστε η αντοχή σε διαρροή και σε εφελκυσμό καθώς και η σκληρότητα να βελτιώνονται [22].

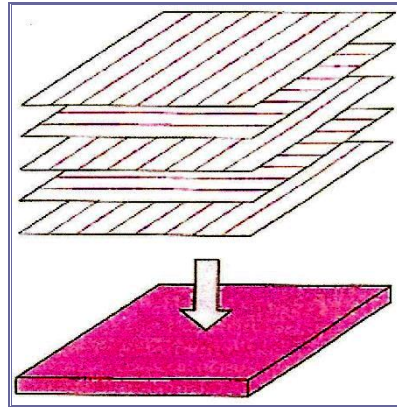
Στις ενισχύσεις που υπάρχουν στο εμπόριο υπάρχει μεγάλο εύρος μεγέθους και σχήματος των σωματιδίων, τα οποία καθορίζουν την αντοχή του σύνθετου υλικού. Σημαντικό ρόλο παίζει και ο όγκος που καταλαμβάνουν μέσα στο σύνθετο, η συνάφεια μεταξύ μήτρας και σωματιδίων, οι μηχανικές ιδιότητες του υλικού της μήτρας καθώς και η αντοχή του υλικού της ενίσχυσης [19].

3.2.3. ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Τα κατασκευαστικά σύνθετα υλικά αποτελούνται είτε από ομογενή είτε από σύνθετα υλικά, οι ιδιότητες των οποίων εξαρτώνται από τις ιδιότητες των επιμέρους συστατικών των υλικών καθώς και από το γεωμετρικό σχεδιασμό των διαφόρων δομικών στοιχείων. Πολλά κατασκευαστικά σύνθετα υλικά σχεδιάζονται για βελτίωση της αντίστασης σε διάβρωση, διατηρώντας χαμηλό κόστος, για υψηλή αντοχή ή χαμηλό βάρος. Άλλες σημαντικές εφαρμογές περιλαμβάνουν μεγάλη αντίσταση σε φθορά, βελτιωμένη εμφάνιση και ασυνήθη χαρακτηριστικά διαστολής. Τα υλικά αυτά είναι πολύ ανισότροπα. Έχουν υιοθετηθεί πολλές μέθοδοι παραγωγής τους όπως η έλαση, η συνεκβολή, η συγκόλληση, η πίεση και η σύνδεση με έκρηξη. Τα κατασκευαστικά σύνθετα υλικά διαχωρίζονται στα πολύστρωτα σύνθετα υλικά και στις πλάκες τύπου σάντουιτς [1,22].

Τα πολυστρωματικά σύνθετα υλικά αποτελούνται από τρισδιάστατα φύλλα ή πλάκες που έχουν μια επιθυμητή διεύθυνση υψηλής αντοχής και είναι ενισχυμένα με συνεχείς ευθυγραμμισμένες ίνες. Οι στρώσεις αρχικά εναποτίθενται η μια πάνω στην άλλη και έπειτα

επικολλώνται μαζί έτσι ώστε ο προσανατολισμός της διεύθυνσης υψηλής αντοχής να μπορεί να ποικίλει σε κάθε διαδοχική στρώση (Σχήμα 3.4). Έτσι ένα πολυστρωματικό σύνθετο υλικό έχει σχετικά υψηλές αντοχές σε έναν αριθμό διευθύνσεων στο τρισδιάστατο επίπεδο όμως η αντοχή σε μια συγκεκριμένη διεύθυνση είναι φυσικά χαμηλότερη από αυτή που θα είχε αν όλες οι ίνες ήταν προσανατολισμένες προς αυτή τη διεύθυνση. Τα πολυστρωματικά σύνθετα υλικά βρίσκουν εφαρμογές στα μοντέρνα σκι [1,22].

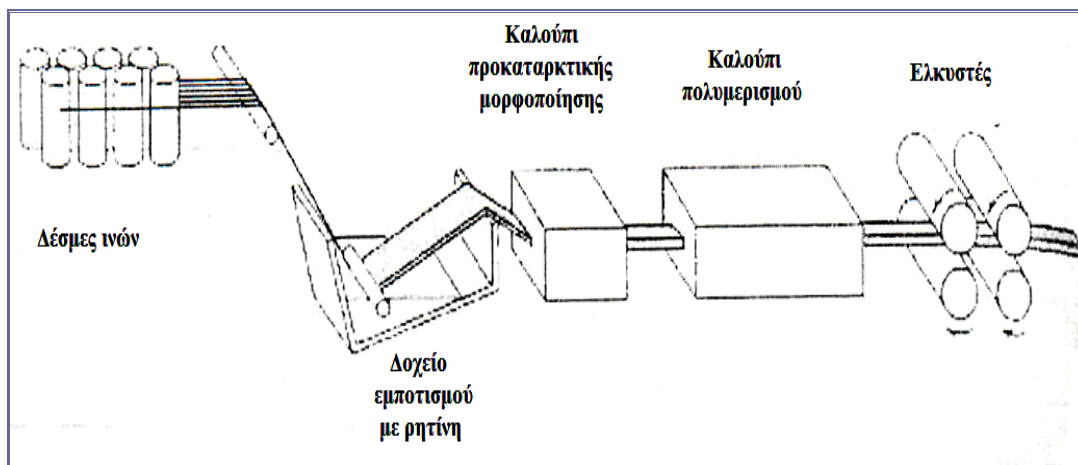


Σχήμα 3.4. Η επιστοίβαξη διαδοχικά προσανατολισμένων στρώσεων ενισχυμένων με ίνες ενός πολυστρωτου σύνθετου υλικού [22]

Οι πλάκες τύπου σάντουιτς, οι οποίες θεωρούνται ως μια άλλη κατηγορία κατασκευαστικών υλικών περιλαμβάνουν δυο ανθεκτικά εξωτερικά φύλλα, ή πλάκες, τα οποία διαχωρίζονται από μια στρώση ενός λιγότερου πυκνού υλικού ή πυρήνα, ο οποίος έχει μικρότερη ακαμψία και αντοχή. Οι πλάκες φέρουν το μεγαλύτερο μέρος της φόρτισης στο επίπεδο καθώς και τις εγκάρσιες κοπτικές τάσεις. Συνήθως αποτελούνται από κράματα αλουμινίου, τιτάνιο, ατσάλι και κόντρα πλακέ (Σχήμα 3.5). Αυτού του είδους τα δομικά υλικά βρίσκουν εφαρμογές σε στέγες, πατώματα, τοίχους κτιρίων, πτερύγια, σκελετούς αεροπλάνων κ.α. [1,5,22].

Σωλήνες και κοίλα τμήματα μπορούν να παραχθούν χρησιμοποιώντας κεντρικούς άξονες στήριξης στο καλούπι ή εισάγοντας κοίλους πυρήνες. Τα κύρια ενισχυτικά υλικά είναι ίνες γυαλιού, άνθρακα και αραμιδικές, οι οποίες προστίθενται συνήθως σε συγκεντρώσεις από 40 μέχρι 70% κατ' όγκο. Στα πιο κοινά χρησιμοποιούμενα υλικά ως μήτρες είναι οι βινυλεστέρες και οι εποξειδικές ρητίνες [22].

Η μέθοδος μορφοποίησης με έλξη αποτελεί μια συνεχή διαδικασία, η οποία μπορεί πολύ εύκολα να αυτοματοποιηθεί. Οι ρυθμοί παραγωγής είναι σχετικά υψηλοί καθιστώντας αυτή την τεχνική οικονομικά αποδοτική. Επιπλέον, είναι εφικτή μια μεγάλη ποικιλία σχημάτων και δεν υπάρχει κάποιο πρακτικό όριο όσον αφορά το μήκος του παραγόμενου συνθέτου υλικού [22].



Σχήμα 3.6. Μέθοδος μορφοποίησης με έλξη [22]

3.3.2. ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΠΕΡΙΕΛΙΞΗ ΙΝΩΝ

Η μορφοποίηση με περιέλιξη ινών είναι μια διαδικασία με την οποία συνεχείς ενισχυτικές ίνες τοποθετούνται επακριβώς σε ένα προκαθορισμένο μοτίβο για να σχηματίσουν ένα κοίλο (συνήθως κυλινδρικό) σχήμα. Οι ίνες είτε σαν ανεξάρτητες πλέξεις, ή σαν δέσμες πρώτα οδηγούνται σε ένα μπάνιο ρητίνης και μετά περιελίσσονται συνεχώς πάνω σε ένα κύλινδρο, συνήθως, χρησιμοποιώντας αυτοματοποιημένες συσκευές περιέλιξης. Μετά την εναπόθεση του κατάλληλου αριθμού στρώσεων, ο πολυμερισμός διεξάγεται είτε σε φούρνο είτε σε θερμοκρασία δωματίου και μετά απομακρύνεται ο κύλινδρος περιέλιξης. Εναλλακτικά, στενές εμποτισμένες ταινίες (row pregs) 10 mm ή μικρότερες σε πλάτος, μπορούν να παραχθούν με την τεχνική αυτή [22,34].

Διάφορα μοντέλα περιέλιξης είναι δυνατά (π.χ. περιφερειακά, ελικοειδή και πολικά) ώστε να δώσουν τα επιθυμητά μηχανικά χαρακτηριστικά (Σχήμα 3.7). Τα εξαρτήματα από περιελιγμένες ίνες έχουν υψηλούς λόγους αντοχής ως προς το βάρος. Επίσης, με αυτή την

τεχνική είναι δυνατός ένας μεγάλος βαθμός ελέγχου όσο αφορά την ομοιομορφία στην περιέλιξη και τον προσανατολισμό. Επιπρόσθετα, όταν η μορφοποίηση αυτοματοποιηθεί, η διαδικασία είναι πάρα πολύ ελκυστική από οικονομικής πλευράς. Συνήθεις κατασκευές από περιελιγμένες ίνες περιλαμβάνουν καλύμματα για μηχανές πυραύλων, γάστρες αποθήκευσης και σωλήνων και τέλος τα δοχεία πίεσης [22].



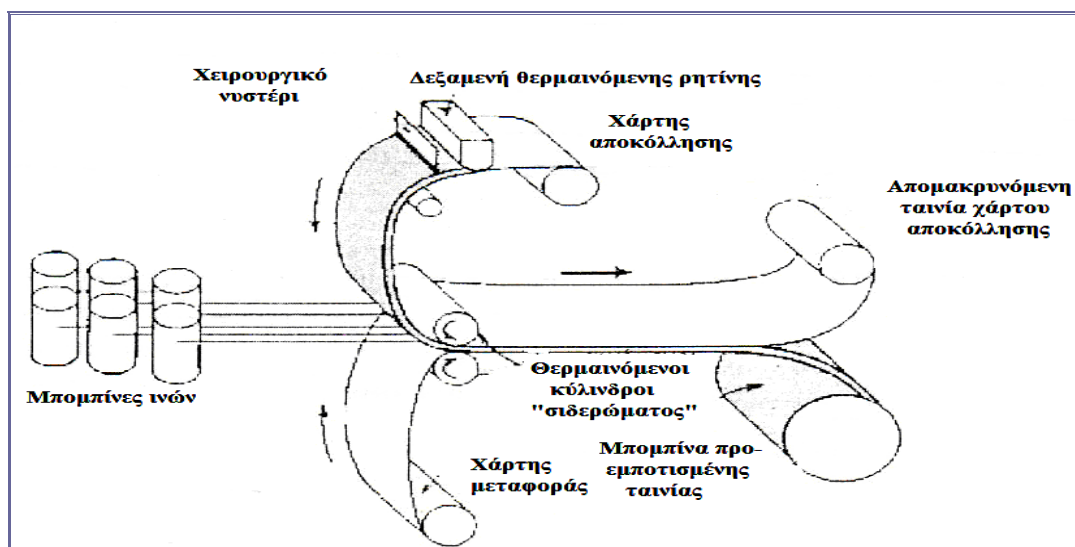
Σχήμα 3.7. Σχηματικές αναπαραστάσεις ελικοειδούς, περιφερειακής και πολικής (χιαστή) περιέλιξης νήματος [22]

3.3.3. ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΡΟΕΜΠΟΤΙΣΜΕΝΟΥ ΜΕ ΡΗΤΙΝΗ ΙΝΩΔΟΥΣ ΥΛΙΚΟΥ (pre - preg)

Η προεμποτισμένη ταινία (pre - preg) είναι όρος που χρησιμοποιεί η βιομηχανία συνθέτων υλικών για μια συνεχή ενισχυτική ίνα προεμποτισμένη σε μία πολυμερική ρητίνη, η οποία έχει μόνο μερικώς πολυμεριστεί. Αυτό το υλικό παραδίδεται σε μορφή ταινίας στον παραγωγό, ο οποίος κατόπιν μορφοποιεί άμεσα και πολυμερίζει πλήρως το υλικό χωρίς να χρειαστεί να προσθέσει επιπλέον ρητίνη. Χρησιμοποιούνται και θερμοπλαστικές και θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες, ενώ τα πιο κοινά ενισχυτικά υλικά είναι οι ίνες άνθρακα, γυαλιού και αραμιδικές [22,34].

Επομένως, το "pre - preg" μπορεί να ορισθεί ως ένας "προ - μηχανικά έτοιμος προς χύτευση" συνδυασμός (pre - engineered – ready – to - mould combination) ινών και ρητίνης, το οποίο είναι διαθέσιμο τόσο σε μορφή ταινιών όσο και σε μορφή φύλλων. Φύλλα "pre - preg" κατασκευάζονται από μικρού μήκους ίνες, ενώ συνεχείς ταινίες "pre - preg" κατασκευάζονται από μεγάλου μήκους ίνες [19].

Η διαδικασία μορφοποίησης, η οποία αναπαρίσταται σχηματικά για τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή στο Σχήμα 3.8, ξεκινά με την παράλληλη ευθυγράμμιση σειρών από συνεχείς πλεξούδες ινών, οι οποίες είναι περιελιγμένες σε μπομπίνες. Κατόπιν, αυτές οι δέσμες ινών τοποθετούνται ενδιάμεσα και συμπιέζονται μεταξύ ταινιών χάρτου αποκόλλησης και μεταφοράς χρησιμοποιώντας θερμαινόμενους κυλίνδρους, μια διαδικασία που ονομάζεται “σιδερώμα”. Η ταινία χάρτου αποκόλλησης έχει περιβληθεί με ένα λεπτό φιλμ από ένα διάλυμα θερμαινόμενης ρητίνης σχετικά χαμηλού ιξώδους ούτως ώστε να εξασφαλίζει τον πλήρη εμποτισμό των ινών. Ένα “χειρουργικό νυστέρι” απλώνει τη ρητίνη σε μορφή φιλμ ομοιόμορφου πάχους και πλάτους. Το τελικό προϊόν εμποτισμένης ταινίας, δηλαδή η λεπτή ταινία που αποτελείται από συνεχείς και ευθυγραμμισμένες ίνες εμποτισμένες μέσα σε μια πλήρως πολυμερισμένη ρητίνη, προετοιμάζεται για πακετάρισμα με την περιέλιξή του πάνω σε ένα χαρτονένιο πυρήνα. Όπως δείχνει και το σχήμα, η ταινία χάρτου αποκόλλησης απομακρύνεται καθώς η εμποτισμένη ταινία σύνθετου υλικού μεταφέρεται σε μπομπίνες. Τα τυπικά πάχη της ταινίας σύνθετου υλικού κυμαίνονται μεταξύ 0.08 και 0.25 mm, τα πλάτη μεταξύ 25 και 1525 mm, ενώ η περιεκτικότητα σε ρητίνη συνήθως κυμαίνεται μεταξύ ~35 και 45% κατ’ όγκο [22].



Σχήμα 3.8. Μέθοδος προδιαπότισης “pre – preg” [22]

Σε θερμοκρασία δωματίου η θερμοσκληρυνόμενη μήτρα υφίσταται αντιδράσεις πολυμερισμού, επομένως, η εμποτισμένη ταινία αποθηκεύεται στους 0 °C (32 F) ή χαμηλότερα. Επίσης, ο χρόνος χρήσης σε θερμοκρασία δωματίου πρέπει να περιοριστεί στο ελάχιστο. Εάν διακινηθούν σωστά οι εμβαπτισμένες ταινίες θερμοσκληρυνόμενης ρητίνης έχουν ζωή τουλάχιστον έξι μήνες ή και μεγαλύτερη [22].

Η πραγματική παραγωγή αρχίζει συνήθως με την “εναπόθεση” δηλαδή την τοποθέτηση της προεμποτισμένης ταινίας πάνω στην επιφάνεια του καλουπιού. Συνήθως ένας αριθμός στρώσεων εναποτίθεται (μετά από την απομάκρυνση του υποστηρικτικού

χάρτου μεταφοράς) ώστε να παρέχουν το επιθυμητό πάχος. Η διάταξη εναπόθεσης μπορεί να είναι μονοαξονική αλλά πολύ συχνά ο προσανατολισμός της ίνας εναλλάσσεται ώστε να παραχθεί ένα σύνθετο υλικό με διασταυρωμένες ή διαγώνιες στρώσεις. Ο τελικός προσανατολισμός επιτυγχάνεται με ταυτόχρονη εφαρμογή θερμοκρασίας και πίεσης [22]. Γενικά, η άνοδος της πίεσης και της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της διεργασίας αυξάνει το ποσό της ρητίνης που διαποτίζεται στην ίνα, καθώς και αυτό που απομακρύνεται κατά την τελική συμπίεση, ενώ αύξηση του ρυθμού παραγωγής μειώνει τις ποσότητες αυτές [19].

Με τη βοήθεια μικροσκοπίου, προκειμένου για την παρατήρηση διαποτισμένων ινών σε εγκάρσια τομή, φάνηκε ότι η φάση της διαπότισης μπορεί να χωριστεί σε τρία στάδια. Κατά το πρώτο στάδιο έχουμε διαπότιση της ίνας με περίσσεια ρητίνης μέχρι πλήρους κορεσμού. Στο δεύτερο στάδιο με την εφαρμογή πίεσης, η περίσσεια της ρητίνης που βρίσκεται επιφανειακά της ίνας απομακρύνεται και στο εξωτερικό της ίνας δεν υπάρχει στρώμα ρητίνης. Κατά το τρίτο στάδιο απομακρύνεται η εγκλωβισμένη στο εσωτερικό της ίνας ρητίνη και απομένει το φτωχό σε ρητίνη φύλλο. Τα φύλλα στη συνέχεια τοποθετούνται παράλληλα, αφού κοπούν στο κατάλληλο σχήμα, σε ειδικό καλούπι με πρόσθετη ποσότητα ρητίνης μεταξύ τους για να επέλθει καλύτερη συγκόλληση [19].

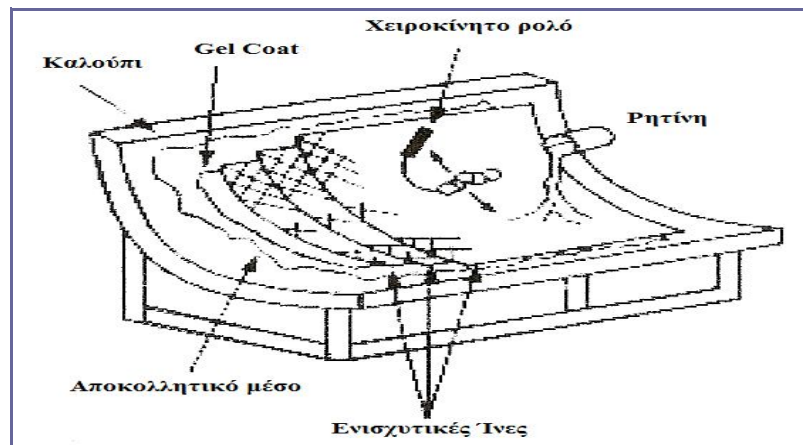
Ιδιαίτερη επίδραση στις τελικές ιδιότητες του συνθέτου υλικού έχει ο βαθμός σκλήρυνσης των φύλλων τη στιγμή που θα ξεκινήσει η μορφοποίησή του. Αν η σκλήρυνση είναι προχωρημένη, η συγκόλληση μεταξύ των φύλλων θα είναι περιορισμένη και οι μηχανικές ιδιότητες φτωχές. Από την άλλη πλευρά, τα φύλλα είναι πολύ δύσχερα εάν η σκλήρυνση δεν προχωρήσει μέχρι ένα επιθυμητό στάδιο [19].

3.3.4. ΥΓΡΗ ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗ ΣΕ ΜΗΤΡΑ

Η ακαμψία των ινών άνθρακα είναι εξαιρετικά υψηλή, πολύ μεγαλύτερη του ατσαλιού, με αποτέλεσμα μια συνεχής, ξηρή ίνα να περιέχει πολύ αέρα και να χρειάζεται μεγάλη ποσότητα υγρού για την πλήρη διαβροχή της. Με βάση την παρατήρηση αυτή, αναπτύχθηκε η μέθοδος της υγρής μορφοποίησης σε μήτρα, σύμφωνα με την οποία μεγάλη περίσσεια υγρού μίγματος ρητίνης - σκληρυντή, χωρίς διαλύτη, τοποθετείται στην βάση του καλουπιού και στη συνέχεια καθορισμένος αριθμός ινών με παράλληλη διάταξη βυθίζονται σε αυτή τη μάζα. Με εφαρμογή πίεσης από την κεφαλή του καλουπιού, της τάξης λίγων κιλών ανά τετραγωνική ίντσα, η περίσσεια της ρητίνης και ο αέρας απομακρύνονται από ειδικές διόδους. Μεγάλη προσοχή θα πρέπει να δοθεί στην εφαρμογή της πίεσης, γιατί υπάρχει κίνδυνος μαζί με την περίσσεια ρητίνης να απομακρυνθούν και ίνες με αποτέλεσμα το σύνθετο υλικό να καταστραφεί [19].

3.3.5. ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΕΠΙΣΤΡΩΣΗ ΜΕ ΤΟ ΧΕΡΙ

Η επίστρωση με το χέρι είναι μία διαδικασία ανοιχτού καλουπιού κατά την οποία υγρή ρητίνη αναμεμιγμένη με καταλύτη και επιταχυντή εναποτίθεται ελεύθερα πάνω στο gel coat ή πάνω στην προηγούμενη στρώση. Πάνω στην ρητίνη τοποθετούνται στρώσεις ενισχυτικών ινών, οι οποίες ξετυλίγονται από ένα ρολό πλάτους συνήθως 1 – 1.5 m, με συγκεκριμένη διεύθυνση και αλληλουχία και διαβρέχονται με την βοήθεια ειδικού πινέλου ή ρολού (Σχήμα 3.9). Το ειδικό πινέλο ή το ρολό χρησιμεύει, επίσης, για την απομάκρυνση του παγιδευμένου αέρα που ενδεχομένως υπάρχει μέσα στο υλικό. Το gel coat σχηματίζεται από μια θιξοτροπική πιγμενταρισμένη ρητίνη και χρησιμοποιείται ευρέως για την παράγωση υψηλής ποιότητας επιφανειών. Η ενίσχυση είναι είτε σε μορφή υφάσματος είτε σε μορφή πηλήματος [5,35,36].



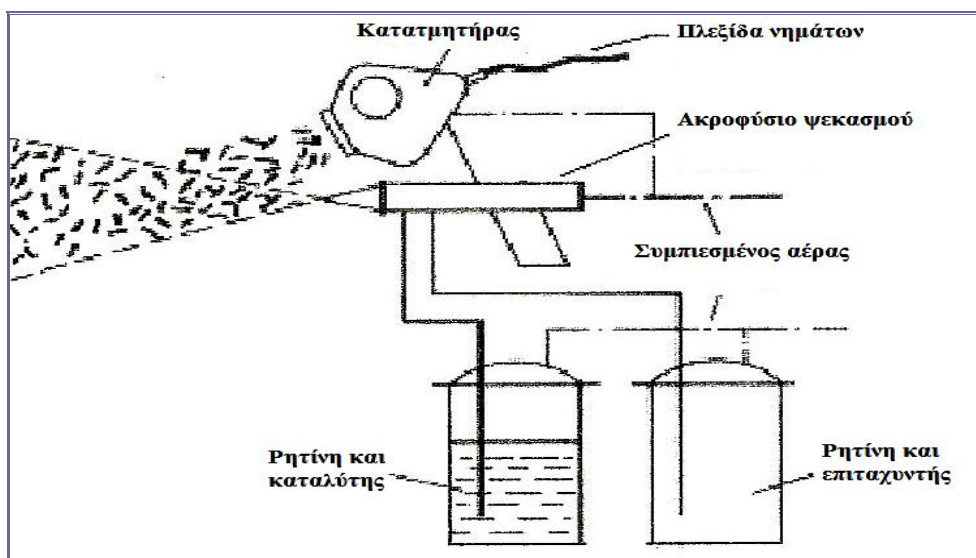
Σχήμα 3.9. Τεχνική μορφοποίησης με επίστρωση με το χέρι [37]

Στην περίπτωση που το πλάτος της κατασκευής είναι μεγαλύτερο από το πλάτος του ρολού από το οποίο ξετυλίγονται οι ενισχυτικές ίνες, τοποθετούνται περισσότερες λωρίδες ινών η μία πάνω στην άλλη σχηματίζοντας επικάλυψη. Στις διάφορες στρώσεις η περιοχές αυτές δεν πρέπει να βρίσκονται στην ίδια θέση έτσι ώστε να μην σχηματίζεται τοπική αδυναμία της κατασκευής [5].

Η τεχνική επίστρωσης με το χέρι είναι η απλούστερη και πιο διαδεδομένη μέθοδος για την κατασκευή μικρών και μεγάλων ενισχυμένων προϊόντων. Τυπικές εφαρμογές συμπεριλαμβάνουν σκάφη, θόλους και δεξαμενές. Συνήθως χρησιμοποιείται ρητίνη η οποία στερεοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου και ενίσχυση ύαλου, αλλά μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθούν βινυλικός εστέρας και εποξειδικά συστήματα καθώς και αραμιδικές ίνες ή ίνες άνθρακα [36].

3.3.6. ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΕΠΙΣΤΡΩΣΗ ΜΕ ΨΕΚΑΣΜΟ

Η τεχνική επίστρωσης με ψεκασμό είναι εν μέρει μία αυτοματοποιημένη μορφή της τεχνικής επίστρωσης με το χέρι. Ένα ακροφύσιο ψεκασμού χρησιμοποιείται για την ώθηση μικρού μήκους ινών (25 - 50 mm) και υγρής ρητίνης πάνω στην επιφάνεια του καλουπιού μέχρι να επιτευχθεί το επιθυμητό πάχος (Σχήμα 3.10). Παρόμοια με την επίστρωση με το χέρι, η ποιότητα του προϊόντος εξαρτάται βασικά από την ικανότητα του τεχνίτη που το παραγει, αλλά το κόστος της εργασίας και των πρώτων υλών είναι πολύ μικρότερο σε αυτήν την περίπτωση [35,36].



Σχήμα 3.10. Τεχνική μορφοποίησης με επίστρωση με ψεκασμό [36]

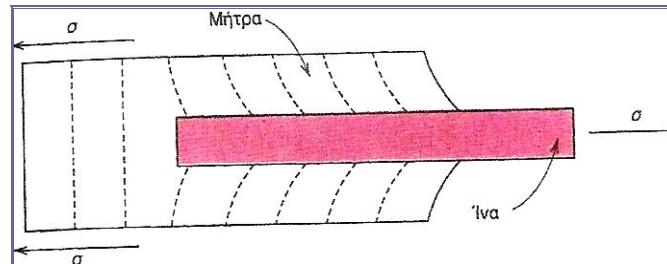
Οι εργασίες στην διαδικασία επίστρωσης με ψεκασμό μπορούν να αυτοματοποιηθούν και είναι πιο πρακτικές για την κατασκευή μεγάλων τεμαχίων ή για τη δημιουργία προστατευτικών επιφανειακών επικαλύψεων. Και σε αυτήν την τεχνική μπορούν να χρησιμοποιηθούν gel coats για να παραχθούν υψηλής ποιότητας χρωματισμένες επιφάνειες των τεμαχίων [36].

3.4. ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΙΝΩΝ

Επίδραση του μήκους της ίνας

Τα μηχανικά χαρακτηριστικά των ινωδών σύνθετων υλικών εξαρτώνται όχι μόνο από τις ιδιότητες της ίνας αλλά επίσης από το βαθμό κατά τον οποίο ένα εφαρμοζόμενο πεδίο μεταφέρεται από τη μητρική φάση στις ίνες. Σημαντικός παράγοντας στο βαθμό μεταφοράς

αυτού του φορτίου είναι το μέγεθος του διεπιφανειακού δεσμού μεταξύ της μητρικής και της ινώδους φάσης. Όταν εφαρμόζεται μια τάση, τότε παύει να υφίσταται ο δεσμός μεταξύ μήτρας - ίνας (στα άκρα της ίνας), με αποτέλεσμα η μήτρα να παραμορφώνεται (Σχήμα 3.11). Επομένως, δεν υπάρχει μεταφορά φορτίου από τη μήτρα στα άκρα της κάθε ίνας [22].



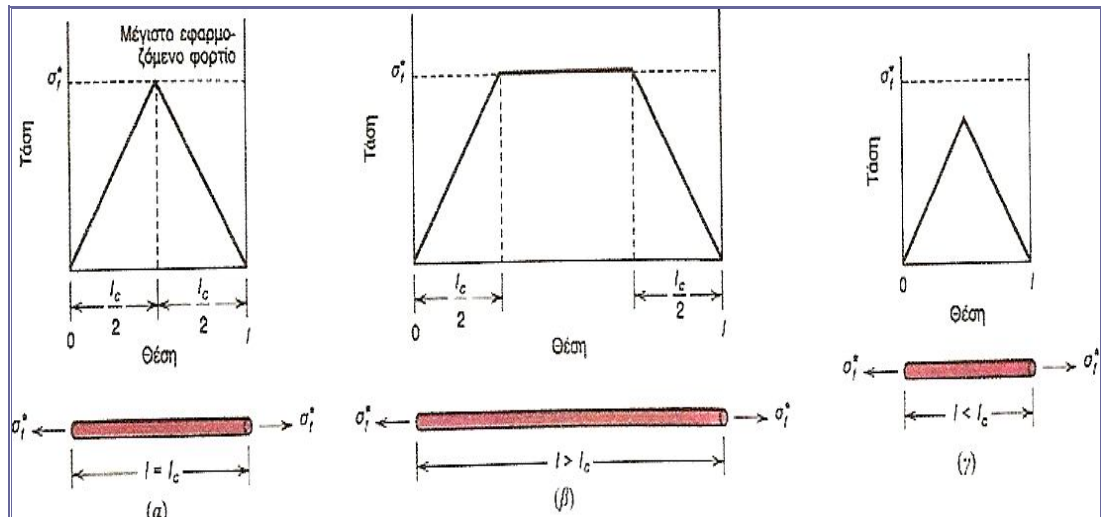
Σχήμα 3.10. Τρόπος παραμόρφωσης της μήτρας που περιβάλλει μια ίνα που υπόκειται στην εφαρμογή ελκυστικού φορτίου [22]

Είναι αναγκαίο ένα κρίσιμο μήκος ίνας για την ουσιαστική αύξηση της αντοχής και της δυσκαμψίας του σύνθετου υλικού. Αυτό το κρίσιμο μήκος, l_c , εξαρτάται από τη διάμετρο της ίνας (d), από την τελική (ή εφελκυστική) αντοχή (σ_f^*) και από την αντοχή του δεσμού μεταξύ μήτρας – ίνας (τ_c) σύμφωνα με τη σχέση [22] :

$$l_c = \frac{\sigma_f^* d}{2\tau_c} \quad (3.1)$$

Για ένα συνδυασμό υαλονημάτων και ανθρακονημάτων – μήτρας, αυτό το κρίσιμο μήκος είναι της τάξης του 1 mm, το οποίο αντιστοιχεί μεταξύ 20 και 150 φορές της τιμής της διαμέτρου της ίνας [17].

Όταν μια μηχανική τάση εφαρμόζεται σε μια ίνα που έχει ακριβώς το κρίσιμο μήκος, τότε λαμβάνεται το προφίλ τάσης – απόστασης το οποίο παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.11α. Δηλαδή το μέγιστο φορτίο στην ίνα επιτυγχάνεται μόνο στο αξονικό κέντρο της ίνας. Καθώς το μήκος της ίνας (l) αυξάνεται, η ενίσχυση που προσφέρει η ίνα γίνεται πιο αποτελεσματική. Αυτό παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.11β το οποίο είναι μια κατανομή μηχανικής τάσης – αξονικής θέσης για μήκη l μεγαλύτερα l_c όταν η εφαρμοζόμενη τάση είναι ίση με την αντοχή της ίνας. Το Σχήμα 3.11γ δείχνει την κατανομή τάσης – απόστασης για l μικρότερο του l_c [22].

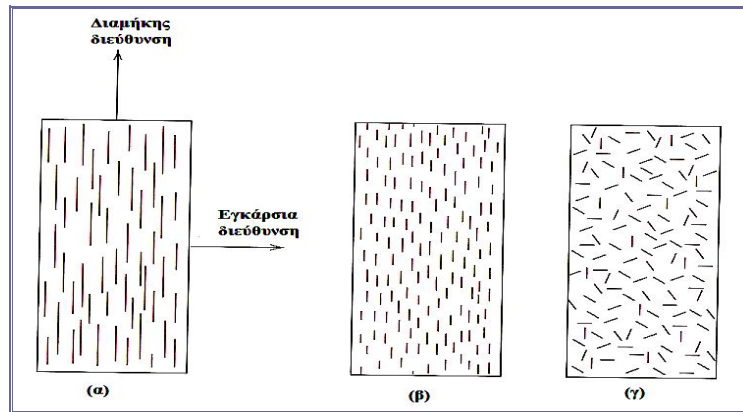


Σχήμα 3.11. Απεικόνιση γραφικών παραστάσεων όταν το μήκος της ίνας l , είναι (α) ίσο με το κρίσιμο μήκος l_c , (β) μεγαλύτερο από το κρίσιμο μήκος και (γ) μικρότερο από το κρίσιμο μήκος του σύνθετου ενισχυμένου με ίνες που υπόκεινται σε εφελκυστικό φορτίο ίσο με αντοχή της ίνας στον εφελκυσμό, σ_f^* [22]

Για μήκη ινών $l > 15l_c$, οι ίνες ονομάζονται συνεχείς. Οι μικρότερου μήκους ίνες ονομάζονται ασυνεχείς ή κοντές. Στην περίπτωση που οι ίνες έχουν μήκος μικρότερο από το κρίσιμο, τότε ουσιαστικά η ενίσχυσή τους είναι πολύ μικρή καθώς δεν μπορεί να γίνει πλήρη μεταφορά του ασκούμενου φορτίου από τη μήτρα στην ινώδη ενίσχυση. Ουσιαστικά αυτή είναι η περίπτωση σύνθετων υλικών με ενίσχυση σωματιδίων. Σημαντική βελτίωση της αντοχής του σύνθετου έχουμε όταν οι ίνες είναι συνεχείς [22].

Επίδραση προσανατολισμού και συγκέντρωσης της ίνας

Η ταξινόμηση ή ο προσανατολισμός των ινών αναφορικά της μια με την άλλη, η συγκέντρωση και η κατανομή των ινών, έχουν σημαντικότερη επίδραση στην αντοχή και στις άλλες ιδιότητες των σύνθετων ινωδών υλικών. Όσον αφορά τον προσανατολισμό δυο ακραίες περιπτώσεις είναι πιθανές: α) παράλληλη ευθυγράμμιση του διαμήκους άξονα των ινών σε μια μοναδική διεύθυνση και β) πλήρως τυχαία ευθυγράμμιση. Οι συνεχείς ίνες είναι τελείως ευθυγραμμισμένες όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.12α ενώ οι ασυνεχείς ίνες μπορεί να είναι ευθυγραμμισμένες (Σχήμα 3.12β), τυχαία προσανατολισμένες (Σχήμα 3.12γ) ή μερικά προσανατολισμένες. Καλύτερες συνολικά ιδιότητες στα σύνθετα υλικά επιτυγχάνονται όταν η κατανομή των ινών είναι ομοιόμορφη [22].

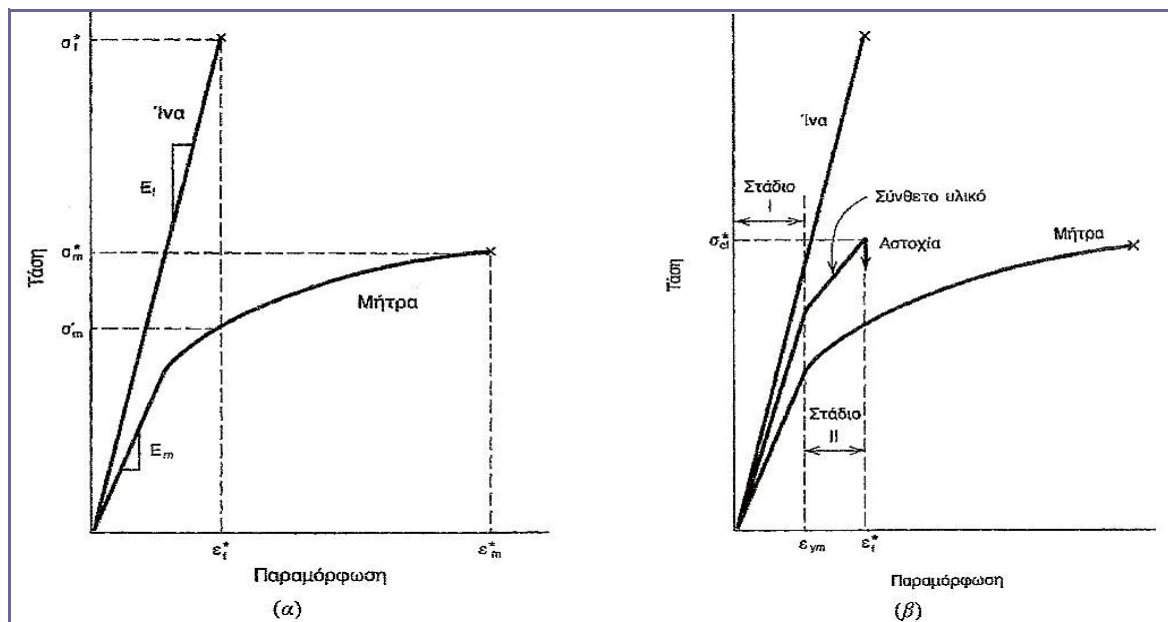


Σχήμα 3.12. Σχηματική αναπαράσταση α) συνεχών και ευθυγραμμισμένων, β) ασυνεχών και ευθυγραμμισμένων και γ) ασυνεχών και τυχαία προσανατολισμένων σύνθετων υλικών ενισχυμένων με ίνες [22]

Συμπεριφορά τάσης – παραμόρφωσης συνεχών και ευθυγραμμισμένων ινώδων σύνθετων υλικών

Οι μηχανικές αποκρίσεις αυτού του είδους σύνθετου υλικού εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες όπως η συμπεριφορά τάσης – παραμόρφωσης της ινώδους και μητρικής φάσης, οι λόγοι των κατ' όγκο περιεκτικοτήτων των φάσεων, η διεύθυνση στην οποία εφαρμόζεται η τάση ή το φορτίο και η διεύθυνση στην οποία μετρώνται.

Αρχικά θα μελετήσουμε την περίπτωση που η τάση εφαρμόζεται κατά μήκος της διεύθυνσης των ινών. Για παράδειγμα θα θεωρήσουμε την περίπτωση που η ίνα είναι ολοκληρωτικά ψαθυρή ενώ η μητρική φάση είναι σχετικά όλκιμη (Σχήμα 3.13α). Επίσης ως σ_f^* και σ_m^* ορίζονται η εφελκυστική αντοχή θραύσης της ίνας και της μήτρας αντίστοιχα και οι παραμορφώσεις θραύσης ως ϵ_f^* και ϵ_m^* . Επιπλέον, γίνεται η υπόθεση ότι ισχύει $\epsilon_f^* > \epsilon_m^*$ που είναι και η πιο συνηθισμένη περίπτωση [22].



Σχήμα 3.13. α) Σχηματική καμπύλη τάσης - παραμόρφωσης για ψαθυρά ινώδη και όλκιμα υλικά μήτρας, β) Σχηματική καμπύλη τάσης – παραμόρφωσης για ένα ευθυγραμμισμένο σύνθετο με ενίσχυση ίνας που υπόκειται σε μονοαξονική τάση κατά τη διεύθυνση της ευθυγράμμισης [22]

Όπως παρατηρούμε από το Σχήμα 3.13β, όταν το σύνθετο υλικό καταπονείται με εφελκυσμό, τότε η ψαθυρή ίνα επιβαρύνεται με το μεγαλύτερο μέρος της τάσεως ενώ η μήτρα, λόγω του χαμηλού μέτρου ελαστικότητας φέρει σαφώς μικρότερη τάση, αφού ο ουσιαστικός της ρόλος είναι να συγκρατεί τις ίνες και να μεταφέρει το φορτίο από την μήτρα σε αυτές. Στην περιοχή του αρχικού **Σταδίου I**, τόσο οι ίνες όσο και η μήτρα παραμορφώνονται ελαστικά και το τμήμα αυτό της καμπύλης είναι συνήθως γραμμικό. Στην συνέχεια, στο **Στάδιο II**, η μήτρα διαρρέει και παραμορφώνεται πλαστικά, ενώ οι ίνες συνεχίζουν και επιμηκύνονται ελαστικά, αφού η εφελκυστική αντοχή των ινών είναι σημαντικά μεγαλύτερη από την τάση διαρροής του υλικού της μήτρας. Επιπλέον, στο πέρασμα από το Στάδιο I το Στάδιο II το τμήμα του εφαρμοσμένου φορτίου το οποίο φέρεται από τις ίνες αυξάνει [5,22].

Ένας από τους πιο σημαντικούς παράγοντες που επηρεάζουν τις ιδιότητες του σύνθετου υλικού είναι η ποσότητα του μέσου ενισχύσεως που είναι παρούσα μέσα στην μήτρα. Εδώ έχει σημασία το ποσοστό κατ' όγκο και όχι κατά βάρος. Για αυτόν τον λόγο, για διαφορετικής σύνθεσης σύνθετα υλικά, πρέπει να συγκρίνονται τα ποσοστά όγκου των συστατικών τους για να μπορούν να αξιολογηθούν και να συγκριθούν μεταξύ τους [36].

3.5. ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Συνέπειες ενίσχυσης σωματιδίων στις μηχανικές ιδιότητες πολυμερικής μήτρας

Σωματιδιακή ενίσχυση προστίθεται σε πολυμερή στην βιομηχανία για λόγους οικονομικούς ή για μεταβολή κάποιων χαρακτηριστικών τους. Ωστόσο, εκτός κάποιων ιδιαίτερων περιπτώσεων, η επιρροή της σωματιδιακής ενίσχυσης στις μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών είναι μηδαμινής σημασίας. Αυτού του είδους οι ενισχύσεις που υπάρχουν στο εμπόριο μπορούν να διαφέρουν σημαντικά ως προς το μέγεθος των σωματιδίων αλλά και ως προς την μορφή τους. Η αντοχή ενός σύνθετου υλικού εξαρτάται από την κοκκομετρία και την μορφή της σωματιδιακής ενίσχυσης, από την ποσότητα που βρίσκεται μέσα στο πολυμερές, την συνάφεια μεταξύ της ενίσχυσης και της μήτρας, την δυσθραυστότητα του υλικού της μήτρας και, σε ορισμένες περιπτώσεις, την δυσθραυστότητα του ίδιου του ενισχυτικού υλικού [33].

Γενικά, όταν θέλουμε να μελετήσουμε την συμπεριφορά των συνθέτων υλικών με ενίσχυση σωματιδίων, είναι πιο βολικό να μελετάμε χωριστά την συμπεριφορά ψαθυρών εύθραυστων υλικών μήτρας, όπως οι εποξειδικές ρητίνες και οι ακόρεστοι πολυεστέρες, από ημικρυσταλλικά πολυμερή όπως το νάϋλον. Η πρώτη κατηγορία παρουσιάζει σχετικά μικρές επιμηκύνσεις θραύσης και χαμηλή ενέργεια θραύσης σε αντίθεση με την δεύτερη κατηγορία, όπου η παραμόρφωση θραύσης μπορεί να φτάσει και το 100% ενώ έχουν πολύ μεγαλύτερη ενέργεια θραύσης που μπορεί να φτάσει τις δεκάδες χιλιάδες Jm^{-2} [33].

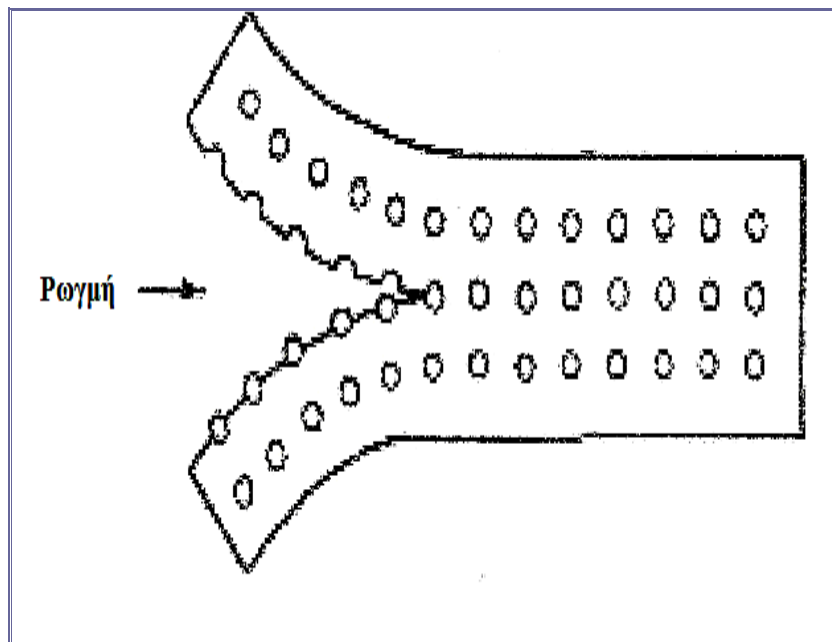
Στην περίπτωση ψαθυρού υλικού μήτρας, εφελκυστικές και καμπτικές τάσεις προκαλούν πολύ μικρές παραμορφώσεις. Σε θλίψη και διάτμηση αντίστοιχα έχουν τη δυνατότητα να υποστούν μεγάλες πλαστικές παραμορφώσεις πριν τη θραύση. Η προσθήκη σωματιδιακής ενίσχυσης συνήθως χαμηλώνει την τάση θραύσης σε εφελκυσμό και σε κάμψη, αυξάνει την τάση διαρροής σε θλίψη και βελτιώνει το μέτρο ελαστικότητας [33].

Στην περίπτωση όλκιμου θερμοπλαστικού υλικού μήτρας, η προσθήκη σωματιδίων σε αυτή τείνει πάντα να μειώνει τη δυσθραυστότητά της. Αυτά τα πολυμερή έχουν την εγγενή ικανότητα να απορροφούν μεγάλο ποσό ενέργειας κατά τη θραύση. Ενδεικτικά, σε τέτοιου είδους υλικά η ενέργεια αυτή είναι της τάξης των 103 και 104 Jm^{-2} σε αντίθεση με τα ψαθυρά υλικά που μπορούν να απορροφήσουν ποσά ενέργειας της τάξης των 100 Jm^{-2} . Στα θερμοπλαστικά υλικά προστίθεται σωματιδιακή ενίσχυση συνήθως για να μειωθεί το κόστος, να αυξηθεί η δυσκαμψία τους καθώς και η αντοχή τους σε κάμψη. Η κυριότερη επίδραση της προσθήκης των σωματιδίων στην επιμήκυνση θραύσης είναι η μείωση της αναλογίας του όλκιμου υλικού που υπάρχει μέσα στο σύνθετο [33].

Μηχανισμός θραύσης σύνθετων υλικών με ενίσχυση σωματιδίων

Η ενέργεια θραύσης R_θ ενός σύνθετου υλικού είναι ένα χαρακτηριστικό ανεξάρτητο από την γεωμετρία του. Επειδή η ρωγμή που δημιουργείται στο υλικό διαδίδεται μέσω του πολυμερούς κοντά στα σωματίδια ενίσχυσης (Σχήμα 3.14), η ενέργεια θραύσης του σύνθετου είναι συνάρτηση δύο άλλων ενεργειών θραύσης, της ενέργειας θραύσης της πολυμερικής μήτρας, R_m , και της ενέργειας θραύσης που σχετίζεται με τα σωματίδια, R_p . Εάν A_t είναι ολόκληρη η επιφάνεια θραύσης, A_m είναι η επιφάνεια της πολυμερικής μήτρας που έχει υποστεί θραύση και A_p το τμήμα της επιφάνειας που καταλαμβάνει η σωματιδιακή ενίσχυση, τότε η ενέργεια θραύσης δίνεται από την σχέση [38] :

$$R_t = \frac{R_p \cdot A_p}{A_t} + \frac{R_m \cdot A_m}{A_t} \quad (3.2)$$



Σχήμα 3.14. Ρωγμή σε σύνθετο υλικό με ενίσχυση σωματιδίων [38]

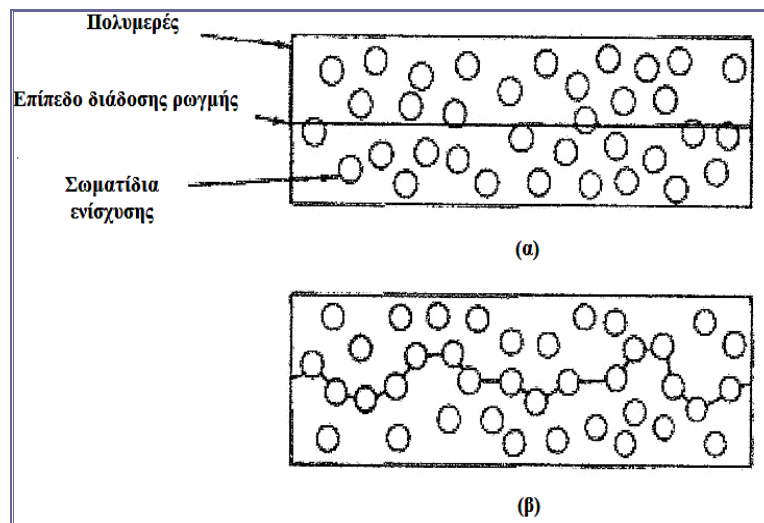
Για να μπορεί κανείς να προσδιορίσει τους λόγους $\frac{A_p}{A_t}$ και $\frac{A_m}{A_t}$ είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε τη διαδρομή της ρωγμής. Εάν η ρωγμή διαδίδεται κατά μήκος ενός επιπέδου (Σχήμα 3.15α), τότε μπορεί να γίνει η παραδοχή ότι :

$$\frac{A_m}{A_t} = 1 - u_p \quad , \quad \frac{A_p}{A_t} = u_p \quad (3.3)$$

όπου u_p είναι η αναλογία κατ' όγκο των σωματιδίων στο σύνθετο υλικό. Άρα η σχέση 4.2 γίνεται [43]:

$$R_t = R_m (1 - u_p) + R_p u_p \quad (3.4)$$

Ωστόσο, η σχέση 4.3 φαίνεται να είναι ουσιαστικά ακατάλληλη και ανεπαρκής για δύο βασικούς λόγους. Καταρχήν, γιατί συνήθως στην πράξη το ποσοστό της επιφάνειας θραύσης που καταλαμβάνεται από τα σωματίδια ενίσχυσης είναι μεγαλύτερο από την αναλογία των σωματιδίων στον όγκο του σύνθετου και κατά δεύτερον διότι η ρωγμή στην πραγματικότητα δεν διαδίδεται όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.16α, δηλαδή δεν διασχίζει τα σκληρά σωματίδια αλλά προχωράει παρακάμπτοντας τα, αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο την επιφάνεια A_p (Σχήμα 3.16β) [38].



Σχήμα 3.16. Διάδοση ρωγμής σε σύνθετο υλικό με ενίσχυση σωματιδίων [38]

Επομένως, είναι απαραίτητο να εισαχθεί μια σταθερά K_1 , τέτοια ώστε το γινόμενο $K_1 * u_p$ να είναι το πραγματικό ποσοστό της επιφάνειας των σωματιδίων στην επιφάνεια θραύσης. Επίσης, εισάγεται μια δεύτερη σταθερά K_2 , η οποία πολλαπλασιάζεται με την επιφάνεια των σωματιδίων λόγω της παράκαμψης της ρωγμής σε αυτά. Επομένως η τελική μορφή της σχέσης για την ενέργεια θραύσης ενός σύνθετου υλικού με σωματιδιακή ενίσχυση είναι [38]:

$$R_t = R_m (1 - K_1 u_p) + R_p K_1 K_2 u_p \quad (3.5)$$

3.6. ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

3.6.1. ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΥΛΙΚΩΝ

Η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα σ ενός υλικού ορίζεται γενικά ως το αντίστροφο της ειδικής ηλεκτρικής του αντίστασης ρ [31].

$$\sigma = 1/\rho \quad (3.6)$$

Τα υλικά με την ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα τους διακρίνονται σε μονωτές, ημιαγωγούς, αγωγούς και υπεραγωγούς. Στη διεθνή βιβλιογραφία έχουν οριστεί τα όρια της ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας για τα παραπάνω υλικά. Περισσότερο αντιπροσωπευτικά γενικά θεωρούνται τα παρακάτω όρια [43-45] :

Για τους μονωτές η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα κυμαίνεται από 10^{-12} έως 10^{-22} S/cm, ενώ για τους ημιαγωγούς από 10^3 έως 10^{-12} S/cm και για τους αγωγούς η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα μεγαλύτερη από 10^{20} S/cm [43-45].

Τα περισσότερα από τα πολυμερή μαζικής παραγωγής (π.χ. πολυαιθυλένιο, πολυστυρένιο κ.λ.π.) είναι μονωτές και για πολλές δεκαετίες είχαν ενδιαφέρον μόνο για αυτή την ιδιότητά τους, ενώ αργότερα ορισμένα από αυτά με προσθήκη κατάλληλων αγώγιμων πρόσθετων (αιθάλη, γραφίτης, οξειδία σιδήρου κ.λ.π.) χρησιμοποιήθηκαν και σε ηλεκτρικές εφαρμογές. Για την ηλεκτρονική βιομηχανία, η έρευνα εστιαζόταν μόνο στις ηλεκτρικές ιδιότητες των ανόργανων υλικών με στόχο την αντικατάσταση παλαιότερων τεχνολογιών, που βασίζονταν σε ανόργανα υλικά [43-45]. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα ενός υλικού ορίζεται από την σχέση:

$$\sigma = \left(\frac{N}{V}\right) \cdot e \cdot \mu = \left(\frac{N_0}{V}\right) \cdot e \cdot \mu \cdot \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad (3.7)$$

όπου, N είναι ο αριθμός των φορέων φορτίου, V ο όγκος του υλικού, e το ηλεκτρόνιο, μ η κινητικότητα του φορτίου, E η ενέργεια ενεργοποίησης, k η σταθερά Boltzmann και T η θερμοκρασία.

Η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων αυξάνεται αυξανόμενης της θερμοκρασίας. Δεδομένου ότι η ενέργεια ενεργοποίησης είναι θετική, η ηλεκτρική αγωγιμότητα στην περίπτωση ενός ημιαγωγού αυξάνεται με την θερμοκρασία. Αντίθετα, η ηλεκτρική αγωγιμότητα των μετάλλων μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Περισσότερο πολύπλοκες μορφές εξάρτησης από την θερμοκρασία έχουν παρατηρηθεί ιδιαίτερα σε αγώγιμα σύνθετα υλικά.

Κατά κανόνα οι ηλεκτρικές ιδιότητες των μακρομόρια ημιαγωγών χαρακτηρίζονται από την ηλεκτρική αγωγιμότητα, την ενέργεια ενεργοποίησης της αγωγιμότητας, τη συγκέντρωση των ελευθέρων ριζών και τη θερμοηλεκτρονική δύναμη [43-45].

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των οργανικών ημιαγωγών βρίσκεται στην περιοχή των ημιαγωγών μετάλλων. Επίσης, η συγκέντρωση των φορέων φορτίου των οργανικών ημιαγωγών κυμαίνεται μεταξύ 10^9 και 10^{21} σωματίδια/cm³ που είναι συγκρίσιμη με τη συγκέντρωση των φορέων φορτίου στα μέταλλα (10^{21} – 10^{22} σωματίδια/cm³). Η κινητικότητα των φορέων του φορτίου είναι χαμηλότερη (10^{-6} - 10^2 cm² V⁻¹ s⁻¹) από εκείνη των μετάλλων και των ανόργανων ημιαγωγών (περίπου 10 - 10^6 cm² V⁻¹ s⁻¹).

Όλα τα φαινόμενα που επηρεάζουν παραμέτρους όπως την κατανομή δυναμικού, κατεύθυνση διπόλου κ.λ.π. επηρεάζουν και την ηλεκτρική αγωγιμότητα. Γενικά, χημική αποικοδόμηση, μοριακή κίνηση, προσμίξεις (ακαθαρσίες), ηλεκτρόδια κ.λ.π. επηρεάζουν τις ηλεκτρικές ιδιότητες των πολυμερών.

Όταν η αγωγή είναι ηλεκτρονιακή, οι φορείς είναι ηλεκτρόνια ($e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ C) ή σπές ή και τα δύο μαζί. Όταν η αγωγή είναι ιοντική, οι φορείς φορτίου είναι κάθε κινητό και φορτισμένο χημικό είδος. Η αγωγιμότητα επίσης μπορεί να μετρηθεί σε κάθε πεπερασμένη συχνότητα $f = \omega/2\pi$, όπου ω είναι η γωνιακή ταχύτητα σε rad/sec. Η αγωγιμότητα εναλλασσόμενου ρεύματος (ac-αγωγιμότητα) εκφράζει την αγωγιμότητα συνεχούς ρεύματος (dc-αγωγιμότητα). Όταν $\omega \neq 0$, τότε στην ac-αγωγιμότητα συμμετέχουν προσανατολισμένα δίπολα ή άλλα πολύπολα [43-45].

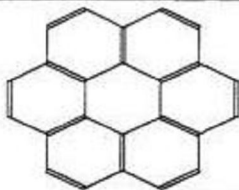
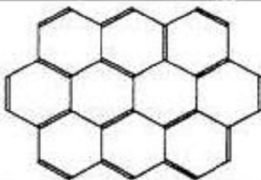
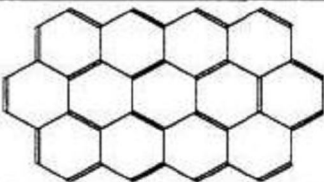
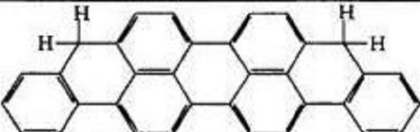
Η ηλεκτρική αγωγιμότητα μπορεί να είναι ενδογενής ή εξωγενής και αυτό εξαρτάται από την προέλευση των φορέων φορτίου. Εάν οι φορείς φορτίου προέρχονται από τη μάζα του πολυμερούς, τότε η αγωγιμότητα είναι ενδογενής. Αντίθετα, εάν οι φορείς φορτίου προέρχονται από ξένες ουσίες (ακαθαρσίες ή προσμίξεις), τότε η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι ιδιότητα του ίδιου του πολυμερούς, ενώ η εξωγενής αγωγιμότητα εξαρτάται από την επεξεργασία και τα πρόσθετα. Τα πολυμερή που είναι μονωτές έχουν περιορισμένου εύρους μεταφορά φορτίου, αφού η θερμική γένεση φορέων φορτίου είναι αμελητέα και οι φορείς, που ενδεχομένως προστίθενται, παγιδεύονται μέσα στο ίδιο το υλικό. Η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα ενός πολυμερούς εξαρτάται από δύο παράγοντες [43-45]:

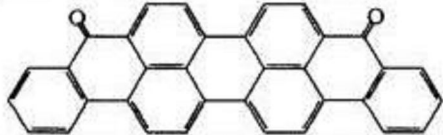

- α) τη μεταφορά των φορέων φορτίου μέσα σε κάθε μόριο και
- β) η μεταφορά από μόριο σε μόριο.

Για ενδομοριακή μεταφορά ηλεκτρονίων θα πρέπει το μόριο να διαθέτει ένα εκτεταμένο μη εντοπισμένο σύστημα π-ηλεκτρονίων. Τότε, η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα αυξάνεται με την αύξηση του μεγέθους των συζυγών βενζολικών συστημάτων δηλαδή αυξάνεται από κορωνένιο, οβαλένιο, κυκλοανθρακένιο σε γραφίτη όπως ακριβώς φαίνεται στον Πίνακα 3.3.

Η ενδο- και δια- μοριακή μεταφορά ηλεκτρονίων δε διαχωρίζονται αυστηρά η μία από την άλλη. Για παράδειγμα, η διαμοριακή μεταπήδηση των ηλεκτρονίων διευκολύνεται όταν τα μακρομόρια βρίσκονται σε κατάσταση υψηλότερης τάξης. Έτσι, το κρυσταλλικό πολυακετυλένιο, για παράδειγμα, έχει ηλεκτρική αγωγιμότητα τέσσερις τάξεις μεγαλύτερη από εκείνη του άμορφου πολυακετυλενίου. Γενικά, στα άμορφα πολυμερή, η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα προάγεται μέσω δημιουργίας διασταυρώσεων πλέγματος μεταξύ των μορίων του πολυμερούς [43-45].

Πίνακας 3.3. Ειδική αγωγιμότητα σ και ενέργεια ενεργοποίηση E τυπικών πολυμερών και μοριακών συνδέσεων. $1\text{eV} = 1.6021 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ [16]

Όνομα	Υλικό Χημικός τύπος	T (°C)	σ (S/cm)	E (eV)
Κυτταρίνη, ξηρή	-	25	10^{-18}	-
Ζελατίνη, ξηρή	-	130	2×10^{-14}	3.1
Κορωνένιο		15	6×10^{-18}	0.85
Οβαλένιο		15	4×10^{-16}	0.55
Κυκλοανθρακένιο		15	2×10^{-13}	-
Γραφίτης	-	25	10^4	0.025
Βιολανθρένιο		15	5×10^{-15}	0.43

Βιολανθρόνη		15	4×10^{-11}	0.39	
Πολυμεθυλένιο	$-(\text{CH}_2)_n-$	25	$< 10^{-17}$	-	
Πολυακετυλένιο	$-(\text{CH}=\text{CH})_n-$	άμορφο	25	$< 10^{-8}$	0.83
		κρυσταλλικό	25	$< 10^{-4}$	-
Πολυφαινυλένιο		25	10^{-11}	0.94	

3.6.2. ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ (Ηλεκτρική αγωγιμότητα μετάλλων: θεωρία ζωνών)

Το χημικό στοιχείο ψευδάργυρος είναι ένα μέταλλο με ατομικό αριθμό 30 και ατομικό βάρος 65,38. Έχει θερμοκρασία τήξης 419,58 °C και θερμοκρασία βρασμού 907 °C. Το σύμβολό του είναι Zn. Είναι γνωστός επίσης και ως τσίγκος, από το γερμανικό zink (αγγλικά zinc, ιταλικά zinco).

Ο ψευδάργυρος, είναι ένα γαλαζωπό-άσπρο, λαμπερό, διαμαγνητικό μέταλλο, αν και οι περισσότεροι κοινοί εμπορικοί βαθμοί του μετάλλου έχουν ένα θαμπό αποτέλεσμα. Είναι κάπως λιγότερο πυκνό από το σίδηρο και έχει εξαγωνική δομή κρυστάλλου [46].

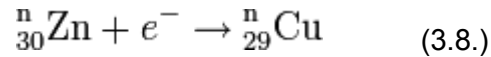
Ο μεταλλικός ψευδάργυρος είναι σκληρός και εύθραυστος στις περισσότερες θερμοκρασίες αλλά γίνεται ελατός μεταξύ 100 και 150 °C. Άνω των 210 °C, το μέταλλο γίνεται εύθραυστο πάλι και μπορεί να καταστραφεί με ένα χτύπημα. Ο ψευδάργυρος είναι ένας καλός αγωγός του ηλεκτρισμού. Για μέταλλο, ο ψευδάργυρος έχει σχετικά χαμηλό σημείο τήξης (~420 °C) και βρασμού (~900 °C). Το σημείο τήξης του είναι το χαμηλότερο όλων των στοιχείων μετάπτωσης εκτός από τον υδράργυρο και το κάδμιο [46].

Πολλά κράματα περιέχουν ψευδάργυρο, συμπεριλαμβανομένου του ορείχαλκου, ένα κράμα ψευδάργυρου και χαλκού. Άλλα μέταλλα που είναι γνωστό ότι σχηματίζουν κράματα με τον ψευδάργυρο είναι το αργίλιο, το αντιμόνιο, το βισμούθιο, ο χρυσός, ο σίδηρος, ο μόλυβδος, ο υδράργυρος, ο άργυρος, ο κασσίτερος, το μαγνήσιο, το κοβάλτιο, το νικέλιο, το τελλούριο και το νάτριο.

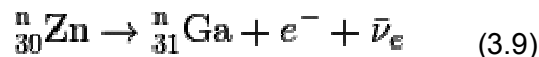
Πέντε ισότοπα ψευδάργυρου εμφανίζονται στη φύση. Το ^{64}Zn είναι το αφθονότερο (με ποσοστό ύπαρξης στη φύση 48.63%). Αυτό το ισότοπο έχει τόσο μακροχρόνια ημιζωή (4.3×10^{16} χρόνια), που η αστάθειά του μπορεί να αγνοηθεί. Ομοίως, το ^{70}Zn (0.6%), με

ημιζωή 1.3×10^{16} χρόνια, δεν θεωρείται συνήθως ένα ραδιενεργό ισότοπο. Τα άλλα ισότοπα που βρίσκονται στη φύση είναι ^{66}Zn (28%), ^{67}Zn (4%) και ^{68}Zn (19%).

Ο πιο κοινός τρόπος διάσπασης ενός ισότοπου του ψευδάργυρου με μαζικό αριθμό χαμηλότερο από 64 είναι η πρόσληψη ηλεκτρονίων. Το προϊόν της διάσπασης ως αποτέλεσμα της σύλληψης ηλεκτρονίων είναι ένα ισότοπο του χαλκού.

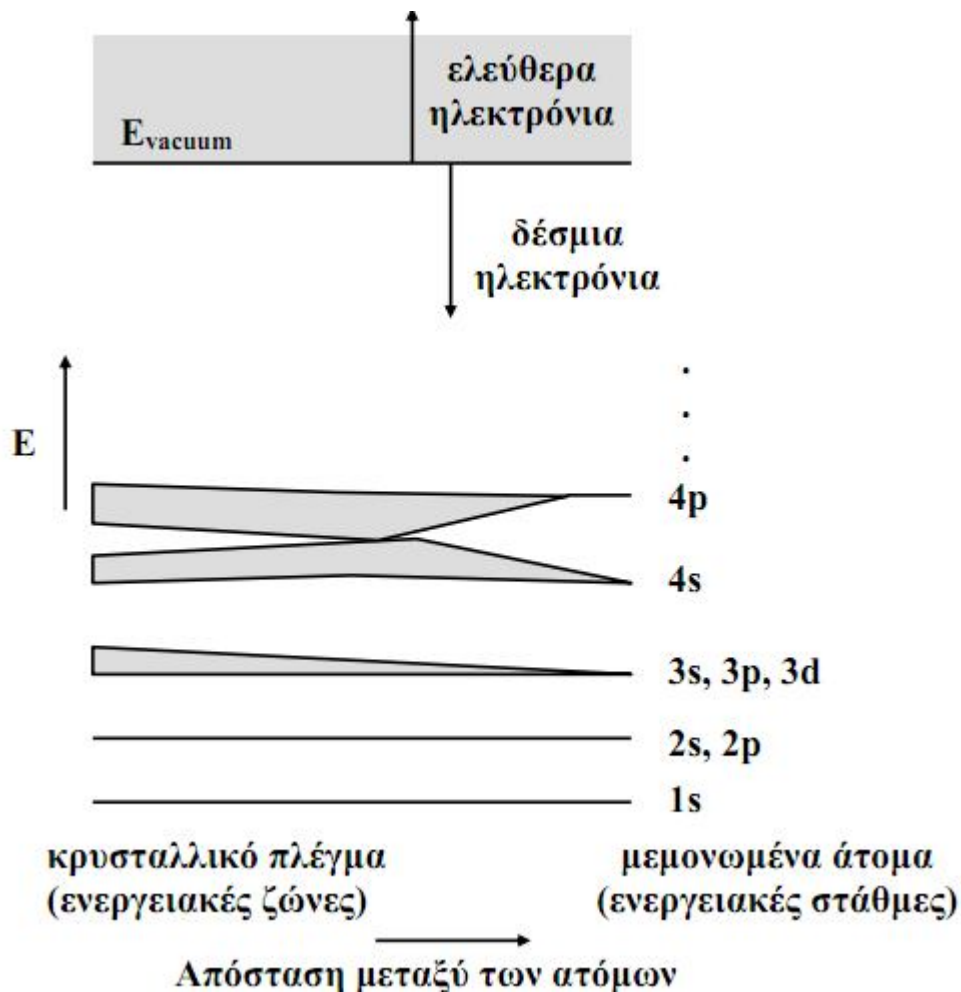


Ο πιο κοινός τρόπος διάσπασης ενός ισότοπου του ψευδάργυρου με μαζικό αριθμό υψηλότερο από 64 είναι η διάσπαση βήτα (β^-), η οποία παράγει ένα ισότοπο γαλλίου με ένα ηλεκτρόνιο και ένα αντινεutrino ηλεκτρονίου [46].



Ηλεκτρική αγωγιμότητα μετάλλων: θεωρία ζωνών

Σε ένα μεμονωμένο άτομο, τα ηλεκτρόνια βρίσκονται γύρω από τον πυρήνα και οι ενέργειές τους είναι κβαντισμένες, μπορεί δηλαδή να έχουν μόνο μια συγκεκριμένη διάκριτη τιμή E_n ($n=1,2,3,\dots$). Στο Σχήμα 3.15 φαίνεται το γραμμικό ενεργειακό φάσμα ενός τυπικού μεμονωμένου ατόμου αποτελούμενο από δυο καταστάσεις: την θεμελιώδη κατάσταση, όπου τα ηλεκτρόνια συγκρατούνται από τον πυρήνα με δυνάμεις Coulomb και την ελεύθερη κατάσταση όπου τα ηλεκτρόνια είναι ελεύθερα [47].



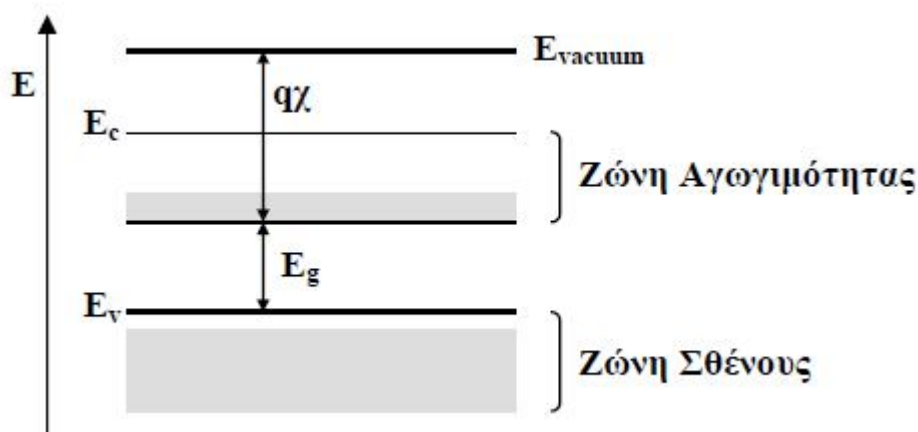
Σχήμα 3.15. Σχηματική παράσταση της μετατροπής των ενεργειακών σταθμών σε ζώνες κατά το σχηματισμό κρυσταλλικού στερεού [47]

Οι δυο αυτές περιοχές διαχωρίζονται από μια κατάσταση μηδενικής ενέργειας E_{vacuum} . Στη θεμελιώδη κατάσταση η ενέργεια του ηλεκτρονίου είναι αρνητική σε σχέση με τη στάθμη κενού. Οι επιτρεπόμενες ενεργειακές στάθμες είναι διακριτές, χωρίζονται μεταξύ τους από απαγορευμένες περιοχές και περιλαμβάνουν ορισμένο αριθμό ηλεκτρονικών καταστάσεων [47].

Θεωρούμε τώρα την περίπτωση κατά την οποία N άτομα συνδέονται μεταξύ τους για το σχηματισμό ενός κρυσταλλικού στερεού. Καθώς οι αποστάσεις μεταξύ τους μικραίνουν, οι τροχιές των ηλεκτρονίων σθένους υπερκαλύπτονται και τα ηλεκτρόνια βλέπουν τους πυρήνες των γειτονικών ατόμων. Όμως η απαγορευτική αρχή του Pauli που ορίζει ότι δυο ηλεκτρόνια ενός ατόμου δεν μπορεί να υπάρχουν στην ίδια κατάσταση, υπαγορεύει το διαχωρισμό του ενεργειακού διαγράμματος σε N το πλήθος πολύ κοντά διατεταγμένες στάθμες. Καθώς η απόσταση μεταξύ των ατόμων ελαττώνεται, άλλες εσωτερικές τροχιές αρχίζουν να υπερκαλύπτονται και οι ενεργειακές τους στάθμες χωρίζονται επίσης σε N πολύ κοντά ταξινομημένες στάθμες. Κάθε ομάδα χωριστών ενεργειακών σταθμών ονομάζεται

ενεργειακή ζώνη. Οι ζώνες διαχωρίζονται μεταξύ τους από ενεργειακά χάσματα, δηλαδή απαγορευμένες τιμές ενέργειας στις οποίες δεν μπορούν να υπάρξουν ελεύθεροι φορείς (Σχήμα 3.15) [47].

Σε συνθήκες $T=0$ K, η ζώνη που είναι πλήρης καλείται ζώνη σθένους και τα ηλεκτρόνια δεν συμμετέχουν στην αγωγιμότητα του στερεού, αφού δεν υπάρχουν διαθέσιμες ενεργειακές καταστάσεις, που μπορούν να τις καταλάβουν υπό την επίδραση εξωτερικού πεδίου. Η αμέσως επόμενη ζώνη που είναι κενή ή μερικώς πληρωμένη, είναι γνωστή ως ζώνη αγωγιμότητας. Ένα απλοποιημένο ενεργειακό διάγραμμα ημιαγωγού φαίνεται στο Σχήμα 3.16, όπου διακρίνεται η σχεδόν κενή ζώνη αγωγιμότητας [47].



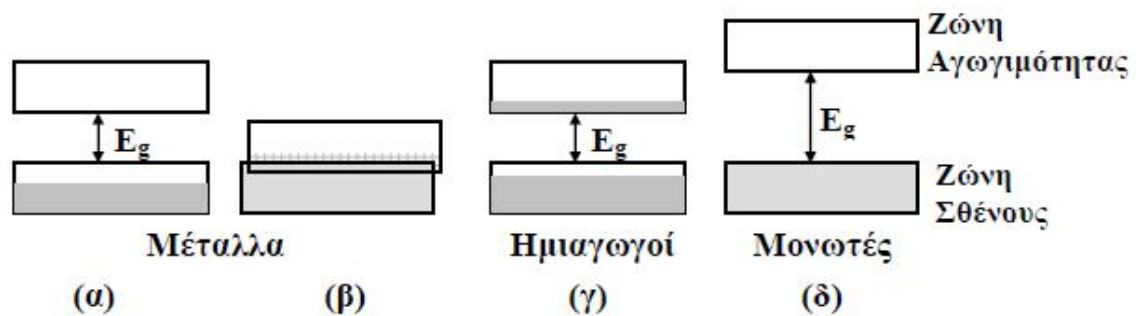
Σχήμα 3.16. Απλοποιημένο ενεργειακό διάγραμμα ημιαγωγού, όπου φαίνεται το ενεργειακό χάσμα E_g και η ενέργεια ελευθέρων ηλεκτρονίων E_{vacuum} εκτός του κρυστάλλου

Η οριζόντια γραμμή E_c σημειώνει τον πυθμένα της ζώνης. Ομοίως, η κορυφή της ζώνης σθένους σημειώνεται από τη γραμμή E_v . Το ενεργειακό χάσμα βρίσκεται μεταξύ των δυο αυτών γραμμών, που χωρίζονται από ενέργεια E_g . Είναι δηλαδή,

$$E_g = E_c - E_v \quad (3.10)$$

Ακόμα και αν γνωρίζουμε την ενεργειακή δομή ενός υλικού, χρειάζεται να ξέρουμε ποιες ενεργειακές στάθμες είναι κατειλημμένες και ποιες συγκεκριμένες ενεργειακές ζώνες είναι κενές, μερικώς πληρωμένες ή τελείως πληρωμένες. Οι κενές ζώνες δεν περιέχουν ηλεκτρόνια και δεν συμμετέχουν στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού. Μερικώς πληρωμένες ζώνες περιέχουν ηλεκτρόνια και έχουν διαθέσιμες ενεργειακές στάθμες σε λίγο υψηλότερες ενέργειες. Οι ελεύθερες αυτές ενεργειακές στάθμες, επιτρέπουν στους φορείς να αποκτήσουν ενέργεια, όταν μετακινούνται υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου. Σε αυτή την περίπτωση, τα ηλεκτρόνια συμμετέχουν στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού. Οι τελείως πληρωμένες ζώνες περιέχουν μεγάλο αριθμό ηλεκτρονίων, αλλά δεν συμμετέχουν στην ηλεκτρική αγωγιμότητα λόγω του ότι δεν αποκτούν ενέργεια, αφού δεν υπάρχουν διαθέσιμες ενεργειακές στάθμες. Για να βρούμε τις πλήρεις ή κενές ζώνες θα πρέπει να

ξέρουμε πόσα ηλεκτρόνια τοποθετούνται σε κάθε ζώνη και πόσα είναι διαθέσιμα. Κάθε ζώνη δημιουργείται από το διαχωρισμό μιας ή περισσότερων ατομικών ενεργειακών σταθμών. Επομένως, ο ελάχιστος αριθμός σταθμών σε μια ζώνη ισούται με το διπλάσιο του αριθμού των ατόμων στο υλικό. Ο λόγος, που αναφερόμαστε στο διπλάσιο είναι ότι σε κάθε ενεργειακή στάθμη αντιστοιχούν δυο ηλεκτρόνια με αντίθετο σπιν. Για να απλοποιήσουμε περισσότερο την ανάλυση, θεωρούμε ότι μόνο τα ηλεκτρόνια σθένους παρουσιάζουν ενδιαφέρον. Τα ηλεκτρόνια, που βρίσκονται κοντά στον πυρήνα, λόγω της ισχυρής έλξης, δεν μπορούν να κινηθούν ελεύθερα στο υλικό [47]. Τέσσερις διαφορετικές πιθανές περιπτώσεις παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.17.



Σχήμα 3.17. Πιθανά ενεργειακά διαγράμματα ενός κρυστάλλου. (α) Μερικώς συμπληρωμένη ζώνη. (β) Δύο ζώνες επικαλυπτόμενες. (γ) Μια σχεδόν συμπληρωμένη ζώνη διαχωριζόμενη από μια σχεδόν κενή ζώνη με μικρό ενεργειακό χάσμα. (δ) Μια πλήρης και μια κενή ζώνες, διαχωριζόμενες από μεγάλο ενεργειακό χάσμα [47]

Η περίπτωση (α) παρουσιάζεται σε υλικά, που έχουν άτομα με ένα ηλεκτρόνιο σθένους ανά άτομο. Αυτά τα υλικά παρουσιάζουν υψηλή αγωγιμότητα, όπως για παράδειγμα ο χαλκός, ο χρυσός και το ασήμι. Υλικά, των οποίων τα άτομα έχουν δυο ηλεκτρόνια σθένους, παρουσιάζουν και αυτά υψηλή αγωγιμότητα όταν η πλήρης ζώνη επικαλύπτεται με την κενή ζώνη (**περίπτωση β**). Στην περίπτωση (δ), η αγωγιμότητα του υλικού είναι μηδενική λόγω του μεγάλου ενεργειακού χάσματος και το υλικό συμπεριφέρεται ως μονωτής. Στην περίπτωση (γ), η πλήρης ζώνη διαχωρίζεται από την κενή ζώνη με μικρό ενεργειακό χάσμα (≈ 1 eV), που επιτρέπει στα ηλεκτρόνια να μετακινηθούν προς την αμέσως υψηλότερη ζώνη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μια σχεδόν πλήρη ζώνη (ζώνη σθένους) κάτω από μια σχεδόν κενή ζώνη (ζώνη αγωγιμότητας) και το υλικό συμπεριφέρεται ως ημιαγωγός [47].

3.6.3. ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΗΤΡΑΣ-ΠΛΗΡΩΤΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ

3.6.3.1. Θεωρία βαθμιαίας διάδοσης (percolation theory)

Όπως αναφέρθηκε και προηγούμενα η εποξειδική ρητίνη, η οποία αποτελεί και την μήτρα του σύνθετου υλικού, είναι εξαιρετικός ηλεκτρικός μονωτής.

Η θεωρία βαθμιαίας διάδοσης άρχισε να αναπτύσσεται στην αρχή της δεκαετίας του '70. Αρχικά, είχε σκοπό να περιγράψει τις ηλεκτροφυσικές ιδιότητες των αδιάτακτων συστημάτων. Αργότερα, χρησιμοποιήθηκε επιτυχώς, στην πρόβλεψη των μηχανικών, ρεολογικών και κινητικών ιδιοτήτων, των κολλοειδών διασπορών και των πολυμερικών υλικών και επιστρωμάτων [48].

Στα πλαίσια της θεωρίας βαθμιαίας διάδοσης προτάθηκε ένας σημαντικός αριθμός μαθηματικών σχέσεων που αποδείχτηκαν έγκυροι ανεξάρτητα από την συγκεκριμένη δομή του ελεγχόμενου συστήματος. Η μορφή αυτή των σχέσεων διατηρούσε μια κοινή εξάρτηση, των υπό περιγραφή φυσικών ιδιοτήτων, από ένα κρίσιμο μέγεθος [49,50].

Έτσι, η θεωρία βαθμιαίας διάδοσης σχετίζεται στενά με την θεωρία των κρίσιμων φαινομένων, της οποίας οι βασικές αρχές είναι γενικού χαρακτήρα και βασίζονται σε ένα παρόμοιο μαθηματικό σύστημα [49].

Η μετάβαση από την μονωτική στην αγώγιμη συμπεριφορά περιγράφεται από την θεωρία βαθμιαίας μετάδοσης (percolation theory) σύμφωνα με την σχέση:

$$\sigma \sim (P - P_c)^a \quad (3.11)$$

όπου P είναι η συγκέντρωση της αγώγιμης φάσης, P_c , το κατώφλι μετάβασης και a κρίσιμος εκθέτης. Ο εκθέτης a είναι μια αδιάστατη σταθερά και η τιμή του εξαρτάται από τις διαστάσεις του αγώγιμου δρόμου (μονοδιάστατος, δισδιάστατος ή τρισδιάστατος). Στην περίπτωση τρισδιάστατου δρόμου η σταθερά παίρνει τιμές κοντά στο 2. Οι συγκεντρώσεις P και P_c μπορούν να αντικατασταθούν από τα αντίστοιχα κλάσματα όγκου. Το δεύτερο μέλος της παραπάνω σχέσης είναι μια αδιάστατη ποσότητα, συνεπώς για να είναι ορθή από πλευράς φυσικών διαστάσεων και να ικανοποιεί τιμές της συγκέντρωσης της αγώγιμης φάσης η σχέση εκφράζεται ως εξής [49] :

$$\sigma = \beta \cdot (P - P_c)^a + \gamma \quad (3.12)$$

όπου οι όροι β και γ έχουν διαστάσεις αγωγιμότητας και αντιστοιχούν στην ειδική αγωγιμότητα του πληρωτικού μέσου και στην τιμή της ειδικής αγωγιμότητας του σύνθετου όταν $P=P_c$ [25] .

3.6.3.2. Μηχανισμοί μεταφοράς φορτίου

Η αγωγιμότητα ενός σύνθετου, αγώγιμου πληρωτικού μέσου- μονωτικής μήτρας μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε τρεις περιοχές ανάλογα με το ογκομετρικό κλάσμα της αγώγιμης φάσης [51].

α) Για συγκεντρώσεις του ενισχυτικού μέσου καθαρά κάτω από το κατώφλι μετάβασης, η μέση απόσταση των αγώγιμων εγκλεισμάτων είναι μεγάλη ($\gg 10\text{nm}$) και κανείς αγώγιμος δρόμος δε μπορεί να σχηματιστεί σε όλη την έκταση του σύνθετου συστήματος [51].

β) Στην περίπτωση που η συγκέντρωση της αγώγιμης φάσης βρίσκεται στην περιοχή του κατωφλίου μετάβασης, αλλά πάντως κάτω από αυτό, η μέση απόσταση των αγώγιμων εγκλεισμάτων ή συσσωματωμάτων έχει μειωθεί αρκετά παρόλο που εξακολουθεί να μην υφίσταται φυσική επαφή. Στην περίπτωση αυτή η προκύπτουσα αγωγιμότητα έχει αποδοθεί στο φαινόμενο της σήραγγος (tunneling) και στην διεργασία τυχαίων αλμάτων (hopping) [51]. Η εξάρτηση του ρεύματος σήραγγος από την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου παρουσιάζεται στην παρακάτω εξίσωση:

$$J_{\text{tunneling}} = A E^n \exp(-B/E) \quad (3.13)$$

Ο όρος $\exp(-B/E)$ χαρακτηρίζει την πιθανότητα μετάβασης των φορέων φορτίου από το ενισχυτικό μέσο στη μήτρα και το αντίστροφο. Επιπλέον, E είναι η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου, A μια σταθερά και η παράμετρος B είναι το μέτρο του φράγματος δυναμικού μεταξύ των δύο συστατικών υλικών του σύνθετου [51].

Εναλλακτικά, της προηγούμενης προσέγγισης έχει αναπτυχθεί η θεώρηση αγωγιμότητας τυχαίων αλμάτων (hopping). Ο όρος αγωγιμότητα αλμάτων αναφέρεται στην ξαφνική μετατόπιση φορέων φορτίου από τη μία θέση σε μία άλλη γειτονική. Η αγωγιμότητα αλμάτων από τη θερμοκρασία (T) και το ηλεκτρικό πεδίο (E) έχει αναφερθεί η παρακάτω σχέση [25] :

$$J_{\text{tunneling}} = A' T^2 \exp(K E^{1/2} \Phi / K_B T), \quad (3.14)$$

όπου A , K είναι σταθερές, K_B η σταθερά Boltzmann και Φ το έργο εξαγωγής του ενισχυτικού μέσου.

Στην περιοχή κατωφλίου μετάβασης η αγωγιμότητα των σύνθετων συστημάτων καθορίζεται από τις ιδιότητες της μήτρας, του ενισχυτικού μέσου, της διεπιφάνειας και φυσικά από τη διασπορά των εγκλεισμάτων στη μήτρα [51].

γ) Τέλος, σε μεγάλες τιμές συγκέντρωσης της αγώγιμης φάσης ($> P_c$) τα εγκλείσματα βρίσκονται σε φυσική επαφή σχηματίζοντας αγώγιμο δρόμο. Η αγωγή των φορέων φορτίου λαμβάνει χώρα μέσω αυτού του συνεχούς αγώγιμου δρόμου και η αγωγιμότητα του συστήματος χαρακτηρίζεται ωμική και καθορίζεται από τις ιδιότητες του πληρωτικού μέσου.

Υπάρχει κάποια αβεβαιότητα σχετικά με τους πιθανούς μηχανισμούς μεταφοράς φορτίου, στα συστήματα μονωτικής μήτρας και αγώγιμων εγκλεισμάτων, και ειδικότερα της μεταφοράς φορτίου στην περιοχή γειννίασης των αγώγιμων σωματιδίων.

Η αγωγιμότητα στην διασωματιδιακή περιοχή καθορίζεται, είτε από την αντίσταση της άμεσης επαφής, είτε από τις ιδιότητες του χώρου ανάμεσα στα σωματίδια, ο οποίος μπορεί να είναι πολυμερές ή μια επιφάνεια οξειδίων. Στην πρώτη περίπτωση, η αντίσταση καθορίζεται από μια περιοχή του σημείου επαφής των εγκλεισμάτων ανάλογα με την εξωτερική πίεση ή / και από τις εσωτερικές τάσεις. Στην δεύτερη περίπτωση, η αγωγιμότητα εξαρτάται από την σύνθεση, το πάχος του ενδιάμεσου στρώματος και τη φύση των εγκλεισμάτων, καθώς και από πιθανούς συνδυασμούς όλων των προηγούμενων αιτιών [51].

Η αγωγιμότητα των σύνθετων πολυμερικών υλικών με μέταλλο ως πληρωτική φάση, μελετάται συνήθως στο εύρος των χαμηλών συγκεντρώσεων των υλικών πληρώσεως, όπου η αγωγιμότητα ολόκληρου του σύνθετου καθορίζεται από τον μηχανισμό μεταφοράς φορτίου διαμέσου της διασωματιδιακής περιοχής.

Για την εύρεση των μηχανισμών αγωγιμότητας σε σύνθετα διηλεκτρικά υλικά και ημιαγωγούς δύο είναι οι βασικές μέθοδοι και πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται. Στην πρώτη μελετάται η μορφή των χαρακτηριστικών καμπυλών τάσης-ρεύματος σε σταθερή θερμοκρασία. Στην δεύτερη εξετάζεται η εξάρτηση της ειδικής αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία σε συνθήκες συνεχούς πεδίου και η εξάρτηση της ειδικής αγωγιμότητας εναλλασσόμενου, σε σταθερή θερμοκρασία, από την συχνότητα του εφαρμοζόμενου πεδίου [51].

Γενικά, η εξάρτηση της ειδικής αγωγιμότητας από την θερμοκρασία ενός διηλεκτρικού υλικού ή ημιαγωγού περιγράφεται από την σχέση:

$$\sigma(T) = \sigma^0 \exp(-E_A / k_B T), \quad (3.15)$$

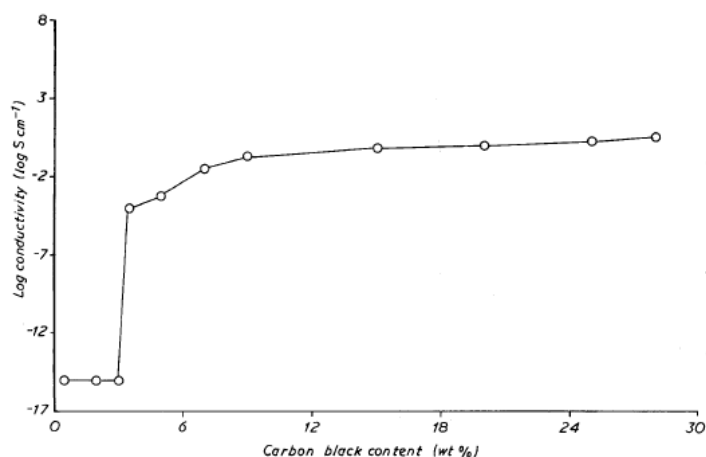
όπου σ^0 είναι μία σταθερά, E_A , ενέργεια ενεργοποίησης, k_B σταθερά Boltzmann και T θερμοκρασία. Όταν η θερμοκρασία τείνει στο μηδέν τότε η ειδική αγωγιμότητα τείνει και αυτή στο μηδέν. Αντίθετα, στην περίπτωση υλικού με μεταλλική αγωγιμότητα, η ειδική αγωγιμότητα τείνει σε μια πεπερασμένη μη μηδενική τιμή όταν η θερμοκρασία τείνει στο μηδέν. Στα διηλεκτρικά υλικά και στους ημιαγωγούς η ειδική αγωγιμότητα εναλλασσόμενου περιγράφεται από την παρακάτω σχέση:

$$\sigma(\omega) = \sigma^0 + A\omega^s, \quad (3.16)$$

όπου σ^0 είναι η ειδική αγωγιμότητα συνεχούς πεδίου, A και s σταθερές. Οι τιμές αυτών των συντελεστών εξαρτώνται από το σύστημα και τη θερμοκρασία και συνήθως προσδιορίζονται πειραματικά.

3.6.3.3. Εξάρτηση της ηλεκτρικής ειδικής αγωγιμότητας συνθέτων πολυμερικών συστημάτων από την περιεκτικότητα σε αγώγιμα εγκλείσματα

Η Ηλεκτρική ειδική αγωγιμότητα των συνθέτων υλικών εξαρτάται από την περιεκτικότητα του συστήματος σε αγώγιμο πληρωτικό μέσο. Η ενισχυτική φάση μπορεί να είναι σε μορφή κόκκων, οπών, σκόνης μετάλλων, κεραμικά σωματίδια ή σωματίδια άνθρακα (γραφίτης ή φουλερένια) ή και σε μορφή ινών μικρού μήκους (π.χ. ίνες Al, Fe, κλπ.). Σε πολύ χαμηλές περιεκτικότητες της αγώγιμης φάσης, η μέση απόσταση μεταξύ των εγκλεισμάτων είναι μεγάλη και η τιμή της ειδικής αγωγιμότητας καθορίζεται από τη μονωτική μήτρα, της τάξης του $10^{-15} (\Omega \cdot m)^{-1}$. Καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε αγώγιμη φάση, οι αποστάσεις των εγκλεισμάτων μειώνονται και υπάρχει μια κρίσιμη τιμή στην οποία σχηματίζεται ένας «αγώγιμος» δρόμος στο εσωτερικό της μήτρας, μέσω του οποίου ηλεκτρικοί φορείς μπορούν να μετακινηθούν εντός του συνθέτου υλικού. Αυτή η κρίσιμη τιμή περιεκτικότητας ονομάζεται κατώφλι μετάβασης (percolation threshold) στην αγώγιμη συμπεριφορά. Στην περιοχή της κρίσιμης περιεκτικότητας, η τιμή της ειδικής αγωγιμότητας μεταβάλλεται δραματικά αυξάνοντας κατά αρκετές τάξεις μεγέθους, για πολύ μικρές μεταβολές της περιεκτικότητας σε αγώγιμη φάση. Αυξάνοντας περισσότερο την περιεκτικότητα του αγώγιμου πληρωτικού μέσου, σχηματίζεται ένα τρισδιάστατο δίκτυο αγώγιμων δρόμων και η ειδική αγωγιμότητα του σύνθετου συστήματος παραμένει πρακτικά σταθερή και ανεξάρτητη από μεταβολές της περιεκτικότητας της αγώγιμης φάσης (Σχήμα 3.18) [49].



Σχήμα 3.18. Ηλεκτρική αγωγιμότητα διμερού συστήματος, μονωτικής μήτρας (πολυεθυλενίου) - αγώγιμων εγκλεισμάτων (αιθάλης) συναρτήσει της περιεκτικότητας σε αγώγιμη φάση (log conductivity: λογάριθμος αγωγιμότητας, carbon black content: περιεχόμενη αιθάλη)

3.7. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΩΝ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Ενίσχυση με ίνες άνθρακα

Τα ανθρακονήματα είναι ίνες υψηλής απόδοσης και είναι τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα ενισχυτικά μέσα σε προηγμένα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας για τους εξής λόγους :

- Οι ίνες άνθρακα έχουν το υψηλότερο ειδικό μέτρο ελαστικότητας και την υψηλότερη ειδική αντοχή από όλα τα ινώδη ενισχυτικά υλικά.
- Διατηρούν τα υψηλά μέτρα ελαστικότητας σε εφελκυσμό και την υψηλή αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες. Ωστόσο, η οξειδωση σε υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να είναι πρόβλημα.
- Στη θερμοκρασία δωματίου οι ίνες άνθρακα δεν επηρεάζονται από την υγρασία ή από μια μεγάλη ποικιλία διαλυτών, οξέων και βάσεων.
- Αυτές οι ίνες παρουσιάζουν ένα εύρος φυσικών και μηχανικών χαρακτηριστικών, δίνοντας έτσι τη δυνατότητα στα σύνθετα υλικά που τις εμπεριέχουν να έχουν ειδικά σχεδιασμένες ιδιότητες.
- Έχουν αναπτυχθεί διαδικασίες παραγωγής ινών για σύνθετα υλικά, οι οποίες είναι σχετικά φθηνές και αποτελεσματικές ως προς το κόστος τους [22].
- Οι διαμέτροι των ινών αυτών συνήθως κυμαίνονται από 4 μέχρι 10 μm. Συνεχείς αλλά και τεμαχισμένες σε μικρά μήκη μορφές είναι διαθέσιμες. Επιπρόσθετα, οι ίνες άνθρακα συνήθως περιβάλλονται από ένα προστατευτικό επικάλυμμα εποξειδικής ρητίνης, το οποίο επίσης βελτιώνει την συγκόλληση με την πολυμερή μήτρα. Συγκριτικά με τις υπόλοιπες ίνες, οι ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται εκεί που απαιτείται καλή ανελαστικότητα, σε αντίθεση, με τις αραμιδικές ίνες και πιο πολύ τις πολυαιθυλενικές που χρησιμοποιούνται όπου απαιτείται σκληρότητα και αντίσταση στη φθορά. Παρόλο που οι πολυμερείς ίνες έχουν καλύτερη ολκιμότητα, περίπου την ίδια αντοχή και μικρότερη πυκνότητα σε σχέση με τις ίνες άνθρακα, χάνουν εύκολα την αντοχή τους ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες [22].

Οι πρώτες βιομηχανικές εφαρμογές των συνθέτων υλικών με ίνες άνθρακα ήταν στην κλωστοϋφαντουργία, όπου άρχισαν να αντικαθιστούν τμήματα των μηχανών, λόγω της μεγάλης ειδικής ακαμψίας και της αντίστασής τους σε κόπωση. Στην δεκαετία του 80, τμήματα μηχανών εσωτερικής καύσης, όπως πιστόνια, κατασκευάστηκαν από σύνθετα υλικά με μήτρες υψηλής θερμικής αντοχής σε πειραματικό στάδιο. Επίσης, σε εφαρμογές ηλεκτρικών, ηλεκτρονικών και τηλεπικοινωνιών χρησιμοποιούνται πολλά τμήματα οργάνων μέτρησης ακρίβειας, καθώς και ενισχύσεων κεραίας, σκελετοί μονάδων μεταφοράς ηλεκτρικής ενέργειας και κοίλοι τηλεφωνικοί πόλοι έχουν ως βάση τους τα σύνθετα υλικά

ινών άνθρακα, λόγω κυρίως του χαμηλού συντελεστή θερμικής διαστολής που παρουσιάζουν. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των συνεχών ινών άνθρακα είναι επίσης αξιοσημείωτη, γεγονός που τις καθιστά χρήσιμες σε πλήθος εφαρμογών, όπως ως θερμαντικά στοιχεία, ως ασπίδες σε ηλεκτρομαγνητικές παρεμβολές καθώς και ως ηλεκτρόδια διάφορων συνθηκών και προδιαγραφών [19].

Πολυμερή σύνθετα υλικά ενισχυμένα με ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία αθλητικού εξοπλισμού και ειδών αναψυχής σε μια ποικιλία προϊόντων όπως μπάστουνια του γκολφ, ιστιοσανίδες, ρακέτες αντισφαίρισης, μπάστουνια του κρίκετ, πέδιλα του σκι, σκελετοί αγωνιστικών ποδηλάτων, σκελετοί ή τμήματα σκελετών αγωνιστικών αυτοκινήτων (αυτοκίνητα της φόρμουλα 1) ή μοτοσικλετιστών (σε συνδυασμό με γυαλί και Kevlar) κ.λ.π. Το μπάστουνι του γκολφ είναι κατά 40% ελαφρύτερο από το αντίστοιχο μεταλλικό, ενώ οι ρακέτες αντισφαίρισης απορροφούν λιγότερη ενέργεια και επιτρέπουν στον παίκτη να δίνει μεγαλύτερη ταχύτητα στην μπάλα βάζοντας την ίδια δύναμη [20,39].

Επίσης βρίσκουν χρήση στην αεροδιαστημική και αεροναυπηγική σε καλύμματα μηχανών πυραύλων, σε δοχεία πίεσης και σε δομικά εξαρτήματα αεροσκαφών, στρατιωτικών και εμπορικών, σταθερού πτερυγίου και ελικοπτέρων. Στην Ευρώπη το 1981 το 50% των εφαρμογών σχετίζονταν με τον αεροδιαστημικό τομέα, ενώ στις ΗΠΑ (με τριπλάσια συνολική κατανάλωση) το αντίστοιχο νούμερο ήταν 63%. Πολλά από τα κύρια μέρη του διαστημικού λεωφορείου (π.χ. οι πόρτες του χώρου μεταφοράς φορτίου) είναι κατασκευασμένα από εποξειδική ρητίνη ενισχυμένα με ίνες άνθρακα. Στις αρχές τις δεκαετίας του 1970 πρωτάρχισαν να χρησιμοποιούνται σε αεροπλάνα της πολιτικής αεροπορίας, κυρίως λόγω του μικρού τους βάρους (π.χ άξονες πάνω στους οποίους στηρίζονται τα καθίσματα των επιβατών, κομμάτια της ατράκτου, των πτερυγίων κλπ). Έτσι, η εξοικονόμηση βάρους που έχει επιτευχθεί σε ένα αεροσκάφος τύπου Boeing 767 είναι περίπου 1000 κιλά συμβατικών μεταλλικών μερών [39]. Όσον αφορά την αεροναυπηγική, χρησιμοποιήθηκαν στην αρχή ως μικρά εξαρτήματα, όπου αποδείχθηκαν ιδιαίτερα ανθεκτικά και αποδοτικά. Το κόστος τους όμως εξακολουθεί να παραμένει υψηλό και έτσι για τη χρησιμοποίηση ενός τέτοιου υλικού σε κάποιο τμήμα αεροσκάφους λαμβάνονται υπόψη όλοι οι παράγοντες που επιδρούν στο κόστος παραγωγής και συντήρησης ή αντικατάστασής του σε σχέση με ένα μεταλλικό εξάρτημα. Αντίθετα, στην κατασκευή πολεμικών αεροσκαφών, το υψηλό κόστος παραβλέπεται και τα σύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται σε αρκετά τμήματα, όπως για παράδειγμα στην ουρά και στα φτερά σταθεροποίησης γνωστών αεροσκαφών (F14, Tornado). Στον τομέα των ελικοπτέρων, όπου η χρήση σύνθετων υλικών με ίνες γυαλιού στις έλικες αποτελούσε καθεστώς, η μεγαλύτερη ακαμψία των ινών άνθρακα οδήγησε τους κατασκευαστές στη σταδιακή αντικατάσταση των πρώτων. Κάποια προβλήματα που δημιουργούσε η αγωγιμότητα των ινών άνθρακα στην περίπτωση αστραπών σε καταιγίδες μελετήθηκαν και δεν αποδείχθηκαν

σημαντικά. Η χρήση των συνθέτων και σε άλλα τμήματα, όπως άξονες περιστροφής, δεν έχει ακόμα εφαρμοσθεί στην παραγωγή, αν και οι δοκιμές μηχανικών αντοχών ήταν πολύ ικανοποιητικές, λόγω της διαφορετικής θερμικής διαστολής τους σε σχέση με τμήματα αλουμινίου, με τα οποία θα έπρεπε να συνεργασθούν [19].

Μεγάλη είναι η προσφορά των ινών άνθρακα και σε ιατρικές εφαρμογές σε τμήματα οργάνων ακτινολογικού ελέγχου, λόγω της χαμηλής απορρόφησης του στοιχειακού άνθρακα. Σύνθετα υλικά με εποξειδικές και ακρυλικές μήτρες ή μήτρα υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλενίου χρησιμοποιούνται για την κατασκευή τεχνητών μελών, καθώς και για εσωτερικά τμήματα οργάνων του ανθρώπινου σώματος, όπως τμήματα αρθρώσεων, καρδιακές βαλβίδες, λόγω της πολύ καλής συμβατότητας του άνθρακα με τους ανθρώπινους ιστούς και σε βιοχημικό και σε μηχανικό επίπεδο. Επομένως, η μεγάλη σημασία των ινών άνθρακα στα σύνθετα υλικά έγκειται τόσο στην κατασκευή ελαφρών συνθέτων υλικών (π.χ. για την κατασκευή αναπηρικών καθισμάτων μεγάλης αντοχής και πολύ χαμηλού βάρους), όσο και στην κατασκευή ειδικών τμημάτων που βοηθούν στην στήριξη ανθρώπινων μελών (π.χ. γόνατο). Τέλος, τα σύνθετα αυτά υλικά βρίσκουν εφαρμογή και στην οδοντιατρική, για παράδειγμα στο στερέωμα των ριζών των δοντιών, όπως π.χ. πολυσουλφόνη ενισχυμένη με ίνες άνθρακα.

Ενίσχυση με αραμιδικές ίνες

Όσον αφορά τις αραμιδικές ίνες χρησιμοποιούνται κατά κόρον σε σύνθετα υλικά τα οποία έχουν πολυμερικές μήτρες. Για το λόγο ότι οι συγκεκριμένες ίνες είναι σχετικά εύκαμπτες και σε κάποιο βαθμό όλκιμες, μπορούν να μορφοποιηθούν με τις πιο κοινές διαδικασίες νηματουργίας. Τυπικές χρήσεις αυτών είναι σε προϊόντα αντιβαλλιστικής τεχνολογίας (αλεξίσφαιρα γιλέκα, σχοινιά, και κράνη (Kevlar 29 καθώς και ίνες πολυαιθυλενίου (PE)). Επιπλέον χρησιμοποιούνται σε αγαθά αναψυχής (σκάφη), σε είδη άθλησης και σε ελαστικά αυτοκινήτων (Kevlar 49). Τέλος, σε καλύμματα βλημάτων, δοχεία πίεσης και ως υποκατάστατο του αμιάντου σε επενδύσεις φρενών και συμπλέκτη αυτοκινήτων και σε φλάντζες [39].

Ενίσχυση με ίνες γυαλιού

Σύνθετα υλικά με ίνες γυαλιού χρησιμοποιούνται κυρίως σε σκελετούς αυτοκινήτων (με μήτρα πολυπροπυλενίου (PP)) και πλοίων, σε πλαστικούς σωλήνες, σε δοχεία αποθήκευσης, μηχανές κινητήρων ελικοπτέρων, στρατιωτικά οχήματα παντός επιφάνειας, πλαίσια παραθύρων, μπάνια, δεξαμενές καυσίμων και χημικών ουσιών, δοχεία κατεργασίας κλπ. Οι βιομηχανίες μεταφοράς χρησιμοποιούν όλο και περισσότερες ποσότητες πλαστικών

ενισχυμένων με γυαλί για να ελαττωθεί το βάρος των οχημάτων και να επιτευχθεί εξοικονόμηση στα καύσιμα [22].

Ενίσχυση με σωματίδια

Τα σύνθετα πολυμερή ενισχυμένα με σωματίδια παρουσιάζουν ένα μεγάλο εύρος μηχανικών και ηλεκτρομαγνητικών ιδιοτήτων. Οι αρχικές εφαρμογές για τα αγώγιμα σύνθετα πολυμερή αναφέρονται σε καλύμματα θωράκισης από την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (EMI), σε προστατευτικά καλύμματα από παρεμβάσεις ραδιοσυχνότητων (RFI) και σε διατάξεις διάχυσης ηλεκτροστατικών φορτιών (ESD). Περαιτέρω αγώγιμα σύνθετα πολυμερή χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρικά αγώγιμες κόλλες, ως στοιχεία κυκλωμάτων στη μικροηλεκτρονική, ενώ έχουν αναφερθεί και εφαρμογές ως προστατευτικές επιστρώσεις μεταλλικών επιφανειών λόγω της αντιδιαβρωτικής συμπεριφοράς τους [39-42].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

4. ΣΚΟΠΟΣ

Τα σύνθετα υλικά έχουν πολύ μεγάλη τεχνολογική σημασία. Για το λόγο αυτό γίνεται σημαντική προσπάθεια για εξέλιξη και διεύρυνση των εφαρμογών τους. Προτιμούνται λόγω της ικανότητάς τους να συνδυάζουν τις αξιόλογες μηχανικές και ηλεκτρικές τους ιδιότητες καθώς και την χαμηλή τους πυκνότητα στην περίπτωση πολυμερικών συνθέτων υλικών.

Από την άλλη μεριά, οι ίνες άνθρακα έχουν πολύ καλές μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες. Παρουσιάζουν, δηλαδή, υψηλό μέτρο ελαστικότητας, υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό, η δομή τους προσομοιάζει με αυτή του γραφίτη, καθώς επίσης παρουσιάζουν και υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Για την κατασκευή συνθέτων υλικών με ίνες άνθρακα, απαιτείται συνήθως και κάποιο συνδετικό μέσο ως μήτρα, όπως εποξειδική ρητίνη, με σκοπό την αύξηση της πρόσφυσης μεταξύ των συστατικών, έτσι ώστε να κατασκευάζονται νέα υλικά με πολύ καλές μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες.

Σε εφαρμογές που είναι πολύ σημαντικές οι ηλεκτρικές ιδιότητες, μπορούν να χρησιμοποιηθούν αγώγιμα πρόσθετα σε μορφή κόνεων, όπως (αγώγιμος) ψευδάργυρος, τα οποία με κατάλληλες μεθόδους μπορούν να βρίσκονται διάσπαρτα μέσα στη μήτρα. Παρ' ότι, ευνοούνται οι ηλεκτρικές ιδιότητες του σύνθετου υλικού, όσον αφορά όμως τις μηχανικές του ιδιότητες, η προσθήκη των μεταλλικών κόνεων έχει αρνητικά αποτελέσματα. Τα συμπεράσματα αυτά είχαν προκύψει από παλαιότερη εργασία [52].

Για την αποφυγή του ανωτέρω φαινομένου στην παρούσα εργασία προτιμήθηκε η εναπόθεση του αγώγιμου υλικού (ψευδάργυρος) κατ' ευθείαν πάνω στην ίνα με ηλεκτροχημικό τρόπο και όχι στην πολυμερική μήτρα. Με αυτό τον τρόπο και οι ηλεκτρικές ιδιότητες θα βελτιώνονταν όπως είναι αναμενόμενο, ενώ ταυτόχρονα οι μηχανικές ιδιότητες ή θα παρέμεναν τουλάχιστον οι ίδιες, ή πιθανόν και να βελτιώνονταν.

Σκοπός της παρούσης εργασίας είναι να μελετηθεί η βέλτιστη απόθεση Zn με ηλεκτροχημικό τρόπο στις ίνες άνθρακα και στη συνέχεια η κατασκευή του συνθέτου υλικού μήτρας εποξειδικής ρητίνης με μέσο ενίσχυσης τις συγκεκριμένες επεξεργασμένες ίνες, με απώτερο στόχο τα σύνθετα υλικά να έχουν ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες και ταυτόχρονα αξιόλογες ηλεκτρικές ιδιότητες. Για το σκοπό αυτό αρχικά μελετήθηκαν οι ακόλουθες παράμετροι :

α) ηλεκτροχημική προεπεξεργασία ή μη εμπορικών ινών άνθρακα με κυκλική βολταμετρία στη στενή, N (απουσία οξυγόνου) ή ευρεία, W (παρουσία οξυγόνου) περιοχή

δυναμικού για την εισαγωγή οξυγονούχων ομάδων στη δομή τους, στην 1^η περίπτωση του τύπου κινουιδών οξειδίων ενώ στη 2^η περίπτωση πληθώρας «επιφανειακών οξειδίων» και «οξειδίων ατελειών» τύπου COOH, CO, OH κλπ, καθώς επίσης και αύξηση της επιφανειακής τους τραχύτητας

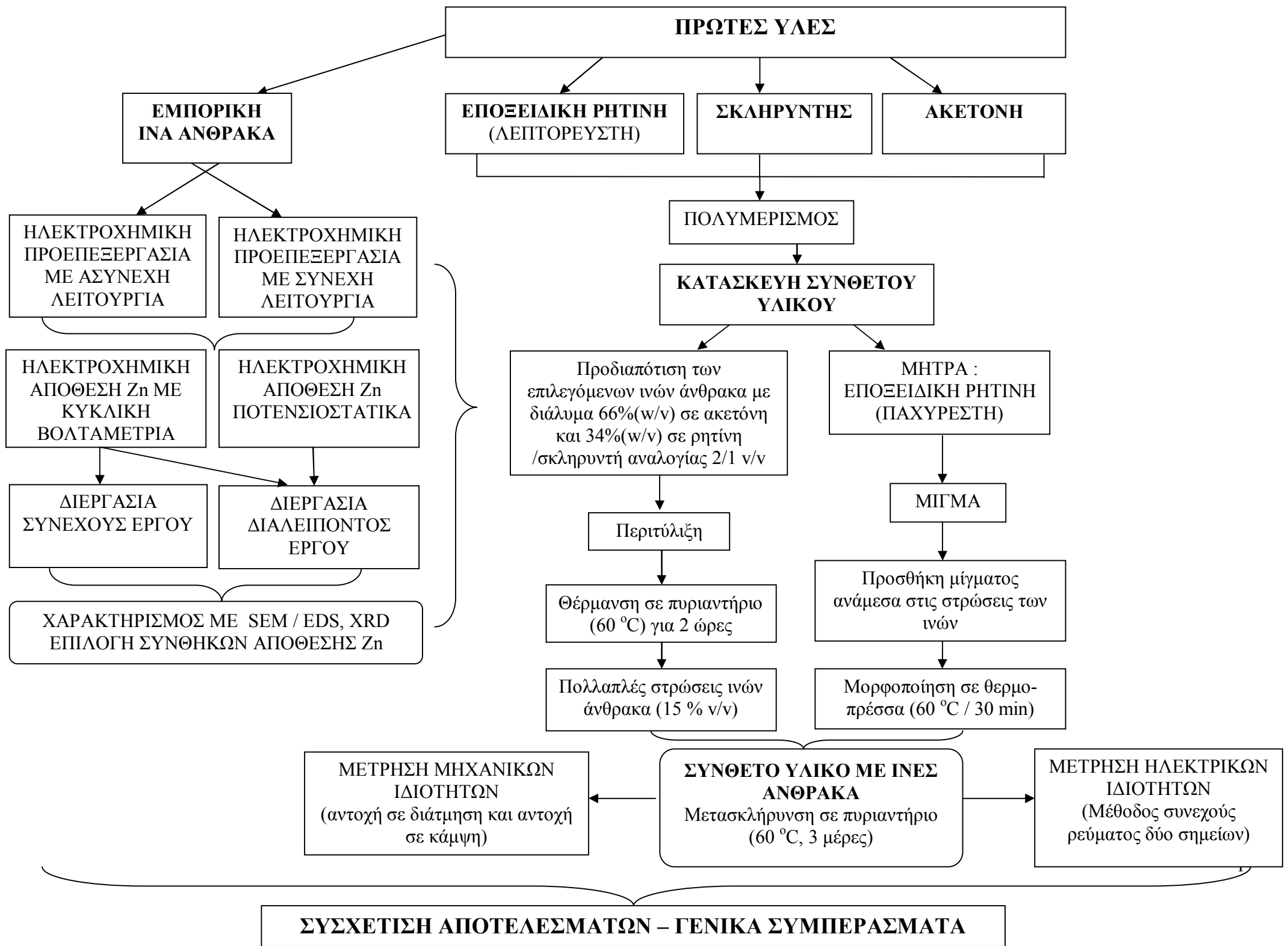
β) ηλεκτροχημική απόθεση ψευδαργύρου στις προεπεξεργασμένες ή μη ίνες άνθρακα μέσω κυκλικής βολταμετρίας ή ποτενσιοστατικά ελέγχοντας το εύρος σάρωσης δυναμικού, τους κύκλους ή το χρόνο απόθεσης

γ) εφαρμογή συνεχούς έργου διεργασίας (βελτιστοποιώντας το ποσοστό και την ποιότητα της απόθεσης Zn σε βέλτιστο χρόνο) για την προεπεξεργασία των ινών και την ηλεκτροχημική απόθεση Zn σε μεγάλο ηλεκτροχημικό κελί, ώστε αφενός μεν να λαμβάνεται μεγάλο μήκος επεξεργασμένης ίνας για την περαιτέρω κατασκευή του συνθέτου υλικού, αφετέρου δε για να μπορεί να εφαρμοστεί και σε εγκαταστάσεις μεγαλύτερης κλίμακας (π.χ. στη βιομηχανία).

Οι μηχανικές ιδιότητες του συνθέτου υλικού, όπως για παράδειγμα η αντοχή σε κάμψη και το μέτρο ελαστικότητας, είναι γνωστό ότι αυξάνονται με αυξανόμενο ποσοστό ινών άνθρακα. Ταυτόχρονα όμως, αυξάνεται και το κόστος του σύνθετου υλικού, καθώς οι ίνες άνθρακα είναι ένα σχετικά ακριβό υλικό. Στην παρούσα εργασία επιλέγεται ένα χαμηλό ποσοστό ινών άνθρακα (15% v/v), ώστε να μην αυξάνεται σημαντικά το κόστος του συνθέτου υλικού. Από τα αποτελέσματα που θα προκύψουν από τον χαρακτηρισμό των επεξεργασμένων ινών άνθρακα με XRD και SEM/EDS, θα επιλεγεί η πλέον ικανοποιητική ίνα προς επεξεργασία σε ικανό μήκος για την δημιουργία του τελικού δοκιμίου (σύνθετο υλικό).

Η κατασκευή των δοκιμίων θα περιλαμβάνει την προδιαπότιση των ινών άνθρακα σε διάλυμα της χρησιμοποιούμενης ρητίνης ("pre-preg"), την προσκλήρυνση τους και την μορφοποίηση με χρήση καλουπιού σε θερμοπρέσσα. Στην συνέχεια, θα μελετηθούν οι μηχανικές αντοχές των υλικών, δηλαδή αντοχή σε κάμψη και αντοχή σε διάτμηση και η ηλεκτρική αγωγιμότητά τους.

Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της παρούσας εργασίας :



B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ

5.1. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

5.1.1. Γενικά – μηχανισμός – κυκλική βολταμετρία

Οι ίνες άνθρακα είναι σαν υλικά χημικά αδρανείς, κυρίως εξαιτίας των αδρανών γραφιτικών πλεγμάτων, γεγονός που προκαλεί προβλήματα συνάφειας κατά την κατασκευή συνθέτων και που μπορεί να οδηγήσει και σε αστοχία των κατασκευών. Για το λόγο αυτό υπάρχει ανάγκη επεξεργασίας της ίνας με τέτοιο τρόπο ώστε να μην αλλοιωθούν τα χαρακτηριστικά της. Αυτό σημαίνει ρήξη των δεσμών στα σταθερά αυτά πλέγματα σε εκείνες τις θέσεις που δεν θα μεταβάλουν τη συμπεριφορά της ίνας αρνητικά. Ουσιαστικά πρόκειται για οξειδωση των C–C δεσμών πλέγματος στις ακραίες θέσεις. Η ηλεκτροχημεία παρουσίασε σειρά λύσεων στο πρόβλημα αυτό, καθώς δίνει την δυνατότητα ελέγχου του βαθμού οξειδωσης του υλικού που βρίσκεται στο ηλεκτρολυτικό κελί. Μια από τις προτεινόμενες και πιο διαδεδομένες μεθόδους, είναι αυτή της κυκλικής βολταμετρίας, κατά την οποία η επιφάνεια της ίνας προσβάλλεται από ελεύθερες ρίζες οξυγόνου [54,55].

Η επεξεργασία των ινών άνθρακα οδηγεί στο σχηματισμό λειτουργικών ομάδων καθώς και τραχύτητα στην επιφάνεια τους, γεγονός που βελτιώνει τη συνάφεια και προσκόλληση τους στη μήτρα (ρητίνη), κατά την κατασκευή συνθέτου υλικού, δημιουργώντας μεταξύ τους χημικούς δεσμούς, αλληλεπιδράσεις δυνάμεων Van der Waals, «μηχανική αλληλοσύνδεση» (mechanical interlocking) και αλληλεπιδράσεις διπολικών δυνάμεων [56,57].

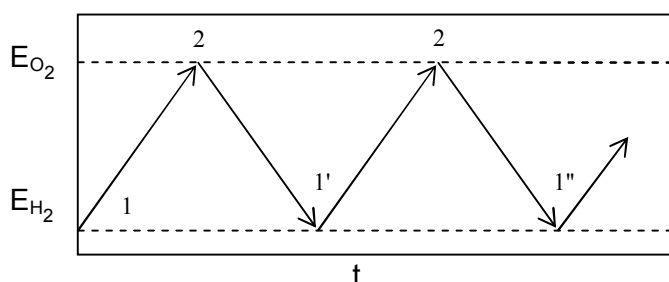
ΚΥΚΛΙΚΗ ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΑ

Η μέθοδος της κυκλικής βολταμετρίας γραμμικής σάρωσης (cyclic linear sweep voltammetry) είναι μια από τις ηλεκτροχημικές τεχνικές ελεγχόμενου δυναμικού η οποία εμπίπτει στην κατηγορία των ποτενσιοδυναμικών πειραματικών μεθόδων. Εξαιτίας της ραγδαίας ανάπτυξης των ελεγχόμενων από υπολογιστές πειραματικών εξαρτημάτων με αυτόματη συλλογή δεδομένων καθώς και εξαιτίας της ανάπτυξης μαθηματικής μοντελοποίησης για την περιγραφή ποτενσιοδυναμικών καμπυλών, η χρήση αυτών των πειραματικών μεθόδων έχει αυξηθεί πολύ τις τελευταίες δεκαετίες.

Οι τεχνικές επιτρέπουν στον πειραματιστή να εξασφαλίσει τα βασικά χαρακτηριστικά του υπό μελέτη συστήματος, κυρίως όσον αφορά τον μηχανισμό των

αντιδράσεων στα ηλεκτρόδια καθώς και τις κινητικές τους παραμέτρους σε σχετικά μικρό χρονικό διάστημα [58].

Η κυκλική βολταμετρία επιπλέον χαρακτηρίζεται ως μη στατική μέθοδος σάρωσης δυναμικού, γιατί το εφαρμοζόμενο δυναμικό μεταβάλλεται συνεχώς, με ελεγχόμενο ρυθμό. Είναι η κατ' εξοχήν διαγνωστική μέθοδος, χρησιμοποιούμενη για την αρχική μελέτη του μηχανισμού ηλεκτροχημικών δράσεων (στη συνέχεια χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με άλλες τεχνικές για τον προσδιορισμό με μεγάλη ακρίβεια των τιμών των κινητικών παραμέτρων) και γενικότερα στην έρευνα ηλεκτροχημικών συστημάτων στα οποία οι ποσοτικοί προσδιορισμοί δεν έχουν μεγάλη αξία, συγκριτικά με τα ποιοτικά συμπεράσματα για τα ηλεκτροχημικά φαινόμενα που συμβαίνουν στο σύστημα. Σύμφωνα με την τεχνική αυτή το επιβαλλόμενο δυναμικό μεταβάλλεται τριγωνικά. Στο ακίνητο ηλεκτρόδιο εργασίας που βρίσκεται σε κελί χωρίς οποιασδήποτε μορφής ανάδευση του ηλεκτρολύτη, επιβάλλεται μια γραμμικά μεταβαλλόμενη με το χρόνο τάση, $E = E_i \pm ut$, ξεκινώντας από μια αρχική τιμή E_i , που συνήθως είναι η τάση ισορροπίας, μέχρι κάποια τελική τάση E_f με μια ταχύτητα u . Στη συνέχεια αντιστρέφεται η φορά σάρωσης και συνήθως με την ίδια ταχύτητα επαναφέρεται η τιμή του επιβαλλόμενου δυναμικού στην αρχική τιμή E_i . Στο Σχήμα 5.1 δίνεται η μεταβολή του δυναμικού με το χρόνο [59].



Σχήμα 5.1. Μεταβολή του δυναμικού σάρωσης ως προς το χρόνο

Τα ανερχόμενα και τα κατερχόμενα τμήματα κάθε κύκλου αντιστοιχούν σε ανοδική και καθοδική σάρωση του ηλεκτροδίου, που διαδέχονται η μια την άλλη. Στις ανοδικές σαρώσεις διεξάγονται οξειδωτικές δράσεις, ενώ οι καθοδικές σαρώσεις συνεπάγονται αναγωγικές δράσεις. Τα πιο συνήθη όρια σάρωσης δυναμικού είναι τα δυναμικά έκλυσης H_2 και O_2 , προκειμένου να αναγεννάται και να ενεργοποιείται συνεχώς η ηλεκτροδιακή επιφάνεια, αφού με την έκλυση των αερίων απομακρύνονται τα κατάλοιπα των οποιοδήποτε αντιδράσεων.

Η καρδιά του συστήματος είναι το ηλεκτρολυτικό κελί με χρήση διάταξης τριών ηλεκτροδίων, ενώ το δυναμικό ελέγχεται εξωτερικά μέσω μια ηλεκτρονικής διάταξης, γνωστής ως ποτενσιοστάτης. Το κελί των τριών ηλεκτροδίων περιέχει τρία ηλεκτρόδια,

για τον έλεγχο της ρυθμιζόμενης μεταβλητής (δυναμικό) και τη μέτρηση της απόκρισης (ρεύμα).

Το ηλεκτρόδιο όπου πραγματοποιείται η αντίδραση – και ονομάζεται ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode, WE) – πρέπει να παρουσιάζει τη συμπεριφορά του πολωμένου ηλεκτροδίου σε όσο το δυνατό μεγαλύτερο εύρος δυναμικού – παράθυρο δυναμικού – για την ελεύθερη διεξαγωγή ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Γι' αυτό πρέπει να είναι ανθεκτικό στη διάβρωση, να εμφανίζουν πάνω σ' αυτό μεγάλη υπέρταση η καθοδική έκλυση του H_2 και η ανοδική έκλυση O_2 (οι δύο κυριότερες αντιδράσεις που καθορίζουν τα όρια του παράθυρου δυναμικού), ανάλογα με τον διαλύτη, και επιπλέον να διαθέτει ηλεκτροκαταλυτικές ιδιότητες ή εκλεκτικότητα στο ηλεκτροχημικό σύστημα που εξετάζεται. Βασικό ρόλο στο εύρος του παράθυρου δυναμικού διαδραματίζουν οι φέροντες ηλεκτρολύτες (ουσίες ευδιάλυτες στο χρησιμοποιούμενο διαλύτη, που διαθέτουν ιόντα μεγάλης ευκινησίας και δίστανται πλήρως), που προστίθενται στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα για να αυξήσουν την αγωγιμότητά του, να μειώσουν το φαινόμενο της ιοντικής μετανάστευσης και να ρυθμίσουν την ιοντική του ισχύ σε συγκεντρώσεις που είναι 10^2 - 10^4 φορές μεγαλύτερες από τη συγκέντρωση της ηλεκτρενεργής ουσίας. Στην συγκεκριμένη περίπτωση το ρόλο του ηλεκτροδίου εργασίας παίρνουν οι (μη-οξειδωμένες) ίνες άνθρακα.

Από την άλλη, το ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode – RE) πρέπει να εμφανίζει συμπεριφορά ιδανικά μη-πολούμενου ηλεκτροδίου, δηλαδή, να διατηρεί σταθερό δυναμικό ακόμα και αν διαρρέεται από μικρής έντασης ρεύμα. Συνήθως, ως ηλεκτρόδια αναφοράς χρησιμοποιούνται το ηλεκτρόδιο καλομέλινα και το ηλεκτρόδιο $Ag/AgCl$.

Το τρίτο ηλεκτρόδιο είναι το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (counter electrode – CE), που αποτελείται από αδρανές ηλεκτροδιακό υλικό (Pt ή γραφίτη). Η επιφάνεια αυτού του ηλεκτροδίου πρέπει να είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του WE, ώστε τα φαινόμενα πόλωσης να μην επηρεάζουν το δυναμικό του. Συνήθως, ανάμεσα στους χώρους του WE και του CE παρεμβάλλεται γέφυρα άλατος, για την αποφυγή δημιουργίας παράσιτου δυναμικού.

Οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται πρέπει να συνδυάζουν μερικά βασικά χαρακτηριστικά, όπως να είναι ηλεκτροχημικά ανενεργοί, να έχουν καλή διαλυτική ικανότητα ως προς όλα τα συστατικά του διαλύματος (και ειδικά τις ηλεκτρενεργές ουσίες), να είναι υψηλής καθαρότητας, να διατηρούν την υγρή κατάσταση και τις φυσικές ιδιότητές τους για την περιοχή των θερμοκρασιών που χρησιμοποιούνται, καθώς επίσης να διαθέτουν τις απαιτούμενες από τις εκάστοτε συνθήκες πρωτικότητες και διηλεκτρικές σταθερές.

Η ταχύτητα σάρωσης δυναμικού λαμβάνει τιμές από λίγα mVs^{-1} μέχρι 10^6mVs^{-1} . Για ταχύτητες σάρωσης ως και $5 \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ η αντίδραση διεξάγεται κάτω από ημιστατικές συνθήκες, γιατί το δυναμικό του ηλεκτροδίου παραμένει σταθερό για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Για ταχύτητες άνω των 10mVs^{-1} στο σύστημα επικρατούν πλέον μη στατικές συνθήκες, ενώ μέχρι τα 50mVs^{-1} περίπου, οι συνθήκες χαρακτηρίζονται σαν ψευδοποτενσιοστατικές και για μεγαλύτερες τιμές ποτενσιοδυναμικές. Πολύ μεγάλες ταχύτητες, ωστόσο, συνήθως αποφεύγονται διότι δημιουργούν αρκετά προβλήματα (πχ. η επίδραση της φόρτισης της διπλοστοιβάδας και της πτώσης τάσης γίνεται μεγαλύτερη) [54,59,60].

Κατά τη διάρκεια της σάρωσης του δυναμικού καταγράφεται η ένταση του ρεύματος σαν συνάρτηση του επιβαλλόμενου δυναμικού, επομένως και του χρόνου. Η παράσταση της μεταβολής της έντασης του ρεύματος που διαρρέει το ηλεκτροχημικό κελί συναρτήσει του εφαρμοζόμενου δυναμικού λέγεται (κυκλικό) βολταμμογράφημα. Στην ανοδική σάρωση η απόκριση του ρεύματος είναι το βολταμμογράφημα γραμμικής σάρωσης δυναμικού με το O να ανάγεται σε R . Στην αντίστροφη (καθοδική) σάρωση, τα στοιχεία R κοντά στο ηλεκτρόδιο οξειδώνονται σε O , οπότε προκύπτει η ανοδική κορυφή. Το διάγραμμα ρεύματος – χρόνου συνήθως διπλώνεται στο σημείο αντιστροφής, κι έτσι πρακτικά προκύπτει η συγκεκριμένη μορφή καμπύλης. Είναι προφανές ότι κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, το ηλεκτρόδιο εργασίας λειτουργεί άλλοτε σαν ανοδικό και άλλοτε σαν καθοδικό ηλεκτρόδιο, οπότε και το μετρούμενο ρεύμα αλλάζει αντίστοιχα πρόσημο [59,60].

Η ύπαρξη ενός ηλεκτροχημικού φαινομένου γίνεται αντιληπτή από την απότομη αύξηση της απόλυτης τιμής της έντασης του ρεύματος σε κάποιο δυναμικό, ανάλογα του φαινομένου και της ταχύτητας σάρωσης, παρουσιάζοντας έτσι μια κορυφή (peak) στο βολταμμογράφημα. Από την μελέτη των κορυφών είναι δυνατόν να προκύψουν συμπεράσματα για την ανιστρεπτότητα του φαινομένου, για το αν παρεμβάλλονται ενδιάμεσα προϊόντα, αν το φαινόμενο πραγματοποιείται σε ένα ή σε περισσότερα στάδια, αν ακολουθεί ή προηγείται χημική αντίδραση, αν παρουσιάζονται φαινόμενα κατάλυσης ή παρεμποδισμού. Γενικότερα, αποκτούνται επαρκή στοιχεία για τη διαλεύκανση του ηλεκτροχημικού μηχανισμού [59].

Λεπτομερής ανάλυση της κυκλικής βολταμμετρίας καταλήγει επίσης σε ολοκληρωτικές εξισώσεις, οι οποίες ζητείται να μπορούν να επιλυθούν αριθμητικά. Γενικά υπάρχουν δύο ακραίες περιπτώσεις του μελετούμενου συστήματος: μια διεργασία πλήρως ανιστρεπτού ηλεκτροδίου και μια διεργασία πλήρως ανανιστρεπτού ηλεκτροδίου.

➤ Αντιδράσεις ανιστρεπτού ηλεκτροδίου:

Κάθε κορυφή ρεύματος της ποτενσιοδυναμικής καμπύλης αντιστοιχεί σε κάθε αντίδραση του ηλεκτροδίου. Εάν τα δυναμικά ισοροπίας των ηλεκτροδίων είναι παραπλήσια, οι κορυφές που αντιστοιχούν σε αυτά μπορεί να υπερκαλύπτονται (να συμπίπτουν). Κάθε βολταμμογράφημα χαρακτηρίζεται από κάποια βασικά δεδομένα.

Αυτά είναι:

- i. δυναμικό (E_p) και ρεύμα (I_p) της κορυφής
- ii. δυναμικό ημίσεως κύματος (half-wave potential) ($E_{1/2}$ όταν $I=I_{d/2}$)
- iii. δυναμικό στο μισό της κορυφής ($E_{p/2}$ όταν $I=I_{p/2}$).

Στην υπόθεση αντίδρασης του πλήρως ανιστρεπτού ηλεκτροδίου, η συγκέντρωση των ενεργών ιόντων στην επιφάνεια, σε κάθε σημείο του της καμπύλης πόλωσης, πρέπει να ακολουθεί την εξίσωση του Nernst:

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{0,\tau}}{C_{r,\tau}} \quad (5.1)$$

Η εξάρτηση του δυναμικού του ηλεκτροδίου από το χρόνο μπορεί να εκφραστεί από τη σχέση:

$$E_\tau = E_l - \nu\tau \quad (5.2)$$

Οπότε προκύπτει μια σχέση της εξάρτησης του ρυθμού της συγκέντρωσης των οξειδωμένων και ανηγμένων ειδών από το χρόνο και το ρυθμό σάρωσης του δυναμικού:

$$\frac{C_{0,\tau}}{C_{r,\tau}} = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E_l - \nu\tau - E^{0'}) \right] \quad (5.3)$$

Οι εξισώσεις αυτές αποτελούν την βάση για την παραγωγή μιας μαθηματικής περιγραφής του γενικού σχήματος της ποτενσιοδυναμικής καμπύλης πόλωσης. Το ρεύμα (max) κορυφής δίνεται από την σχέση:

$$i_p = 0,4463nFc_o^* \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} \nu^{1/2} D_o^{1/2} \quad (5.4)$$

ενώ τα δυναμικά κορυφής και μισής κορυφής ικανοποιούνται από τις:

$$E_{p/2} = E_{1/2} + 1,09 \frac{RT}{nF} \quad (5.5)$$

$$|E_p - E_{p/2}| = 2,2 \frac{RT}{nF} \quad (5.6)$$

Είναι προφανές ότι από τις πιο πάνω εξισώσεις μπορεί να καθοριστεί ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται κατά την αντίδραση ή να προσδιοριστούν οι συντελεστές διάχυσης των ηλεκτροδραστικών ειδών.

➤ Αντιδράσεις αναντιστρεπτού ηλεκτροδίου

Η οριακή συνθήκη στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου για την περίπτωση αυτή δίνεται ικανοποιητικά από τη εξίσωση:

$$\frac{i}{nFA} = D_o \left(\frac{dc_o(x, \tau)}{dx} \right)_{x=0} = k(\tau) c_o(0, \tau) \quad (5.7)$$

όπου

$$k(\tau) = k^o \exp \left\{ -a \frac{nF}{RT} (E_\tau - E^{o'}) \right\} \quad (5.8)$$

Με επίλυση των εξισώσεων αυτών λαμβάνεται μια γενικά περιγραφή της ποτενσιοδυναμικής καμπύλης πόλωσης. Έτσι, το ρεύμα κορυφής δίνεται από:

$$i_p = 0,4958 n F c_o^* \left(\frac{anF}{RT} \right)^{1/2} D_o^{1/2} v^{1/2} \quad (5.9)$$

ενώ τα δυναμική κορυφής και μισής κορυφής δίνονται από τις [exp7]:

$$E_p = E^{o'} - \frac{RT}{anF} \left[0,780 + \ln \left(\frac{D_o^{1/2}}{k^o} \right) + \ln \left(\frac{anF}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad (5.10)$$

$$\left| E_p - E_{p/2} \right| = \frac{18,57 RT}{anF} \quad (5.11)$$

Ωστόσο, μπορούμε να πάρουμε μια ποιοτική αίσθηση του πειράματος χωρίς πολλά μαθηματικά. Αν η ανοδική σάρωση πραγματοποιηθεί πέρα από την καθοδική κορυφή, έτσι ώστε το στρώμα διάχυσης να είναι πολύ πυκνό και το καθοδικό ρεύμα να εξασθενίσει ώστε να τείνει στο μηδέν, τότε η συγκέντρωση του R στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου ισοδυναμεί με C_o^* (στα πλαίσια ενός παράγοντα $\sqrt{D_o/D_R}$). Συνεπώς, η ποσότητα του R που είναι διαθέσιμη για οξειδωση στην αντίστροφη σάρωση είναι ίση με την διαθέσιμη ποσότητα O στην ανοδική σάρωση και η κορυφή του ρεύματος έχει το ίδιο σχήμα και ένταση με το ρεύμα της ανοδικής σάρωσης, αλλά αναδιπλωμένο στο $E = E_{1/2}$ και με άλλο σύμβολο [60].

Η μαθηματική επίλυση του προβλήματος αυτού λαμβάνοντας υπόψη τις εξισώσεις που ισχύουν όταν η ταχύτητα των ηλεκτροδραστικών ιόντων ελέγχεται από τη διάχυση και με τις αρχικές οριακές συνθήκες που αναφέρθηκαν καταλήγει στη σχέση:

$$I_c = z F S C_{ox}^b \cdot \sqrt{\pi D_{ox} a} \cdot x(at) \quad (5.12)$$

όπου $\alpha = zFu/RT$ και u : η ταχύτητα σάρωσης (Vs^{-1}).

Η εξίσωση εκφράζει τη συνάρτηση ρεύματος στην περίπτωση μιας απλής αντιστρεπτής δράσης με διαλυτό προϊόν αναγωγής, για την οποία η γραφική παράσταση της συνάρτησης ρεύματος $\sqrt{\pi} \cdot x(at)$ συναρτήσει του δυναμικού $(E - E_{1/2}) \cdot z$ δίνεται στο Σχήμα 47. [58].

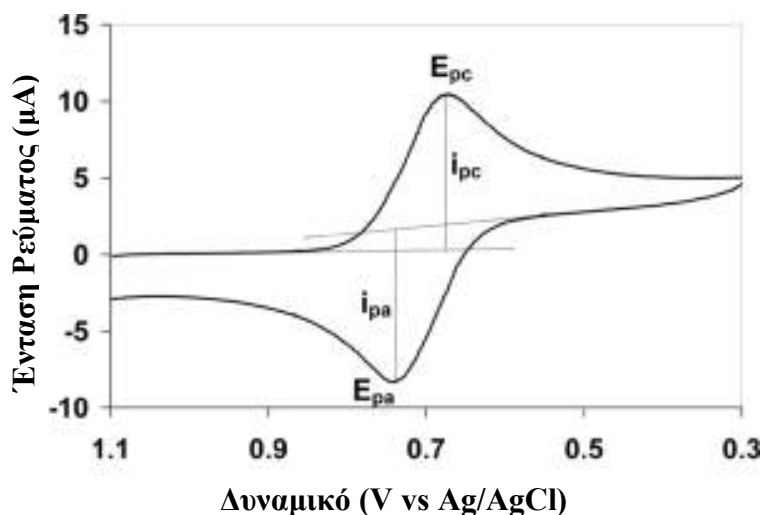
Όταν η συνάρτηση $\sqrt{\pi} \cdot x(at)$ παίρνει την μέγιστη τιμή, η μετρούμενη πυκνότητα ρεύματος της βολταμπερομετρικής κορυφής σε Amperes δίνεται από τη σχέση:

$$I_{pc} = 0,4463 \cdot zFC_{ox}^b \left(\frac{zF}{RT} \right)^{1/2} \nu^{1/2} D_{ox}^{1/2} \quad (5.13)$$

Αποδεικνύεται επίσης ότι για τα χαρακτηριστικά μεγέθη του βολταμπερομετρικού κύματος ισχύουν οι σχέσεις:

$$E_{pc/2} = E_{1/2} + 1,09 \frac{RT}{zF} \quad (5.14)$$

$$\left| E_{pc} - E_{pc/2} \right| = \left| E_{pc} - E_{pa} \right| = 2,2 \frac{RT}{zF} \quad (5.15)$$



Σχήμα 5.2. Τυπικό βολταμμογράφημα και αντίστοιχα χαρακτηριστικά του

Όταν το δυναμικό αντιστροφής είναι λιγότερο αρνητικό και τέτοιο ώστε το καθοδικό ρεύμα να είναι ακόμη σημαντικό στο σημείο αντιστροφής, το στρώμα διάχυσης είναι λεπτότερο, η συγκέντρωση του R φτάνει πιο γρήγορα στο μηδέν λόγω απόστασης από το ηλεκτρόδιο, και η προκύπτουσα ανοδική κορυφή είναι μικρότερη. Ωστόσο, προκύπτει ότι, αν το ανοδικό ρεύμα της κορυφής μετρηθεί από μια γραμμή ίση με το καθοδικό ρεύμα, το οποίο θα έχει ρέσει κατά την διάρκεια της ανοδικής

κορυφής, και με την σάρωση του δυναμικού να κατευθύνεται προς την αρνητική φορά, τότε ο λόγος του ανοδικού προς το καθοδικό ρεύμα ισοδυναμεί με 1 ακριβώς [59]:

$$\frac{I_{pa}}{I_{pc}} = 1 \quad (5.16)$$

Ο διαχωρισμός κορυφών συχνά χρησιμοποιείται σαν κριτήριο για το κατά πόσο μια διεργασία είναι αντιστρεπτή. Εφόσον η κατεύθυνση του δυναμικού είναι διαφορετική για κάθε κορυφή, το σήμα του iR είναι επίσης διαφορετικό έτσι ώστε η ωμική πτώση δυναμικού στο διάλυμα να αυξάνει το διαχωρισμό των κορυφών. Εξαγωγή σε μηδενική ταχύτητα σάρωσης επιτρέπει την διόρθωση. Εφόσον το σήμα της σάρωσης δυναμικού αλλάζει στο σημείο αντιστροφής, το σήμα του χωρητικού ρεύματος επίσης αλλάζει. Έτσι, στο σημείο αντιστροφής συνήθως παρατηρείται ασυνέχεια ρεύματος.

Άλλα διαγνωστικά κριτήρια της κυκλικής βολταμετρίας για την περίπτωση απλής αντιστρεπτής δράσης είναι:

$$1. \quad |E_{pc} - E_{pa}| = 0,853(RT / zF) \quad (5.17)$$

$$2. \quad |E_{pc} - E_{pc/2}| = 0,853(RT / zF) \quad (5.18)$$

$$3. \quad I_{pc} / \nu^{1/2} \quad (5.19)$$

$$4. \quad E_{pc} \quad (5.20)$$

$$5. \quad E_d = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln C_{ox}^b \quad (5.21)$$

όπου όλα τα παραπάνω είναι σταθερά μεγέθη, ανεξάρτητα της ταχύτητας σάρωσης του δυναμικού.

Η απόκριση του δεύτερου και των επακόλουθων κύκλων ενός κυκλικού βολταμμογραφήματος είναι ποιοτικά παρόμοια με αυτή του πρώτου κύκλου αλλά με τις κορυφές του ρεύματος να μειώνονται κάπως σε πλάτος. Ο λόγος για τη μείωση αυτή είναι ότι η συγκέντρωση των O και R δεν επιστρέφει στις αρχικές συνθήκες σε κάθε τέλος ενός κύκλου. Κατά την πορεία του πρώτου κύκλου, αρχικά, $C_O(x) = C_O^*$ και $C_R(x) = 0$. Ακολουθώντας την καθοδική κορυφή, το O εξαντλείται σταδιακά από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου και το R που σχηματίζεται διαχέεται μακριά από το ηλεκτρόδιο. Στην αντίστροφη σάρωση, η μορφή R οξειδώνεται σε O αλλά παραμένει μια περιοχή όπου $C_O < C_O^*$ και $C_R > 0$. Στους επακόλουθους κύκλους, στην απόκριση φαίνεται η συγκέντρωση της μάζας του O να έχει μειωθεί. Στους πολλαπλούς κύκλους,

αποκαθίσταται μια κατάσταση ισορροπίας, με φθίνοντα κύματα συγκέντρωσης να διαδίδονται μέσα στο διάλυμα [59,60].

Είναι αρκετά σύνηθες ένα ή και τα δύο μέλη ενός ζεύγους ηλεκτροδίων να προσροφούνται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, φαινόμενο που αν και παρουσιάζει ενδιαφέρον, είναι στην προκειμένη περίπτωση ανεπιθύμητο. Μπορεί να μειωθεί ή να εξαιρεθεί με την αλλαγή του υλικού του διαλύματος ή του ηλεκτροδίου. Τα φαινόμενα προσρόφησης στη κυκλική βολταμετρία είναι αρκετά έντονα και συνήθως μπορούν εύκολα να αναγνωριστούν.

5.1.1. Διάταξη / Συνθήκες / Παράμετροι ηλεκτροχημικής προεπεξεργασίας ασυνεχούς λειτουργίας

Για την επιφανειακή τροποποίηση των ινών άνθρακα με τη μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας χρησιμοποιήθηκε κελί τριών χώρων ιδιοκατασκευής του εργαστηρίου.



Φωτογραφία 5.1Α. Ηλεκτροχημικό κελί τριών χώρων ιδιοκατασκευής. Διάταξη κυκλικής βολταμετρίας



Φωτογραφία 5.1B. Ποτενσιοστάτης

Στην κατασκευή λαμβάνονται υπόψη οι ιδιομορφίες που παρουσιάζουν οι ίνες άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας σε σχέση με μεταλλικές ή άλλες επιφάνειες που συνήθως χρησιμοποιούνται. Η ίνα άνθρακα που αποτελεί το ηλεκτρόδιο εργασίας περνάει από έναν υάλινο, διάτρητο σε όλο το μήκος του, σωλήνα, ο οποίος είναι εμβαπτισμένος στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Κατά τον τρόπο αυτό η ίνα βρίσκεται κάθετα στο διάλυμα διατηρώντας επίσης τη μορφή της. Το σήμα λαμβάνεται από την κορυφή του σωλήνα του ηλεκτροδίου, μέσω ενός σύρματος πλατίνας που βρίσκεται εκεί στερεωμένο, με τέτοιο τρόπο ώστε να έρχεται σε συνεχή και σταθερή επαφή με την ίνα. Το κελί συνδέεται με ποτενσιοστάτη μέσω ειδικού καλωδίου, που έχει πέντε ακροδέκτες: ένα για το ηλεκτρόδιο αναφοράς, ένα για το μετρητικό ηλεκτρόδιο, δύο για το ηλεκτρόδιο εργασίας (ένα για τη μέτρηση της εφαρμοζόμενης τάσης και ένα για την καταγραφή του διερχόμενου από το κελί ρεύματος) και ένα για την γείωση.

Επιτρέπεται, επίσης, ο έλεγχος της σάρωσης μέσω κομβίων στον ποτενσιοστάτη. Είναι δυνατόν να γίνουν σαρώσεις δυναμικού από λίγα κλάσματα του mV έως και $\pm 10V$, με ταχύτητες από λίγα mV/s μέχρι και $10^6 V/s$.

Τα σήματα που συλλέγονται από το κελί μέσω του ποτενσιοστάτη, αφού υποστούν κατάλληλη τροποποίηση, είναι δυνατό να καταγραφούν μέσω δύο ζευγών ακροδεκτών, όπου το ένα ζεύγος είναι η έξοδος του σήματος της τάσης και το άλλο του σήματος του διερχόμενου ρεύματος.

Τα σήματα καταγράφονται σε υπολογιστή υπό μορφή τιμών δυναμικού και ρεύματος μεταβαλλόμενων με το χρόνο, και με επεξεργασία τους προκύπτουν τα αντίστοιχα βολταμμογραφήματα.

Κατά το συγκεκριμένο πείραμα χρησιμοποιήθηκαν το ηλεκτρόδιο του καλομέλανα (Hg_2Cl_2) ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, μια κυκλικής διατομής επιφάνεια

πλατίνας ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο και ίνες άνθρακα που παράχθηκαν εργαστηριακά ως ηλεκτρόδιο εργασίας.

Τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν στην επεξεργασία των ινών παρασκευάστηκαν με αραίωση των αντίστοιχων καθαρών αντιδραστηρίων: H_2SO_4 95-97% w/w. Η τελική συγκέντρωση των χρησιμοποιηθέντων διαλυμάτων ήταν 5% κ.β.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Χρησιμοποιήθηκαν ίνες άνθρακα εμπορίου της εταιρίας NEOTEX (Carbon roving Tenax® HTS 40 1600 tex), προκειμένου αυτές να υποστούν ηλεκτροχημική επεξεργασία μέσω κυκλικής βολταμετρίας. Ο αριθμός των μονοϊνιδίων που τις αποτελούν, είναι περίπου 24000 και η πυκνότητα τους ισούται με $\rho_c = 1,77 \text{ g/cm}^3$. Είναι υψηλής αντοχής σε εφελκυσμό ίνες άνθρακα (HT) (4300 MPa) και μέτρο ελαστικότητας 238 GPa. Μπορούν να συνδυαστούν κατάλληλα με εποξειδικές, πολυεστερικές και βινυλεστερικές ρητίνες, ενώ τυπικές εφαρμογές τους είναι στην αεροναυπηγική, στην κατασκευή ανελκυστήρων, πηδαλίων και άλλων στοιχείων με απαιτήσεις σε αντοχή και μικρό βάρος.

Πριν από κάθε πείραμα μετρούνταν το μήκος της εμβαπτισμένης ίνας, και ρυθμίζονταν το αρχικό δυναμικό, E_i , η ακτίνα σάρωσης E_R , η ταχύτητα σάρωσης V , η συχνότητα και το εύρος σάρωσης καθώς και ο αριθμός των κύκλων.

Τα αποτελέσματα λαμβάνονταν μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή τόσο υπό τη μορφή μετρήσεων όσο και υπό την μορφή βολταμμογραφήματος.

Οι περιπτώσεις που μελετήθηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1.

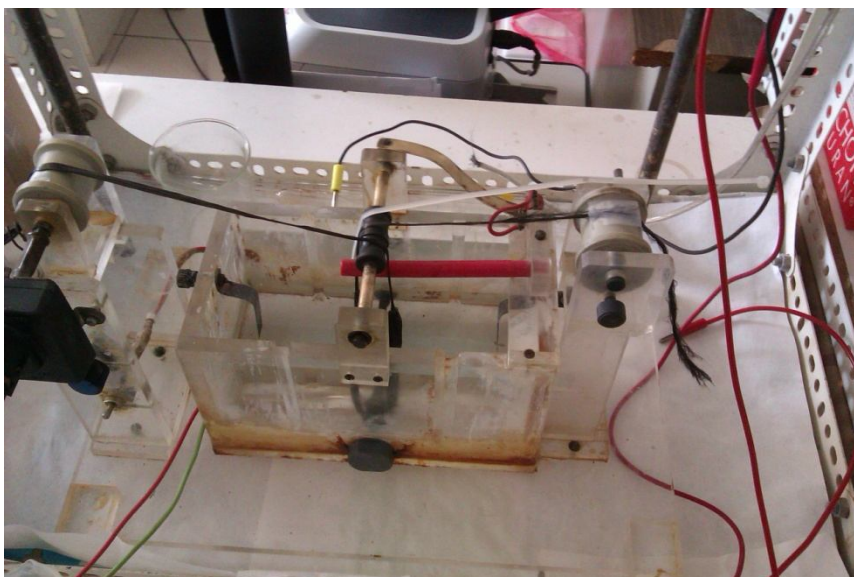
Πίνακας 5.1. Συνθήκες / παράμετροι ηλεκτροχημικής προ-επεξεργασίας σε εμπορικές ίνες άνθρακα

ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΗ ΙΝΑ ΚΩΔΙΚΟΣ (σύμβολο : CF)	ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΕΜΠΟΡΙΚΩΝ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ (διάλυμα: H ₂ SO ₄ 5% κ.β., ταχύτητα σάρωσης δυναμικού : 50 mV/s, 20 ή 10 κύκλοι)
	Περιοχή Σάρωσης Δυναμικού (V) (σύμβολο : N, W ₂₀ , W ₁₀)
CF	–
CF-N	-1 → +1.5 → -1 (N)
CF-W₂₀	-3 → +3 → -3 (W)
CF-W₁₀	
CF-W	

Η ηλεκτροχημική προ-επεξεργασία των ινών πραγματοποιήθηκε σε πεδία δυναμικού από -1 V έως +1.5 V (N / narrow), όπου δεν παρατηρείται διάσπαση (+1.7 V) του ηλεκτρολυτικού διαλύματος (στην περίπτωση μας το H₂O παρουσία θειϊκού οξέος) προς παραγωγή O₂ και H₂, καθώς και από -3 V έως +3 V (W / wide), όπου συμβαίνει διάσπαση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος, με ταυτόχρονη έκλυση O₂ στην άνοδο και H₂ στην κάθοδο. Οι συνθήκες αυτές επιλέχθηκαν με βάση τα αποτελέσματα πρώτερης έρευνας διδακτορικής διατριβής του εργαστηρίου [55].

5.1.2. Διάταξη / Συνθήκες / Παράμετροι ηλεκτροχημικής προεπεξεργασίας συνεχούς λειτουργίας

Η ηλεκτροχημική επεξεργασία των ινών άνθρακα πραγματοποιήθηκε σε ένα μεγαλύτερο ηλεκτροχημικό κελί από PLEXIGLASS. Το συγκεκριμένο κελί παρουσιάζεται στην παρακάτω Φωτογραφία 5.3.



Φωτογραφία 5.3. Ηλεκτροχημικό κελί από plexiglass

Το ηλεκτροχημικό κελί αποτελείται από τρεις τροχαλίες, που χρησιμεύουν για την διέλευση της ίνας άνθρακα και περιέχει δυο ανοξειδωτα μεταλλικά ηλεκτρόδια ενώ η ίνα άνθρακα αποτελεί το τρίτο ηλεκτρόδιο. Η μία τροχαλία είναι συνδεδεμένη με μόνιτορ, το οποίο ενώνεται με τροφοδοτικό και λειτουργεί με τάση 12 V. Το μόνιτορ χρησιμεύει στην διατήρηση ενός σταθερού ρυθμού, προκειμένου η ίνα να προωθείται κατά 18 cm μετά από 40 λεπτά στην περίπτωση της ηλεκτροχημικής επεξεργασίας με H_2SO_4 και 18 cm μετά από 60 λεπτά στην περίπτωση της εναπόθεσης Zn.

Το κελί συνδέεται ακριβώς όπως και στην περίπτωση της ασυνεχούς λειτουργίας, με τον ποτενσιοστάτη μέσω ειδικού καλωδίου, που έχει πέντε ακροδέκτες: ένα για το ηλεκτρόδιο αναφοράς, ένα για το μετρητικό ηλεκτρόδιο, δύο για το ηλεκτρόδιο εργασίας (ένα για τη μέτρηση της εφαρμοζόμενης τάσης και ένα για την καταγραφή του διερχόμενου από το κελί ρεύματος) και ένα για την γείωση. Τα σήματα που συλλέγονται από το κελί μέσω του ποτενσιοστάτη, αφού υποστούν κατάλληλη τροποποίηση, είναι δυνατό να καταγραφούν μέσω δύο ζευγών ακροδεκτών, όπου το ένα ζεύγος είναι η έξοδος του σήματος της τάσης και το άλλο του σήματος του διερχόμενου ρεύματος.

Τα σήματα καταγράφονται σε υπολογιστή υπό μορφή τιμών δυναμικού και ρεύματος μεταβαλλόμενων με το χρόνο, και με επεξεργασία τους προκύπτουν τα αντίστοιχα βολταμμογραφήματα.

Κατά το συγκεκριμένο πείραμα χρησιμοποιήθηκαν το ηλεκτρόδιο του καλομέλανα (Hg_2Cl_2) ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, μια κυκλικής διατομής επιφάνεια πλατίνας ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο και ίνες άνθρακα εμπορίου (NEOTEX Carbon roving Tenax® HTS 40 1600 tex) ως ηλεκτρόδιο εργασίας. Στη συνέχεια το κελί

πληρούται με το ηλεκτρολυτικό διάλυμα, έως ότου τα ηλεκτρόδια εμβαπτισθούν σε αυτό και εφαρμόζεται η επιθυμητή τάση. Η επεξεργασία των ινών πραγματοποιήθηκε σε πεδία δυναμικού από -1 V έως +1.5 V. Τα ανωτέρω εμφανίζονται συνοπτικά στον πίνακα 5.1. που παρουσιάστηκε στην προηγούμενη παράγραφο.

5.2. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ (Zn) ΣΕ ΕΜΠΟΡΙΚΕΣ ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

5.2.1 Γενικά - Μηχανισμός

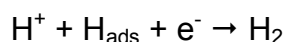
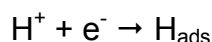
Οι ηλεκτροαποθέσεις ψευδαργύρου και των ορυκτών του είναι υψηλής πρακτικής σημασίας για την βελτίωση της αντίστασης έναντι διάβρωσης (κυρίως υποστρωμάτων σιδήρου κλπ.) [61,62]. Διάφοροι παράγοντες επηρεάζουν την ηλεκτροαπόθεση. Διαφορετικές μορφολογίες και υφές (textures) ηλεκτροαποθέσεων ψευδαργύρου έχουν αναφερθεί μεταβάλλοντας τις παραμέτρους της ηλεκτροαπόθεσης [61,62]. Αυτές οι παράμετροι περιλαμβάνουν την πυκνότητα ρεύματος, τη θερμοκρασία, το pH, την επιφάνεια του υποστρώματος και τη σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού, διάφορα πρόσθετα. [61,62].

Παρόλο που είναι γνωστή η ηλεκτροαπόθεση ψευδαργύρου η διαδικασία της πυρήνωσης και της ανάπτυξης των κρυστάλλων δεν είναι ακόμη πλήρως κατανοητή [61,62]. Κάποιες αναφορές στη βιβλιογραφία υποστηρίζουν ότι η ηλεκτροαπόθεση ψευδαργύρου είναι ταχεία, αυτοκαταλυόμενη και ελεγχόμενη από ηλεκτρονική μεταφορά φορτίου, ενώ άλλες αναφέρουν ότι είναι ελεγχόμενη από τη διάχυση. Πολύ λίγες αναφορές αναφέρουν τις παραμέτρους πυρήνωσης της ηλεκτροαπόθεσης ψευδαργύρου σε υπόστρωμα άνθρακα [61,62]. Το κυριότερο πλεονέκτημα της χρησιμοποίησης ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα για την ηλεκτροαπόθεση ψευδαργύρου είναι το γεγονός ότι πρόκειται για αδρανές υπόστρωμα και είναι δυνατή η μελέτη της πυρήνωσης και ανάπτυξης κρυστάλλων αγνοώντας την αλληλεπίδραση μετάλλου – μετάλλου, σε διαφορετική περίπτωση [61,62].

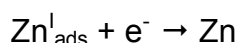
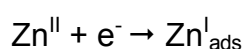
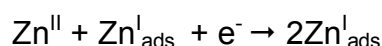
Μηχανισμός Ηλεκτροαπόθεσης Ψευδαργύρου, Zn

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, ο μηχανισμός τη καθοδικής δράσης σε όξινα χλωριούχα ηλεκτρολυτικά λουτρά, περιλαμβάνει τις ακόλουθες ηλεκτρονιακές δράσεις :

α) ένα μέρος του ηλεκτροδίου καλύπτεται από προσροφημένο ατομικό υδρογόνο, το οποίο καταναλώνεται μερικώς κατά την αντίδραση έκλυσης υδρογόνου :



β) όσον αφορά την ηλεκτροκρυστάλλωση του ψευδαργύρου, θεωρείται ότι ανιόντα $\text{Zn}^{\text{I}}_{\text{ads}}$ είναι ασθενώς προσροφημένα στο ηλεκτρόδιο και μπορούν να διαχέονται κατά μήκος της επιφάνειας του ηλεκτροδίου και υφίστανται τις παρακάτω αντιδράσεις :



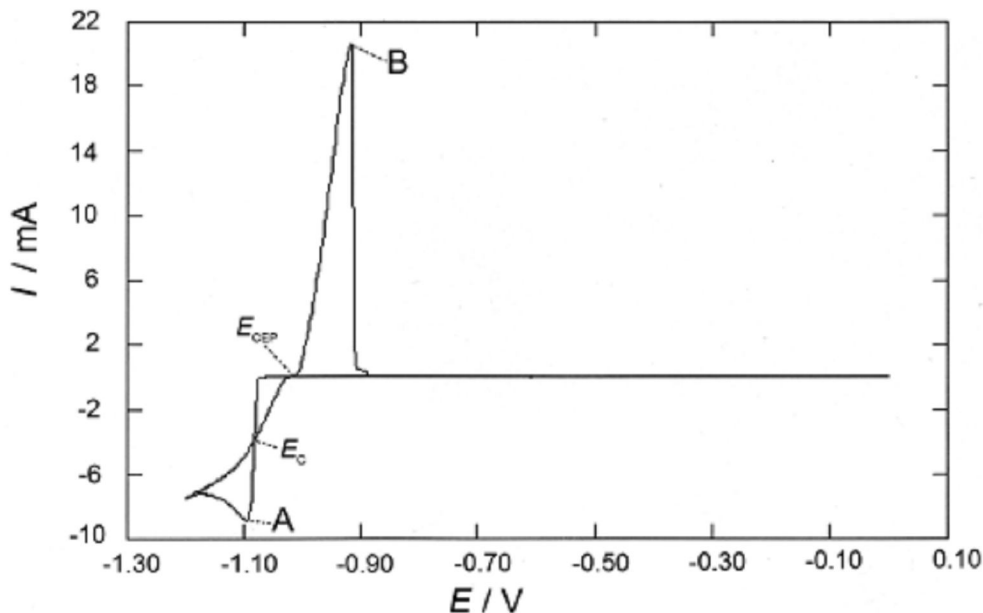
Οι τελευταίες δύο αντιδράσεις οδηγούν στην ανάπτυξη της απόθεσης Zn [63].

Επίσης, όταν κατά την ανοδική σάρωση εμφανίζεται κορυφή οξειδωσης σε αρνητικά δυναμικά π.χ. -0.90 V, αυτή αντιστοιχεί στην κορυφή απογύμνωσης (stripping peak) κάποιας φάσης του Zn, η οποία δημιουργήθηκε στο ηλεκτρόδιο κατά τη διαδικασία πυρήνωσης στην καθοδική δράση. [62,64]

Η παρουσία του βορικού οξέος (H_3BO_3) στο ηλεκτρολυτικό λουτρό έχει ως στόχο να δρα ως ρυθμιστικό μέσο προσελκύοντας τα ιόντα OH^- που σχηματίζονται κοντά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου ως συνέπεια της έκλυσης H_2 . Με αυτό τον τρόπο παρεμποδίζεται η αύξηση του pH στη γειτονιά του ηλεκτροδίου και διατηρείται ο όξινος χαρακτήρας του λουτρού [65].

Με βάση τη βιβλιογραφία [62] στο Σχήμα 5.3 απεικονίζεται ένα τυπικό κυκλικό βολταμογράφημα με ρυθμό σάρωσης 5 mV/s, το οποίο αντιστοιχεί στην απόθεση ψευδαργύρου πάνω σε γραφικό ηλεκτρόδιο άνθρακα (GCE), από διάλυμα που περιέχει 0.5 M ZnCl_2 και 0.4 M H_3BO_3 . Κατά την εμπρόσθια σάρωση του δυναμικού εμφανίζεται η κορυφή A στα -1.098 V. Κατά την αντίστροφη σάρωση του δυναμικού εμφανίζονται δύο διασταυρώσεις (crossovers) EC και ECEP. Το δυναμικό διασταύρωσης EC (-1.090 V) αντιστοιχεί στο σχηματισμό μιας νέας φάσης που περιλαμβάνει μια διαδικασία πυρήνωσης. Επίσης το προηγούμενο δυναμικό συσχετίζεται με ένα ηλεκτροκαταλυτικό σημείο. Το δεύτερο δυναμικό διασταύρωσης ECEP στα -1.02 V και συσχετίζεται με το δυνητικό ισοδύναμο δυναμικό (conditional

equilibrium potential) του ζεύγους Zn^{2+}/Zn^0 . Στην ανοδική περιοχή εμφανίζεται η κορυφή B περίπου στα -0.918 V , της οποίας η ύπαρξη υποδηλώνει την παρουσία αποτεθειμένου ψευδαργύρου κατά την εμπρόσθια σάρωση.



Σχήμα 5.3. Τυπικό κυκλικό βολταμογράφημα που λήφθηκε από το σύστημα GCE (graphite carbon electrode) / 0.5 M ZnCl_2 και $0.4\text{ M H}_3\text{BO}_3$ (pH 4.5). Η σάρωση του δυναμικού ξεκίνησε από τα 0 V προς περισσότερο αρνητικά δυναμικά με ρυθμό σάρωσης 5 mV/s [62]

5.2.2. Διάταξη / Συνθήκες / Παράμετροι ηλεκτροχημικής απόθεσης Zn ασυνεχούς λειτουργίας

Για την απόθεση του Zn μέσω της ασυνεχούς λειτουργίας χρησιμοποιήθηκε η ίδια διάταξη που περιγράφηκε στην παράγραφο 5.1.2. και αφορούσε στην προεπεξεργασία των εμπορικών ινών. Οι συνθήκες της πειραματικής διαδικασίας αναφέρονται στον Πίνακα 5.2. που ακολουθεί. Το χρησιμοποιηθέν διάλυμα ($ZnCl_2$ 0.5 M) είχε pH από 4 έως 4,5 και ρυθμίστηκε με προσθήκη HCl 2 M . Κατά την διάρκεια της ηλεκτροχημικής απόθεσης το pH του διαλύματος προσέγγισε έως και το 3. Για τον προσδιορισμό του pH χρησιμοποιήθηκαν δείκτες (πεχαμετρικά χαρτιά) στο πέρας κάθε σκευής κύκλων και ανάλογα με τη μέτρηση ρυθμιζόταν η οξύτητα του διαλύματος. Αυτό γινόταν με την προσθήκη βορικού οξέος σε μικρές ποσότητες (μερικές σταγόνες κάθε φορά). Όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη παράγραφο η παρουσία του βορικού

οξέος (H_3BO_3) στο ηλεκτρολυτικό λουτρό έχει ρυθμιστικό ρόλο, προσελκύοντας τα ιόντα OH^- που σχηματίζονται κοντά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου ως συνέπεια της έκλυσης H_2 . Συνολικά χρησιμοποιήθηκαν 3 ml για κάθε μια από τις περιπτώσεις του Πίνακα 5.2 με σταδιακή προσθήκη σε κάθε δεύτερο σετ κύκλων.

Πίνακας 5.2. Συνθήκες / παράμετροι ηλεκτροχημικής επεξεργασίας και απόθεσης Zn σε εμπορικές ίνες άνθρακα

ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΗ ΙΝΑ	ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΕΜΠΟΡΙΚΩΝ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ (διάλυμα: H ₂ SO ₄ 5% κ.β., ταχύτητα σάρωσης δυναμικού : 50 mV/s, 20 ή 10 κύκλοι)	ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΑΠΟΘΕΣΗΣ Zn (διάλυμα: ZnCl ₂ 0.5 M, pH = 4 - 4.5 ρυθμισμένο με HCl 2 M)					
		Περιοχή Σάρωσης Δυναμικού (V)	Κυκλική βολταμετρία (σύμβολο : cv)			Ποτενσιοστατική μέθοδος (σύμβολο : p)	
			Περιοχή σάρωσης δυναμικού (V)	Ταχύτητα mV/s	Κύκλοι / χρόνος απόθεσης c/h (σύμβολο : h)	Δυναμικό (V)	Χρόνος απόθεσης (h)
ΚΩΔΙΚΟΣ (σύμβολο : CF)	(σύμβολο : N, W ₂₀ , W ₁₀)						
CF-Zn-cv-20c	–	-1.3 → +0.1 → -1.3	10	20/1h33min	–		
CF-Zn-cv-50c-bc*				50/3h53min			
CF-Zn-cv-40c-bc*		-1.3 → -0.5 → -1.3	10	40/1h47min	–	–	
CF-N-Zn-cv-20c	-1 → +1.5 → -1 (N)	-1.3 → +0.1 → -1.3	10	20/1h33min	–	–	
CF-W ₂₀ -Zn-cv-20c		-1.3 → +0.1 → -1.3		20/1h33min			
CF-W ₂₀ -Zn-cv-50c	-3 → +3 → -3 (W)		10	50/3h53min	–	–	
CF-W ₁₀ -Zn-cv-25c-bc*		-1.3 → -0.5 → -1.3		25/1h6min			
CF-W-Zn-p-0.25h						0.25(15min)	
CF-W-Zn-p-0.5h	-3 → +3 → -3 (W ₂₀)	–	–	–	-1.1	0.5 (30min)	
CF-W-Zn-p-2h						2 (120min)	

5.2.3. Διάταξη / Συνθήκες / Παράμετροι ηλεκτροχημικής απόθεσης Zn συνεχούς λειτουργίας

Η χρησιμοποιούμενη διάταξη είναι η ίδια με την περίπτωση της επεξεργασίας των εμπορικών ινών και περιγράφηκε αναλυτικά στην παράγραφο 5.1.3. Το χρησιμοποιούμενο διάλυμα είναι και σε αυτή την περίπτωση $ZnCl_2$ 0.5 M και οι συνθήκες αναφέρονται αναλυτικά στον Πίνακα 5.2.

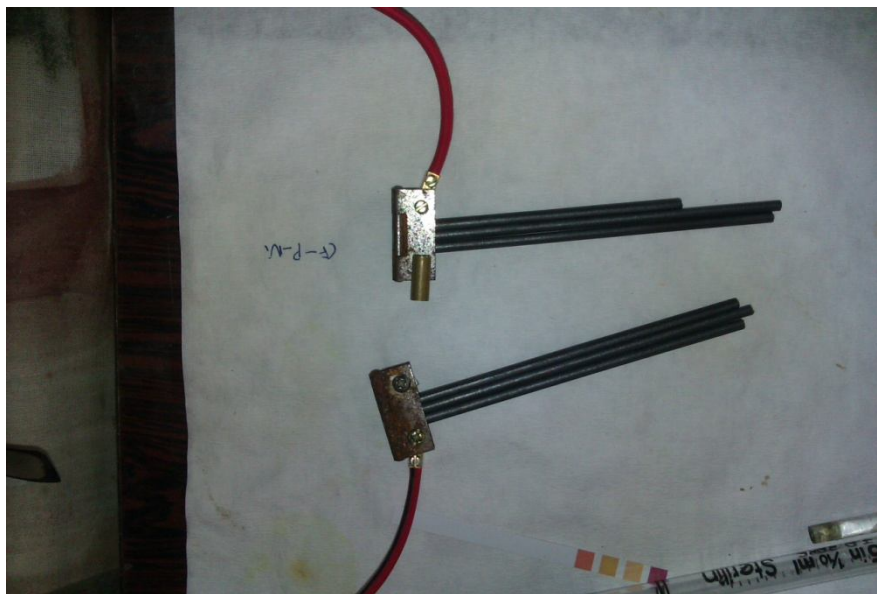
Σε αυτό το σημείο είναι ενδιαφέρον να αναφέρουμε ότι τα δύο ηλεκτρόδια του κελιού, αν και θα έπρεπε να είναι αδρανή, διαβρώνονται επιφανειακά. Αυτό επιβεβαιώθηκε και από τις στοιχειακές αναλύσεις των δοκιμίων, αλλά και μέσω απλής παρατήρησης όταν κατά την διάρκεια ενός πειράματος χρησιμοποιήθηκαν δύο ηλεκτρόδια από χαλκό. Το έντονο κόκκινο χρώμα του χαλκού εντοπίστηκε πάνω στην ίνα ήδη μετά από τους πρώτους κύκλους απόθεσης. Για τον περιορισμό του ανωτέρω φαινομένου τελικά επιλέχθηκαν αρχικά ηλεκτρόδια άνθρακα ως τα πλέον κατάλληλα (ίδιο υλικό με την ίνα). Με την πάροδο του χρόνου όμως παρατηρήθηκε ότι τα ηλεκτρόδια αυτά έχαναν μάζα μετά από μεγάλη χρήση κατά την ηλεκτροχημική προ-επεξεργασία των ινών άνθρακα. Για το λόγο αυτό τελικά επιλέχθηκαν να χρησιμοποιηθούν ηλεκτρόδια ανοξειδωτου χάλυβα. Στις φωτογραφίες που ακολουθούν φαίνονται τόσο τα διαβρωμένα ηλεκτρόδια (ανοξειδωτα στο Σχήμα 5.4 και χάλκινα στο Σχήμα 5.5) όσο και τα ηλεκτρόδια άνθρακα που κατασκευάστηκαν στο εργαστήριο (Σχήμα 5.6).



Σχήμα 5.4. Το ηλεκτρόδιο αριστερά είναι πριν χρησιμοποιηθεί και το δεξιά μετά από 40 κύκλους ηλεκτροχημικής επεξεργασίας



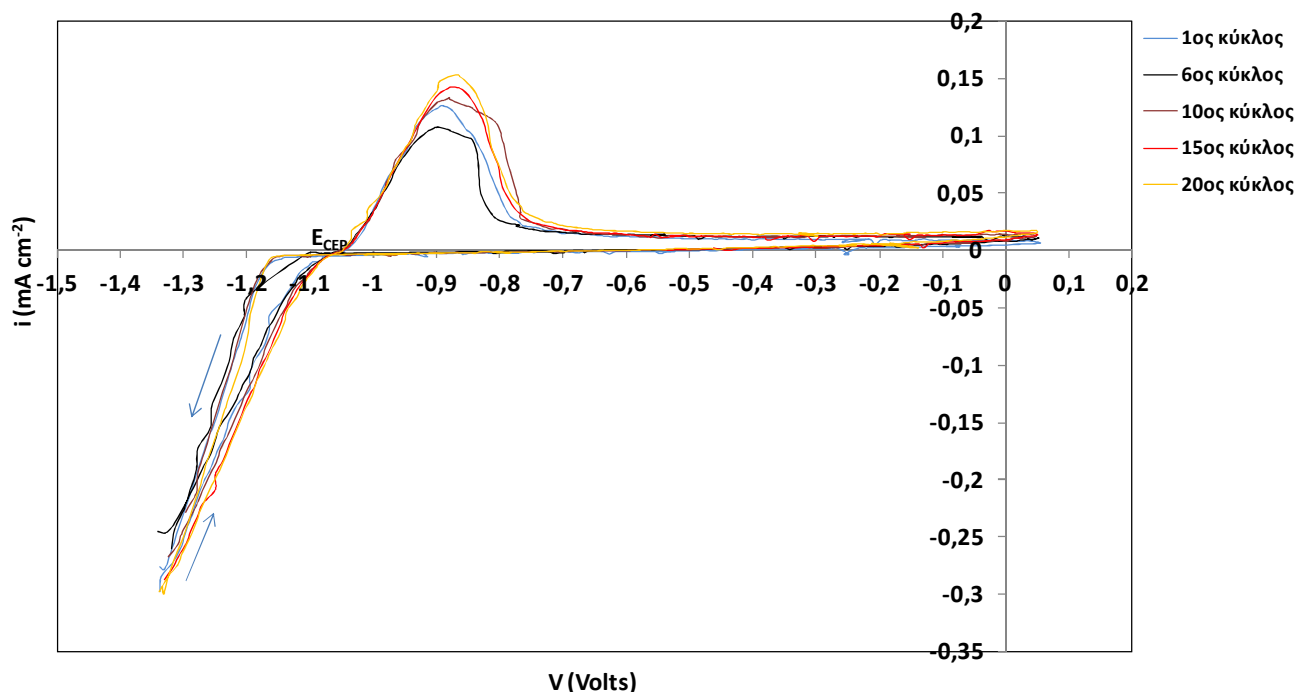
Σχήμα 5.5. Τα χάλκινα ηλεκτρόδια που κατασκευάστηκαν στο εργαστήριο, μετά από 40 κύκλους ηλεκτροχημικής επεξεργασίας. Τα σημάδια της διάβρωσης είναι εμφανή



Σχήμα 5.6. Τα ηλεκτρόδια άνθρακα που κατασκευάστηκαν στο εργαστήριο

5.3. Αποτελέσματα

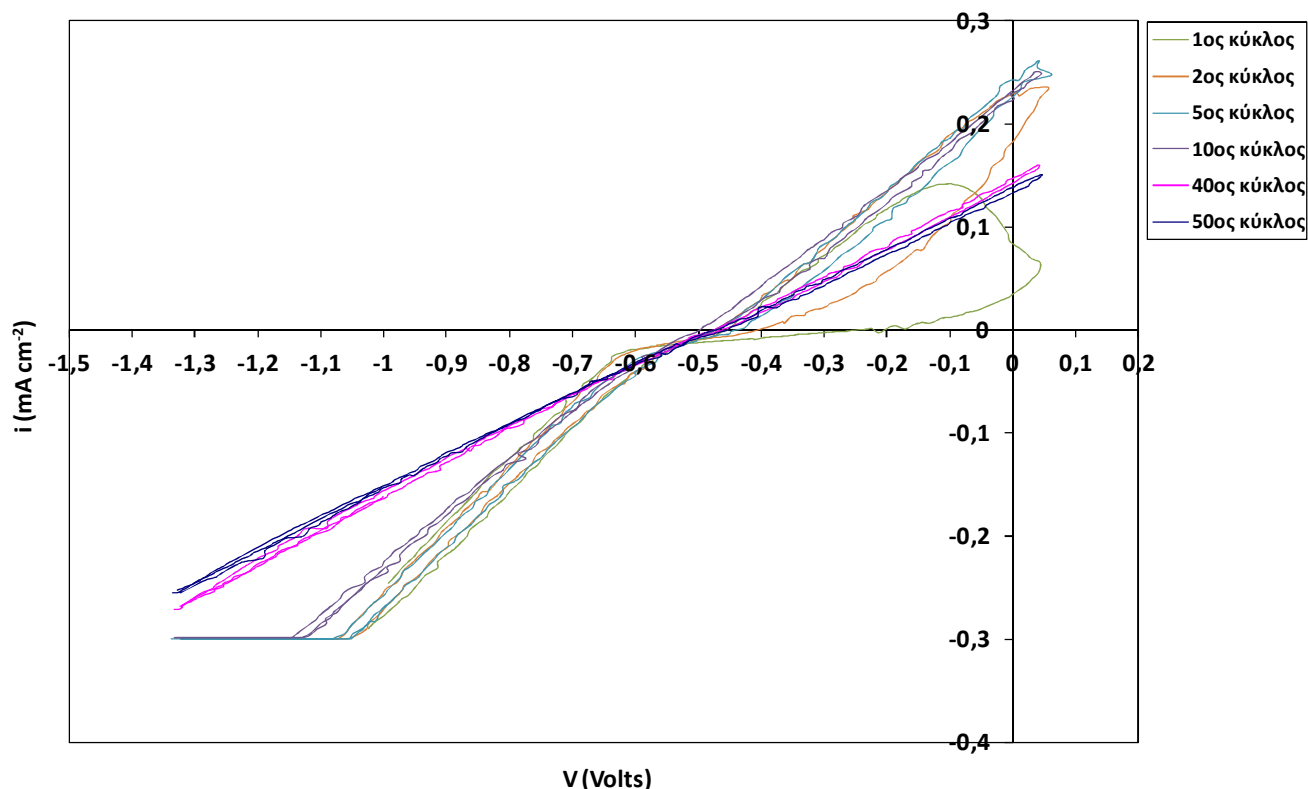
Παρακάτω παρουσιάζονται τα κυκλικά βολταμογραφήματα των περιπτώσεων του Πίνακα 5.2.



Σχήμα 5.7. Κυκλικά βολταμογραφήματα ηλεκτροαπόθεσης Zn σε συνθήκες **ασυνεχούς** λειτουργίας, στην εμπορική ίνα άνθρακα (κωδικός **CF-Zn-cv-20c**). Περιοχή σάρωσης δυναμικού: $-1.3 \rightarrow +0.1 \rightarrow -1.3$ V, ταχύτητα σάρωσης δυναμικού : 10 mV/s, κύκλοι απόθεσης : 20

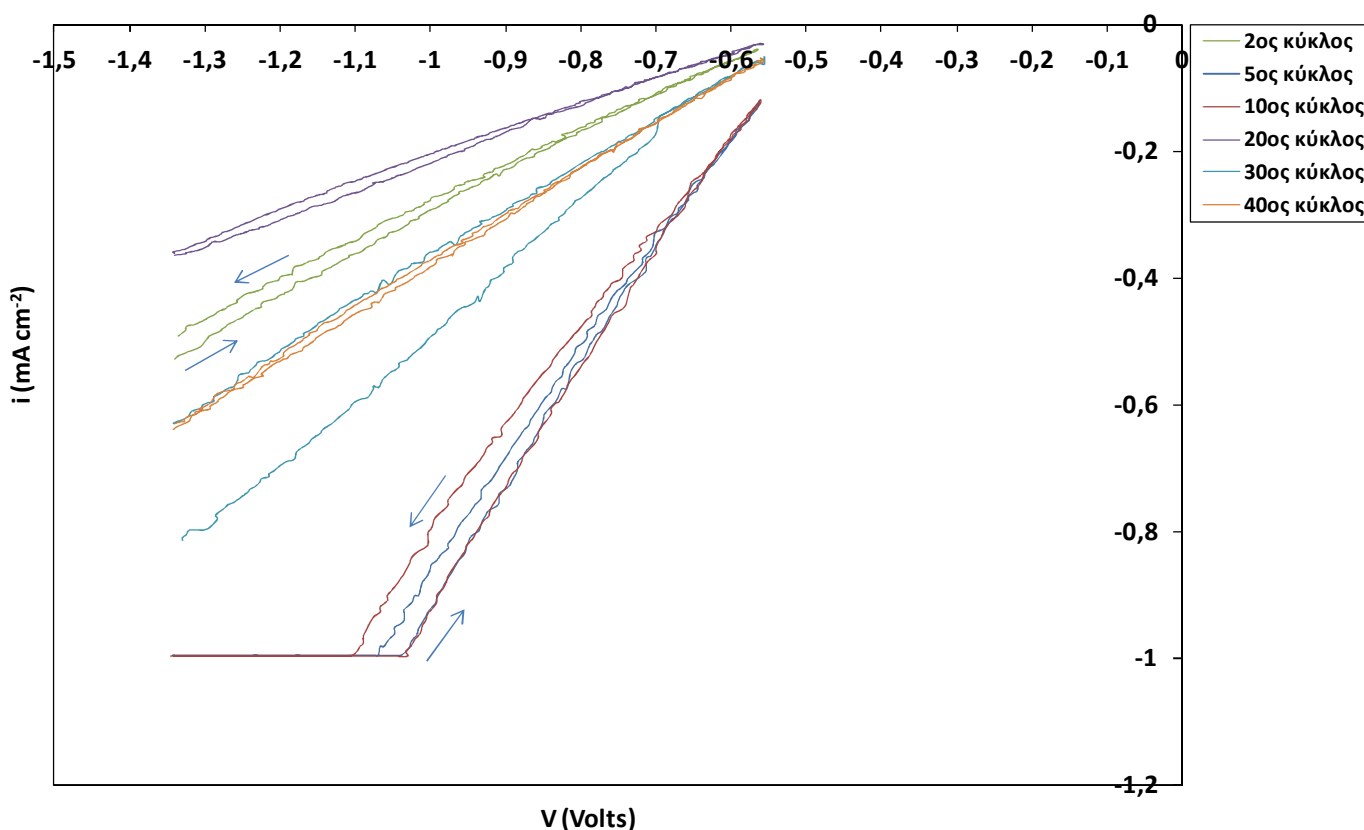
Στο Σχήμα 5.7 παρουσιάζονται τα κυκλικά βολταμογραφήματα ηλεκτροαπόθεσης Zn, σε συνθήκες **ασυνεχούς** λειτουργίας, στην εμπορική ίνα άνθρακα (κωδικός Com.), η οποία πραγματοποιήθηκε σε μικρό ηλεκτρολυτικό κελί. Η έναρξη της σάρωσης του δυναμικού από τα -1.3 V, ταυτίζεται με τις καθοδικές δράσεις έκλυσης H_2 και απόθεσης Zn, σύμφωνα με τις δράσεις που περιγράφηκαν στο μηχανισμό (§5.2.1). Ακολούθως εμφανίζεται μια ανοδική κορυφή στα -0.87 V (για τον 1^ο κύκλο) που αντιστοιχεί στην κορυφή απογύμνωσης (stripping peak) κάποιας φάσης του Zn, η οποία δημιουργήθηκε στο ηλεκτρόδιο κατά τη διαδικασία πυρήνωσης στην καθοδική δράση (§5.2.1). Η ανοδική σάρωση συνεχίζει μέχρι τα $+0.1$ V, με σχεδόν μηδενική πυκνότητα ρεύματος και ακολούθως αντιστρέφεται η φορά σάρωσης μέχρι τα -1.3 V. Σε δυναμικό -1.07 V παρατηρείται διασταύρωση της ανοδικής και καθοδικής σάρωσης και καλείται ως δυνητικό ισοδύναμο

δυναμικό E_{CEP} του ζεύγους $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0$ (conditional equilibrium potential, E_{CEP}). Με την αύξηση των κύκλων επεξεργασίας παρατηρείται μια πολύ μικρή μετατόπιση της ανοδικής κορυφής σε ηλεκτροθετικότερα δυναμικά, $-0.87 \text{ V} - -0.90 \text{ V}$, καθώς και αύξηση της πυκνότητας ρεύματος ($0.11 - 0.15 \text{ mA/cm}^2$) από τον 6^ο μέχρι τον 20^ο κύκλο.



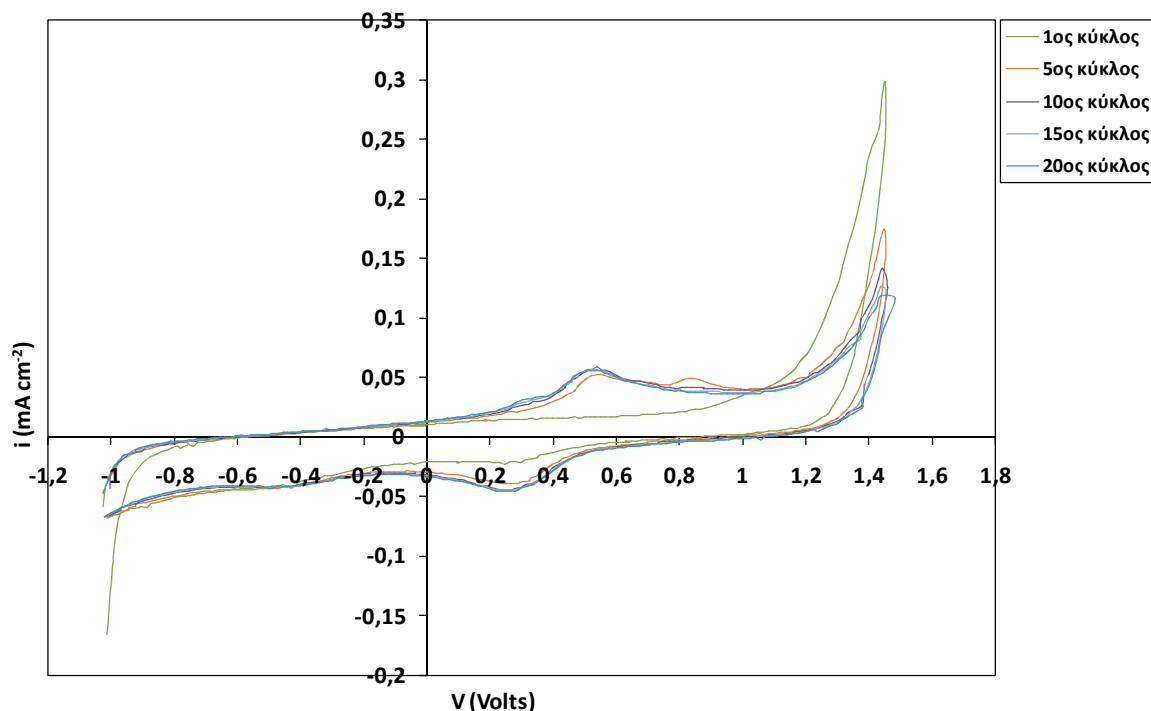
Σχήμα 5.8. Κυκλικά βολταμογραφήματα ηλεκτροαπόθεσης Zn σε συνθήκες **ασυνεχούς** λειτουργίας, στην εμπορική ίνα άνθρακα (κωδικός **CF-Zn-cv-50c-bc***). Περιοχή σάρωσης δυναμικού: $-1.3 \rightarrow +0.1 \rightarrow -1.3 \text{ V}$, ταχύτητα σάρωσης δυναμικού : 10 mV/s , κύκλοι απόθεσης : 50

Στο Σχήμα 5.8 παρουσιάζονται τα κυκλικά βολταμογραφήματα ηλεκτροαπόθεσης Zn, σε συνθήκες **ασυνεχούς** λειτουργίας σε μεγάλο κελί, στην εμπορική ίνα άνθρακα (κωδικός **CF-Zn-cv-50c-bc***). Οι καθοδικές δράσεις έκλυσης H_2 και απόθεσης Zn πραγματοποιούνται από τα -1.3 V μέχρι το δυναμικό ισοδύναμο δυναμικό E_{CEP} του ζεύγους $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0$ που εμφανίζεται περίπου στα -0.7 V . Κατά τον 1^ο κύκλο σάρωσης εμφανίζεται ανοδική κορυφή περίπου στα -0.1 V , η οποία εμπίπτει στην περιοχή δυναμικών που αντιστοιχούν στην εκρόφιση του ασθενώς ροφημένου υδρογόνου H_w [55,66,67], και η οποία δεν εμφανίζεται σε κανένα από τους υπόλοιπους κύκλους ηλεκτροαπόθεσης.



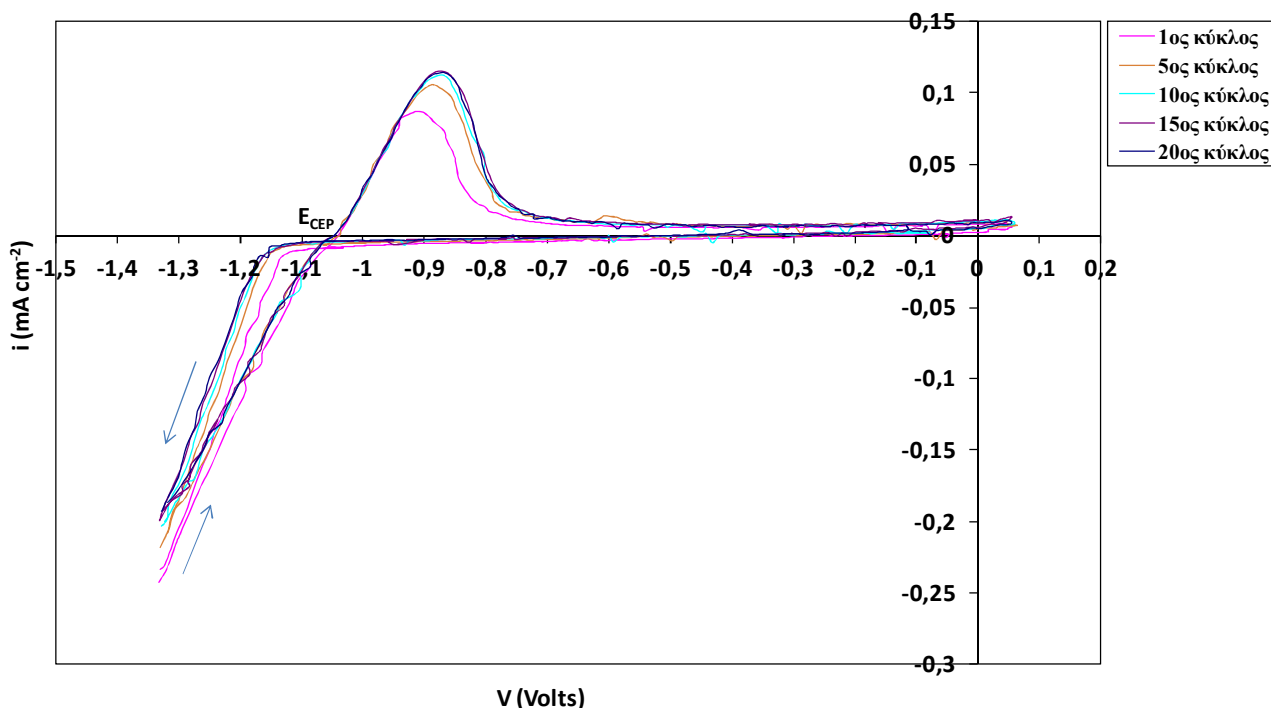
Σχήμα 5.9. Κυκλικά βολταμογραφήματα ηλεκτροαπόθεσης Zn σε συνθήκες **ασυνεχούς** λειτουργίας, στην εμπορική ίνα άνθρακα (κωδικός **CF-Zn-cv-40c-bc***). Περιοχή σάρωσης δυναμικού: $-1.3 \rightarrow -0.5 \rightarrow -1.3$ V, ταχύτητα σάρωσης δυναμικού : 10 mV/s, κύκλοι απόθεσης : 40

Στο Σχήμα 5.9 παρουσιάζονται τα κυκλικά βολταμογραφήματα ηλεκτροαπόθεσης Zn, σε συνθήκες **ασυνεχούς** λειτουργίας σε μεγάλο κελί, στην εμπορική ίνα άνθρακα (κωδικός **CF-Zn-cv-40c-bc***). Οι καθοδικές δράσεις έκλυσης H_2 και απόθεσης Zn πραγματοποιούνται από τα -1.3 V μέχρι το δυνητικό ισοδύναμο δυναμικό E_{CEP} του ζεύγους Zn^{2+}/Zn^0 που εμφανίζεται περίπου στα -0.7 V. Δεν εμφανίζεται καθόλου ανοδική κορυφή στα συγκεκριμένα βολταμογραφήματα. Λαμβάνοντας υπόψη τα βολταμογραφήματα του Σχήματος 2, επιλέχθηκε η περιοχή σάρωσης $-1.3 \rightarrow -0.5$ V έτσι ώστε να ελαττωθεί ο χρόνος συνεχούς ηλεκτροαπόθεσης Zn στις ίνες άνθρακα.



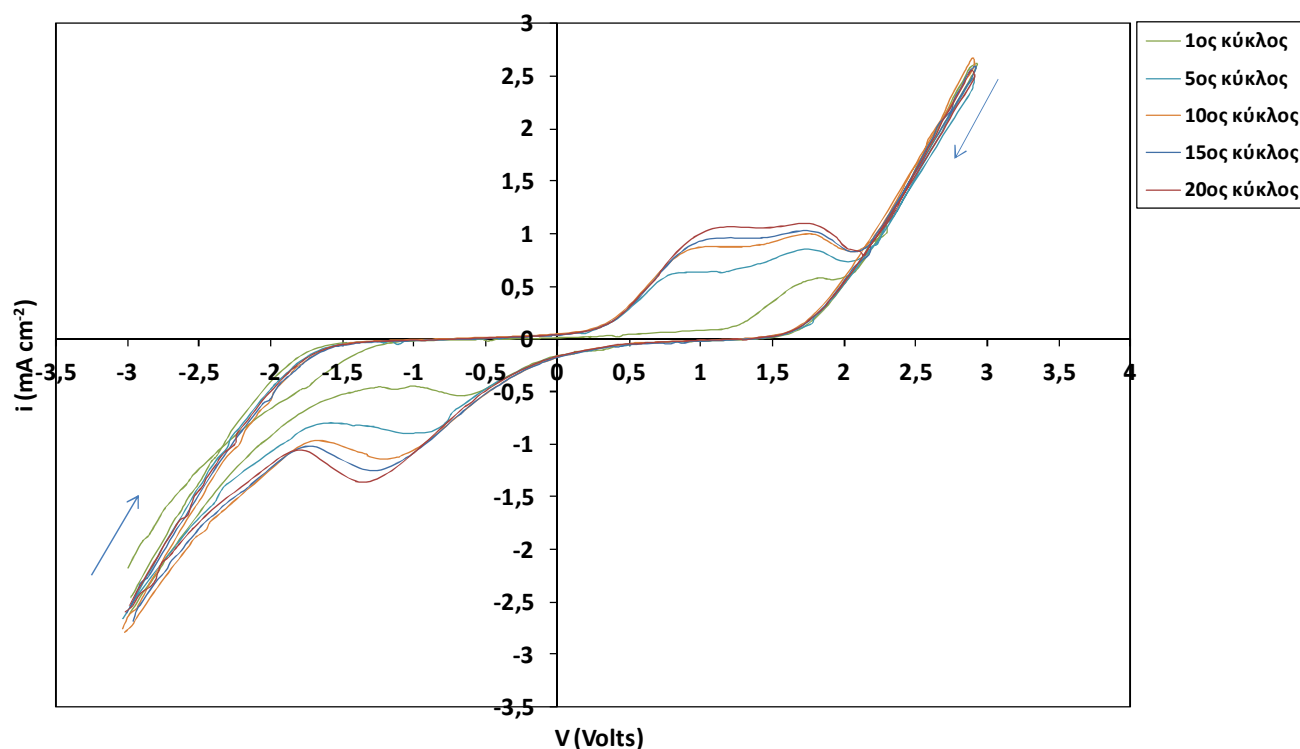
Σχήμα 5.10. Κυκλικά βολταμογραφήματα ηλεκτροχημικής επεξεργασίας σε συνθήκες **ασυνεχούς** λειτουργίας, στην εμπορική ίνα άνθρακα (κωδικός **CF-N**). Περιοχή σάρωσης δυναμικού : $-1 \rightarrow +1.5 \rightarrow -1$ V (στενή/N), ταχύτητα σάρωσης δυναμικού : 50 mV/s, κύκλοι σάρωσης : 20

Στο Σχήμα 5.10 παρουσιάζονται της τα κυκλικά βολταμογραφήματα της ηλεκτροχημικής επεξεργασίας των ινών άνθρακα, σε συνθήκες **ασυνεχούς** λειτουργίας σε μικρό κελί, στη στενή περιοχή δυναμικού, W, ($-1V \rightarrow +1.5V \rightarrow -1V$) (κωδικός **CF-N**). Εκκινώντας την κυκλική σάρωση του δυναμικού από -1 V και ακολουθώντας την πορεία του βέλους από αριστερά προς δεξιά, δηλ. από καθοδικά προς ανοδικά δυναμικά μέχρι $+1.5$ V, στον 1^ο κύκλο επεξεργασίας δεν εμφανίζεται ανοδική κορυφή. Από τον 2^ο μέχρι και τον 20^ο κύκλο εμφανίζεται ανοδική κορυφή (περίπου στα $+0.5$ V), οδηγώντας στη δημιουργία 'επιφανειακών οξειδίων' ('surface oxides') τύπου κινουειδών οξειδίων (quinone-like oxides) [55,68]. Κατά την αντίστροφη σάρωση του δυναμικού μέχρι την αρχική τιμή του δηλ. από $+1.5$ V έως -1 V εμφανίζεται μια καθοδική κορυφή σε θετική τιμή δυναμικού στο ίδιο εύρος δυναμικού ($+0.24$ V) για όλους τους κύκλους επεξεργασίας (1^ο έως 20^ο), που αποδίδεται στην αναγωγή κινουειδών ομάδων προς δομές υδροκινονών. Η πυκνότητα ρεύματος καθώς και το φορτίο της ανοδικής και καθοδικής κορυφής δεν μεταβάλλονται σημαντικά με την αύξηση των κύκλων επεξεργασίας (1^ο έως 20^ο κύκλο).



Σχήμα 5.11. Κυκλικά βολταμογραφήματα ηλεκτροαπόθεσης Zn, σε συνθήκες **ασυνεχούς** λειτουργίας, στην προεπεξεργασμένη εμπορική ίνα άνθρακα στη στενή περιοχή δυναμικού, N, (-1→+1.5→-1 V) (κωδικός **CF-N-Zn-cv-20c**). Περιοχή σάρωσης δυναμικού: -1.3→+0.1→-1.3 V, ταχύτητα σάρωσης δυναμικού : 10 mV/s, κύκλοι απόθεσης : 20

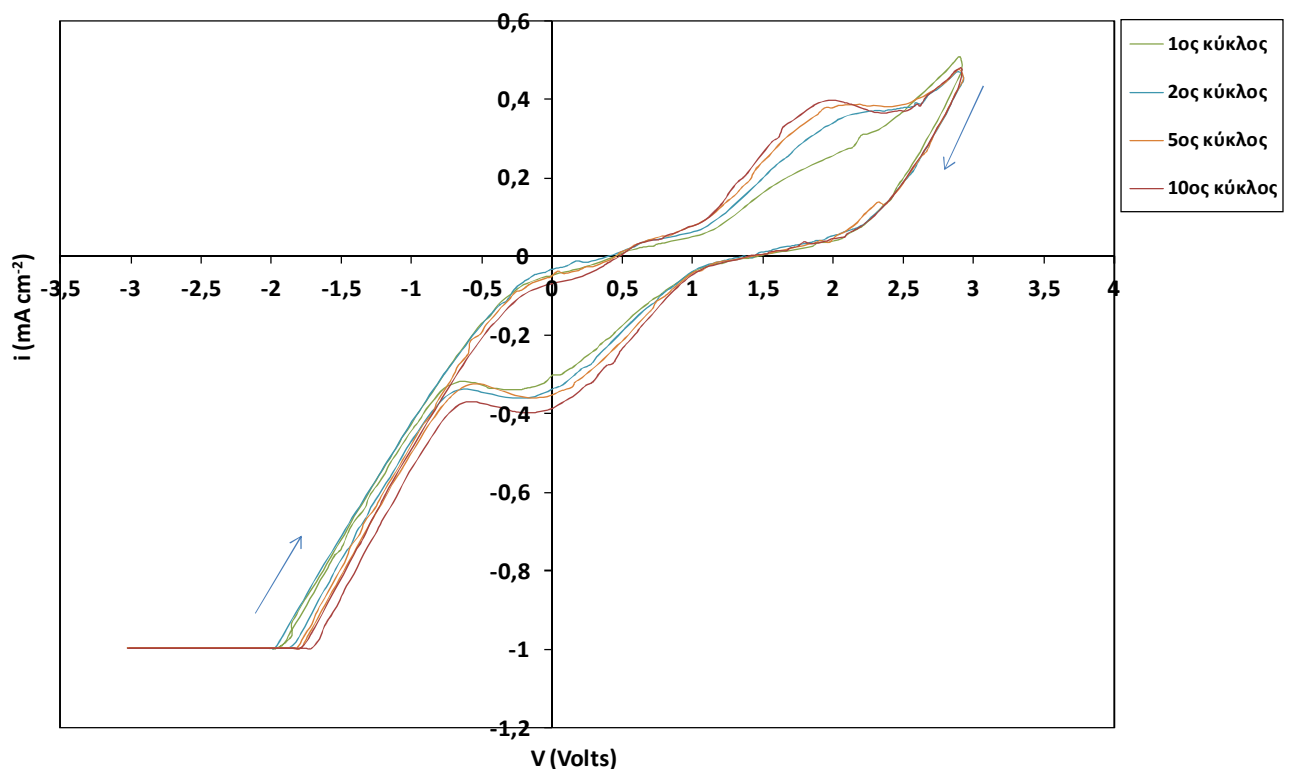
Στο Σχήμα 5.11 παρουσιάζονται τα κυκλικά βολταμογραφήματα ηλεκτροαπόθεσης Zn, σε συνθήκες **ασυνεχούς** λειτουργίας σε μικρό κελί, στην προεπεξεργασμένη εμπορική ίνα άνθρακα στη στενή περιοχή δυναμικού, N, (-1V→+1.5V→-1V) (κωδικός Com.-N-Zn-20c). Οι συγκεκριμένες ίνες εμφανίζουν ίδιας μορφής βολταμογραφήματα απόθεσης Zn με την εμπορική μη ηλεκτροχημικά προεπεξεργασμένη ίνα, με μόνη διαφορά τη μικρότερη πυκνότητα ρεύματος της ανοδικής κορυφής στις συγκεκριμένες ίνες (0.09 - 0.12 mA/cm²). Οι καθοδικές δράσεις έκλυσης H₂ και απόθεσης Zn πραγματοποιούνται από τα -1.3 V μέχρι το δυναμικό ισοδύναμο δυναμικό E_{CEP} του ζεύγους Zn²⁺/Zn⁰ που εμφανίζεται στα -1.07 V. Η ανοδική κορυφή απογύμνωσης φάσης του Zn εμφανίζεται για τον 1^ο κύκλο στα -0.91 V και μετατοπίζεται προς ηλεκτροθετικότερες τιμές δυναμικού με την αύξηση των κύκλων επεξεργασίας μεταξύ -0.91 V – -0.87 V, καθώς παρατηρείται και αύξηση της πυκνότητας ρεύματος της συγκεκριμένης κορυφής αυξανόμενων των κύκλων απόθεσης.



Σχήμα 5.12α. Κυκλικά βολταμογραφήματα ηλεκτροχημικής επεξεργασίας σε συνθήκες **ασυνεχούς** λειτουργίας (μικρό κελί), στην εμπορική ίνα άνθρακα (κωδικός **CF-W₂₀**). Περιοχή σάρωσης δυναμικού: $-3 \rightarrow +3 \rightarrow -3$ V (ευρεία/W), ταχύτητα σάρωσης δυναμικού : 50 mV/s, κύκλοι σάρωσης : 20

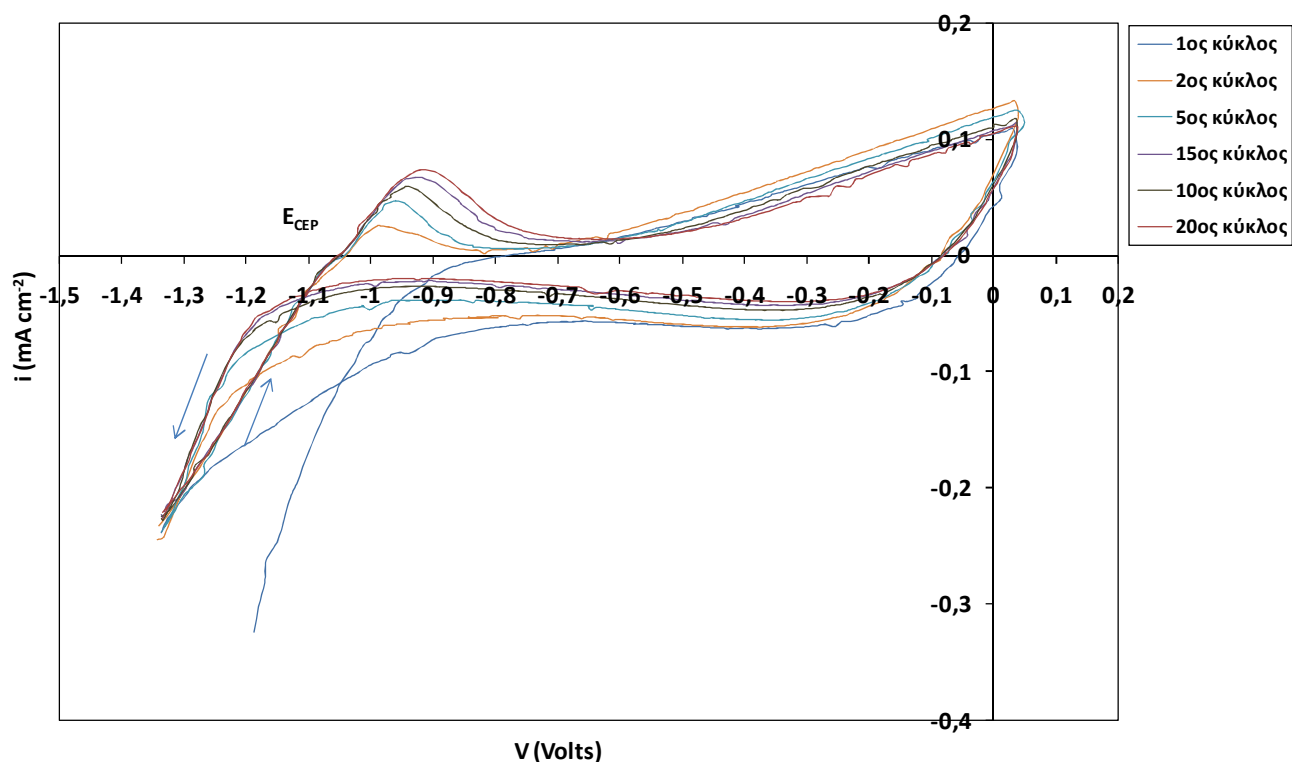
Στο Σχήμα 5.12α παρουσιάζονται τα κυκλικά βολταμογραφήματα της ηλεκτροχημικής επεξεργασίας των ινών άνθρακα, σε συνθήκες **ασυνεχούς** λειτουργίας σε μικρό κελί, στην ευρεία περιοχή δυναμικού, W, ($-3V \rightarrow +3V \rightarrow -3V$) (κωδικός **CF-W₂₀**). Εκκινώντας την κυκλική σάρωση του δυναμικού από -3 V και ακολουθώντας την πορεία του βέλους από αριστερά προς δεξιά, δηλ. από καθοδικά προς ανοδικά δυναμικά μέχρι $+3$ V, στον 1^ο κύκλο επεξεργασίας εμφανίζεται μια μικρή ανοδική κορυφή στα $+1.8$ V, η οποία στον 2^ο κύκλο επεξεργασίας μετατοπίζεται ελαφρώς προς τα δεξιά (περισσότερο θετικές τιμές δυναμικού) και ταυτόχρονα διευρύνεται (περιοχή $+0.8$ έως $+1.8$ V). Η πυκνότητα ρεύματος της ανοδικής κορυφής αυξάνεται με την αύξηση των κύκλων επεξεργασίας. Με βάση τη βιβλιογραφία [55,68] η ανοδική κορυφή αντιστοιχεί στις κορυφές σχηματισμού γραφικών αλάτων τύπου sr^2 stage II (εμφωλιασμένο ανιόν ανά δύο επίπεδα γραφενίου), $C_{48}^+HSO_4^- \cdot 2H_2SO_4$ (στα $+1.0$ V), stage I, $C_{24}^+HSO_4^- \cdot 2H_2SO_4$ (εμφωλιασμένο ανιόν ανά επίπεδο γραφενίου) και στο σχηματισμό των καλούμενων 'οξειδίων ατελειών' ('defect oxides') που προέρχονται από ελαττωματικές θέσεις τις γραφικής δομής (στα $+1.2$ V), καθώς επίσης και σε περαιτέρω οξειδωση προς το μερικώς ομοιοπολικό γραφικό οξείδιο

‘GO’ (στα +1.5V). Σε ηλεκτροθετικότερες τιμές δυναμικού (πέραν του ανοδικού ορίου δυναμικού / anodic p.l.) η αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος αντιστοιχεί σε έκλυση οξυγόνου ως το κύριο προϊόν, εξαιτίας αντιδράσεων διάσπασης του ηλεκτρολύτη κατά την ηλεκτρόλυση. Επιπρόσθετα δημιουργούνται τα παραπροϊόντα CO και CO₂ από αποικοδόμηση των οξυγονούχων ομάδων των ινών άνθρακα εξαιτίας της υπερ-οξειδωσής τους. Κατά την αντίστροφη σάρωση του δυναμικού μέχρι την αρχική τιμή του δηλ. από +3 V έως -3 V εμφανίζεται μια καθοδική κορυφή σε αρνητική τιμή δυναμικού στον 1^ο κύκλο επεξεργασίας, η οποία με την αύξηση των κύκλων επεξεργασίας μετατοπίζεται προς τα αριστερά (από -0.7 V έως -1.4 V) και αυξάνεται η πυκνότητα ρεύματός της. Η καθοδική κορυφή αντιστοιχεί στην αναγωγή των ‘επιφανειακών οξειδίων’ (‘surface oxides’), των ‘οξειδίων ατελειών’ (‘defect oxides’) και των ‘μερικώς αναγόμενων GO’ (‘partially reduced GO’) (στα -0.5 V) [55,68]. Σε ηλεκτροαρνητικότερες τιμές δυναμικού (πέραν του καθοδικού ορίου δυναμικού / cathodic p.l.) η αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος αντιστοιχεί σε έκλυση υδρογόνου εξαιτίας αντιδράσεων διάσπασης του ηλεκτρολύτη κατά την ηλεκτρόλυση.



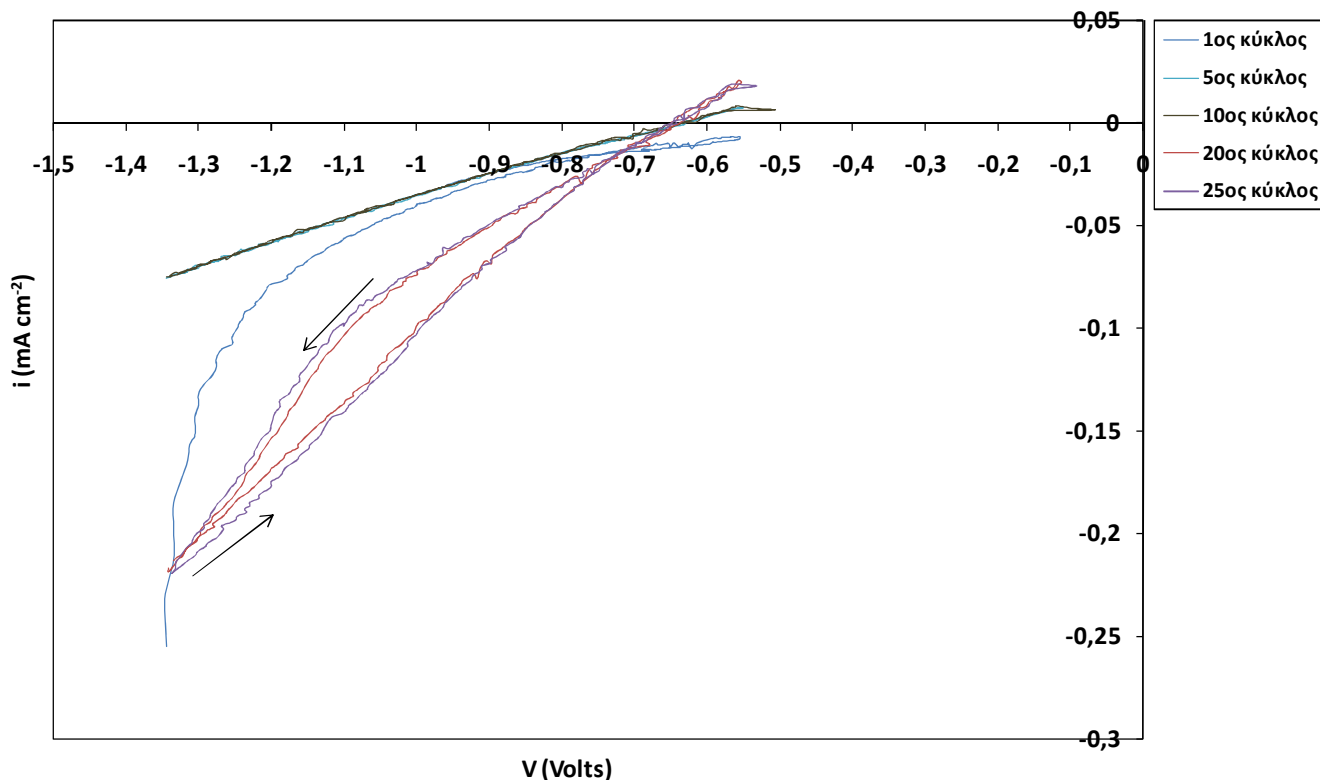
Σχήμα 5.12β. Κυκλικά βολταμογραφήματα ηλεκτροχημικής επεξεργασίας σε συνθήκες **συνεχούς** λειτουργίας (μεγάλο κελί), στην εμπορική ίνα άνθρακα (κωδικός **CF-W₁₀**). Περιοχή σάρωσης δυναμικού: -3→+3→-3 V (ευρεία/W), ταχύτητα σάρωσης δυναμικού : 50 mV/s, κύκλοι σάρωσης : 10

Στο Σχήμα 5.12β παρουσιάζονται τα κυκλικά βολταμογραφήματα της ηλεκτροχημικής επεξεργασίας των ινών άνθρακα, σε συνθήκες **συνεχούς** λειτουργίας σε μεγάλο κελί, στην ευρεία περιοχή δυναμικού, W, (-3→+3→-3V) (κωδικός **CF-W₁₀**). Συγκρίνοντας τα κυκλικά βολταμογραφήματα της συγκεκριμένης ηλεκτροχημικής επεξεργασίας στο μικρό κελί (Σχήμα 5.1A) και στο μεγάλο κελί (Σχήμα 5.3), στη δεύτερη περίπτωση παρατηρείται μετατόπιση των βολταμογραφημάτων (συμπεριλαμβανομένων των ανοδικών και καθοδικών κορυφών) προς ηλεκτροθετικότερες τιμές δυναμικού. Επίσης πολύ σημαντική διαφορά είναι ότι δεν παρατηρείται απότομη αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος (σε θετικά δυναμικά) που αντιστοιχεί σε έκλυση οξυγόνου ως το κύριο προϊόν, εξαιτίας αντιδράσεων διάσπασης του ηλεκτρολύτη κατά την ηλεκτρόλυση, παρόλο που το δυναμικό οξειδωσης φθάνει την τιμή των +3.0 V. Αυτό διαπιστώθηκε και με οπτική παρατήρηση κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων, όπου κατά την ανοδική σάρωση του δυναμικού μεταξύ +2.0 και +3.0 V δεν ήταν έντονο το φαινόμενο σχηματισμού φυσαλίδων O₂ στην επιφάνεια των ινών άνθρακα ως ηλεκτροδίων εργασίας. Αντίθετα, η περιοχή έκλυσης H₂ ξεκινάει νωρίτερα από τα -0.3 V διεξάγοντας το πείραμα στο μεγάλο κελί και αυτό φαίνεται και στα κυκλικά βολταμογραφήματα αλλά και με οπτική παρατήρηση κατά την καθοδική σάρωση του δυναμικού από 0 έως -3.0 V. Η διαφορετική αυτή συμπεριφορά οφείλεται στο είδος των αντίθετων ηλεκτροδίων όπου στο μικρό κελί πρόκειται για χημικά αδρανή ηλεκτρόδια λευκοχρύσου (Pt) ενώ στο μεγάλο κελί τα αντίθετα ηλεκτρόδια είναι ανοξειδωτού χάλυβα.



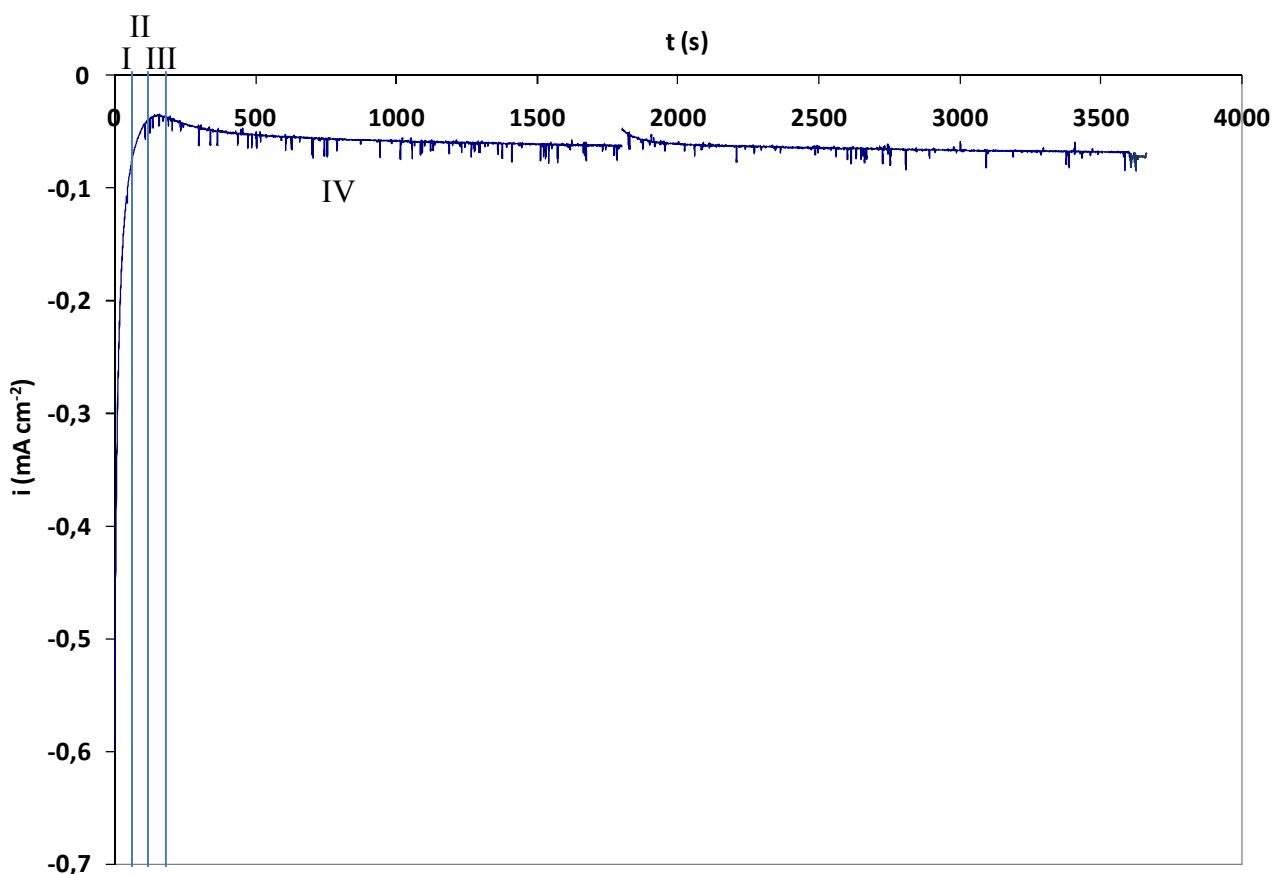
Σχήμα 5.13. Κυκλικά βολταμογραφήματα ηλεκτροαπόθεσης Zn, σε συνθήκες **ασυνεχούς** λειτουργίας, στην προεπεξεργασμένη εμπορική ίνα άνθρακα στην ευρεία περιοχή δυναμικού, W, (-3→+3→-3 V) (κωδικός **CF-W₂₀-Zn-cv-20c**). Περιοχή σάρωσης δυναμικού : -1.3→ +0.1→-1.3V, ταχύτητα σάρωσης δυναμικού : 10 mV/s, κύκλοι απόθεσης : 20

Στο Σχήμα 5.13 παρουσιάζονται τα κυκλικά βολταμογραφήματα ηλεκτροαπόθεσης Zn, σε συνθήκες **ασυνεχούς** λειτουργίας σε μικρό κελί, στην προεπεξεργασμένη εμπορική ίνα άνθρακα στην ευρεία περιοχή δυναμικού, W, (-3V→+3V→-3V) (κωδικός **CF-W₂₀-Zn-cv-20c**). Οι συγκεκριμένες ίνες εμφανίζουν ίδιας μορφής βολταμογραφήματα απόθεσης Zn με την εμπορική μη ηλεκτροχημικά προεπεξεργασμένη ίνα, με μόνη διαφορά τη μικρότερη πυκνότητα ρεύματος της ανοδικής κορυφής στις συγκεκριμένες ίνες (0.03 - 0.07 mA/cm²). Οι καθοδικές δράσεις έκλυσης H₂ και απόθεσης Zn πραγματοποιούνται από τα -1.3 V μέχρι το δυναμικό ισοδύναμο δυναμικό E_{CEP} του ζεύγους Zn²⁺/Zn⁰ που εμφανίζεται περίπου στα -1.1 V. Στον 1^ο κύκλο δεν εμφανίζεται ανοδική κορυφή απογύμνωσης φάσης του Zn ενώ στον 2^ο κύκλο αυτή εμφανίζεται στα -0.99 V και μετατοπίζεται προς ηλεκτροθετικότερες τιμές δυναμικού με την αύξηση των κύκλων επεξεργασίας μεταξύ -0.99 V – -0.91 V, καθώς παρατηρείται και αύξηση της πυκνότητας ρεύματος της συγκεκριμένης κορυφής αυξανόμενων των κύκλων απόθεσης.



Σχήμα 5.14. Κυκλικά βολταμογραφήματα ηλεκτροαπόθεσης Zn, σε συνθήκες **συνεχούς** λειτουργίας, στην προεπεξεργασμένη εμπορική ίνα άνθρακα στην ευρεία περιοχή δυναμικού, W, (-3→+3→-3V) (κωδικός **CF-W₁₀-Zn-cv-25c-bc***). Περιοχή σάρωσης δυναμικού: -1.3→-0.5→-1.3 V, ταχύτητα σάρωσης δυναμικού : 10 mV/s, κύκλοι απόθεσης : 25

Στο Σχήμα 5.14 παρουσιάζονται τα κυκλικά βολταμογραφήματα ηλεκτροαπόθεσης Zn, σε συνθήκες **συνεχούς** λειτουργίας σε μεγάλο κελί, στην προεπεξεργασμένη εμπορική ίνα άνθρακα στην ευρεία περιοχή δυναμικού, W, (-3V→+3V→-3V) (κωδικός **CF-W₁₀-Zn-cv-25c-bc***). Οι καθοδικές δράσεις έκλυσης H₂ και απόθεσης Zn πραγματοποιούνται από τα -1.3 V μέχρι το δυνητικό ισοδύναμο δυναμικό E_{CEP} του ζεύγους Zn²⁺/Zn⁰ που εμφανίζεται περίπου στα -0.7 V. Ομοίως με τα βολταμογραφήματα των Σχημάτων 5.8 & 5.9 δεν εμφανίζεται καθόλου ανοδική κορυφή και στα συγκεκριμένα βολταμογραφήματα. Η περιοχή σάρωσης -1.3→-0.5 V επιλέχθηκε έτσι ώστε να ελαττωθεί ο χρόνος συνεχούς ηλεκτροαπόθεσης Zn στις ίνες άνθρακα. Οι 25 κύκλοι ηλεκτροαπόθεσης επιλέχθηκαν με βάση τη στοιχειακή ανάλυση από τη μικροανάλυση EDS (SEM/EDS).



Σχήμα 5.15. Ποτενσιοστατική απόθεση Zn, σε συνθήκες **ασυνεχούς** λειτουργίας, στην προεπεξεργασμένη εμπορική ίνα άνθρακα στην ευρεία περιοχή δυναμικού, W, (-3→+3→-3 V) (κωδικός **CF-W₂₀-Zn-p-2h**). Δυναμικό : -1.1 V, χρόνος απόθεσης : 2 h

Στο Σχήμα 5.15 παρουσιάζεται η ποτενσιοστατική απόθεση Zn για 2 h, σε συνθήκες **ασυνεχούς** λειτουργίας, στην προεπεξεργασμένη εμπορική ίνα άνθρακα στην ευρεία περιοχή δυναμικού, W, (-3→+3→-3 V) (κωδικός **CF-W₂₀-Zn-p-2h**). Η καμπύλη της εντάσεως ρεύματος συναρτήσει του χρόνου απόθεσης Zn στην ίνα άνθρακα μπορεί να διακριθεί σε τέσσερις ζώνες με βάση τη βιβλιογραφία [1,8]. Η Ζώνη I αντιστοιχεί σε ρεύμα φόρτισης της διπλοστοιβάδας και έναρξη της πυρήνωσης (nucleation process). Στη Ζώνη II, όπου το ρεύμα αντιστοιχεί σε ρεύμα εναπόθεσης, παρατηρείται μικρή αύξηση ρεύματος εξαιτίας της ελεύθερης ανάπτυξης ανεξαρτήτων πυρήνων εναπόθεσης και σχηματισμού νέων θέσεων πυρήνωσης χωρίς φαινόμενα επικάλυψης. Στη Ζώνη III, όπου παρατηρείται ανάπτυξη ανεξαρτήτων πυρήνων, καθώς και φαινόμενα επικάλυψής τους. Τέλος, στη Ζώνη IV, όπου παρατηρείται ελάττωση της έντασης ρεύματος εξαιτίας της επικάλυψης των ζωνών διάχυσης των διαφορετικών πυρήνων και της συσσωμάτωσης των κέντρων ανάπτυξης [69,70].

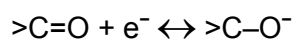
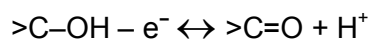
Παρόμοια διαγράμματα $i_f(t)$ εμφανίζουν και οι ίνες που επεξεργάστηκαν ποτενσιοστατικά στις ίδιες συνθήκες για 15 min και 30 min με κωδικούς CF-W₂₀-Zn-p-0.25h και CF-W₂₀-Zn-p-0.5h, αντίστοιχα.

Για την κατασκευή των συνθέτων υλικών ινών άνθρακα-Zn-εποξειδικής ρητίνης, ίνα άνθρακα συνεχούς μήκους 6 m υπέστη συνεχούς έργου ηλεκτροχημική προεπεξεργασία στην ευρεία περιοχή δυναμικού W, (-3→+3→-3 V) για 10 κύκλους και μετά πραγματοποιήθηκε σε αυτή ηλεκτροαπόθεση Zn, σε συνθήκες **συνεχούς** λειτουργίας στην περιοχή δυναμικού -1.3 → -0.5 → -1.3 V με ταχύτητα σάρωσης δυναμικού 10 mV/s για 25 κύκλους απόθεσης (κωδικός **CF-W₁₀-Zn-cv-25c-bc***).

5.4. Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

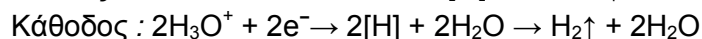
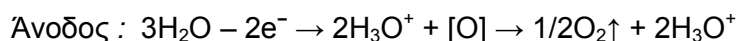
Κατά την ηλεκτροχημική προεπεξεργασία των ινών άνθρακα στην ευρεία περιοχή δυναμικού, οι κυριότερες οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις σε ελαττωματικές θέσεις των εξωτερικών στοιβάδων του άνθρακα προς δημιουργία επιφανειακών οξειδίων παρουσιάζονται παρακάτω [55]:

Αντιδράσεις οξειδοαναγωγής :

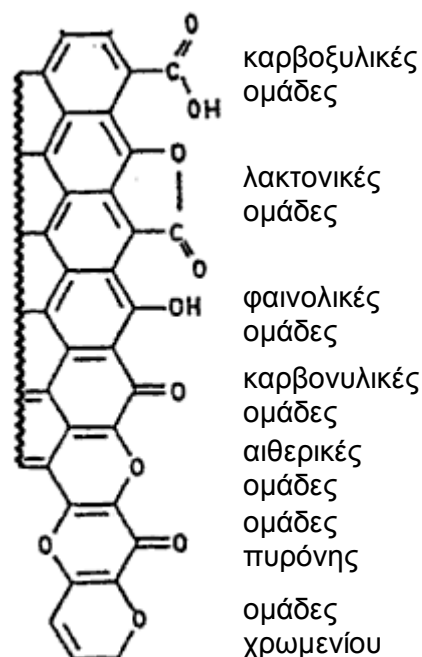


(η οξείδωση αφορά το βελάκι με κατεύθυνση προς τα δεξιά)

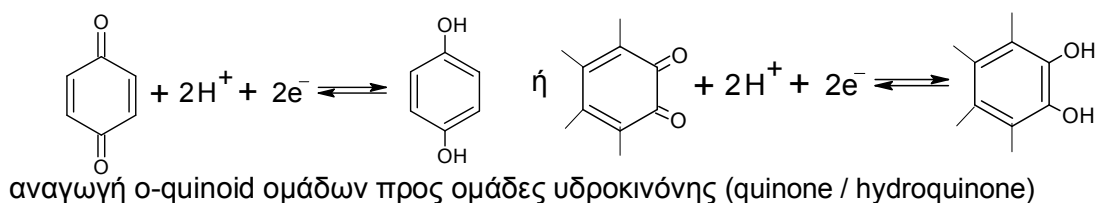
Στην ευρεία περιοχή δυναμικού εκτός από τις οξειδοαναγωγικές δράσεις, λαμβάνουν χώρα επίσης και οξειδώσεις από την παρουσία ατομικού οξυγόνου στην επιφάνεια της ανόδου (ίνα άνθρακα) ως αποτέλεσμα της διάσπασης του ηλεκτρολυτικού διαλύματος :



Ως αποτέλεσμα οι οξυγονούχες ομάδες που υπάρχουν σε ακραίες θέσεις των επιπέδων στην επιφάνεια του άνθρακα είναι :



Αντίστοιχα, η προ-επεξεργασία στη στενή περιοχή δυναμικού οδηγεί στη δημιουργία των κινσιδίων οξειδίων, τα οποία ανάγονται προς υδροκινόνες ή επανασξειδώνονται (μερικώς) προς κινόνες [55].



Σχετικά με την απόθεση Zn στις ίνες άνθρακα, τα βολταμογραφήματα απόθεσης διαφέρουν στα δύο ηλεκτροχημικά κελιά. Αυτό μπορεί να οφείλεται κυρίως στο υλικό των αντίθετων ηλεκτροδίων, όπου στο μεγάλο κελί χρησιμοποιήθηκε ανοξειδωτός χάλυβας ή υαλώδης άνθρακας, τα οποία δεν είναι χημικά αδρανή ηλεκτρόδια στις συνθήκες των πειραμάτων. Από την άλλη μεριά, στο μικρό κελί το αντίστοιχο ηλεκτρόδιο είναι από Pt και επομένως είναι χημικά αδρανές. Επίσης, στο μεγάλο κελί ήταν διαφορετική και η γεωμετρία των ηλεκτροδίων, καθώς και η διάταξη τους. Παρ'όλα αυτά όμως, σύμφωνα με τους χαρακτηρισμούς (SEM/EDS και XRD) και στα δύο ηλεκτροχημικά κελιά είναι δυνατή η ηλεκτρο-απόθεση Zn.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ

6. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΕΣΩ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD)

6.1. Αρχή της μεθόδου – Πειραματική διαδικασία

Το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων Χ έχει προσφέρει μία μεγάλη ποικιλία σπουδαίων πληροφοριών στην επιστήμη και την βιομηχανία. Για παράδειγμα ότι είναι γνωστό σήμερα σχετικά με τη διάταξη και τις αποστάσεις των ατόμων στα κρυσταλλικά υλικά, έχει προσδιορισθεί άμεσα με μελέτες περίθλασης. Επιπλέον παρόμοιες μελέτες οδήγησαν στην πληρέστερη κατανόηση των φυσικών ιδιοτήτων μετάλλων, πολυμερών υλικών και άλλων στερεών σωμάτων. Η περίθλαση ακτίνων Χ έχει σήμερα πρωταρχική σημασία για την διευκρίνιση των δομών πολύπλοκων φυσικών προϊόντων, όπως τα στεροειδή, οι βιταμίνες και τα αντιβιοτικά [71].

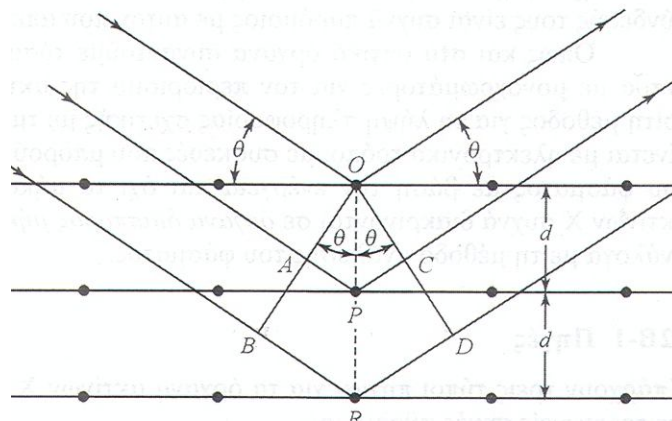
Η περίθλαση ακτίνων Χ παρέχει μία απλή και πρακτική μέθοδο για την ποιοτική ταυτοποίηση κρυσταλλικών ενώσεων. Η τεχνική περίθλασης ακτίνων Χ από υλικά σε μορφή σκόνης είναι μοναδική διότι αποτελεί τη μοναδική αναλυτική τεχνική, η οποία μπορεί να δώσει ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες ως προς το είδος των ενώσεων που υπάρχουν σε ένα στερεό δείγμα. Για παράδειγμα με ανάλυση σκόνης μπορεί να προσδιορισθεί η περιεκτικότητα σε KBr και NaCl σε στερεό μίγμα των δύο ενώσεων. Οι άλλες αναλυτικές τεχνικές παρέχουν μόνο την περιεκτικότητα του δείγματος σε K^+ , Na^+ , Cl^- και Br^- [71].

Οι τεχνικές περίθλασης ακτίνων Χ από σκόνη βασίζονται στο ότι το φάσμα περίθλασης των ακτίνων Χ είναι μοναδικό για κάθε κρυσταλλική ουσία. Επομένως, εάν υπάρχει πλήρης ταύτιση μεταξύ των φασμάτων περίθλασης του αγνώστου και του αυθεντικού δείγματος, η χημική ταυτοποίηση θεωρείται βέβαιη [71].

Για τα κρυσταλλικά υλικά η περίθλαση ακτινοβολίας αποτελεί μία από της πλέον ικανές μεθόδους χαρακτηρισμού της κρυσταλλικής δομής των υλικών και μπορεί να αποκαλύψει το μέγεθος των κρυστάλλων, μικροσκοπικές καταπονήσεις, καθώς και την ποσοτική ανάλυση των φάσεων. Βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων Χ, γνωστού μήκους κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στη συνέχεια στον προσδιορισμό μέσω της αντίστοιχης γωνίας θ , των εσωτερικών διαστημάτων d των επιπέδων με εφαρμογή του νόμου του Bragg [56].

Σύμφωνα με τον νόμο του Bragg όταν μία δέσμη ακτίνων Χ προσκρούει στην επιφάνεια ενός κρυστάλλου με κάποια γωνία θ , ένα τμήμα της σκεδάζεται από το επιφανειακό στρώμα των ατόμων. Το μη σκεδαζόμενο τμήμα της δέσμης εισέρχεται στο δεύτερο στρώμα των ατόμων, όπου και πάλι ένα τμήμα σκεδάζεται και το υπόλοιπο

εισέρχεται στο τρίτο στρώμα (Σχήμα 6.1). Το αθροιστικό αποτέλεσμα της σκέδασης αυτής από τα τακτικά χωροθετημένα κέντρα του κρυστάλλου είναι η περίθλαση της δέσμης, όπως περίπου συμβαίνει κατά την πρόσπτωση ορατής ακτινοβολίας σε ένα περιθλαστικό φράγμα. Οι προϋποθέσεις για περίθλαση των ακτίνων X είναι: (1) οι αποστάσεις μεταξύ των στρωμάτων των ατόμων να είναι περίπου ίδιες με το μήκος κύματος ακτινοβολίας και (2) τα κέντρα σκέδασης να κατανέμονται στον χώρο με υψηλή κανονικότητα [71].



Σχήμα 6.1. Περίθλαση των ακτίνων X από έναν κρύσταλλο [56]

Το 1912 ο W.L. Bragg παρουσίασε την περίθλαση των ακτίνων X από τους κρυστάλλους με τον τρόπο που απεικονίζεται στο Σχήμα 6.1. Η στενή δέσμη ακτινοβολίας προσπίπτει στην επιφάνεια του κρυστάλλου υπό γωνία θ . Η σκέδαση είναι το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της ακτινοβολίας με τα άτομα στα σημεία O, P και R. Εάν ισχύει ότι :

$$AP + PC = n \lambda \quad (1)$$

όπου n είναι ένας ακέραιος, η σκεδαζόμενη ακτινοβολία θα βρίσκεται σε φάση στα σημεία OCD και ο κρύσταλλος θα φαίνεται ότι ανακλά την ακτινοβολία X. Ισχύει όμως η σχέση :

$$AP + PC = d \sin \theta \quad (2)$$

όπου d είναι η απόσταση μεταξύ των επιπέδων (στρωμάτων) του κρυστάλλου. Έτσι η συνθήκη για ενισχυτική συμβολή της δέσμης για την γωνία θ δίνεται από την σχέση :

$$n \lambda = d \sin \theta \quad (3)$$

Η εξίσωση (3) είναι γνωστή ως εξίσωση του Bragg και είναι θεμελιώδους σημασίας. Να σημειωθεί ότι οι ακτίνες X εμφανίζονται να ανακλώνται από τον κρύσταλλο, μόνο όταν η γωνία πρόσπτωσης ικανοποιεί την σχέση :

$$\sin \theta = \frac{n \lambda}{2d} \quad (4)$$

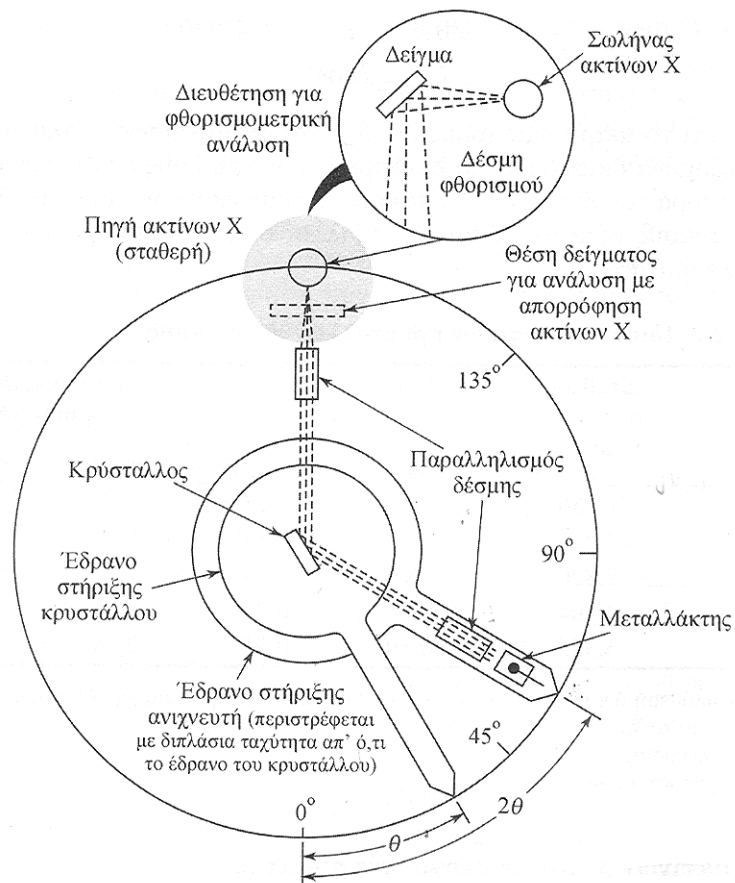
Σε κάθε άλλη γωνία η συμβολή είναι καταστρεπτική [71].

Οι προσδιορισθείσες αποστάσεις d είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση και με τον προσδιορισμό τους γίνεται αναγνώριση της ένωσης ή των ενώσεων που συνιστούν την εξεταζόμενη ουσία. Η ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε κάθε γωνία θ είναι συνάρτηση της ποιότητας της κρυσταλλικής ένωσης. Έτσι μπορεί να γίνει ποσοτική ανάλυση μιας ένωσης με κατάλληλη μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας σε επιλεγμένη γωνία θ [72].

Η περίθλαση των ακτίνων X είναι δυνατή επειδή το μήκος κύματος των ακτίνων X είναι συγκρίσιμο με τις διαστάσεις των βασικών μονάδων των κρυστάλλων. Η τυπική διάταξη παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.2. Ως πηγή ακτινοβολίας ακτίνων X χρησιμοποιείται καθοδική λυχνία όπου η άνοδος (αντικάθοδος) αποτελείται από στοιχεία όπως Cu , Co , Fe , Cr . Η κάθοδος αποτελείται συνήθως από νήμα W , ενώ η λυχνία είναι συνήθως λυχνία κενού. Προκειμένου η εκπεμπόμενη ακτινοβολία X να είναι αυστηρά μονοχρωματική, χρησιμοποιείται κατάλληλο φίλτρο που επιτρέπει τη διέλευση καθορισμένου μήκους κύματος ακτινοβολίας. Η επιλογή του μήκους κύματος γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε να αποφευχθεί το φαινόμενο του φθορισμού. Η αρχή λειτουργίας του φίλτρου στηρίζεται στην ιδιότητα κάθε στοιχείου να απορροφά ακτινοβολία με μήκη κύματος μεγαλύτερα του οριακού μήκους κύματος απορρόφησης του στοιχείου. Τα απλά φίλτρα απορροφούν την ανεπιθύμητη ακτινοβολία της πηγής και τοποθετούνται στο παράθυρο της λυχνίας. Ο ανιχνευτής που είναι ο τελικός αποδέκτης της περιθλώμενης από το δείγμα ακτινοβολίας, είναι συνήθως μετρητής σπινθήρων και αποτελείται από ένα κρύσταλλο NaI ενεργοποιημένο με θάλιο. Ο ως άνω κρύσταλλος είναι τοποθετημένος στο παράθυρο ενός σωλήνα φωτοπολλαπλασιαστή για την ενίσχυση του δημιουργηθέντος σήματος. Το δείγμα και ο ανιχνευτής κινούνται σε μία περιοχή από $0-90^\circ$ συνήθως και έχουν σχέση γωνιακών ταχυτήτων $1:2$ [72].

Η ακτινοβολία αφού διέλθει από το μονοχρωμάτορα και την εστιακή γραμμή, προσπίπτει στο δείγμα. Η περιθλώμενη από το δείγμα ακτινοβολία αφού διέλθει από μία σειρά σχισμών καταλήγει στον ανιχνευτή. Η ενίσχυση της ακτινοβολίας για μία δεδομένη γωνία πρόσπτωσης των ακτίνων X ως προς δείγμα, γίνεται αντιληπτή με καταγραφή υψηλής έντασης από τον ανιχνευτή [73].

Για αναλυτικές μελέτες περίθλασης, το υλικό λειοτριβείται μέχρις ότου μετατραπεί σε λεπτή ομοιογενή σκόνη [71]. Το μέγεθος και η ομοιομορφία των κόκκων επηρεάζουν τη διαχωριστική ικανότητα της μέτρησης. Μία καλή κοκκομετρία είναι εκείνη που βρίσκεται κάτω από τα $25 \mu m$. Έτσι όταν μία δέσμη ακτίνων X διέλθει μέσω του υλικού, αναμένεται ότι ένας σημαντικός αριθμός σωματιδίων θα είναι προσανατολισμένα έτσι, ώστε να ικανοποιούν τη συνθήκη Bragg, για ανάκλαση από κάθε δυνατή απόσταση μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων [71].



Σχήμα 6.2. Μονοχρωμάτορας ακτίνων Χ με τον ανιχνευτή [71]

6.2. Αποτελέσματα

Με βάση τη βιβλιογραφία [74,75] πραγματοποιήθηκε η αντιστοίχιση των κορυφών περίθλασης γωνίας 2θ με τα αντίστοιχα κρυσταλλικά επίπεδα Zn και ZnO, όπως φαίνονται στον Πίνακα 6.1 που ακολουθεί.

Πίνακας 6.1. Κρυσταλλικά επίπεδα Zn και ZnO [74]

Γωνία 2θ	Κρυσταλλικό επίπεδο	
	ZnO	Zn
32°	(100)	

35°	(002)	
37°	(101)	
39°		(100)
43°		(101)
47°	(102)	
54°		(102)
57°	(110)	
63°	(103)	
67°	(200)	
68°	(112)	
69°	(201)	

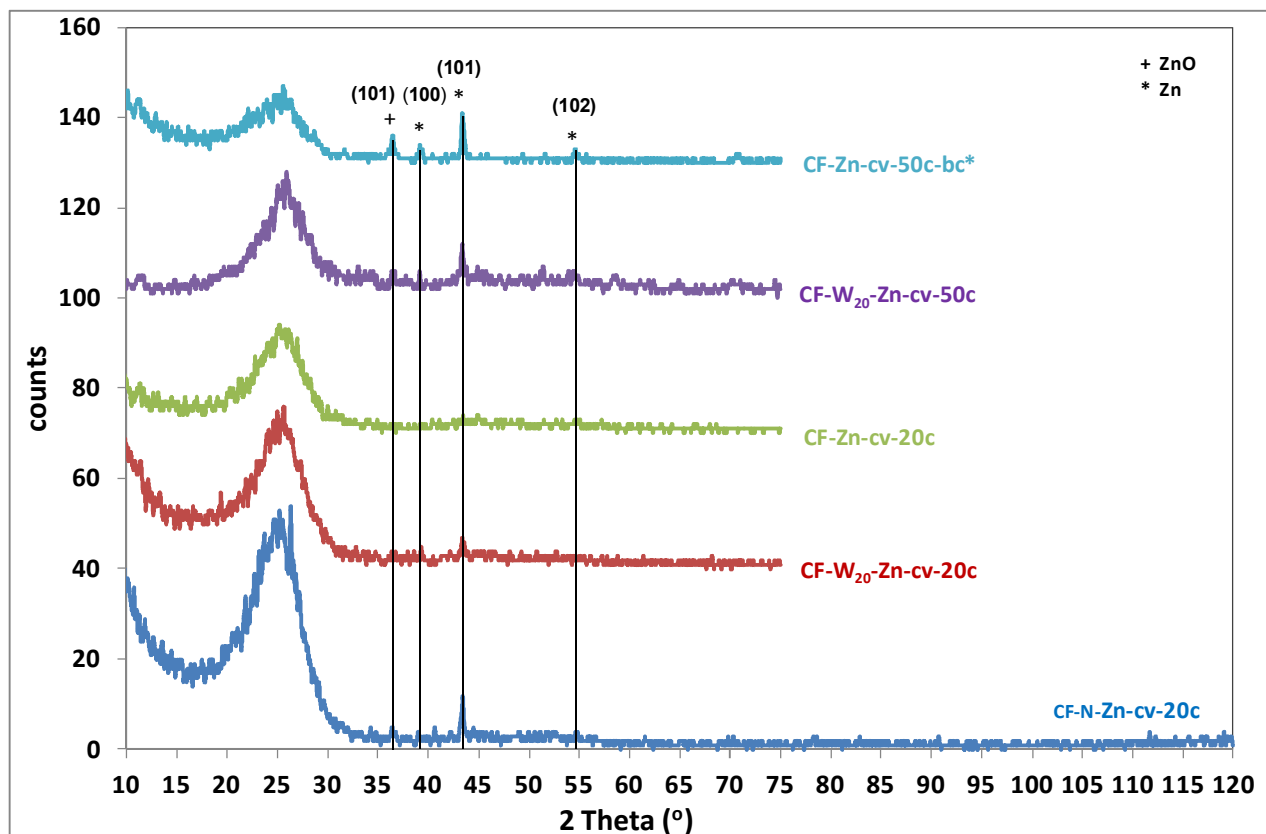
Τα υλικά που ακτίνων X παρουσιάζονται άνθρακα τοποθετούνται δειγματοφορέα, ο οποίος σε θέση ακτινοβολήσης και εκάστοτε παράμετροι, υπό μορφή γραφημάτων περίθλασης. Επιλέχθηκε σάρωση στην περιοχή γωνιών 2θ από 10-75° με βήμα 0.020°. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο όργανο D5000 της εταιρίας SIEMENS και το λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε ήταν το DIFFRAC PLUS Search Programm (SIEMENS).

72 ⁰	(004)	
76 ⁰	(202)	
81 ⁰	(104)	
89 ⁰	(203)	

μελετήθηκαν με περίθλαση στον Πίνακα 6.2. Οι ίνες κατάλληλα στο εισέρχεται στο γωνιόμετρο εφόσον επιλεγούν οι λαμβάνονται οι μετρήσεις

Πίνακας 6.2. Χαρακτηρισμός ινών άνθρακα με Περίθλαση Ακτίνων X

ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΗ ΙΝΑ ΚΩΔΙΚΟΣ (σύμβολο : CF)	Περίθλαση Ακτίνων X (XRD)
CF-Zn-cv-20c	✓
CF-Zn-cv-50c-bc*	–
CF-Zn-cv-40c-bc*	✓
CF-N-Zn-cv-20c	✓
CF-W₂₀-Zn-cv-20c	✓
CF-W₂₀-Zn-cv-50c	✓
CF-W₁₀-Zn-cv-25c-bc*	✓
CF-W-Zn-p-0.25h	✓
CF-W-Zn-p-0.5h	✓
CF-W-Zn-p-2h	–



Σχήμα 6.3. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ των ινών άνθρακα CF-Zn-cv-20c, CF-N-Zn-cv-20c, CF-W₂₀-Zn-cv-20, CF-W₂₀-Zn-cv-50 και CF-Zn-cv-50c-bc*

Στο Σχήμα 6.3 απεικονίζονται τα διαγράμματα XRD των ινών άνθρακα CF-Zn-cv-20c, CF-N-Zn-cv-20c, CF-W₂₀-Zn-cv-20, CF-W₂₀-Zn-cv-50 και CF-Zn-cv-50c-bc*.

Με βάση τις κορυφές του Πίνακα 6.1, η ίνα άνθρακα CF-Zn-cv-20c, η οποία δε έχει υποστεί ηλεκτροχημική προεπεξεργασία για εισαγωγή οξυγονούχων ομάδων, μετά την ηλεκτροαπόθεση Zn για 20 κύκλους με κυκλική βολταμετρία, εμφανίζει μόνο μια ευρεία

κορυφή "καμπάνα" σε γωνία 2θ ίση με 25⁰, η οποία αντιστοιχεί στο κρυσταλλικό επίπεδο

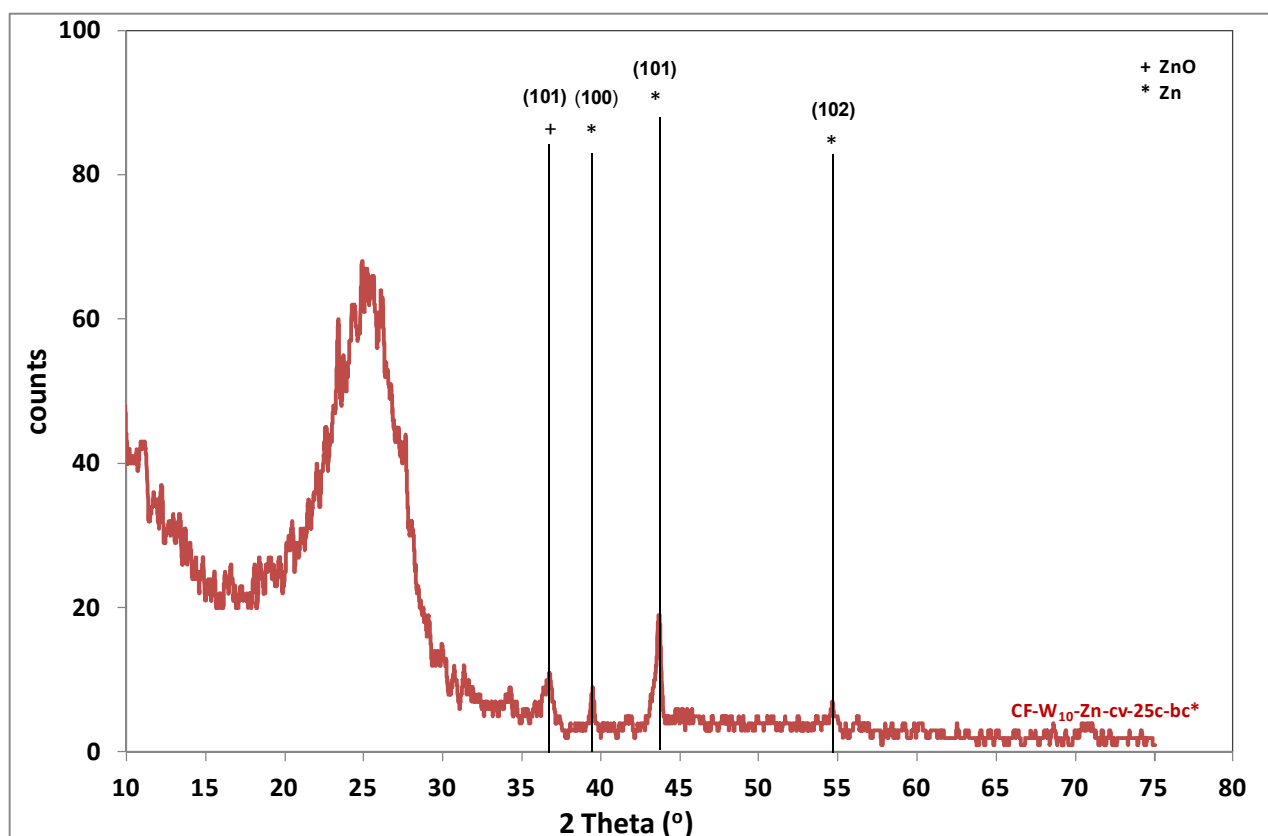
(002) της γραφιτικής δομής (Gr(002)) [76]. Αντίθετα, η αντίστοιχη ίνα άνθρακα CF-Zn-cv-50c-bc*, μετά την ηλεκτροαπόθεση Zn για 50 κύκλους στο μεγάλο κελί, εκτός από την

κορυφή Gr(002) εμφανίζει και κορυφές σε γωνίες 2θ ίσες με 39° , 43.4° και 54.7° που

αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα Zn (100), (101) και (102). Επίσης, η συγκεκριμένη

ίνα εμφανίζει ακόμη μία κορυφή σε γωνία 2θ ίση με 36.5° που αντιστοιχεί στο κρυσταλλικό

επίπεδο ZnO (101). Οι υπόλοιπες ίνες άνθρακα που προεπεξεργάστηκαν ηλεκτροχημικά στη στενή περιοχή δυναμικού CF-N-Zn-cv-20c, και στην ευρεία περιοχή δυναμικού CF-W₂₀-Zn-cv-20, CF-W₂₀-Zn-cv-50, εμφανίζουν τις κορυφές Zn (100), (101) και (102) και ZnO (101), με χαμηλότερη όμως ένταση.



Σχήμα 6.4. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X των ινών άνθρακα CF-W₁₀-Zn-cv-25c-bc*

Στο Σχήμα 6.4 απεικονίζονται τα διάγραμμα XRD της ίνας άνθρακα CF-W₁₀-Zn-cn-25c-bc* που επιλέγηκε για την κατασκευή του συνθέτου υλικού.

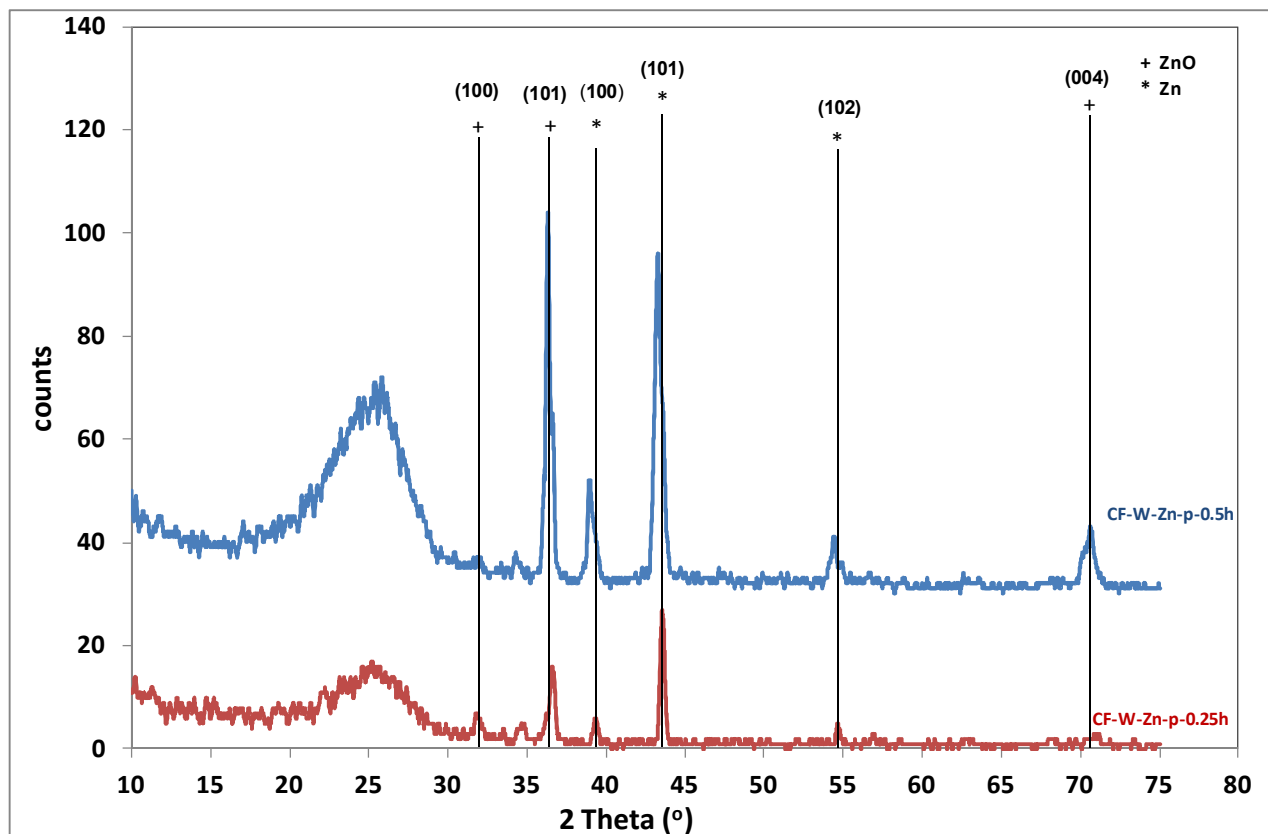
Η συγκεκριμένη ίνα άνθρακα εμφανίζει τις ίδιες κορυφές με την ίνα CF-Zn-cn-50c-bc* του Σχήματος 6.3., αλλά με μεγαλύτερη ένταση. Δηλ. εμφανίζει την ευρεία κορυφή

"καμπάνα" σε γωνία 2θ ίση με 25⁰, η οποία αντιστοιχεί στο κρυσταλλικό επίπεδο (002) της

γραφιτικής δομής (Gr(002)), τις κορυφές σε γωνίες 2θ ίσες με 39.5⁰, 43.6⁰ και 54.6⁰ που

αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα Zn (100), (101) και (102) και την κορυφή σε γωνία

2θ ίση με 36.5⁰ που αντιστοιχεί στο κρυσταλλικό επίπεδο ZnO (101).



Σχήμα 6.5. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ των ινών άνθρακα CF-W-Zn-p-0.25h και CF-W-Zn-p-0.5h

Στο Σχήμα 6.5 απεικονίζονται τα διαγράμματα XRD των ινών άνθρακα CF-W-Zn-p-0.25h και CF-W-Zn-p-0.5h, στις οποίες η απόθεση Zn έγινε ποτενσιοστατικά.

Οι συγκεκριμένες ίνες CF-W-Zn-p-0.25h και CF-W-Zn-p-0.5h εμφανίζουν εκτός από τις κορυφές που εμφανίζει η ίνα CF-Zn-cv-50c-bc* του Σχήματος 6.3. στο επίπεδο Gr(002), στα επίπεδα Zn (100), (101) και (102), στο επίπεδο ZnO (101) και επιπλέον κορυφή σε

γωνία 2θ ίση με 31.7° που αντιστοιχεί στο κρυσταλλικό επίπεδο ZnO (100). Επίσης η ίνα

CF-W-Zn-p-0.5h εμφανίζει επιπλέον κορυφή σε γωνία 2θ ίση με 70.6° που αντιστοιχεί στο

κρυσταλλικό επίπεδο ZnO (004). Η συγκεκριμένη ίνα εμφανίζει πολύ οξείες τις

προαναφερθείσες κορυφές. Με βάση αυτά τα διαγράμματα προκύπτει ότι οι ποτενσιοστατικές συνθήκες για την απόθεση Zn ευνοεί παράλληλα την απόθεση ZnO. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τις φωτογραφίες SEM αυτών των ινών (Κεφ.7) όπου παρατηρείται η παρουσία νανοράβδων ZnO.

6.4. Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

Η εμπορική ίνα άνθρακα που δεν προεπεξεργάζεται ηλεκτροχημικά με κυκλική βολταμετρία για εισαγωγή οξυγονούχων ομάδων κυρίως στην επιφάνειά της, μόνο σε μεγάλους κύκλους απόθεσης (50) εμφανίζει κορυφές απόθεσης Zn στα κρυσταλλικά επίπεδα Zn (100), (101), (102) και στο κρυσταλλικό επίπεδο ZnO (101) (κωδικός CF-Zn-cv-50c-bc*). Αντίθετα, η ίδια ίνα όταν προεπεξεργάζεται ηλεκτροχημικά είτε στη στενή περιοχή δυναμικού όπου εισάγονται κινειδείς ομάδες στη δομή της είτε στην ευρεία περιοχή δυναμικού όπου εισάγεται πληθώρα "επιφανειακών οξειδίων" και "οξειδίων ατελειών" π.χ. τύπου COOH, CO, OH κλπ., εμφανίζει και σε μικρότερους κύκλους (20) κορυφές απόθεσης Zn στα κρυσταλλικά επίπεδα Zn (100), (101), (102) και στο κρυσταλλικό επίπεδο ZnO (101).

Η ίνα άνθρακα CF-W₁₀-Zn-cv-25c-bc* που επιλέγηκε για την κατασκευή του συνθέτου υλικού, η οποία υπέστη ηλεκτροχημική προεπεξεργασία με κυκλική βολταμετρία στην ευρεία περιοχή δυναμικού και επομένως φέρει πληθώρα "επιφανειακών οξειδίων" και "οξειδίων ατελειών" π.χ. τύπου COOH, CO, OH κλπ., εμφανίζει τις κορυφές απόθεσης Zn στα κρυσταλλικά επίπεδα Zn (100), (101), (102) και στο κρυσταλλικό επίπεδο ZnO (101) με μεγαλύτερη όμως ένταση από τις υπόλοιπες ίνες.

Οι προεπεξεργασμένες στην ευρεία περιοχή δυναμικού ίνες άνθρακα στις οποίες η απόθεση Zn έγινε ποτενσιοστατικά για 15 και 30 min (CF-W-Zn-p-0.25h, CF-W-Zn-p-0.5h) εμφανίζουν τις κορυφές στα κρυσταλλικά επίπεδα Zn (100), (101), (102) και στο κρυσταλλικό επίπεδο ZnO (101) που εμφανίζουν οι προηγούμενες ίνες, αλλά και κορυφές στα κρυσταλλικά επίπεδα ZnO (100) (η CF-W-Zn-p-0.25h) και ZnO (004) (η CF-W-Zn-p-0.5h). Στην τελευταία ίνα όλες οι προαναφερθείσες κορυφές ανάκλασης είναι πολύ οξείες. Επομένως συμπεραίνεται ότι οι ποτενσιοστατικές συνθήκες για την απόθεση Zn ευνοεί παράλληλα την απόθεση ZnO. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τις φωτογραφίες SEM αυτών των ινών (Κεφ.7) όπου παρατηρείται η παρουσία νανοράβδων ZnO.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΒΔΟΜΟ

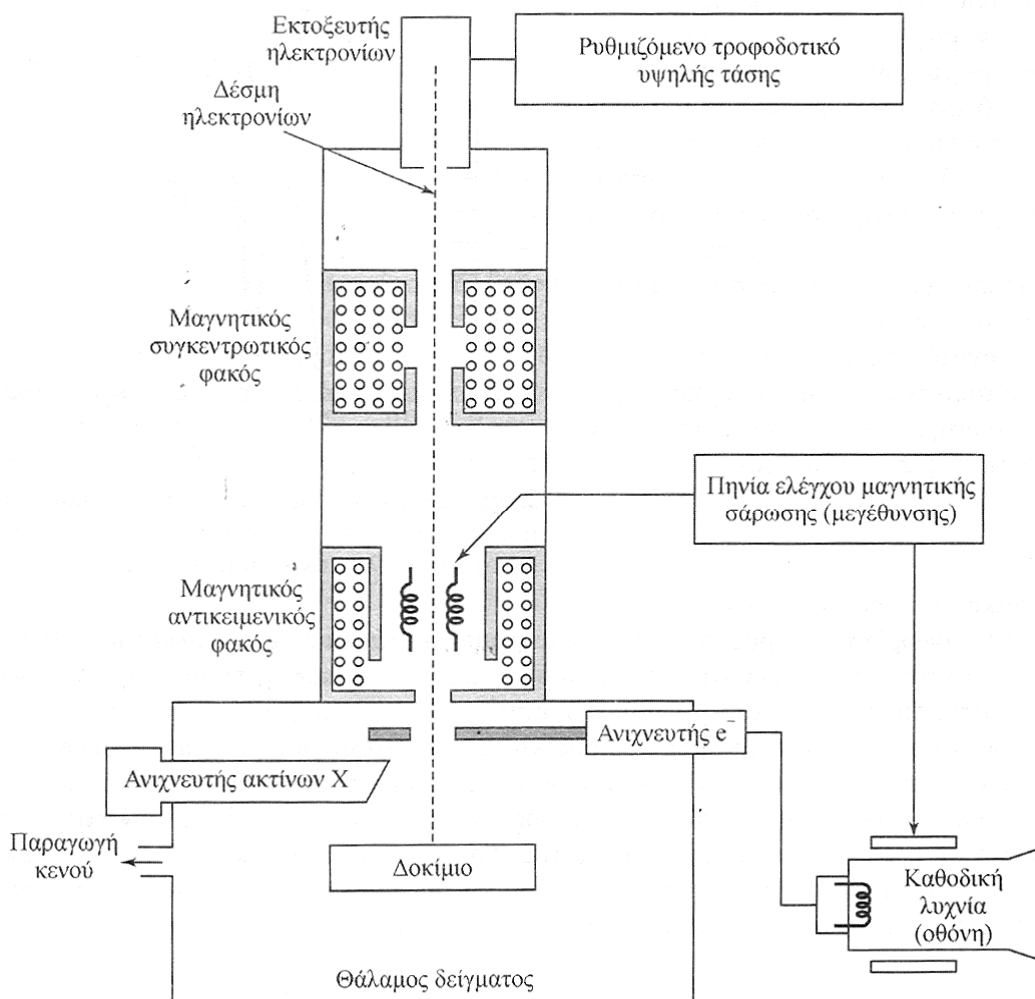
7. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM) - ΜΙΚΡΟΑΝΑΛΥΣΗ (EDS)

7.1. Αρχή της μεθόδου – Πειραματική Διαδικασία

Σε πολλά πεδία της χημείας, της επιστήμης υλικών, της γεωλογίας και της βιολογίας έχει ιδιαίτερη σημασία η λεπτομερειακή γνώση της φυσικής κατάστασης των επιφανειών στερεών. Η κλασική τεχνική λήψης τέτοιων πληροφοριών ήταν η οπτική μικροσκοπία, η οποία εξακολουθεί να χρησιμοποιείται ευρύτατα για το σκοπό αυτό. Ωστόσο η διακριτική ικανότητα της οπτικής μικροσκοπίας περιορίζεται λόγω περίθλασης σε διαστάσεις παραπλήσιες του μήκους κύματος του φωτός. Σήμερα λαμβάνονται πληροφορίες με πολύ καλύτερη διακριτική ικανότητα μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (scanning electron microscopy, SEM) [71].

Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης η επιφάνεια στερεού δείγματος σαρώνεται παλινδρομικά με δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Με τη διαδικασία αυτή λαμβάνονται πολλά είδη σημάτων από την επιφάνεια, όπως οπισθοσκεδαζόμενα και δευτερογενή ηλεκτρόνια, ηλεκτρόνια Auger, φωτόνια φθορισμού ακτίνων X και άλλα φωτόνια διαφόρων ενεργειών. Όλα αυτά τα σήματα έχουν χρησιμοποιηθεί για μελέτες επιφανειών, όμως τα πιο συνηθισμένα είναι: (1) τα οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) και τα δευτερογενή (secondary) ηλεκτρόνια, τα οποία αποτελούν τη βάση της τεχνικής SEM και (2) η εκπομπή ακτίνων X, η οποία χρησιμοποιείται στην ανάλυση με ηλεκτρονικό μικροδειγματολήπτη [71].

Στο Σχήμα 7.1. παρουσιάζεται το διάγραμμα ενός οργάνου, που συνδυάζει ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και ένα μικροσκόπιο σάρωσης μικροδειγματολήπτη. Χρησιμοποιείται η ίδια πηγή ηλεκτρονίων και το ίδιο σύστημα εστίασης ηλεκτρονίων, αλλά για το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, χρησιμοποιείται ανιχνευτής ηλεκτρονίων, ενώ για τον μικροδειγματολήπτη χρησιμοποιείται ανιχνευτής ακτίνων X [71].



Σχήμα 7.1. Σχηματικό διάγραμμα ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) [71]

Το μαγνητικό σύστημα εστίασης με τον συγκεντρωτικό και τον αντικειμενικό φακό (Σχήμα 7.1.), χρησιμεύει για την σμίκρυνση του ειδώλου σε τελικό μέγεθος κουκκίδας από 5 έως 200 nm επάνω στο δείγμα. Το σύστημα του συγκεντρωτικού φακού, το οποίο μπορεί να αποτελείται από ένα ή περισσότερους φακούς, είναι υπεύθυνο για την διάδοση της ηλεκτρονιακής δέσμης που φτάνει στον αντικειμενικό φακό. Στον αντικειμενικό φακό ρυθμίζεται το εύρος της ηλεκτρονιακής δέσμης που προσπίπτει στην επιφάνεια του δείγματος. Κάθε φακός έχει σχήμα κυλίνδρου ύψους 10 έως 15 cm [71].

Η σάρωση στο SEM επιτυγχάνεται με δύο ζεύγη ηλεκτρομαγνητικών πηνίων που βρίσκονται στον αντικειμενικό φακό (Σχήμα 7.1). Το ένα ζεύγος εκτρέπει την ακτίνα κατά μήκος του δείγματος στην διεύθυνση χ και το άλλο στην διεύθυνση ψ . Η σάρωση επιτυγχάνεται με εφαρμογή ηλεκτρικού σήματος στο ένα ζεύγος των πηνίων σάρωσης έτσι ώστε η ηλεκτρονιακή δέσμη χτυπάει το δείγμα στο ένα άκρο του κεντρικού άξονα του συστήματος των φακών. Με χρονική μεταβολή του σήματος σε αυτό το ζεύγος των πηνίων (πηνία χ), η ηλεκτρονιακή δέσμη κινείται σε ευθεία γραμμή κατά μήκος του δείγματος και

στην συνέχεια επιστρέφει στην αρχική της θέση. Μετά την συμπλήρωση της γραμμής σάρωσης η άλλη σειρά πηνίων (πηνία ψ) εκτρέπει ελαφρά τη δέσμη και επαναλαμβάνεται η κίνηση της δέσμης με τα πηνία χ . Με τον τρόπο αυτό ακτινοβολείται με την δέσμη ηλεκτρονίων όλη η επιφάνεια του δείγματος. Τα σήματα στα πηνία σάρωσης μπορεί να ελέγχονται αναλογικά ή ψηφιακά. Το σήμα (z) από το κάθε σημείο του δείγματος κωδικοποιείται και αποθηκεύεται σε ψηφιακή μορφή παράλληλα με την ψηφιακά κωδικοποιημένη θέση (χ, ψ) της δέσμης [71].

Η απεικόνιση του δείγματος παράγεται χρησιμοποιώντας την έξοδο ενός ανιχνευτή (σήμα z) για ρύθμιση της έντασης φωτισμού της κουκκίδας στο σωλήνα καθοδικών ακτίνων. Επομένως η σάρωση παράγει ένα χάρτη του δείγματος όπου υπάρχει συσχέτιση ένα-προς-ένα μεταξύ του σήματος που παράγεται σε μία συγκεκριμένη θέση της επιφάνειας του δείγματος και του αντίστοιχου σημείου της οθόνης του σωλήνα καθοδικών ακτίνων. Η μεγέθυνση (M) που μπορεί να επιτευχθεί στην απεικόνιση του μικροσκοπίου σάρωσης ηλεκτρονίων δίδεται από τη σχέση:

$$M = \frac{W}{w} \quad (1)$$

όπου W είναι το εύρος του ίχνους στην οθόνη του σωλήνα καθοδικών ακτίνων και w το εύρος μίας απλής γραμμής σάρωσης κατά μήκος του δείγματος. Επειδή το W είναι σταθερό, αυξημένη μεγέθυνση επιτυγχάνεται με μείωση του w . Η αντίστροφη σχέση μεταξύ μεγέθυνσης και εύρους σάρωσης κατά μήκος του δείγματος υποδηλώνει ότι μία δέσμη ηλεκτρονίων εστιασμένη σε ένα απείρως μικρό σημείο, παρέχει άπειρη μεγέθυνση. Ωστόσο μία ποικιλία παραγόντων περιορίζει τη μεγέθυνση, που μπορεί να επιτευχθεί, στην περιοχή $10x$ έως $100.000x$ [71].

Δείγμα και υποδοχέας δείγματος

Οι θάλαμοι δείγματος έχουν σχεδιασθεί έτσι ώστε να επιτρέπουν την ταχεία αλλαγή των δειγμάτων. Χρησιμοποιούνται αντλίες κενού μεγάλης απόδοσης για να επιτευχθεί η μείωση της πίεσης στα 10^{-4} torr ή και χαμηλότερα. Ο υποδοχέας ή έδρανο, στα περισσότερα όργανα μπορεί να συγκρατήσει δείγματα αρκετών εκατοστών. Το έδρανο μπορεί να μετακινείται στις διευθύνσεις χ , ψ και z και να περιστρέφεται γύρω από κάθε άξονα. Κατά συνέπεια, οι επιφάνειες των περισσότερων δειγμάτων μπορούν να παρατηρούνται σχεδόν από όλες τις γωνίες [71].

Σύστημα κενού

Τα ηλεκτρόνια σάρωσης λειτουργούν με κενό στον θάλαμο δείγματος της τάξης των 10^{-4} Pa, αν και ορισμένα τμήματα του μικροσκοπίου πρέπει να βρίσκονται σε διαφορετικό 'κενό'. Συγκεκριμένα η πίεση στο σύστημα παραγωγής δέσμης πρέπει να είναι χαμηλότερη

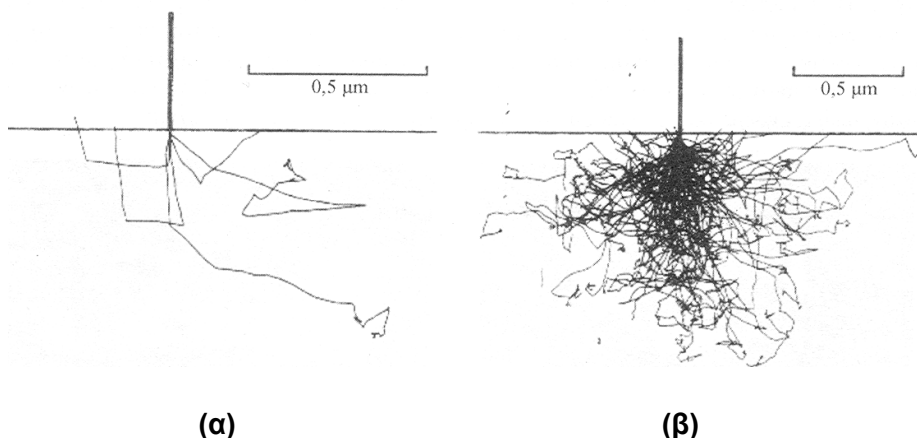
των 10^{-4} Pa για χρήση συμβατικών νημάτων βολφραμίου, ή μικρότερη από 10^{-5} Pa για χρήση πηγής LaB₆. Συνήθως το σύστημα παραγωγής δέσμης βρίσκεται σε ξεχωριστό κενό σε σχέση με την στήλη επιτρέποντας την μεταβολή πίεσης στον θάλαμο δείγματος. Η σχεδίαση του συστήματος κενού είναι σημαντική παράμετρος για την βέλτιστη λειτουργία του μικροσκοπίου. Γενικά είναι επιθυμητή η λειτουργία του μικροσκοπίου σε όσο το δυνατόν χαμηλότερες πιέσεις στον θάλαμο δείγματος, ώστε να μειώνεται ο αριθμός των συγκρούσεων των ηλεκτρονίων της δέσμης με τα μόρια του αέρα που έχει σαν επακόλουθο την σκέδαση της δέσμης και μείωση της διακριτικότητάς της [72].

Αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με στερεά σώματα

Η πολλαπλή χρησιμότητα των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων σάρωσης και του μικροδειγματολήπτη για την μελέτη στερεών οφείλεται στα πολλά είδη σημάτων που παράγονται κατά την αλληλεπίδραση μιας δέσμης ηλεκτρονίων με το στερεό. Οι αλληλεπιδράσεις ενός στερεού με μία δέσμη ηλεκτρονίων μπορούν να χωρισθούν σε δύο κατηγορίες: τις ελαστικές αλληλεπιδράσεις, οι οποίες επηρεάζουν τις τροχιές των ηλεκτρονίων της δέσμης, χωρίς να μεταβάλλουν σημαντικά τις ενέργειές τους και τις ανελαστικές αλληλεπιδράσεις που έχουν ως αποτέλεσμα τη μεταφορά μέρους ή όλης της ενέργειας των ηλεκτρονίων στο στερεό. Στη συνέχεια το διεγερμένο στερεό εκπέμπει δευτερογενή ηλεκτρόνια, ηλεκτρόνια Auger, ακτίνες X και μερικές φορές φωτόνια μεγαλύτερου μήκους κύματος [71].

Ελαστική σκέδαση

Όταν ένα ηλεκτρόνιο συγκρούεται ελαστικά με ένα άτομο, η κατεύθυνση του ηλεκτρονίου αλλάζει, αλλά η ταχύτητά του δεν επηρεάζεται σχεδόν καθόλου και έτσι η κινητική ενέργειά του παραμένει ουσιαστικά αμετάβλητη. Η γωνία εκτροπής για μία δεδομένη σύγκρουση είναι τυχαία και μπορεί να ποικίλει από 0° έως 180°. Στο Σχήμα 7.2. παρουσιάζεται προσομοίωση της τυχαίας συμπεριφοράς 5 και 100 ηλεκτρονίων, όταν αυτά εισέρχονται σε ένα στερεό κάθετα στην επιφάνεια. Η ενέργεια της ακτίνας θεωρείται ότι είναι 20 keV, η οποία αποτελεί μία τυπική τιμή. Να σημειωθεί ότι μία τέτοια δέσμη διεισδύει σε βάθος 1,5 μm ή περισσότερο. Μερικά από τα ηλεκτρόνια χάνουν ενέργεια από ανελαστικές συγκρούσεις και παραμένουν στο στερεό. Ωστόσο η πλειονότητά τους υφίσταται πολυάριθμες συγκρούσεις με αποτέλεσμα να εξέρχονται από την επιφάνεια ως οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Έχει σημασία και πρέπει να τονισθεί ότι η δέσμη των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων έχει πολύ μεγαλύτερη διάμετρο από την προσπίπτουσα δέσμη. Η διάμετρος της οπισθοσκεδαζόμενης δέσμης είναι ένας από τους παράγοντες που περιορίζουν τη διακριτική ικανότητα ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου [71].



Σχήμα 7.2. Προσομοίωση τροχιών ηλεκτρονίων που δείχνουν τον όγκο σκέδασης ηλεκτρονίων 20 keV σε δείγμα σιδήρου α) 5 ηλεκτρόνια, β) 100 ηλεκτρόνια [71]

Παραγωγή δευτερογενών ηλεκτρονίων

Έχει παρατηρηθεί ότι όταν η επιφάνεια ενός στερεού βομβαρδίζεται με δέσμη ηλεκτρονίων ενέργειας αρκετών keV, εκπέμπονται ηλεκτρόνια ενέργειας 50 keV ή μικρότερης, από την επιφάνεια μαζί με τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Ο αριθμός αυτών των δευτερογενών ηλεκτρονίων είναι γενικά ο μισός έως το ένα πέμπτο ή ακόμα λιγότερο του αριθμού των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια παράγονται ως αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων της δέσμης ηλεκτρονίων μεγάλης ενέργειας και των ασθενώς δεσμευμένων ηλεκτρονίων μέσα στο στερεό, το οποίο οδηγεί στην εκτόξευση των ηλεκτρονίων της ζώνης αγωγιμότητας με ενέργεια μερικών eV. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια παράγονται από βάθος μόνο 50 έως 100 Å και εξέρχονται σε δέσμη, η οποία είναι ελαφρά μεγαλύτερη σε διάμετρο από την προσπίπτουσα δέσμη. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια μπορεί να εμποδισθούν να φθάσουν στον μεταλλάκτη με εφαρμογή μικρής αρνητικής πόλωσης στο περίβλημά του [71].

7.2. Πειραματική διαδικασία

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM) που χρησιμοποιήθηκε είναι το μοντέλο QUANTA 200 της εταιρείας FEI (Σχήμα 7.3). Το συγκεκριμένο μοντέλο πληροί όλα όσα απαιτούνται σε ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, σύμφωνα με αυτά που περιγράφηκαν παραπάνω.

Η ακόλουθη πορεία της μέτρησης με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης ακολουθήθηκε για όλα τα εξεταζόμενα υλικά που φαίνονται στον Πίνακα 7.1. Η πορεία της μέτρησης είχε ως εξής: τα δείγματα τοποθετήθηκαν στον ειδικό δειγματοφορέα, ο οποίος εισήχθη στο όργανο σε κατάλληλη θέση ακτινοβολήσης και έγινε έναρξη της λειτουργίας του

οργάνου. Η ανάλυση της μικροδομής των δειγμάτων έγινε σε διάφορες μεγεθύνσεις που κυμαίνονταν από 100x έως 5000x, ενώ σε ορισμένα από αυτά πραγματοποιήθηκε και ανάλυση κατανομής ενέργειας (EDS), για ποιοτική και ποσοστιαία στοιχειακή ανάλυση, των στοιχείων εκείνων του δείγματος που εκλύουν ακτινοβολία X μετά από τον βομβαρδισμό του δείγματος από τα ενεργητικά ηλεκτρόνια της δέσμης. Σε κάθε χαρακτηρισμό εφαρμόστηκε υψηλό κενό σε τάση 30 KV.



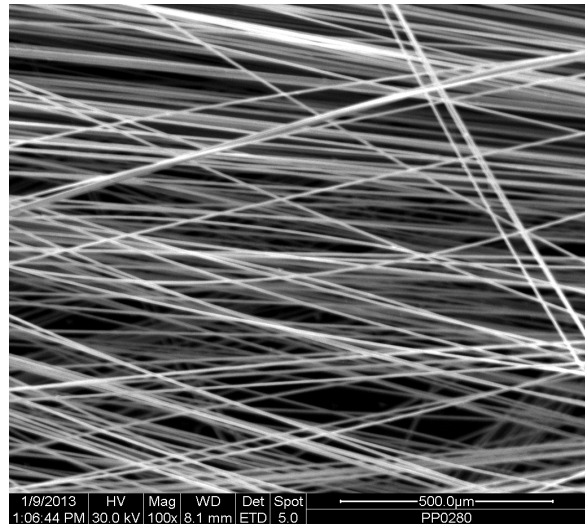
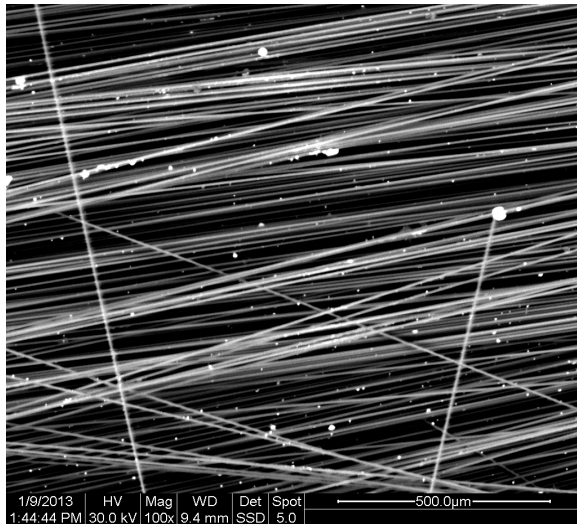
Σχήμα 7.3. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης QUANTA 200 της εταιρείας FEI.

Πίνακας 7.1. Χαρακτηρισμός ινών άνθρακα με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης – Μικροανάλυση (SED/EDS)

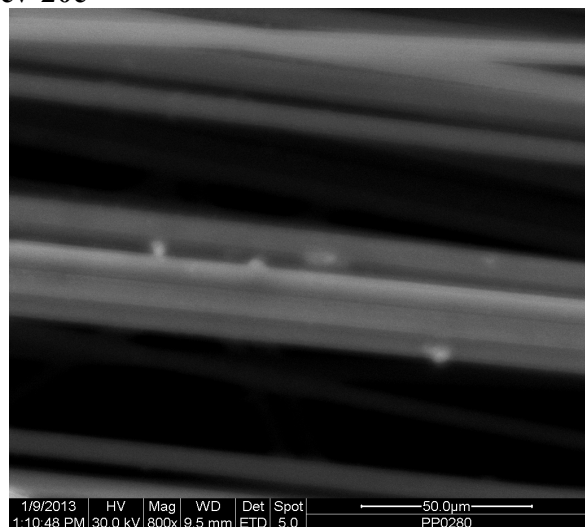
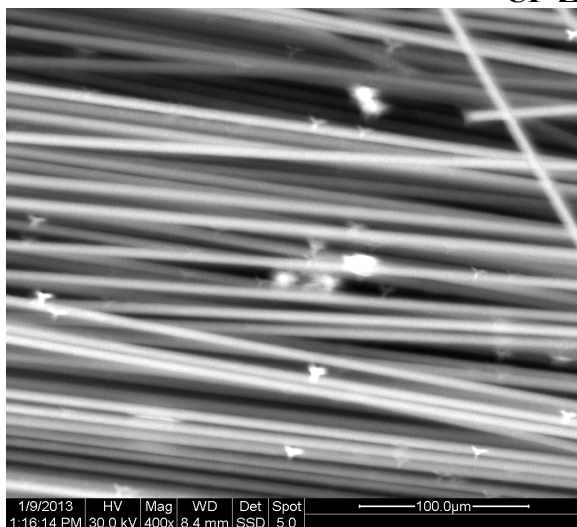
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΗ ΙΝΑ ΚΩΔΙΚΟΣ (σύμβολο : CF)	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM/EDS)
CF-Zn-cv-20c	✓
CF-Zn-cv-50c-bc*	–
CF-Zn-cv-40c-bc*	✓
CF-N-Zn-cv-20c	✓
CF-W ₂₀ -Zn-cv-20c	✓
CF-W ₂₀ -Zn-cv-50c	✓
CF-W ₁₀ -Zn-cv-25c-bc*	✓
CF-W-Zn-p-0.25h	✓
CF-W-Zn-p-0.5h	✓
CF-W-Zn-p-2h	✓

7.3. Αποτελέσματα

Παρακάτω (Σχήμα 7.4 – Σχήμα 7.11) παρουσιάζονται επιλεγμένες φωτογραφίες των ινών άνθρακα μετά την απόθεση Zn, καθώς επίσης και η στοιχειακή ανάλυση που ελήφθησαν με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM/EDS).



CF-Zn-cv-20c



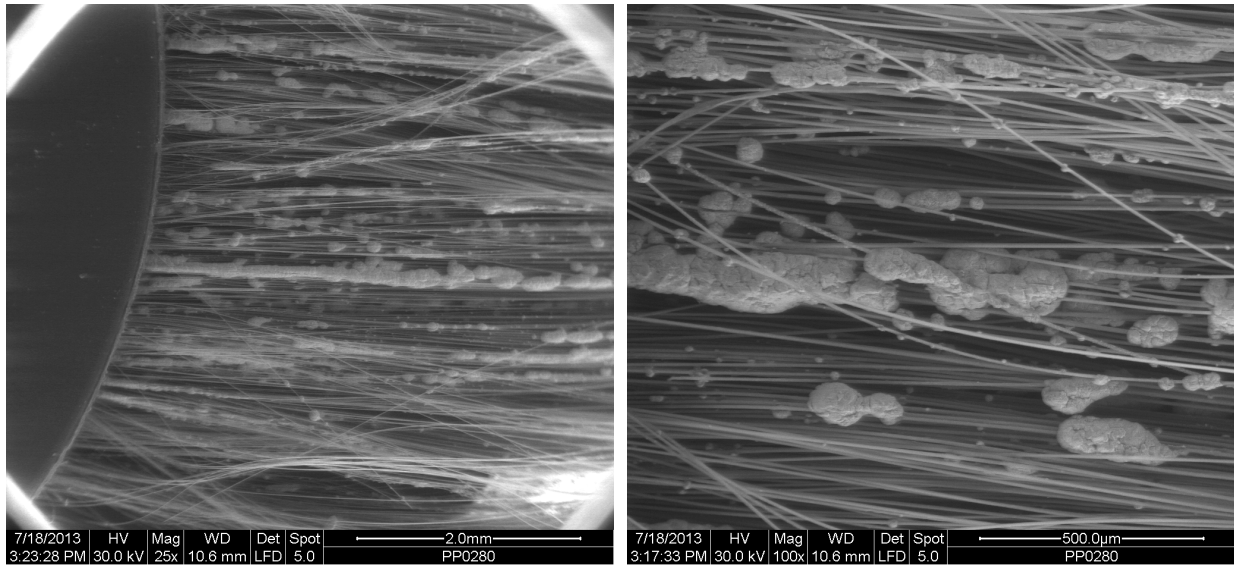
CF-Zn-cv-20c

Σχήμα 7.4. Φωτογραφίες των ινών άνθρακα μετά από 20 κύκλους ηλεκτροαπόθεσης Zn με κυκλική βολταμετρία σε συνθήκες **ασυνεχούς** λειτουργίας, στην εμπορική ίνα άνθρακα

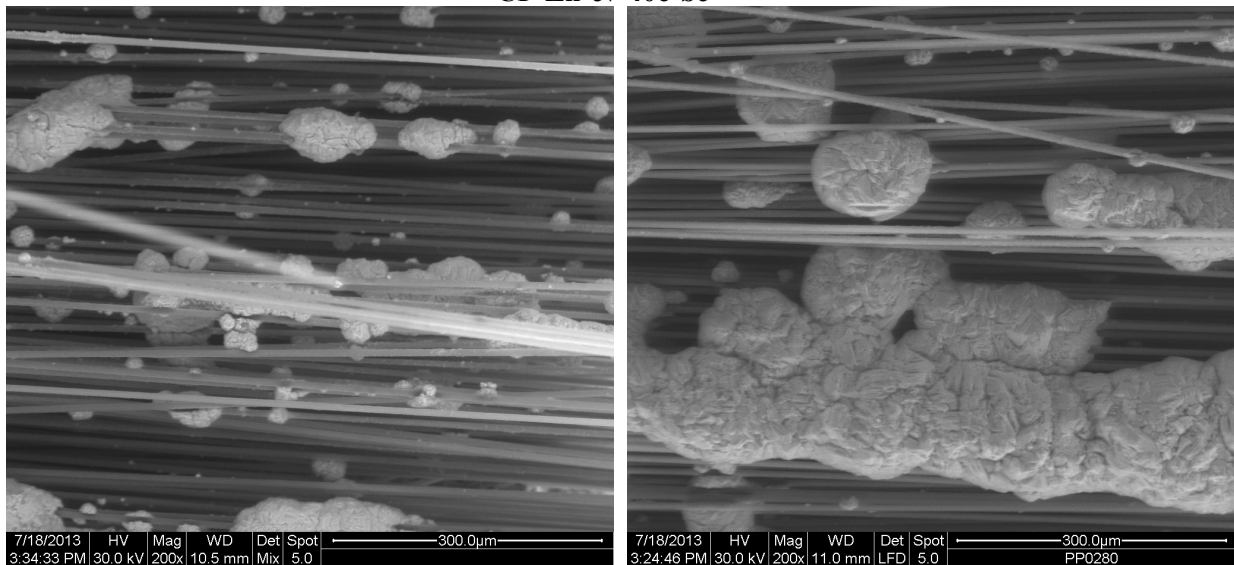
Στοιχειακή Ανάλυση SEM/EDS

CF-Zn-20c	C		Zn		O		Cl		Cu	
	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%
1 (spot) 3000x	70.03	86.24	18.78	4.25	9.98	9.23	–	–	1.21	0.28
2 (spot) 2000x	92.15	94.63	0.74	0.14	6.67	5.14	–	–	0.45	0.09
3 (spot) 2000x	83.10	89.41	4.60	0.91	11.88	9.60	–	–	0.42	0.09
4 (spot) 4000x	71.66	92.05	25.09	5.92	1.72	1.65	–	–	1.54	0.37
5 (map)100x	89.21	93.28	1.71		7.82	6.14	–	–	1.26	0.25
6 (map)100x	91.23	95.00	2.06	0.39	5.62	4.39	–	–	1.09	0.22
7 (map)100x	90.84	94.23	1.57	0.30	6.84	5.33	–	–	0.75	0.15

Στο Σχήμα 7.4 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM των επικαλυμμένων ινών **CF-Zn-cv-20c**. Όπως διακρίνεται στις φωτογραφίες, οι ίνες δεν έχουν επικαλυφθεί με Zn αλλά παρατηρούνται λευκά στίγματα Zn διάσπαρτα πάνω στις ίνες. Η στοιχειακή ανάλυση σημείου (spot) στις συγκεκριμένες ίνες έδειξε ποσοστό Zn ~8 wt.% (~2 at.%) και O ~7 wt.% (~6 at.%), ενώ η στοιχειακή ανάλυση επιφανείας (map) των συγκεκριμένων ινών έδειξε ποσοστό Zn ~2 wt.% (~0.2 at.%) και O ~7 wt.% (~5 at.%).



CF-Zn-cv-40c-bc*



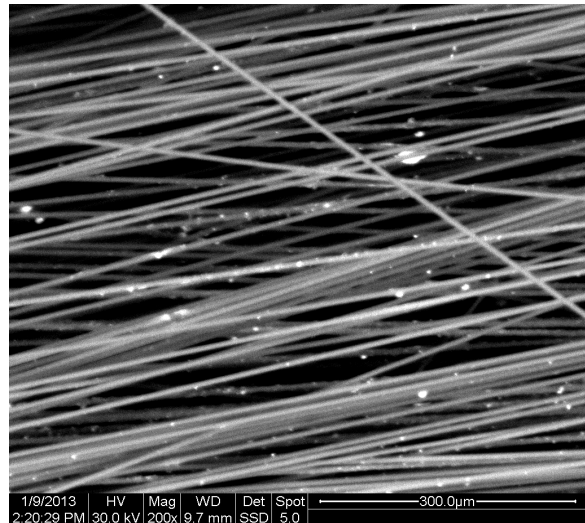
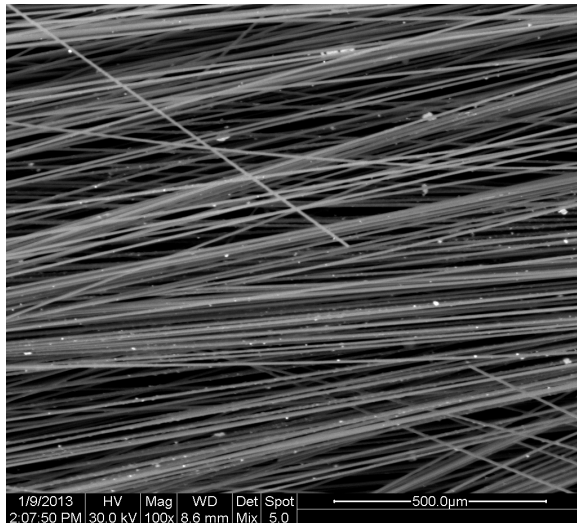
CF-Zn-cv-40c-bc*

Σχήμα 8.5. Φωτογραφίες των ινών άνθρακα μετά από 40 κύκλους ηλεκτροαπόθεσης Zn με κυκλική βολταμετρία σε συνθήκες **ασυνεχούς** λειτουργίας σε μεγάλο κελί, στην εμπορική ίνα άνθρακα

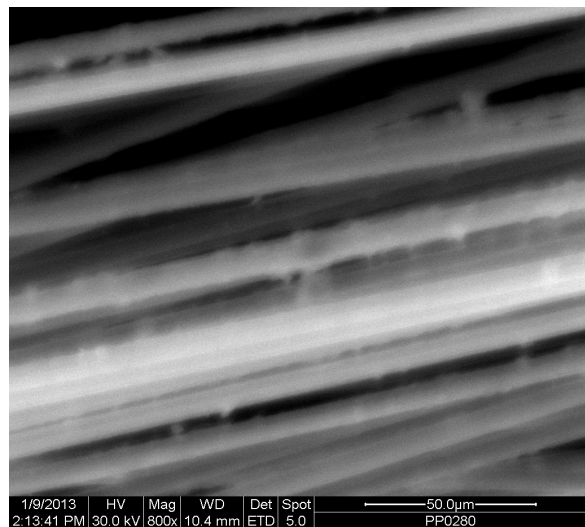
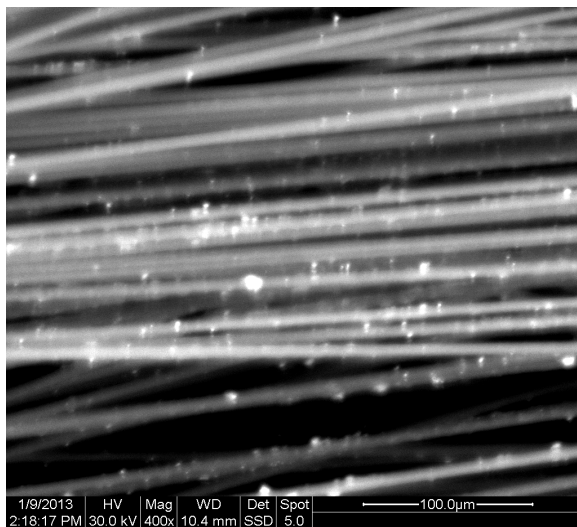
Στοιχειακή Ανάλυση SEM/EDS

CF-Zn-cv-40c-bc*	C		Zn		O		Cl	
	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%
1 (map) 100x	46.83	72.10	37.46	10.60	14.37	16.61	1.33	0.70
2 (map) 100x	68.73	85.71	20.88	4.78	9.96	9.32	0.43	0.18
3 (map) 200x	40.86	69.66	45.93	14.38	11.86	15.18	1.35	0.78
4 (map) 200x	57.18	79.25	29.25	7.45	12.13	12.62	1.44	0.68

Στο Σχήμα 7.5 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM των επικαλυμμένων ινών **CF-Zn-cv-40c-bc***. Όπως διακρίνεται στις φωτογραφίες, οι ίνες δεν έχουν επικαλυφθεί ομοιόμορφα με Zn αλλά παρατηρούνται περιοχές όπου ογκώδη συσσωματώματα Zn περιβάλλουν μία ή περισσότερες μονοΐνες. Η στοιχειακή ανάλυση επιφανείας (map) των συγκεκριμένων ινών έδειξε ποσοστό Zn ~33 wt.% (~9 at.%) και O ~12 wt.% (~13 at.%). Το ποσοστό του O προέρχεται από την τυχόν προεπεξεργασία των εμπορικών ινών από τη βιομηχανία αλλά και κατά την ηλεκτροαπόθεση Zn από υδατικό διάλυμα ZnCl₂.



CF-N-Zn-cv-20c



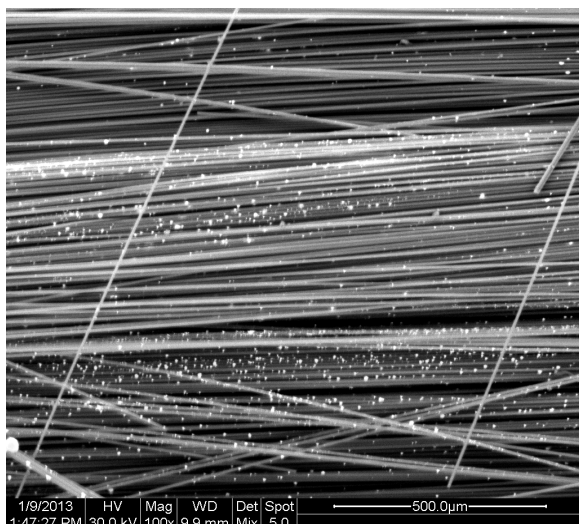
CF-N-Zn-cv-20c

Σχήμα 7.6. Φωτογραφίες των ινών άνθρακα μετά από 20 κύκλους ηλεκτροαπόθεσης Zn με κυκλική βολταμετρία σε συνθήκες **ασυνεχούς** λειτουργίας, στην προεπεξεργασμένη εμπορική ίνα άνθρακα στη στενή περιοχή δυναμικού, N

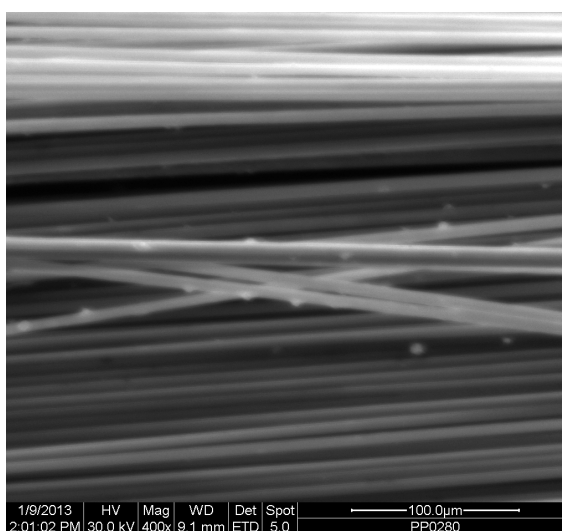
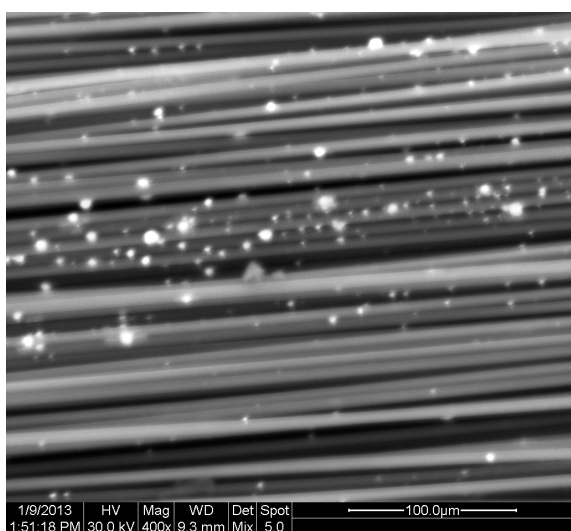
Στοιχειακή Ανάλυση SEM/EDS

CF-N-Zn-cv-20c	C		Zn		O		Cl		Cu	
	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%
1 (spot) 100x	64.59	84.36	25.08	6.02	9.59	9.41	0.18	0.08	0.55	0.14
2 (map) 100x	85.70	92.81	5.89	1.17	7.00	5.69	0.26	0.09	1.14	0.23
3 (map) 100x	81.70	89.80	7.06	1.43	10.39	8.57	0.14	0.05	0.70	0.15
4 (map) 100x	85.67	91.59	4.70	0.92	9.20	7.39	0.07	0.03	0.36	0.07

Στο Σχήμα 7.6 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM των επικαλυμμένων ινών **CF-N-Zn-cv-20c**. Όπως διακρίνεται στις φωτογραφίες, στις ίνες υπάρχει πολύ μικρή απόθεση Zn, η οποία όμως είναι ομοιόμορφη. Η στοιχειακή ανάλυση επιφανείας (map) των συγκεκριμένων ινών έδειξε ποσοστό Zn ~6 wt.% (~1 at.%) και O ~9 wt.% (~8 at.%). Παρόλο που οι ίνες είχαν υποστεί ηλεκτροχημική προεπεξεργασία για τη δημιουργία οξυγονούχων χαρακτηριστικών ομάδων, στη στενή όμως περιοχή δυναμικού, όπου δημιουργούνται ομάδες κινόνης / υδροκινόνης δεν παρουσιάζουν αυξημένα ποσοστά O.



CF-W₂₀-Zn-cv-20c



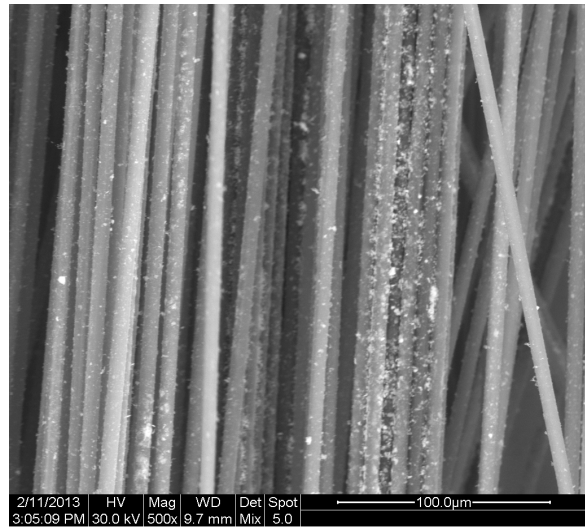
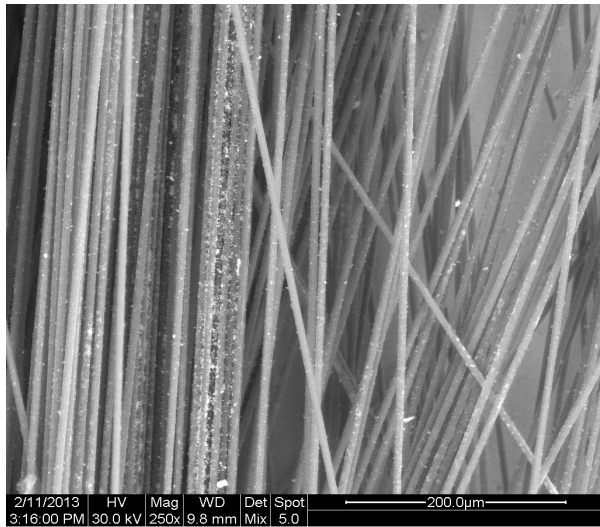
CF-W₂₀-Zn-cv-20c

Σχήμα 7.7. Φωτογραφίες των ινών άνθρακα μετά από 20 κύκλους ηλεκτροαπόθεσης Zn με κυκλική βολταμετρία σε συνθήκες **ασυνεχούς** λειτουργίας, στην προεπεξεργασμένη εμπορική ίνα άνθρακα στην ευρεία περιοχή δυναμικού, W

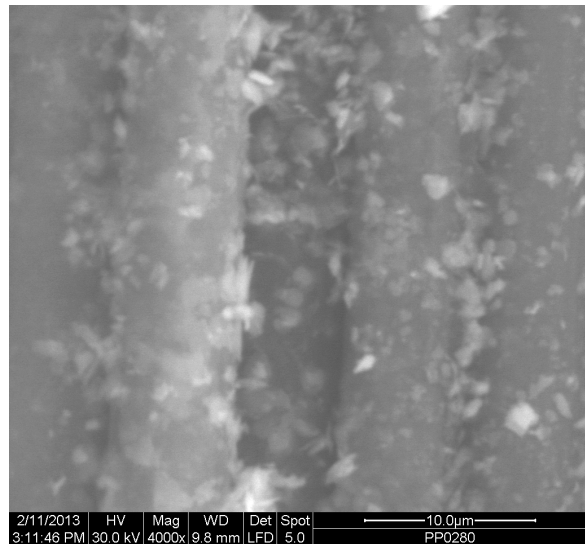
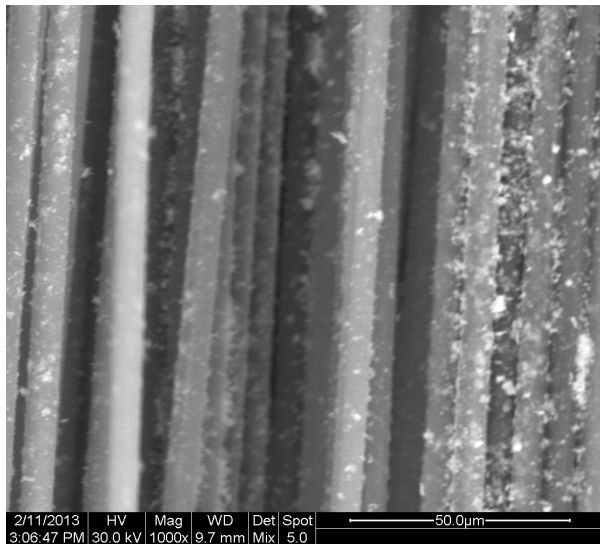
Στοιχειακή Ανάλυση SEM/EDS

CF-W ₂₀ -Zn-cv-20c	C		Zn		O		Cl		Cu	
	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%
1 (spot) 2000x	56.52	72.30	16.16	3.80	23.19	22.27	3.32	1.44	0.82	0.20
2 (map) 100x	79.96	86.68	3.89	0.78	15.09	12.28	0.28	0.10	0.78	0.16
3 (map) 100x	78.87	85.36	3.12	0.62	16.90	13.73	0.39	0.14	0.72	0.15

Στο Σχήμα 7.7 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM των επικαλυμμένων ινών **CF-W₂₀-Zn-cv-20c**. Όπως διακρίνεται στις φωτογραφίες, οι ίνες δεν έχουν επικαλυφθεί με Zn αλλά παρατηρούνται λευκά στίγματα Zn διάσπαρτα πάνω στις μονοΐνες. Η στοιχειακή ανάλυση περιοχής (map) στις συγκεκριμένες ίνες έδειξε ποσοστό Zn ~12 wt.% (~3 at.%) και O ~28 wt.% (~24 at.%), ενώ η στοιχειακή ανάλυση σημείου (spot) των συγκεκριμένων ινών έδειξε ποσοστό Zn ~16 wt.% (~4 at.%) και O ~23 wt.% (~22 at.%).

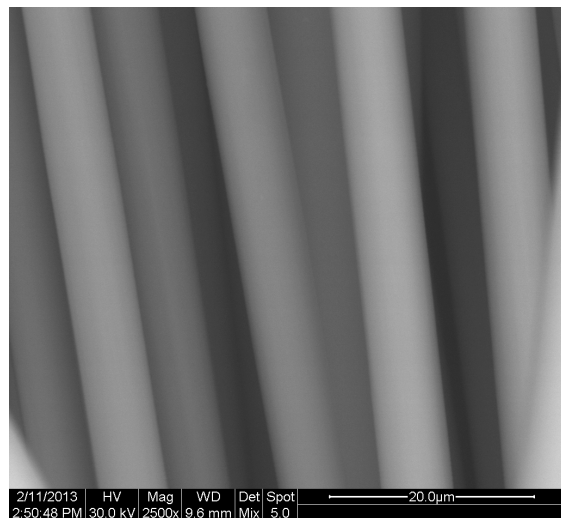
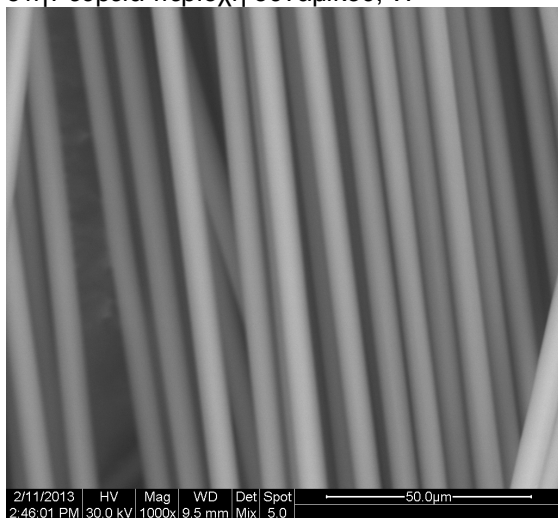


CF-W-Zn-cv-50c



CF-W-Zn-cv-50c

Σχήμα 7.8. α) Φωτογραφίες των ινών άνθρακα μετά από 50 κύκλους ηλεκτροαπόθεσης Zn με κυκλική βολταμετρία σε συνθήκες **ασυνεχούς** λειτουργίας, στην προεπεξεργασμένη εμπορική ίνα άνθρακα στην ευρεία περιοχή δυναμικού, W



CF-W-Zn-cv-50c-HCl

Σχήμα 7.8. β) Φωτογραφίες των προηγούμενων ινών άνθρακα (κωδικός **CF-W-Zn-cv-50c**) μετά την

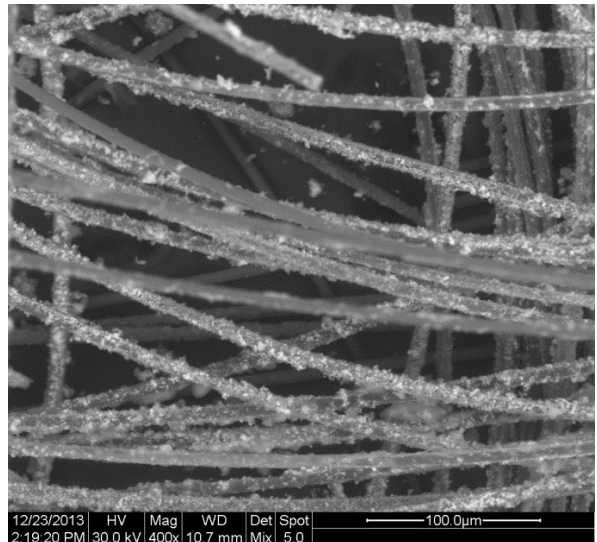
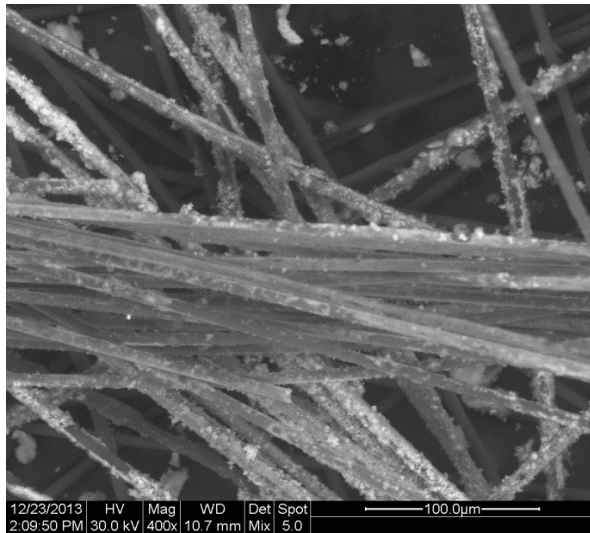
παραμονή τους σε διάλυμα HCl 0.5 M

Στοιχειακή Ανάλυση SEM/EDS

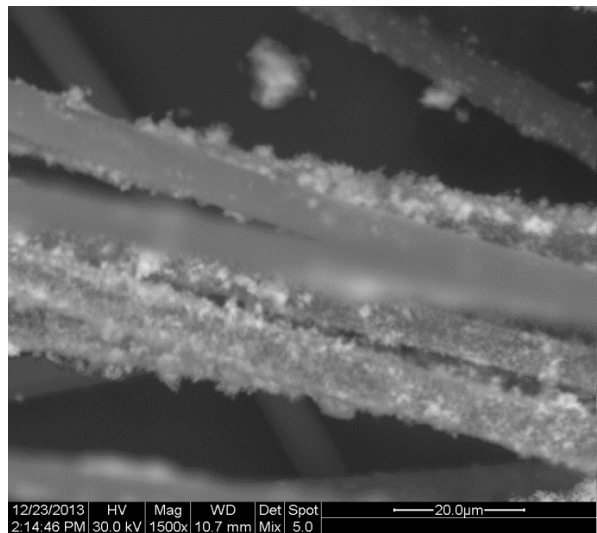
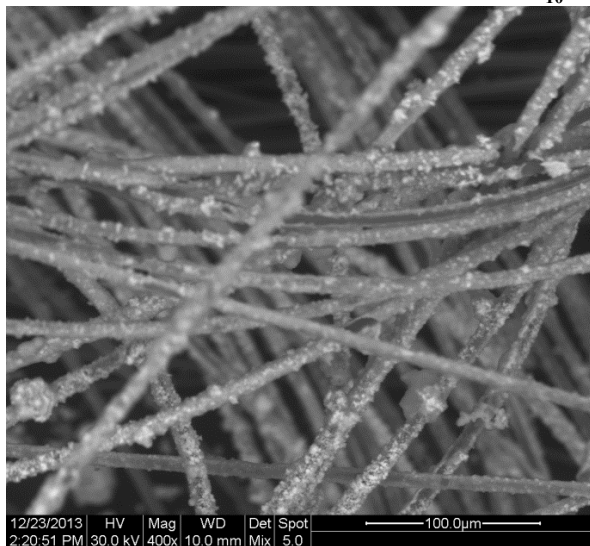
CF-W-Zn-cv-50c	C		Zn		O		Cl	
	wt. %	at. %	wt. %	at. %	wt. %	at. %	wt. %	at. %
1 (spot)	43.98	64.66	29.96	8.09	23.55	26.00	2.50	1.25
2 (map)	65.61	78.90	13.03	2.88	19.05	17.23	2.41	0.98
3 (map) μετά από παραμονή της σε διάλυμα HCl 0.5 M	86.41	89.44	–	–	13.59	10.56	–	–

Στο Σχήμα 7.8α παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM των επικαλυμμένων ινών **CF-W-Zn-cv-50c**. Στις φωτογραφίες αυτές παρατηρείται ομοιόμορφη επικάλυψη των ινών με Zn (λευκή περιοχή), χωρίς να δημιουργούνται ογκώδη συσσωματώματα Zn. Η στοιχειακή ανάλυση επιφανείας (map) των συγκεκριμένων ινών έδειξε ποσοστό Zn ~13 wt.% (~3 at.%) και O ~20 wt.% (~10 at.%). Το μεγάλο ποσοστό του O προέρχεται από την οξειδωτική προεπεξεργασία των ινών στην ευρεία περιοχή δυναμικού για την εισαγωγή οξυγονούχων χαρακτηριστικών ομάδων σε αυτές όπως COOH, CO, OH κλπ. Οι φωτογραφίες SEM του Σχήματος 8.8β αντιστοιχούν στις επικαλυμμένες ίνες **CF-W-Zn-cv-50c** οι οποίες στη συνέχεια επεξεργάστηκαν με HCl (**κωδικός CF-W-Zn-cv-50c-HCl**). Στις ίνες αυτές δεν ανιχνεύεται καθόλου Zn και επομένως συμπεραίνεται ότι ο Zn συγκρατείται στις ίνες με δυτερεύουσες ηλεκτροστατικές δυνάμεις.

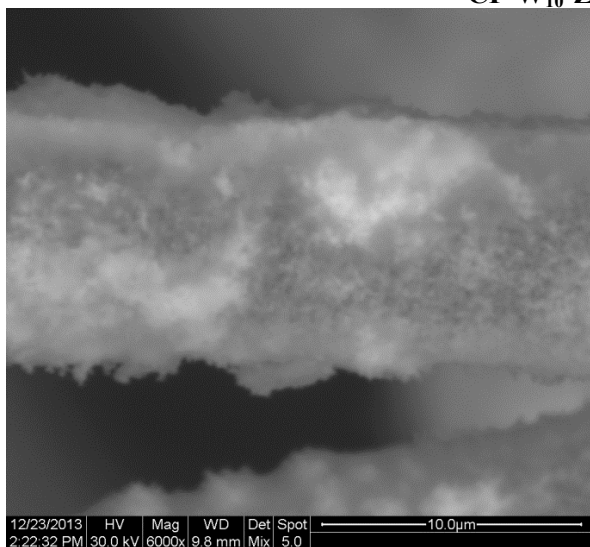
Στην προκειμένη περίπτωση όπου στις ίνες υπάρχουν οξυγονούχες ομάδες μπορεί να δημιουργηθεί ιοντικός δεσμός (δηλ. δεσμός ιόντος - διπόλου) μεταξύ δύο $O^{\delta-}$ και Zn^{2+} . Οι δεσμοί "ιόντος-διπόλου" είναι πολύ ισχυροί, με ενέργεια διασπάσεως 10-20 kcal/mol, ενώ οι δεσμοί (γέφυρες) υδρογόνου έχουν 3-7 kcal/mol, οι δυνάμεις διπόλων 1.5-3 kcal/mol και οι δυνάμεις Van der Waals 0.5-2 kcal/mol [19].



CF-W₁₀-Zn-cv-25c-bc*



CF-W₁₀-Zn-cv-25c-bc*



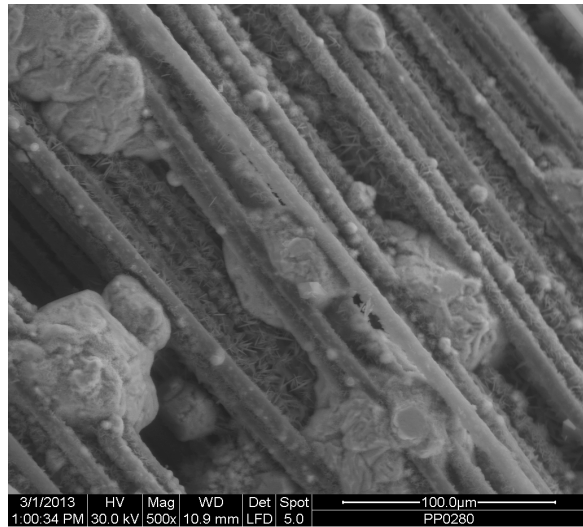
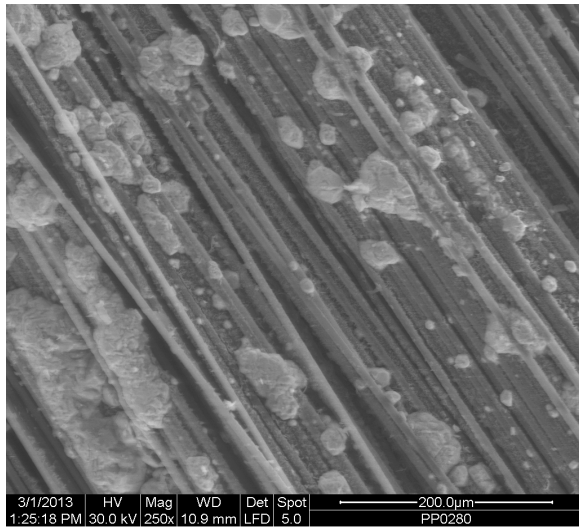
CF-W₁₀-Zn-cv-25c-bc*

Σχήμα 7.9. Φωτογραφίες των ινών άνθρακα μετά από 25 κύκλους ηλεκτροαπόθεσης Zn με κυκλική βολταμετρία σε συνθήκες **συνεχούς** λειτουργίας, στην προεπεξεργασμένη εμπορική

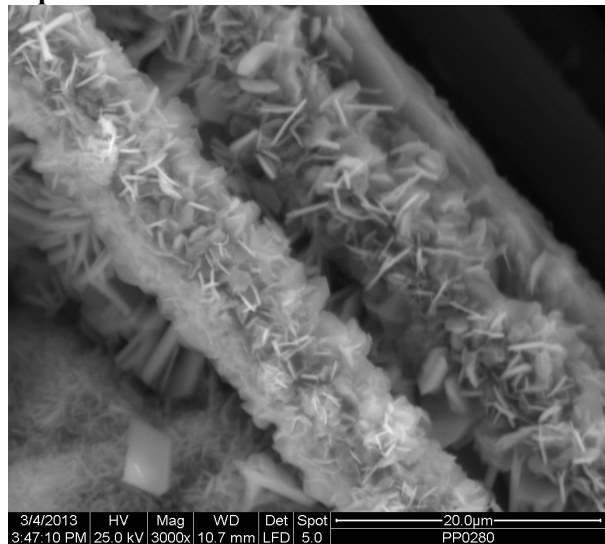
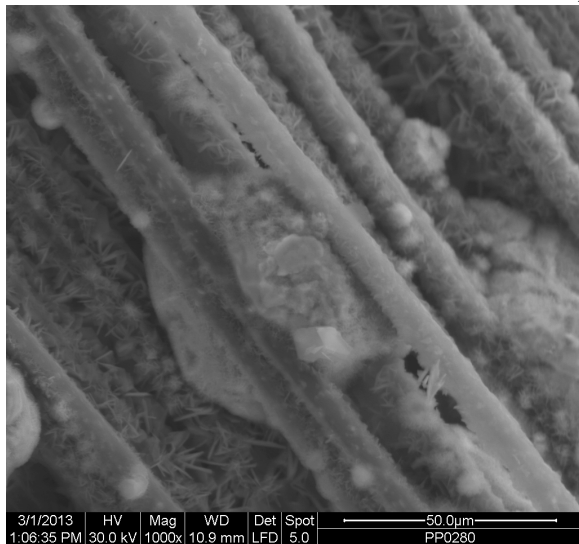
ίνα άνθρακα στην ευρεία περιοχή δυναμικού, W
Στοιχειακή Ανάλυση SEM/EDS

CF-W10-Zn-cv-25c-bc*	C		Zn		O		Fe		Cl	
	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%
1 (spot on fibre)	41.71	73.84	50.76	16.51	7.15	9.50	0.39	0.15	–	–
2 (blackspot on fibre)	78.98	86.40	5.78	1.16	15.10	12.40	0.13	0.03	–	–
3 (spot on fibre)	41.68	59.33	26.61	6.96	31.49	33.64	0.22	0.07	–	–

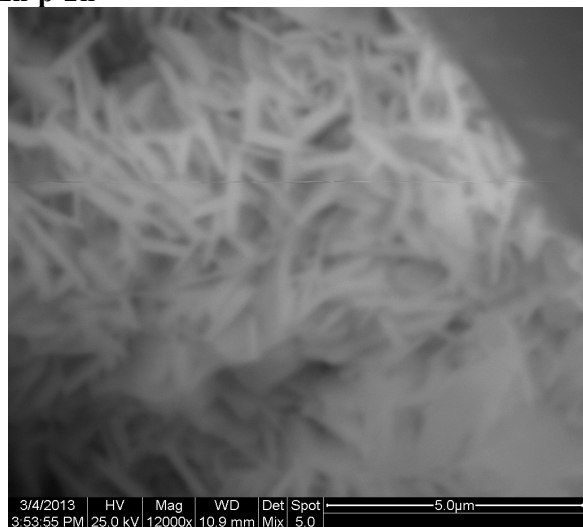
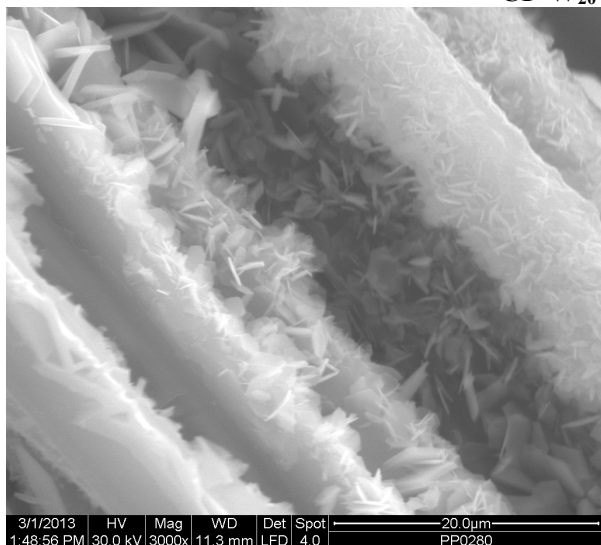
Στο Σχήμα 7.9 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM των επικαλυμμένων ινών **CF-W₁₀-Zn-cv-25c-bc***. Στις φωτογραφίες αυτές παρατηρείται αρκετά ομοιόμορφη επικάλυψη των ινών με Zn (λευκή περιοχή), χωρίς να δημιουργούνται ογκώδη συσσωματώματα Zn. Η επικάλυψη των ινών σε μεγέθυνση έχει τη μορφολογία μικρών κόκκων. Η στοιχειακή ανάλυση σημείου (spot) των συγκεκριμένων ινών έδειξε ποσοστό Zn ~39 wt.% (~12 at.%) και O ~19 wt.% (~22 at.%). Επίσης, το μεγάλο ποσοστό του O προέρχεται από την οξειδωτική προεπεξεργασία των ινών στην ευρεία περιοχή δυναμικού για την εισαγωγή οξειδωτικών χαρακτηριστικών ομάδων σε αυτές όπως COOH, CO, OH κλπ.



CF-W₂₀-Zn-p-2h



CF-W₂₀-Zn-p-2h



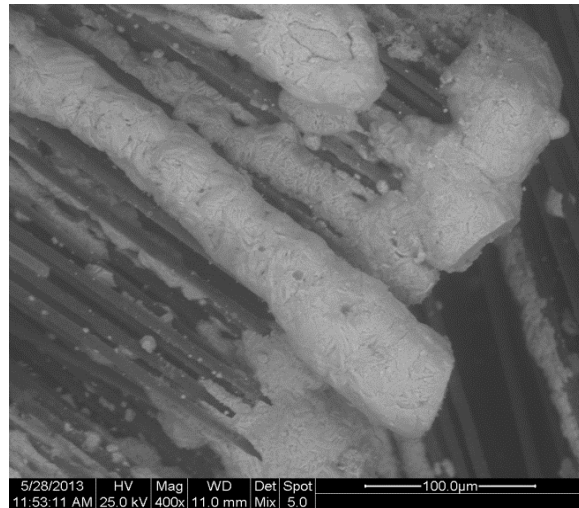
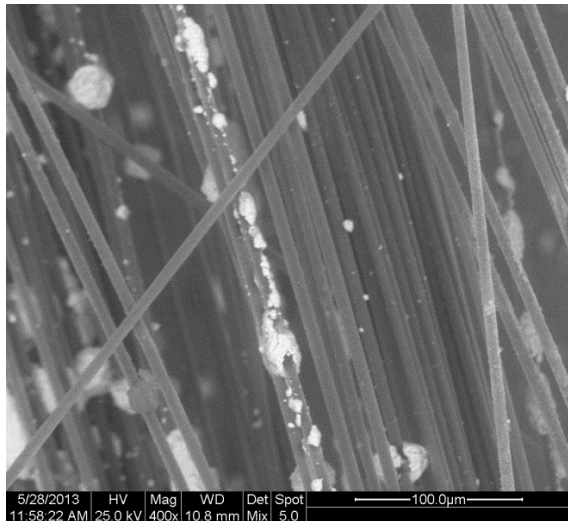
CF-W₂₀-Zn-p-2h

Σχήμα 7.10. Φωτογραφίες των ινών άνθρακα μετά από 2 h ποτενσιοστατικής ηλεκτροαπόθεσης Zn σε συνθήκες **ασυνεχούς** λειτουργίας, στην προεπεξεργασμένη

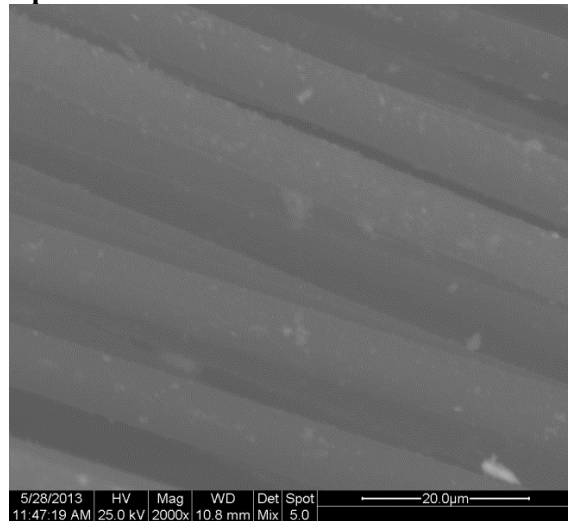
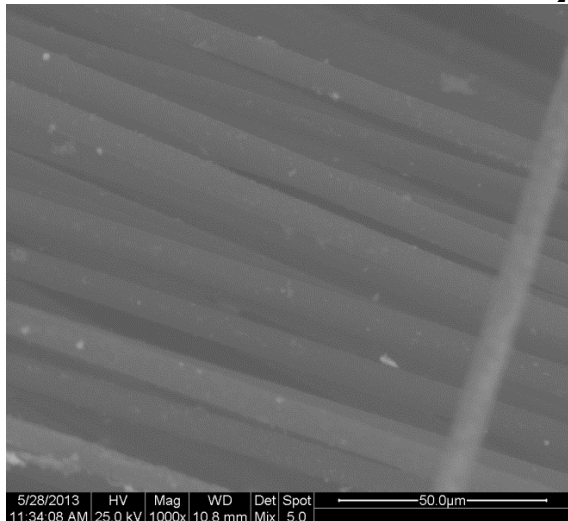
εμπορική ίνα άνθρακα στην ευρεία περιοχή δυναμικού, W
Στοιχειακή Ανάλυση SEM/EDS

CF-W-Zn-p-2h	C		Zn		O		Cl	
	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%
1 (spot white rod)	21.71	41.70	46.50	16.42	26.77	38.61	5.03	3.27
2 (spot white rod)	3.88	10.78	66.56	34.01	23.87	49.83	5.70	5.37
3 (spot white rock)	6.41	19.49	74.39	41.56	15.31	34.94	3.89	4.01
4 (map) 3000x	29.72	51.52	39.82	12.68	25.07	32.63	5.39	12.68
5 (map)12000x	27.74	48.99	41.08	13.33	26.16	34.68	5.02	3.00
6 (map)100x	41.57	63.01	31.72	8.83	23.12	26.31	3.59	1.84
7 (map)100x	53.32	71.03	21.89	5.36	22.64	22.65	2.15	0.97

Στο Σχήμα 7.10 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM των επικαλυμμένων ινών **CF-W₂₀-Zn-p-2h**. Όπως διακρίνεται στις φωτογραφίες, οι ίνες έχουν επικαλυφθεί πλήρως με Zn (λευκή περιοχή), όμως η επικάλυψη αυτή είναι πολύ ανομοιόμορφη. Παρατηρούνται περιοχές όπου δημιουργήθηκαν ογκώδη συσσωματώματα Zn μεταξύ των μονοϊνών. Σε μεγάλη μεγέθυνση τα συσσωματώματα αυτά αλλά και επικαλύψεις γύρω από τις μονοϊνες δείχνουν να περιλαμβάνουν και νανοράβδους ZnO (κρυσταλλικό ZnO δείχνουν επίσης τα διαγράμματα XRD των συγκεκριμένων ινών στο Κεφάλαιο 6). Η στοιχειακή ανάλυση επιφανείας (map) των συγκεκριμένων ινών έδειξε ποσοστό Zn ~34 wt.% (~10 at.%) και O ~24 wt.% (~29 at.%). Το μεγάλο ποσοστό του O προέρχεται από την οξειδωτική προεπεξεργασία των ινών στην ευρεία περιοχή δυναμικού για την εισαγωγή οξυγονούχων χαρακτηριστικών ομάδων σε αυτές.



CF-W₂₀-Zn-p-0.5h



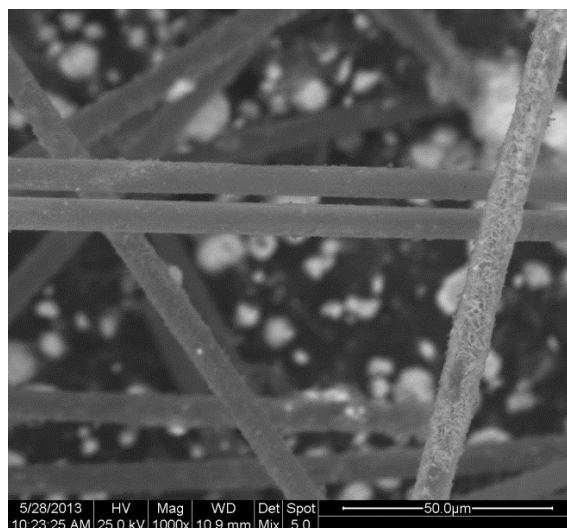
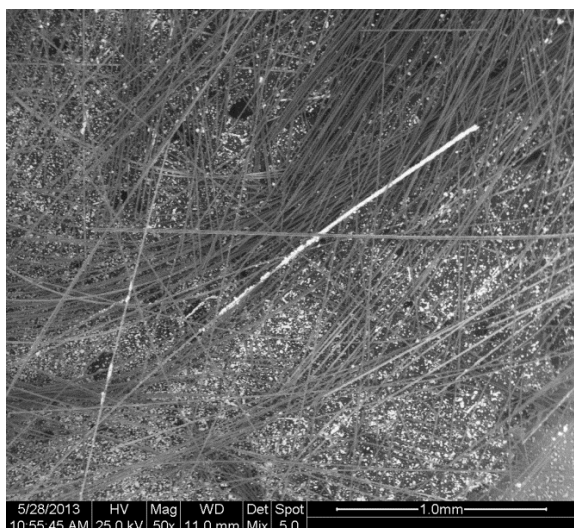
CF-W₂₀-Zn-p-0.5h

Σχήμα 7.11. Φωτογραφίες των ινών άνθρακα μετά από 30 min ποτενοιστατικής ηλεκτροαπόθεσης Zn σε συνθήκες **ασυνεχούς** λειτουργίας, στην προεπεξεργασμένη εμπορική ίνα άνθρακα στην ευρεία περιοχή δυναμικού, W

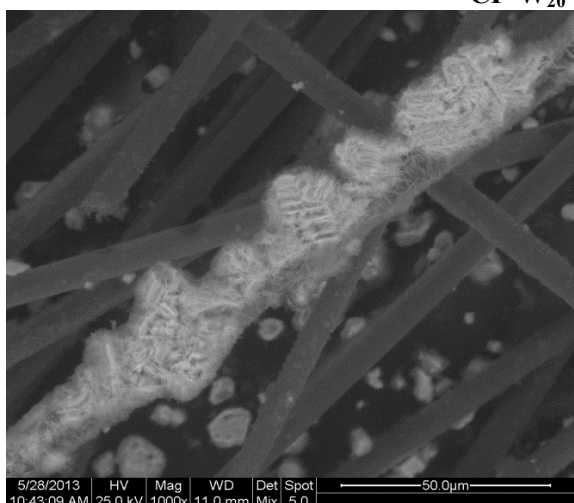
Στοιχειακή Ανάλυση SEM/EDS

CF-W-Zn-p-0.5h	C		Zn		O		Cl		Al		Si	
	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%
1 (white spot)	48.63	69.86	30.01	7.92	19.98	21.55	1.38	0.67	–	–	–	–
2 (spot)	72.28	87.29	17.84	3.96	9.36	8.48	–	–	–	–	0.52	0.27
3 (map)	71.83	85.46	15.73	3.44	12.44	11.11	–	–	–	–	–	–
4 (map)	9.97	33.82	84.81	52.87	5.23	13.31	–	–	–	–	–	–
5 (map)	43.94	68.58	25.16	7.22	5.76	6.74	–	–	25.14	17.46	–	–

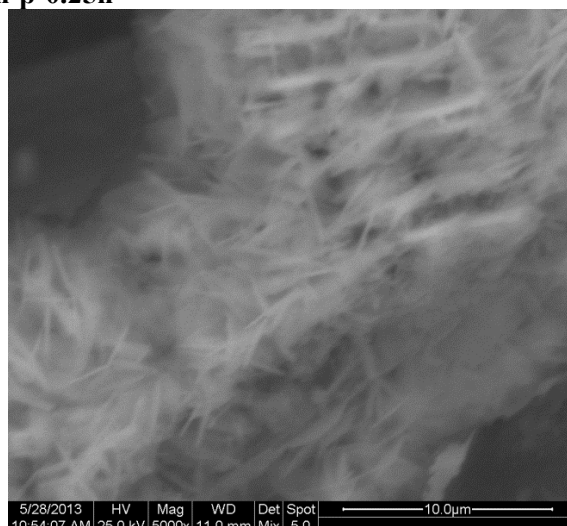
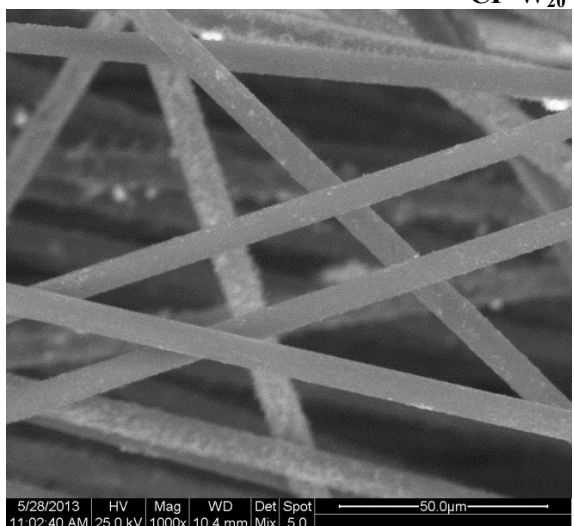
Στο Σχήμα 7.11 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM των επικαλυμμένων ινών **CF-W₂₀-Zn-p-0.5h**. Όπως διακρίνεται στις φωτογραφίες, οι ίνες δεν παρουσιάζουν ομοιόμορφη επικάλυψη με Zn, αλλά άλλες μονοϊνες περιέχουν λευκά στίγματα αποθέσεων Zn στην επιφάνειά τους και άλλες περικλείονται από ογκώδη συσσωματώματα αποθέσεων Zn. Ιδιαίτερα στις άκρες των ινών το φαινόμενο αυτό είναι εντονότερο. Συσσωματώματα Zn διακρίνονται επίσης και μεταξύ των μονοϊνών. Η στοιχειακή ανάλυση επιφανείας (map) των συγκεκριμένων ινών σε περιοχή μη επικαλυμμένων μονοϊνών έδειξε ποσοστό Zn ~20 wt.% (~5 at.%) και O ~8 wt.% (~10 at.%), ενώ αντιθέτως σε περιοχή με συσσωματώματα Zn το ποσοστό του ήταν της τάξης ~85 wt.% (~53 at.%).



CF-W₂₀-Zn-p-0.25h



CF-W₂₀-Zn-p-0.25h



CF-W₂₀-Zn-p-0.25h

Σχήμα 7.12. Φωτογραφίες των ινών άνθρακα μετά από 15 min ποτενοιστατικής ηλεκτροαπόθεσης Zn σε συνθήκες **ασυνεχούς** λειτουργίας, στην προεπεξεργασμένη

εμπορική ίνα άνθρακα στην ευρεία περιοχή δυναμικού, W

Στοιχειακή Ανάλυση SEM/EDS

CF-W-Zn-p-0.25h	C		Zn		O		Cl		S		Si	
	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%
1 (spot)	51.87	73.47	29.76	7.74	17.04	18.12	1.01	0.48	0.22	0.12	0.11	0.07
2 (spot)	12.91	36.21	73.59	37.93	11.27	23.73	2.24	2.13	–	–	–	–
3 (map)	43.83	69.13	38.94	11.29	15.91	18.84	1.05	0.56	–	–	0.27	0.18
4 (map)	37.57	64.98	45.77	14.55	15.03	19.52	1.63	0.95	–	–	–	–
5 (map)	58.32	80.09	27.46	6.93	11.45	11.80	2.37	1.10	Zr		–	–
									0.41	0.07		
6 (map)	45.19	70.84	37.96	10.93	13.85	16.30	1.05	0.56	Al		–	–
									1.95	1.36		

Στο Σχήμα 7.12 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM των επικαλυμμένων ινών **CF-W₂₀-Zn-p-0.25h**. Όπως διακρίνεται στις φωτογραφίες, ορισμένες μονοϊνες παρουσιάζουν ομοιόμορφη επικάλυψη με Zn, ενώ άλλες περικλείονται από ογκώδη συσσωματώματα αποθέσεων Zn ή και ZnO μορφολογίας νανοραβδών, όπως φαίνεται σε μεγαλύτερες μεγεθύνσεις των συσσωματωμάτων (κρυσταλλικό ZnO δείχνουν επίσης και τα διαγράμματα XRD των συγκεκριμένων ινών στο Κεφάλαιο 6). Διακρίνονται επίσης και μικρά συσσωματώματα ελεύθερα μη προσκολλημένα στις μονοϊνες. Η στοιχειακή ανάλυση επιφανείας (map) των συγκεκριμένων ινών και τυχόν περιοχών με ελεύθερο Zn, έδειξε ποσοστό Zn ~38 wt.% (~11 at.%) και O ~14 wt.% (~17 at.%).

7.4. Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

Στις εμπορικές ίνες άνθρακα που δεν προεπεξεργάζονται ηλεκτροχημικά με κυκλική βολταμετρία για εισαγωγή οξυγονούχων ομάδων κυρίως στην επιφάνειά της, για μικρούς κύκλους απόθεσης Zn (20 κύκλοι στο μικρό κελί) παρατηρούνται λευκά στίγματα Zn διάσπαρτα πάνω στις ίνες και όχι ομοιόμορφη επικάλυψη (κωδικός CF-Zn-cv-20c). Αντιθέτως για μεγάλους κύκλους απόθεσης (40 κύκλοι στο μεγάλο κελί) οι ίνες δεν έχουν επικαλυφθεί ομοιόμορφα με Zn αλλά παρατηρούνται περιοχές όπου ογκώδη συσσωματώματα Zn περιβάλλουν μία ή περισσότερες μονοϊνες (κωδικός CF-Zn-cv-40c-bc*).

Στις προεπεξεργασμένες ίνες άνθρακα στη στενή περιοχή δυναμικού όπου εισάγονται κινουειδείς ομάδες στην επιφάνεια τους (κωδικός CF-N-Zn-cv-20), παρατηρείται πολύ μικρή απόθεση Zn, η οποία είναι ομοιόμορφη. Αντίστοιχα, στις προεπεξεργασμένες ίνες στην ευρεία περιοχή δυναμικού οι οποίες διαθέτουν "επιφανειακά οξείδια" και "οξείδια

ατελειών" του τύπου COOH, CO, OH κλπ., για μικρούς κύκλους απόθεσης Zn (20 κύκλοι στο μικρό κελί) παρατηρούνται λευκά στίγματα Zn διάσπαρτα πάνω στις μονοϊνες (κωδικός CF-W₂₀-Zn-cv-20c), ενώ για μεγάλους κύκλους απόθεσης (50 κύκλοι στο μικρό κελί) παρατηρείται ομοιόμορφη επικάλυψη των ινών με Zn, χωρίς να δημιουργούνται ογκώδη συσσωματώματα Zn (κωδικός CF-W-Zn-cv-50c). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι αποθέσεις Zn συγκρατούνται με δευτερεύουσες ηλεκτροστατικές δυνάμεις στην επιφάνεια των ινών και αυτό διαπιστώνεται με την απομάκρυνσή τους όταν αυτές οι ίνες εμβαπτισθούν σε διάλυμα HCl (κωδικός CF-W-Zn-cv-50c-HCl).

Οι προεπεξεργασμένες στην ευρεία περιοχή δυναμικού ίνες άνθρακα στις οποίες η απόθεση Zn έγινε ποτενσιοστατικά για 15 και 30 min (CF-W-Zn-p-0.25h, CF-W-Zn-p-0.5h, CF-W-Zn-p-2h) δεν παρουσιάζουν ομοιόμορφη επικάλυψη με Zn, αλλά άλλες μονοϊνες περιέχουν λευκά στίγματα αποθέσεων Zn στην επιφάνειά τους και άλλες περικλείονται από ογκώδη συσσωματώματα αποθέσεων Zn ή / και ZnO μορφολογίας νανοραβδών, ή παρατηρούνται ακόμη συσσωματώματα ελεύθερα μη προσκολλημένα στις μονοϊνες. Το φαινόμενο γίνεται εντονότερο με αύξηση του χρόνου απόθεσης. Κρυσταλλικό ZnO δείχνουν επίσης και τα διαγράμματα XRD των συγκεκριμένων ινών στο Κεφάλαιο 6.

Η ίνα άνθρακα CF-W₁₀-Zn-cv-25c-bc*, η οποία υπέστη ηλεκτροχημική προεπεξεργασία με κυκλική βολταμετρία στην ευρεία περιοχή δυναμικού και επομένως φέρει πληθώρα "επιφανειακών οξειδίων" και "οξειδίων ατελειών" π.χ. τύπου COOH, CO, OH κλπ., παρουσιάζει αρκετά ομοιόμορφη επικάλυψη των ινών με Zn μετά από 25 κύκλους απόθεσης στο μεγάλο κελί, χωρίς να δημιουργούνται ογκώδη συσσωματώματα Zn. Η επικάλυψη των ινών σε μεγέθυνση έχει τη μορφολογία μικρών κόκκων. Η στοιχειακή ανάλυση σημείου (spot) των συγκεκριμένων ινών έδειξε ποσοστό Zn ~39 wt.% (~12 at.%). Με βάση τα αποτελέσματα από τις φωτογραφίες SEM και την ανάλυση EDS, καθώς και αυτά της περίθλασης ακτίνων X η συγκεκριμένη επεξεργασία επιλέχθηκε ώστε να εφαρμοστεί στις εμπορικές ίνες άνθρακα συνολικού μήκους 6 m, με συνεχούς έργου διεργασίες προεπεξεργασίας και απόθεσης Zn, για να χρησιμοποιηθεί στην περαιτέρω κατασκευή του συνθέτου υλικού ως μέσο ενίσχυσης.

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, εξάγεται το συμπέρασμα ότι για την ομοιόμορφη απόθεση Zn στις εμπορικές ίνες άνθρακα, απαιτείται προεπεξεργασία τους με κυκλική βολταμετρία στην ευρεία περιοχή δυναμικού, W, όπου δημιουργείται πληθώρα "επιφανειακών οξειδίων" και "οξειδίων ατελειών" π.χ. τύπου COOH, CO, OH κλπ. Στη συνέχεια η ηλεκτροαπόθεση Zn στις προαναφερθείσες ίνες θα πρέπει να γίνει με τη μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας για 25 και πλέον κύκλους στο μεγάλο κελί, που επιτρέπει συνεχούς έργου διεργασία που μπορεί να εφαρμοστεί και στη βιομηχανία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΟΓΔΟΟ

8. ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗΣ ΡΗΤΙΝΗΣ - ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ

8.1. Κατασκευή Συνθέτων Υλικών

Για την κατασκευή των σύνθετων υλικών με μήτρα εποξειδικής ρητίνης και μέσο ενίσχυσης ίνες άνθρακα, χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω πρώτες ύλες :

- **Εποξειδική Ρητίνη -Σκληρυντής** : Εργοστασιακής παραγωγής EPOXOL Συστατικό A: Παχύρρευστη εποξειδική ρητίνη EPOXOL A, $\rho_{\text{epoxy}}=1.3 \text{ g/cm}^3$. Συστατικό B: Σύντομος στον πολυμερισμό σκληρυντής EPOXOL B
- **Ίνες άνθρακα** : (Tenax HTS 800, 1600 tex)
- **Ακετόνη**

Για την βελτίωση της πρόσφυσης μεταξύ μήτρας και μέσου ενίσχυσης, θα πρέπει να προηγηθεί της κατασκευής του σύνθετου μια προδιαπότιση (ή διαβροχή) των ινών του άνθρακα. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιείται η διάταξη διαβροχής που υπάρχει στο εργαστήριο και φαίνεται στο Σχήμα 8.15.



Σχήμα 8.15. Διάταξη διαβροχής των ινών άνθρακα

Η διάταξη διαβροχής ινών που απεικονίζεται παραπάνω αποτελείται από τα εξής μέρη :

1) Κύλινδρο, ο οποίος έχει τη δυνατότητα να περιστρέφεται γύρω από οριζόντιο άξονα και περιέχει τυλιγμένη την ίνα που είναι έτοιμη προς διαβροχή.

2) Σύστημα οδήγησης της ίνας, αποτελούμενο από 5 ή 6 τροχαλίες, το οποίο εξασφαλίζει την κατάλληλη κλίση της ίνας, χωρίς να την τραυματίζει με απότομες αλλαγές της πορείας της. Στην περίπτωση μας χρησιμοποιήσαμε τις 5 από τις 6, καθώς δεν χρειαζόταν η ίνα να βυθίζεται ευθύγραμμα και παράλληλα μέσα στο λουτρό διαβροχής, οπότε στο λουτρό βυθίστηκε κατά το ήμισυ μια τροχαλία, γύρω από την οποία περνούσε η ίνα.

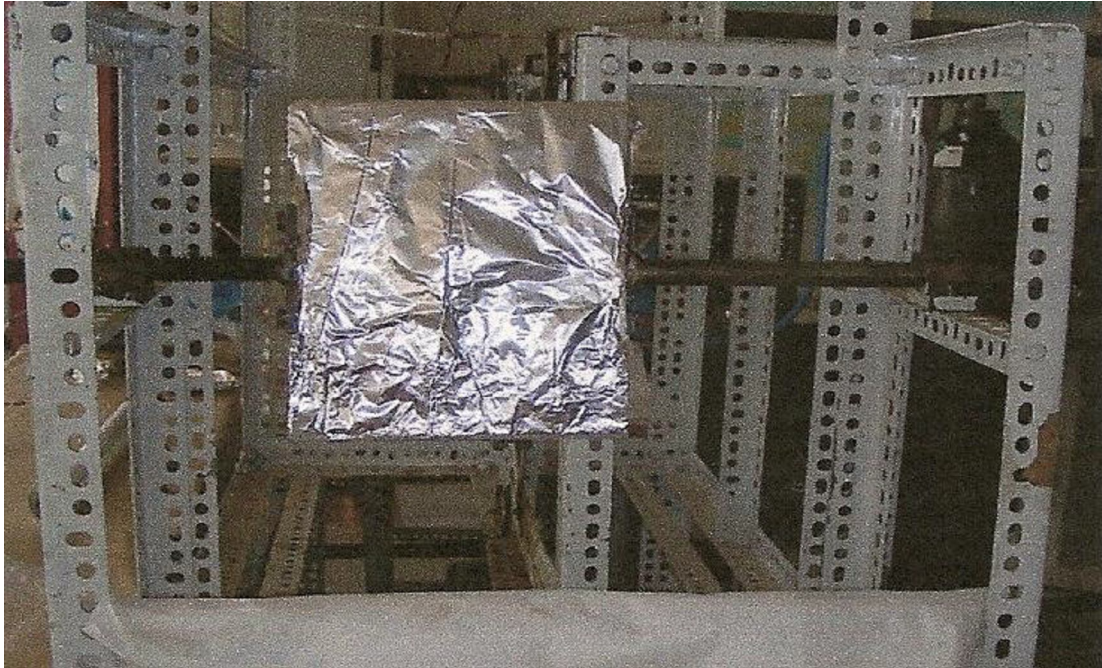
3) Λουτρό διαβροχής με κεκλιμένα άκρα, χωρητικότητας περίπου 300 ml και μήκους περίπου 30 εκατοστών ώστε σε άλλες περιπτώσεις να βυθίζονται δύο τροχαλίες με τα κέντρα τους σε απόσταση περίπου 15 cm.

4) Πλάκα περιτυλίξεως από μόλυβδο, η οποία έχει μήκος 20 cm και πλάτος 22 cm. Η πλάκα αυτή έχει την δυνατότητα να περιστρέφεται γύρω από τον άξονα του μήκους της που φέρει κοχλία βήματος περίπου 3.5 mm και είναι τοποθετημένος κάθετα στον άξονα της ίνας. Με την περιστροφή της πλάκας, αυτή προωθείται κάθετα στην ίνα, με αποτέλεσμα να εξασφαλίζεται σταθερή απόσταση μεταξύ παράλληλων ινών [41,52].

Πριν τη διαβροχή των ινών, η πλάκα τυλίγεται με αλουμινόφυλλο και πάνω σε αυτό ψεκάζεται αντικολλητικό spray Teflon, ώστε να μπορούν να αποκολληθούν οι ίνες από αυτό. Στο λουτρό διαβροχής χρησιμοποιείται διάλυμα περιεκτικότητας 66% βάρους κατ' όγκο (w/v) σε ακετόνη και 34% βάρους κατ' όγκο (w/v) σε ρητίνη / σκληρυντή αναλογίας 2/1 όγκο κατ' όγκο (v/v). Η επιλογή της ακετόνης έγινε δεδομένου ότι αποτελεί διαλύτη τόσο της ρητίνης, όσο και του σκληρυντή. Παρασκευάζουμε 200 ml διαλύματος. Επομένως, λοιπόν, στο λουτρό διαβροχής εμπεριέχονται 200 ml διαλύματος, το οποίο αποτελείται από 132 g ακετόνη 45,3 g ρητίνη και 22,7 g σκληρυντή. Προκειμένου να επέλθει σωστή ανάμιξη των συστατικών του μίγματος και κατ' επέκταση ομοιομορφία αναμιγνύονται σταδιακά και ανά μικρές ποσότητες μεταξύ τους.

Η ίνα έχει τοποθετηθεί από πριν στο σύστημα τροχαλιών και το άκρο της έχει στερεωθεί στο ένα άκρο της πλάκας περιτύλιξης. Με την έναρξη περιστροφής της πλάκας και αφού η ίνα διέλθει από το λουτρό διαβροχής, τυλίγεται από τον κύλινδρο που την συγκρατεί. Η διαδικασία περιτύλιξης ολοκληρώνεται ανάλογα με τον επιθυμητό αριθμό ινών ανά μήκος της πλάκας. Η ίνα τότε αποκόβεται και το ελεύθερο άκρο της στερεώνεται πάνω

στην πλάκα αλουμινίου. Η εμπρόσθια πλευρά της πλάκας φαίνεται στο Σχήμα 8.16 που ακολουθεί:



Σχήμα 8.16. Πλάκα περιτύλιξης με ίνες άνθρακα

Πριν προχωρήσουμε στην κατασκευή του σύνθετου υλικού θα πρέπει να υπολογιστεί ο απαιτούμενος αριθμός ινών. Τα χαρακτηριστικά των πρώτων υλών φαίνονται στον Πίνακα 8.3. Οι υπολογισμοί παρατίθενται αναλυτικά παρακάτω.

Πίνακας 8.3 Χαρακτηριστικά πρώτων υλών

Ίνες Άνθρακα	
Πυκνότητα	$\rho_c = 1.77 \text{ g/cm}^3$
Μήκος Ίνας	21 cm
Βάρος	0.3408 g
Δοκίμια	
Μήκος	21cm
Πλάτος	1,7cm ή 1,1 cm

Το καλούπι (Σχήμα 8.17) είναι κατασκευασμένο έτσι ώστε να προκύπτουν δύο διπλά διαφορετικού πλάτους δοκίμια, δύο με πλάτος 1.7 cm και άλλα δύο με 1.1 cm. Το πάχος των δοκιμίων εξαρτάται κυρίως από τον αριθμό των στρωμάτων pre-preg που χρησιμοποιούνται. Δεδομένου ότι επιθυμούμε να κατασκευαστούν δοκίμια πάχους 0.3 cm ο υπολογισμός του αριθμού των στρωμάτων των ινών πραγματοποιείται ως εξής [41,42] :

Όγκος δοκιμίων με ίνες

- Μικρό δοκίμιο : $1\text{ cm} * 21\text{ cm} * 0.3 = 6.30\text{ cm}^3$
- Μεγάλο δοκίμιο : $1.7\text{ cm} * 21\text{ cm} * 0.3\text{ cm} = 10.71\text{ cm}^3$

Μάζα ινών άνθρακα που απαιτείται για σύνθετο με 15 %v/v

- Μικρό δοκίμιο : $6.30 * 15\% * \rho_c = 6.30\text{ cm}^3 * 0.15 * 1.77\text{ g/cm}^3 = 1.673\text{ g}$
- Μεγάλο δοκίμιο : $10.71 * 15\% * \rho_c = 10.71\text{ cm}^3 * 0.15 * 1.77\text{ g/cm}^3 = 2.844\text{ g}$

Αριθμός ινών άνθρακα που απαιτείται για σύνθετο με 15% v/v

- Μικρό δοκίμιο : $1.673\text{ g/μάζα ίνας μήκους } 21\text{ cm} = 1.673\text{ g}/0.3408\text{ g} = 4.91 \sim 5\text{ ίνες}$
- Μεγάλο δοκίμιο : $2.844\text{ g}/0.3408\text{ g} = 8.35 \sim 8\text{ ίνες}$

Κατανομή των ινών μέσα στο δοκίμιο

- Μικρό δοκίμιο: Αφού πρώτα έχουμε διαχωρίσει τις ίνες σε ομάδες των 2, 3 και 4 ινών επιλέγουμε μια ομάδα των 3 ινών που θα αποτελεί το πρώτο από τα δύο στρώματα, ενώ για το δεύτερο επιλέγεται μια ομάδα των 2 ινών άνθρακα. **(3+2 = 5)**
- Μεγάλο δοκίμιο: Από τον παραπάνω διαχωρισμό ινών επιλέγουμε να τοποθετήσουμε και στα δύο στρώματα 4 ίνες άνθρακα. **(4+4= 8)**

Παρακάτω στον Πίνακα 8.4 παρουσιάζεται η σύσταση σε ρητίνη, ίνες άνθρακα και Zn (% κ.ο. και % κ.β.) στο μεγάλο δοκίμιο συνθέτου υλικού με βάση υπολογισμούς του ποσοστού απόθεσης Zn που προέκυψε είτε με απλή ζύγιση συγκεκριμένου μήκους ίνας άνθρακα πριν και μετά την απόθεση Zn είτε με βάση το ποσοστό απόθεσης από την ανάλυση σημείου SEM/EDS. Προκειμένου για τη δεύτερη περίπτωση θεωρείται ότι η ακρίβεια δεν είναι μεγάλη γιατί πρόκειται για σημειακή ανάλυση.

Πίνακας 8.4. Σύσταση σε ρητίνη, ίνες άνθρακα και Zn (% κ.ο. και % κ.β.) στο μεγάλο δοκίμιο συνθέτου υλικού

Με βάση το βάρος μίας ίνας 21 cm πριν και μετά την απόθεση Zn					
Ρητίνη		Ίνες άνθρακα		Zn	
% κ.ο.	% κ.β.	% κ.ο.	% κ.β.	% κ.ο.	% κ.β.
84.99	77.99	14.19	18	0.82	4.01
Με βάση τα αποτελέσματα του SEM / EDS για ανάλυση σημείου (spot) στις ίνες μετά την απόθεση Zn					
Ρητίνη		Ίνες άνθρακα		Zn	
% κ.ο.	% κ.β.	% κ.β.	% κ.β.	% κ.ο.	% κ.β.
84.22	74.38	14.19	17.50	1.64	8.12

Η κατασκευή και μορφοποίηση του σύνθετου υλικού αποτελούμενο από εποξειδική ρητίνη-ίνες άνθρακα αναλύεται βηματικά:

1) Παρασκευάζεται το μίγμα της εποξειδικής ρητίνης – σκληρυντή με αναλογία **2/1** για σύνολο 60 gr.

2) Οι πρώτες ύλες αναμιγνύονται και το μίγμα αφήνεται σε ηρεμία για χρόνο που αγγίζει τα όρια ζελαρίσματος, δηλαδή περί τα 45 λεπτά

3) Όσο το μίγμα ηρεμεί και η διαδικασία της σκλήρυνσης λαμβάνει χώρα, η θερμοπρέσα τίθεται σε λειτουργία στους 60 °C. Το καλούπι είναι κατασκευασμένο, έτσι ώστε να προκύπτουν δύο διπλά δοκίμια μήκους 21 cm, πλάτους 1.1 cm και άλλα δύο μήκους 21 cm και 1.7 cm. Το πάχος των δοκιμίων καθορίζεται από την ομοιόμορφη πίεση, που ασκείται στο καλούπι, εντός της θερμοπρέσσας και όσον αφορά τα δοκίμια με ενίσχυση ινών άνθρακα αναπόφευκτα εξαρτάται και από τον αριθμό των στρωμάτων των διαποτισμένων ινών. Το καλούπι είναι ανοιχτό στα άκρα, ώστε να απομακρύνεται η περίσσεια της ρητίνης και τα διάφορα τμήματα του συγκρατούνται με ειδικές βίδες. Μετά το πέρας του απαραίτητου χρόνου ακολουθεί η διαδικασία μορφοποίησης του συνθέτου. Δηλαδή στην παραγωγή σύνθετων υλικών ρητίνης/σκλήρυντή /ινών άνθρακα(15 % v/v), επιλέξαμε οι ίνες άνθρακα να τοποθετούνται διαδοχικά στο καλούπι σε στρώσεις, έτσι ώστε να είναι ομοιόμορφα κατανεμημένες μέσα στην μήτρα. Έτσι, αρχικά στο καλούπι τοποθετείται μίγμα, στην συνέχεια η πρώτη στρώση ινών άνθρακα ήδη πληρωμένων με μίγμα ρητίνης-σκλήρυντή βάσει των υπολογισμών της προηγούμενης παραγράφου για το κάθε δοκίμιο (μεγάλο-μικρό). Ακολουθεί πάλι μίγμα, η επόμενη στρώση ινών άνθρακα, επίσης ήδη πληρωμένων με μίγμα, και τέλος προσθήκη του υπόλοιπου μίγματος. Μεγάλη σημασία έχει τα στρώματα pre-preg να είναι όσο το δυνατόν πιο ευθυγραμμισμένα και παράλληλα τοποθετημένα μεταξύ τους. Για την ευκολότερη αποκόλληση του σύνθετου από το καλούπι, πριν τοποθετηθεί οτιδήποτε σε αυτό, όλα τα μεταλλικά του τμήματα ψεκάζονται με αντικολλητικό spray (Teflon).

4) Στη συνέχεια, το καλούπι τοποθετείται στην θερμοπρέσα (Σχήμα 5.18), η οποία βρίσκεται ήδη στην επιθυμητή θερμοκρασία των 60 °C. Σημειώνεται ότι, δεν ασκείται πίεση στο καλούπι από την αρχή, αφού απαιτείται κάποιος χρόνος προκειμένου να φτάσει η θερμοκρασία του καλουπιού στην επιθυμητή τιμή, καθώς και να ζελάρει το μίγμα μέσα σε αυτό. Η παραπάνω δύο παράμετροι είναι πολύ σημαντικές ώστε να αποφευχθεί τυχόν διαφυγή του μίγματος από τα ελεύθερα άκρα του καλουπιού, λόγω της απότομης αύξησης της πίεσης. Μετά το πέρας του χρονικού αυτού ορίου, περί τα 30 λεπτά, ασκείται σταδιακά πίεση τόση όση απαιτείται ώστε να έχουμε επαφή μεταξύ της πλάκας και του δοκιμίου. Δεν απαιτείται ιδιαίτερη άσκηση πίεσης όπως στις περιπτώσεις της νεολάκης κ.λ.π.

5) Σε συνθήκες 60 °C το καλούπι παραμένει για 80 λεπτά, ενώ το αφήνουμε να ψυχθεί μέχρι την θερμοκρασία περιβάλλοντος χωρίς πίεση για να επιτευχθεί καλύτερη μορφοποίηση των συνθέτων. Μετά την πάροδο 24 περίπου ωρών το καλούπι απομακρύνεται από την θερμοπρέσα, αποσυναρμολογείται και αφαιρούνται τα δοκίμια του σύνθετου υλικού. Εκτιμάται η ποιότητα των δοκιμίων και μετρώνται ως προς τις μηχανικές αντοχές. Στην περίπτωση μας λόγω άνεσης χρόνου το καλούπι αφέθηκε ως είχε για 48 ώρες.



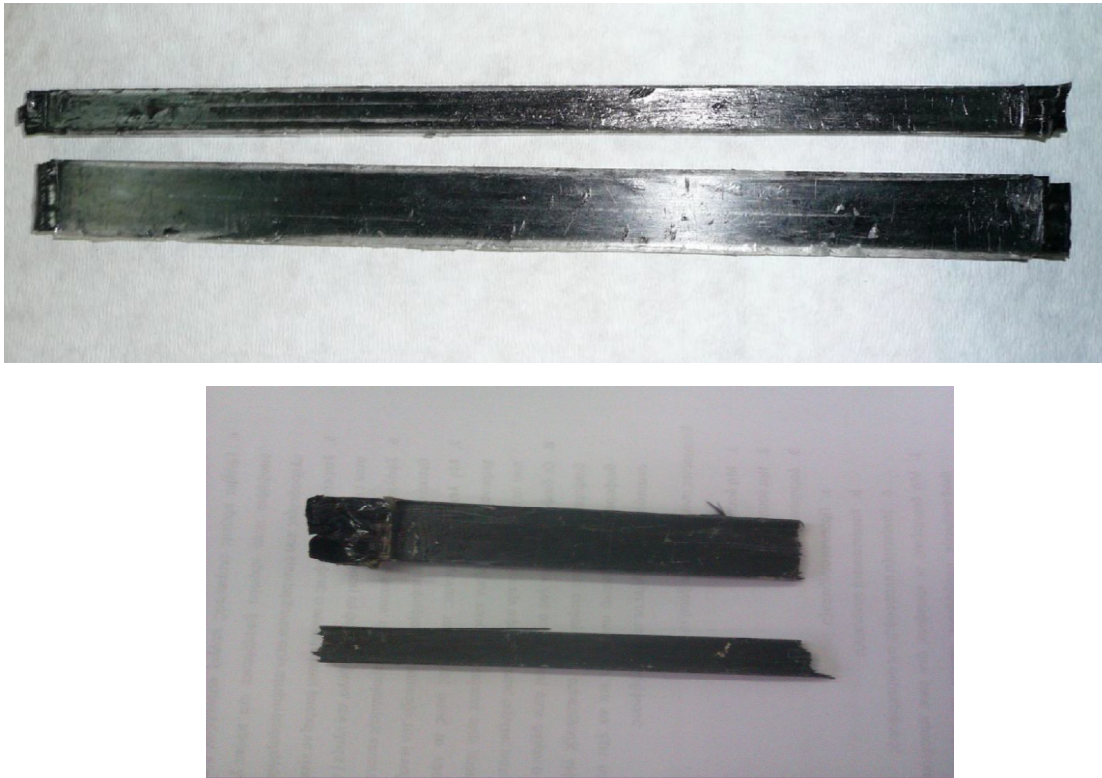
Σχήμα 8.17. Μεταλλικό καλούπι για την μορφοποίηση του τελικού σύνθετου με ίνες άνθρακα



Σχήμα 8.18. Θερμοπρέσα

Για τη μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων του σύνθετου υλικού κατασκευάστηκαν δύο δοκίμια με μήτρα αποτελούμενη αποκλειστικά από εποξειδική ρητίνη και ίνες άνθρακα που είχαν υποστεί ηλεκτροχημική προεπεξεργασία και στην συνέχεια είχε εναποτεθεί Zn. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε ή ίνα CF-W10-Zn-cv-25c-bc*.

Στο Σχήμα 8.19 φαίνονται τα δύο δοκίμια που κατασκευάστηκαν.



Σχήμα 8.19. Σύνθετο υλικό ινών άνθρακα / εποξειδικής ρητίνης

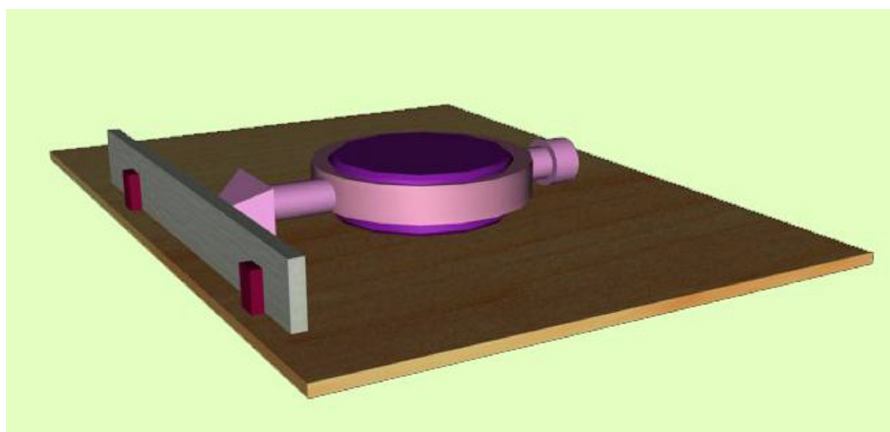
Πρωτίστως, πριν την μελέτη των δοκιμών αξίζει να σημειωθούν κάποιες παρατηρήσεις σχετικά με την πειραματική διαδικασία και τον τρόπο παραγωγής τους.

Έτσι, αρχικά αναφέρεται ότι κατά την διαδικασία προετοιμασίας των δοκιμών και την τοποθέτησή τους μέσα στο καλούπι, αφού γίνει πρώτα η ανάμιξη των συστατικών, δηλαδή της απαιτούμενης ποσότητας εποξειδικής ρητίνης και σκληρυντη, αφήνεται το μίγμα σε ηρεμία μέχρι να φτάσει στον χρόνο ζελαρίσματος, δηλαδή τον χρόνο κατά τον οποίο αρχίζει να αυξάνεται το ιξώδες του και να γίνεται παχύρευστο. Η διαδικασία αυτή κρίνεται αναγκαία από τις συνθήκες του πειράματος και ιδιαίτερα στα δοκίμια με ίνες άνθρακα, όπου το καλούπι αποτελείται από πολυάριθμες εσοχές στις οποίες μπορεί να εγκλωβιστεί ρητίνη κατά την έγχυση του μίγματος και να μετατρέψει την διαδικασία αφαίρεσης των δοκιμών μετά το πέρας του απαιτούμενου χρόνου θερμοπίεσης και στερεοποίησης ιδιαίτερα

επίπονη. Από την άλλη, όμως, ενώ ο χρόνος ζελαρίσματος φτάνει τα 45 λεπτά από την στιγμή που θα αφεθεί το μίγμα σε ηρεμία μετά την ανάμιξη των πρώτων υλών, ο χρόνος σκλήρυνσης του δοκιμίου δεν είναι παρά μόλις 15 λεπτά αργότερα, γεγονός που καθιστά αναγκαστικά την προετοιμασία των δοκιμίων και την τοποθέτηση του καλουπιού στην θερμοπρέσα πολύ γρήγορη.

Επιπλέον, δεν μπορεί να αγνοηθεί το γεγονός ότι, το πρόγραμμα θερμοπίεσης είναι υψίστης σημασίας καθώς εξασφαλίζει την επιτυχημένη παραγωγή του σύνθετου υλικού, η οποία επηρεάζεται καθοριστικά από το σωστό συγχρονισμό παρατήρησης του βαθμού σκλήρυνσης της ρητίνης του μίγματος και εφαρμογής της πίεσης από τον κατασκευαστή. Ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται σε αυτό το σημείο, καθώς η πρόωρη πίεση του δοκιμίου οδηγεί σε σημαντική απώλεια ρητίνης. Από την άλλη πλευρά, η πίεση που εφαρμόζεται όταν το σημείο πήγματος της ρητίνης έχει ξεπεραστεί, οδηγεί σε καταστροφή του δοκιμίου, με πλευρική απώλεια στρωμάτων pre-preg. Άλλωστε, δεν πρέπει να παραβλέπεται το γεγονός ότι οι ίνες άνθρακα είναι ήδη μερικώς σκληρυμένες όταν τοποθετούνται στην πρέσσα, σε αντίθεση με τα ενδιάμεσα στρώματα ρητίνης.

Στις δοκιμές σε κάμψη και διάτμηση χρησιμοποιήθηκε ένα ειδικό δυναμόμετρο, το οποίο με την άσκηση πίεσης μετρά σε αναλογική ένδειξη την προκύπτουσα παραμόρφωση, δηλαδή το βέλος κάμψης. Το αποτέλεσμα αντιστοιχεί σε δύναμη που δίνεται σε πίνακα από τον κατασκευαστή του οργάνου. Στο Σχήμα 5.20 που ακολουθεί αναπαρίσταται η αρχή μέτρησης γραφικά.



Σχήμα 8.20. Μέτρηση της αντοχής σε διάτμηση και κάμψη με το βελόμετρο .

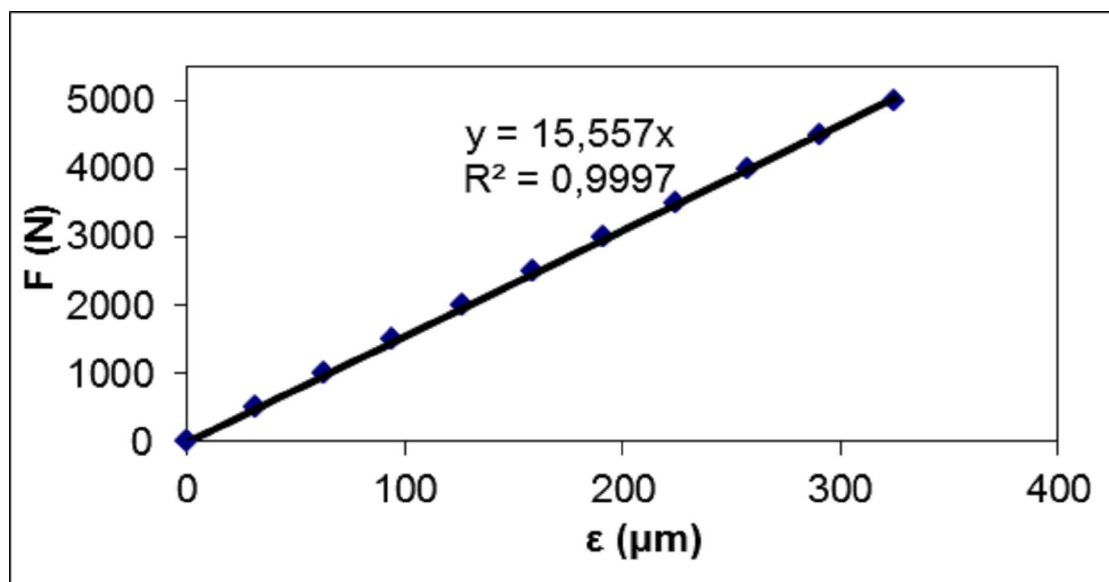
Με γκρι χρώμα απεικονίζεται το δοκίμιο, και με βυσσινί οι στήλες έδρασης. Για κάμψη, η απόσταση μεταξύ τους είναι 100 χιλιοστά και για διάτμηση 10 χιλιοστά.

Οι τιμές που δίνονται από τον κατασκευαστή για την αναγωγή των μετρήσεων φαίνονται στον Πίνακα 8.5:

Πίνακας 8.5. Αντιστοίχιση δύναμης (N) σε τιμή παραμόρφωσης του οργάνου

A/A	Δύναμη (N)	Τιμή Παραμόρφωσης (μm)
1	0	0.0
2	500	31.1
3	1000	62.6
4	1500	94.2
5	2000	126.2
6	2500	158.5
7	3000	191.1
8	3500	224.0
9	4000	257.0
10	4500	290.8
11	5000	324.6

Για να υπολογιστεί η δύναμη (φορτίο) λαμβάνεται από τον πίνακα η τιμή της δύναμης με γραμμική παρεμβολή. Με βάση τα γεωμετρικά δεδομένα των δοκιμών και την τιμή του φορτίου την στιγμή της θραύσης (F_{max}), υπολογίζονται οι μέγιστες τάσεις (όρια αντοχής) σε κάμψη και διάτμηση. Με βάση τις τιμές του Πίνακα 8.5. κατασκευάζεται η καμπύλη βαθμονόμησης που φαίνεται στο Σχήμα 8.21.



Σχήμα 8.21. Καμπύλη βαθμονόμησης

Αντοχή σε κάμψη

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ακολουθεί τα πρότυπα κατά ASTM D 790-71 ή DIN EN ISO 178 ή DIN 53 452. Τα δοκίμια που κατασκευάστηκαν είχαν μήκος 21 cm, πλάτος 1,7 cm και 1 cm για τα μεγάλα και τα μικρά δοκίμια, αντίστοιχα, ενώ το πάχος δεν ήταν σταθερό. Για τον υπολογισμό της αντοχής σε κάμψη χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος τριών σημείων, όπου το φορτίο F ασκείται στο μέσο της απόστασης των σημείων στήριξης I. Η απόσταση μεταξύ των σημείων στήριξης ήταν 10 cm. Η δύναμη μετριόταν με δυναμόμετρο ακριβείας 9.81 N και το βέλος της κάμψης με βελόμετρο ακριβείας εκατοστού του mm.

Η αντοχή σε κάμψη, σύμφωνα με το πρότυπο, δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\sigma_B = \frac{3F_{\max}}{2bd^2} l \quad (6.1)$$

όπου:

σ_B : η μέγιστη αντοχή σε κάμψη (N/mm²)

F_{\max} : το μέγιστο εφαρμοζόμενο φορτίο που αντέχει το δοκίμιο (N)

l: η απόσταση των σημείων στήριξης (mm)

b: το πλάτος του δοκιμίου (mm)

d: το πάχος του δοκιμίου (mm)

Αντοχή σε διάτμηση

Η δοκιμή της αντοχής σε διάτμηση έγινε βάση της μέτρησης της αντοχής σε κάμψη, με ελαττωμένη απόσταση των σημείων στήριξης ως προς το πάχος του δοκιμίου σύμφωνα με το πρότυπο ASTM-NORM.D 2344-65 T. Η μέθοδος αυτή αφορά τον υπολογισμό της διαστρωματικής διάτμησης. Τα δοκίμια που μετρήθηκαν είχαν μήκος 21 cm, πλάτος 1.7 cm αφού εδώ χρησιμοποιούνται μόνο τα μεγάλα δοκίμια και μεταβλητό πάχος. Έτσι, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η μέθοδος αυτή αντιστοιχεί σε αυτή της κάμψης τριών σημείων, με τη μόνη διαφορά ότι τα σημεία στήριξης απέχουν πολύ μικρότερη απόσταση μεταξύ τους, περίπου 10 mm.

Η διαστρωματική διατμητική αντοχή σύμφωνα με το πρότυπο, δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\tau_B = 0,75 \frac{F_{\max}}{bd} \quad (6.2)$$

όπου:

τ_B : η μέγιστη διαστρωματική διάτμηση τάση (N/mm²)

F_{\max} : το μέγιστο εφαρμοζόμενο φορτίο που αντέχει το δοκίμιο (N)

b: το πλάτος του δοκιμίου (mm)

d: το πάχος του δοκιμίου (mm)

8.2. Αποτελέσματα Κατασκευασμένων Δοκιμίων και Μηχανικών Ιδιοτήτων τους

Τα δοκίμια συνθέτου υλικού που κατασκευάστηκαν είχαν λεία επιφάνεια χωρίς φυσαλίδες και άλλες ατέλειες. Μετά την αντοχή σε κάμψη, παρατηρήθηκε η κάθετη τομή θραύσης η οποία ήταν συμπαγής και χωρίς φυσαλίδες. Η θραύση των υλικών ήταν ψαθυρή, δηλ. η θραύση της μήτρας συνοδευόταν και από ταυτόχρονη θραύση των ινών άνθρακα.

Πριν παρατεθούν τα αποτελέσματα των μηχανικών μετρήσεων των συνθέτων υλικών είναι χρήσιμο να αναφερθούν οι μονάδες σύμφωνα με τις οποίες μετράται η μηχανική αντοχή σε κάμψη και διάτμηση.

Η συνήθης μονάδα μέτρησης είναι το N/mm^2 , το οποίο ταυτίζεται με το MPa που είναι η περισσότερο χρησιμοποιούμενη μονάδα μέτρησης σε αυτές τις περιπτώσεις.

Για την σύγκριση των αποτελεσμάτων θα χρησιμοποιηθούν οι τιμές που προέκυψαν για την αντοχή σε κάμψη και διάτμηση από τα αποτελέσματα διπλωματικής εργασίας που εκπονήθηκε στο εργαστήριο [52].

Πριν προχωρήσουμε στον υπολογισμό των τάσεων για την κάμψη και την διάτμηση θα πρέπει να σημειώσουμε ότι το πάχος των δοκιμίων δεν είναι σταθερό. Για τον λόγο αυτό θα πρέπει να υπολογιστεί το μέσο πάχος των δοκιμίων, όπως φαίνεται στον Πίνακα 8.6.

Πίνακας 8.6. Πάχος δοκιμίων

A/A σημείου	Πάχος μικρού δοκιμίου (mm)	Πάχος μεγάλου δοκιμίου (mm)
1	3,75	3,40
2	3,10	3,60
3	4,10	3,05
4	3,45	3,30
5	3,35	2,60
6	3,80	3,25
M.O. (d)	3,59	3,20

Στον Πίνακα 8.7. που ακολουθεί παρατίθενται οι αντοχές κάμψης και διάτμησης τόσο των δοκιμίων από τη διπλωματική εργασία [52] όσο και αυτών που κατασκευάστηκαν στη συγκεκριμένη εργασία.

Πίνακας 8.7. Αντοχή σε κάμψη και αντοχή σε διάτμηση των δοκιμίων συνθέτων υλικών

A/A	Πολυμερική Μήτρα (% w/w)	Μέσο ενίσχυσης Ίνες άνθρακα 15% v/v	Αγώγιμο Πρόσθετο Zn (% w/w)	ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΚΑΜΨΗ (MPa)	ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΔΙΑΤΜΗΣΗ (MPa)
1.*	100	-	-	64.1	11.9
2.*	95	-	5 (υπό μορφή σκόνης)	61.8	10.7
3.*	100	✓	-	424.3 (295**)	26.3 (19**)
4.*	95	✓	5 (υπό μορφή σκόνης)	394.5	25.0
5. 2 μεγάλα δοκίμια	74.99 wt.% ή 74.38 wt.% με βάση ανάλυση EDS (του Zn)	18 wt.% ή 17.5 wt.% με βάση ανάλυση EDS (του Zn)	4.01 wt.% ή 8.12 wt.% με βάση ανάλυση EDS	263.2 (max.)	26.2 (max.) 24.5 (M.O.)
				248.0 (μέσος όρος / M.O.)	
6. 2 μικρά δοκίμια	»***	»**	»**	251.8 (max) 226.2 (μέσος όρος / M.O.)	-

* Οι αντίστοιχες τιμές αφορούν δεδομένα και αποτελέσματα της διπλωματικής εργασίας [52] και παρατίθενται μόνο για συγκριτικούς λόγους.

** Μ. Πιζάνια, Π. Γεωργίου Ι. Σιμιτζής, «Κατασκευή-Μηχανικές Ιδιότητες και ηλεκτρικές ιδιότητες συνθέτων υλικών εποξειδικής ρητίνης-ινών άνθρακα-νανοσωλήνων άνθρακα», 8^ο ΠΣΧΜ, HELEXPO-Θεσσαλονίκη, 26-28 Μαΐου 2011

»*** Επειδή τα δοκίμια ήταν ομοιόμορφα, θεωρείται ότι τα αντίστοιχα ποσοστά είναι όμοια με τα αντίστοιχα του μεγάλου δοκιμίου που έγιναν οι υπολογισμοί

Αναλυτικά οι δοκιμές σε αντοχή και διάτμηση στα δοκίμια που μελετήθηκαν, παρουσιάζονται παρακάτω στους Πίνακες 8.8 και 8.9.

Πίνακας 8.8. Αντοχή Κάμψης δοκιμίων

	κλίμακα οργάνου στην αστοχία (μm)	Δύναμη F (N)	Αντοχή Κάμψης σ_B (MPa)
ΜΙΚΡΟ	11.8	189.71	200.72
	14.8	237.94	251.76
M.O.	13.3	213.83	226.24
ΜΕΓΑΛΟ	16.8	270.10	232.73
	19 (max.)	305.47	263.21
M.O.	17.9	287.78	247.97
M.O. όλων	15.60	250.80	237.11

Πίνακας 8.8.

Αντοχή

	Μεγάλο Δοκίμιο		
	κλίμακα οργάνου στην αστοχία (μm)	Δύναμη F (N)	Αντοχή Διάτμησης τ_B (MPa)
	106	1684.38	23.22
	110	1746.88	24.08
max.	120	1903.13	26.24
M.O.	112	1778.13	24.51

Διάτμησης δοκιμίων

Με βάση τα αποτελέσματα των μετρήσεων των μηχανικών ιδιοτήτων που φαίνονται στον Πίνακα 8.7, τα δοκίμια συνθέτου υλικού (μικρό και μεγάλο) της συγκεκριμένης εργασίας εμφανίζουν μειωμένες τιμές αντοχής σε κάμψη (μέγιστη 263.2 MPa) συγκριτικά με τις περιπτώσεις 3 και 4 του Πίνακα 8.7. δηλ. τα δοκίμια συνθέτου υλικού εποξειδικής ρητίνης / εμπορικής ίνας άνθρακα (η δεύτερη χωρίς προεπεξεργασία) (424.3 MPa αντοχή σε κάμψη) και τα δοκίμια συνθέτου υλικού εποξειδικής ρητίνης / εμπορικής ίνας άνθρακα / προσθέτου Zn (394.5 MPa αντοχή σε κάμψη) της βιβλιογραφίας [52]. Αντιθέτως, οι τιμές αντοχής σε διάτμηση του μεγάλου δοκιμίου της συγκεκριμένης εργασίας (μέγιστη 26.2 MPa) είναι ίδιες με τις τιμές των αντίστοιχων δοκιμίων των περιπτώσεων 3 και 4 του Πίνακα 8.7 (26.3 MPa και 25.0).

8.3. Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

Τα δοκίμια συνθέτου υλικού που κατασκευάστηκαν στη συγκεκριμένη εργασία εμφανίζουν αξιόλογες μηχανικές αντοχές και συγκεκριμένα μέγιστη τιμή αντοχής σε κάμψη ίση με 263.2 MPa και μέγιστη αντοχή σε διάτμηση ίση με 26.2 MPa. Δεδομένου ότι οι εμπορικές ίνες άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν στην περίπτωση μας είχαν υποστεί προεπεξεργασία προς εισαγωγή οξυγονούχων ομάδων κυρίως τύπου COOH, CO, OH, κλπ.

στην επιφάνειά τους αλλά και αύξηση της τραχύτητας της επιφανείας τους, τα αποτελέσματα των μηχανικών ιδιοτήτων δείχνουν ότι η πρόσφυση είναι καλή, παρόλο που η αντοχή σε κάμψη είναι μειωμένη συγκριτικά με τα δοκίμια με ίνες άνθρακα χωρίς προηγούμενη ηλεκτροχημική επεξεργασία με βάση τη βιβλιογραφία [52].

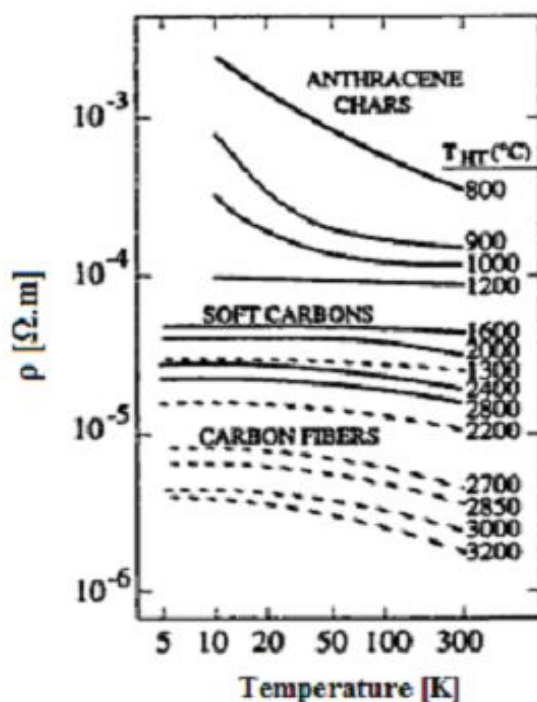
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΝΝΑΤΟ

9. ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των ινών άνθρακα οφείλονται στο απεντοπισμό π-ηλεκτρονίων. Είναι γνωστό ότι η ηλεκτρική αγωγή (percolation) οφείλεται στη διέλευση ή μεταπήδηση ηλεκτρονίων (tunneling or hopping of electrons) από τη μία ίνα στην άλλη. Οι μεταβολές στη σύσταση και τη δομή των ινών που συσχετίζονται με τις συνθήκες της παραγωγής τους και των προσμίξεων που υπάρχουν στη δομή τους, είναι η αιτία των αλλαγών της ηλεκτρικής ειδικής αντίστασης των υλικών αυτών, με αποτέλεσμα οι ιδιότητές τους να κυμαίνονται μεταξύ των αγωγών και των ημιαγωγών. Οι ίνες άνθρακα που λαμβάνονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες επεξεργασίας ανήκουν στους ημιαγωγούς. (Σχήμα 9.1 [77,78]).

Γενικά, η ηλεκτρική ειδική αντίσταση των ινών ελέγχεται με τρεις κύριους τρόπους :

- από το σύστημα θερμοκρασίας - χρόνου κατά το σχηματισμό των ινών, συμπεριλαμβανομένης της επιφανειακής απόκρισης στη θερμική επεξεργασία (surface impulse heat-treatment)
- από τον τανυσμό προσανατολισμού των ινών κατά το στάδιο του σχηματισμού και της ανθρακοποίησής τους
- από την εισαγωγή χημικών στοιχείων και χαρακτηριστικών ομάδων στη δομή των πρόδρομων ινών ή των ινών άνθρακα [77].



Σχήμα 9.1. Συσχέτιση της εξάρτησης της ηλεκτρικής ειδικής αντίστασης από τη θερμοκρασία των ex-PAN ινών σε διάφορες θερμοκρασίες [77]

Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά

Η ηλεκτρική αντίσταση, R , ενός σύρματος ίνας (wire of fiber) δακτυλιοειδούς διατομής (annular cross-section) μήκους l μπορεί να υπολογισθεί με την παρακάτω εξίσωση [78] :

$$R = \frac{l \cdot \rho}{A} = \frac{4 \cdot l \cdot \rho}{\pi \cdot d^2} , \quad [9.1]$$

όπου R είναι η αντίσταση του αγωγού [Ω], l είναι το μήκος του αγωγού [m], ρ είναι η ειδική ηλεκτρική αντίσταση του αγωγού [$\Omega \cdot m$], A είναι η διατομή [m^2], d είναι η ονομαστική (nominal) διάμετρος της ίνας [mm] [78,79].

Η ηλεκτρική ειδική αντίσταση, ρ , [$\Omega \cdot m$] είναι ένα μέτρο του πόσο έντονα ένα καλώδιο αντιστέκεται στο ηλεκτρικό ρεύμα. Μια χαμηλή αντίσταση δείχνει ένα καλώδιο που εύκολα επιτρέπει την κίνηση του ηλεκτρικού φορτίου. Ο χαλκός εμφανίζει τιμή ειδικής αντίστασης ίση με $0,0171 \text{ Ohm } mm^2 / m$ και επομένως είναι ένας από τους καλύτερους αγωγούς του ηλεκτρικού ρεύματος (ελαφρώς κάτω από τον καθαρό άργυρο) [78,79].

$$\rho = \frac{R \cdot A}{l} = \frac{\pi \cdot d^2 \cdot R}{4 \cdot l} , \quad [9.2]$$

Η ειδική αντίσταση μάζας (mass specific resistance), R_s , ορίζεται η αντίσταση εκφρασμένη σε ohms μεταξύ των άκρων ενός δοκιμίου μήκους 1 m και μάζας 1 kg . Η μονάδα μέτρησης της παραμέτρου είναι $\Omega \cdot kg/m^2$

Οι δύο ποσότητες συσχετίζονται ως εξής:

$$R_s = \rho \cdot D_s . \quad [9.3]$$

όπου D_s είναι η πυκνότητα του υλικού [kg/m^3].

Πρακτικά, είναι πιο βολικό να εκφραστεί η R_s σε [$\Omega \cdot g/cm^2$]. Με αυτές τις μονάδες η αντίσταση R ενός τυχαίου δοκιμίου δίνεται από τη σχέση :

$$R = R_s \frac{L}{N \cdot T} \cdot 10^5 , \quad [9.4]$$

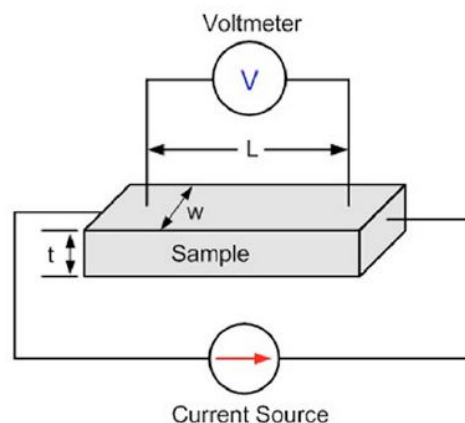
όπου L είναι η απόσταση μεταξύ των άκρων του δοκιμίου [cm], N είναι ο αριθμός των άκρων ενός νήματος ίνας, και T είναι η γραμμική πυκνότητα του νήματος ή της ίνας [tex] [78,79].

9.1. Μέτρηση ηλεκτρικής αγωγιμότητας

Η ηλεκτρική ειδική αντίσταση είναι βασική ιδιότητα των υλικών που οριοθετεί πόσο καλά ένα υλικό άγει το ρεύμα. Προσδιορίζεται μετρώντας την αντίσταση ενός δοκιμίου και ανάγοντάς τη στη γεωμετρία του. Οι τρεις τύποι υλικών (ογκώδη) – μέταλλα, μονωτές και ημιαγωγοί – χαρακτηρίζονται από την ειδική αντίστασή τους: Τα μέταλλα είναι καλοί αγωγοί του ρεύματος και παίρνουν τιμές ειδικής αντίστασης περίπου 10^{-6} Ohm*cm. Οι μονωτές είναι φτωχοί αγωγοί με τυπικές ειδικές αντιστάσεις από περίπου 10^9 έως 10^{20} Ohm*cm. Οι ημιαγωγοί άγουν το ρεύμα καλύτερα από τους μονωτές αλλά όχι τόσο καλά όσο τα μέταλλα. Οι τιμές ειδικής αντίστασης που λαμβάνουν είναι μεταξύ 10^{-3} έως 10^7 Ohm*cm [80].

Μέτρηση ειδικής αντίστασης μετάλλων και λοιπών καλών αγωγών

Για τη μέτρηση της ειδικής αντίστασης μετάλλου απαιτείται να μετρηθούν με ακρίβεια πολύ χαμηλές τιμές ειδικής αντίστασης (και επομένως χαμηλές τάσεις). Πολλές τεχνικές που εφαρμόζονται για τα μέταλλα έχουν και άλλες εφαρμογές που απαιτείται η μέτρηση μικρών τάσεων, όπως οι ειδικές αντιστάσεις υπεραγωγών, νανοσυρμάτων, γραφενίου και άλλων νανοϋλικών στα οποία η εφαρμοζόμενη ισχύς πρέπει να διατηρείται χαμηλή για να εμποδίζει την αύξηση της θερμότητας της διάταξης.



Σχήμα 9.2. Σύστημα μέτρησης της ειδικής αντίστασης μεταλλικής δοκού ή ράβδου. (voltmeter:βολτόμετρο, current source: πηγή ρεύματος, Sample:δοκίμιο)

Στο Σχήμα 9.2 παρουσιάζεται το σύστημα για τον προσδιορισμό της ειδικής αντίστασης μεταλλικής δοκού ή ράβδου. Μια πηγή ρεύματος συνδέεται στα δύο άκρα του

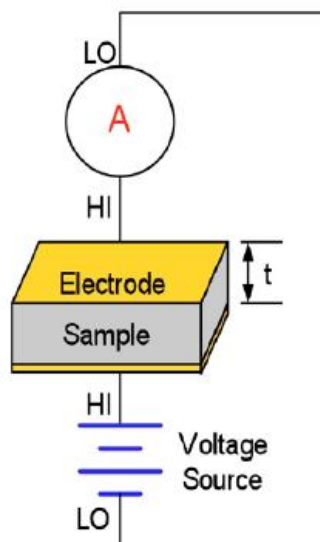
δοκιμίου και οι ακίδες του βολτόμετρου τοποθετούνται σε γνωστή απόσταση μεταξύ τους στην επιφάνεια του δοκιμίου (L). Η ειδική αντίσταση αγώγιμου υλικού προσδιορίζεται εφαρμόζοντας γνωστή τιμή ρεύματος πηγής (I), μετρώντας την πτώση τάσης (V) και υπολογίζοντας την ειδική αντίσταση (ρ) από τη μετρούμενη τάση, το μέγεθος του ρεύματος της πηγής, τη διατομή (A=wt) και την απόσταση μεταξύ των ακίδων, χρησιμοποιώντας την εξίσωση :

$$\rho = \frac{V}{I} \frac{wt}{L} \quad (9.5)$$

Για τα αγώγιμα υλικά όπως τα μέταλλα, η πτώση τάσης είναι συνήθως της τάξης των microvolts ή nanovolts και επομένως απαιτούνται ακριβείς μετρήσεις.

Μέτρηση ειδικής αντίστασης μονωτών

Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση της ειδικής αντίστασης μονωτών όπως είναι το χαρτί, το λάστιχο και τα πλαστικά, είναι πολύ διαφορετικές από αυτές που χρησιμοποιούνται στους αγωγούς. Η ειδική αντίσταση ενός μονωτή προσδιορίζεται εφαρμόζοντας μια τάση στο δοκίμιο για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, μετρώντας το προκύπτον ρεύμα με αμπερόμετρο και μετά υπολογίζοντας την ειδική αντίσταση με βάση το νόμο του Ohm, λαμβάνοντας υπόψη και τη γεωμετρία του δοκιμίου.



Σχήμα 9.3. Σύστημα μέτρησης ειδικής αντίστασης ενός μονωτή. (electrode:ηλεκτρόδιο, voltage source: πηγή τάσης, Sample:δοκίμιο)

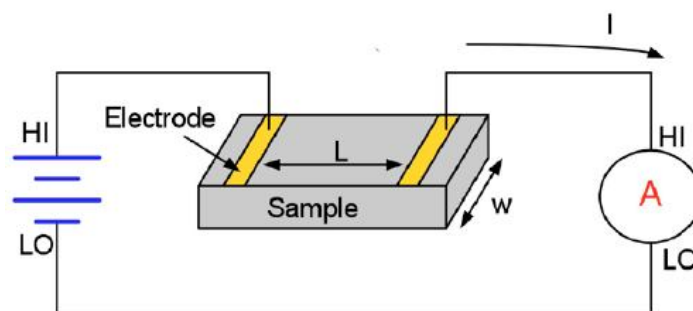
Η μέτρηση της ειδικής αντίστασης μπορεί να γίνει είτε στο συνολικό όγκο είτε την επιφάνεια του μονωτή. Η ειδική αντίσταση όγκου είναι ένα μέτρο της διαρροής ρεύματος

κατευθείαν διαμέσου του μονωτή. Στο Σχήμα 9.3 απεικονίζεται η αντίστοιχη διάταξη, όπου τα ηλεκτρόδια τοποθετούνται επάνω και κάτω από το δοκίμιο. Ο θετικός (high) ακροδέκτης του αμπερομέτρου τοποθετείται στην μία πλευρά του δοκιμίου και ο θετικός (high) πόλος της πηγής τάσης τοποθετείται στην άλλη πλευρά. Μια διαφορά δυναμικού εφαρμόζεται μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Παρόλο το μέγεθος της εφαρμοζόμενης τάσης συνήθως εξαρτάται από το υλικό που εξετάζεται, συνήθως είναι 500 V συνεχούς ρεύματος (με βάση το ASTM 257). Μετά από καθορισμένο χρόνο εφαρμογής τάσης, συνήθως 60 min, μετράται το ρεύμα χρησιμοποιώντας αμπερόμετρο ικανό να μετράει nanoamps ή χαμηλότερα. Η ειδική αντίσταση όγκου υπολογίζεται με βάση την επιφάνεια (A) των ηλεκτροδίων και το πάχος του δοκιμίου (t) από τη σχέση :

$$\rho = \frac{V A}{I t} \quad (9.6) \quad (2)$$

Στο Σχήμα 9.4. απεικονίζεται το σύστημα μέτρησης της ειδικής αντίστασης επιφάνειας (s) η οποία εκφράζει την ηλεκτρική αντίσταση στην επιφάνεια του δοκιμίου. Δύο ηλεκτρόδια τοποθετούνται στην επιφάνεια του δοκιμίου σε γνωστή απόσταση μεταξύ τους. Ο θετικός (high) ακροδέκτης του αμπερομέτρου τοποθετείται στο ένα ηλεκτρόδιο και στο άλλο τοποθετείται ο θετικός (high) ακροδέκτης της πηγής τάσης. Μια διαφορά δυναμικού εφαρμόζεται για γνωστό χρονικό διάστημα και το αμπερόμετρο μετράει το προκύπτον ρεύμα. Η επιφανειακή ειδική αντίσταση σ υπολογίζεται λαμβάνοντας υπόψη το πλάτος του δοκιμίου (w) και την απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων (L), με βάση τη σχέση :

$$\sigma = \frac{V w}{I L} \quad (9.7)$$



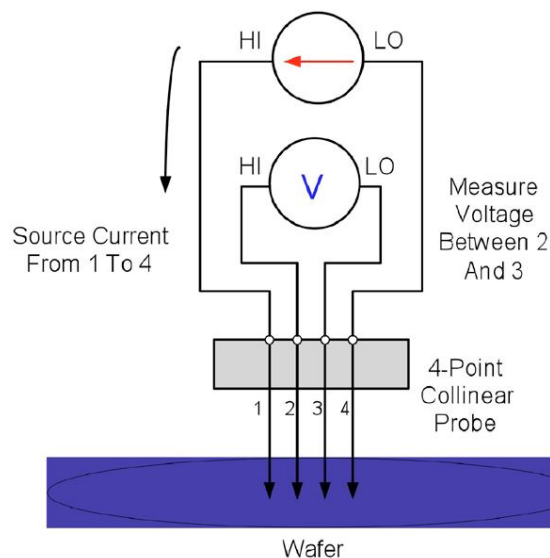
Σχήμα 9.4. Σύστημα μέτρησης ειδικής επιφανειακής αντίστασης. (electrode:ηλεκτρόδιο, voltage source: πηγή τάσης, Sample:δοκίμιο)

Μέτρηση ειδικής αντίστασης ημιαγωγών

Η τεχνική συνευθιακού ακροδέκτη 4-σημείων είναι ο πλέον διαδεδομένος τρόπος μέτρησης της ειδικής αντίστασης ημιαγωγικών υλικών. Αποτελείται από 4 ακροδέκτες που ισαπέχουν μεταξύ τους και έρχονται σε επαφή με ένα υλικό άγνωστης αντίστασης (Σχήμα 9.5). Οι εξωτερικοί ακροδέκτες (1 και 4) ενώνονται με την πηγή ρεύματος και οι εσωτερικοί ακροδέκτες (2 και 3) μετρούν την προκύπτουσα πτώση τάσης κατά μήκος της επιφάνειας του δοκιμίου. Η ειδική αντίσταση όγκου υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{V}{I} tk \quad (9.8)$$

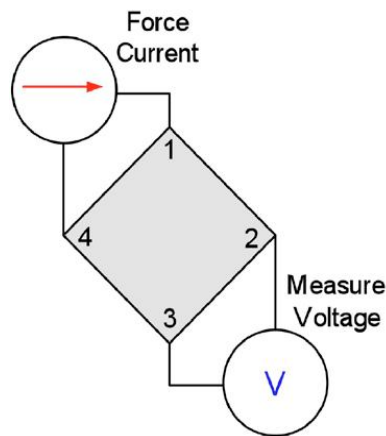
όπου ρ = ειδική αντίσταση όγκου ($\text{Ohm}\cdot\text{cm}$), V = τάση που μετράται μεταξύ 2 και 3 (V), I =ρεύμα πηγής (A), t =πάχος δοκιμίου (cm) και k = διορθωτικός παράγοντας με βάση το λόγο του ακροδέκτη προς τη διάμετρο του wafer και το λόγο του πάχους wafer προς την απόσταση των ακροδεκτών.



Σχήμα 9.5. Σύστημα μέτρησης ειδικής αντίστασης με την τεχνική συνευθιακού ακροδέκτη 4-σημείων για ημιαγωγικά υλικά. (source current: ρεύμα πηγής, measure voltage between 2 and 3: μέτρηση τάσης μεταξύ 2 και 3, 4-point collinear probe : συνευθιακός ακροδέκτης 4-σημείων, ηλεκτρόδιο, voltage source: πηγή τάσης)

Μια άλλη μέθοδος για τη μέτρηση της ειδικής αντίστασης των ημιαγωγών είναι η μέθοδος van der Pauw (Σχήμα 9.6), σύμφωνα με την οποία εφαρμόζεται ρεύμα και μετράται η τάση χρησιμοποιώντας 4 μικρές επαφές στην περιφέρεια ενός επίπεδου δοκιμίου τυχαίου σχήματος με ομοιόμορφο πάχος. Το ρεύμα εφαρμόζεται στα δύο πλαινά άκρα του δοκιμίου και η τάση μετράται στο αντίθετο ζεύγος άκρων. Η μέθοδος αυτή είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τη μέτρηση πολύ μικρών δοκιμίων, διότι οι διαστάσεις του δοκιμίου και η απόσταση των

επαφών είναι ασήμαντες. Απαιτείται να πραγματοποιούνται 8 μετρήσεις γύρω από την περιφέρεια του δοκιμίου προς αντιστάθμιση των σφαλμάτων της γεωμετρίας, ο οποίες στη συνέχεια συνδυάζονται μαθηματικά για τον υπολογισμό της ειδικής αντίστασης.



Σχήμα 9.6. Η μέθοδος van der Pauw για τη μέτρηση ειδικής αντίστασης ημιαγωγικών υλικών. (force current: ρεύμα, measure voltage: μέτρηση τάσης)

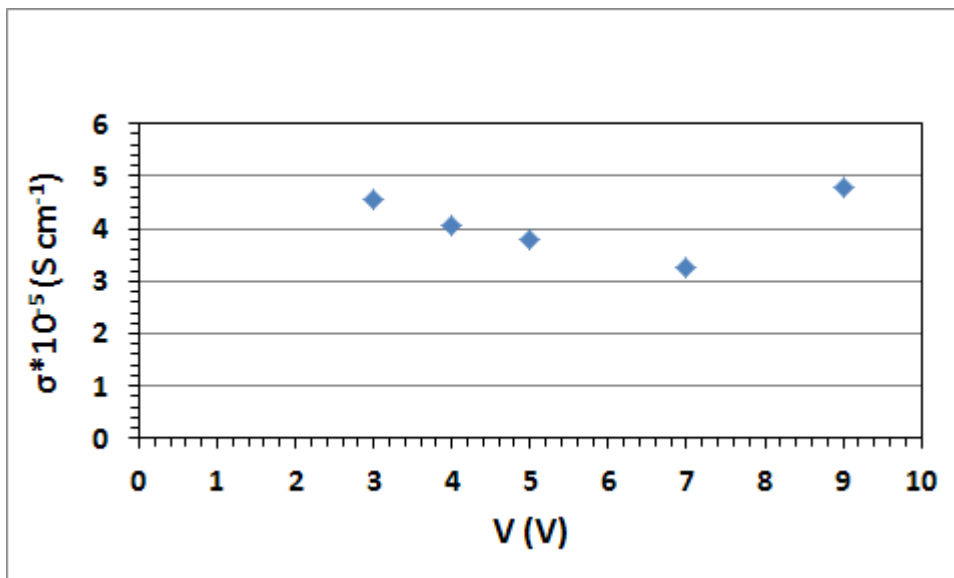
Για τη μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των δοκιμίων σύνθετου υλικού εποξειδικής ρητίνης – ινών άνθρακα με ηλεκτρο-απόθεση Zn που κατασκευάστηκαν στα πλαίσια αυτής της εργασίας, ακολουθήθηκε η μεθοδολογία της μέτρησης ειδικής αντίστασης μονωτών, χρησιμοποιώντας το σύστημα του Σχήματος 9.3 και τη σχέση (2).

9.2. Αποτελέσματα

Παρακάτω στους Πίνακες 9.1. και 9.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα υπολογισμού αγωγιμότητας όγκου και αντίστοιχα επιφανείας του δοκιμίου συνθέτου υλικού εποξειδικής ρητίνης – ινών άνθρακα με ηλεκτροαπόθεση Zn με βάση τη σχέση (9.6) και τη σχέση (9.7), αντίστοιχα. Με βάση αυτά τα αποτελέσματα κατασκευάστηκαν και τα αντίστοιχα διαγράμματα που φαίνονται στα Σχήματα 9.7 και 9.8. που ακολουθούν.

Πίνακας 9.1. Ηλεκτρική αγωγιμότητα όγκου του δοκιμίου εποξειδικής ρητίνης – ινών άνθρακα με ηλεκτρο-απόθεση Zn

	Τάση (V)	σ (S/cm)
Δοκίμιο συνθέτου υλικού	1	$2.77 \cdot 10^{-6}$
	2	$3.18 \cdot 10^{-6}$
	3	$4.54 \cdot 10^{-5}$
	4	$4.06 \cdot 10^{-5}$
	5	$3.78 \cdot 10^{-5}$
	7	$3.26 \cdot 10^{-5}$
	9	$4.78 \cdot 10^{-5}$

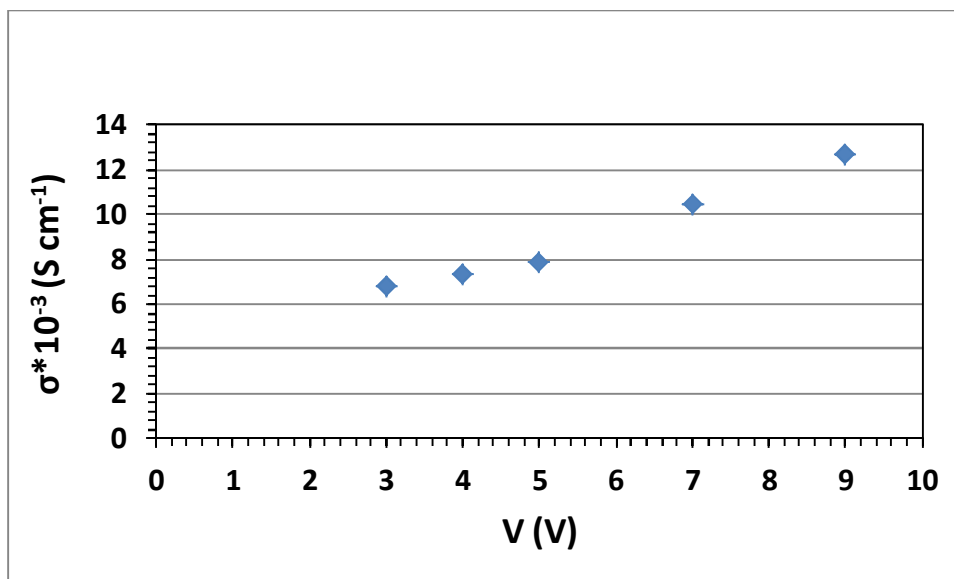


Σχήμα 9.7. Ηλεκτρική αγωγιμότητα όγκου του δοκιμίου εποξειδικής ρητίνης – ινών άνθρακα με ηλεκτροαπόθεση Zn συναρτήσει της επιβαλλόμενης τάσης

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 9.1 και στο Σχήμα 9.7, με την αύξηση της εφαρμοζόμενης τάσης από τα 3 έως τα 7 V ελαττώνεται ελαφρώς η ηλεκτρική αγωγιμότητα όγκου του δοκιμίου συνθέτου υλικού, ενώ στα 9 V παίρνει τη μέγιστη τιμή της ίση με $4.78 \cdot 10^{-5}$ S/cm. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η εξασκούμενη πίεση ώστε οι δύο σπλισμοί της διάταξης να βρίσκονται σε επαφή με το δοκίμιο δεν ήταν σταθερή (εξασκείτο με τα χέρια).

Πίνακας 9.2. Ηλεκτρική αγωγιμότητα επιφανείας του δοκιμίου εποξειδικής ρητίνης – ινών άνθρακα με ηλεκτροαπόθεση Zn

	Τάση (V)	σ (S/cm)
Δοκίμιο συνθέτου υλικού	1	$5.08 \cdot 10^{-3}$
	2	$5.76 \cdot 10^{-3}$
	3	$6.78 \cdot 10^{-3}$
	4	$7.35 \cdot 10^{-3}$
	5	$7.91 \cdot 10^{-3}$
	7	$1.05 \cdot 10^{-2}$
	9	$1.27 \cdot 10^{-2}$



Σχήμα 9.8. Ηλεκτρική αγωγιμότητα επιφανείας του δοκιμίου εποξειδικής ρητίνης – ινών άνθρακα με ηλεκτροαπόθεση Zn συναρτήσει της επιβαλλόμενης τάσης

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 9.2 και στο Σχήμα 9.8 η αγωγιμότητα της επιφανείας του ίδιου δοκιμίου (Πίνακας 9.2) αυξάνεται με την αύξηση της εφαρμοζόμενης τάσης με μέγιστη τιμή ίση με $1.27 \cdot 10^{-2}$, δηλ. τρεις τάξεις μεγέθους υψηλότερη από την αντίστοιχη του όγκου. Στην περίπτωση αυτή η εξασκούμενη πίεση στην επιφάνεια του δοκιμίου ήταν σταθερή διότι εξασκείτο με μηχανικά μέσα. Οι μετρήσεις λήφθηκαν χρησιμοποιώντας δύο ηλεκτρόδια Ni.

9.3. Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

Με βάση αποτελέσματα από διπλωματική εργασία [5], δοκίμιο συνθέτου υλικού εποξειδικής ρητίνης και ινών άνθρακα (χωρίς πρόσθετο σκόνης Zn) έχει ηλεκτρική αγωγιμότητα $1.3 \cdot 10^{-9}$ S/cm, ενώ με ποσοστό 5% προσθέτου Zn, η αγωγιμότητα ανεβαίνει μία τάξη μεγέθους και παίρνει τιμή ίση με $1.60 \cdot 10^{-8}$ S/cm και επίσης με ποσοστό προσθέτου 40% η αγωγιμότητα ανεβαίνει δύο τάξεις μεγέθους και παίρνει τιμή ίση με $2.50 \cdot 10^{-6}$ S/cm. Το δοκίμιο εποξειδικής ρητίνης – ινών άνθρακα με ηλεκτροαπόθεση Zn που κατασκευάστηκε στα πλαίσια της συγκεκριμένης μεταπτυχιακής εργασίας, εμφανίζει τιμή ηλεκτρικής αγωγιμότητας όγκου ίση με $4.78 \cdot 10^{-5}$, δηλ. μίας τάξης μεγέθους μεγαλύτερη από την αντίστοιχη με πρόσθετο 40%. Δεδομένου ότι το ποσοστό Zn που ηλεκτροαποτίθεται στις ίνες άνθρακα είναι της τάξης του 4 wt.% ή 8 wt.% (με βάση την ανάλυση EDS), η μέθοδος της ηλεκτροαπόθεσης Zn είναι αποτελεσματικότερη.

Επίσης, η ηλεκτρική αγωγιμότητα επιφανείας του δοκιμίου εμφανίζει μέγιστη τιμή $1.27 \cdot 10^{-2}$, δηλ. τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από την αντίστοιχη αγωγιμότητα όγκου ($4.78 \cdot 10^{-5}$). Συγκρίνοντας τις δύο τιμές μεταξύ τους, φαίνεται ο μη ισοτροπικός χαρακτήρας του δοκιμίου, εξαιτίας της μονοαξονικής κατεύθυνσης των ινών άνθρακα, όπου και μετρήθηκε η επιφανειακή αγωγιμότητα.

Συνεπώς, το δοκίμιο συνθέτου υλικού που κατασκευάστηκε στα πλαίσια της συγκεκριμένης μεταπτυχιακής εργασίας εμπίπτει στην κατηγορία των ημιαγωγών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ

10. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

10.1. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα πλαίσια αυτής της Μεταπτυχιακής Εργασίας μελετήθηκε η ηλεκτροαπόθεση Zn τόσο ποτενσιοστατικά όσο και με κυκλική βολταμετρία σε εμπορικές ίνες άνθρακα χωρίς και με προεπεξεργασία. Η προεπεξεργασία των ινών πραγματοποιήθηκε σε δύο περιοχές δυναμικού, τη στενή / N (-1→+1.5→-1 V) όπου δεν διασπάται ο ηλεκτρολύτης (H₂SO₄, 5% w/w) και στην ευρεία περιοχή δυναμικού / W (-3→+3→-3 V) όπου παράγεται οξυγόνο από τη διάσπαση του ηλεκτρολύτη. Οι συνθήκες αυτές της προεπεξεργασίας των ινών άνθρακα επιλέχθηκαν με βάση αποτελέσματα προηγούμενης έρευνας [55] του εργαστηρίου. Οι ίνες άνθρακα που προεπεξεργάστηκαν στη στενή περιοχή δυναμικού φέρουν κυρίως επιφανειακές κινουειδείς (κινόνης/υδροκινόνης) οξυγονούχες ομάδες, ενώ αυτές που προεπεξεργάστηκαν στην ευρεία περιοχή δυναμικού φέρουν πληθώρα «επιφανειακών οξειδίων» και «οξειδίων ατελειών» του τύπου COOH, CO, OH, κλπ. καθώς επίσης και οξειδία γραφενίου από τις εμφωλιασμένες αλατοειδείς ενώσεις C_n⁺HSO₄⁻·2H₂SO₄ [55].

Με βάση τα αποτελέσματα από το SEM, ομοιόμορφη ηλεκτροαπόθεση χωρίς ογκώδη συσσωματώματα Zn επιτεύχθηκε στις ίνες άνθρακα που είχαν υποστεί προεπεξεργασία στην ευρεία περιοχή δυναμικού (20 κύκλοι / 80 min) και η απόθεση του Zn πραγματοποιήθηκε με κυκλική βολταμετρία (-1.3→+0.1→-1.3 V, 10 mV/s, 20, 50 κύκλους / 1.56 h, 3.89 h). Για να είναι εφικτή η προ-επεξεργασία των ινών άνθρακα αλλά και η ηλεκτροαπόθεση του Zn σε ίνες άνθρακα συνεχούς μήκους 6 m για την περαιτέρω κατασκευή συνθέτου υλικού με τις συγκεκριμένες ίνες, επιλέχθηκαν διεργασίες συνεχούς έργου σε μεγάλο ηλεκτροχημικό κελί. Για ανάγκες ελαχιστοποίησης του χρόνου των επεξεργασιών των ινών, επιλέχθηκαν 10 κύκλοι ηλεκτροχημικής προεπεξεργασίας στην ευρεία περιοχή δυναμικού (40 min), καθώς επίσης η απόθεση του Zn έγινε σε μικρότερο εύρος δυναμικού -1.3 → -0.5 → -1.3 V με ταχύτητα 10 mV/s και για 25 κύκλους (1.11 h απόθεσης) (κωδικός CF-W₁₀-Zn-cv-25c-bc*). Οι συγκεκριμένες ίνες άνθρακα εμφάνισαν αρκετά ομοιόμορφη επικάλυψη με Zn, χωρίς να δημιουργούνται ογκώδη συσσωματώματα Zn. Η επικάλυψη των ινών σε μεγέθυνση έχει τη μορφολογία μικρών κόκκων. Η στοιχειακή ανάλυση σημείου (spot) των συγκεκριμένων ινών έδειξε ποσοστό Zn ~39 wt.% (~12 at.%). Οι συγκεκριμένες ίνες άνθρακα εμφάνισαν κυρίως κορυφές απόθεσης Zn στα κρυσταλλικά επίπεδα Zn (100), (101), (102) καθώς επίσης και στο κρυσταλλικό επίπεδο ZnO (101). Η

ένταση των κορυφών απόθεσης Zn είχαν μεγαλύτερη ένταση από τις υπόλοιπες ίνες άλλων συνθηκών, που μελετήθηκαν.

Στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας τις ίνες άνθρακα που προέκυψαν από την παραπάνω επεξεργασία, κατασκευάστηκε σύνθετο υλικό εποξειδικής ρητίνης – ινών άνθρακα (15% v/v) με ηλεκτροαπόθεση Zn και μελετήθηκαν ως προς τις μηχανικές ιδιότητές τους (αντοχή σε κάμψη και αντοχή σε διάτμηση) και τις ηλεκτρικές ιδιότητές τους. Με βάση αναλυτικούς υπολογισμούς, η wt.% σύσταση του μεγάλου δοκιμίου συνθέτου υλικού σε εποξειδική ρητίνη : ίνες άνθρακα : Zn ήταν 74.99 : 18 : 4.01 ή 74.38 : 17.5 : 8.12 (με βάση ανάλυση EDS του Zn).

Τα δοκίμια συνθέτου υλικού που κατασκευάστηκαν στη συγκεκριμένη εργασία εμφανίζουν αξιόλογες μηχανικές αντοχές και συγκεκριμένα μέγιστη τιμή αντοχής σε κάμψη ίση με 263.2 MPa και μέγιστη αντοχή σε διάτμηση ίση με 26.2 MPa. Δεδομένου ότι οι εμπορικές ίνες άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν στην περίπτωση μας είχαν υποστεί προ-επεξεργασία προς εισαγωγή οξυγονούχων ομάδων κυρίως τύπου COOH, CO, OH, κλπ. στην επιφάνειά τους αλλά και αύξηση της τραχύτητας της επιφανείας τους, τα αποτελέσματα των μηχανικών ιδιοτήτων δείχνουν ότι η πρόσφυση είναι καλή, παρόλο που η αντοχή σε κάμψη είναι μειωμένη συγκριτικά με τα δοκίμια με ίνες άνθρακα χωρίς προηγούμενη ηλεκτροχημική επεξεργασία [52].

Όσον αφορά τις τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του συνθέτου υλικού που κατασκευάστηκε, αυτό εμφανίζει μέγιστη τιμή ηλεκτρικής αγωγιμότητας όγκου ίση με $4.78 \cdot 10^{-5}$ (9 V) καθώς επίσης και μέγιστη τιμή ηλεκτρικής αγωγιμότητας επιφανείας ίση με $1.27 \cdot 10^{-2}$ (9 V), δηλ. τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από την αντίστοιχη αγωγιμότητα όγκου. Επομένως, φαίνεται ο μη ιστροπικός χαρακτήρας του δοκιμίου, εξαιτίας της μονοαξονικής κατεύθυνσης των ινών άνθρακα, όπου και μετρήθηκε η επιφανειακή αγωγιμότητα. Συνεπώς, το δοκίμιο συνθέτου υλικού που κατασκευάστηκε στα πλαίσια της συγκεκριμένης μεταπτυχιακής εργασίας εμπίπτει στην κατηγορία των ημιαγωγών.

Συμπερασματικά, με τη συγκεκριμένη επεξεργασία των ινών άνθρακα προκύπτουν δοκίμια συνθέτου υλικού εποξειδικής ρητίνης – ινών άνθρακα με ηλεκτροαπόθεση Zn με αξιόλογες μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες.

10.2. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Προτείνεται η συνέχιση της έρευνας στο συγκεκριμένο θέμα και ειδικότερα :

- ✓ Να μελετηθούν οι μηχανικές ιδιότητες, καθώς και οι ηλεκτρικές ιδιότητες συνθέτου υλικού εποξειδικής ρητίνης – προ-επεξεργασμένων ινών άνθρακα χωρίς

ηλεκτροαπόθεση Zn και να συγκριθούν τα αποτελέσματα που θα προκύψουν με τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης μεταπτυχιακής εργασίας

- ✓ Να βελτιστοποιηθεί το μεγάλο ηλεκτροχημικό κελί χρησιμοποιώντας περισσότερο χημικά αδρανή αντίθετα ηλεκτρόδια
- ✓ Να μελετηθεί εάν σε μεγαλύτερους από 25 κύκλους ηλεκτροαπόθεσης Zn με τις ίδιες συνθήκες που επεξεργάστηκαν οι ίνες για την κατασκευή του συνθέτου υλικού πραγματοποιείται ομοιόμορφη ηλεκτροαπόθεσή Zn και σε μεγαλύτερο ποσοστό και να μελετηθούν οι μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες των συνθέτων υλικών που θα προκύψουν χρησιμοποιώντας αυτές τις ίνες και να συγκριθούν με τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης μεταπτυχιακής εργασίας.



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Ι.Χρ. Σιμιτζής, «Πολυμερή και Σύνθετα Υλικά», Σημειώσεις Κατεύθυνσης 8^{ου} Εξαμήνου Χημικών Μηχανικών – ΜΕΡΟΣ Α , Αθήνα 2010, σελ. 21, 38-39.
2. S. Goodman, “Handbook of thermoset plastics”, Noyes Publications, 2nd edition, 1998
3. J.P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, R. Williams, “Thermosetting polymers”, Marcel Dekker, 2002
4. K. Forsdyke, T. Starr, “Thermoset resins”, Rarpa Technology, 2002
5. Ν.Γ. Τσούβαλης, «Μηχανική Συνθέτων Υλικών», Σημειώσεις Δ.Π.Μ.Σ. «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών», Αθήνα 1998, σελ 1-28, 45-50, 68-69.
6. Ι.Χρ. Σιμιτζής, «Θερμοαναλυτικές μέθοδοι και θερμικές ιδιότητες υλικών (Σημειώσεις)» Αθήνα, 2004 ,σελ 18-23.
7. <http://nemertes.lis.upatras.gr/dspace/bitstream/123456789/3543/12/NemertesAlexiadis.pdf>
8. <http://asserttrue.blogspot.gr/2013/03/olive-oil-fullerene-and-lifespan.html>
9. http://en.wikipedia.org/wiki/C70_fullerene
10. S. Iijima, "*Helical microtubules of graphitic carbon*", Nature **354**, 354- 356 (1991)
11. http://nano.cancer.gov/action/news/featurestories/monthly_feature_2006_jan.asp
12. <http://www.intechopen.com/books/electronic-properties-of-carbon-nanotubes/selective-separation-of-single-walled-carbon-nanotubes-in-solution>
13. <http://www.greenoptimistic.com/2012/11/29/graphene-nanotube-hybrid-supercapacitor/>
14. H.O. Pierson, Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes: properties, processing and application
15. Krishan K. Chawla, “Composite Materials, Science Engineering, Second Edition”, USA 1998, p 23-27.
16. S.T. Peters, Handbook of Composites, Second Edition, Chapman and Hall
17. M.L. Minus, S. Kumar, Carbon Fibers, Kirk-Othmer Encyclopedia of Materials : Science and Technology, 26, John Willey & Sons, Inc., New York 2004, pp.729-749
18. A. Mortensen, Concise Encyclopaedia of composite materials, Elsevier, 2007, pp. 86-96
19. Ι.Χρ. Σιμιτζής, «Τεχνολογία Προηγμένων Πολυμερών και Συνθέτων υλικών, Σημειώσεις ΔΠΜΣ, «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών», Αθήνα 2002, σελ. 28-62
20. M.M. Schwartz, Composite Materials Handbook, McGraw-Hill Book Company
21. Ι. Χρ. Σιμιτζής, Τεχνικά Χρονικά, Ιαν.-Φεβρ.-Μαρτ., 1978, σελ. 398-407
22. William D. Callister, Jr, “Εισαγωγή στην Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών”, 5η έκδοση, Πανεπιστήμιο Πατρών, τμήμα Επιστήμης των Υλικών
23. M.W. Hyer, “Stress Analysis of Fiber – Reinforced Composite Metrials”, WCB Mc-Graw-Hill, Boston, 1998, pp.8-37, 578-611
24. M.Z. Ozel, K.D. Bartle, “Production of Mesophase Pitch from Coal Tar and Petroleum Pitches using Supercritical Fluid Extraction”, Turk J. Chem. 26, 2002, pp.417-424
25. M.B. Polk, T.L. Vigo, A.F. Turbak, “High Performance Fibers”, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 13, John Willey & Sons, Inc., New York 2004, pp.369-401
26. J.A. Newell, Carbon Fibers, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 9, John Willey & Sons, Inc., New York 2004, pp.91-112
27. L.G. Tang, L. Kardos, “A review of methods from improving the interfacial adhesion

- between carbon fiber and polymer matrix”, *Polymer Composites*, 18, 1, (1997), pp.100-113
28. H.R. Allcock, F.W. Lampe, J.E. Mark, “Contemporary polymer chemistry” 3rd ed, Pearson Education, Inc., USA, 2003, pp.717-728
 29. J. Simitzis, “Polyacrylonitrile”, in *Handbook of Thermoplastics*, O. Olabisi, ed. Marcel Dekker, New York, 1997, pp. 177-191
 30. J.G. Lavin, “Fracture of carbon fibers”, *Fiber Fracture*, M. Elices, J.L. Lorca(eds.) Elsevier, 2002, pp.157-179
 31. D. Hull, *An introduction to composite materials*, Cambridge University Press, Cambridge 1981
 32. G. Burkhardt, U. Hiisgen, M. Kalwa, G. Potsch, C. Schwenzer, “Plastics Processing”, *Ullmann Encyclopedia of Industrial Chemistry*, John Willey & Sons, Inc., New York, 2002
 33. M.O.W. Richardson, “Polymer Engineering Composites”, *Applied Science Publishers*, London, 1977, pp. 1-35, 68-89, 318-361, 412-555
 34. Κ. Καραμάνος, «Υβριδικά σύνθετα Υλικά ινών άνθρακα – αραμιδικών ινών με ακόρεστο πολυεστέρα», Μεταπτυχιακή εργασία, ΕΜΠ, 2006
 35. T. Adachi, W. Araki, T. Nakahara, A. Yamaji, M. Gamou, “Fracture Toughness of Silica Particulate – Filled Epoxy composite”, *Journal of Applied Polymer Science*, 86, 2002, pp. 2261-2265
 36. B. IIscher, J.K. Lees, A.D. Dhingra, R.L. McCullough, *Composite Material*, *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, John Willey & Sons, Inc., New York, 2000
 37. U.S. Department of Labor, “Polymer Matrix Materials”: *Advanced Composites*, *Occupational Safety & Health Administration Technical Manual*, Section III: Ch.1
 38. K. Kendall, “Fracture of Particulate Filled Polymers”, *The British Polymer Journal*, 10, 1978, pp. 35-38
 39. Π. Βαρελίδης, «Πολυμερικές επικαλύψεις ενισχύοντος μέσου σε σύνθετα υλικά ερμωσκληρυνόμενης μήτρας», Διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα, 1999
 40. G.C. Psarras, «Hopping conductivity in polymer matrix – metal particles composites», partA, 37 (10), 2006, pp.1545-1553
 41. Χ. Πινακά, «Ηλεκτρική Αγωγιμότητα και Μηχανικές Ιδιότητες Συνθέτων Υλικών Ινών Άνθρακα-Νεολάκης –Μεταλλικών Κόννεων», Μεταπτυχιακή Εργασία, Αθήνα Μάρτιος 2009, σελ 68-75.
 42. Simitzis, J., Zoumpoulakis, L., Soulis, S., Triantou, D., Pinaka, C., *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 121 (4), pp. 1890-1900
 43. R.E. Hummel, “Electronic Properties of Materials”, 3rd ed. Springer, New York, 2001, 1-20, pp.77-87
 44. T.A. Oswald, G. Menges, “Materials Science of Polymers for Engineers”, Nanser, 1995, pp.77-87
 45. A.R. Blythe, “Electrical properties of polymers”, Cambridge University Press, Cambridge, 1979, pp.132-138
 46. <http://el.wikipedia.org/wiki/Ψευδάργυρος>
 47. Εργαστήριο Οπτοηλεκτρονικής και Laser «Στοιχεία Θεωρίας Ημιαγωγών» Γ. Μήτσου, http://physics.teiath.gr/physics/opto_lab/pdf%20files/semiconductors.pdf
 48. V.I. Roldughin, V.V. Vysotskii, “Percolation properties of metal-filled polymer films, structure and mechanisms of conductivity”, *Progress in organic coatings*, 39, 2000pp.81-100

49. F. Lux, "Review models proposed to explain the electrical conductivity of mixtures made of conductive and insulating materials", *Journal of Materials Science*, 28, 1993, 285
50. R. Zalen, "The physics of amorphous solids", Wiley, New York, 2004
51. Κ. Γαλιώτης, Δ.Ε. Μουζάκης, Γ.Χ. Ψαρράς, «Σύνθετα Υλικά» Πα/μιο Πατρών, 2004, σελ. 1-15
52. Ε. Γκέρου, «Σύνθετα υλικά εποξειδικής ρητίνης-ινών άνθρακα-μεταλλικών κόνεων ψευδαργύρου: Κατασκευή, μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες», Διπλωματική Εργασία, Αθήνα, Ιούλιος 2011
54. A. Bismarck, M.E. Kumru, J. Springer, J. Simitzis, *Applied Surface Science* 143, 1999, 45–55
55. Π. Γεωργίου, «Τροποποίηση εμπορικών και εργαστηριακά παραγόμενων ινών άνθρακα με ηλεκτροχημική επεξεργασία μέσω κυκλικής βολταμετρίας και Χαρακτηρισμός-Συσχέτιση με τη δομή τους», Διδακτορική Διατριβή, Ιανουάριος 2011
56. D.D.L. Chung, "Carbon Fiber Composites" Butterworth-Heinemann, Chapter 5, Newton, 1994, pp. 81-83
57. S. Manuel, D. Georges, B. Blandine, R. Malmaison, U.S. Patent, 1989, No. 4844781
58. P. Kounaves Samuel, "Voltammetric Techniques", Settle, Frank A. ed. *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, Prentice Hall PTR, New Jersey, 1997
59. Ν. Κουλουμπή, Ηλεκτροχημεία, Εκδόσεις Συμεών, 2002, σελ. 349-356
60. D. Grosser, Jr.; "Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of reaction mechanisms"; VCH, 1st edition, New York 1993, 1-80
61. M. Granados-Neri, L. Humberto Mendoza Huizar y C. Hilda Rios-Reyes, *Quim. Nova*, Vol. 34, No. 3, 2011, 439-443
62. Luis Humberto Mendoza-Huizar, Clara Hilda Rios-Reyes, and María Guadalupe Gómez-Villegas, *J. Mex. Chem. Soc.* 2009, 53(4), 243-247
63. R. Winand, "Electrodeposition of Zinc and Zinc Alloys", Chapter 10, *Modern Electroplating, Fifth Edition* Edited by Mordechai Schlesinger and Milan Paunovic, 2010 John Wiley & Sons, Inc., p.285-307
64. A.P. Abbott, J.C. Barron and K.S. Ryder, *Transactions of the Institute of Metal Finishing* 87, 4, 2009, pp.201-207
65. M. Supicova, R. Rozik, L. Trnkova, R. Orinakova, M. Galova, *J. Solid State Electrochem.* (2006) 10: 61–68
66. Γ.Ι. Κοκκινίδης, «Αρχές και Μέθοδοι Μελέτης Ηλεκτροδιακών Δράσεων», Εκδ. Γιαχούδη-Γιαπούλη Ο.Ε., Θεσσαλονίκη, 1992, σελ.333-337
67. Ι.Α. Μουμτζής και Δ.Π. Σαζού, «Ηλεκτροχημεία», Εκδ. Ζήτη, Θεσσαλονίκη, 1994, σελ.418-430,
68. P. Georgiou, J. Walton, J. Simitzis, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 1207
69. S. Dominguez – Dominguez, J. Arias – Pardilla, A. Berenguer – Murcia, E. Morallon, D. Cazorla – Amoros, *J. Appl. Electrochem.* (2008), 38: 259
70. F. Montilla, E. Morallon, I. Duo, Ch. Comninellis, J.L. Vasquez, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 3891.
71. Skoog, Holler, Nieman, «Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης», Εκδόσεις Κωσταράκη, 2002, σελ. 331-332, 350-352, 633-638
72. Μ.Οξενκιούν – Πετροπούλου, «Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης εργαστηριακές ασκήσεις», δεύτερη έκδοση, Αθήνα 2003, σελ.21-26
73. Σ. Λιοδάκης, «Αναλυτική χημεία», Αθήνα 2001, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, σελ.263-265
74. J. Zeng, H. Fan, Y. Wang, S. Zhang, J. Xue, C. Zhang, *Journal of Alloys and*

Compounds 524 (2012) 59– 62

75. J.H. Yang, J.H. Zheng, H.J. Zhai, and L.L. Yang, *Cryst. Res. Technol.* 44, No. 1, 87 – 91 (2009)
76. S. Wang, Z.-Hui Chen, W.-Jun Ma, Q.-Song Ma, *Ceramics International* 32 (2006) 291– 295
77. DONNET, J.B, et al. *Carbon fibers*. New York : Marcel Dekker, 1998. 567 s. ISBN 0-8247-0172-0.
78. V. Šafářová, J. Grégr, 7th International Conference - TEXSCI 2010, September 6-8, Liberec, Czech Republic
79. W.E, Morton; J.W.S, Hearle. *Physical Properties Of Textile Fibres*. London : Woodhead Publishing, 2008. 796 s. ISBN 1845692209.
80. M.A. Tupta, 'Measuring the resistivity of bulk materials', *Electronic Engineering Europe*, 2011, 21-24

Ιωαννίνων 19-21
Ν. Φιλαδέλφεια 14341
Αθήνα

Phone 6944295296 –
2102316762 - 2114044699
E-mail : pkalok@yahoo.gr

ΚΑΛΟΚΑΙΡΙΝΟΣ ΠΕΤΡΟΣ

ΠΡΟΣΩΠΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ	<p>Οικογενειακή κατάσταση : ΕΓΓΑΜΟΣ 2 ΤΕΚΝΑ</p> <p>Ημερομηνία γέννησης : 14 / 05 / 1979</p>
ΣΠΟΥΔΕΣ	<p>10/2011 – σήμερα ΔΠΜΣ «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών», Ε.Μ.Π. Αθήνα</p> <p>10/1997 – 10/2005 Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών , Ε . Μ . Π . Αθήνα</p> <p>Διπλωματούχος Μηχανολόγος Μηχανικός, Κατεύθυνση Κατασκευαστής</p> <p>Βαθμός : Καλώς 6.25</p> <p>6/1997 3^ο Γενικό Λύκειο Αγίων Αναργύρων</p> <p>Βαθμός : Άριστα 18.6</p>
ΓΛΩΣΣΕΣ	<p>Αγγλικά Άριστα (επιπέδου Proficiency Michigan)</p> <p>Γερμανικά Πολύ Καλά (επιπέδου Zertifikat DAF Goethe)</p> <p>Γαλλικά Καλά (επιπέδου Γενικού Λυκείου)</p>
ΣΕΜΙΝΑΡΙΑ	<p>3-4/12/2009 (10 ώρες) Επαγγελματική επικοινωνία και ποιοτική εξυπηρέτηση – KPR Consulting</p> <p>19 – 22/10/2009 (16 ώρες) Advanced excel για στελέχη επιχειρήσεων – Q-training</p> <p>1/2008 (10 ώρες) coaching – epsilon academy</p> <p>1/2007 (11 ώρες) «Ποιοτική Εξυπηρέτηση πελατών και Χειρισμός Αντιρρήσεων» - epsilon ACADEMY</p> <p>9/10/06 – 3/11/06 (120 ώρες) «Ειδική Επιμόρφωση Ελεγκτικού Προσωπικού ΙΚΤΕΟ» - Κ.Ε.Κ. Τεχνική Εκπαιδευτική</p> <p>2005 (250ώρες) Σεμινάριο Ανεμογεννητριών και Αιολικών Πάρκων, Κ.Ε.Κ. Αγίων Αναργύρων</p> <p>2003 (30 ώρες) Σεμινάριο Εκμάθησης MS-Office, New Horizons, το σεμινάριο διεξήχθη στο Πολυτεχνείο</p>
ΕΡΓΑΣΙΑΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ	<p>5/12/2008 – σήμερα ΑΥΤΕCO J&P ΑΒΑΞ ΙΚΤΕΟ Τεχνικός διευθυντής - Αναπληρωτής Υπεύθυνος Διασφάλισης Ποιότητας – Εμπορική ανάπτυξη σταθμού Λ. Αθηνών. Εργάζομαι ως υπεύθυνος του σταθμού με αρμοδιότητα την ορθή λειτουργία του σε όλα τα επίπεδα (20 άτομα τεχνικού τμήματος και 6 άτομα γραμματειακής υποστήριξης). Στα πλαίσια της διασφάλισης ποιότητας φροντίζω τόσο για την ενημέρωση του ΣΔΠ (17020), όσο και για την εξασφάλιση της εφαρμογής του από το προσωπικό (ποιοτικά και ποσοτικά αποτελέσματα ελέγχων). Στα πλαίσια της εμπορικής ανάπτυξης προβαίνω σε νέες συμφωνίες με εταιρείες, αντιπροσωπείες και συνεργεία προκειμένου να αυξηθεί ο αριθμός</p>

	<p>διελεύσεων από τους σταθμούς της εταιρείας.</p> <p>21/3/2008 – 31/12/2008 Μερική απασχόληση για την εταιρία ΕΞΥΠΠ ΑΤΤΙΚΗΣ ως Τεχνικός Ασφαλείας. Απασχολήθηκα για 40 ώρες μηνιαίως με συμβουλευτικό ρόλο στην τήρηση και την βελτιστοποίηση των συνθηκών υγείας και ασφάλειας των εργαζομένων στο νοσοκομείο « Άγιος Σάββας ». Επιπλέον συνέβαλα στην υλοποίηση της ΜΕΕΚ που θα παραδοθεί μέχρι το Δεκέμβριο του τρέχοντος έτους (2008).</p> <p>11/2006 – 5/12/2008 AUTECO J&P ΑΒΑΞ ΙΚΤΕΟ . Αναπληρωτής Τεχνικός Διευθυντής – Αναπληρωτής Υπεύθυνος Διασφάλισης Ποιότητας. Κύριο καθήκον μου ήταν η απρόσκοπτη λειτουργία του σταθμού σε καθημερινή βάση στη βάρδια που εργαζόμουν (προϊστάμενος 10 ελεγκτών). Το ανωτέρω καθήκον συνίστατο στην επίλυση τόσο τεχνικών ή νομικών προβλημάτων κατά την διάρκεια της λειτουργίας, όσο και στον επιμερισμό της εργασίας μεταξύ του προσωπικού. Επιπλέον αναλάμβανα τον χειρισμό έκτακτων περιστατικών που μπορεί να σχετίζονται με το κτίριο, τον εξοπλισμό, ή τους πελάτες. Δευτερευόντως και κατόπιν συνεννόησης με τον τεχνικό διευθυντή προέβαινα σε συμπληρώσεις- βελτιώσεις του συστήματος ποιότητας και των ακολουθητέων διαδικασιών. Στα πλαίσια της άρτιας λειτουργίας διεξήγαγα τεχνικούς ελέγχους και προσωπικά, έχοντας μέχρι σήμερα ελέγξει περισσότερα από 2000 οχήματα.</p> <p>2005 - 2006 ΕΠ. ΣΩΛ. Ε.Π.Ε. Επιβλέπων Μηχανικός Κατασκευή συστήματος SPRINKLER στο πλοίο "EXPRESS SANTORINI". Σε συνεργασία με τον εργοδότη της ΕΠ. ΣΩΛ. εξασφάλισα την πιστή εφαρμογή της μελέτης και του σχεδίου, παρέχοντας παράλληλα λύσεις σε περιπτώσεις που αυτό δεν ήταν δυνατόν. Παράλληλα επέβλεψα μικρότερης έκτασης επισκευές σε αυτό και σε άλλα πλοία, όπως επισκευή καταπέλτη στο "ΙΕΡΑΠΕΤΡΑ L.", αλλά και μεγαλύτερης έκτασης σωληνοουργικές επισκευές σε σεντίνες, δεξαμενές αλλά και εισαγωγές Μ.Ε.Κ. σε CIELO TRAILLER , ΙΕΡΑΠΕΤΡΑ κ.α.</p> <p><i>ΕΡΓΑΣΙΑΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΚΤΗΣΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΟΥ</i></p> <p>2000 – 2004 ΑΙΓΕΥΣ ΤΕΧΙΚΗ Εργάστηκα κυρίως ως βοηθός μηχανικού σε διάφορα τεχνικά έργα που αναλάμβανε η εταιρία, συμμετέχοντας σε όλα τα επίπεδα της εκάστοτε κατασκευής ή στην συντήρηση του στόλου μηχανημάτων της εταιρίας.</p> <p>1998 – 2000 Καθηγητής Αγγλικών. Εργάστηκα στο φροντιστήριο ξένων γλωσσών του Γεωργίου Τραυλού στους Αγίους Αναργύρους για τα σχολικά έτη 1998 – 1999 και 1999 – 2000, ενώ παράλληλα παρέδιδα ιδιαίτερα μαθήματα σε 2 μαθητές κατά την πρώτη σχολική περίοδο και 3 κατά την δεύτερη.</p>
<p>ΣΤΡΑΤΙΩΤΙΚΕΣ ΥΠΟΧΡΕΩΣΕΙΣ</p>	<p>5/2004 (5μήνες) Σχολή Εφέδρων Αξιωματικών Πεζικού, Ηράκλειο , Κρήτη</p> <p>10/2004 (6μήνες)Μετά την αποφοίτηση μου από την ΣΕΑΠ υπηρέτησα στο 502 μηχανοκίνητο τάγμα Πεζικού ως Διμοιρίτης της Δριας Αναγνωρίσεων.</p> <p>6/2005 (5μήνες) Υπηρέτησα στην Λέσχη Αξιωματικών Ενόπλων Δυνάμεων ως Βοηθός Τμήματος Τεχνικής Υποστήριξης</p> <p>4–7/06/2007 Συμμετοχή ως Ανθυπολοχαγός στην άσκηση μετεκπαίδευσης (ΤΑΜΣ) στη Σκύδρα Νομού Πέλλης</p> <p>3/2010 Πρόταση από την μονάδα επιστράτευσης για προαγωγή μου σε Υπολοχαγό</p>

ΑΛΛΕΣ ΓΝΩΣΕΙΣ-ΠΡΟΣΟΝΤΑ	<p>Μέλος Τ.Ε.Ε με αρ. μητρώου 106419</p> <p>Δίπλωμα οδήγησης Α, Β, Γ κατηγοριών</p> <p>Άριστη γνώση Η/Υ : MS-Office και ιδιαίτερα τις εφαρμογές WORD, EXCEL, ACCESS , AUTOCAD, LS-DYNA (πρόγραμμα μοντελοποίησης πεπερασμένων στοιχείων) P-SPICE (πρόγραμμα μοντελοποίησης ηλεκτρικών κυκλωμάτων) MS PROJECT</p>
ΕΝΔΙΑΦΕΡΟΝΤΑ - ΕΛΕΥΘΕΡΟΣ ΧΡΟΝΟΣ	<p>Λογοτεχνία , Αθλητισμός , Αυτοκίνητο , Μοτοσικλέτα</p>