



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

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

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ
ΑΝΘΡΑΚΑ ΜΕΣΩ ΧΗΜΙΚΗΣ
ΑΠΟΘΕΣΗΣ ΑΤΜΩΝ ΓΙΑ
ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ Κ. ΠΕΡΙΒΟΛΙΩΤΗ

Διπλωματούχου Χημικού Μηχανικού Ε.Μ.Π.

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Κ. Α. Χαριτίδης

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Ιούλιος 2014



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

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

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ
ΑΝΘΡΑΚΑ ΜΕΣΩ ΧΗΜΙΚΗΣ
ΑΠΟΘΕΣΗΣ ΑΤΜΩΝ ΓΙΑ
ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ Κ. ΠΕΡΙΒΟΛΙΩΤΗ

Διπλωματούχου Χημικού Μηχανικού Ε.Μ.Π.

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Κ. Α. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Κ. ΚΟΡΔΑΤΟΣ, Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Δ. ΜΑΝΩΛΑΚΟΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Ιούλιος 2014

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η μεταπτυχιακή εργασία με τίτλο «*Σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα μέσω χημικής απόθεσης ατμών για προηγμένες εφαρμογές*» εκπονήθηκε στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου στην Εργαστηριακή Μονάδα «Προηγμένων, Σύνθετων, Νάνο-Υλικών και Νανοτεχνολογίας» του Τομέα ΙΙΙ: «Επιστήμη και Τεχνικής των Υλικών».

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν στο να πραγματοποιηθεί η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, ξεκινώντας από τον **επιβλέποντα Καθηγητή Κ. Α. Χαριτίδη**. Τον ευχαριστώ για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε για την εκπόνηση της μελέτης, καθώς και για την πολύτιμη στήριξη και καθοδήγησή του καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της μεταπτυχιακής εργασίας.

Οφείλω ένα ευχαριστώ στον Μεταδιδακτορικό Ερευνητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ κ. Ι. Καρτσωνάκη, στον Υπ. Διδάκτορα της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ κ. Δ. Δραγατογιάννη, καθώς επίσης και σε όλα τα μέλη του Εργαστηρίου «Νανομηχανικής και Νανοτεχνολογίας» για τη συνεργασία που είχαμε, την ανεκτίμητη βοήθειά τους και την στήριξη τους σε όλα τα στάδια της διεξαγωγής της εργασίας.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή της σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών Ε.Μ.Π. κ. Δ. Παντελή και τον Καθηγητή του τμήματος Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών κ. Γ. Παπανικολάου για την παροχή των προς μέτρηση δοκιμίων καθώς και τον Λέκτορα της σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. κ. Α. Καραγιάννη – Μπακόλα για τις μετρήσεις θερμοσταθμικής ανάλυσης.

Ένα ξεχωριστό ευχαριστώ οφείλω στην συμφοιτήτρια και φίλη μου κ. Μ. Κοκλιώτη για την συνεργασία μας σε όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας.

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω το Κοινοφελές Ίδρυμα Αλέξανδρος Σ. Ωνάσης, για την οικονομική υποστήριξη που μου παρείχε.

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε με την οικονομική ενίσχυση ερευνητικών προγραμμάτων SAFEJOINT “Enhancing structural efficiency through novel dissimilar material joining techniques”, Αρ. Συμβ.310498 και FIBRALSPEC “Functionalized Innovative Carbon Fibres Developed from Novel Precursors With Cost Efficiency and Tailored Properties” Αρ. Συμβ.604248.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και όσους με στήριξαν το διάστημα που πραγματοποιούσα την παρούσα μεταπτυχιακή εργασία.

Περίληψη

Οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) βρίσκουν πληθώρα προηγμένων εφαρμογών, λόγω των εξαιρετικών δομικών, ηλεκτρικών και μηχανικών ιδιοτήτων τους. Ο κύριος στόχος της συγκεκριμένης μεταπτυχιακής εργασίας είναι η **σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα μέσω χημικής απόθεσης ατμών για προηγμένες εφαρμογές**. Η παρούσα εργασία αποτελείται από τρία κύρια μέρη.

Το **πρώτο μέρος** ασχολείται με την **σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα** μέσω χημικής απόθεσης ατμών, χρησιμοποιώντας καμφορά ($C_{10}H_{16}O$) ως πηγή άνθρακα και φερροκένιο ως καταλύτη. Μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας ανάπτυξης καθώς και της ροής του φέροντος αερίου στην ποιότητα του ανθρακούχου υλικού που αποτέθηκε. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), περίθλαση ακτίνων X (XRD), θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) και φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιήθηκαν με σκοπό να διερευνηθούν οι βέλτιστες συνθήκες για την ανάπτυξη των CNTs. Στα πλαίσια των συγκεκριμένων πειραματικών συνθηκών που μελετήθηκαν, παραγωγή CNTs (διάμετρος ~60nm) επιτεύχθηκε για θερμοκρασία ανάπτυξης $800^{\circ}C$, ροή φέροντος αερίου 330 ml/min και αναλογία καμφοράς/φερροκένιου ίση με 20:1. Οι CNTs που παρήχθησαν παρουσίασαν μικρότερο βαθμό κρυσταλλικότητας σε σύγκριση με δείγμα εμπορικών CNTs.

Το **δεύτερο μέρος** ασχολείται με την μελέτη της μικροδομής και των **μηχανικών ιδιοτήτων συγκολλημένων δια τριβής μέσω ανάδευσης (FSW) ανόμοιων κραμάτων του αλουμινίου (AA5083-H111 και AA6082-T6) χρησιμοποιώντας νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) ως μέσο ενίσχυσης**, με την τεχνική της νανοδιείσδυσης. Η διασπορά των CNTs στην μήτρα ήταν σχεδόν ομοιόμορφη. Η μέση τιμή της κατανομής του μέτρου ελαστικότητας ήταν κοντά σε αυτή των μετάλλων βάσης. Στην ζώνη ανάδευσης, παρατηρήθηκαν αυξημένες κατά ~10% τιμές σκληρότητας λόγω της παρουσίας του μέσου ενίσχυσης.

Το **τρίτο μέρος** ασχολείται με την μελέτη των **νανομηχανικών ιδιοτήτων πολυστρωματικών υβριδικών νανοσυνθέτων υλικών**. Πειράματα νανοδιείσδυσης πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικούς τύπους πολυστρωματικών νανοσυνθέτων και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μηχανική απόκριση του συνθέτου εξαρτάται από την φύση των εσωτερικών στρωμάτων. Συγκεκριμένα, το TNTs (primer layer)–Epoxy–CNTs (external layer) νανοσύνθετο παρουσίασε βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες συγκρινόμενο με τους άλλους συνδυασμούς και μπορεί να θεωρηθεί η πιο λειτουργική δομή.

Synthesis of carbon nanotubes (CNTs) via Chemical Vapor Deposition (CVD) method for advanced applications

Abstract

Carbon nanotubes (CNTs) have received a great deal of attention due to their various advanced potential applications, deriving from their extraordinary structural, electronic and mechanical properties. The main objective of this thesis is the **synthesis of carbon nanotubes (CNTs) via chemical deposition (CVD) method for advanced applications**. This thesis consists of three main parts.

In the **first part**, CNTs were synthesized via chemical vapor deposition using camphor ($C_{10}H_{16}O$) as carbon source and ferrocene as catalyst compound. The influence of growth temperature and carrier gas (N_2) flow on quality of carbonaceous material deposited was studied. Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray analysis (XRD), Thermogravimetric analysis (TGA) and Raman spectroscopy are used in order to investigate the optimum conditions for the CNTs growth. Under the present experimental conditions, production of CNTs (mean external diameter $\sim 60\text{nm}$) was obtained at 800°C growth temperature, 330 ml/min carrier gas flow and 20:1 camphor/ferrocene mass ratio. The synthesized CNTs exhibit lower crystallinity and purity compared with the reference sample of commercial CNTs.

In the **second part** the microstructural and **mechanical properties of dissimilar friction stir butt welds of AA5083-H111 and AA6082-T6 plates using CNTs as reinforcements** were investigated, through nano-indentation technique. The distribution of CNTs in the weld region was quasi-homogeneous. The mean average young's modulus distribution was near to this of the parent materials. However, the stir zone exhibit 10% higher nano-hardness values than the AA5083-H111 parent material, due to the CNTs addition.

In the **third part**, the aim was the investigation of **nanomechanical properties of multilayered hybrid nanocomposites**. Nanoindentation tests were performed on the different multilayered types of nanocomposites and the results showed that the measured properties depended on the type of the underlying substrates. The TNTs (primer layer)–Epoxy–CNTs (external layer) nanocomposite presented improved mechanical properties in comparison to all other combinations and it can be considered the most efficient structure.

Περιεχόμενα

Περίληψη	3
Abstract.....	4
Περιεχόμενα	5
1. Σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα με χημική απόθεση ατμών – Θεωρητικό μέρος	7
1.1. Γενικά.....	7
1.2. Νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs).....	7
1.2.1. Δομή νανοσωλήνων άνθρακα.....	7
1.2.2. Ιδιότητες νανοσωλήνων άνθρακα.....	8
1.3. Χημική απόθεση ατμών (CVD).....	10
1.3.1. Γενικά	10
1.3.2. Πηγές άνθρακα (CNTs precursors).....	10
1.3.3. Καταλύτες (CNTs catalysts)	11
1.4. Σύστημα καμφοράς – φερροκένιου	12
1.4.1. Η καμφορά ως πηγή άνθρακα: πλεονεκτήματα και μηχανισμός ανάπτυξης.....	12
1.4.2. State – of – the – art.....	14
1.4.3. Μελέτη της εξάτμισης του διμερούς μίγματος καμφοράς – φερροκένιου ..	17
1.5. Μέθοδοι χαρακτηρισμού νανοσωλήνων άνθρακα.....	19
1.5.1. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....	19
1.5.2. Θερμοβαρυσμική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA)	20
1.5.3. Περίθλαση ακτίνων X (XRD)	22
1.5.4. Φασματοσκοπία Raman.....	23
2. Σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα με χημική απόθεση ατμών – Πειραματικό μέρος	25
2.1. Περιγραφή διάταξης	25
2.2. Πειραματική διαδικασία	25
2.3. Σχεδιασμός πειραμάτων.....	26
2.4. Γενική αξιολόγηση δειγμάτων - Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....	27
2.4.1. Μελέτη επίδρασης θερμοκρασίας	27
2.4.2. Μελέτη επίδρασης ροής του φέροντος αερίου (N ₂)	32
2.4.3. Γενικά συμπεράσματα	35
2.5. Θερμοσταθμική Ανάλυση	36
2.5.1. Πειραματική διαδικασία	36
2.5.2. Αποτελέσματα/ σχολιασμός	37
2.6. Περίθλαση ακτίνων X (XRD).....	39
2.6.1. Πειραματική διαδικασία	39
2.6.2. Αποτελέσματα/ σχολιασμός	40
2.7. Ανάλυση φάσματος Raman.....	41
2.7.1. Πειραματική διαδικασία	41
2.7.2. Αποτελέσματα/ σχολιασμός	41
3. Μελέτη νανομηχανικών ιδιοτήτων συγκολλημένων δια τριβής μέσω ανάδευσης ανόμοιων καραμάτων του αλουμινίου χρησιμοποιώντας νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) ως μέσο ενίσχυσης.....	45
3.1. Εισαγωγή – βιβλιογραφική ανασκόπηση.....	45
3.2. Πειραματική διαδικασία	49
3.3. Δομικός χαρακτηρισμός.....	50
3.4. Πειράματα νανοδιείσδυσης.....	51
3.5. Ανάλυση νανοδιείσδυσης.....	52
3.6. Συζήτηση αποτελεσμάτων	53
3.6.1. Καμπύλες φόρτισης – αποφόρτισης	53
3.6.2. Νανομηχανικές ιδιότητες.....	54

3.6.3. Μελέτη Φαινόμενων Pile-up/sink-in	58
4. Νανοσύνθετα πολυμερών – νανοσωλήνων άνθρακα: βιβλιογραφική ανασκόπηση..	62
4.1. Αλληλεπιδράσεις CNTs – πολυμερών	62
4.2. Νανομηχανικές και νανοτριβολογικές ιδιότητες νανοσύνθετων πολυμερών με CNTs	63
5. Μελέτη μηχανικών ιδιοτήτων πολυστρωματικών υβριδικών νανοσύνθετων Τιτανίου/πολυμερούς/νανοσωλήνων άνθρακα	73
5.1. Εισαγωγή – περιγραφή δειγμάτων	73
5.2. Πειραματική διαδικασία	74
5.3. Συζήτηση αποτελεσμάτων	75
6. Συμπεράσματα – προτάσεις για μελλοντική έρευνα	80
6.1. Συμπεράσματα	80
6.2. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	81

1. Σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα με χημική απόθεση ατμών – Θεωρητικό μέρος

1.1. Γενικά

Οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) έχουν προσελκύσει το επιστημονικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον λόγω των μοναδικών μηχανικών, ηλεκτρικών και θερμικών ιδιοτήτων τους, που τους καθιστούν ένα πολλά υποσχόμενο υλικό με μεγάλο εύρος εφαρμογών.

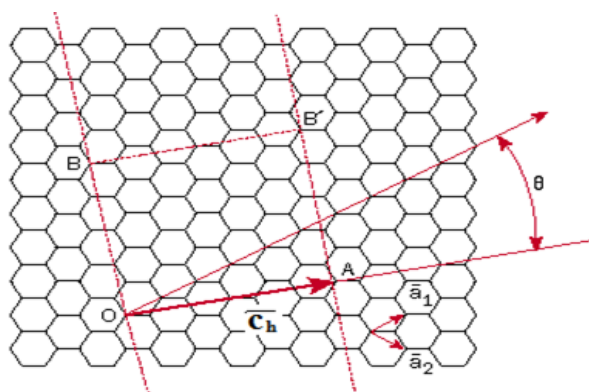
Η ανεπαρκής παραγωγή και το μη ανταγωνιστικό κόστος των CNTs αποτελούν πρόβλημα της επικρατούσας τεχνολογίας. Συγκεκριμένα, η παραγωγή των CNTs σήμερα ανέρχεται σε 300 tn/year και 7 tn/year για τους MWCNTs και τους SWCNTs, αντίστοιχα. Από την άλλη πλευρά, η παγκόσμια ζήτηση σε CNTs αναμένεται να ξεπεράσει τους 1000 tn/year τα επόμενα χρόνια. Η μέση τιμή στην οποία είναι διαθέσιμοι οι εμπορικοί CNTs είναι 1\$/g και 100\$/g για τους MWCNTs και τους SWCNTs αντίστοιχα. Συνεπώς, παρά την τεράστια πρόοδο που έχει επιτευχθεί τα τελευταία χρόνια, παραμένει ακόμα στόχος η ανάπτυξη νέων, χαμηλού κόστους, μεθόδων παραγωγής CNTs σε μεγάλη κλίμακα με τις επιθυμητές ιδιότητες, με φιλικούς στο περιβάλλον τρόπους και με την μέγιστη ασφάλεια [1].

1.2. Νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs)

1.2.1. Δομή νανοσωλήνων άνθρακα

Ο γραφίτης και το διαμάντι είναι οι πλέον γνωστές αλλοτροπικές κρυσταλλικές μορφές του άνθρακα. Τα φουλερένια και οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι δύο άλλες αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα που ανακαλύφθηκαν σχετικά πρόσφατα. Οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) είναι φτιαγμένοι από γραφιτικά επίπεδα που έχουν περιστραφεί για να δημιουργήσουν κυλίνδρους των οποίων τα άκρα καλύπτονται από ημισφαιρικές δομές παρόμοιες με αυτές των φουλερενίων. Όπως και στον γραφίτη τα άτομα του άνθρακα είναι sp^2 υβριδισμένα. Οι νανοσωλήνες μπορούν να χωριστούν σε δύο βασικές κατηγορίες με βάση το πλήθος των τοιχωμάτων (φλοιών) που αποτελούνται. Έτσι έχουμε τους πολυφλοιϊκούς ή πολλαπλού τοιχώματος νανοσωλήνες (multi-wall nanotubes, MWCNTs) οι οποίοι αποτελούνται από έναν κεντρικό σωλήνα, ο οποίος περιβάλλεται από ένα ή περισσότερα στρώματα γραφίτη και τους μονοφλοιϊκούς ή απλού τοιχώματος νανοσωλήνες (single – wall nanotubes, SWCNTs) στους οποίους υπάρχει μόνο ένας σωλήνας και καθόλου επιπλέον στρώματα γραφίτη. Περεταίρω γίνεται διαχωρισμός τους με βάση τον τρόπο με τον οποίο περιτυλίσσονται τα φύλλα γραφίτη. Επιπλέον, όταν οι νανοσωλήνες ομαδοποιούνται, έχουμε τις λεγόμενες συστοιχίες νανοσωλήνων. Οι μονοφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα (SWCNTs) έχουν διάμετρο η οποία δεν ξεπερνάει τα 2nm, ενώ το μήκος τους μπορεί να φτάσει και τα 5μm.

Οι SWCNTs μπορεί να θεωρηθεί ότι προκύπτουν από ένα φύλλο γραφίτη αν αυτό διπλωθεί έτσι ώστε η αρχή και το τέλος του χειραλικού διανύσματος (chiral vector, C_h) να συμπέσουν. Προκειμένου λοιπόν να περιγραφεί η δομή ενός νανοσωλήνα αρκεί να οριστεί το διάνυσμα chiral. Η διεύθυνση του νανοσωλήνα είναι πάντα κάθετη με το διάνυσμα C_h , το οποίο καθορίζεται από τα μοναδιαία διανύσματα του δισδιάστατου γραφιτικού πλέγματος, a_1 και a_2 , ως $C_h = na_1 + ma_2 = (n, m)$, όπου n και m ακέραιοι [2].



Εικόνα 1: Γραφιτικό πλέγμα και απεικόνιση διανύσματος chiral

1.2.2. Ιδιότητες νανοσωλήνων άνθρακα

i. Μηχανικές ιδιότητες των νανοσωλήνων

Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι από τα σκληρότερα και πιο δύσκαμπτα υλικά που υπάρχουν αυτή τη στιγμή, όσον αφορά την αντοχή σε θραύση και το μέτρο ελαστικότητας. Αυτό κύρια απορρέει από τους σ δεσμούς (οι οποίοι είναι οι ισχυρότεροι στη φύση) μεταξύ των ατόμων άνθρακα. Το μέτρο ελαστικότητας είναι ανεξάρτητο από την χειραλικότητα του νανοσωλήνα αλλά εξαρτάται από την διάμετρό του. Πιο συγκεκριμένα την μέγιστη τιμή του την εμφανίζει την μέγιστη τιμή του για νανοσωλήνες με διάμετρο μεταξύ 1 και 2 nm, η οποία είναι περίπου 1TPa. Μεγαλύτερης διαμέτρου νανοσωλήνες προσεγγίζουν τον γραφίτη ενώ μικρότερης διαμέτρου εμφανίζουν μικρότερη μηχανική σταθερότητα. Όταν διαφορετικών διαμέτρων SWCNTs συνιστούν έναν ομοαξονικό MWCNT, το μέτρο ελαστικότητας θα πάρει υψηλότερη τιμή από έναν SWCNT λόγω των αλληλεπιδράσεων (δυνάμεις van der Waals) μεταξύ των ομοαξονικών SWCNTs. Έτσι το μέτρο ελαστικότητας για έναν MWCNT είναι της τάξης του 1.1 με 1.3 TPa όπως μπορεί να προσδιοριστεί τόσο με πειραματικές όσο και με θεωρητικές μεθόδους. Αντιθέτως, όταν πολλοί SWCNTs συγκροτούν συστοιχίες οι δυνάμεις van der Waals επάγουν μία διατμητική ολίσθηση των νανοσωλήνων μέσα σε αυτές, με αποτέλεσμα να μειώνεται το μέτρο ελαστικότητας. Πειραματικές μετρήσεις δείχνουν ότι το μέτρο ελαστικότητας μειώνεται από το 1 TPa στα 100 GPa όταν η διάμετρος της δεσμίδας αυξηθεί από τα 3 nm στα 20 nm [2].

ii. Ηλεκτρονικές ιδιότητες

Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των νανοσωλήνων παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον κυρίως λόγω των πολλών τεχνολογικών εφαρμογών τους. Ανάλογα με την δομή τους (χειραλικότητα) οι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν τόσο μεταλλική όσο και ημιαγώγιμη συμπεριφορά. Η ηλεκτρική τους αντίσταση, η οποία καθορίζεται από κβαντομηχανική προσέγγιση, είναι ελάχιστη και είναι ανεξάρτητη του μήκους του νανοσωλήνα. Έχει διαπιστωθεί πειραματικά ότι οι SWCNTs μπορούν να μεταφέρουν πυκνότητα ρεύματος μεγαλύτερη από 10^7 A/cm² και η ειδική τους αντίσταση είναι της τάξης του 10^{-4} Ω/cm στους 300 K. Στην θεωρία, οι μεταλλικοί νανοσωλήνες μπορούν να μεταφέρουν πυκνότητα ρεύματος της τάξης του $4 \cdot 10^9$ A/cm², ποσότητα 1000 φορές μεγαλύτερη από τα μέταλλα, όπως ο χαλκός. Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των νανοσωλήνων επηρεάζονται από την ύπαρξη ατελειών. Ένα σύνθημα αποτελέσμα είναι η μειωμένη αγωγιμότητα δια μέσω της ελαττωματικής περιοχής του νανοσωλήνα. [3-4].

iii. Θερμικές Ιδιότητες

Οι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν επίσης εντυπωσιακές θερμικές ιδιότητες. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η θερμική τους αγωγιμότητα μπορεί να υπολογισθεί στα 1750-5800 W/mK την στιγμή που στο χαλκό υπολογίζεται στα 385W/mK συγκεκριμένα για τους SWCNTs η θερμική αγωγιμότητα αυξάνεται με την μείωση της διαμέτρου, ενώ ανάλογα είναι τα συμπεράσματα που προκύπτουν και για τους MWCNTs. Όσον αφορά την εξάρτηση της θερμικής αγωγιμότητας από το μήκος του νανοσωλήνα, φαίνεται ότι οι νανοσωλήνες με μεγαλύτερο μήκος παρουσιάζουν και μεγαλύτερη θερμική αγωγιμότητα. Όσον αφορά την ειδική θερμοχωρητικότητα, οι πολυφλοιϊκοί έχουν παρόμοια με αυτή του γραφίτη, ενώ οι μονοφλοιϊκοί μεγαλύτερη. Κάτι τέτοιο είναι αναμενόμενο καθώς τα φωνόνια του κρυστάλλου χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη μέση ελεύθερη διαδρομή (περίπου 100 nm) αφού δεν υπάρχουν επιπλέον στρώματα γραφίτη για να επηρεάσουν την κίνησή τους μέσω της μεταξύ τους αλληλεπίδρασης [5-6].

iv. Χημική ενεργότητα

Η χημική ενεργότητα των νανοσωλήνων είναι υψηλότερη από αυτήν ενός γραφιτικού πλέγματος και αυξάνεται με την καμπυλότητά του. Συνεπώς, ένας μικρής διαμέτρου νανοσωλήνας έχει μεγαλύτερη χημική ενεργότητα. Ομοιοπολική χημική τροποποίηση είτε στα πλευρικά τοιχώματα, είτε στα 'καπάκια' του νανοσωλήνα είναι δυνατή. Για παράδειγμα, η διαλυτότητα των νανοσωλήνων σε διάφορους διαλύτες μπορεί να ελεγχθεί με αυτόν τον τρόπο [4].

1.3. Χημική απόθεση ατμών (CVD)

1.3.1. Γενικά

Ανάμεσα στις διάφορες τεχνικές που χρησιμοποιούνται ήδη για την σύνθεση των CNTs, η χημική απόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition, CVD) είναι η πλέον δημοφιλής λόγω του χαμηλού κόστους εγκατάστασης, της υψηλής παραγωγικότητας και της εύκολης μεταφοράς της σε βιομηχανική κλίμακα. Κατά την συγκεκριμένη διεργασία, θερμική αποσύνθεση μίας πηγής άνθρακα που βρίσκεται στην αέρια φάση επιτυγχάνεται παρουσία ενός μεταλλικού καταλύτη. Η χημική απόθεση ατμών είναι μία ευέλικτη μέθοδος παραγωγής CNTs καθώς προσφέρει την δυνατότητα χρησιμοποίησης ενός μεγάλου εύρους πηγών άνθρακα (σε αέρια, στερεή ή υγρή φάση), υποστρωμάτων ανάπτυξης και επιτρέπει την ανάπτυξη CNTs σε διάφορες μορφές, όπως για παράδειγμα σε σκόνη ή υμένιο. Επιπλέον, η συγκεκριμένη μέθοδος προσφέρει τον καλύτερο έλεγχο των παραμέτρων ανάπτυξης των CNTs. Μία τυπική CVD διεργασία, περιλαμβάνει την ροή ατμών της πηγής άνθρακα (συνήθως για 15 – 60 min) εντός ενός κυλινδρικού αντιδραστήρα, εντός του οποίου, παρουσία καταλύτη (Fe, Co, Ni) σε υψηλές θερμοκρασίες (600 – 1200 °C) αποικοδομείται με διάσπαση του δεσμού άνθρακα-υδρογόνου προς καθαρό άνθρακα, οδηγώντας στο σχηματισμό νανοσωλήνων.

1.3.2. Πηγές άνθρακα (CNTs precursors)

Η πηγή άνθρακα μπορεί να βρίσκεται σε αέρια φάση (π.χ. μεθάνιο, αιθάνιο, ακετυλένιο, κλπ.), σε υγρή φάση (π.χ. αιθανόλη) ή σε στερεή (π.χ. καμφορά). Οι πλέον συνηθισμένες πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την σύνθεση των νανοσωλήνων άνθρακα είναι υδρογονάνθρακες σε αέρια και υγρή μορφή (το μεθάνιο, το αιθυλένιο, το ακετυλένιο, το βενζόλιο, το ξυλένιο) καθώς και το μονοξείδιο του άνθρακα. Οι Endo et al. ανέφεραν την ανάπτυξη CNTs με την πυρόλυση βενζολίου στους 1100°C, ενώ οι Jose-Yacamán et al. ανέπτυξαν υψηλής καθαρότητας και ελικοειδούς μορφής MWCNTs από πυρόλυση ακετυλενίου σε θερμοκρασία 700°C. Και στις δύο αυτές περιπτώσεις ως καταλύτες χρησιμοποιήθηκαν νανοσωματίδια σιδήρου. Από την άλλη πλευρά SWCNTs αναπτύχθηκαν για πρώτη φορά από τους Dai et al. χρησιμοποιώντας μονοξείδιο του άνθρακα ως πηγή άνθρακα και παρουσία νανοσωματιδίων μολυβδαινίου ως καταλύτη σε θερμοκρασία 1200° C. Αργότερα χρησιμοποιήθηκαν και άλλες πρόδρομες ενώσεις για την παραγωγή SWCNTs όπως βενζόλιο, ακετυλένιο, αιθυλένιο, μεθάνιο και κυκλοεξάνιο με χρήση διαφόρων καταλυτών. Το 2002 Maqayama et al. ανέφεραν την σύνθεση υψηλής καθαρότητας SWCNTs σε χαμηλή θερμοκρασία από αλκοόλη ως πηγή άνθρακα και συμπλοκο Fe-Co προσροφημένο πάνω σε ζεόλιθο ως καταλύτη. Σήμερα, η αιθανόλη είναι μεταξύ των πιο δημοφιλών πρώτων υλών για την σύνθεση CNTs με την μέθοδο CVD. Σημαντικό πλεονέκτημα της αιθανόλης είναι ότι οι παραγόμενοι νανοσωλήνες άνθρακα που είναι σχεδόν απαλλαγμένοι από άμορφο άνθρακα, εξαιτίας της επίδρασης των ριζών OH.

Η μοριακή δομή της πρόδρομης ένωσης διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στην

μορφολογία των παραγόμενων CNTs. Γραμμικοί υδρογονάνθρακες όπως το μεθάνιο, το αιθυλένιο και το ακετυλένιο αποσυντίθενται θερμικά σε άτομα άνθρακα ή σε γραμμικά διμερή/τριμερή του άνθρακα και γενικώς παράγουν ίσιους CNTs. Από την άλλη πλευρά, κυκλικοί υδρογονάνθρακες όπως το βενζόλιο, το ξυλένιο, το κυκλοεξάνιο και το φουλερένιο παράγουν κυρίως κυρτούς CNTs.

Γενικά, η εμπειρία έχει δείξει ότι οι χαμηλές θερμοκρασίες σύνθεσης (600-900°C) ευνοούν την παραγωγή MWCNTs, ενώ υψηλότερες θερμοκρασίες (900-1200°C) ευνοούν την παραγωγή SWCNTs. Αυτό υποδεικνύει ότι οι SWCNTs έχουν υψηλότερη ενέργεια σχηματισμού (πιθανώς λόγω της μεγαλύτερης κυρτότητας των γραφιτικών φύλλων καθώς έχουν μικρότερες διαμέτρους). Ίσως αυτός να είναι ο λόγος που οι MWCNTs είναι πιο εύκολο να αναπτυχθούν (σε σύγκριση με τους SWCNTs) από τους περισσότερους υδρογονάνθρακες ενώ οι SWCNTs μπορούν να παραχθούν μόνο από ορισμένους υδρογονάνθρακες (π.χ. μονοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο κλπ., οι οποίοι έχουν μία εύλογη σταθερότητα στην θερμοκρασία των 900-1200°C). Συνήθως, οι πιο αποδοτικές πρώτες ύλες για παραγωγή MWCNTs (π.χ. ακετυλένιο, βενζόλιο κλπ.) είναι ασταθείς σε υψηλότερες θερμοκρασίες και οδηγούν στην απόθεση μεγάλων ποσοτήτων ανθρακικών ενώσεων παρά νανοσωλήνων.

Τέλος αναφέρεται από τους Hata et al. (2004) ότι η ελεγχόμενη παροχή υδρατμών στον αντιδραστήρα CVD ενεργεί ως ασθενές οξειδωτικό και απομακρύνει επιλεκτικά τον άμορφο άνθρακα χωρίς να προκαλεί ζημιά στους CNTs.

Συμπερασματικά, είναι ξεκάθαρο ότι οι πρόδρομες ενώσεις διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη των CNTs. Συνεπώς, με την κατάλληλη επιλογή πρόδρομης ένωσης τόσο η απόδοση όσο και η ποιότητα των παραγόμενων CNTs μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά [1].

Ανάμεσα στις νέες πρόδρομες ενώσεις, η καμφορά ($C_{10}H_{16}O$) πλεονεκτεί καθώς παρουσιάζει υψηλή αποδοτικότητα σε CNTs και θεωρείται φιλική προς το περιβάλλον. Η καμφορά είναι ένα λευκό κρυσταλλικό πτητικό σε θερμοκρασία δωματίου στερεό με θερμοκρασία τήξης στους 180°C. Επιπλέον, η καμφορά πλεονεκτεί στα εξής σημεία:

- Η αφθονία υδρογόνου και η παρουσία οξυγόνου στο μόριο της καμφοράς έχει ως αποτέλεσμα την αναγωγή των μεταλλικών οξειδίων και την μείωση του τελικού ποσοστού του άμορφου άνθρακα στο παραγόμενο προϊόν.
- Λόγω της κλειστής ανθρακικής δομής του μορίου της η καμφορά προσφέρει εύκολο μετασχηματισμό σε δομές φουλερενίων και νανοσωλήνων.

1.3.3. Καταλύτες (CNTs catalysts)

Η χρήση καταλυτών για την σύνθεση νανοσωλήνων είναι απαραίτητη έτσι ώστε να είναι δυνατή αποσύνθεση των υδρογονανθράκων σε χαμηλότερη θερμοκρασία από την αυθόρμητη θερμοκρασία αποσύνθεσης τους. Ως καταλύτες για την σύνθεση CNTs χρησιμοποιούνται συνήθως νανοσωματίδια μετάλλων (Fe, Co, Ni) για δύο κυρίως

λόγους: (i) η υψηλή διαλυτότητα του άνθρακα στα μέταλλα αυτά σε υψηλές θερμοκρασίες και (ii) ο υψηλός ρυθμός διάχυσης του άνθρακα στα μέταλλα αυτά. Τα μέταλλα Fe, Co και Ni (σε σύγκριση με τα άλλα στοιχεία μετάπτωσης) παρουσιάζουν μεγαλύτερες δυνάμεις συνάφειας με τους αναπτυσσόμενους νανοσωλήνες άνθρακα και ως εκ τούτου είναι πιο αποτελεσματικά στον σχηματισμό CNTs μεγάλης καμπυλότητας (μικρής διαμέτρου).

Στερεά οργανομεταλλοκένια (organometallobenes) όπως το φερροκένιο (ferrocene), το νικελοκένιο (nickelocene) και το καβαλτοκένιο (cobaltocene) χρησιμοποιούνται επίσης ευρέως ως καταλύτες καθώς αυτά απελευθερώνουν μεταλλικά νανοσωματίδια *in situ* τα οποία καταλύουν με μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα την αποικοδόμηση της πρόδρομης ένωσης.

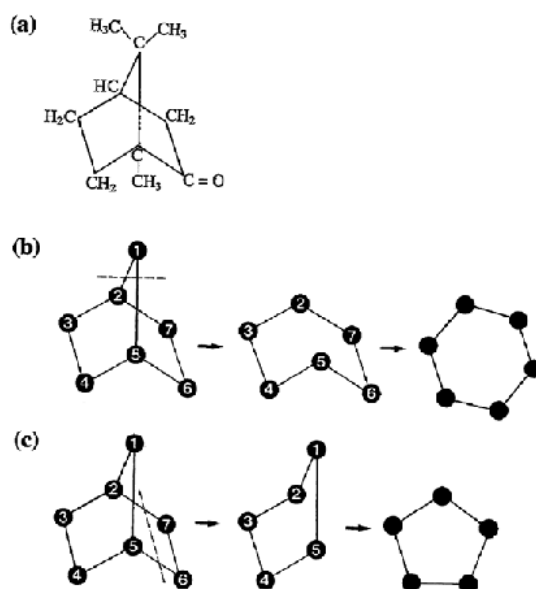
Το μέγεθος των νανοσωματιδίων του καταλύτη καθορίζει την διάμετρο του σωλήνα, ως εκ τούτου μεταλλικά νανοσωματίδια ελεγχόμενου μεγέθους, τα οποία προσυντίθενται με άλλες μεθόδους, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα ελεγχόμενης διαμέτρου. Οι καταλύτες συχνά χρησιμοποιούνται πάνω σε διάφορα υποστρώματα όπως ο γραφίτης, ο χαλαζίας, η αλούμινα και ο ζεόλιθος. Η αλούμινα έχει αναφερθεί ως αποτελεσματικό υπόστρωμα καθώς προσφέρει υψηλή πυκνότητα καταλυτικών κέντρων. Τέλος, σημειώνεται ότι σημαντικός παράγοντας για την ανάπτυξη CNTs υψηλής καθαρότητας είναι η αποσύνθεση των υδρογονανθράκων να πραγματοποιηθεί μόνο στην επιφάνεια του καταλύτη [1].

1.4. Σύστημα καμφοράς – φερροκένιου

1.4.1. Η καμφορά ως πηγή άνθρακα: πλεονεκτήματα και μηχανισμός ανάπτυξης

Όπως αναφέρθηκε η καμφορά παρουσιάζει αξιοσημείωτες διαφορές σε σύγκριση με τις συμβατικές πηγές άνθρακα (π.χ. μεθάνιο, ακετυλένιο, κλπ.). Όπως παρουσιάζεται στην εικόνα που ακολουθεί, το μόριο της καμφοράς αποτελείται από δέκα άτομα άνθρακα εκ των οποίων τα επτά σχηματίζουν μία τρισδιάστατη δομή (εικόνα 2a) αποτελούμενη από εξαμελής και πενταμελής δακτυλίους (βασικά συστατικά των δομών των φουλερενίων και των νανοσωλήνων). Τα υπόλοιπα τρία άτομα άνθρακα ανήκουν σε μεθύλια. Κατά την πυρόλυση, οι άνθρακες των μεθυλίων εύκολα απομακρύνονται από το μόριο της καμφοράς χωρίς αυτό να χάνει την τρισδιάστατη δομή του και να σχηματίζει επίπεδους δακτυλίους ανάλογους με αυτούς του βενζολίου. Όμως το φάσμα μάζας της καμφοράς δίνει αφθονία πενταμελών και εξαμελών δακτυλίων. Θεωρείται λοιπόν ότι σε υψηλές θερμοκρασίες παρέχεται αρκετή ενέργεια ώστε να απομακρυνθεί το άτομο άνθρακα το οποίο βρίσκεται στην κορυφή (#1 άτομο στην εικόνα 2b) και να σχηματιστεί μία εξαγωνική ρίζα άνθρακα. Εάν παραχθεί ένας μεγάλος αριθμός από τέτοια δραστικά είδη, είναι τότε πολύ πιθανό να αρχίσει το ένα να τοποθετείται πάνω στο άλλο ένα πολυστρωματικές ή και μονοστρωματικές γραφιτικές δομές. Εάν υπάρχει ταυτόχρονα και καταλυτικό νανο-σωματίδιο ο σχηματισμός κοίλων γραφιτικών δομών γύρω από το όριο του καταλυτικού σωματιδίου σχηματίζοντας δομές νανοσωλήνα. Καθώς, όπως

αναφέρθηκε, οι εξαμελείς δακτύλιοι που σχηματίζονται δεν είναι επίπεδοι, είναι πολύ πιθανότερο να δημιουργήσουν κοίλες γραφιτικές δομές παρά επίπεδες. Από την άλλη πλευρά, η απομάκρυνση των δύο των δύο πλευρικών ατόμων άνθρακα (#6 και #7 στην εικόνα 2c) από το μόριο της καμφοράς, θα οδηγήσει στον σχηματισμό πενταγωνικής ρίζας άνθρακα, η οποία βοηθάει στον σχηματισμό των ‘καπακιών’ των νανοσωλήνων. Λόγω της αφθονίας των πενταγωνικών μονάδων, οι CNTs που αναπτύσσονται δεν είναι τελείως ίσιοι και συνεχώς άδειοι.



Εικόνα 2: (α) δομή του μορίου της καμφοράς, (β) μετασχηματισμός σε εξαμελή δακτύλιο και (γ) μετασχηματισμός σε πενταμελή δακτύλιο [7]

Οι CNTs που παράγονται από καμφορά περιέχουν μικρότερα ποσοστά άμορφου άνθρακα καθώς η καμφορά περιέχει ένα άτομο οξυγόνου ανά μόριο. Κατά την διαδικασία της πυρόλυσης, το οξυγόνο οξειδώνει *in situ* τον άμορφο άνθρακα παράγοντας CO₂, το οποίο απομακρύνεται στα καυσαέρια. Συνεπώς, δεν απαιτείται επιπλέον διαδικασία καθαρισμού του παραγόμενου προϊόντος από άμορφο άνθρακα. Επιπλέον, οι νανοσωλήνες που παράγονται από καμφορά, στις βέλτιστες συνθήκες παραγωγής, είναι σχεδόν απαλλαγμένοι και από την παρουσία των μεταλλικών νανοσωματιδίων. Αυτό μπορεί να ερμηνευθεί πάλι αν ανατρέξουμε στην δομή του μορίου της καμφοράς. Σε αντίθεση με τις συμβατικές πηγές άνθρακα η ανάπτυξη των νανοσωλήνων γίνεται με προσθήκη ενός κάθε φορά ατόμου άνθρακα, καταλύοντας την αντίδραση ένα μεταλλικό σωματίδιο. Είναι προφανές λοιπόν ότι η παρουσία του καταλυτικού νανοσωματιδίου είναι απαιτείται σε κάθε στάδιο προσθήκης ατόμων C με αποτέλεσμα τα σωματίδια του καταλύτη να παγιδεύονται ή και να αναμιγνύονται με τους νανοσωλήνες. Ωστόσο, στην περίπτωση της καμφοράς τα άτομα του άνθρακα προστίθενται σε ομάδες καθώς κάθε φορά προστίθενται πενταμελείς και εξαμελείς δακτύλιοι και όχι μεμονωμένα άτομα. Επιπλέον λόγω της υψηλής δραστηριότητας των εξαγωνικών και πενταγωνικών ριζών, μπορεί να συνεχίσει η προσθήκη επόμενων ανθρακικών δακτυλίων χωρίς να είναι απαραίτητη η παρουσία επιπλέον καταλυτικού σωματιδίου [7].

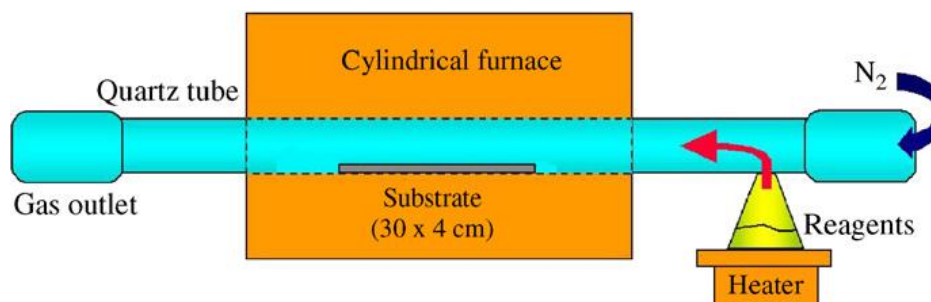
1.4.2. State – of – the – art

Η σύνθεση CNTs με χημική απόθεση ατμών (CVD), χρησιμοποιώντας καμφορά και φερροκένιο ως πρώτες ύλες, θεωρείται μία απλή τεχνική για την παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα.



Εικόνα 3: (α) μόριο καμφοράς ($C_{10}H_{16}O$) και (β) μόριο φερροκένιου ($Fe(C_5H_5)_2$)

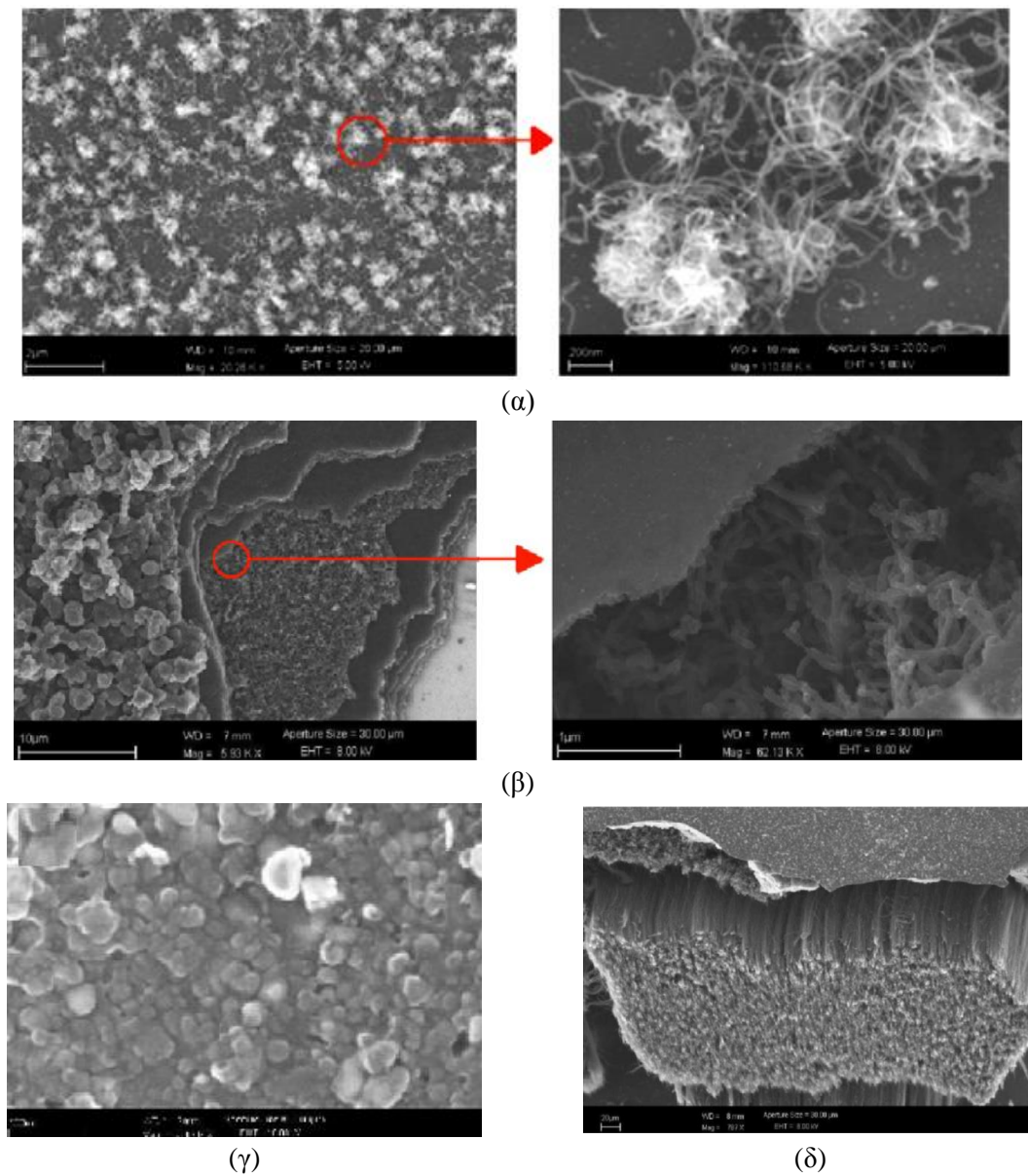
Οι *Porro et al.* [8] μελέτησαν συστηματικά την σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα χρησιμοποιώντας καμφορά ως πηγή άνθρακα και φερροκένιο ως καταλύτη πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου (silicon wafer). Η διάταξη η οποία χρησιμοποιήσαν παρουσιάζεται στην εικόνα 4. Μάλιστα, προκειμένου να μελετήσουν συστηματικά τους παράγοντες που επηρεάζουν στην σύνθεση και τελικά να βελτιστοποιήσουν την διεργασία σχεδίασαν τα πειράματα χρησιμοποιώντας την μεθοδολογία που πρότεινε ο Taguchi. Συγκεκριμένα, εξέτασαν την επίδραση τεσσάρων διαφορετικών παραμέτρων στην ποιότητα των παραγόμενων CNTs. Οι παράμετροι που μελέτησαν ήταν η θερμοκρασία του φούρνου (700, 800 και 900 °C), η ταχύτητα ροής του φέρροντος αερίου (100, 420 και 1500 ml/min) η συγκέντρωση του μεταλλικού καταλύτη (2.5, 3.3 και 5.0% wt) και η κλίση του υποστρώματος σε σχέση με την ροή του αερίου (0°, 45° και 80°). Η ποιότητα των παραγόμενων CNTs αξιολογήθηκε με βάση την συνολική εικόνα του παραγόμενου ανθρακούχου προϊόντος καθώς και την διάμετρο των παραγόμενων νανοσωλήνων.



Εικόνα 4: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης CVD [9]

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι χαμηλές θερμοκρασίες (700°C) σε συνδιασμό με χαμηλές ροές φέρροντος αερίου και χαμηλή συγκέντρωση καταλύτη δεν ευνοούν την σύνθεση CNTs. Ωστόσο, πειράματα στην ίδια θερμοκρασία αλλά με υψηλότερες ροές

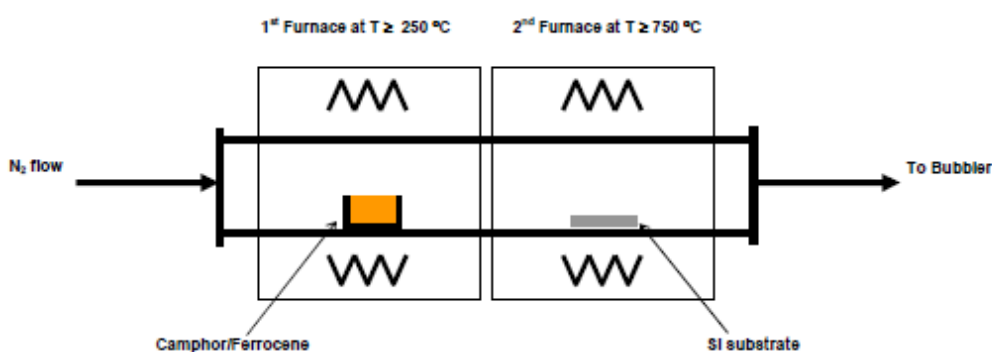
φέρροντος αερίου και υψηλότερες συγκεντρώσεις καταλύτη οδήγησαν στον σχηματισμό ενός πολύ λεπτού στρώματος (μερικές δεκάδες nm) αποτελούμενο από περιοχές μπλεγμένων ‘entangled’ CNTs (εικ. 5α) με μέση διάμετρο περίπου 20nm. Υψηλές θερμοκρασίες σύνθεσης (900°C) οδήγησαν είτε στον σχηματισμό ινώδων νανοδομών άνθρακα (νανοΐνες άνθρακα, carbon nanofibers – CNFs) επικαλυμμένων με στρώματα άμορφου άνθρακα (amorphous carbon) είτε στον σχηματισμό ενός λεπτού στρώματος αδαμαντοειδούς άνθρακα (diamond-like carbon, DLC) (εικόνες 5β και 5γ, αντίστοιχα) ανάλογα και με τις υπόλοιπες πειραματικές παραμέτρους. Αντιθέτως με τις προηγούμενες περιπτώσεις, ενδιάμεσες θερμοκρασίες (800°C) οδήγησαν στον σχηματισμό ενός στρώματος CNTs (μέση διάμετρος ~50nm) πάχους περίπου 100 μm (CNTs carpet) επικαλυμμένο από ένα λεπτό στρώμα άμορφου άνθρακα (εικ. 5δ).



Εικόνα 5: Νανοδομές άνθρακα συντεθειμένες σε διαφορετικές συνθήκες (α) 700°C θερμοκρασία φούρνου, 420 ml/min ροή αζώτου και 3.3% κ.β. περιεκτικότητα καταλύτη, (β) 900°C θερμοκρασία φούρνου, 1500 ml/min ροή αζώτου, 2.5% κ.β. περιεκτικότητα καταλύτη, (γ) 900°C θερμοκρασία φούρνου, 100 ml/min ροή αζώτου, 5.0% κ.β. περιεκτικότητα καταλύτη και (δ) 800°C θερμοκρασία φούρνου, 420 ml/min ροή αζώτου, 2.5% κ.β. περιεκτικότητα καταλύτη [8].

Συμπερασματικά λοιπόν, τα αποτελέσματα της μελέτης τους έδειξαν ότι η θερμοκρασία έχει την πιο σημαντική επίδραση στην ποιότητα των παραγόμενων CNTs. Η ροή του φέροντος αερίου και η συγκέντρωση το καταλύτη έδειξαν μια δευτερεύουσα επίδραση ενώ η κλίση του υποστρώματος σε σχέση με την ροή του φέροντος αερίου δεν έδειξε να επηρεάζει σημαντικά την διαδικασία ανάπτυξης. Με βάση την ανάλυση των αποτελεσμάτων τους (μεθοδολογία Taguchi) έδειξαν ότι οι CNTs με τον μεγαλύτερο βαθμό ευθυγράμμισης, με την μεγαλύτερη μαζική ανάπτυξη και με την μικρότερη παρουσία άμορφου άνθρακα και άλλων ακαθαρσιών λήφθηκαν σε θερμοκρασία 800°C, με ροή φέροντος αερίου 420 ml/min, με συγκέντρωση καταλύτη 3.3% και οριζόντιο υπόστρωμα.

Οι Maglas *et. al.* μελέτησαν την σύνθεση CNTs χρησιμοποιώντας καμφορά και φερροκένιο ως πρώτες ύλες και άζωτο (N₂) ως φέρον αέριο πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου. Συγκεκριμένα, εξέτασαν την επίδραση της ροής του φέροντος αερίου καθώς και της αναλογίας καμφοράς/φερροκένιου. Η διάταξη CVD η οποία χρησιμοποιήθηκε (εικ.5) αποτελείται από δύο φούρνους τοποθετημένους εν σειρά. Στον πρώτο φούρνο, η θερμοκρασία του οποίου ρυθμίστηκε στους 250°C, τοποθετήθηκε το μίγμα των αντιδρώντων ενώ στον δεύτερο φούρνο θερμοκρασία του οποίου ρυθμίστηκε στους 750°C, το υπόστρωμα πυριτίου. Σταθερή ροή αζώτου διερχόταν διαμέσου του κεντρικού σωλήνα όπως φαίνεται και στην εικόνα 5. Η διεργασία της απόθεσης διήρκεσε περίπου 15 λεπτά.



Εικόνα 6: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης CVD δύο φούρνων

Τόσο η ροή του φέροντος αερίου όσο και η αναλογία καμφοράς/φερροκένιου επέδρασαν σημαντικά στην ποιότητα των παραγόμενων CNTs. Αναφέρεται ότι η αύξηση της ροής του αζώτου οδηγεί στην παραγωγή πυκνότερα στοιβαγμένων CNTs με μικρότερες διαμέτρους. Σχετικά με την επίδραση της αναλογίας καμφοράς/φερροκένιου, μικρότερες περιεκτικότητες σε φερροκένιο οδηγούν αφενός σε μικρότερες ποσότητες αποτιθέμενου ανθρακούχου υλικού και αφετέρου στην παραγωγή προϊόντος αυξημένης καθαρότητας σε CNTs. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις φερροκένιου έχουν ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό μεγαλύτερων συσσωματώματων Fe τα οποία εμποδίζουν τον σχηματισμό CNTs, με αποτέλεσμα την παρουσία άμορφου άνθρακα στην επιφάνεια των νανοσωλήνων. Καθώς λοιπόν τα σωματίδια σιδήρου τα οποία παράγονται σε μικρότερες συγκεντρώσεις καταλύτη είναι μικρότερου μεγέθους οι CNTs που παράγονται αναμένεται να έχουν υψηλότερο βαθμό κρυσταλλικότητας και

μικρότερες διαμέτρους σε σύγκριση με αυτούς που παράγονται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις φερροκένιου.

1.4.3. Μελέτη της εξάτμισης του διμερούς μίγματος καμφοράς – φερροκένιου

Είναι εμφανές ότι η συμπεριφορά του διμερούς μίγματος καμφοράς – φερροκένιου κατά την εξάτμισή του διαδραματίζει σημαντικό ρόλο κατά στην διεργασία της σύνθεσης. Οι *musso et al.* [9] μελέτη σαν την εξάτμιση του διμερούς συστήματος με χρήση του λογισμικού Matlab.

Θεωρώντας ότι το διάλυμα καμφοράς – φερροκένιου παρουσιάζει ιδανική συμπεριφορά, ισχύουν οι νόμοι των Raoult (1,2) και Dalton (3):

$$P_{TOT} = \sum_{i=1}^n p_i = P_{camph.} + P_{fer.} = \chi_{camph.} p_{camph.}^o + \chi_{fer.} p_{fer.}^o \quad (1)$$

όπου:

$$Y_{camph.} = \frac{\chi_{camph.} p_{camph.}^o}{P_{TOT}}, \quad Y_{fer.} = \frac{\chi_{fer.} p_{fer.}^o}{P_{TOT}} \quad (3)$$

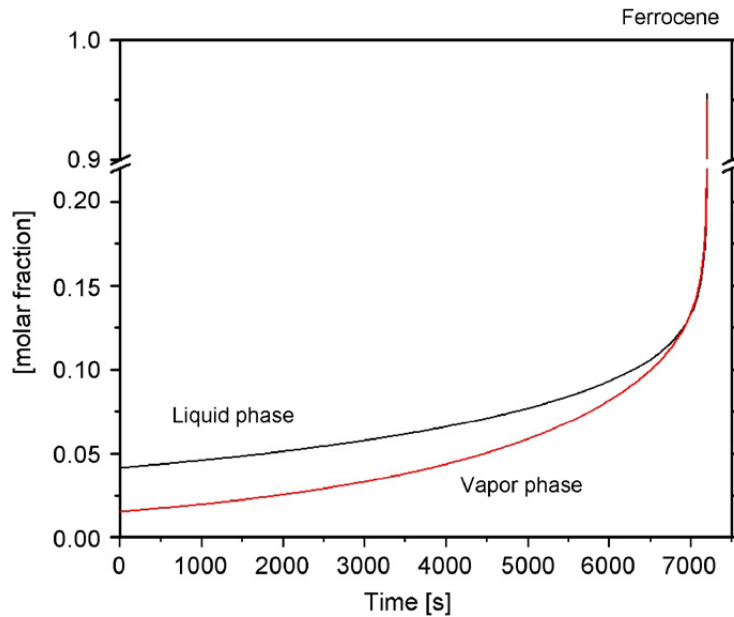
Επιπλέον, η μερική πίεση του κάθε συστατικού δίνεται από την εξίσωση Clausius – Clapeyron (4):

$$p^o = A \exp\left(\frac{-\Delta H_{vap}}{RT}\right) \quad (4)$$

Με δεδομένο ότι το σημείο βρασμού και η ενθαλπία εξάτμισης είναι γνωστά για ένα θερμοκρασιακό εύρος, μπορεί να εκτιμηθεί η τάση ατμών του κάθε συστατικού, καθώς η θερμοκρασία μεταβάλλεται από μία θερμοκρασία T_1 σε μία άλλη θερμοκρασία T_2 μέσω της σχέσης (5):

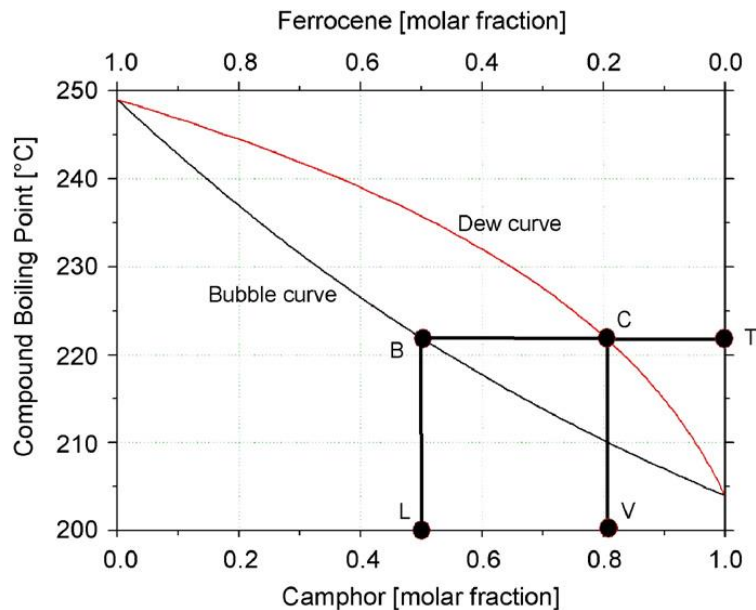
$$\ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = \frac{\Delta H_{vap}}{R((1/T_2) - (1/T_1))} \quad (5)$$

Το φερροκένιο και η καμφορά έχουν ενθαλπίες εξάτμισης 74 ± 3 και 51.9 ± 0.8 kJ/mol, αντίστοιχα. Κατά συνέπεια, λόγω της υψηλότερης ενθαλπίας εξάτμισης του φερροκένιου αυξάνεται λιγότερο με την αύξηση της θερμοκρασίας σε σχέση με αυτή της καμφοράς. Όπως παρουσιάζεται στην εικόνα που ακολουθεί, το μοριακό κλάσμα του φερροκένιου στην αέρια φάση είναι μικρότερο σε σχέση με αυτό στην υγρή φάση ενώ ταυτόχρονα η συγκέντρωση του φερροκένιου αυξάνεται κατά την διάρκεια της εξάτμισης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η αέρια φάση να γίνεται όλο και πιο πλούσια σε φερροκένιο καθώς η διεργασία της απόθεσης εξελίσσεται με τον χρόνο.



Εικόνα 7: Μεταβολή του μοριακού κλάσματος του φερροκένιου στην υγρή και την αέρια φάση καθώς η διεργασία της απόθεσης εξελίσσεται με τον χρόνο [9]

Όσον αφορά το διάγραμμα φάσεων του ιδανικού μίγματος καμφοράς – φερροκένιου αυτό παρουσιάζεται στην εικόνα 8 που ακολουθεί:



Εικόνα 8: Διάγραμμα φάσεων υγρού – ατμού για το ιδανικό μίγμα καμφοράς φερροκένιου [9]

Αυτό το διάγραμμα δύναται να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της σύστασης των ατμών που ευρίσκονται σε ισορροπία με ένα ιδανικό διάλυμα (εδώ το διάλυμα καμφοράς – φερροκένιου) οποιασδήποτε συστάσεως. Συγκεκριμένα, για ένα υγρό μίγμα συστάσεως L, το σημείο βρασμού του είναι το T, ενώ η σύσταση των ατμών (V) θα δίνεται από το σημείο C της καμπύλης των σημείων δρόσου (Dew curve) έχοντας θερμοκρασία T. Είναι εμφανές λοιπόν, ότι η φάση των ατμών γίνεται πλουσιότερη σε καμφορά ενώ η υγρή φάση σε φερροκένιο. Σημειώνεται, επιπλέον, ότι με χρήση του

παραπάνω διαγράμματος φάσεων μπορεί να υπολογιστεί η θερμοκρασία εξάτμισης του υγρού μίγματος για κάθε σύσταση του.

Όπως αναφέρουν οι *musso et al.* [9] στην μελέτη τους, η υψηλότερη συγκέντρωση του φερροκένιου στο τέλος της διεργασίας έχει ως αποτέλεσμα η απόθεση των CNTs να γίνεται σε στρώματα, με τα εξωτερικά στρώματα (που αποτιθέονται στο τελευταία να είναι εώς και τέσσερις φορές πλουσιότερα σε σίδηρο σε σχέση με αυτά που αποτέθηκαν στην αρχή της διεργασίας.

1.5. Μέθοδοι χαρακτηρισμού νανοσωλήνων άνθρακα

1.5.1. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, SEM, αποτελεί ένα από τα πιο ευέλικτα όργανα ανάλυσης της μικροδομής μεγάλης ποικιλίας στερεών υλικών. Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα του SEM σε σχέση με άλλες μεθόδους ανάλυσης μικροδομής (π.χ. οπτική μικροσκοπία), είναι η εξαιρετική ανάλυση που παρέχει και φτάνει συχνά μέχρι 1 – 5nm. Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου βασίζεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ μιας προσπίπτουσας δέσμης ηλεκτρονίων και του προς εξέταση δείγματος. Η αλληλεπίδραση αυτή αποκαλύπτει πλήθος πληροφοριών σχετικά με το σημείο πρόσπτωσης (στο δείγμα), οι οποίες ανιχνεύονται από μία σειρά αισθητήρων και μετατρέπονται σε εικόνα.

Επειδή, το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης λειτουργεί υπό συνθήκες κενού και επειδή χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια για να σχηματίσει την εικόνα, το δείγμα πρέπει να προετοιμαστεί κατάλληλα πριν παρατηρηθεί στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Πιο συγκεκριμένα το νερό το οποίο βρίσκεται στο δείγμα πρέπει να απομακρυνθεί καθώς αυτό θα εξατμιστεί στις συνθήκες κενού που επικρατούν στο εσωτερικό του μικροσκοπίου. Επιπλέον, το δείγμα πρέπει να είναι αγωγίμο ή να επικαλυφθεί με αγωγίμο υλικό πριν από την παρατήρηση στο μικροσκόπιο (συνήθως χρησιμοποιείται στρώμα από χρυσό) προκειμένου να αποφευχθεί φόρτιση της επιφάνειας η οποία μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την ανάκλαση της εκπεμπόμενης ακτίνας, πράγμα που φαίνεται στην εικόνα και έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή της εκπομπής δευτερευόντων ηλεκτρονίων.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιείται ευρύτατα σε όλα τα πεδία που μας ενδιαφέρει η γεωμετρία και η σύσταση της μικροδομής. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μία μεγάλη ποικιλία δειγμάτων όπως, βιολογικά υλικά, φιλμ, μεμβράνες, φίλτρα, ίνες, ρητίνες, τέφρες, τσιμέντα, χρώματα, μεταλλικές επιφάνειες, κλπ. Η μεγάλη δυνατότητα εστίασης και αλλαγής μεγέθυνσης σε ένα ευρύ πεδίο, η ελάχιστη προετοιμασία του δείγματος και τα τρισδιάστατα διαγράμματα που μας προσφέρει το SEM το έχουν κάνει ένα απαραίτητο όργανο έρευνας [10].

1.5.2. Θερμοβαρουμετρική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA)

Η θερμοβαρουμετρική ανάλυση (TGA) είναι μία αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται για την μελέτη της θερμικής σταθερότητας των υλικών μέσω της ελεγχόμενης απώλειας βάρους η οποία συμβαίνει καθώς το υλικό θερμαίνεται. Οι μετρήσεις συνήθως πραγματοποιούνται σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα ή σε αδρανή ατμόσφαιρα (π.χ. N₂, Ar, He κλπ.) ενώ η μάζα του δείγματος καταγράφεται συνεχώς ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ή και του χρόνου καθώς η θερμοκρασία του δείγματος αυξάνεται (συνήθως γραμμικά με τον χρόνο). Μία τυπική διάταξη θερμοβαρουμετρικής ανάλυσης αποτελείται από (1) έναν ευαίσθητο θερμοζυγό, (2) έναν φουρνο, (3) ένα σύστημα διαβίβασης αερίου, ώστε να εξασφαλίζεται η επιθυμητή ατμόσφαιρα και (4) μία μονάδα H/Y με το κατάλληλο λογισμικό.

Στην περίπτωση των CNTs η τεχνική αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε σε περιβάλλον αζώτου είτε σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα, αν και οι μετρήσεις σε αδρανή ατμόσφαιρα παρέχουν σχετικά λίγες πληροφορίες, αφού η απώλεια μάζας που παρατηρείται είναι αμελητέα λόγω της υψηλής τους θερμικής σταθερότητας. Αντίθετα, TGA μετρήσεις σε οξειδωτικό περιβάλλον (π.χ. ατμοσφαιρικός αέρας) μπορεί να παρέχουν χρήσιμες πληροφορίες όπως [2]:

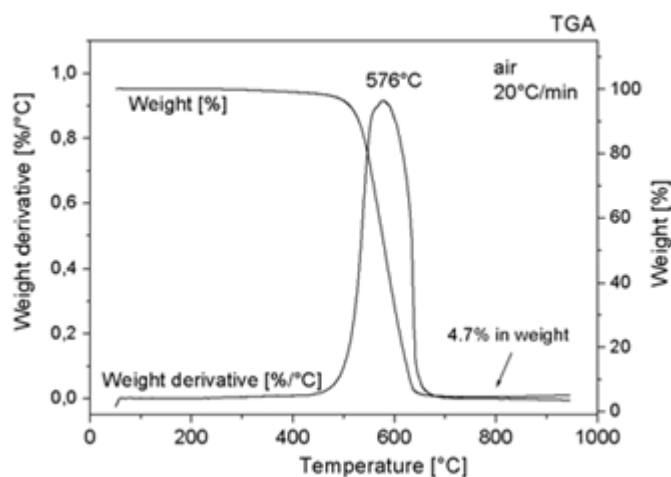
- Την καθαρότητα του δείγματος η οποία μπορεί να εκτιμηθεί από την μάζα του υλικού που έχει παραμείνει μετά την καύση και η οποία αντιστοιχεί στον αρχικό καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε (σωματίδια μετάλλου ή/και φορέα).
- Η θερμοκρασία έναρξης της διαδικασίας της οξείδωσης, η οποία είναι μπορεί να συσχετιστεί με την παρουσία ατελειών του γραφιτικού πλέγματος (ποιότητα CNTs)
- Από την καμπύλη της παραγωγού της καμπύλης του βάρους (DTG καμπύλη) ως προς την θερμοκρασία ή τον χρόνομπορούν να ληφθούν πληροφορίες σχετικά με τα υπόλοιπα συστατικά του προς ανάλυση δείγματος, όπως για παράδειγμα ο άμορφος άνθρακας, ο γραφίτης και τα φουλερένια. Αυτές οι προσμίξεις οξειδώνονται συνήθως σε διαφορετικές θερμοκρασίες σε σχέση με και με διαφορετικό ρυθμό σε σύγκριση με τους νανοσωλήνες. Έτσι, ως παράδειγμα, αναφέρεται ότι ο άμορφος άνθρακας καίγεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και με μεγαλύτερο ρυθμό σε σύγκριση με τον κρυσταλλικό άνθρακα.

Σε ένα τυπικό πείραμα θερμοβαρουμετρικής ανάλυσης δείγματος CNTs, οι προτιμώμενοι ρυθμοί θέρμανσης κυμαίνονται από 1-20 °C/min και η παροχή αέρα 60 – 120 ml/min.

Ως θερμοκρασία οξείδωσης των CNTs συνήθως θεωρείται η θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται ο μέγιστος ρυθμός της σχετικής απώλειας βάρους (θερμοκρασία του μέγιστου ρυθμού οξείδωσης) και όχι η θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται η έναρξη της οξείδωσης καθώς αυτή τις περισσότερες φορές είναι ιδιαίτερα δύσκολο να καθοριστεί. Η θερμοκρασία οξείδωσης εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους όπως ο ρυθμός της θέρμανσης και η καθαρότητα των υλικών (το ποσοστό προσμίξεων και

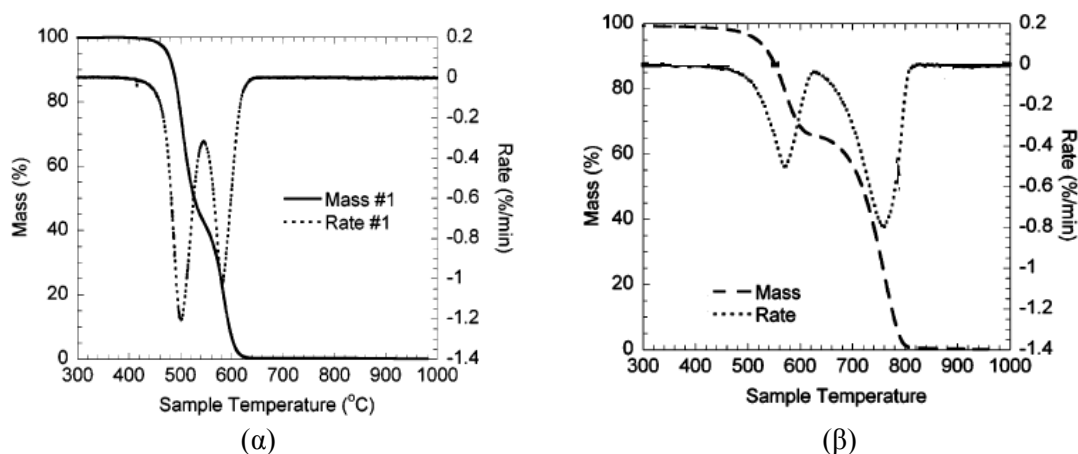
καταλύτη, η ύπαρξη ατελειών και η διάμετρος των νανοσωλήνων) [11].

Στην εικόνα 9 παρουσιάζεται μία τυπική TGA/DTG καμπύλη δείγματος νανοσωλήνων άνθρακα που παρήχθησαν με χημική απόθεση ατμών χρησιμοποιώντας καμφορά και φερροκένιο ως πρώτες ύλες. Η θερμοκρασία οξείδωσης των νανοσωλήνων άνθρακα προσδιορίζεται στους 576°C ενώ το υπόλειμμα που απομένει μετά την καύση αντιστοιχεί στο 4.7% της αρχικής μάζας του δείγματος. Παρουσία άμορφου άνθρακα ή άλλων δομών άνθρακα δεν παρατηρείται.



Εικόνα 9: Τυπική TGA/DTG καμπύλη δείγματος CNTs [2]

Στην εικόνα 10α παρουσιάζεται μία τυπική TGA/DTG καμπύλη μίγματος νανοσωλήνων άνθρακα και άμορφου άνθρακα. Παρατηρούνται δύο κορυφές οξείδωσης στους 500 και 581°C με την πρώτη να αντιστοιχεί στην οξείδωση του άμορφου άνθρακα (~55% κ.β.) και η δεύτερη στην οξείδωση των CNTs (~45% κ.β.). Στην εικόνα 10β παρουσιάζεται μία τυπική TGA/DTG καμπύλη μίγματος νανοσωλήνων άνθρακα και γραφίτη. Παρατηρούνται δύο κορυφές οξείδωσης στους 570 και 760°C με την πρώτη να αντιστοιχεί στην οξείδωση των CNTs και η δεύτερη στην οξείδωση του γραφίτη [12].



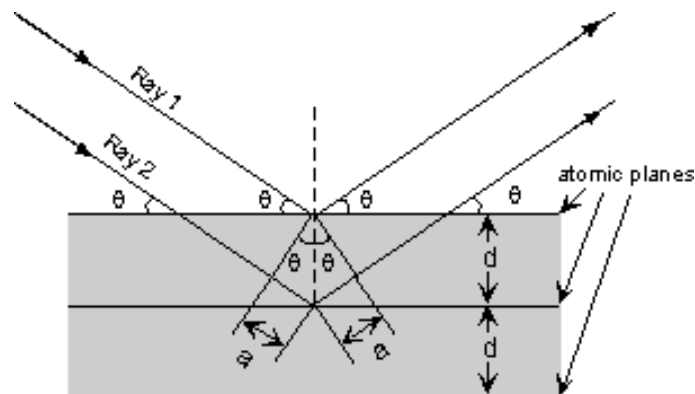
Εικόνα 10: Τυπική TGA/DTG καμπύλη (α) μείγματος άμορφου άνθρακα και CNTs και (β) μείγματος CNTs και γραφίτη [12].

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω η θερμοκρασία οξείδωσης των CNTs εξαρτάται από παραμέτρους όπως ο ρυθμός της θέρμανσης και η καθαρότητα των υλικών. Έτσι αναφέρεται ότι μία μεταβολή στον ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας από 1 σε 20 °C/min οδήγησε σε ταυτόχρονη αύξηση της θερμοκρασίας οξείδωσης από τους 444 στους 600 °C [13].

Συνοψίζοντας, μπορούμε να πούμε ότι, ανάλογα με τις πειραματικές συνθήκες και την φύση του εκάστοτε δείγματος, ο άμορφος άνθρακας καίγεται πρώτος και σε εύρος θερμοκρασιών μεταξύ 300 και 500° C, οι μονοφλοιϊκοί νανοσωλήνες συνήθως μεταξύ 500 και 600° C, ενώ οι πολυφλοιϊκοί σε ακόμα μεγαλύτερες θερμοκρασίες (600-700° C) [11].

1.5.3. Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Η αρχή μεθόδου παρουσιάζεται στην εικόνα 11. Καθώς μια δέσμη ακτίνων X, προσκρούει σε μία κρυσταλλική επιφάνεια και στην συνέχεια σκεδάζεται μερικώς από τα άτομα στο πρώτο στρώμα. Ένα άλλο μέρος της σκεδάζεται από το δεύτερο στρώμα και η διαδικασία συνεχίζεται, με αποτέλεσμα να λαμβάνουν χώρα φαινόμενα συμβολής.



Εικόνα 11. Περίθλαση ακτίνων X από κρυσταλλικά επίπεδα [10]

Η απαίτηση για να έχουμε συμβολή εκφράστηκε πρώτα από τον W. L. Bragg ως εξής από τις σχέσεις:

$$AB + BC = n\lambda \quad (1.1)$$

$$AB + BC = 2d \sin\theta \quad (1.2)$$

και τελικά προκύπτει η σχέση:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1.3)$$

όπου:

d : η απόσταση των επιπέδων που προσδιορίζεται από τους δείκτες h, k, l

θ : η γωνία ανάμεσα στην προσπίπτουσα δέσμη και στο ανακλαστικό επίπεδο (γωνία Bragg)

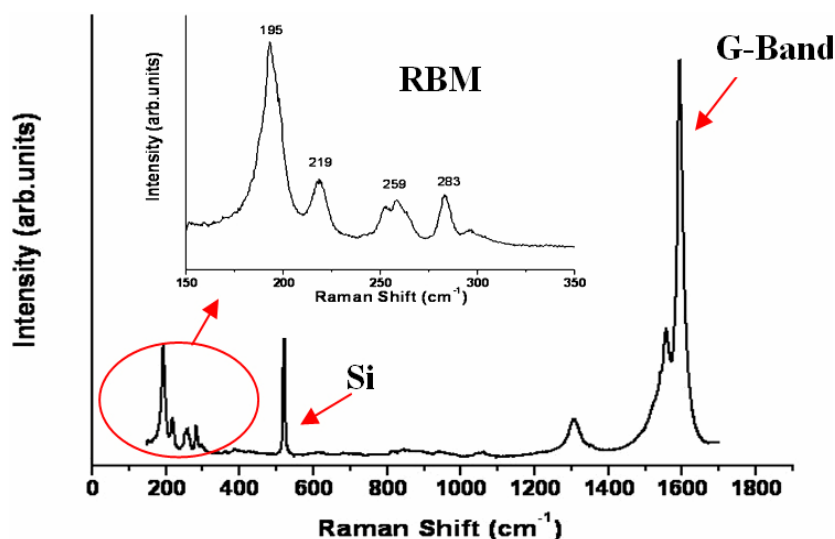
n : ακέραιος που καθορίζει την τάξη της περιθλώμενης ακτινοβολίας

λ : το μήκος κύματος της προσπίπτουσας δέσμης

Από την εξίσωση Bragg (1.3) είναι φανερό ότι η γωνία περίθλασης εξαρτάται από την απόσταση των δικτυωτών επιπέδων για την αντίστοιχη κρυσταλλογραφική διεύθυνση. Διαφορετικές ομάδες επιπέδων σε ένα πλέγμα έχουν διαφορετικές τιμές της μεταξύ τους απόστασης. Η απόσταση d μεταξύ δύο επιπέδων μετρημένη σε ορθή γωνία με τα επίπεδα, εξαρτάται από τους δείκτες Miller ($h k l$) του επιπέδου και τις σταθερές πλέγματος (A, B, C) [10].

1.5.4. Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman αποτελεί αξιόπιστη μέθοδο για τον προσδιορισμό των δομικών χαρακτηριστικών ενός υλικού. Σε ένα τυπικό φάσμα Raman ενός δείγματος νανοσωλήνων/νανοϊνών εμφανίζονται δύο κορυφές στην περιοχή των κυματαριθμών $1000 - 2000 \text{ cm}^{-1}$. Είναι χαρακτηριστικές της συγκεκριμένης μορφής άνθρακα και δεν εξαρτώνται από τη διάμετρο του νανοσωλήνα. Αναλυτικότερα, η G κορυφή (G-band) εντοπίζεται περίπου στα 1588 cm^{-1} , κοντά στην συχνότητα της εφαπτομενικής ελαστικής δόνησης των ατόμων του άνθρακα ($C - C$) στον γραφίτη (graphite) και δηλώνει την παρουσία κρυσταλλικού γραφιτικού άνθρακα. Η D κορυφή (D-band), που εμφανίζεται περίπου στα 1347 cm^{-1} , είναι γνωστή ως διαταραχή στα sp^2 -υβριδισμένα άτομα άνθρακα, η οποία προκαλείται από αταξίες/ελαττώματα (disorders) στα τοιχώματα των νανοσωλήνων. Επίσης μπορεί να ενεργοποιηθεί από την παρουσία άμορφου άνθρακα, εναποτιθέμενου στην εξωτερική επιφάνεια των νανοσωλήνων. Η κορυφή D συναντάται σε όλες τις αλλοτροπικές μορφές άνθρακα συμπεριλαμβανομένου και του άμορφου άνθρακα. Θεωρητικά, όμως, σε ένα τέλειο γραφιτικό κρύσταλλο δεν υφίσταται [14].



Εικόνα 12: Φάσμα Raman δείγματος νανοσωλήνων άνθρακα

Ο λόγος I_D / I_G των εντάσεων της D και G κορυφής θεωρείται ως δείκτης για την κρυσταλλική τάξη των νανοσωλήνων/νανοϊνών άνθρακα. Ο λόγος μειώνεται όταν το πλέγμα των νανοσωλήνων/νανοϊνών παρουσιάζει λίγες ατέλειες και η ποσότητα του εναποτιθέμενου άνθρακα είναι αμελητέα. Όταν στο δείγμα υπάρχουν μονοφλοιικοί

νανοσωλήνες ή πολυφλοικοί με μικρή εσωτερική διάμετρο ή νανοϊνες μικρής διαμέτρου εμφανίζονται σε μικρούς κυματαριθμούς οι κορυφες RBM (Radial Breathing Breathing Mode), συνήθως στα $200 - 300 \text{ cm}^{-1}$. Το RBM είναι χαρακτηριστικό γνώρισμα των SWCNTs αλλά και όχι μόνο. Η διάμετρος των νανοσωλήνων/νανοϊνών νανοσωλήνων/νανοϊνών μπορεί να εκτιμηθεί από την εμπειρική εξίσωση [14]:

$$d = \frac{248}{\omega} \quad (1.4)$$

όπου: d: η διάμετρος, nm και ω : ο κυματαριθμός εμφάνισης της κορυφής, cm^{-1} .

2. Σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα με χημική απόθεση ατμών – Πειραματικό μέρος

2.1. Περιγραφή διάταξης

Η διάταξη CVD στην οποία πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα σύνθεσης παρουσιάζεται στην εικόνα 13. Βασικά χαρακτηριστικά της διάταξης είναι:

- Φούρνος τριών ζωνών με μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας 1200 °C
- Σωλήνας χαλαζία τοποθετημένος εντός του φούρνου
- Παροχές αερίων (π.χ. N₂, O₂, C₂H₂) καθώς και ροόμετρα ακριβείας
- Θερμαντικός μανδύας για την θέρμανση των αντιδρώντων (θερμοκρασία λειτουργίας έως 400°C)
- Θερμαντική ταινία (θερμοκρασία λειτουργίας έως 200°C)



(α)



(β)

Εικόνα 13: Η εργαστηριακή διάταξη CVD

Αναλυτικότερα, ο αντιδραστήρας CVD που χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη των CNTs αποτελείται από ένα οριζόντιο σωλήνα χαλαζία (100cm μήκος και 3.6 cm εσωτερική διάμετρος) ο οποίος βρίσκεται τοποθετημένος εντός ενός κυλινδρικού φούρνου τριών ζωνών, συνολικού μήκους 80cm. Οι πρώτες ύλες (καμφορά και φερροκένιο) φτάνουν στο σημείο εξάτμισής τους μέσα σε μία φιάλη η οποία συνδέεται με τον σωλήνα χαλαζία και στην συνέχεια οι ατμοί τους μεταφέρονται στο εσωτερικό του φούρνου χρησιμοποιώντας άζωτο ως αδρανές αέριο.

2.2. Πειραματική διαδικασία

Η αναλογία καμφοράς/φερροκένιου που επιλέχθηκε κοινή για όλα τα πειράματα σύνθεσης και ίση με 20:1 (συνολική ποσότητα αντιδρώντων 12.6 gr). Θερμαντικός μανδύας χρησιμοποιείται για την θέρμανση των πρώτων υλών σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από το σημείο εξάτμισης του δυαδικού μείγματος καμφοράς – φερροκένιου (για την συγκεκριμένη σύσταση, όπως προκύπτει από την εικόνα 8, το σημείο

εξάτμισης του μείγματος είναι $\sim 220^{\circ}\text{C}$). Συγκεκριμένα, η θερμοκρασία του μανδύα ήταν $250 - 300^{\circ}\text{C}$. Θερμαντική ταινία χρησιμοποιήθηκε για την θέρμανση των μεταλλικών συνδέσεων που μεσολαβούν μεταξύ της φιάλης που βρίσκονται οι πρώτες ύλες και του φούρνου, ώστε να αποφευχθεί τυχόν επαναστερεοποίηση των πρώτων υλών στο εσωτερικό τους.

Συγκεκριμένα, τα βήματα τα οποία ακολουθήθηκαν ήταν:

1. Ρύθμιση και άνοιγμα του φούρνου (και τις τρεις ζώνες) στην εκάστοτε κάθε φορά θερμοκρασία σύνθεσης.
2. Άνοιγμα της παροχής του αδρανούς αερίου (αζώτου).
3. Κατά το χρονικό διάστημα στο οποίο θερμαίνεται ο φούρνος, η παροχή του αζώτου τον διαπερνά με στόχο την δημιουργία αδρανούς ατμόσφαιρας στο εσωτερικό του.
4. Όταν ο φούρνος φτάσει στην επιθυμητή θερμοκρασία τότε τίθεται σε λειτουργία ο θερμαντικός μανδύας και η θερμαντική ταινία. Όταν η θερμοκρασία στον μανδύα γίνει μεγαλύτερη από το σημείο εξάτμισης των αντιδρώντων, οι ατμοί του μείγματος καμφοράς – φερροκένιου με την βοήθεια του φέροντος αερίου μεταφέρονται στο εσωτερικό του φούρνου όπου πραγματοποιείται η σύνθεση του προϊόντος. Η συνολική διάρκεια της αντίδρασης είναι ~ 10 λεπτά.
5. Μετά το πέρας της αντίδρασης ο φούρνος αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ κατά την διάρκεια της ψύξης η ροή του αζώτου συνεχίζει να διαπερνά τον φούρνο.
6. Τέλος, αφού ψυχθεί ο φούρνος, συλλέγεται το ανθρακούχο υλικό το οποίο έχει αποτεθεί στα τοιχώματα του σωλήνα χαλαζία.

2.3. Σχεδιασμός πειραμάτων

Η διεργασία αυτή περιλαμβάνει έναν μεγάλο αριθμό παραμέτρων οι οποίες επιδρούν στις ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Τέτοιες παράμετροι είναι η θερμοκρασία απόθεσης, το είδος και η ογκομετρική παροχή του φέροντος αερίου, το υπόστρωμα ανάπτυξης και η συγκέντρωση του καταλύτη.

Στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία θα μελετηθεί η επίδραση στις θερμοκρασίας του φούρνου και της ογκομετρικής παροχής του φέροντος αερίου στην ποιότητα του παραγόμενου προϊόντος. Στον πίνακες 1 και 2 που ακολουθούν παρουσιάζονται συνοπτικά τα πειράματα (συνθήκες) που πραγματοποιήθηκαν με στόχο την μελέτη των προαναφερθέντων παραμέτρων.

Τα υλικά που παρήχθησαν από τα παραπάνω πειράματα χαρακτηρίστηκαν με τη βοήθεια των ακόλουθων τεχνικών: (1) ηλεκτρονική μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), (2) περίθλαση ακτίνων X (XRD), (3) θερμοσταθμικής ανάλυσης, (4) φασματοσκοπίας Raman, προκειμένου να ταυτοποιηθεί το είδος του άνθρακα που αποτέθηκε, αλλά και η καθαρότητα των δειγμάτων ως προς την αρχική ποσότητα του καταλύτη.

Πίνακας 1: Πειράματα για την μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας σύνθεσης

a/a	Θερμοκρασία φούρνου	Θερμοκρασία μανδύα	Συγκέντρωση καταλύτη (καμφορά/φερροκένιο)	Συνολική ροή φέροντος αερίου/ είδος
S1	700°C	250 – 300°C	20:1	330ml/min N ₂
S2	750°C	250 – 300°C	20:1	330ml/min N ₂
S3	800°C	250 – 300°C	20:1	330ml/min N ₂
S4	850°C	250 – 300°C	20:1	330ml/min N ₂
S5	900°C	250 – 300°C	20:1	330ml/min N ₂

Πίνακας 2: Πειράματα για την μελέτη της επίδρασης της ροής φέροντος αερίου

a/a	Θερμοκρασία φούρνου	Θερμοκρασία μανδύα	Συγκέντρωση καταλύτη (καμφορά/φερροκένιο)	Συνολική ροή φέροντος αερίου/ είδος
S1	700°C	250 – 300°C	20:1	330ml/min N ₂
S6	700°C	250 – 300°C	20:1	110ml/min N ₂
S3	800°C	250 – 300°C	20:1	330ml/min N ₂
S7	800°C	250 – 300°C	20:1	110ml/min N ₂

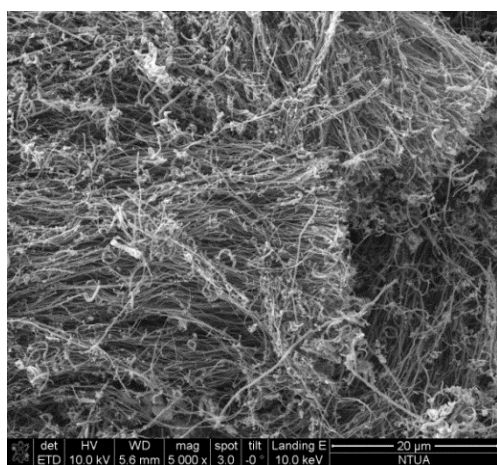
2.4. Γενική αξιολόγηση δειγμάτων - Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

2.4.1 Μελέτη επίδρασης θερμοκρασίας

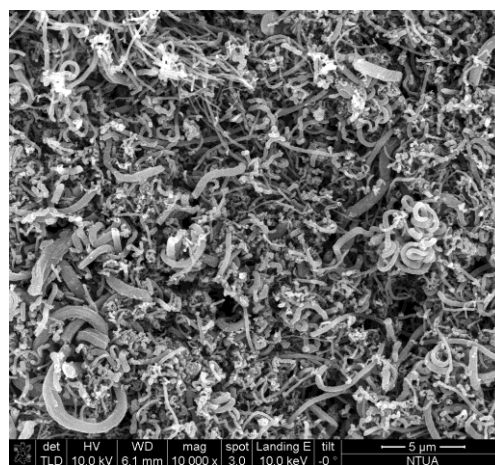
Με σκοπό να μελετηθεί η επίδραση της θερμοκρασίας σύνθεσης, πειράματα σύνθεσης πραγματοποιήθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες (700, 750, 800, 850, 900° C). Οι υπόλοιπες παράμετροι διατηρήθηκαν σταθεροί (πίνακας 1). Για την ανάλυση των δειγμάτων και τη λήψη φωτογραφιών, χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης Nova NanoSEM 230 (FEI, USA).

Δείγμα S1 (700° C, ροή 330ml/min)

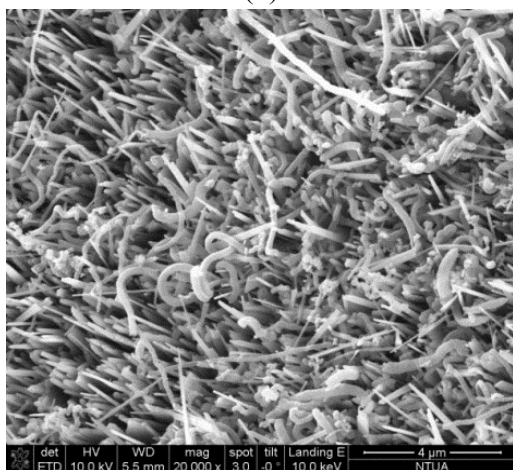
Παρατηρήθηκε περιορισμένη ανάπτυξη ανθρακούχου υλικού ($\leq 40\text{mg}$) μόνο στο κέντρο του σωλήνα χαλαζία. Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) παρουσιάζονται στην εικόνα 14, σε διάφορες μεγενθύνσεις. Όπως παρατηρείται, στις συνθήκες αυτές αναπτύχθηκαν προσανατολισμένες ινώδεις νανοδομές άνθρακα, με μεγάλη διασπορά στη διάμετρο (κυμαίνεται από 70 έως 350nm). Μάλιστα, με βάση τις εικόνες SEM, μπορεί να λεχθεί ότι πιθανώς να πρόκειται για νανοσωληνές άνθρακα (CNTs) καθώς πολλές από τις ινώδεις δομές δείχνουν ‘κούφιες’. Παρόλο αυτά, μόνο φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διερχόμενης δέσμης (TEM) μπορούν να επιβεβαιώσουν την παρουσία CNTs στο δείγμα.



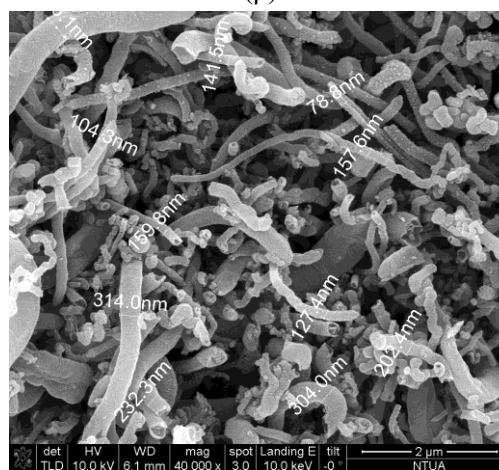
(α)



(β)



(γ)

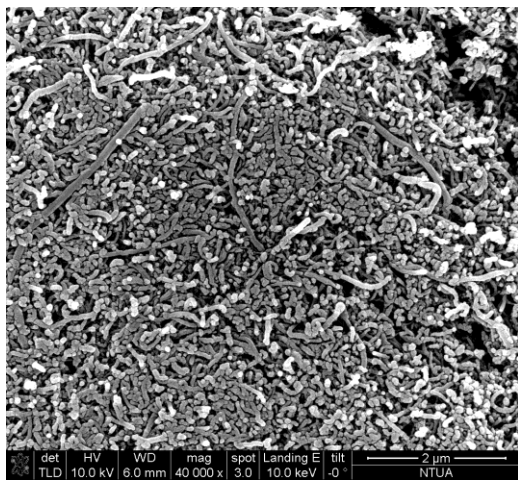


(δ)

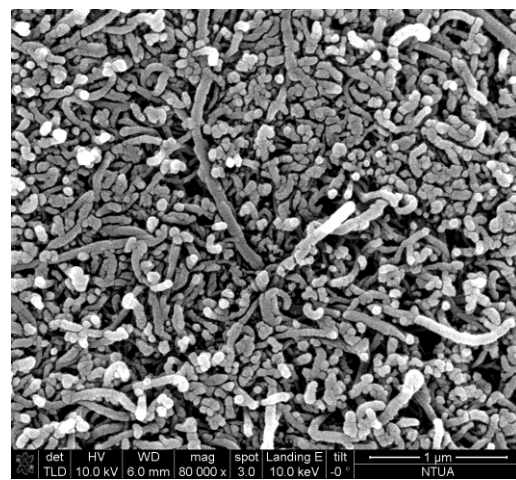
Εικόνα 14: Φωτογραφίες SEM του δείγματος **S1** (θερμοκρασία φούρνου: **700° C**, ροή N_2 : **330ml/min**, αναλογία καμφοράς/φερροκένιου: **20:1**) σε διάφορες μεγενθύνσεις (α) x 5000, (β) x 10000, (γ) x 20000, (δ) x 40000.

Δείγμα S2 (750° C, ροή 330ml/min)

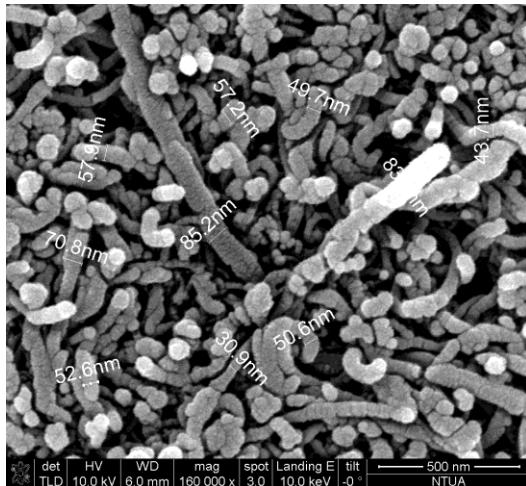
Παρατηρήθηκε ανάπτυξη ανθρακούχου υλικού ($\leq 150\text{mg}$) στο μεγαλύτερο μέρος των τοιχωμάτων του σωλήνα χαλαζία. Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) παρουσιάζονται στην εικόνα 15, σε διάφορες μεγενθύνσεις. Όπως παρατηρείται, στις συνθήκες αυτές αναπτύχθηκαν ινώδεις νανοδομές άνθρακα, με διάμετρο που κυμαίνεται από 30 έως 90nm. Πιθανώς, πρόκειται για νανοϊνες άνθρακα (carbon nanofibers, CNFs). Σε σύγκριση με το δείγμα S1, παρατηρείται ανάπτυξη μεγαλύτερης ποσότητας ανθρακούχου υλικού και στενότερη κατανομή διαμέτρων. Παρουσία άμορφου άνθρακα ή άλλων νανοδομών άνθρακα δεν επιβεβαιώνεται από τις φωτογραφίες SEM. Φωτογραφίες μικροσκοπίου TEM μπορούν να επιβεβαιώσουν την πιθανή παρουσία CNTs στο δείγμα.



(α)



(β)

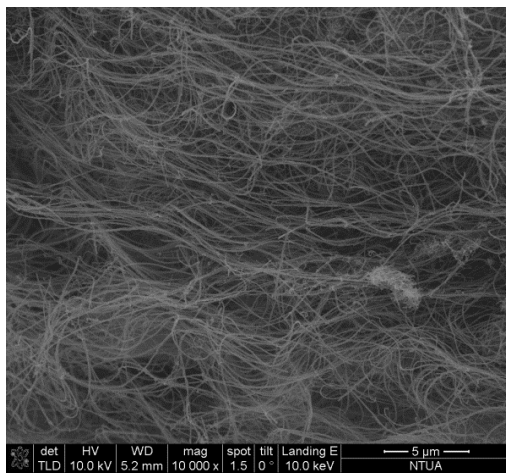


(γ)

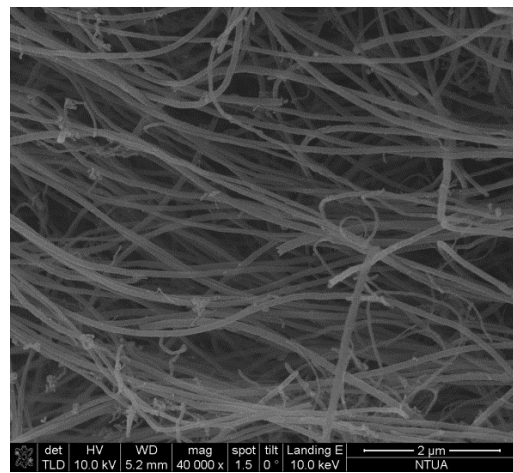
Εικόνα 15: Φωτογραφίες SEM του δείγματος S2 (θερμοκρασία φούρνου: 750° C, ροή N₂: 330ml/min, αναλογία καμφοράς/φερροκένιου: 20:1) σε διάφορες μεγενθύνσεις (α) x 40000, (β) x 80000, (γ) x 160000.

Δείγματα S3 (800° C, ροή 330ml/min) & S4 (850° C, ροή 330ml/min)

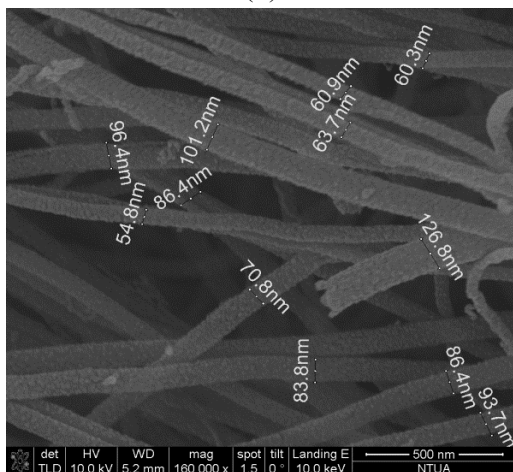
Και στις δύο περιπτώσεις παρατηρήθηκε ανάπτυξη ανθρακούχου υλικού ($\leq 250\text{mg}$) σχεδόν σε όλο το εύρος των στο τοιχωμάτων του σωλήνα χαλαζία. Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) των δειγμάτων S3 και S4 παρουσιάζονται στις εικόνες 16 και 17, αντίστοιχα, σε διάφορες μεγεθύνσεις. Όσον αφορά το δείγμα S3, στις συνθήκες αυτές αναπτύχθηκαν σχετικά προσανατολισμένες ινώδεις νανοδομές άνθρακα, με σχετικά στενή κατανομή διαμέτρων (η διάμετρος κυμαίνεται μεταξύ 60 και 90nm). Το μήκος αυτών των νανοδομών είναι σε κάθε περίπτωση μεγαλύτερο από 20 μm (εικ. 16a). Σχετικά με το δείγμα S4, παρατηρείται (εικ. 17) ότι αναπτύχθηκαν ‘μπλεγμένες’ ινώδεις νανοδομές άνθρακα, με σχετικά στενή κατανομή διαμέτρων (η διάμετρος κυμαίνεται μεταξύ 60 και 80nm). Το μήκος αυτών των νανοδομών κυμαίνεται στην περιοχή των 2 – 10 μm .



(α)



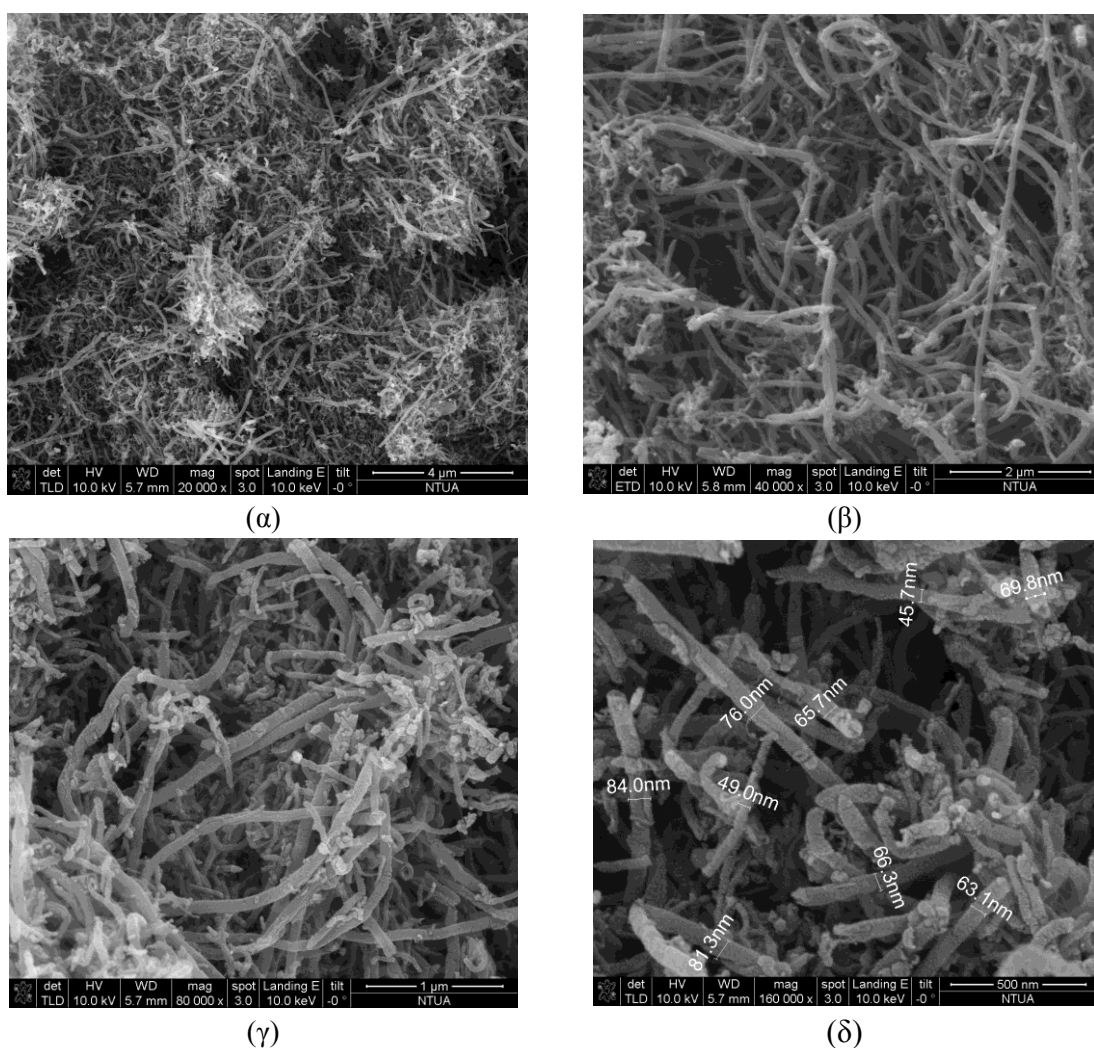
(β)



(γ)

Εικόνα 16: Φωτογραφίες SEM του δείγματος S3 (θερμοκρασία φούρνου: 800° C, ροή N₂: 330ml/min, αναλογία καμφοράς/φερροκένιου: 20:1) σε διάφορες μεγεθύνσεις (α) x 10000, (β) x 40000, (γ) x 160000.

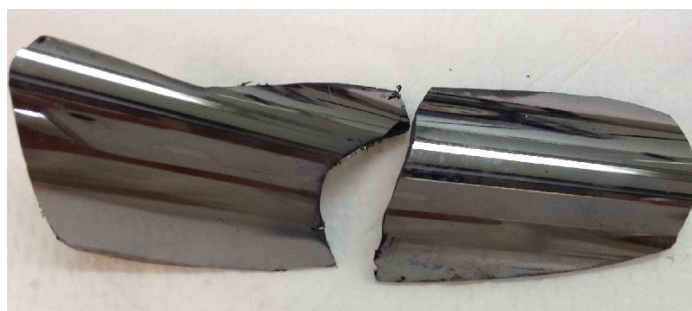
Είναι εμφανές ότι η θερμοκρασία των 850° C φαίνεται ότι οδήγησε σε ανάπτυξη παρόμοιας φύσης ανθρακούχου υλικού, σε σύγκριση με την θερμοκρασία των 800° C, με την διαφορά ότι οι ίνες δεν ήταν προσανατολισμένες ενώ το μήκος τους ήταν σημαντικά μικρότερο. Μάλιστα, και στις δύο περιπτώσεις, με βάση τις εικόνες SEM, μπορεί να λεχθεί ότι πιθανώς να πρόκειται για νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) καθώς αρκετές από τις ινώδεις δομές δείχνουν ‘κούφιας’. Παρόλο αυτά, μόνο φωτογραφίες μικροσκοπίου TEM μπορούν να επιβεβαιώσουν την παρουσία CNTs στο δείγμα. Σε σύγκριση με τα δείγματα S1 και S2, οι υψηλότερες θερμοκρασίες ανάπτυξης φαίνεται ότι ήταν ευνοϊκότερες για την σύνθεση CNTs καθώς παρατηρήθηκε ανάπτυξη μεγαλύτερης ποσότητας ανθρακούχου υλικού με μία σχετικά ομοιόμορφη κατανομή διαμέτρων.



Εικόνα 17: Φωτογραφίες SEM του δείγματος **S4** (θερμοκρασία φούρνου: **850° C**, ροή **N₂: 330ml/min**, αναλογία καμφοράς/φερροκένιου: **20:1**) σε διάφορες μεγεθύνσεις (α) x 20000, (β) x 40000, (γ) x 80000, (δ) x 160000.

Δείγμα S5 (900° C, ροή 330ml/min)

Σε σύγκριση με τις χαμηλότερες θερμοκρασίες, στην θερμοκρασία των 900° C, παρατηρήθηκε ο σχηματισμός ενός λεπτού φιλμ αδαμαντοειδούς άνθρακα (diamond-like carbon, DLC). Πρόκειται για μία μορφή άμορφου άνθρακα, όπου τα άτομα άνθρακα συνδέονται σε υψηλό ποσοστό με sp^3 υβριδικούς δεσμούς (δομή διαμαντιού). Στην εικόνα 18, παρουσιάζεται οπτική φωτογραφία του φιλμ αδαμαντοειδούς άνθρακα που συντέθηκε πάνω σε υπόστρωμα χαλαζία. Χαρακτηριστική είναι η μεταλλική υφή που παρουσιάζει το υλικό αυτό καθώς η υψηλή μηχανική σκληρότητα, η αντίσταση στην φθορά και η χημική του αδράνεια.



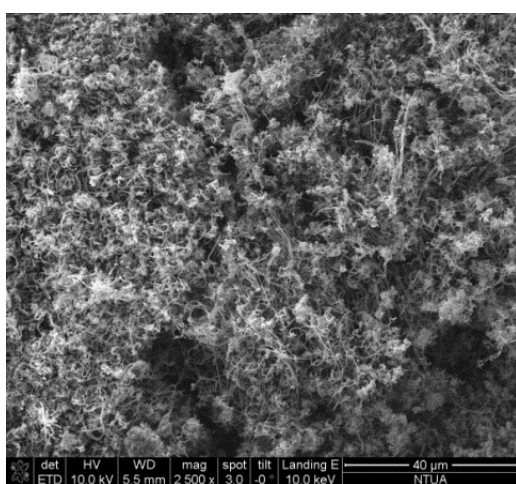
Εικόνα 18: Οπτική φωτογραφία του δείγματος S5 (θερμοκρασία φούρνου: 900° C, ροή N₂: 330ml/min, αναλογία καμφοράς/φερροκένιου: 20:1).

2.4.2 Μελέτη επίδρασης ροής του φέροντος αερίου (N₂)

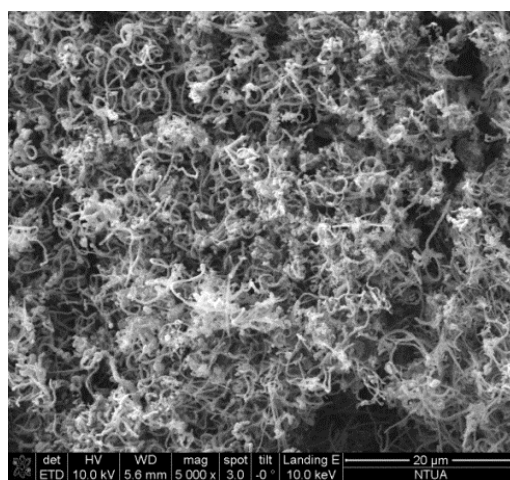
Με σκοπό να μελετηθεί η επίδραση της ροής του φέροντος αερίου, πειράματα σύνθεσης πραγματοποιήθηκαν με διάφορες ροές φέροντος αερίου (110 και 330 ml/min) για δύο διαφορετικές θερμοκρασίες σύνθεσης (700 και 800° C). Οι υπόλοιπες παράμετροι διατηρήθηκαν σταθεροί (πίνακας 2).

Δείγματα S1 (700° C, ροή 330ml/min) και S6 (700° C, ροή 110ml/min)

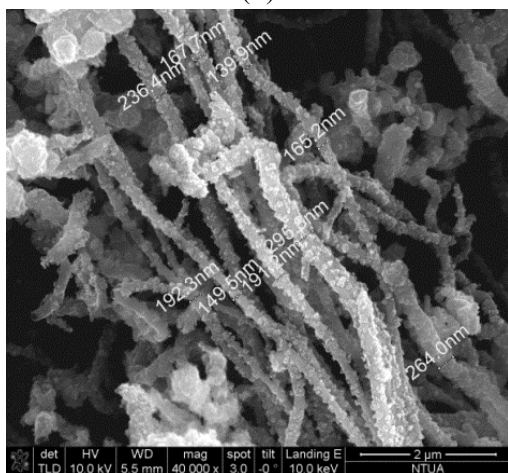
Φωτογραφίες SEM του δείγματος S1 (700° C, ροή 330ml/min) και S6 (700° C, ροή 110ml/min) παρατίθενται στις εικόνες 14 και 19, αντίστοιχα. Όσον αφορά το δείγμα S6, παρατηρείται περιορισμένη ανάπτυξη (συνολική ποσότητα $\leq 30\text{mg}$) ινωδών νανοδομών άνθρακα (νανοίνες άνθρακα, CNFs), με διαμέτρους μεταξύ 170 και 230nm. Το μήκος αυτών των νανοδομών είναι μεγαλύτερο από 2 μm (εικ. 19γ). Σε σύγκριση με το δείγμα S1 η μικρότερη ροή (330ml/min) οδήγησε σε ανάπτυξη CNFs αντί της ανάπτυξης CNTs η οποία παρατηρήθηκε στην ροή των 330ml/min. Και στις δύο περιπτώσεις η συνολική παραγωγή ανθρακούχου υλικού ήταν πολύ περιορισμένη ($\leq 40\text{mg}$), ενώ η διάμετρος των ινωδών νανοδομών ήταν μεγαλύτερη των 150nm.



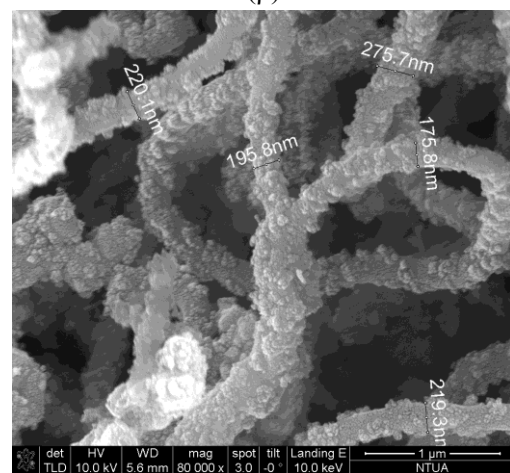
(α)



(β)



(γ)

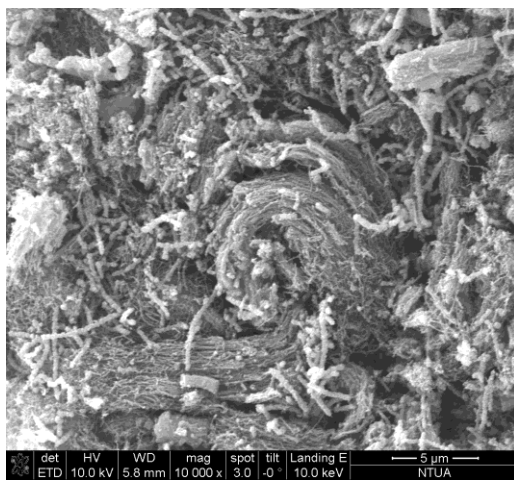


(δ)

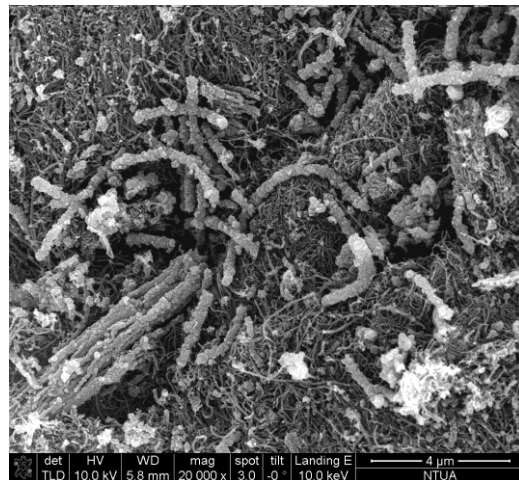
Εικόνα 19: Φωτογραφίες SEM του δείγματος S6 (θερμοκρασία φούρνου: 700° C, ροή N₂: 110ml/min, αναλογία καμφοράς/φερροκένιου: 20:1) σε διάφορες μεγεθύνσεις (α) x 2500, (β) x 5000, (γ) x 40000, (δ) x 80000.

Δείγματα S3 (800° C, ροή 330ml/min) και S7 (800° C, ροή 110ml/min)

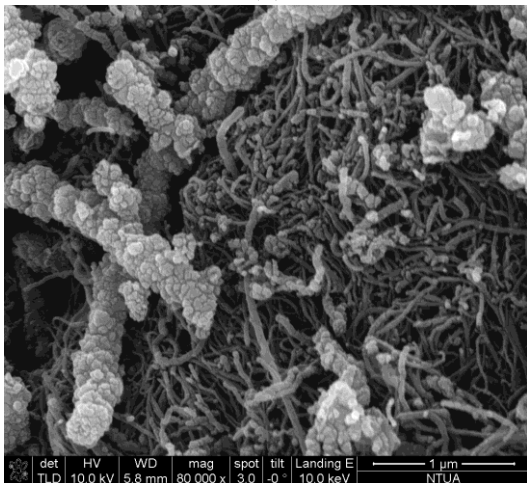
Φωτογραφίες SEM του δείγματος S3 (800° C, ροή 330ml/min) και S7 (800° C, ροή 110ml/min) παρατίθενται στις εικόνες 16 και 20, αντίστοιχα. Σχετικά με το δείγμα S7, παρατηρείται ανάπτυξη (συνολική ποσότητα $\leq 200\text{mg}$) ινωδών νανοδομών άνθρακα (νανοϊνες άνθρακα, CNFs), με μεγάλη διασπορά στη διάμετρο. Υπάρχουν περιοχές όπου η διάμετρος τους κυμαίνεται μεταξύ 30 και 90nm (εικ. 20δ) αλλά και περιοχές που παρατηρούνται πολύ μεγαλύτερες διαμέτροι έως 400nm. Σε σύγκριση με το δείγμα S3 η μικρότερη ροή (330ml/min) οδήγησε σε ανάπτυξη CNFs αντί της ανάπτυξης CNTs η οποία παρατηρήθηκε στην ροή των 330ml/min. Επιπλέον, για ροή 330ml/min παρατηρείται ανάπτυξη ινωδών νανοδομών με μικρότερες διαμέτρους (μεταξύ 60 και 90nm) σε αντίθεση με την ροή των 110ml/min όπου η διάμετρος τους φτάνει ακόμα και τα 400nm. Και στις δύο περιπτώσεις η συνολική παραγωγή ανθρακούχου υλικού ήταν μικρότερη των 250mg. Είναι εμφανές ότι οι συνθήκες παραγωγής του δείγματος S3 (θερμοκρασία φούρνου: 800° C, ροή N₂: 330ml/min, αναλογία καμφοράς/φερροκένιου: 20:1) ενδείκνυνται για την παραγωγή CNTs.



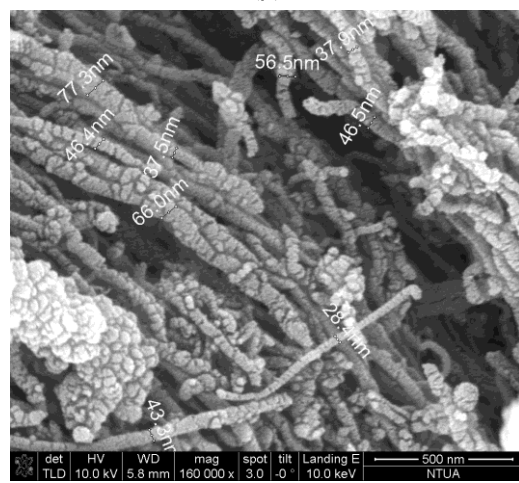
(α)



(β)



(γ)



(δ)

Εικόνα 20: Φωτογραφίες SEM του δείγματος S7 (θερμοκρασία φούρνου: 800° C, ροή N₂: 110ml/min, αναλογία καμφοράς/φερροκένιου: 20:1) σε διάφορες μεγεθύνσεις (α) x 10000, (β) x 20000, (γ) x 80000, (δ) x 160000.

2.4.3 Γενικά συμπεράσματα

Στον πίνακα 3 που ακολουθεί συνοψίζονται όλα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν καθώς και τα κυριότερα συμπεράσματα.

Πίνακας 3: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων.

a/a	Θερμοκρασία φούρνου	Θερμοκρασία μανδύα	Συγκέντρωση καταλύτη (καμφορά/φερροκένιο)	Συνολική ροή φέροντος αερίου/ είδος	Αποτελέσματα
S1	700° C	250 – 300°C	20:1	330ml/min N ₂	0.048 g προϊόντος, CNTs/ CNFs 70-350 nm,
S2	750° C	250 – 300°C	20:1	330ml/min N ₂	0.215 g προϊόντος, CNFs 50-90 nm
S3	800° C	250 – 300°C	20:1	330ml/min N ₂	0.215 g προϊόντος, CNTs/CNFs 60-90 nm
S4	850°C	250 – 300°C	20:1	330ml/min N ₂	0.212 g προϊόντος, CNTs/CNFs 50-90 nm
S5	900°C	250 – 300°C	20:1	330ml/min N ₂	DLC φιλμ
S6	700° C	250 – 300°C	20:1	110ml/min N ₂	0.034 g προϊόντος CNFs 150 – 250 nm
S7	800° C	250 – 300°C	20:1	110ml/min N ₂	0.342 g προϊόντος CNFs 30 – 60 nm

Τα παραπάνω συμπεράσματα συγκλίνουν στην παρατήρηση ότι οι συνθήκες παραγωγής του δείγματος S3 (θερμοκρασία φούρνου: 800° C, ροή N₂: 330ml/min, αναλογία καμφοράς/φερροκένιου: 20:1) ενδείκνυνται για την παραγωγή CNTs, με σχετικά στενή κατανομή διαμέτρων, μεταξύ των συνθηκών που δοκιμάστηκαν στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Παρόλο αυτά, σε όλα τα πειράματα, παρατηρήθηκε χαμηλή παραγωγικότητα σε ανθρακούχο υλικό αφού σε κανένα πείραμα δεν επιτεύχθηκε συνολική παραγωγή μεγαλύτερη από 250mg. Με δεδομένο ότι η μάζα της καμφοράς (MW = 162 g/mol) στο μίγμα των αντιδρώντων ήταν 12g, μόνο ένα μικρό ποσοστό ($\leq 3\%$) του άνθρακα της καμφοράς αντέδρασε και μετατράπηκε σε ανθρακούχο υλικό. Η βασική παράμετρος που εκτιμάται ότι συνέβαλλε σε αυτό το αποτέλεσμα ήταν ο υψηλός ρυθμός εξάτμισης των αντιδρώντων, με αποτέλεσμα την απότομη αύξηση της ροής στον φούρνο. Συνεπώς, ο χρόνος παραμονής των πρώτων υλών στον φούρνο ήταν μικρός, και μη ικανός ώστε να αντιδράσουν πλήρως, με αποτέλεσμα το μεγαλύτερο ποσοστό τους να εξέρχεται από τον αντιδραστήρα χωρίς να προλάβει να αντιδράσει. Έλεγχος του ρυθμού εξάτμισης των πρώτων υλών απαιτείται ώστε να επιτευχθούν υψηλότεροι βαθμοί μετατροπής. Τροποποίηση της διάταξης κρίνεται απαραίτητη για τον σκοπό αυτό.

Περαιτέρω χαρακτηρισμός πραγματοποιήθηκε για το βέλτιστο δείγμα (S3) μέσω των τεχνικών: (1) θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA/DTG), (2) περίθλασης ακτίνων Χ (XRD), (3) φασματοσκοπία Raman προκειμένου να ταυτοποιηθεί το είδος του άνθρακα που αποτέθηκε, αλλά και η καθαρότητα του. Τα αποτελέσματα των παραπάνω μετρήσεων συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα δείγματος εμπορικών νανοσωλήνων άνθρακα. Στον πίνακα 4 που ακολουθεί συνοψίζονται τα χαρακτηριστικά των CNTs που χρησιμοποιήθηκαν (προϊόν NTX-1 της NanoThinx).

Πίνακας 4: Χαρακτηριστικά των εμπορικών CNTs που χρησιμοποιήθηκαν

Χαρακτηριστικά	NTX-1
Τύπος	MWCNTs
Μορφή	Σκόνη
Καθαρότητα %	97
Εξωτερική διάμετρος (nm)	15 – 35
Μήκος (μm)	≥10

2.5. Θερμοσταθμική Ανάλυση

2.5.1 Πειραματική διαδικασία

Η θερμοσταθμική/διαφορική θερμική ανάλυση (TGA/DTG) χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία για την ταυτοποίηση των ειδών του άνθρακα (CNTs, άμορφος άνθρακας, γραφίτης, κλπ.) που αναπτύχθηκαν κατά τη διάρκεια της θερμικής απόθεσης των ατμών του αντιδρώντος μίγματος αλλά και για τον προσδιορισμό της καθαρότητας των δειγμάτων ως προς την ποσότητα του καταλύτη η οποία περιέχεται στο παραγόμενο προϊόν.

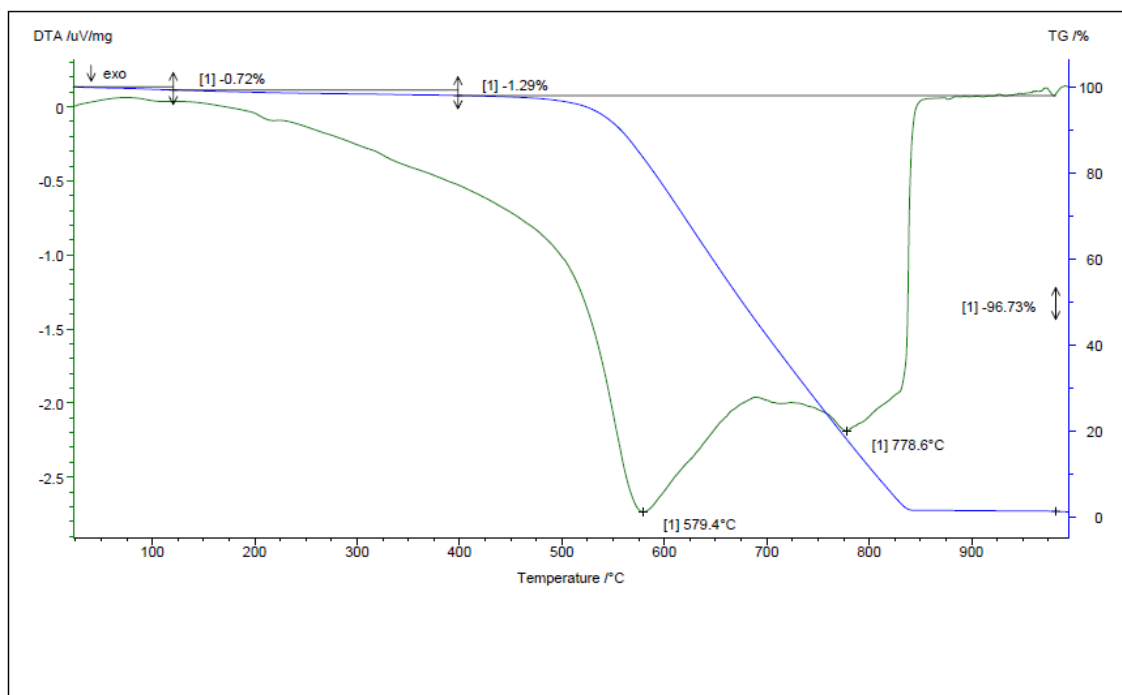
Συγκεκριμένα, από τα αποτελέσματα των TGA/DTG αναλύσεων των δειγμάτων των νανοσωλήνων άνθρακα, μπορεί να εκτιμηθεί η καθαρότητα του δείγματος, που σχετίζεται με την μάζα του υλικού που έχει απομείνει μετά την διαδικασία καύσης και αντιστοιχεί στον καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε. Επίσης, υπολογίζεται η θερμοκρασία οξείδωσης του υλικού, που σχετίζεται με το είδος των νανοσωλήνων του δείγματος καθώς και με την πιθανή ύπαρξη προσμείξεων σε αυτό, όπως άμορφος άνθρακας, φουλερίνες και γραφίτης.

Όλα τα πειράματα θερμοσταθμικής ανάλυσης πραγματοποιήθηκαν με χρήση της διάταξης DTA/TGA, Netzsch 409EP σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα (ροή 110ml/min). Το εκάστοτε δείγμα θερμάνθηκε από θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι τους 1000°C με ρυθμό 5°C/min [15].

2.5.2 Αποτελέσματα/ σχολιασμός

Δείγμα NTX-1: Εμπορικοί νανοσωλήνες άνθρακα

Το θερμογράφημα TGA/DTA των εμπορικών νανοσωλήνων άνθρακα παρουσιάζεται στην εικόνα 21.

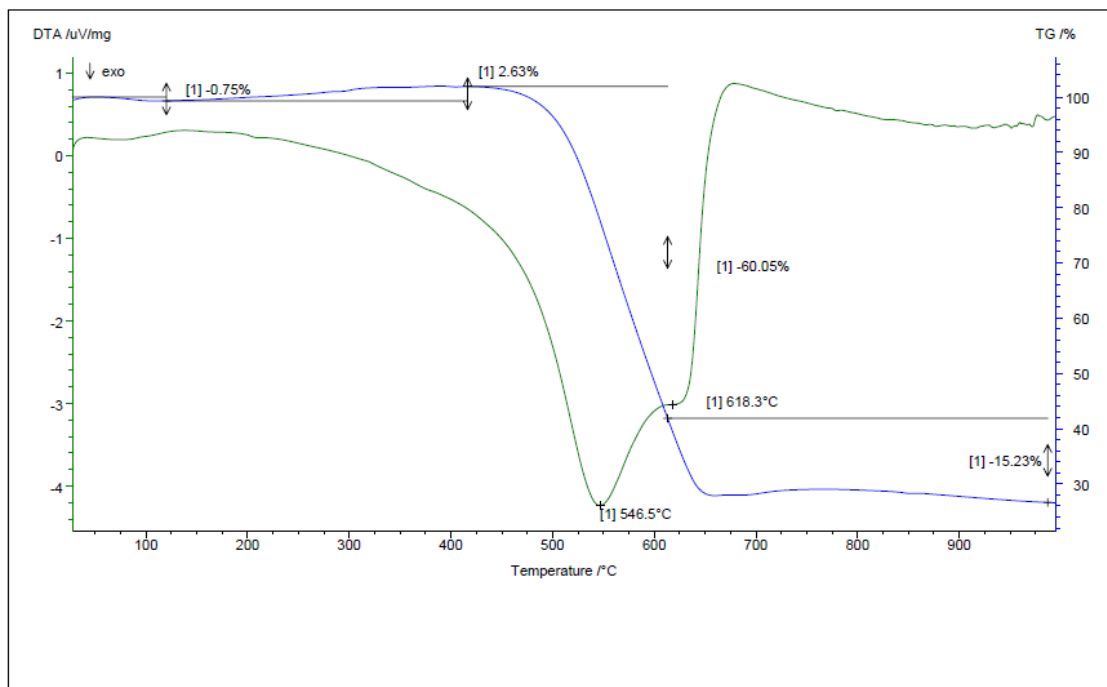


Εικόνα 21: Θερμοσταθμική ανάλυση δείγματος εμπορικών νανοσωλήνων άνθρακα (NTX-1)

Παρατηρείται ότι πρόκειται για MWCNTs υψηλής θερμικήςσταθερότητας, με καθαρότητα η οποία αγγίζει το 97 %. Συγκεκριμένα, το ποσοστό του υπολλείματος στο τέλος της καύσης, το οποίο αντιστοιχεί στο ποσοστό του καταλύτη στο δείγμα, αντιστοιχεί στο 3.27% της μάζας του δείγματος ενώ η απουσία κορυφών στοδιάγραμμα της DTG ανάλυσης σε χαμηλές θερμοκρασίες υποδηλώνει ότι στο δείγμα εμπεριέχεται ελάχιστη ή καθόλου ποσότητα άμορφου ανθρακούχου υλικού. Επίσης, από την οξεία και στενή κορυφή της καμπύλης της DTG στους 579.4°C, διαπιστώνεται ότι το δείγμα παρουσιάζει έντονη ομοιομορφία ως προς τη διάμετρο και την κρυσταλλικότητα των MWCNTs. Τα παραπάνω αποτελέσματα είναι σε πλήρη συμφωνία με τις προδιαγραφές του εμπορικού προϊόντος (Πίνακας 1) [12, 15-16].

Δείγμα S3: Νανοσωλήνες άνθρακα

Το θερμογράφημα DTA/TGA των νανοσωλήνων άνθρακα παρουσιάζεται στην εικόνα 22.



Εικόνα 22: Θερμοσταθμική ανάλυση δείγματος νανοσωλήνων άνθρακα

Όπως παρατηρείται από την καμπύλη της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTG καμπύλη), η απώλεια της μάζας του δείγματος συμβαίνει σε δύο στάδια. Η πρώτη μετάπτωση, η οποία αντιστοιχεί σε απώλεια του 60.05% της μάζας του δείγματος συμβαίνει στους 546.5°C (με βάση την κορυφή του DTG διαγράμματος), ενώ η δεύτερη, η οποία αντιστοιχεί σε απώλεια του 15.23% της μάζας του δείγματος συμβαίνει στους 618.3°C. Αν και η θερμοκρασία που παρατηρείται ο μέγιστος ρυθμός οξείδωσης, εξαρτάται τόσο από τις πειραματικές συνθήκες, όσο και από την φύση του δείγματος, θερμοκρασίες οξείδωσης στο εύρος των 500 – 700°C είναι χαρακτηριστικές της παρουσίας CNTs ή/και CNFs. Η παρουσία δύο μεταβάσεων σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος υποδεικνύει την σχετική ανομοιογένεια του δείγματος. Με δεδομένο ότι η διακύμανση στην διάμετρο των παραγόμενων νανοδομών δεν είναι σημαντική, όπως προκύπτει από τις φωτογραφίες SEM του δείγματος αυτού (εικ. 16), η παρουσία των δύο κορυφών οξείδωσης μπορεί να αποδοθεί πιθανώς στον διαφορετικό βαθμό κρυσταλλικότητας του παραγόμενου προϊόντος. Η αρχική μικρή απώλεια βάρους στα δείγματα μέχρι τους 250°C αποδίδεται στην απώλεια του φυσικά προσροφημένου νερού, ενώ η αύξηση βάρους η οποία παρατηρείται στους 400 – 500°C, στην οξείδωση των εκτεθειμένων σωματιδίων του μεταλλικού σιδήρου, τα οποία προήλθαν από την διάσπαση της φερροκένιου. Η απουσία άλλων κορυφών στο διάγραμμα της DTG ανάλυσης σε χαμηλές θερμοκρασίες υποδηλώνει ότι στο δείγμα εμπεριέχεται ελάχιστη ή καθόλου ποσότητα άμορφου ανθρακούχου υλικού. Το ποσοστό του καταλύτη

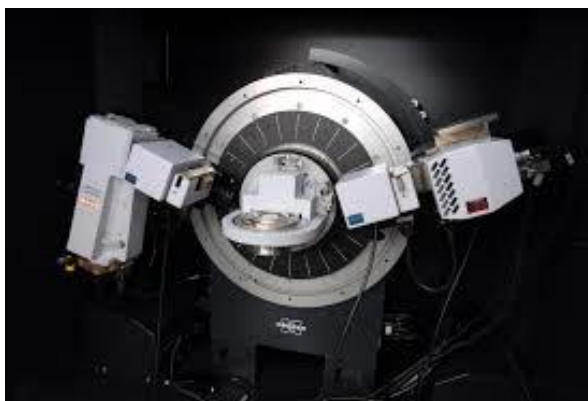
(σωματίδια Fe) που εμπεριέχεται στο δείγμα, προσδιορίζεται από το ποσοστό του υπολείμματος στο τέλος της καύσης, και είναι ίσο με το ~ 24.7% της αρχικής μάζας του δείγματος. Όπως αναφέρθηκε, το μεγαλύτερο ποσοστό του ανθρακούχου υλικού (~80%) παρουσιάζει θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού οξείδωσης κατά ~35°C μικρότερη σε σύγκριση με το δείγμα των εμπορικών ναοσωλήνων άνθρακα (δείγμα NTX-1). Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί αφενός στον πιθανό διαφορετικό βαθμό κρυσταλλικότητας του δείγματος σε σχέση με το εμπορικό προϊόν, συμπέρασμα το οποίο υποστηρίζεται και από την XRD ανάλυση των δειγμάτων (εικ. 22), αλλά και στην παρουσία των μεταλλικών σωματιδίων του καταλύτη που εμπεριέχονται στο δείγμα (σε ποσοστό ~25%) τα οποία μπορούν να καταλύσουν την οξείδωση του άνθρακα, επιδρώντας με αυτό τον τρόπο σημαντικά στην θερμική σταθερότητα του δείγματος [12, 15-16].

2.6. Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

2.6.1. Πειραματική διαδικασία

Το περιθλασίμετρο ακτίνων X που χρησιμοποιήθηκε για την λήψη των ακτινογραφημάτων είναι το Bruker D8 Advance, γεωμετρίας Bragg – Brantano, με εύρος γωνίας σάρωσης από 0 μέχρι 180°, με ταυτόχρονη κίνηση των ακτίνων και του ανιχνευτή (εικ. 23). Η συσκευή είναι εξοπλισμένη με λάμπα Cu, φίλτρο Ni και χρησιμοποιείται η ακτινοβολία K α του Cu με μήκος κύματος $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθείται είναι η παρακάτω [17]:

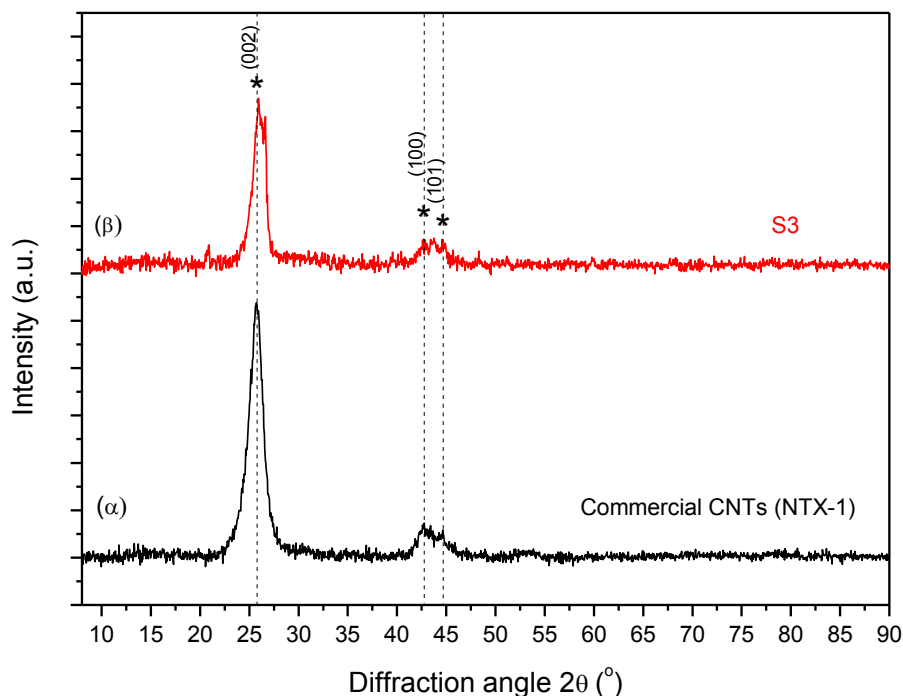
Το δείγμα σε μορφή σκόνης τοποθετείται σε ειδικό πλαστικό υποδοχέα και έπειτα πιέζεται από μια γυάλινη πλάκα για τη δημιουργία ομαλής και επίπεδης επιφάνειας. Στη συνέχεια ο υποδοχέας με το δείγμα τοποθετείται στην προκαθορισμένη θέση της συσκευής για τη λήψη του φάσματος και ο θάλαμος όπου πραγματοποιείται η ανάλυση κλείνει ερμητικά. Με τη βοήθεια ενός ηλεκτρονικού υπολογιστή, ρυθμίζεται τόσο το εύρος της γωνίας σάρωσης (συνήθως 10 – 90°), όσο και η ταχύτητα σάρωσης (περίπου 0.05°/s). Η εύρεση και η ταυτοποίηση των ενώσεων-φάσεων που υπάρχουν στην εξεταζόμενη ουσία γίνεται με τη βοήθεια μιας βιβλιογραφικής ηλεκτρονικής βάσης δεδομένων.



Εικόνα 23. Περιθλασίμετρο XRD Bruker D8 Advance [17]

2.6.2. Αποτελέσματα/ σχολιασμός

Στην εικόνα 24 παρουσιάζεται το φάσμα XRD των δειγμάτων NTX-1 και S3.



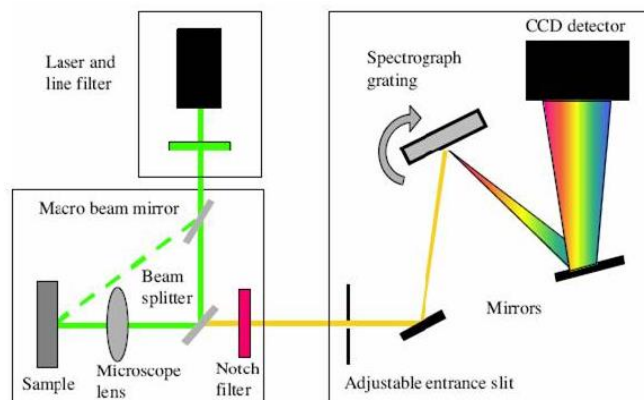
Εικόνα 24: XRD ανάλυση των δειγμάτων NTX-1 και S3

Τα φάσματα XRD των δειγμάτων NTX-1 (εμπορικοί CNTs) και S3 αποδεικνύουν τη γραφική τους δομή λόγω των δύο κύριων κορυφών που εμφανίζονται. Η πρώτη κορυφή εμφανίζεται στις $2\theta \approx 26^\circ$ και αποδίδεται στην (002) περίθλαση του γραφίτη. Η δεύτερη κορυφή είναι ασύμμετρη και εμφανίζεται γύρω στις $2\theta = 43.5^\circ$ (η πρώτη κορυφή στις $2\theta = 42.86^\circ$ αντιστοιχεί στην (100) περίθλαση του γραφίτη και η δεύτερη στις $2\theta = 44.68^\circ$ αντιστοιχεί στην (101) περίθλαση του γραφίτη). Επιπλέον, σημειώνεται ότι στην περιοχή αυτή ($40 - 45^\circ$) πιθανώς να εμφανίζονται και κορυφές σεμεντίτη (Fe_3C) [18]. Ακόμα, αξίζει να αναφερθεί ότι η ένταση της (002) κορυφής είναι μεγαλύτερη στο δείγμα των εμπορικών CNTs σε σχέση με το δείγμα S3. Έχει αναφερθεί ότι η ένταση της (002) κορυφής μειώνεται με την αύξηση των δομικών ατελειών στα κυλινδρικά γραφικά τοιχώματα ενός νανοσωλήνα. Η απόσταση μεταξύ των γραφικών επιπέδων, d_{002} , των CNTs μπορεί να ληφθεί από την εξίσωση Bragg (σχέση 1.3). Οι τιμές του d_{002} για τα δείγματα NTX-1 (εμπορικοί CNTs) και S3 υπολογίζονται σε 3.463 \AA και 3.437 \AA , αντίστοιχα.

2.7. Ανάλυση φάσματος Raman

2.7.1. Πειραματική διαδικασία

Η πειραματική διάταξη η οποία χρησιμοποιείται στη φασματοσκοπία Raman παρουσιάζεται στην εικόνα 25.

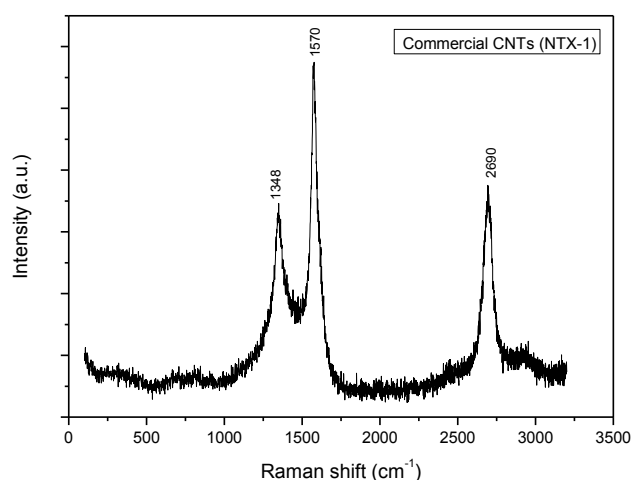


Εικόνα 25. Τυπική διάταξη φασματοσκοπίας Raman [19]

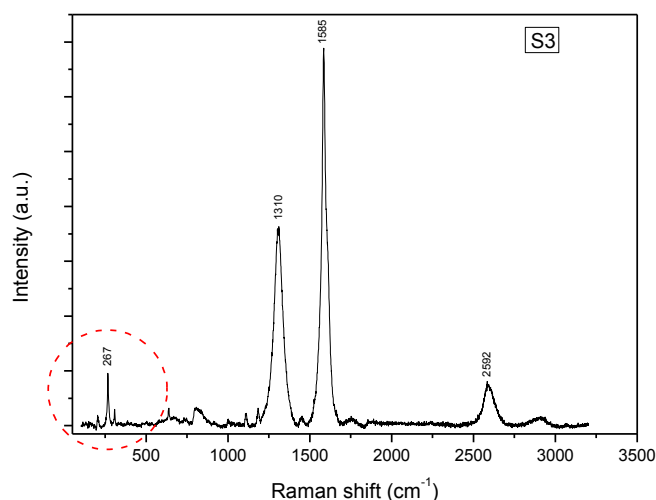
Τα βασικά μέρη από τα οποία αποτελείται μια πειραματική διάταξη φασματοσκοπίας Raman είναι η πηγή διέγερσης (laser), ο μονοχρωμάτορας και το ανιχνευτικό σύστημα. Ως πηγές διέγερσης χρησιμοποιούνται laser αερίων ιόντων συνεχούς εκπομπής (continuous wave-CW), όπως Ar^+ (514.5 nm) αλλά και φωτοδιόδοι (diode laser), όπως αυτή που εκπέμπει στα 785 nm.

2.7.2. Αποτελέσματα/ σχολιασμός

Οι εικόνες 26 και 27 παρουσιάζουν τα φάσματα Raman (χρήση laser που εκπέμπει στα 785 nm) των εμπορικών νανοσωλήνων άνθρακα (NTX-1) και των νανοσωλήνων του δείγματος S3. Αρχικά, παρατηρείται ότι και στα δύο φάσματα εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές των νανοϊνών άνθρακα (D και G κορυφές). Η G' κορυφή που εντοπίζεται περίπου στους $\sim 2600 \text{ cm}^{-1}$ αποτελεί υπέρτονο κορυφή της D. Στο δείγμα όμως των νανοσωλήνων άνθρακα του S3, υπάρχουν και οι RBM κορυφές, οι οποίες δικαιολογούνται λόγω περιοχών του δείγματος με μικρότερη διάμετρο. Σύμφωνα με την εξίσωση 1.4, συμπεραίνεται ότι υπάρχουν νανοσωλήνες άνθρακα με διάμετρο περίπου 1 nm. Η διάμετρος αυτή μπορεί να είναι είτε εσωτερική από πολυφλοιικούς είτε η πραγματική κάποιων μονοφλοιικών στο δείγμα [14].



Εικόνα 26: Φάσμα Raman για το δείγμα των εμπορικών CNTs (NTX-1)



Εικόνα 27: Φάσμα Raman για το δείγμα S3

Επίσης, υπολογίστηκε ο λόγος I_D / I_G των εντάσεων της D και G κορυφής για τα δύο δείγματα (πίνακας 5):

Πίνακας 5: Ο λόγος I_D / I_G των εντάσεων της D και G κορυφής για τα δείγματα NTX-1 και S3

<i>Δείγμα</i>	I_D / I_G
Εμπορικοί CNTs (NTX-1)	0.61
S3	0.58

Παρατηρείται ότι ο λόγος I_D / I_G είναι ελάχιστα μεγαλύτερος στο πρώτο δείγμα, γεγονός που δεν σημαίνει απαραίτητα ότι δεν υπάρχει κρυσταλλική τάξη στο δείγμα. Αντιθέτως, συμπεραίνεται ότι και τα δύο δείγματα έχουν πολύ καλή ποιότητα και ανεπτυγμένη κρυσταλλικότητα (και οι δύο λόγοι είναι μικρότεροι της μονάδας) [14].

Βιβλιογραφία 1^ο & 2^ο κεφαλαίου

1. Mukul Kumar and Yoshinori Ando, “Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 10 (2010) 3739–3758.
2. S. Musso, ‘Grown and analysis on carbon nanomaterials’, Phd Thesis, Turin.
3. Kin-tak Lau, Chong Gu, David Hui., A critical review on nanotube and nanotube/nanoclay related polymer composite materials’, *Composites: Part B* 37 (2006) 425–436.
4. S. Frank, P. Poncharal, Z.L. Wang and W.A.de Heer, ‘Carbon Nanotube Quantum Resistors’, *Science* 280 (1998) 1744.
5. Kang I, Heung YY, Kim JH, Lee JW, Gollapudi R, Subramaniam S, S. Narasimhadevara S, D. Hurd, G. R. Kirikera, V. Shanov, M. J. Schluz, D. Shi, J. Boerio, S. Mall, M. R.-Wren, ‘Introduction to carbon nanotube and nanofiber smart materials’, *Composites: Part B* 37(2006) 382-394.
6. Hone J, Whitney M, Piskoti C, Zettl A. ‘Thermal conductivity of singlewalled carbon nanotubes’ *Physical Review B* 59 (1999).
7. Mukul Kumar, Yoshinori Ando, ‘Single-wall and multi-wall carbon nanotubes from camphor - a botanical hydrocarbon’, *Diamond and Related Materials* 12 (2003) 1845–1850.
8. S. Porro, S. Musso, M. Giorcelli, A. Chiodoni, A. Tagliaferro, “Optimization of a thermal-CVD system for carbon nanotube growth”, *Physica E* 37 (2007) 16–20.
9. Simone Musso, Samuele Porro, Massimo Rovere, Mauro Giorcelli, Alberto Tagliaferro, ‘Fluid dynamic analysis of gas flow in a thermal-CVD system designed for growth of carbon nanotubes’, *Journal of Crystal Growth* 310 (2008) 477–483.
10. Skoog, Holler και Nieman, ‘Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης’, 2002.
11. Αικ. Κουραβέλου, ‘Ανάπτυξη μεθόδων παραγωγής νανοσωλήνων άνθρακα μέσω χημικής απόθεσης ατμών’, Διδακτορική Διατριβή, Πάτρα 2007.
12. G. S. B. McKee and K. S. Vecchio, ‘Thermogravimetric Analysis of Synthesis Variation Effects on CVD Generated Multiwalled Carbon Nanotubes’, *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 1179-1186.
13. J. D. Saxby, S. P. Chatfield, A. J. Palmisano, A. M. Vassallo, M. A. Wilson and L. S. K. Pang, “Thermogravimetric Analysis of Buckminsterfullerene and Related Materials in Air”, *J. Phys. Chem.* 96, 17 (1992).
14. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio και Im, ‘Raman spectroscopy of carbon nanotubes’, *Physics Reports*, 409 (2005), 47–99.
15. S. Arepalli, P. Nikolaev, O. Gorelik, V. G. Hadjiev, W. Holmes, B. Files, L. Yowell, ‘Protocol for the characterization of single-wall carbon nanotube material quality’, *Carbon* 42 (2004) 1783–1791.
16. J. H. Lehman, M. Terrones, E. Mansfield, K. E. Hurst, V. Meunier, ‘Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes’, *Carbon* 49 (2011) 2581 –2602.
17. Bruker D8 Advance, Bragg – Brantano, Manual
18. R. Philippe, B. Caussat, A. Falqui, Y. Kihn, P. Kalck, S. Bordère, D. Plee, P. Gaillard, D. Bernard, P. Serp, ‘An original growth mode of MWCNTs on alumina

- supported iron catalysts', *Journal of Catalysis* 263 (2009) 345-358.
19. K. Umbach, «Raman: theory and Raman: theory and instrumentation»

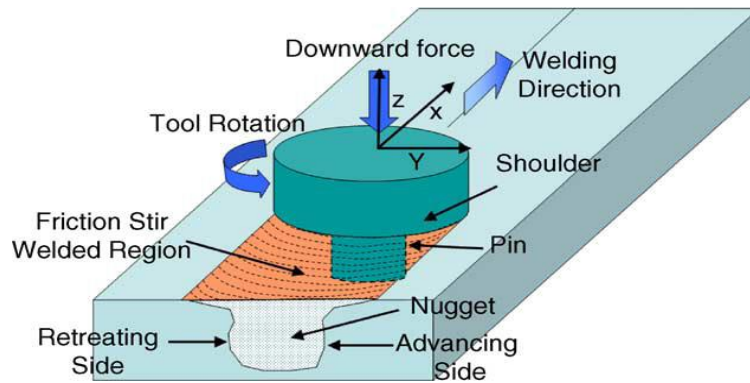
3. Μελέτη νανομηχανικών ιδιοτήτων συγκολλημένων δια τριβής μέσω ανάδευσης ανόμοιων κραμάτων του αλουμινίου χρησιμοποιώντας νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) ως μέσο ενίσχυσης

3.1. Εισαγωγή – βιβλιογραφική ανασκόπηση

Η αυξανόμενη χρήση διάφορων τύπων κραμάτων σε μια πληθώρα διαφορετικών εφαρμογών κατέστησε αναγκαία την ανάπτυξη πιο αξιόπιστων και αποτελεσματικών μεθόδων συγκόλλησης ανόμοιων μεταλλικών κραμάτων. Η συγκόλληση δια τριβής μέσω ανάδευσης (Friction Stir Welding, FSW) προέκυψε ως μία εναλλακτική τεχνική συγκόλλησης κραμάτων υψηλής αντοχής, τα οποία είναι ιδιαίτερα δύσκολο να ενωθούν με συμβατικές τεχνικές. Ενώ η μέθοδος αυτή αρχικά αναπτύχθηκε στοχεύοντας στα κράματα του αλουμινίου, στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε για την συγκόλληση μεγάλης ποικιλίας υλικών.

Κατά την συγκόλληση δια τριβής μέσω ανάδευσης πραγματοποιείται αλληλεπίδραση μεταξύ ενός μη αναλώσιμου περιστρεφόμενου εργαλείου (το οποίο αποτελείται από μία ειδικά σχεδιασμένη κεφαλή (pin) ως προέκταση ενός περιαιχενίου (shoulder)) με τα προς συγκόλληση δοκίμια, με τη σύνδεση να πραγματοποιείται μέσω της αναπτυσσόμενης λόγω τριβής θερμότητας και της παράλληλης πλαστικής παραμόρφωσης των υλικών σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των θερμοκρασιών τήξης των κραμάτων που πρόκειται να συγκολληθούν (εικ. 28). Η επαφή του περιαιχενίου με τα προς συγκόλληση υλικά έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη θερμότητας λόγω τριβής στην περιοχή της συγκόλλησης καθώς και την συγκράτηση του πλαστικοποιημένου υλικού στην περιοχή κάτω από το περιαιχένιο και οδηγεί στην πλαστικοποίηση του υλικού σε αυτές τις περιοχές.

Καθώς το εργαλείο συγκόλλησης κινείται προς την κατεύθυνση της συγκόλλησης επιβάλλει στο πλαστικοποιημένο υλικό να κινηθεί από το μπροστινό μέρος της κεφαλής στο πίσω μέρος αυτής. Με αυτόν τον τρόπο δημιουργούνται δύο διαφορετικές πλευρές στο συγκολλημένο υλικό: η προωθούμενη (Advancing Side, AS) και η υποχωρούσα (Retreating Side, RS) πλευρά. Η προωθούμενη πλευρά είναι εκείνη από την οποία η φορά της ταχύτητας συγκόλλησης ταυτίζεται με τη φορά της ταχύτητας περιστροφής. Η ροή θερμότητας (το μεγαλύτερο μέρος της οποίας παράγεται λόγω της τριβής μεταξύ του εργαλείου και των προς συγκόλληση υλικών) αυξάνει με την αύξηση της ταχύτητας περιστροφής του εργαλείου και με τη μείωση της ταχύτητας συγκόλλησης. Χαμηλή ροή θερμότητας προκαλεί την διακεκομμένη ροή των υλικών και ακατάλληλη ανάδευση γύρω από το εργαλείο, λόγω ανεπαρκούς πλαστικοποίησης των υλικών στο σημείο επαφής. Από την άλλη πλευρά, η υψηλή ροή θερμότητας προκαλεί τυρβώδη ροή υλικού γύρω από το εργαλείο, λόγω υπερβολικής πλαστικοποίησης των υλικών στο σημείο επαφής.

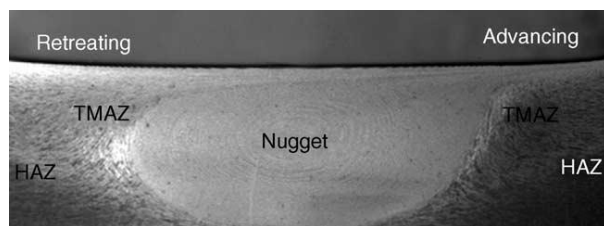


Εικόνα 28: Σχηματική αναπαράσταση της διεργασίας συγκόλλησης δια τριβής μέσω ανάδευσης (FSW).

Έχει διαπιστωθεί ότι κατά την διεργασία της συγκόλλησης δια τριβής μέσω ανάδευσης πραγματοποιούνται αλλαγές στη μικροδομή των συγκολλημένων μεταλλικών κραμάτων, οι οποίες έχουν φυσικά ως αποτέλεσμα μεταβολές στις μηχανικές ιδιότητες των υλικών. Οι μεταβολές αυτές μπορούν να μετρηθούν με τη μέθοδο της νανοδιείσδυσης (nanoindentation).

Συγκεκριμένα, κατά την συγκόλληση δια τριβής μέσω ανάδευσης δημιουργούνται τρεις διακριτές περιοχές (ζώνες) διαφορετικής μικροδομής: η ζώνη ανάδευσης (Stir Zone, SZ), η θερμομηχανικά επηρεασμένη ζώνη (Thermo-Mechanically Affected Zone, TMAZ) και η θερμικά επηρεασμένη ζώνη (Heating Affected Zone, HAZ). Αναλυτικότερα [1]:

- Στην ζώνη ανάδευσης (SZ), η οποία συχνά αναφέρεται και ως nugget zone, η έντονη πλαστική παραμόρφωση και η θερμότητα που αναπτύσσεται λόγω τριβής οδηγεί στην δημιουργία μιας ανακρυσταλλωμένης λεπτόκοκκης μικροδομής. Μάλιστα μικρότερου μεγέθους κόκκοι σχηματίζονται στην κοντά στην επιφάνεια συγκόλλησης ενώ το μέγεθος των κόκκων αυξάνεται καθώς κινούμαστε προς την βάση του συγκολλημένου υλικού. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να συσχετιστεί με την διαφορετική κατανομή της θερμοκρασίας στην ζώνη αυτή.
- Η θερμομηχανικά επηρεασμένη ζώνη (TMAZ) βρίσκεται μεταξύ της SZ και της θερμικά επηρεασμένης ζώνης (HAZ). Η περιοχή αυτή εκτίθεται τόσο σε υψηλές θερμοκρασίες όσο και σε μηχανικές τάσεις. Οι κόκκοι του μετάλλου βάσης παραμορφώνονται με αποτέλεσμα να γίνονται πιο διαμήκεις. Αν και το υλικό στην TMAZ υφίσταται πλαστικές παραμορφώσεις πλήρη ανακρυστάλλωση δεν παρατηρείται σε αυτή την ζώνη σε αντίθεση με την SZ.

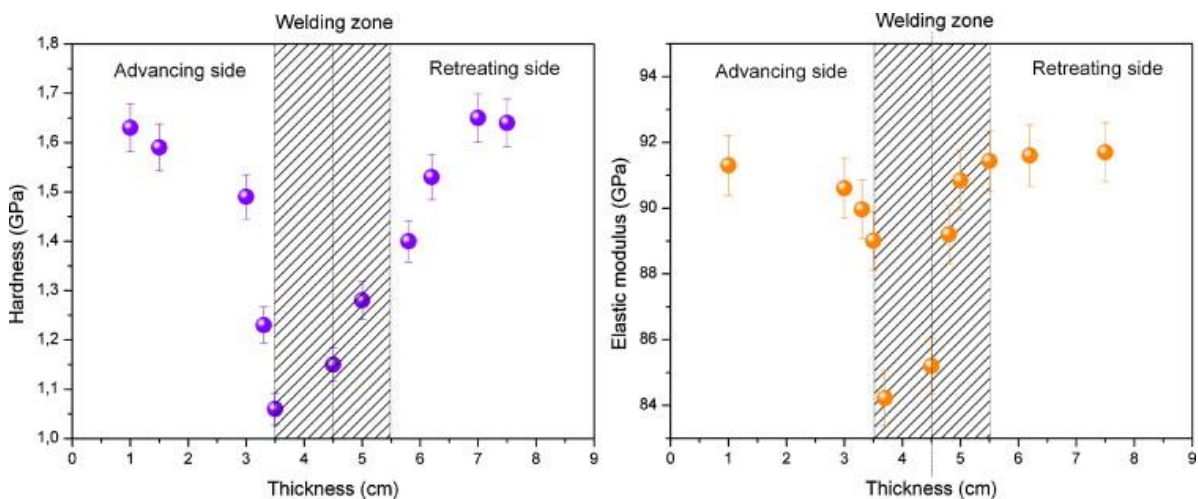


Εικόνα 29: τυπική μικρογραφία της περιοχής συγκόλλησης δύο μετάλλων όπου διακρίνονται ξεκάθαρα οι περιοχές διαφορετικής μικροδομής [1].

- Στην θερμικά επηρεασμένη ζώνη (HAZ) η οποία βρίσκεται μετά την TMAZ και κοντά στην ζώνη του βασικού μετάλλου (Base Metal) ο θερμικός κύκλος θα διαμορφώσει ανάλογα την μικροδομή του υλικού. Τονίζεται ότι στην HAZ δεν παρατηρείται καμία πλαστική παραμόρφωση. Το σχήμα των κόκκων παραμένει το ίδιο με αυτό του μετάλλου βάσης.

Οι Koumoulos *et al.* (2011) [2] μελέτησαν τις νανομηχανικές ιδιότητες στην περιοχή της συγκόλλησης δύο δοκιμίων του κράματος του αλουμινίου AA6082-T6 με την μέθοδο της νανοδιείσδυσης. Τα σημαντικότερα συμπεράσματα της μελέτης αυτής συνοψίζονται παρακάτω:

- Η διαδικασία συγκόλλησης έχει ως αποτέλεσμα την μείωση των τιμών της μετρούμενης σκληρότητας και του μέτρου ελαστικότητας στην ζώνη συγκόλλησης (stir zone) καθώς στην περιοχή καταγράφονται οι περισσότερες παραμορφώσεις (δυναμική ανακρυστάλλωση, παραγωγή μιας εξαιρετικά λεπτής ισοαξονικής δομής).
- Καταγράφονται αυξημένες τιμές σκληρότητας στην υποχωρούσα πλευρά της ζώνης συγκόλλησης (retreating side of the nugget zone) οι οποίες αποδίδονται στην ανακρυστάλλωση μιας πολύ λεπτόκοκκης δομής.
- Σημαντικό pile-up παρατηρήθηκε κατά την νανοδιείσδυση (δια μέσου των εικόνων SPM), οδηγώντας σε υπερεκτίμηση των τιμών της σκληρότητας και του μέτρου ελαστικότητας.



Εικόνα 30: Διαμήκη κατανομή της σκληρότητας και του μέτρου ελαστικότητας [2]

Η προσθήκη νανοσωματιδίων στην περιοχή της συγκόλλησης μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων. Χαρακτηριστικά αναφέρεται [3-8] ότι η προσθήκη κεραμικών νανοσωματιδίων (π.χ. SiC, TiC, Al₂O₃, κλπ.), παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές σκληρότητας και ακαμψίας, βελτιωμένες τριβολογικές ιδιότητες καθώς και αυξημένη αντοχή σε κόπωση και ερπυσμό. Ως παράδειγμα αναφέρεται ότι οι

Wang *et al.* [6] παρατήρησαν 10% αυξημένες τιμές μικροσκληρότητας σε σύνθετο αλουμινίου με νανοσωματίδια SiC σε σχέση με την μήτρα.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) είτε μονοφλοικοί (SWCNTs) είτε πολυφλοικοί (MWCNTs) αποτελούν ιδανικά υλικά ενίσχυσης λόγω των εξαιρετικών μηχανικών τους ιδιοτήτων (π.χ. μέτρο ελαστικότητας ~ 1 TPa), καθώς και των καλών θερμικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους. Με την εισαγωγή των νανοσωλήνων άνθρακα σε μεταλλικές μήτρες είναι δυνατό να παραχθούν σύνθετα μεταλλικά υλικά με σημαντικά βελτιωμένες ιδιότητες. [9-10]

Οι Izada *et al.* παρασκεύασαν σύνθετα αλουμινίου/CNTs με υψηλή περιεκτικότητα σε CNTs (50 vol.%) μέσω κατεργασίας τριβής με ανάδευση (Friction Stir Process, FSP). Η FSP είναι μια σχετικά νέα μέθοδος επεξεργασίας μετάλλων, η οποία βασίζεται στις βασικές αρχές της μεθόδου συγκόλλησης με τριβή υπό ανάδευση (FSW) και παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον ως μέθοδος κατασκευής νανοσύνθετων υλικών. Η σκληρότητα του συνθέτου αυξήθηκε κατά 200% σε σύγκριση με την μήτρα του αλουμινίου λόγω της ομοιόμορφης διασποράς των CNTs στην μήτρα του αλουμινίου.

Οι Morisada *et al.* μελέτησαν την διασπορά πολυφλοικών νανοσωλήνων άνθρακα (MWCNTs) σε κράμα μαγνησίου (AZ31), το οποίο χρησιμοποιείται στην βιομηχανία οχημάτων. Το σύνθετο MWCNTs/AZ31 παρασκευάστηκε με την μέθοδο FSP χρησιμοποιώντας τρεις διαφορετικές ταχύτητες κίνησης του περιστρεφόμενου εργαλείου (25, 50 και 100 mm/min) και στην συνέχεια ακολούθησε μελέτη των μηχανικών του ιδιοτήτων. Καλύτερη διασπορά των MWCNTs στην μήτρα παρατηρήθηκε για ρυθμό κίνησης 25 mm/min καθώς δεν παρατηρήθηκαν συσσωμάτωμα, ενώ η ταχύτητα κίνησης 100mm/min ήταν πολύ υψηλή για την παραγωγή αρκετής ροής θερμότητας ώστε να δημιουργηθεί ένα κατάλληλο ιξώδες στην μήτρα AZ31 για την διασπορά των MWCNTs. Επίσης, παρατηρήθηκε αύξηση της σκληρότητας μετά την εισαγωγή των CNTs στην μήτρα από 55 Hv σε 78 Hv ενώ ταυτόχρονα παρατηρήθηκε και μείωση του μεγέθους των κόκκων της μήτρας AZ31. [9]

3.2. Πειραματική διαδικασία

Διαδικασία συγκόλλησης

Στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία μελετήθηκαν οι νανομηχανικές ιδιότητες στην περιοχή της συγκόλλησης δύο κραμάτων του αλουμινίου “AA6082 – T6” και “AA5083 – H111”. Τα δοκίμια παρασκευάστηκαν μέσω της συγκόλλησης δια τριβής μέσω ανάδευσης και στην περιοχή της συγκόλλησης προστέθηκαν εμπορικοί νανοσωλήνες άνθρακα ως μέσο ενίσχυσης. Στον πίνακα 6 που ακολουθεί συνοψίζονται τα χαρακτηριστικά των CNTs που χρησιμοποιήθηκαν (προϊόν NTX-4 της NanoThinx).

Πίνακας 6: Χαρακτηριστικά των CNTs που χρησιμοποιήθηκαν

Χαρακτηριστικά	NTX-4
Τύπος	Thin - CNTs
Μορφή	Διασπορά σε αιθανόλη
Καθαρότητα %	≤94
Εξωτερική διάμετρος (nm)	6 – 15
Μήκος (μm)	≥10

Πριν την διεργασία της συγκόλλησης δημιουργήθηκαν στην περιοχή της ένωσης των δύο μετάλλων δύο αυλακώσεις οι οποίες στην συνέχεια πληρώθηκαν με νανοσωλήνες άνθρακα διεσπαρμένους σε αιθανόλη και καλύφθηκαν με ένα πέραςμα FSP πάσο χρησιμοποιώντας ένα εργαλείο χωρίς κεφαλή με διάμετρο περιανυχνίου 23mm (οι συνθήκες κάλυψης ήταν 750rpm περιστροφική ταχύτητα, 85mm/min εγκάρσια ταχύτητα και 3° η κλίση της γωνίας του εργαλείου). Οι συνθήκες κατά τις οποίες πραγματοποιήθηκε η συγκόλληση επιλέχθηκαν μετά από έναν αριθμό προκαταρκτικών πειραμάτων με κριτήριο την βέλτιστη διασπορά των νανοσωλήνων και παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί. Το κράμα AA5083-H111 βρισκόταν πάντα στην προωθούμενη πλευρά (AS).

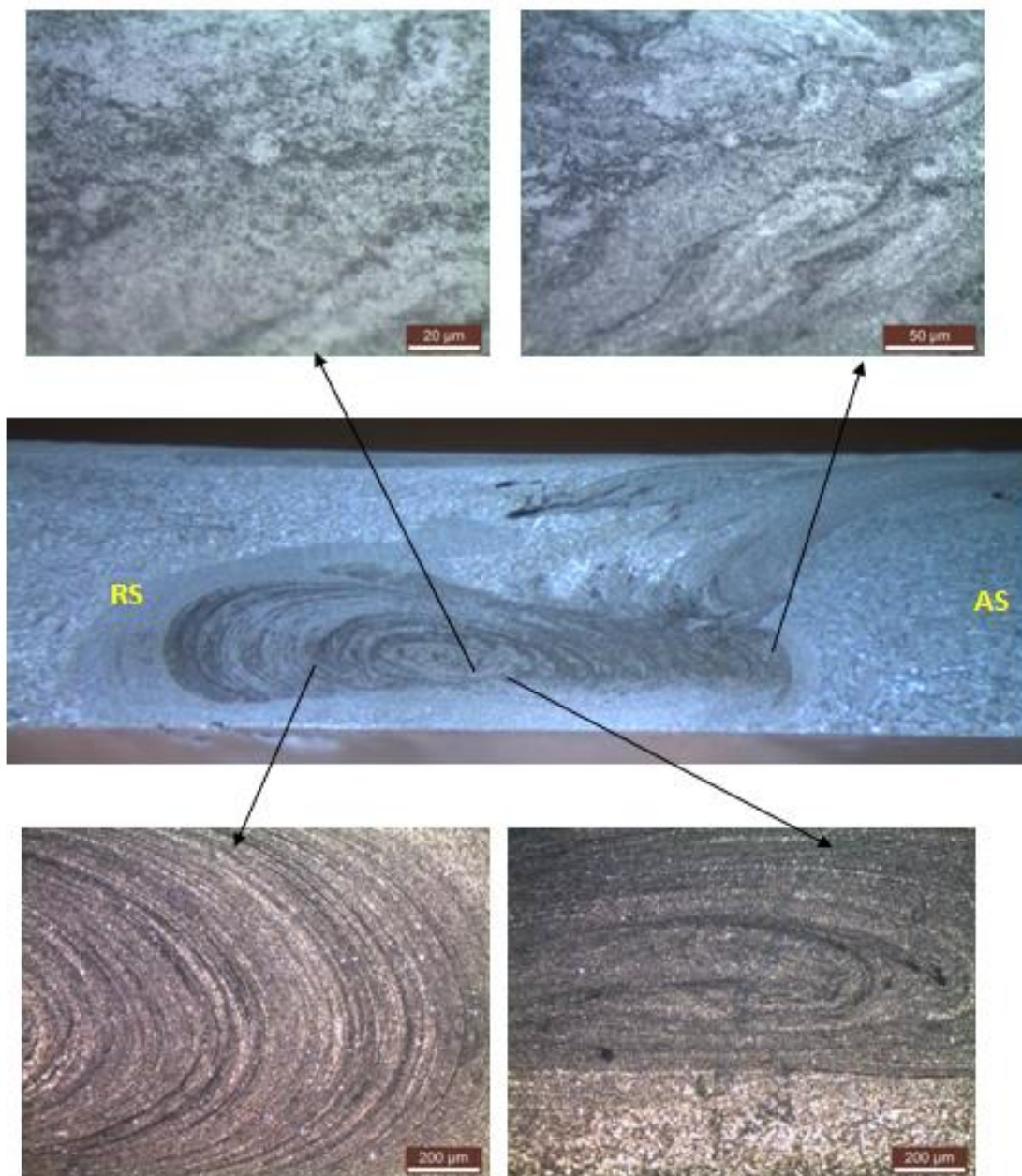


Πίνακας 7: Πειραματικές συνθήκες συγκόλλησης

Πάσα (mm)	Περιστροφική ταχύτητα (RPM)	Εγκάρσια ταχύτητα (mm/min)	Διάμετρος περιανυχνίου (mm)	Ύψος κεφαλής (mm)	Διάμετρος κεφαλής (mm)	Σχήμα κεφαλής	Κλίση γωνίας εργαλείου	Βάθος διείσδυσης κεφαλής (mm)
3 με την ίδια κατεύθυνση	1180	85	23	3	6	Κυλινδρικό σπείρωμα	3°	2.50

3.3. Δομικός χαρακτηρισμός

Ο δομικός χαρακτηρισμός του δοκιμίου στην περιοχή της συγκόλλησης έγινε με χρήση οπτικού μικροσκοπίου. Οι οπτικές φωτογραφίες από την περιοχή της συγκόλλησης παρουσιάζονται στην εικόνα 31. Η περιοχή της ζώνης ανάδευσης αποτελείται από ισοαξονικούς κόκκους με μέσο μέγεθος κόκκων $\sim 5\mu\text{m}$. Το μέγεθος αυτό είναι αρκετά μικρότερο με αυτό που αναφέρεται στην βιβλιογραφία ($\sim 13\text{nm}$) [2] ως το μέσο μέγεθος κόκκων στην ζώνη ανάδευσης, χωρίς την παρουσία του μέσου ενίσχυσης (CNTs). Αυτή η μείωση μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία των νανοσωλήνων στην περιοχή οι οποίοι εμποδίζουν την ανάπτυξη κόκκων μεγαλύτερου μεγέθους μετά από την δυναμική ανακρυστάλλωση.



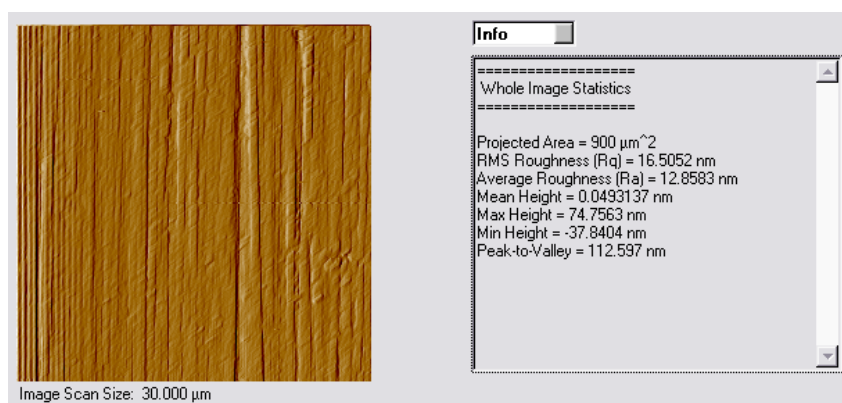
Εικόνα 31: Οπτικές φωτογραφίες της περιοχής συγκόλλησης σε διάφορες μεγενθύνσεις

3.4. Πειράματα νανοδιείσδυσης

Τα πειράματα νανοσκληρομέτρησης πραγματοποιήθηκαν με την διάταξη Hysitron Tribolab. Η διάταξη αυτή επιτρέπει την εφαρμογή φορτίων από 1 μέχρι 30.000,00 μN ενώ βασικό χαρακτηριστικό της είναι η υψηλή διακριτική ικανότητα στην καταγραφή της μετατόπισης της ακίδας (0.04nm) και του εφαρμοζόμενου φορτίου (1nN). Επιπλέον, η συγκεκριμένη διάταξη που χρησιμοποιήθηκε είναι εξοπλισμένη με ένα μικροσκόπιο σάρωσης ακίδας (Scanning Probe Microscope, SPM), με το οποίο μπορεί να ανιχνευθεί το αποτύπωμα του διεισδυτή στο υλικό. Σε όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν 10 μετρήσεις σε περιβάλλον με 45% υγρασία και θερμοκρασία 23°C, ώστε να προσδιοριστεί, για στατιστικούς λόγους, η μέση τιμή της σκληρότητας, H, και του μέτρου ελαστικότητας, E.

Κατά την διάρκεια των δοκιμών νανοσκληρομέτρησης, πραγματοποιήθηκαν πειράματα ελέγχου κάθετης μετατόπισης (displacement control) για διάφορα βάθη διείσδυσης 100-400 nm, χρησιμοποιώντας ακίδα διαμαντιού Berkovich (ακτίνα $\sim 100\text{nm}$). Ακολουθήθηκε μια τραπεζοειδής καμπύλη επιβολής φορτίου, η οποία χωρίζεται σε 3 στάδια. Στο πρώτο στάδιο η ακίδα διεισδύει στο δείγμα μέχρι ότου φτάσει στο επιθυμητό βάθος διείσδυσης, στη συνέχεια παραμένει στο μέγιστο βάθος για ορισμένο χρονικό διάστημα και τέλος επιστρέφει στην επιφάνεια. Το διάστημα κάθε σταδίου ήταν αντίστοιχα 40, 3 και 40 s. Όλες οι εικόνες SPM ελήφθησαν με ακίδα διαμαντιού Berkovich (ακτίνα $\sim 50\text{nm}$) με σκοπό να επιτευχθεί καλύτερη διακριτική ικανότητα. Οι μετρήσεις νανοσκληρομέτρησης πραγματοποιήθηκαν 1 και 2mm κάτω από την επιφάνεια συγκόλλησης στην διαμήκη διεύθυνση και στο κέντρο της ζώνης ανάδευσης στην κάθετη διεύθυνση, σε μία εγκάρσια τομή του συγκολλημένου δοκιμίου. Πριν από τις μετρήσεις πραγματοποιήθηκε βαθμονόμηση σε πρότυπο υλικό, ώστε να προσδιοριστεί η συνάρτηση της επιφάνειας επαφής [11]. Επιπλέον, η επιφάνεια του προς μέτρηση δοκιμίου υπέστη κατεργασίες λείανσης και στίλβωσης.

Η επιφάνεια του δείγματος πριν από τις μετρήσεις νανοσκληρομέτρησης μελετήθηκε με χρήση του μικροσκοπίου SPM. Όπως φαίνεται και στην εικόνα 32, η επιφάνεια του δείγματος παρουσιάζει μικρή τραχύτητα ($\sim 16.5\text{nm RMS}$ τραχύτητα) κάτι το οποίο είναι αναμενόμενο καθώς έχει υποστεί κατεργασίες λείανσης και στίλβωσης.



Εικόνα 32: Η επιφάνεια του δείγματος πριν τη νανοδιείσδυση

3.5. Ανάλυση νανοδιείσδυσης

Με βάση τη θεωρία παραμόρφωσης ελαστικού ημιχώρου, οι τιμές H και E μπορούν να εξαχθούν από πειράματα νανοδιείσδυσης (καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης) εφαρμόζοντας τη μέθοδο Oliver–Pharr [12]. Οι αναλυτικές σχέσεις για τον υπολογισμό του μέτρου ελαστικότητας από πειράματα διείσδυσης αποδείχθηκαν από τον Sneddon [17]. Συγκεκριμένα, το σύνθετο μέτρο ελαστικότητας (Reduced elastic modulus), E_r , υπολογίζεται από τη σχέση:

$$E_r = \frac{S\sqrt{\pi}}{2\beta\sqrt{A_c}} \quad (1)$$

όπου S είναι η ακαμψία κατά την αποφόρτιση (αρχική κλίση της καμπύλης αποφόρτισης σε σχήμα φορτίου-βάθους διείσδυσης στο σημείο της μέγιστης εφαρμοζόμενης δύναμης) A_c , είναι η επιφάνεια επαφής μεταξύ της ακίδας και του υποστρώματος και, β , είναι μια σταθερά που εξαρτάται από τη γεωμετρία της ακίδας ($\beta = 1,034$) [13-14]. Το μέτρο ελαστικότητας του δείγματος (Young's modulus of the specimen), E , υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (2)$$

Όπου, E είναι ο λόγος Poisson και το μέτρο ελαστικότητας του δείγματος και ν_i , E_i είναι ο λόγος Poisson και το μέτρο ελαστικότητας του εντυπωτή (για εντυπωτή από διαμάντι, $E_i = 1140$ GPa και $\nu_i = 0.07$). Στη μέθοδο Oliver-Pharr η επιφάνεια επαφής υπολογίζεται από τη σχέση:

$$A(h_c) = 24,5h_c^2 + a_1h_c + a_{1/2}h_c^{1/2} + \dots + a_{1/16}h_c^{1/16} \quad (3)$$

όπου

$$h_c = h_m - \varepsilon \frac{P_m}{S_m} \quad (4)$$

όπου, h_m , είναι το συνολικό βάθος διείσδυσης της ακίδας στο μέγιστο φορτίο, P_m , και ε είναι μια σταθερά, ίση με 0.75 για ακίδα Berkovich [13].

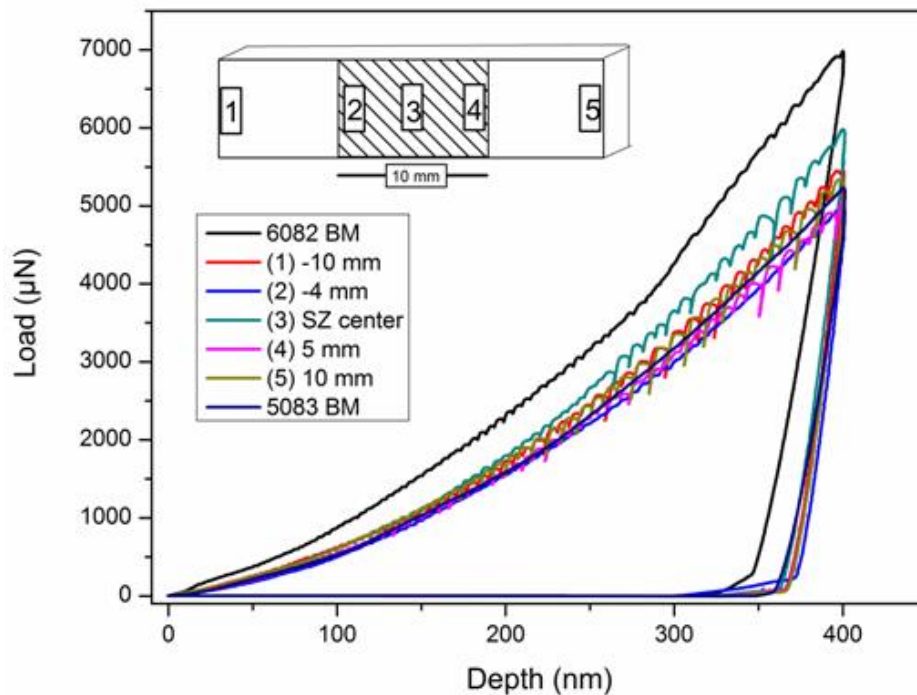
Η νανοσκληρότητα αντιστοιχεί στη μέση τάση στην επιφάνεια επαφής, συμβολίζεται με H , και εξαρτάται από τη γεωμετρία του εντυπωτή:

$$H = \frac{P_{\max}}{A_c} \quad (5)$$

3.6. Συζήτηση αποτελεσμάτων

3.6.1. Καμπύλες φόρτισης – αποφόρτισης

Στην εικόνα 33 που ακολουθεί παρουσιάζονται τυπικές καμπύλες φόρτισης – αποφόρτισης για 400 nm βάθος διεύθυνσης. Μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν τόσο για τα μέταλλα βάσης, όσο και στην περιοχή της συγκόλλησης σε διαφορετικές αποστάσεις από τη κεντρική γραμμή της ζώνης ανάδευσης (stir zone center).



Εικόνα 33: Καμπύλες φόρτισης – αποφόρτισης για διάφορες αποστάσεις από το κέντρο της ζώνης ανάδευσης, 2mm κάτω από την επιφάνεια συγκόλλησης.

Οι καμπύλες φόρτισης – αποφόρτισης παρουσιάζουν χαρακτηριστική παραμόρφωση τύπου pop-in στο τμήμα της φόρτισης και ειδικότερα στην πλευρά που βρίσκεται το κράμα AA5083 – H111. Αυτή η συμπεριφορά είναι χαρακτηριστική για το συγκεκριμένο κράμα του αλουμινίου [11], συνδέεται με το ρυθμό φόρτισης και αποδίδεται στην παραμόρφωση τύπου Portevin Le Chatelier (PLC effect). Συγκεκριμένα, το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στην αλληλεπίδραση των ατελειών του μετάλλου με τα διαλυμένα άτομα στο κράμα, φαινόμενο γνωστό και ως δυναμική γήρανση παραμόρφωσης (dynamic strain aging, DSA). Το φαινόμενο DSA προκαλεί ανομοιογενή πλαστική ροή πάνω από μία τιμή παραμόρφωσης και παρατηρείται τόσο στην μακρο-κλίμα (κατά την δοκιμή εφελκυσμού) όσο και στην νανοκλίμακα (νανοδιείσδυση) [15].

3.6.2. Νανομηχανικές ιδιότητες

Η διαμήκης κατανομή του μέτρου ελαστικότητας (Young's modulus) και της νανοσκληρότητας (nano-hardness) για αποστάσεις 1 και 2mm κάτω από την επιφάνεια συγκόλλησης παρουσιάζονται στην εικόνες 34, 35, 36 και 37 αντίστοιχα. Σημειώνεται ότι οι τιμές των νανομηχανικών ιδιοτήτων που παρουσιάζονται έχουν ληφθεί από δοκιμές νανοσκληρομέτρησης σε βάθος διείσδυσης 400nm. Οι τιμές των νανομηχανικών ιδιοτήτων για τα μέταλλα βάσης παρουσιάζονται στον πίνακα 8 που ακολουθεί:

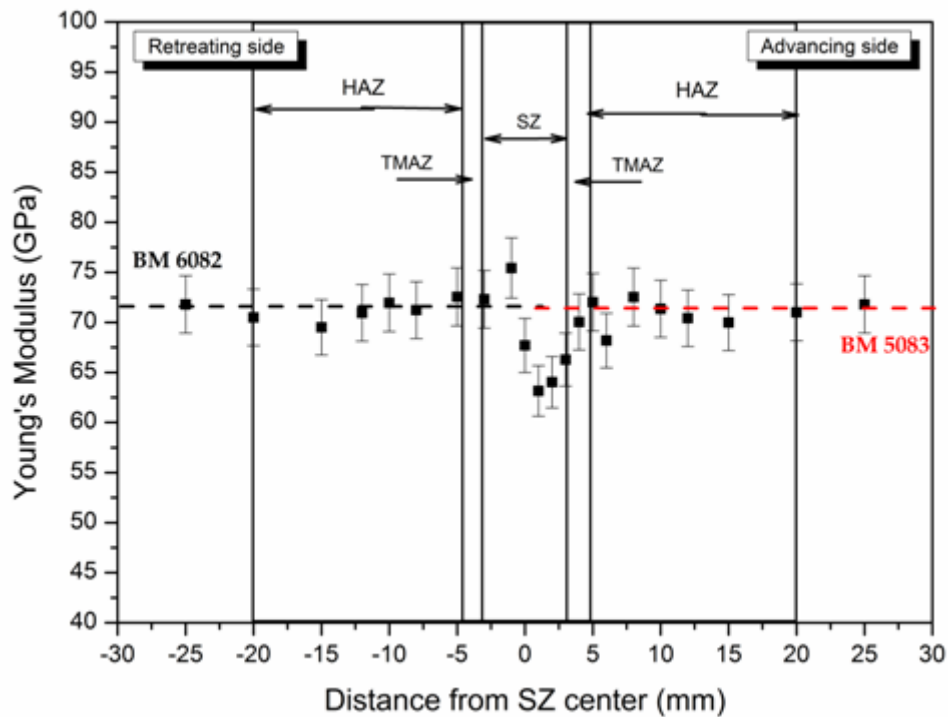
Πίνακας 8: Τιμές νανομηχανικών ιδιοτήτων για τα μέταλλα βάσης (για 400nm βάθος διείσδυσης)

Μέταλλο βάσης	Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	Νανοσκληρότητα (GPa)
AA6082 – T6	71.8	1.40
AA5083 – H111	71.8	1.20

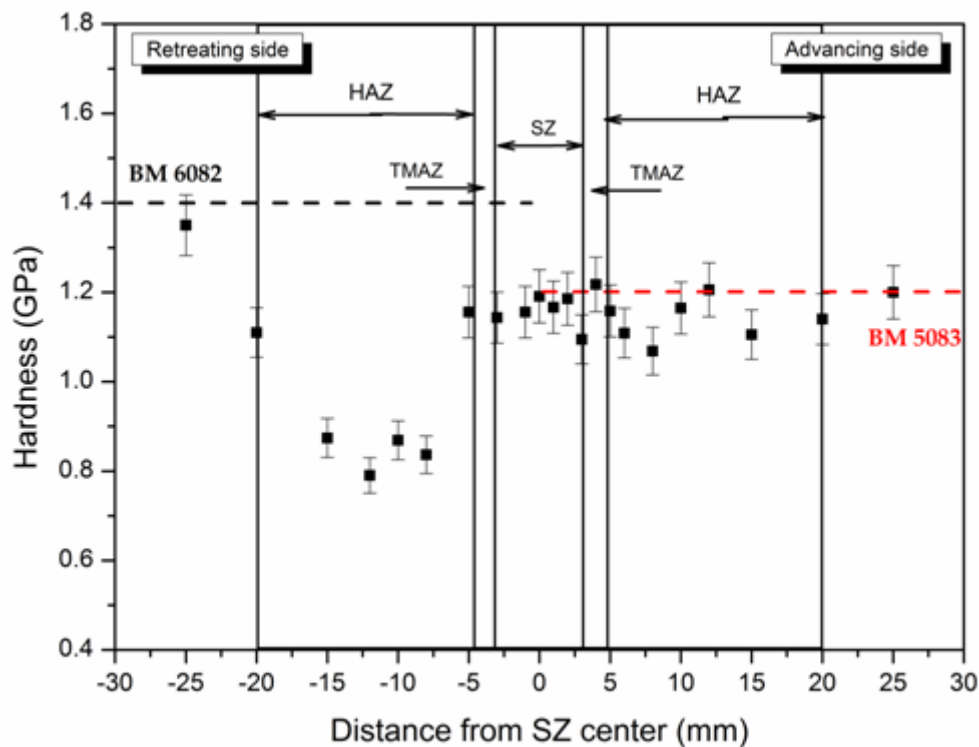
Όσον αφορά το μέτρο ελαστικότητας, παρατηρείται μία ομοιόμορφη κατανομή των τιμών σε όλο το μήκος του δείγματος, με τιμές ελαφρώς μικρότερες σε σύγκριση με τα μέταλλα βάσης. Ωστόσο σημαντικά μικρότερες τιμές καταγράφονται στην ζώνη ανάδευσης (από την προωθούμενη πλευρά) και σε απόσταση 1mm από την επιφάνεια συγκόλλησης. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία ατελειών (κενά, συσσωματώματα CNTs, κλπ.) που παρατηρούνται στην περιοχή αυτή, όπως φαίνεται και στην οπτική φωτογραφία της περιοχής αυτής (εικ. 31).

Σχετικά με την διαμήκη κατανομή της σκληρότητας, παρατηρείται ότι στην θερμικά επηρεασμένη ζώνη (HAZ) από την πλευρά του κράματος AA6082-T6 καταγράφονται σημαντικά μικρότερες τιμές σκληρότητας σε σχέση με τις τιμές του μετάλλου βάσης (μείωση της τάξης του 40%) φαινόμενο το οποίο αποδίδεται στην απώλεια της θερμικής κατεργασίας T6 κατά την διάρκεια της διαδικασίας συγκόλλησης οδηγώντας σε μείωση της μηχανικής αντοχής του υλικού. Αναλυτικότερα, σε κράματα όπως το AA6082, η αυξημένη μηχανική αντοχή που παρουσιάζουν οφείλεται στην παρουσία του κατακρημνίσματος β'' -Mg₂Si₆ το οποίο είναι σταθερό σε θερμοκρασίες μικρότερες των 200° C. Ωστόσο, οι θερμοκρασίες που αναπτύσσονται στην HAZ κατά την συγκόλληση είναι της υψηλότερες των 250° C με αποτέλεσμα την διάλυση του β'' -Mg₂Si₆ και τελικά την μείωση της σκληρότητας [16]. Με βάση την βιβλιογραφία, στην περιοχή της ζώνης ανάδευσης όπου η θερμοκρασία που αναπτύσσεται είναι μεγαλύτερη από 300° C δεν αναμένεται η παρουσία οποιουδήποτε άλλου κατακρημνίσματος MgSi σε αντίθεση με την HAZ όπου βιβλιογραφικά αναφέρεται η δημιουργία του κατακρημνίσματος β' - Mg_{1.7}Si. Οπότε, και με δεδομένες τις έντονες πλαστικές παραμορφώσεις που υφίσταται η ζώνη ανάδευσης, θα αναμενόταν ακόμη μικρότερες τιμές σκληρότητας στην περιοχή αυτή. Παρόλο αυτά στην περιοχή της ζώνης ανάδευσης καταγράφονται τιμές σκληρότητας της τάξης του 1.2 με 1.3 GPa, τιμές οι οποίες είναι ανάλογες ή και υψηλότερες σε ορισμένες περιπτώσεις από το μέταλλο βάσης AA5083-H111. Μάλιστα σημειώνεται ότι σε απόσταση 2mm από την επιφάνεια

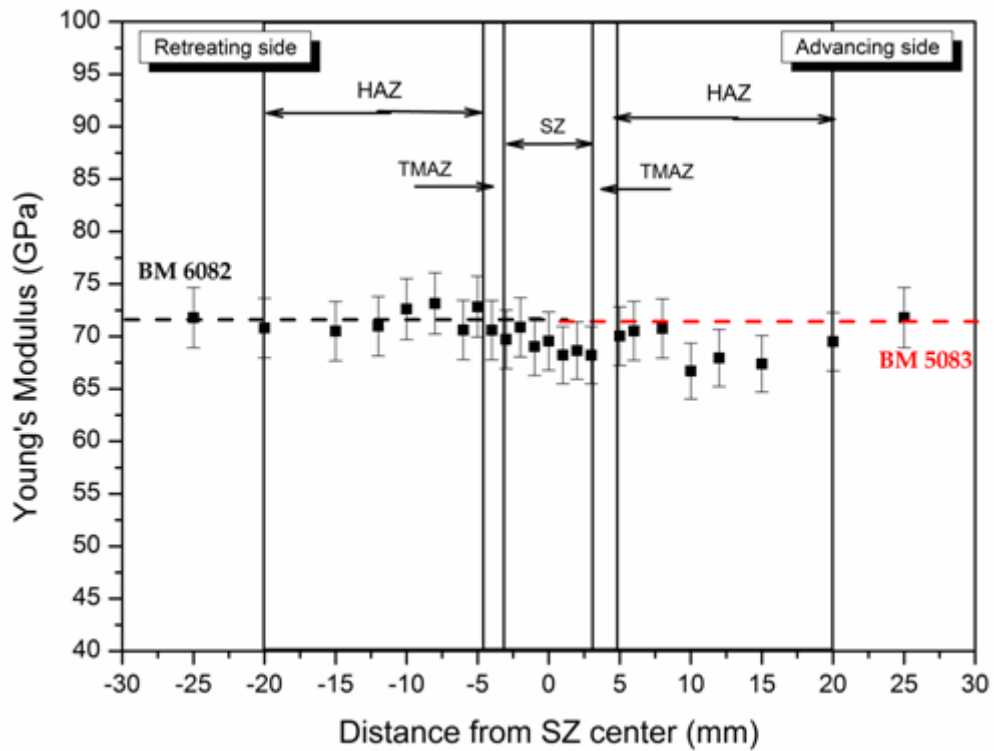
συγκόλλησης καταγράφονται οι υψηλότερες τιμές μηχανικών ιδιοτήτων. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από την παρατήρηση της εγκάρσιας κατανομής της σκληρότητας και του μέτρου ελαστικότητας, στο κέντρο της ζώνης συγκόλλησης.



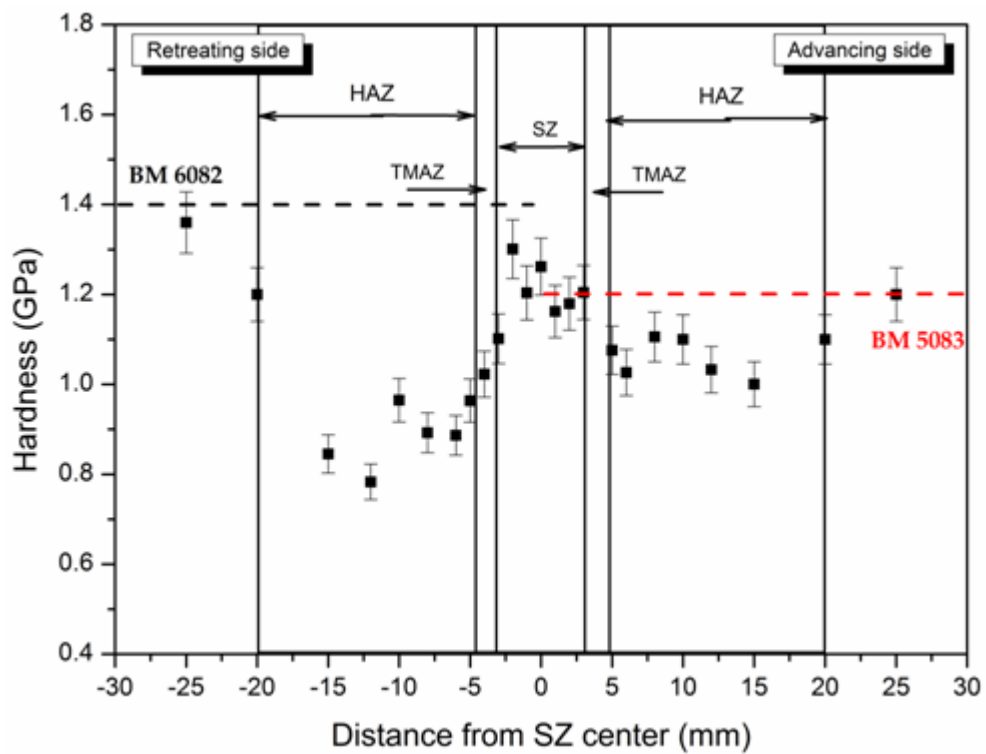
Εικόνα 34: Διαμήκη κατανομή του μέτρου ελαστικότητας (Young's modulus) σε απόσταση 1mm από την επιφάνεια συγκόλλησης και 400nm βάθος διείσδυσης.



Εικόνα 35: Διαμήκη κατανομή της νανο-σκληρότητας (nano-hardness) σε απόσταση 1mm από την επιφάνεια συγκόλλησης και 400nm βάθος διείσδυσης.

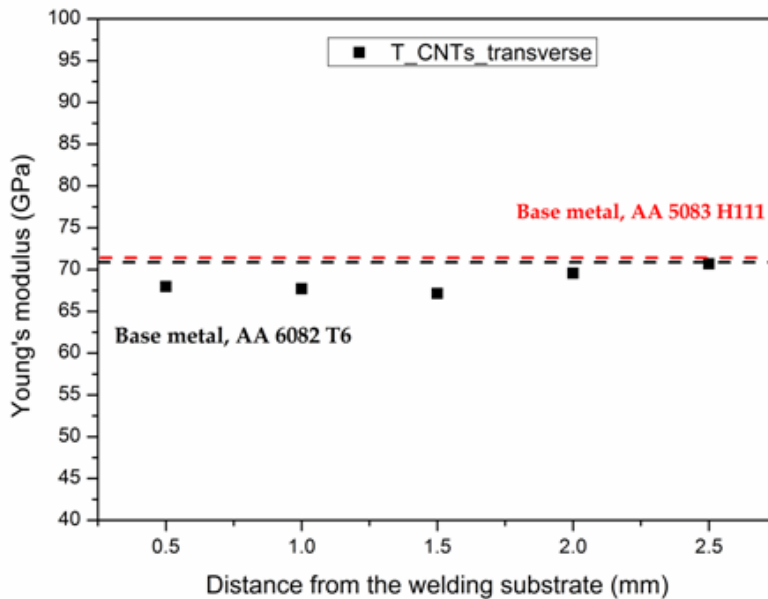


Εικόνα 36: Διαμήκη κατανομή του μέτρου ελαστικότητας (Young's modulus) σε απόσταση 2mm από την επιφάνεια συγκόλλησης και 400nm βάθος διείδυσης.

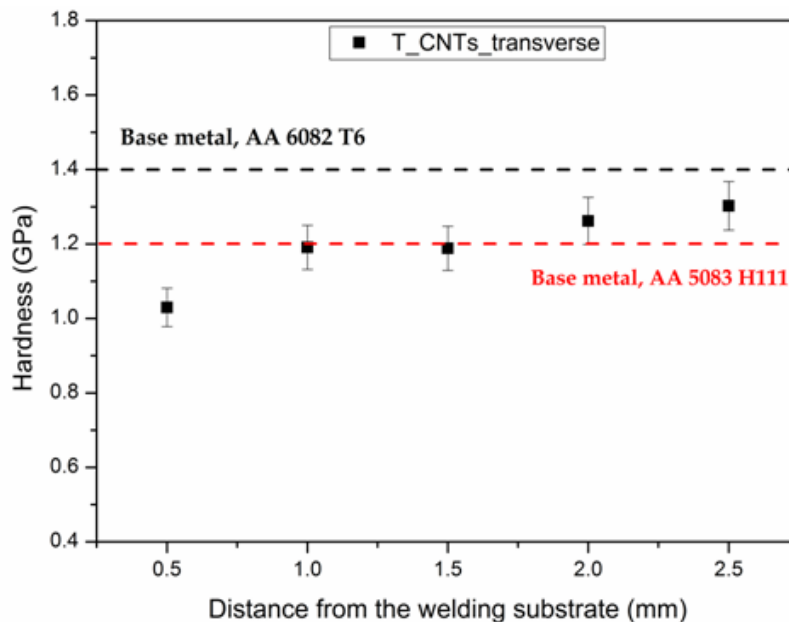


Εικόνα 37: Διαμήκη κατανομή της νανο-σκληρότητας (nano-hardness) σε απόσταση 2mm από την επιφάνεια συγκόλλησης και 400nm βάθος διείδυσης.

Στις εικόνες 38 και 39 παρουσιάζεται η εγκάρσια κατανομή του μέτρου ελαστικότητας και της σκληρότητας στο κέντρο της ζώνης ανάδευσης. Σημειώνεται ότι οι τιμές των νανομηχανικών ιδιοτήτων που παρουσιάζονται έχουν ληφθεί από δοκιμές νανοσκληρομέτρησης σε βάθος διείσδυσης 400nm. Παρατηρείται ότι τόσο οι τιμές των νανομηχανικών ιδιοτήτων του μέτρου ελαστικότητας όσο και της σκληρότητας παρουσιάζουν αύξηση καθώς αυξάνεται η απόσταση από την επιφάνεια συγκόλλησης. Μάλιστα, η σκληρότητα παρουσιάζει τιμές κατά ~10% αυξημένες σε σύγκριση με το μέταλλο βάσης. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στην σχετικά ομοιομόρφη κατανομή των νανοσωλήνων άνθρακα στην περιοχή αυτή (εικ.31).



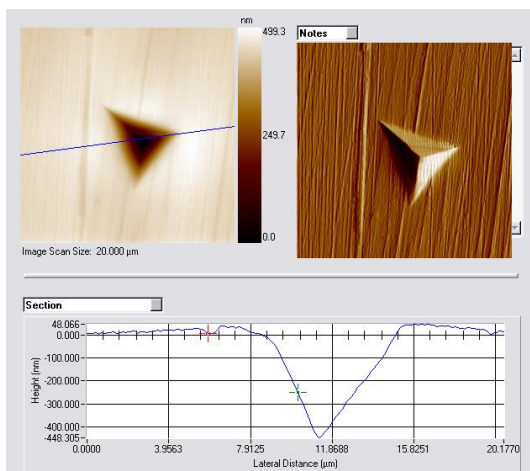
Εικόνα 38 : Εγκάρσια κατανομή του μέτρου ελαστικότητας (Young's modulus) στο κέντρο της ζώνης ανάδευσης (stir zone center) και 400nm βάθος διείσδυσης.



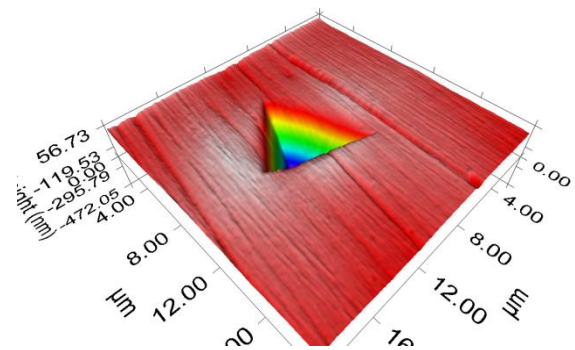
Εικόνα 39: Εγκάρσια κατανομή της νανο-σκληρότητας (nano-hardness) στο κέντρο της ζώνης ανάδευσης (stir zone center) και 400nm βάθος διείσδυσης.

3.6.3. Μελέτη Φαινομένων Pile-up/sink-in

Η επιφάνεια επαφής επηρεάζεται από την παρουσία φαινομένων pile-up και sink-in που συμβαίνουν κατά την διείδυση της ακίδας στο δείγμα. Κατά συνέπεια, αυτά τα φαινόμενα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά την εκτίμηση της επιφάνειας επαφής. Σε διαφορετική περίπτωση, η εφαρμογή του μοντέλου των Oliver – Pharr μπορεί να οδηγήσει σε σφάλματα κατά την μέτρηση των νανομηχανικών ιδιοτήτων. Ειδικότερα, κατά το pile-up παρατηρείται συσσώρευση υλικού γύρω από την περιοχή της διείδυσης και έχει ως αποτέλεσμα την υποεκτίμηση της επιφάνειας επαφής και την υπερεκτίμηση των τιμών της σκληρότητας και του μέτρου ελαστικότητας. Η παρατήρηση των φαινομένων pile-up και sink-in έγινε με την χρήση του μικροσκοπίου σάρωσης ακίδας SPM. Εικόνες SPM από το κέντρο της ζώνης συγκόλλησης καθώς και από τα δύο μέταλλα βάσης οι οποίες ελήφθησαν μετά από διείδυση με μέγιστο εφαρμοζόμενο φορτίο 10000 μN χρησιμοποιώντας ακίδα Berkovich ακτίνας 50 nm παρουσιάζονται στις εικόνες 40, 41 και 42 που ακολουθούν. Έχει παρατηρηθεί, για τα κράματα του αλουμινίου, τα φαινόμενα pile-up εξαρτώνται άμεσα από τις συνθήκες φόρτισης [17-18]. Για τον ρυθμό φόρτισης που εφαρμόστηκε, το pile-up που παρατηρήθηκε δεν ήταν έντονο και συνεπώς τα σφάλματα στις τιμές σκληρότητας και μέτρου ελαστικότητας μπορούν να θεωρηθούν αμελητέα.

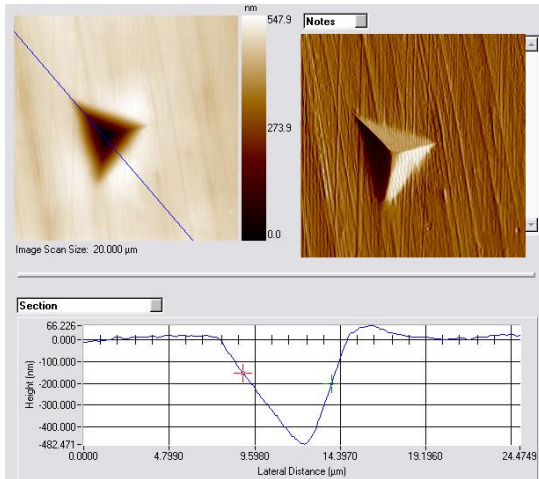


(a)

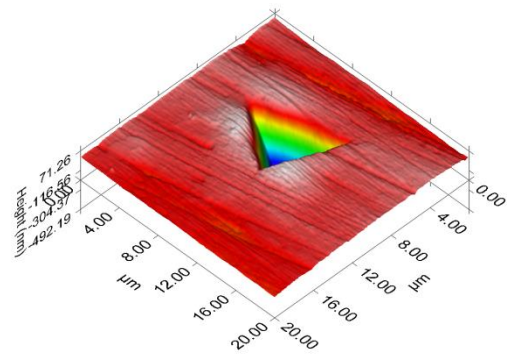


(b)

Εικόνα 40: Εικόνες SPM μετά από διείδυση με μέγιστο φορτίο 10000 μN στο κέντρο της SZ

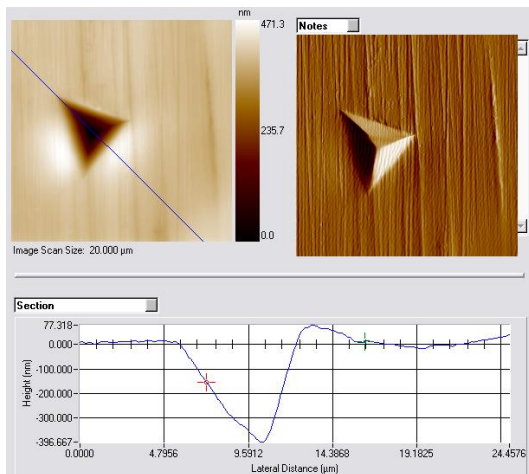


(a)

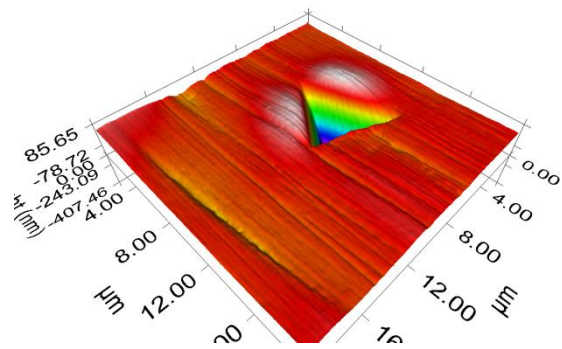


(b)

Εικόνα 41: Εικόνες SPM μετά από διείσδυση με μέγιστο φορτίο 10000μN στο μέταλλο βάσης AA5083-H111



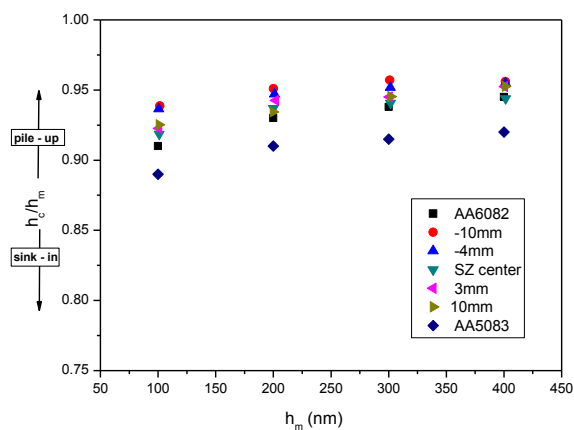
(a)



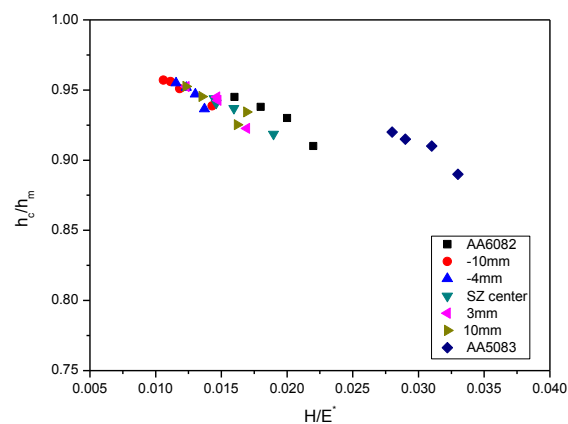
(b)

Εικόνα 42: Εικόνες SPM μετά από διείσδυση με μέγιστο φορτίο 10000μN στο μέταλλο βάσης AA6082-T6

Στην εικόνα 43 παρουσιάζεται το κανονικοποιημένο ύψος του pile-up/sink-in h_c/h_m ως προς το βάθος διείσδυσης και την κανονικοποιημένη σκληρότητα H/E^* , όπου $E^*=E/(1-\nu^2)$. Έχει αποδειχθεί ότι καθώς ο λόγος h_c/h_m προσεγγίζει την μονάδα, για μικρές τιμές του λόγου H/E^* , η παραμόρφωση του υλικού κατά την διείσδυση χαρακτηρίζεται από φαινόμενα pile-up [19]. Από την άλλη πλευρά καθώς ο λόγος αυτός προσεγγίζει το 0 για υψηλές τιμές του λόγου H/E^* , η παραμόρφωση του υλικού είναι ελαστική και χαρακτηρίζεται από φαινόμενα sink-in [20].



(a)



(b)

Εικόνα 43: Κανονικοποιημένο ύψος του pile-up/sink-in ως προς (a) βάθος διείσδυσης και (b) την κανονικοποιημένη σκληρότητα H/E^*

Βιβλιογραφία 3^{ου} κεφαλαίου

1. R.S. Mishra, Z.Y. Ma, 'Friction stir welding and processing', *Materials Science and Engineering R* 50 (2005) 1–78.
2. E.P. Koumoulos, C.A. Charitidis, N.M. Daniolos, D.I. Pantelis, 'Nanomechanical properties of friction stir welded AA6082-T6 aluminum alloy', *Materials Science and Engineering B* 176 (2011) 1585–1589.
3. A. Kurt, I. Uygur, E. Cete 'Surface modification of aluminium by friction stir processing' *Journal of Materials Processing Technology* 211 (2011) 313–317.
4. H. Uzun, 'Friction stir welding of SiC particulate reinforced AA2124 aluminium alloy matrix composite', *Mater Des*, 28 (2007) 1440-1446.
5. A.H. Feng, B.L. Xiao, Z.Y. Ma, 'Effect of microstructural evolution on mechanical properties of friction stir welded AA2009/SiC composite', *Compos Sci Technol*, 68 (2008) 2141-2148.
6. W. Wang, Q. Shi, P. Liu, H. Li, T. Li, 'A novel way to produce bulk SiCp reinforced aluminum metal matrix composites by friction stir processing', *J. Mater. Process. Technol.*, 209 (2009), 2099–2103.
7. A. Dolatkhan, P. Golbabaie, M.K. Besharati Givi, F. Molaiekiya, 'Investigating effects of process parameters on microstructural and mechanical properties of Al5052/SiC metal matrix composite fabricated via friction stir processing', *Mater Des*, 37 (2012) 458-464.
8. I.S. Lee, C.J. Hsu, C.F. Chen, N.J. Ho, P.W. Kao, 'Particle-reinforced aluminum matrix composites produced from powder mixture via friction stir processing', *Compos. Sci. Technol.*, 71 (2011) 693-698.

9. Z.Y. Liu, B.L. Xiao, W.G. Wang, Z.Y. Ma, “Singly dispersed carbon nanotube/aluminum composites fabricated by powder metallurgy combined with friction stir processing”, *Carbon* 50 (2012) 1843-1852.
10. H. E. Misak, C. A. Widener, D. Burford, R. Asmatulu, ‘Fabrication and characterization of carbon nanotube nanocomposites into 2024-T3 Al substrates via friction stir welding process’, *Journal of Engineering Materials and Technology*, 136 (2014).
11. C.A. Charitidis, D.A. Dragatogiannis, E.P. Koumoulos and I.A. Kartsonakis, ‘Residual stress and deformation mechanism of friction stir welded aluminum alloys by nanoindentation’, *Materials Science and Engineering A*. 540:0 (2012).
12. Oliver W.C., Pharr G.M., *Journal of Materials Research*. 7:6 (1992).
13. Sneddon I.N., *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. 44: 04 (1948).
14. R.B. King, *Elastic Analysis of some punch problems for a layered medium International Journal of Solids and Structures*’, 23:12 (1987).
15. S.P. Joshi, C. Eberl, B. Cao, K.T. Ramesh, K.J. Hemker, ‘On the Occurrence of Portevin–Le Châtelier Instabilities in Ultrafine-Grained 5083 Aluminum Alloys’, *Experimental Mechanics* 49 (2009), 207–218.
16. P. M. G. P. Moreira, M. A. V. de Figueiredo and P. M. S. T. de Castro: ‘Fatigue behaviour of FSW and MIG weldments for two aluminium alloys’, *Theor. Appl. Fract. Mech.*, 2007, 48, (2), 169–177.
17. E.P. Koumoulos, C.A. Charitidis, N.M. Daniolos, D.I. Pantelis, Determination of onset of plasticity (yielding) and comparison of local mechanical properties of friction stir welded aluminum alloys using the micro-and nano-indentation techniques, *Int. J. Struct. Integr.* 4 (2013) 143 – 158.
18. C.A. Charitidis, D.A. Dragatogiannis, E.P. Koumoulos, ‘A study on time dependent properties of aluminum alloy by nanoindentation technique’, *Int. J. Struct. Integr.* 4 (2013) 33 – 54.
19. R. Hill, B. Storakers, A.B. Zdunek, *Proc. Roy. Soc. Lond. A* 423(1989) 301–330., S. Biwa, B. Storakers, *J. Mech. Ph. Sol.* 43 (1995) 1303-1333.
20. Hertz H (1896). *Miscellaneous Papers by H. Hertz*, Macmillan.

4. Νανოსύνθετα πολυμερών – νανοσωλήνων άνθρακα: βιβλιογραφική ανασκόπηση

4.1. Αλληλεπιδράσεις CNTs – πολυμερών

Οι εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα τους καθιστούν ιδανικούς για ενίσχυση πολυμερικών υλικών. Συγκεκριμένα εισάγοντας τους CNTs σε πολυμερικές μήτρες επιτυγχάνεται η δημιουργία συνθέτων υλικών με βελτιωμένες μηχανικές, ηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητες τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε προηγμένες εφαρμογές ευρείας κλίμακας. Έτσι, για παράδειγμα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν στον αεροδιαστημικό τομέα λόγω της υψηλής τους αντοχής αλλά και λόγω της μικρής τους πυκνότητας, στον στρατιωτικό τομέα για την κατασκευή ισχυρότερων και ελαφρύτερων θωρακίσεων όπως κρανών και υφασμάτων, στα αθλητικά προϊόντα υψηλής απόδοσης (ισχυρότερα και ελαφρύτερα, μπαστούνια γκολφ, ρακέτες αντισφαίρισης, πλαίσια ποδηλάτων), καθώς και στον ηλεκτρονικό τομέα. Επιπλέον, η ενσωμάτωση νανοσωλήνων άνθρακα σε ένα πολυμερές μπορεί να αυξήσει την βιοσυμβατότητα του, με αποτέλεσμα να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μοσχεύματα, αλλά και για την κατασκευή ιατρικών εργαλείων [1].

Ως διεπιφάνεια μπορεί να οριστεί το τρισδιάστατο σύνορο μεταξύ του μέσου ενίσχυσης και της μήτρας. Η αλληλεπιδράσεις δύο υλικών δια μέσου της διεπιφάνειας είναι ένα αρκετά περίπλοκο φαινόμενο [2-3]. Παρά το γεγονός ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των νανοσωλήνων και της πολυμερικής μήτρας σε μοριακό επίπεδο δεν έχουν πλήρως διασαφηνιστεί, είναι ξεκάθαρο ότι η διεπιφάνεια CNTs – μήτρας έχει σημαντική επίδραση στην τελική μηχανική αντοχή του συνθέτου καθώς οι ιδιότητές της επηρεάζουν την μεταφορά φορτίων μεταξύ της μήτρας και CNTs. Για να επιτευχθεί η βέλτιστη απόδοση του νανοσυνθέτου, η αποδοτική μεταφορά φορτίων μεταξύ της μήτρας και του μέσου ενίσχυσης είναι απαραίτητη. Μια μειωμένη πρόσφυση μεταξύ του πολυμερούς και των νανοσωλήνων δεν είναι αρκετή για να υποστηρίξει υψηλά φορτία με αποτέλεσμα να μην επιτυγχάνεται ενίσχυση του πολυμερούς [4-6].

Μία ομοιόμορφη διασπορά των CNTs στην μήτρα, ως μεμονωμένοι νανοσωλήνες επικαλυμμένοι με πολυμερές, είναι απαραίτητη για να παραχθούν σύνθετα CNTs/πολυμερών με ενισχυμένες τελικές ιδιότητες. Ωστόσο, το γεγονός ότι οι νανοσωλήνες έχουν την τάση να δημιουργούν συσσωματώματα λόγω των ισχυρών ελκτικών δυνάμεων (Van der Waals) δυσκολεύει σε μεγάλο βαθμό την ομοιόμορφη διασπορά τους. Επιπλέον, η χαμηλή χημική ενεργότητα των τοιχωμάτων των CNTs οδηγεί σε ασθενείς αλληλεπιδράσεις με την μήτρα. Με σκοπό την βελτίωση της ικανότητας διασποράς των νανοσωλήνων σε διάφορες μήτρες απαιτείται η επιφανειακή τροποποίηση των CNTs, η οποία δύναται να είναι ομοιοπολική και μη – ομοιοπολική. Οι μη ομοιοπολικές τεχνικές περιλαμβάνουν τεχνικές όπως η περιέλιξη του πολυμερούς (polymer wrapping), την αύξηση της ειδικής επιφάνειας, την χρήση επιφανειοδραστικών ενώσεων και την γεφύρωση (bridging). Στην περίπτωση της

ομοιοπολικής τροποποίησης, μέσω χημικών αντιδράσεων προστίθενται στα τοιχώματα των νανοσωλήνων λειτουργικές ομάδες (π.χ. καρβοξυλομάδες) οι οποίες βελτιώνουν την αλληλεπίδραση των CNTs με την μήτρα οδηγώντας νανοςύνθετα υλικά με ενισχυμένες μηχανικές ιδιότητες. Τέλος, νανοσωλήνες με υψηλή τιμή του λόγου μήκος/διάμετρος (aspectratio) απαιτούνται για να μεγιστοποιηθεί η μεταφορά φορτίων μεταξύ της πολυμερικής μήτρας και των νανοσωλήνων [4-7].

Στην ενότητα που ακολουθεί ανακεφαλαιώνονται με βάση την βιβλιογραφία οι νανομηχανικές και νανοτριβολογικές ιδιότητες νανοςύνθετων πολυμερών υλικών με νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs).

4.2. Νανομηχανικές και νανοτριβολογικές ιδιότητες νανοςύνθετων πολυμερών με CNTs

Η νανοσκληρομέτρηση θεωρείται ως η πλέον κατάλληλη τεχνική για τον προσδιορισμό των μηχανικών ιδιοτήτων νανοςύνθετων υλικών. Λεπτομέριες σχετικές με την τεχνική αυτή παρέχονται στην ενότητα 3.5.. Η νανοσκληρομέτρηση έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως στην βιβλιογραφία για την μελέτη της μηχανικής συμπεριφοράς νανοςύνθετων πολυμερών υλικών με νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs). Ορισμένες από τις πιο πρόσφατες εργασίες που έχουν δημοσιευθεί συνοψίζονται παρακάτω:

Οι Wu et al. (2009) μελέτησαν τις νανομηχανικές ιδιότητες νανοςυνθέτων πολυδιμέθυλο-σιλοξάνης (PDMS)/MWCNTs για διαφορετικές περιεκτικότητες MWCNTs (0 και 4% κ.β.) με την μέθοδο της νανοσκληρομέτρησης. Τα νανοςύνθετα παρασκευάστηκαν με ανάμειξη των MWCNTs (διάμετρος μικρότερη των 10 nm, μήκος 1 – 2 μm) με PDMS. Το επιφανειο-δραστικό TritonX-100 χρησιμοποιήθηκε με σκοπό να βελτιωθεί ικανότητα διασποράς των MWCNTs με την πολυμερική μήτρα. Το τελικό μείγμα τοποθετήθηκε σε συνθήκες κενού για να απομακρυνθούν οι φυσαλίδες και έπειτα υπέστη σκλήρυνση (curing) στους 150°C. Τα τελικά δείγματα είχαν πάχος 200μm. Για τις μετρήσεις νανοσκληρομέτρησης χρησιμοποιήθηκε ακίδα τύπου Berkovich (οι διαστάσεις δεν διευκρινίζονται) και το μέγιστο βάθος διείσδυσης ήταν 1μm. Τα αποτελέσματα αναλύθηκαν με την μέθοδο Oliver – Pharr και έδειξαν υψηλότερες τιμές μέτρου ελαστικότητας (reduced modulus, E_r) και σκληρότητας (hardness) για το νανοςύνθετο (4% κ.β. MWCNTs). Συγκεκριμένα, έδειξαν ότι η προσθήκη 4% κ.β. MWCNTs στο PDMS οδηγεί σε αύξηση τόσο του μέτρου ελαστικότητας όσο και της σκληρότητας κατά 21.38% (από 2.17MPa σε 2.76MPa) και 25.15% (από 6.67MPa σε 8.91MPa), αντίστοιχα σε σύγκριση με το καθαρό PDMS [8].

Οι Li et al. (2004) μελέτησαν τις νανομηχανικές και νανοτριβολογικές ιδιότητες νανοςύνθετων υλικών εποξειδικής ρητίνης/SWCNTs για διαφορετικές περιεκτικότητες MWCNTs (0, 1, 3 και 5 wt%) με την μέθοδο της νανοσκληρομέτρησης και της νανοεγχάραξης αντίστοιχα. Τα νανοςύνθετα παρασκευάστηκαν προσθέτοντας νανοσωλήνες άνθρακα απλού τοιχώματος (SWCNTs) τροποποιημένους με methybenzoate groups, οι οποίοι ήταν διεσπαρμένοι σε τετραυδροφουράνιο (THF), σε διάλυμα προ-πολυμερισμένης ρητίνης (προ-πολυμερισμένη ρητίνη διαλυμένη σε THF).

Έπειτα, ο διαλύτης απομακρύνθηκε και το τελικό μίγμα υπέστη σκλήρυνση στους 170°C. Για τις μετρήσεις νανοσκληρομέτρησης ακίδα τύπου Berkovich. Το πρωτόκολλο των μετρήσεων νανοσκληρομέτρησης που ακολουθήθηκε αποτελείται από γραμμική αύξηση του εφαρμοζόμενου φορτίου μέχρι την τελική τιμή, διατήρησή του στην μέγιστη τιμή για 5sec (για να ελαχιστοποιηθεί η επίδραση των φαινόμενων ιξωδοελαστικότητας στις μετρούμενες τιμές σκληρότητας και μέτρου ελαστικότητας) και τέλος γραμμική αποφόρτιση. Μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ένα μεγάλο εύρος βαθών διείδυσης (300 – 1100 nm), ανάλογα με το μέγιστο εφαρμοζόμενο φορτίο. Τα αποτελέσματα αναλύθηκαν με την μέθοδο Oliver – Pharr. Το γεγονός ότι τόσο οι τιμές του μέτρου ελαστικότητας και της σκληρότητας δεν μεταβάλλονται σημαντικά καθώς το βάθος διείδυσης αυξάνεται υποδεικνύει μία σχετικά ομοιόμορφη διασπορά των νανωσολίων στην εποξειδική μήτρα. Επίσης, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσθήκη των SWCNTs οδηγεί σε υψηλότερες τιμές σκληρότητας και μέτρου ελαστικότητας σε σύγκριση με την μήτρα. Σημειώνεται δε ότι το μέτρο ελαστικότητας παρουσιάζει συνεχή αύξηση για περιεκτικότητες μέχρι 5% κ.β. σε αντίθεση με την σκληρότητα η οποία δεν αυξάνεται περαιτέρω για περιεκτικότητες μεγαλύτερες από 3% κ.β. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στον σχηματισμό συσσωματωμάτων που έχει ως αποτέλεσμα μικρότερες τιμές μηχανικών ιδιοτήτων από τις θεωρητικά αναμενόμενες. Ωστόσο, μία υψηλή περιεκτικότητα σε CNTs μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση του μέτρου ελαστικότητας καθώς οι CNTs παρουσιάζουν εξαιρετικά υψηλές τιμές μέτρου ελαστικότητας (~1TPa), περίπου 250 φορές μεγαλύτερο σε σχέση με την εποξειδική μήτρα.

Οι δοκιμές νανοεγχάραξης πραγματοποιήθηκαν με χρήση μίας αιχμηρής ακίδας AFM ακτίνας 15nm και τα κάθετα φορτία που εφαρμόστηκαν ήταν 5, 10 και 15 μN. Επιπλέον, με χρήση της ίδιας ακίδας πραγματοποιήθηκε σάρωση της επιφάνειας μετά την εγχάραξη ώστε να προσδιοριστεί η παραμόρφωση των υπό μελέτη δειγμάτων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το βάθος εγχάραξης αυξάνεται καθώς αυξάνεται το κάθετο φορτίο για όλες τις περιπτώσεις ενώ μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε CNTs οδηγούν σε μικρότερα βάθη εγχάραξης. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι τα δοκίμια με περιεκτικότητες 0 και 1% κ.β. παρουσίασαν πλαστική παραμόρφωση με ταυτόχρονη παρουσία φαινομένων συσσώρευσης (pile-up) στην περιοχή γύρω από το ίχνος εγχάραξης. Θραύσματα υλικού στην περιοχή της εγχάραξης δεν παρατηρήθηκαν. Σχετικά με τα δοκίμια με περιεκτικότητες 3 και 5% κ.β., αυτά παρουσίασαν θραύσματα για κάθετα φορτία μεγαλύτερα από 10 μN, ενώ το μέγεθος των θραυσμάτων αυξάνονταν με αύξηση της περιεκτικότητας σε CNTs [9].

Οι Cadek et al. (2002) χρησιμοποίησαν την τεχνική της νανοσκληρομέτρησης για να μελετήσουν τις μηχανικές ιδιότητες υμενίων (πάχους μεγαλύτερου από 1μm) πολυβινυλικής αλκοόλης (polyvinyl-alcohol, PVA) και πολύ-9-βινύλ-καρβαζόλης (poly-9-vinyl-carbazole, PVK) ενισχυμένων με MWCNTs. Το ποσοστό των MWCNTs κυμαινόταν μεταξύ 0.1 – 1% κ.β. και 1.5 – 8% κ.β. για τα νανωσύνθετα του PVA και PVK αντίστοιχα. Το πρωτόκολλο των δοκιμών νανοσκληρομέτρησης περιλαμβάνει την αύξηση του εφαρμοζόμενου φορτίου γραμμικά μέχρι τα 500μN με σταθερό ρυθμό

φόρτισης/αποφόρτισης 1 mN/min. Το βάθος διείδυσης που αντιστοιχούσε στο εφαρμοζόμενο φορτίο των 500μN ήταν μικρότερο από 200nm σε όλες τις περιπτώσεις. Το είδος της ακίδας που χρησιμοποιήθηκε δεν αναφέρεται. Παρατηρήθηκε ότι στην περίπτωση των νανοσυνθέτων του PVA το μέτρο ελαστικότητας αυξήθηκε κατά 71.4% (από 7 σε 12.5 GPa) ενώ η σκληρότητα κατά 56.7% (από 300 σε 470 MPa) για το σύνθετο με 1% MWCNTs. Σχετικά με την περίπτωση των νανοσυνθέτων του PVK παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη 8% κ.β. MWCNTs στην μήτρα οδήγησε σε μία αύξηση τόσο στις τιμές του μέτρου ελαστικότητας όσο και της σκληρότητας κατά 200% (από 2GPa σε 6GPa) και 93.5% (από 310MPa σε 600MPa), αντίστοιχα [10].

Οι Sreekanthetal. (2013) μελέτησαν τις μηχανικές ιδιότητες νανοσύνθετων υλικών πολυαιθυλενίου πολύ υψηλού μοριακού βάρους (UHMWPE) και MWCNTs, για διαφορετικές περιεκτικότητες MWCNTs (0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 και 5% κ.β.) μέσω δοκιμών νανοσκληρομέτρησης και δοκιμών μικρο-εφελκυσμού, με σκοπό να διερευνηθεί η δυνατότητα χρησιμοποίησης τους ως βιοϋλικά. Τα νανοσύνθετα παρασκευάστηκαν με ανάμειξη επιφανειακά τροποποιημένων MWCNTs με πολικές ομάδες (π.χ. ομάδες καρβοξυλίου) με καθαρό UHMWPE. Η διάμετρος των MWCNTs που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 40 – 60 nm ενώ το μήκος τους 5-20μm. Τα τελικά δοκίμια που παρασκευάστηκαν ήταν στην μορφή φύλλων πάχους 0.5mm.

Οι δοκιμές νανοσκληρομέτρησης πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας ακίδα τύπου Berkovich. Το φορτίο ασκήθηκε στο δείγμα με ρυθμό 500μN/sec φτάνοντας στην μέγιστη τιμή του, 10000μN, όπου διατηρήθηκε σταθερό για 10 sec (για την αποφυγή φαινομένων ιξωδοελαστικότητας), στην συνέχεια ακολούθησε αποφόρτιση με τον ίδιο ρυθμό μέχρι το 90% του μέγιστου εφαρμοζόμενου φορτίου όπου και παρέμεινε σταθερό για 10 sec (για την αποφυγή σφαλμάτων που συσχετίζονται με την θερμική μετατόπιση (thermal drift)) και τέλος ακολούθησε πλήρη αποφόρτιση. Το βάθος διείδυσης κυμαινόταν μεταξύ 2500 – 3500 nm (ανάλογα με το υλικό). Τα αποτελέσματα αναλύθηκαν με την μέθοδο Oliver – Pharr. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι τιμές σκληρότητας αυξάνονταν με αύξηση της περιεκτικότητας σε CNTs. Ειδικότερα, αναφέρεται ότι η σκληρότητα αυξήθηκε κατά 75% (από 26.1MPa σε 45.7MPa) με προσθήκη 2% κ.β. MWCNTs. Η ενίσχυση των τιμών σκληρότητας για τα δοκίμια με περιεκτικότητες 2.5 και 5% κ.β. ήταν 85 και 116% σε σύγκριση με το καθαρό πολυμερές, αντίστοιχα. Η τάση αυτή αποδίδεται στην αύξηση της κρυσταλλικότητας του πολυμερούς λόγω της αύξησης της περιεκτικότητας σε MWCNTs.

Σχετικά με το μέτρο ελαστικότητας η προσθήκη 2% κ.β. MWCNTs οδηγεί σε μια αύξηση της τάξης του 170% (από 0.617GPa σε 1.67GPa) ενώ όταν η περιεκτικότητα αυξάνεται σε 2.5 και 5% κ.β. η αύξηση του μέτρου ελαστικότητας είναι της τάξης του 183 και 206%, αντίστοιχα.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων νανοσκληρομέτρησης συγκρίθηκαν με τα αποτελέσματα των δοκιμών μικρο-εφελκυσμού για τα ίδια δείγματα. Βρέθηκε ότι η ανθεκτικότητα, το όριο διαρροής και το όριο θραύσης παρουσιάζουν τις βέλτιστες τιμές

τους για το δοκίμιο με 2% περιεκτικότητα σε MWCNTs. Ωστόσο, για μεγαλύτερες περιεκτικότητες οι μηχανικές ιδιότητες όγκου (αποτελέσματα δοκιμών μικροεφελκυσμού) υποβαθμίζονται σε αντίθεση με τις μηχανικές ιδιότητες της επιφάνειας (αποτελέσματα δοκιμών νανοσκληρομέτρησης) οι οποίες συνεχίζουν να αυξάνονται για περιεκτικότητες μέχρι 5% κ.β. καθώς δεν επηρεάζονται από τον σχηματισμό κενών και άλλων ατελειών που παρουσιάζονται σε περιεκτικότητες μεγαλύτερες από 5% κ.β. (λόγω της δημιουργίας περισσότερων συσσωματωμάτων από MWCNTs) [11].

Οι Mansouretal. (2013) μελέτησαν τις μηχανικές ιδιότητες νανοςύνθετων υλικών εποξειδικής μήτρας και MWCNTs, για διαφορετικές περιεκτικότητες MWCNTs (0, 0.5 και 1.0% κ.β.) μέσω δοκιμών νανοσκληρομέτρησης και δοκιμών εφελκυσμού. Οι δοκιμές νανοσκληρομέτρησης πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας ακίδα τύπου Berkovich ακτίνας 20nm. Με σκοπό να πραγματοποιηθούν διεισδύσεις σε βάθη 500 – 600nm, το εφαρμοζόμενο μέγιστο φορτίο επιλέχθηκε να είναι 4800μN. Το πρωτόκολλο των μετρήσεων νανοσκληρομέτρησης που ακολουθήθηκε αποτελείτο από γραμμική αύξηση του εφαρμοζόμενου φορτίου μέχρι την μέγιστη τιμή με ρυθμό 150μN/sec, διατήρησή του στην τιμή αυτή για 5sec (για να ελαχιστοποιηθεί η επίδραση των φαινόμενων ιξωδοελαστικότητας) και τέλος γραμμική αποφόρτιση με τον ίδιο ρυθμό. Τα αποτελέσματα αναλύθηκαν με την μέθοδο Oliver – Pharr.

Παρατηρήθηκε ότι το μέτρο ελαστικότητας αυξάνεται κατά 36.2% (από 3.9GPa σε 5.31GPa) με την προσθήκη MWCNTs σε ποσοστό 1% κ.β. ενώ η σκληρότητα κατά 18.8% (από 320 σε 380MPa). Τα αποτελέσματα των πειραμάτων νανοσκληρομέτρησης συγκρίθηκαν με τις μηχανικές ιδιότητες όγκου που ελήφθησαν από δοκιμές εφελκυσμού. Συγκεκριμένα, αναφέρεται ότι οι τιμές του μέτρου ελαστικότητας που ελήφθησαν με την τεχνική της νανοσκληρομέτρησης ήταν 14 – 18% υψηλότερες σε σχέση με αυτές από τις δοκιμές εφελκυσμού. Ειδικότερα, οι τιμές του μέτρου ελαστικότητας που ελήφθησαν μέσω των πειραμάτων εφελκυσμού ήταν 3.30, 4.50 and 4.64GPa για τα δοκίμια με περιεκτικότητες 0, 0.5 και 1% κ.β., αντίστοιχα [12].

Οι Santos et al. (2011) μελέτησαν τις νανομηχανικές ιδιότητες ενισχυμένης φωτοσκληρυνόμενης εποξειδικής – ακρυλικής ρητίνης με MWCNTs με την μέθοδο της νανοσκληρομέτρησης με σκοπό να μελετήσουν την επίδραση του χρόνου σκλήρυνσης στις μηχανικές ιδιότητες. Τα νανοςύνθετα παρασκευάστηκαν με ανάμειξη των MWCNTs σε διάφορες περιεκτικότητες (0, 0.25 και 0.75% κ.β.) με την ρητίνη με την βοήθεια υπερήχων, μηχανικής και μαγνητικής ανάδευσης. Τα τελικά δοκίμια με πάχος 0.5 ± 0.1 mm υπέστησαν σκλήρυνση για 12 και 24 ώρες χρησιμοποιώντας λαμπτήρες UV-A.

Οι δοκιμές νανοσκληρομέτρησης πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας ακίδα τύπου Berkovich. Το πρωτόκολλο των μετρήσεων νανοσκληρομέτρησης που ακολουθήθηκε αποτελείτο από γραμμική αύξηση του εφαρμοζόμενου φορτίου μέχρι την μέγιστη τιμή σε χρόνο 5 sec, διατήρησή του στην τιμή αυτή για 30 sec και τέλος γραμμική αποφόρτιση σε χρόνο πάλι 5 sec. Μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ένα μεγάλο εύρος

βαθών διείσδυσης (100 – 6000 nm), ανάλογα με το μέγιστο εφαρμοζόμενο φορτίο (0 – 50000μN). Τα αποτελέσματα αναλύθηκαν με την μέθοδο Oliver – Pharr.

Παρατηρήθηκε ότι υψηλότερες τιμές των νανομηχανικών ιδιοτήτων καταγράφηκαν στα μικρότερα βάθη διείσδυσης, τείνοντας να πάρουν μία σταθερή τιμή σε μεγαλύτερα βάθη. Όσον αφορά το δοκίμιο που υπέστη σκλήρυνση για 12 ώρες, σε μεγαλύτερα βάθη διείσδυσης, το μέτρο ελαστικότητας αυξήθηκε κατά 43.6% (από 1.81 σε 2.60GPa) και η σκληρότητα κατά 77.3% (από 75 σε 133MPa) για περιεκτικότητα σε CNTs 0.75% κ.β.. σχετικά με το δοκίμιο που υπέστη σκλήρυνση για 24 ώρες, η προσθήκη 0.25% κ.β. σε CNTs οδήγησε σε αύξηση τόσο του μέτρου ελαστικότητας όσο και της σκληρότητας κατά 13.6% (από 2.20GPa σε 2.50GPa) και 20.2% (από 114MPa σε 137MPa), αντίστοιχα. Ωστόσο, μείωση της σκληρότητας και του μέτρου ελαστικότητας κατά 9 και 6.8% αντίστοιχα παρατηρήθηκε όταν η περιεκτικότητα σε CNTs αυξήθηκε σε 0.75% κ.β.. Τέλος, οι τιμές της νανοσκληρότητας (που προσδιορίστηκαν με νανοσκληρομέτρηση) συγκρίθηκαν με τις αντίστοιχες τιμές μικροσκληρότητας (σε 245 mN μέγιστο φορτίο) και βρέθηκε ότι ήταν της ίδιας τάξης μεγέθους [13].

Οι νανομηχανικές και νανοτριβολογικές ιδιότητες νανوسύνθετων υλικών πολυαιθυλενίου πολύ υψηλού μοριακού βάρους (UHMWPE) και MWCNTs μελετήθηκαν από τους Bakshietal (2007) με την μέθοδο της νανοσκληρομέτρησης και της νανοεγχάραξης αντίστοιχα. Η διάμετρος των MWCNTs που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 10 – 40 nm ενώ το μήκος τους ~1μm. Τα νανوسύνθετα παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο ανάμειξης διαλυμάτων για διαφορετικές περιεκτικότητες MWCNTs (0 και 5% κ.β.).

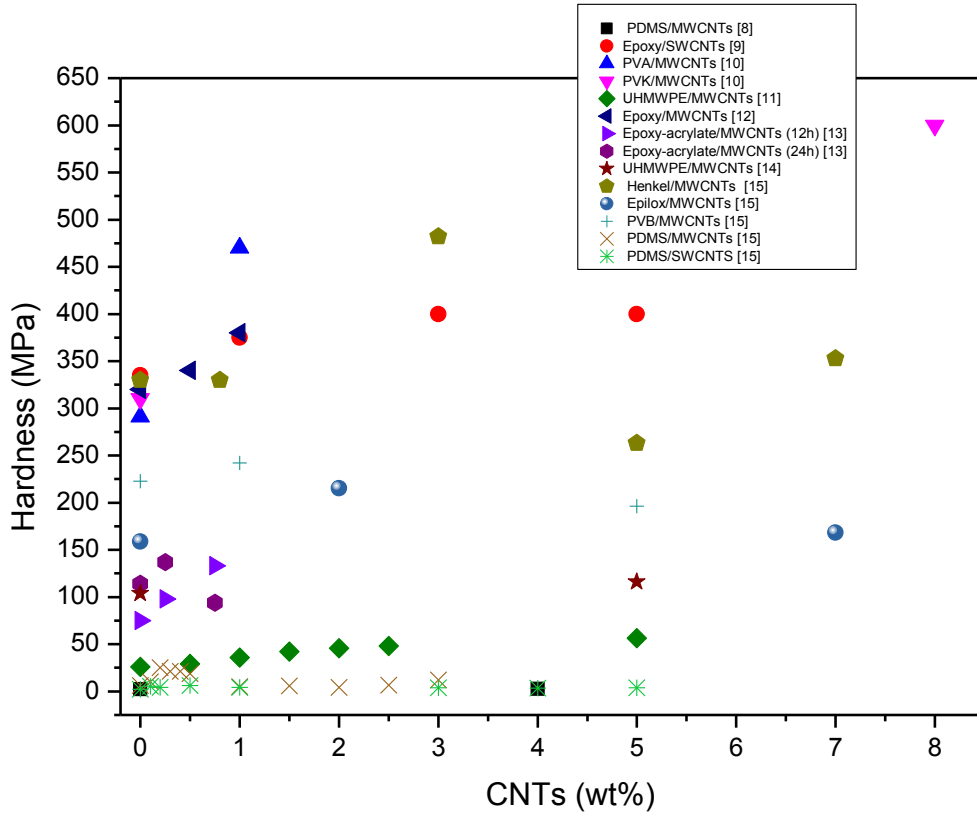
Οι δοκιμές νανοσκληρομέτρησης πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας ακίδα τύπου Berkovich ακτίνας 150nm. Το φορτίο ασκήθηκε στο δείγμα με ρυθμό 25 N/sec φτάνοντας στην μέγιστη τιμή του, 250 N, όπου διατηρήθηκε σταθερό για 10 sec και τέλος ακολούθησε αποφόρτιση με ρυθμό 25 N/sec. Τα αποτελέσματα αναλύθηκαν με την μέθοδο Oliver – Pharr. Παρατηρήθηκε ότι με την προσθήκη των νανοσωλήνων σε ποσοστό 5% κ.β. το μέτρο ελαστικότητας αυξήθηκε κατά 10% (από 2.02 σε 2.23GPa) ενώ η σκληρότητα κατά 12% (από 104 σε 116MPa) σε σύγκριση με το καθαρό πολυαιθυλένιο. Επίσης προσδιορίστηκε και η πλαστικότητα του δείγματος μέσω του δείκτη πλαστικότητας ο οποίος για ένα απόλυτα πλαστικό υλικό ισούται με 1, ενώ για τα ιξωδοελαστικά υλικά είναι μεταξύ 0 και 1. Από τις μετρήσεις προέκυψε ότι ο δείκτης πλαστικότητας του νανοσυνθέτου είναι 0.71 ενώ του πολυμερούς 0.70. Συνεπώς, η προσθήκη των νανοσωλήνων πολλαπλών τοιχωμάτων δεν αύξησε σημαντικά την πλαστικότητα του πολυμερούς.

Για τις δοκιμές νανοεγχάραξης, το μήκος διαδρομής της ακίδας ήταν 10 μm, ενώ το μέγιστο εφαρμοζόμενο φορτίο 200 μN. Ο συντελεστής τριβής (υπολογίστηκε ως ο λόγος της πλευρικής δύναμης προς το κάθετο εφαρμοζόμενο φορτίο) για το καθαρό πολυμερές προσδιορίστηκε ίσος με $0,36 \pm 0,03$ και για το νανοσύνθετο $0,51 \pm 0,02$. Διαπιστώνεται συνεπώς σημαντική αύξηση του συντελεστή τριβής λόγω της προσθήκης των νανοσωλήνων [14].

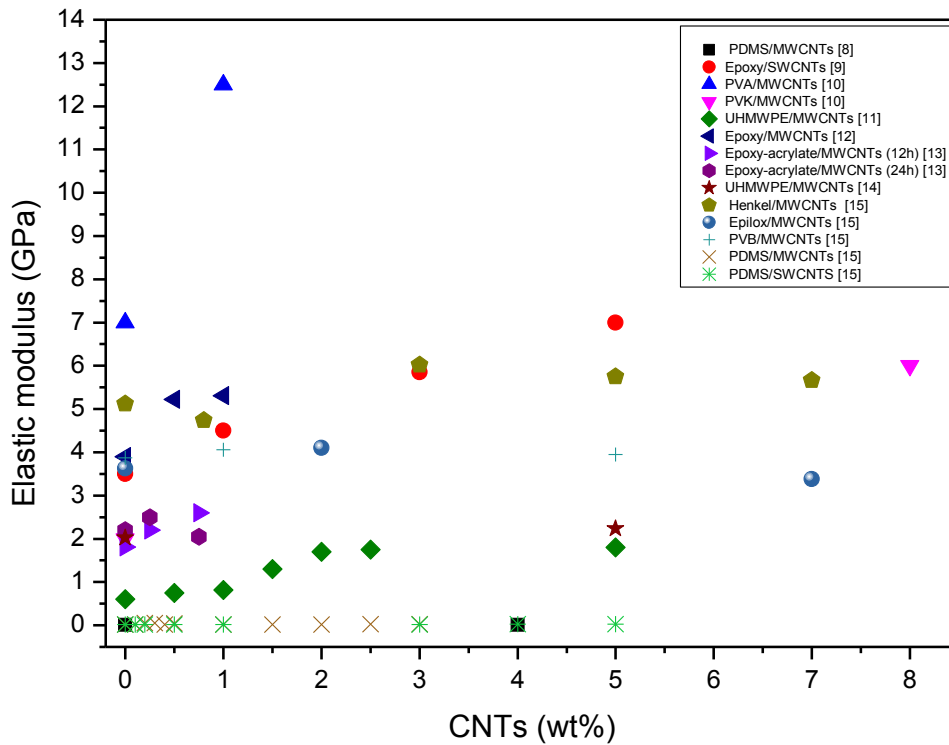
Πίνακας 9: Συγκεντρωτικός πίνακας νανομηχανικών ιδιοτήτων νανοσύνθετων πολυμερών/CNTs

Περιγραφή	Μήτρα	Μέσο ενίσχυσης	Τεχνική	Αποτελέσματα	
				Σκληρότητα	Μέτρο ελαστικότητας
PDMS/MWCNTs [8]	PDMS	MWCNTs, διάμετρος μικρότερη από 10 nm, 1-2 μμσε μήκος	Ακίδα Berkovich, 1μm βάθος διείσδυσης	Pure: 6.67 MPa 4wt.% : 8.91 MPa	Pure: 2.17 MPa 4wt.% : 2.76 MPa
Epoxy/SWCNTs [9]	Epoxy	Τροποποιημένοι SWCNTs με methybenzoate groups	Ακίδα Berkovich, 5 sec χρόνος ερπυσμού, 300 – 1100nm βάθος διείσδυσης	Pure: 320 – 350MPa 1wt.% :350 – 400MPa 3wt.% : 390 – 410 MPa 5wt.% : 390 – 410 MPa	Pure: 3.0 – 4.0 GPa 1wt.% : 4.4 – 4.6 GPa 3wt.% : 5.7 – 6.0 GPa 5wt.% : 6.9 – 7.1 GPa
PVA/MWCNTs [10]	PVA	MWCNTs	500μN μέγιστο φορτίο, 1mN/minρυθμός φόρτισης/αποφόρτισης, βάθος διείσδυσης <200 nm	Pure: 291MPa 1wt.%: 470MPa	Pure: 7GPa 1wt.%: 12.5GPa
PVK/MWCNTs [10]	PVK	MWCNTs	500μN μέγιστο φορτίο, 1mN/min ρυθμός φόρτισης/αποφόρτισης, βάθος διείσδυσης <200 nm	Pure: 310MPa 8wt.%: 600MPa	Pure: 2GPa 8wt.% : 6GPa
UHMWPE/MWCNTs [11]	UHMWPE	Τροποποιημένοι MWCNTs με πολικές ομάδες, διάμετρος 40 – 60nm και 5-20μm μήκος	Ακίδα Berkovich, 10000μN μέγιστο φορτίο, 500μN/s ρυθμός φόρτισης/αποφόρτισης, 10 secχρόνος ερπυσμού, 2500 – 3500 nmβάθος διείσδυσης	Pure: 26.1MPa 0.5wt.%: 29MPa 1wt.%: 36MPa 1.5wt.%: 42MPa 2wt.%: 45.7MPa 2.5wt.%: 48.3MPa 5wt.%: 36MPa	Pure: 0.617GPa 0.5wt.%: 0.75GPa 1wt.%: 0.82GPa 1.5wt.%: 1.30GPa 2wt.%: 1.67GPa 2.5wt.%: 1.75GPa 5wt.%: 1.80GPa
Epoxy/MWCNTs [12]	Epoxy	MWCNTs	Ακίδα Berkovich (20nm ακτίνα), 4800μN μέγιστο φορτίο, 0.15mN/sec ρυθμός φόρτισης/αποφόρτισης, 5sec χρόνος ερπυσμού, 500 – 600nm βάθος διείσδυσης	Pure: 320MPa 0.5 wt.%: 340MPa 1 wt.%: 380MPa	Pure: 3.9+/-0.12GPa 0.5 wt.%: 5.22+/-0.18GPa 1 wt.%: 5.31+/-0.22GPa
Epoxy-acrylate /MWCNTs, 12hrs [13]	Photocurable epoxy-acrylate resin	MWCNTs	Ακίδα Berkovich, 0 – 5000μN μέγιστο φορτίο, 5sec χρόνος φόρτισης/αποφόρτισης, 30sec χρόνος ερπυσμού, 0 – 6000nm βάθος διείσδυσης	Neat: 75±1MPa 0.25 wt.%:98±2MPa 0.75wt.%: 133±7MPa	Neat: 1.81±0.03GPa 0.25 wt.%: 2.20±0.04GPa 0.75wt.%: 2.60±0.09GPa
Epoxy-acrylate /MWCNTs, 24hrs [13]	Photocurable epoxy-acrylate resin	MWCNTs	Ακίδα Berkovich, 0 – 5000μN μέγιστο φορτίο, 5sec χρόνοςφόρτισης/αποφόρτισης, 30sec χρόνος ερπυσμού, 0 – 6000nm βάθος διείσδυσης	Neat: 114±9MPa 0.25 wt.%:137±2MPa 0.75wt.%: 94±5MPa	Neat: 2.20±0.09GPa 0.25 wt.%: 2.50±0.02GPa 0.75wt.%: 2.05±0.04GPa

Περιγραφή	Μήτρα	Μέσο ενίσχυσης	Τεχνική	Αποτελέσματα	
				Σκληρότητα	Μέτρο ελαστικότητας
UHMWPE/MWCNTs Films [14]	UHMWPE	MWCNTs, διάμετρος 40 – 70nm και 1μm μήκος	Ακίδα Berkovich (150nm ακτίνα), μέγιστο φορτίο 250 μN, 25μN/secρυθμός φόρτισης/αποφόρτισης, 300 – 350nm βάθος διείδυσης	0wt%: 104MPa 5wt%: 116MPa	0wt%: 2.02GPa 5wt%: 2.23GPa
Henkel/MWCNTs [15]	Henkel	MWCNTs, διάμετρος μικρότερη από 8nm, μήκος 10-30 μm	Ακίδα Berkovich (100nm ακτίνα), βάθος διείδυσης, 40 sec χρόνος φόρτισης/αποφόρτισης, 3 sec χρόνος ερπυσμού	Pure: 330MPa 0.8wt.% : 330MPa 3wt.% : 482MPa 5wt.% : 263MPa 7wt.% : 353MPa	Pure: 5.12GPa 0.8wt.% : 4.74GPa 3wt.% : 6.02GPa 5wt.% : 5.75GPa 7wt.% : 5.66GPa
Epilox/MWCNTs [15]	Epilox	MWCNTs, διάμετρος 30-50nm, μήκος 10-20 μm	Ακίδα Berkovich (100nm ακτίνα), βάθος διείδυσης, 40 sec χρόνος φόρτισης/αποφόρτισης, 3 sec χρόνος ερπυσμού	Pure: 158.6MPa 2wt.% : 215.1MPa 7wt.% : 168.3MPa	Pure: 3.63GPa 2wt.% : 4.10GPa 7wt.% : 3.38GPa
PVB/MWCNTs [15]	PVB	MWCNTs, διάμετρος μικρότερη από 8nm, μήκος 10-30 μm	Ακίδα Berkovich (100nm ακτίνα), βάθος διείδυσης, 40 sec χρόνος φόρτισης/αποφόρτισης, 3 sec χρόνος ερπυσμού	Pure: 222.6MPa 1wt.% : 242.0MPa 5wt.% : 196.4MPa	Pure: 3.87GPa 1wt.% : 4.06GPa 5wt.% : 3.95GPa
PDMS/MWCNTs [15]	PDMS	MWCNTs, διάμετρος μικρότερη από 8nm, μήκος 10-30 μm	Ακίδα Berkovich (100nm ακτίνα), βάθος διείδυσης, 40 sec χρόνος φόρτισης/αποφόρτισης, 3 sec χρόνος ερπυσμού	Pure: 6.4MPa 0.1wt.% : 10.3MPa 0.2wt.% : 25.2MPa 0.3wt.% : 21.2MPa 0.4wt.% : 21.2MPa 0.5wt.% : 18.9MPa 1wt.% : 4.9MPa 1.5wt.% : 6.0MPa 2wt.% : 4.4MPa 2.5wt.% : 6.5MPa 3wt.% : 12.1MPa	Pure: 15.4MPa 0.1wt.% : 19.9MPa 0.2wt.% : 49.4MPa 0.3wt.% : 53.6MPa 0.4wt.% : 21.7MPa 0.5wt.% : 43.2MPa 1wt.% : 13.8MPa 1.5wt.% : 14.7MPa 2wt.% : 16.1MPa 2.5wt.% : 25.5MPa 3wt.% : 26.5MPa
PDMS/SWCNTs [15]	PDMS	SWCNTs, διάμετρος 1-2nm, μήκος 0.5-2 μm	Ακίδα Berkovich (100nm ακτίνα), βάθος διείδυσης, 40 sec χρόνος φόρτισης/αποφόρτισης, 3 sec χρόνος ερπυσμού	Pure: 5.2MPa 0.1wt.% : 5.4MPa 0.2wt.% : 4.1MPa 0.5wt.% : 6.4MPa 1wt.% : 4.1MPa 3wt.% : 3.7MPa 4wt.% : 3.4MPa 5wt.% : 3.7MPa	Pure: 15.4MPa 0.1wt.% : 15.2MPa 0.2wt.% : 15.7MPa 0.5wt.% : 14.7MPa 1wt.% : 14.7MPa 3wt.% : 19.2MPa 4wt.% : 22.3MPa 5wt.% : 22.9MPa



Εικόνα 44: Τιμές σκληρότητας για νανοσύνθετα πολυμερών/CNTs



Εικόνα 45: Τιμές μέτρου ελαστικότητας για νανοσύνθετα πολυμερών/CNTs

Βιβλιογραφία 4^ο κεφαλαίου

1. Meysam Rahmat, Pascal Hubert, ‘Carbon nanotube–polymer interactions in nanocomposites: A review’, *Composites Science and Technology* 72 (2011) 72–84.
2. G. C. Papanicolaou, C. A. Charitidis, D. V. Portan, D. K. Perivoliotis, M. A. Koklioti, ‘Investigation of nanomechanical properties of multilayered hybrid nanocomposites’, *Meccanica*, DOI 10.1007/s11012-013-9871-z
3. Papanicolaou GC, Paipetis SA, Theocaris PS (1978) The concept of boundary interphase in composite mechanics. *Colloid Polymer Sci* 256:625–630
4. S.Bal and S.S Samal, ‘Carbon nanotube reinforced polymer composites–A state of the art’, *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 30, No. 4, August 2007, pp. 379–386.
5. M. Wong, M. Paramsothy, X.J. Xu, Y. Ren, S. Li, K. Liao, ‘Physical interactions at carbon nanotube–polymer interface’, *Polymer* 44 (2003) 7757–7764.
6. Jonathan N. Coleman, Umar Khan and Yurii K. Gun’ko, ‘Mechanical Reinforcement of Polymers Using Carbon Nanotubes’, *Adv. Mater.* 2006, 18, 689–706.
7. Zdenko Spitalsky, Dimitrios Tasis, Konstantinos Papagelis, Costas Galiotis, ‘Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties’, *Progress in Polymer Science* 35 (2010) 357–401.
8. Chung-Lin Wu, Hsueh-Chu Lin, Jiong-Shiun Hsu, Ming-Chuen Yip, Weileun Fang, ‘Static and dynamic mechanical properties of polydimethylsiloxane /carbon nanotube nanocomposites’, *Thin Solid Films* 517 (2009) 4895–4901
9. Xiaodong Li, Hongsheng Gao, Wally A Scrivens, Dongling Fei, Xiaoyou Xu, Michael A Sutton, Anthony P Reynolds and Michael L Myrick, ‘Nanomechanical characterization of single-walled carbon nanotube reinforced epoxy composites’, *Nanotechnology* 15 (2004) 1416–1423
10. M. Cadek, J. N. Coleman, V. Barron, K. Hedicke, and W. J. Blau, ‘Morphological and mechanical properties of carbon-nanotube-reinforced semicrystalline and amorphous polymer composites’, *Applied Physics Letters* 81, 5123 (2002); doi: 10.1063/1.1533118.
11. P.S. Rama Sreekanth, S. Kanagaraj, ‘Assessment of bulk and surface properties of medical grade UHMWPE based nanocomposites using nanoindentation and microtensile testing’, *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials* 18 (2013) 140–151.
12. G. Mansour, D. Tzetzis, K.D. Bouzakis, ‘A Nanomechanical Approach on the Measurement of the Elastic Properties of Epoxy Reinforced Carbon Nanotube Nanocomposites’ *Tribology in Industry*, Vol. 35, No. 3 (2013) 190-199.
13. Marcos N. dos Santos, Carlos V. Opelt, Fernando H. Lafratta, Carlos M. Lepienski, Sérgio H. Pezzin, Luiz A.F. Coelho, ‘Thermal and mechanical properties of a nanocomposite of a photocurable epoxy-acrylate resin and multiwalled carbon nanotubes’, *Materials Science and Engineering A* 528 (2011) 4318–4324.
14. S.R. Bakshi, K. Balani, T. Laha, J. Tercero, and A. Agarwal, ‘The nanomechanical and nanoscratch Properties of MWNT-reinforced ultrahigh-Molecular-Weight Polyethylene Coatings’, *JOM* (2007), Volume 59, Issue 7, pp 50-53.

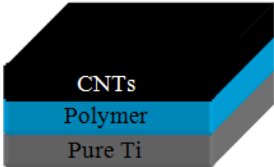
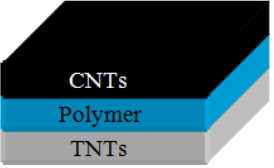
15. Elias P. Koumoulos, Pravin Jagdale, Ioannis A. Kartsonakis, Mauro Giorcelli, Alberto Tagliaferro, Constantinos A. Charitidis, 'Carbon Nanotube/Polymer Nanocomposites: A Study on Mechanical Integrity Through Nanoindentation', polymer composites (2014)

5. Μελέτη μηχανικών ιδιοτήτων πολυστρωματικών υβριδικών νανοσύνθετων Τιτανίου/πολυμερούς/νανοσωλήνων άνθρακα

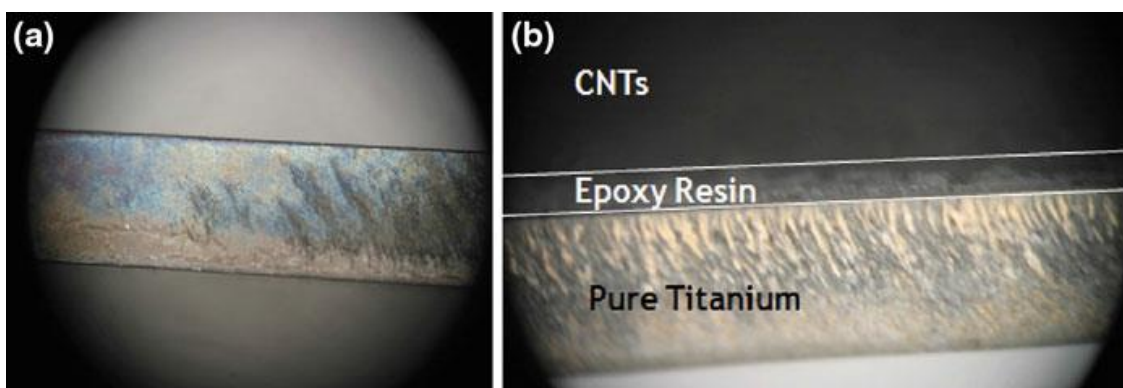
5.1. Εισαγωγή – περιγραφή δειγμάτων

Στην παρούσα μελέτη διερευνήθηκαν οι νανομηχανικές ιδιότητες πολυστρωματικών υβριδικών νανοσύνθετων υλικών. Συγκεκριμένα, τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν αποτελούντο από τρία στρώματα το εξωτερικό (external), το ενδιάμεσο (intermediate) και το αρχικό (primer). Αναλυτική περιγραφή των δοκιμίων παρουσιάζεται στον πίνακα 10.

Πίνακας 10: Περιγραφή δειγμάτων

Δοκίμιο	Περιγραφή	
A	Pure Ti_Polymer_CNTs	
B	TNTs_Polymer_CNTs	

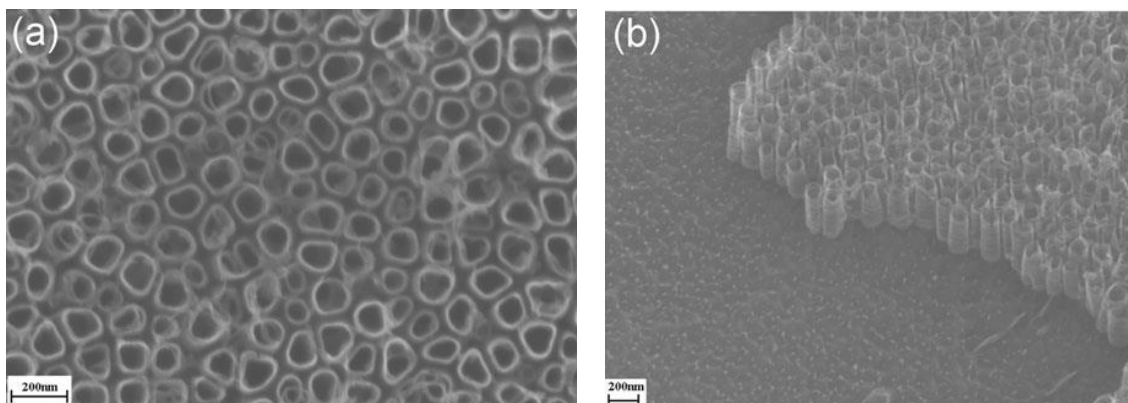
Όπως φαίνεται και από τον πίνακα 10, τα δείγματα A και B έχουν κοινό εξωτερικό (CNTs) και ενδιάμεσο στρώμα (πολυμερές) αλλά διαφορετικό αρχικό, καθαρό τιτάνιο (pureTi) και νανοσωλήνες διοξειδίου του τιτανίου (TNTs) αντίστοιχα. Το συνολικό πάχος των δειγμάτων εκτιμάται σε 1 ± 0.02 mm. Οπτική φωτογραφία του ανοδιωμένου υποστρώματος τιτανίου καθώς και του δείγματος A (PureTi_Polymer_CNTs), παρουσιάζονται στην εικόνα 46α και 46β, αντίστοιχα.



Εικόνα 46: ανοδιωμένο υπόστρωμα τιτανίου (α) και οπτική φωτογραφία του δοκιμίου A (Pure Ti_Polymer_CNTs).

5.2. Πειραματική διαδικασία

Το τιτάνιο επιλέχθηκε ως αρχικό στρώμα λόγω των εξαιρετικών μηχανικών και χημικών ιδιοτήτων τους, καθώς και λόγω των πολλών εφαρμογών του. Καθαρό τιτάνιο και ανοδιωμένο τιτάνιο στο οποίο ένα εξωτερικό στρώμα νανοσωλήνων οξειδίου του τιτανίου (TNTs) έχει συντεθεί (εικόνα 47) χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα στην παρούσα μελέτη [1].



Εικόνα 47: Νανοσωλήνες τιτανίου συντεθειμένοι με την μέθοδο της ηλεκτροχημικής ανοδίσωσης (α) πανοραμική άποψη και (β) πλάγια όψη [1]

Τα νανοσύνθετα παρασκευάστηκαν με τον συνδιασμό των εξής υλικών: καθαρό τιτάνιο, ανοδιωμένο τιτάνιο (TNTs), συσσωματωμένοι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) και εποξειδική ρητίνη. Στρώματα από τα παραπάνω υλικά συνδιάστηκαν χρησιμοποιώντας απλές και οικονομικές μεθόδους – χωρίς την χρήση οποιουδήποτε χημικού αντιδραστηρίου – με σκοπό την παρασκευή των πολυστρωματικών υβριδικών νανοσυνθέτων. Τα στρώματα συνδέονται μεταξύ τους με ισχυρές φυσικές δυνάμεις αλληλοσύνδεσης. Η επίδραση αυτών των δυνάμεων στις νανομηχανικές ιδιότητες του συνθέτου είναι σκοπός της παρούσας εργασίας.

Για την παρασκευή του στρώματος των νανοσωλήνων άνθρακα, διεσπαρμένοι σε αιθανόλη CNTs (με περιεκτικότητα 5% κ.β.) απλώθηκαν πάνω στο εκάστοτε υπόστρωμα με έγχυση και αφέθηκαν σε συνθήκες δωματίου μέχρις της πλήρους απομάκρυνσης της αιθανόλης. Μετά την εξάτμιση της αιθανόλης, ένα συμπαγές στρώμα CNTs συγκρατούμενο με ισχυρές φυσικές δυνάμεις σχηματίστηκε.

Τα πειράματα νανοσκληρομέτρησης πραγματοποιήθηκαν με την διάταξη Hysitron Tribolab. Η διάταξη αυτή επιτρέπει την εφαρμογή φορτίων από 1 μέχρι 30.000,00 μN ενώ βασικό χαρακτηριστικό της είναι η υψηλή διακριτική ικανότητα στην καταγραφή της μετατόπισης της ακίδας (0.04nm) και του εφαρμοζόμενου φορτίου (1nN). Επιπλέον, η συγκεκριμένη διάταξη που χρησιμοποιήθηκε είναι εξοπλισμένη με ένα μικροσκόπιο σάρωσης ακίδας (Scanning Probe Microscope, SPM), με το οποίο μπορεί να ανιχνευθεί το αποτύπωμα του διεισδυτή στο υλικό. Σε όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν 10 μετρήσεις σε περιβάλλον με 45% υγρασία και θερμοκρασία 23°C, ώστε να προσδιοριστεί, για στατιστικούς λόγους, η μέση τιμή της σκληρότητας,

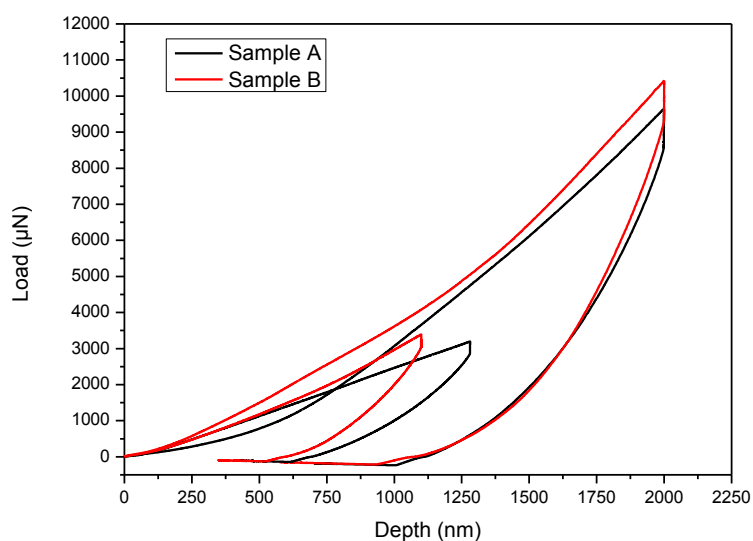
H, και του μέτρου ελαστικότητας, E.

Κατά την διάρκεια των δοκιμών νανοσκληρομέτρησης, πραγματοποιήθηκαν πειράματα ελέγχου κάθετης μετατόπισης (displacement control) για διάφορα βάθη διείσδυσης 200-2000 nm, χρησιμοποιώντας ακίδα διαμαντιού Berkovich (ακτίνα ~100nm). Ακολουθήθηκε μια τραπεζοειδής καμπύλη επιβολής φορτίου, η οποία χωρίζεται σε 3 στάδια. Στο πρώτο στάδιο η ακίδα διεισδύει στο δείγμα μέχρι όπου φτάσει στο επιθυμητό βάθος διείσδυσης, στη συνέχεια παραμένει στο μέγιστο βάθος για ορισμένο χρονικό διάστημα και τέλος επιστρέφει στην επιφάνεια. Το διάστημα κάθε σταδίου ήταν αντίστοιχα 40, 3 και 40 s. Πριν από τις μετρήσεις πραγματοποιήθηκε βαθμονόμηση σε πρότυπο υλικό, ώστε να προσδιοριστεί η συνάρτηση της επιφάνειας επαφής.

5.3. Συζήτηση αποτελεσμάτων

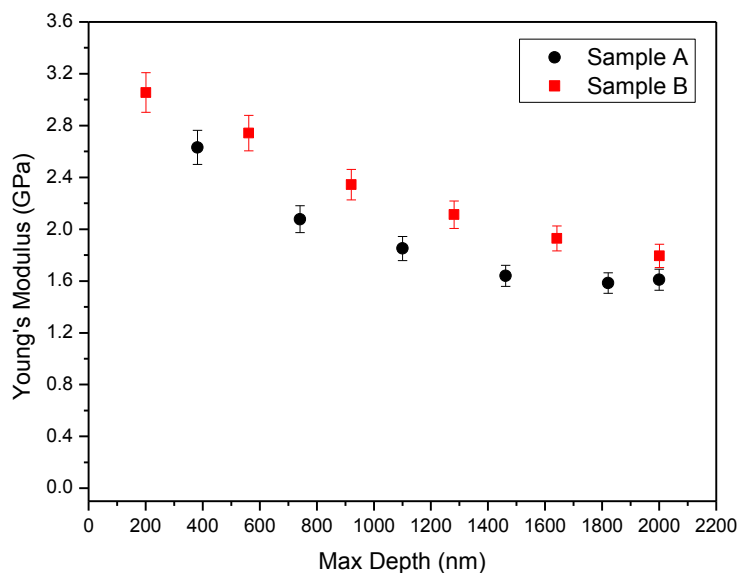
Είναι γνωστό ότι οι μηχανικές ιδιότητες των διάφορων επιστρώσεων και των λεπτών υμενίων είναι δύσκολο να μετρηθούν λόγω της επίδρασης των ιδιοτήτων του εκάστοτε κάθε φορά υποστρώματος σε αυτές [2]. Σκοπός της μελέτης αυτής είναι να διερευνηθούν οι πιθανές επιδράσεις των εσωτερικών στρωμάτων στις νανομηχανικές ιδιότητες του εξωτερικού.

Τα αποτελέσματα των δοκιμών νανοδιείσδυσης για τα δείγματα A και B παρουσιάζονται στις εικόνες 48, 49 και 50. Στην εικόνα 48 παρουσιάζονται οι καμπύλες φόρτισης – αποφόρτισης για τα δείγματα A (Pure Ti_Polymer_CNTs) και B (TNTs_Polymer_CNTs) σε διάφορα βάθη διείσδυσης. Παρατηρείται ότι το δείγμα A παρουσιάζει ελαφρώς διαφορετική συμπεριφορά σε σύγκριση με το δείγμα B καθώς απαιτείται μεγαλύτερη δύναμη για διείσδυση στο ίδιο βάθος. Αυτή η παρατήρηση είναι μία πρώτη ένδειξη ότι το αρχικό στρώμα (καθαρό τιτάνιο το A και TNTs το B) επιδρά στις ιδιότητες του εξωτερικού στρώματος.

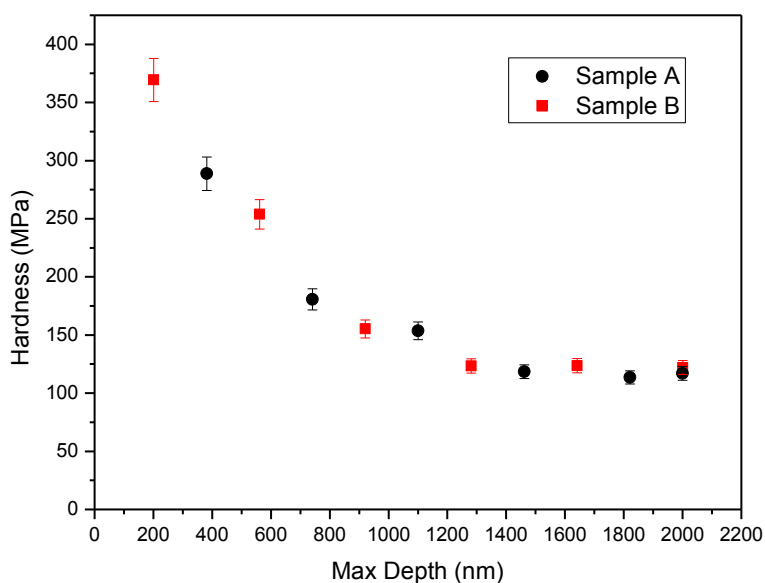


Εικόνα 48: Καμπύλες φόρτισης – αποφόρτισης για τα δείγματα A (Pure Ti_Polymer_CNTs) και B (TNTs_Polymer_CNTs) σε διάφορα βάθη διείσδυσης

Στις εικόνες 49 και 50 που ακολουθούν παρουσιάζονται το μέτρο ελαστικότητας και η σκληρότητα των δειγμάτων A και B συναρτήσει του βάθους διείσδυσης. Οι υψηλότερες τιμές μηχανικών ιδιοτήτων που καταγράφονται στα μικρότερα βάθη διείσδυσης μπορούν να αποδοθούν στο φαινόμενο μεγέθους κατά την νανοδιείσδυση (Indentation Size Effect, ISE).



Εικόνα 49: Μέτρο ελαστικότητας (Young's modulus) συναρτήσει του βάθους διείσδυσης για τα δείγματα A (Pure Ti_Polymer_CNTs) και B (TNTs_Polymer_CNTs)



Εικόνα 50: Σκληρότητα (Hardness) συναρτήσει του βάθους διείδυσης για τα δείγματα A (Pure Ti_Polymer_CNTs) και B (TNTs_Polymer_CNTs)

Από τις εικόνες 49 και 50 γίνεται ξεκάθαρο ότι το δείγμα B το οποίο έχει ως αρχικό στρώμα TNTs παρουσιάζει υψηλότερες τιμές μηχανικών ιδιοτήτων, ιδιαίτερα όσον αφορά το μέτρο ελαστικότητας, σε σχέση με το δείγμα A. Καθώς και στα δύο δείγματα το εξωτερικό στρώμα είναι CNTs, και δεδομένου ότι το μέτρο ελαστικότητας εξαρτάται άμεσα από την δομή του συνθέτου, οι αυξημένες τιμές του μέτρου ελαστικότητας έως και 15% στα μεγαλύτερα βάθη διείδυσης (πίνακας 11) για το δείγμα B οφείλονται στην παρουσία του στρώματος TNTs ως αρχικού στρώματος και συνεπώς στην διαφορετική διεπιφάνεια μεταξύ αυτού και του ενδιάμεσου στρώματος (πολυμερούς).

Πίνακας 11: Μέτρο ελαστικότητας (Young's modulus) για διάφορα βάθη διείδυσης για τα δείγματα A (PureTi_Polymer_CNTs) και B (TNTs_Polymer_CNTs)

Μέγιστο βάθος διείδυσης (nm)	Μέτρο ελαστικότητας (δείγμα A) GPa	Μέτρο ελαστικότητας (δείγμα B) GPa
400 – 500	2.64	2.87
800 – 1000	2.04	2.34
1400 – 1600	1.65	1.94

Οι νανοσωλήνες διοξειδίου του τιτανίου (TNTs) είναι αυτο-συναρμολογούμενες νανοδομές με μεγάλη σταθερότητα δομής και εξαιρετικές ιδιότητες. Λόγω της δομής βούρτσας που παρουσιάζουν ('brush like structure') προσφέρουν καλύτερη αλληλοσύνδεση στην περιοχή της διεπιφάνειας μεταξύ του αρχικού και του ενδιάμεσου στρώματος οδηγώντας στην δημιουργία νανοσυνθέτων μεγαλύτερης συνολικής δομικής σταθερότητας και βελτιωμένων μηχανικών αντοχών. Πράγματι, το πολυμερές το οποίο βρίσκεται πάνω από την 'brush like structure' των TNTs προσκολλάται με τον

κατάλληλο τρόπο σε αυτήν, προσφέροντας την ιδανική διασύνδεση μεταξύ του αρχικού στρώματος TNTs και του εξωτερικού στρώματος CNTs. Μάλιστα, αξίζει να σημειωθεί ότι το πολυμερές θεωρείται το κατάλληλο ενδιάμεσο στρώμα για να συνδέσει δύο νανοδομές με σχετικά υψηλές τιμές μηχανικών ιδιοτήτων καθώς έχει την δυνατότητα να μεταφέρει με ομοιογενή και ομαλό τρόπο φορτία από το αρχικό στρώμα στο εξωτερικό στρώμα.

Η επιλογή του ενδιάμεσου στρώματος είναι κρίσιμη για την τελική απόκριση του συνθέτου. Είναι γενικός κανόνας ότι ο συνδιασμός δύο υλικών που παρουσιάζουν υψηλές τιμές ακαμψίας οδηγεί στον σχηματισμό μη κατάλληλης διεπιφάνειας η οποία δεν είναι ικανή για αποδοτική μεταφορά φορτίων. Είναι ξεκάθαρο ότι η επιλογή του πολυμερούς σαν ενδιάμεσο στρώμα δημιουργεί τις κατάλληλες διεπιφάνειες μειώνοντας τις ασυνέχειες, διασφαλίζοντας την αποδοτική μεταφορά φορτίων από το ένα στρώμα στο άλλο.

Βιβλιογραφία 5^{ου} κεφαλαίου

1. Portan DV, Papanicolaou GC, Jiga G, Caposi M (2012) A novel experimental method for obtaining multi-layered TiO₂ nanotubes through electrochemical anodizing. *J Appl Electrochem* 42:1013–1024. doi:10.1007/s10800-012-0468-3.
2. Kim J-K, Kim D-H, Hwang P (2000) *Hardness of bi-layer films on a leadframe*. Springer, New York.

6. Συμπεράσματα – προτάσεις για μελλοντική έρευνα

6.1. Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία **συντέθηκαν νανοδομές άνθρακα** μέσω της μεθόδου της **χημικής απόθεσης ατμών**, χρησιμοποιώντας καμφορά ($C_{10}H_{16}O$) ως πηγή άνθρακα και φερροκένιο ως καταλύτη. Από την μελέτη προέκυψε ότι η **θερμοκρασίας ανάπτυξης** καθώς και η **ροή του φέροντος** αερίου παίζουν σημαντικό ρόλο στην **ποιότητα** του τελικού ανθρακούχου υλικού. Αναλυτικότερα, στους $700^{\circ}C$ αναπτύχθηκαν ινώδεις δομές άνθρακα, με ευρεία κατανομή διαμέτρων (70 - 350nm), ενώ στους $750^{\circ}C$ αναπτύχθηκαν νανοίνες άνθρακα, με διάμετρο που κυμαίνεται από 30 έως 90nm. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες ($800 - 850^{\circ}C$) συντέθηκαν νανοσωλήνες άνθρακα, με σχετικά στενή κατανομή διαμέτρων (50 - 80nm). Ωστόσο, περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας οδήγησε στην απόθεση ‘αδαμαντοειδούς’ άνθρακα (DLC). Τα πειράματα με χαμηλότερη ροή φέροντος αερίου έδειξαν σχηματισμό νανοίων άνθρακα με μεγάλη ανομοιογένεια ως προς την διάμετρο (ανεξάρτητα από την θερμοκρασία). Σύμφωνα με τα παραπάνω, με **θερμοκρασία φούρνου** ρυθμισμένη στους $800^{\circ}C$, **ροή N_2 στα 330ml/min** και **αναλογία καμφοράς/φερροκένιου 20:1** παράγονται **νανοσωλήνες άνθρακα, με σχετικά στενή κατανομή διαμέτρων** (δείγμα **S3**). Ωστόσο, η παραγωγικότητα της μεθόδου σε ανθρακούχο υλικό κρίνεται εξαιρετικά χαμηλή ($\leq 250mg$) για όλες τις πειραματικές συνθήκες. Οι ιδιότητες του δείγματος **S3** διερευνήθηκαν περαιτέρω με τη βοήθεια και άλλων τεχνικών χαρακτηρισμού (**περίθλαση ακτίνων X, θερμοσταθμική ανάλυση και φασματοσκοπία Raman**) και συγκρίθηκαν με δείγμα εμπορικών **νανοσωλήνων άνθρακα**. Τα αποτελέσματα της **θερμοσταθμικής ανάλυσης** έδειξαν μικρότερο βαθμό καθαρότητας και μικρότερη θερμοκρασία οξείδωσης για το παραγόμενο προϊόν. Η μικρότερη θερμοκρασία οξείδωσης μπορεί να αποδοθεί αφενός στον πιθανό διαφορετικό βαθμό κρυσταλλικότητας του δείγματος **S3** σε σχέση με το εμπορικό δείγμα, συμπέρασμα το οποίο υποστηρίζεται και από την **περίθλαση ακτίνων X** των δειγμάτων αλλά και στην παρουσία των μεταλλικών σωματιδίων του καταλύτη που εμπεριέχονται στο δείγμα. Ωστόσο, τα αποτελέσματα από την **περίθλαση ακτίνων X**, έδειξαν ότι και τα δύο δείγματα έχουν αναπτύξει γραφитικές δομές, αποτέλεσμα που επαληθεύεται πλήρως και από την τεχνική της φασματοσκοπίας Raman.

Νανοσωλήνες άνθρακα χρησιμοποιήθηκαν ως **μέσο ενίσχυσης σε συγκολλημένα διατριβής μέσω ανάδευσης (FSW) δοκίμια** ανόμοιων κραμάτων του αλουμινίου (AA6082-T6 και AA5083-H111). Η μελέτη των **νανομηχανικών ιδιοτήτων** στην περιοχή της συγκόλλησης έδειξε ότι η μέση τιμή της κατανομής του μέτρου ελαστικότητας ήταν κοντά σε αυτή των μετάλλων βάσης, ενώ στην ζώνη ανάδευσης, παρατηρήθηκαν **αυξημένες κατά ~10% τιμές σκληρότητας** οι οποίες αποδίδονται στην ομοιόμορφη κατανομή των **νανοσωλήνων άνθρακα** στην περιοχή αυτή. Συνεπώς, η χρήση **νανοσωλήνων άνθρακα** στην περιοχή συγκόλλησης μπορεί να συμβάλλει στην δημιουργία αξιόπιστων συγκολλήσεων για προηγμένες εφαρμογές.

Τέλος, από την μελέτη των **νανομηχανικών ιδιοτήτων πολυστρωματικών υβριδικών νανοσυνθέτων υλικών** μέσω της τεχνικής της νανοδιείσδυσης προέκυψε ότι η μηχανική απόκριση του συνθέτου εξαρτάται από την φύση των εσωτερικών στρωμάτων. Συγκεκριμένα, το νανοσύνθετο δείγμα TNTs (primer layer)–Epoxy–CNTs (external layer) παρουσίασε **βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες** συγκρινόμενο με τους άλλους συνδυασμούς και μπορεί να θεωρηθεί πιο λειτουργική δομή.

6.2. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Συστηματική μελέτη των παραγόντων που επιδρούν στην σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα χρησιμοποιώντας την μεθοδολογία **Taguchi** καθώς και τροποποίηση της πειραματικής διάταξης με στόχο τον έλεγχο του ρυθμού εξάτμισης του αντιδρώντος μίγματος απαιτούνται για τον καλύτερο έλεγχο και την βελτίωση της αποδοτικότητας της διεργασίας. Επιπλέον, μία ολοκληρωμένη **ανάλυση κύκλου ζωής** (Life Cycle Analysis) της διεργασίας δίνοντας ιδιαίτερη έμφαση στην μελέτη των **αερίων αποβλήτων** της διεργασίας κρίνεται απαραίτητη. Τέλος, με σκοπό την χρησιμοποίηση των παραγόμενων νανοσωλήνων άνθρακα για συγκεκριμένες **προηγμένες εφαρμογές** (συγκολλήσεις μετάλλων, πολυμερικά νανοσύνθετα, κλπ.) προτείνεται μελέτη των μεθόδων **επιφανειακής τροποποίησης** των **νανοσωλήνων άνθρακα**, ώστε να βελτιωθεί η συμβατότητά τους με τις εκάστοτε μήτρες.

Curriculum Vitae – Dimitrios Perivoliotis

Personal Information

Surname:	Perivoliotis
Name:	Dimitrios
Middle Name:	Konstantinos
Address:	Sofokli Venizelou 132A, 16342 Ilioupolis (Greece)
Phone:	(+30) 210-9953583 / (+30) 6956519681
E-mail:	dimperiv@chemeng.ntua.gr
Nationality:	Greek
Date of Birth:	13/07/1989

Working experience

- **10.2011 to 11.2011**

Internship at the Institute of Materials Science of National Centre for Scientific Research (NCSR) "Demokritos"

Title: "Synthesis and characterization of CuO₂ and CeMo nanocontainers"

Supervisor: G. Kordas

Education

- **10.2012 to present**

Student, School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, MSc in "Materials Science and Technology"

Thesis: "Synthesis of carbon nanotubes via chemical vapor deposition for advanced applications"

Supervisor: C. Charitidis

- **09.2011 to 07.2012**

Preparation and presentation of thesis

Title: "Synthesis and characterization of organically modified silicate coatings including nanocontainers for the corrosion protection of aluminum"

Supervisor: C. Charitidis

- **09.2007 to 10.2012**

Student, School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens
Degree: **9.40/10**

- **09.2004 to 06.2007**

Graduate, 5st High School of Ilioupolis, Degree: 19&4/13

Research activity

- 1. Tensile and microindentation properties of maxillofacial elastomers after different disinfecting procedures**

Panagiota N. Eleni, **Dimitrios Perivoliotis**, Dimitrios A. Dragatogiannis, Magdalini K. Krokida, Gregory L. Polyzois, Constantinos A. Charitidis, Ioannis Ziomas, Lawrence Gettleman

Journal of the mechanical behavior of biomedical materials 28 (2013) 147 – 155

- 2. Investigation of nanomechanical properties of multilayered hybrid nanocomposites**

G. C. Papanicolaou, C. A. Charitidis, D. V. Portan, **D. K. Perivoliotis** & M. A. Koklioti

Meccanica, DOI 10.1007/s11012-013-9871-z

- 3. Evaluation of mechanical properties of dissimilar friction stir welded aluminum alloys through micro- and nano-indentation techniques**

C.A Charitidis, **D.K. Perivoliotis**, E.P. Koumoulos, D.A. Dragatogiannis, I.A. Kartsonakis, D. Pantelis, N.M Daniolos, P. N. Karakizis

ICSAAM 2013, The 5th International Conference on Structural Analysis of Advanced Materials 23 - 26 September 2013, Island of Kos, Greece

- 4. Multilayer Epoxy Coatings Including Nanotraps and Nanocontainers for Corrosion Protection of HDG Steel**

Ioannis A. Kartsonakis, **Dimitris Perivoliotis**, Anna-Maria Routsis, Costas A. Charitidis, George Kordas

3rd International Conference of Engineering Against Failure. Kos (Greece), 26-28 June, 2013

- 5. Mechanical Nanometrology: Challenges And Future Perspectives**

M. A. Koklioti, **D. K. Perivoliotis**, A. Skarmoutsou, E. P. Koumoulos, D. A. Dragatogiannis, C. A. Charitidis

9th Panhellenic Conference on Chemical Engineering (2013)

Investigation of nanomechanical properties of multilayered hybrid nanocomposites

G. C. Papanicolaou · C. A. Charitidis ·
D. V. Portan · D. K. Perivoliotis · M. A. Koklioti

Received: 8 November 2013 / Accepted: 23 December 2013
© Springer Science+Business Media Dordrecht 2014

Abstract Nanocomposites manufactured by combining two nano-structured phases are quite rare. While industry is seeking materials to meet difficult challenges with unique properties, there is no “rule of mixtures” to identify how to mix multiple nanomaterials in a composite structure and make available all required properties. Filler–matrix adhesion and its relation to materials’ properties have been the subject of continuing study due to composites advanced applications. Further on, studies at the interphase created in the area between the constituent materials can provide important information concerning materials interaction and composites behavior; this issue becomes even more interesting when discussing about nano-interphases. In the present investigation, a study of multi-layered nanocomposites is conducted. More precisely, the following four different types of multilayered hybrid nanocomposites were manufactured and tested: Pure titanium–carbon nanotubes–epoxy; pure titanium–epoxy–carbon nanotubes; titanium dioxide nanotubes–carbon nanotubes–epoxy and

titanium dioxide nanotubes–epoxy–carbon nanotubes. The nano-mechanical properties of the above-mentioned nanocomposites were investigated using nano-indentation technique. The main conclusion of the present work is that in the case of multilayered nanocomposites, even if nanoindentation is executed on the surface of the same material, results greatly depend on the underlying substrates’ nature and their stacking sequence. Also, nano-interphases created at the contact surfaces between different layers affect the experimentally measured values of the nanomechanical properties (Young’s modulus and hardness) of multilayered nanocomposites.

Keywords Layered nanocomposites · Carbon nanotubes layers · Nanoindentation

1 Introduction

Nanomaterials and nanotechnologies attract tremendous attention in recent investigations. New physical properties and technologies both in sample preparation and device fabrication or characterization evoke on account of the development of nanoscience. Various research fields including physics, chemistry, material science, and mechanical and electrical engineering are involved in nanomaterials studying [1]. Application areas of nanomaterials vary widely from the nanoelectronic devices (nanoscaled transistors, etc.) and “tips” for scanning probe microscopes

G. C. Papanicolaou (✉) · D. V. Portan
Composite Materials Group, Department of Mechanical
and Aeronautical Engineering, University of Patras,
265 00 Patras, GR, Greece
e-mail: gpapan@mech.upatras.gr

C. A. Charitidis · D. K. Perivoliotis · M. A. Koklioti
School of Chemical Engineering, National Technical
University of Athens, 9 Heroon, Polytechniou St.,
Zografos, 157 73 Athens, GR, Greece

Panagiota N. Eleni, **Dimitrios Perivoliotis**, Dimitrios A. Dragatogiannis, Magdalini K. Krokida, Gregory L. Polyzois, Constantinos A. Charitidis, Ioannis Ziomas, Lawrence Gettleman, **Tensile and microindentation properties of maxillofacial elastomers after different disinfecting procedures**, Journal of the mechanical behavior of biomedical materials 28 (2013) 147 – 155

JOURNAL OF THE MECHANICAL BEHAVIOR OF BIOMEDICAL MATERIALS 28 (2013) 147–155



Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

www.elsevier.com/locate/jmbm



Research Paper

Tensile and microindentation properties of maxillofacial elastomers after different disinfecting procedures



Panagiota N. Eleni^{a,*}, Dimitrios Perivoliotis^d, Dimitrios A. Dragatogiannis^d, Magdalini K. Krokida^a, Gregory L. Polyzois^b, Constantinos A. Charitidis^d, Ioannis Ziomas^a, Lawrence Gettleman^c

^aLaboratory of Process Analysis and Design, Department of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, Zografou Campus, 15780 Athens, Greece

^bDivision of Removable Prosthodontics, University of Athens, Dental School, 2 Thivon Str., 11527 Athens, Greece

^cDepartment of Oral Health and Rehabilitation, School of Dentistry, University of Louisville, 501 South Preston Street, Louisville, KY 40292-0001, USA

^dLaboratory Unit of Nanoengineering and Nanotechnology, Department of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, Zografou Campus, 15780 Athens, Greece

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 April 2013

Accepted 12 July 2013

Available online 24 July 2013

Keywords:

Antimicrobial solution

CPE

Hypochlorite solution

Microwave exposure

Microindentation

Neutral soap

PDMS

Tensile

ABSTRACT

Statement of problem: Daily disinfection of maxillofacial prosthesis may reduce their service-life and lead to replacement.

Purpose: The purpose of this study was to evaluate possible alterations in the mechanical behavior of two maxillofacial elastomers after application of four different disinfection procedures.

Material and methods: The materials tested were two maxillofacial elastomers, a commercially available polydimethylsiloxane (PDMS) and an experimental chlorinated polyethylene (CPE). Different disinfection procedures such as microwave exposure, hypochlorite solution, neutral soap and a commercially antimicrobial solution, were applied for a period which simulates one year of a real service life. Mechanical behavior was investigated through tensile and microindentation tests in various depths. Mathematical models were fitted to tensile curves. Alterations in tensile parameters (maximum stress, maximum strain, elasticity and viscoelasticity parameter) were subjected to two way ANOVA and Tukey's post hoc tests ($\alpha=0.05$).

Results: Most of the tensile parameters presented significant alterations among different disinfection procedures and maxillofacial materials which became also harder. Microwave exposure caused greater changes in PDMS and CPE elastomer whereas commercial antimicrobial solution and neutral soap did not significantly affect them. Microindentation and tensile tests revealed similar changes in materials' elastic modulus and hardness whereas the observed changes were greater into smaller depths.

Conclusions: Tensile and microindentation properties of PDMS and CPE elastomers presented changes after disinfected with four different procedures. Changes in the surface of

*Corresponding author. Tel.: +30 210 7723149; fax: +30 210 7723155.

E-mail address: peleni@central.ntua.gr (P.N. Eleni).