



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ «ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ
ΥΛΙΚΩΝ»

Ερευνητική Μονάδα Προηγμένων, Συνθέτων,
Νανο-υλικών και Νανοτεχνολογίας

ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ
ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΝΕΟΛΑΚΗΣ ΜΕ ΙΝΕΣ
ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ΩΣ
ΠΡΟΔΡΟΜΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΓΙΑ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ
ΑΝΘΡΑΚΑ - ΑΝΘΡΑΚΑ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Σεμιτέκολου Διονύση

Επιβλέπων καθηγητής:

Ζουμπουλάκης Λουκάς, Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2016

Πρόλογος

Βρίσκομαι στην ευχάριστη θέση να προλογίζω την διπλωματική μου εργασία η οποία πραγματοποιήθηκε στην Ερευνητική Μονάδα Προηγμένων, Συνθέτων, Νάνο-υλικών και Νανοτεχνολογίας, στο πλαίσιο της ολοκλήρωσης των προπτυχιακών σπουδών μου στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Εκφράζεται βαθιά ευγνωμοσύνη και θερμές ευχαριστίες σε όλους όσους συνέβαλαν στην πραγματοποίηση αυτής της εργασίας. Συγκεκριμένα, στον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Ζουμπουλάκη Λουκά για την ανάθεση της διπλωματικής εργασίας, το ενδιαφέρον που υπέδειξε και την ουσιαστική υποστήριξή του κατά τη διάρκεια της εργασίας. Η παρουσία του και οι συμβουλές του αποτέλεσαν οδηγό στην προσπάθειά μου. Επίσης στον Ομότιμο Καθηγητή κ. Σιμιτζή Ιωάννη για το ενδιαφέρον, που έδειξε και τις χρήσιμες συμβουλές του κατά τη διάρκεια των πειραμάτων και της συγγραφής της παρούσας εργασίας.

Πολλές ευχαριστίες ακόμη οφείλω στην Διδάκτορα και συνεργάτη κ. Μαρκέλλα Πιζάνια, γιατί η συμβολή της τόσο κατά το πειραματικό, όσο και κατά το συγγραφικό στάδιο αυτής της εργασίας ήταν κάτι παραπάνω από καταλυτική. Με τις συμβουλές και τις παρατηρήσεις της, με βοήθησε να ξεπεράσω τις δυσκολίες, που αντιμετώπισα και να διευρύνω το επιστημονικό μου πεδίο.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την Ε.Δ.Ι.Π. κ. Παντελίτσα Γεωργίου, την Ε.Τ.Ε.Π. κ. Ειρήνη Κανελλοπούλου και τον Ε.Δ.Ι.Π. κ. Σπύρο Σούλη για την βοήθεια τους και το όμορφο κλίμα συνεργασίας και τις ευχάριστες συνθήκες που δημιούργησαν σε όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας αυτής.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω την οικογένεια μου, για την ηθική συμπαράσταση και υποστήριξη τους.

Σεμιτέκολος Διονύσης

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	5
ABSTRACT.....	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΠΟΛΥΜΕΡΗ.....	8
1.1 Γενικά.....	8
1.2 Θερμοπλαστικά πολυμερή.....	9
1.3 Θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή.....	9
1.4 Ελαστομερή πολυμερή.....	10
1.5 Ρητίνη Φαινόλης – Φορμαλδεΰδης.....	10
1.5.1 Παρασκευή φαινολικών ρητινών.....	11
1.5.2 Παραγωγή νεολάκης.....	14
1.5.3 Σκλήρυνση φαινολικών ρητινών.....	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ / ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	16
2.1 Ίνες Άνθρακα.....	16
2.1.1 Δομή ινών άνθρακα.....	17
2.1.2 Παραγωγή ινών άνθρακα.....	18
2.2 Νανοσωλήνες Άνθρακα.....	20
2.2.1 Ιστορική αναδρομή.....	20
2.2.2 Δομή νανοσωλήνων άνθρακα.....	21
2.2.3 Ιδιότητες νανοσωλήνων άνθρακα.....	23
2.2.4 Μέθοδοι παραγωγής νανοσωλήνων άνθρακα.....	25
2.2.5 Εφαρμογές νανοσωλήνων άνθρακα.....	25
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ.....	30
3.1 Γενικά.....	30
3.2 Ταξινόμηση Συνθέτων Υλικών.....	31
3.3 Ιδιότητες Συνθέτων Υλικών.....	36
3.4 Κατασκευή Συνθέτων Υλικών και Κατεργασία.....	38
3.4.1 Κατασκευή ινωδών συνθέτων υλικών.....	38
3.4.2 Κατασκευή κοκκωδών συνθέτων υλικών.....	39
3.5 Εφαρμογές Συνθέτων Υλικών.....	40
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΑΝΘΡΑΚΑ/ΑΝΘΡΑΚΑ.....	44
4.1 Γενικά.....	44
4.2 Κατασκευή συνθέτων υλικών άνθρακα - άνθρακα.....	45
4.2.1 Ίνες άνθρακα και πρόδρομο υλικό.....	45
4.2.2 Τεχνική της υγρής διαπότισης.....	46
4.2.3 Τεχνική διαπότισης με χημικό ατμό (CVI).....	47
4.3 Προστασία του σύνθετου υλικού από την οξείδωση.....	51

4.3.1	Πρώτες προσεγγίσεις	53
4.3.2	Μέτρα προστασίας.....	54
4.4	Η μικροδομή των συνθέτων άνθρακα – άνθρακα.....	56
4.4.1	Η μικροδομή των ιών	56
4.4.2	Η μικροδομή της μήτρας	57
4.5	Ιδιότητες συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα.....	59
4.5.1	Μηχανικές ιδιότητες	60
4.5.2	Θερμική αγωγιμότητα.....	64
4.5.3	Ηλεκτρική αγωγιμότητα	65
4.5.4	Θερμική διαστολή.....	65
4.6	Εφαρμογές	66
4.7	Κόστος	67
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 - ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ		68
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 - ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΝΕΟΛΑΚΗΣ - ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ – ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ		72
6.1.	Πρώτες ύλες, εργαστηριακές συσκευές και όργανα.....	72
6.2.	Περιγραφή της διεργασίας.....	73
6.2.1.	Παραγωγή νεολάκης.....	73
6.2.2.	Σκλήρυνση νεολάκης.....	75
6.2.3.	Μέθοδος προδιαπότισης ιών άνθρακα «Pre Preg»	75
6.3.	Κατασκευή συνθέτων υλικών.....	77
6.3.1.	Υπολογισμός του απαιτούμενου αριθμού ιών άνθρακα για τα σύνθετα υλικά	77
6.3.2.	Τελική μορφοποίηση του συνθέτου.....	78
6.4	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	80
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 - ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ		81
7.1.	Δοκιμή σε κάμψη.....	81
7.2.	Δοκιμή σε διάτμηση.....	81
7.3	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ	83
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 – ΠΥΡΟΛΥΣΗ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ - ΑΝΘΡΑΚΑ		86
8.1	Φούρνος Πυρολύσεων	86
8.2	Διαδικασία Πυρόλυσης.....	86
8.3	Μηχανικές Ιδιότητες συνθέτων υλικών άνθρακα-άνθρακα.....	87
8.4	Μεταβολές βάρους των συνθέτων υλικών μετά την πυρόλυση	89
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 – ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ		91
9.1	Γενική αρχή.....	91

9.2 Οργανολογία	91
9.3 Αποτελέσματα – Σχολιασμός αποτελεσμάτων	94
9.3.1 Σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας	94
9.3.2. Σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα	101
9.4 Ποσοτική εκτίμηση πορώδους από τις φωτογραφίες SEM	110
9.5 Συζήτηση αποτελεσμάτων	113
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10 - ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....	115
10.1 Γενικά Συμπεράσματα	115
10.1.1 Σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας ως πρόδρομων υλικών άνθρακα- άνθρακα	115
10.1.2 Σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα	115
10.2 Προτάσεις	116
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11 - ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	117

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η κατασκευή συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα. Το αρχικό σύνθετο που χρησιμοποιήθηκε είχε ως μήτρα ρητίνη φαινόλης – φορμαλδεΐδης (νεολάκη) εργαστηριακής συνθέσεως, με αντίστοιχο σκληρυντή την εξαμεθυλενοτετραμίνη (“Hexa”) και ως μέσο ενίσχυσης εμπορικές ίνες άνθρακα σε ποσοστό 15% v/v και νανοσωλήνες άνθρακα σε ποσοστό 0 % έως 2.5 % w/w. Αρχικά έγινε διαβροχή των ινών άνθρακα με διάλυμα της μη σκληρυμένης ρητίνης σε μίγμα διαλυτών (μεθανόλη – νερό: 80%-20 %v/v) και μετά ακολούθησε σκλήρυνση της ρητίνης πάνω στις ίνες, προς δημιουργία φύλλων “prepreg”. Στη συνέχεια, τα φύλλα “prepreg” και κατάλληλη ποσότητα της μήτρας (μείγμα νεολάκης – Hexa σε αναλογία 7:2 και νανοσωλήνες άνθρακα, στην κατάλληλη περιεκτικότητα), διαστρωματώθηκαν σε μεταλλικό καλούπι και μορφοποιήθηκαν υπό πίεση (13 MPa) με ταυτόχρονη θέρμανση στους 175 °C για 40 min. Τα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας που κατασκευάστηκαν, πυρολύθηκαν σε θερμοκρασίες μέχρι 1000 °C σε αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου. Στα δοκίμια του συνθέτου υλικού, τόσο πριν όσο και μετά την πυρόλυση, μετρήθηκαν οι μεταβολές στο βάρος, οι αντοχές σε κάμψη και σε διάτμηση και έγινε ένας ποιοτικός χαρακτηρισμός μέσω της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM).

Σχετικά με τις μεταβολές των διαστάσεων των δοκιμίων, τόσο πριν όσο και μετά την πυρόλυση, η πλέον αξιόλογη μεταβολή είναι η μεταβολή του βάρους τους, λόγω της ανθρακοποίησης της πολυμερικής μήτρας που λαμβάνει χώρα. Υπολογίστηκε ότι η απώλεια βάρους κατά την πυρόλυση είναι της τάξεως του 33 %, για όλα τα σύνθετα υλικά με ή χωρίς νανοσωλήνες άνθρακα.

Τα σύνθετα άνθρακα – άνθρακα παρουσιάζουν γενικά μικρότερη αντοχή σε κάμψη και διάτμηση από τα αρχικά, κάτι που οφείλεται στους κενούς χώρους που δημιουργήθηκαν κατά την πυρόλυση.

Μετά τις πυρολύσεις τα δοκίμια εμφανίζουν μακροσκοπικά ρωγμές οι οποίες επιβεβαιώνονται από την παρατήρηση κατά την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM). Το συνολικό πορώδες των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα που προέκυψαν μετά από πυρόλυση συνθέτων υλικών νεολάκης – ινών άνθρακα με ή χωρίς νανοσωλήνες άνθρακα κυμαίνεται από 0.5 έως 1.6 % της συνολικής επιφάνειας του συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα. Επιπλέον, τόσο στα σύνθετα υλικά χωρίς νανοσωλήνες άνθρακα, όσο και σε αυτά με διάφορα ποσοστά νανοσωλήνων άνθρακα, το μικρό πορώδες (διάμετρος πόρων $d = 1.74 \mu\text{m}$ έως $4.56 \mu\text{m}$) αντιπροσωπεύει το μεγαλύτερο ποσοστό (από 0.4 έως 1.2 % της συνολικής επιφάνειας), σε σχέση με το μεσαίο και το μεγάλο πορώδες.

ABSTRACT

In the present thesis the manufacture of carbon – carbon composite materials was studied. Initial composites that were used had a matrix of phenol – formaldehyde resin (novolac), which had been synthesized laboratorily, with hexamethylenetetramine (“Hexa”) used as a hardening agent, as well as commercial carbon fibres (the percentage of fibers is 15 % v/v) and multi wall carbon nanotubes in a percentage of 0% to 2.5% w/w used as reinforcement. Initially the fibres were impregnated with a solution of the polymer resin in mixture of solvents (methanol - water: 80-20 %v/v) and then the resin cover on the fibres was hardened, to create "prepreg" leaves. Fibres with the hardened resin and suitable quantity of matrix mixture (mixture of novolac- Hexa, in a proportion 7:2 and carbon nanotubes, in a proper percentage), were placed in metal mould under pressure (13 MPa) and simultaneous heating in 175 °C for 40 min. The composite materials with polymeric matrix that were manufactured were then carbonized at temperatures up to 1000 °C in inert atmosphere of nitrogen. For every composite specimen, both before and after the pyrolysis, weight changes were calculated, as well as mechanical properties (bending and shear strength) were measured. A qualitative characterization of composite materials took place by Scanning Electron Microscopy (SEM).

Regarding dimension changes of both non-pyrolysed and pyrolysed carbon-carbon composites, the most important change observed was their weight loss, due to the occurring carbonization of the polymeric matrix.

Generally, carbon-carbon composites present lower bending and shearing strengths compared to the initial composites, which is explained by the fact that pores were created during pyrolysis.

It is observed that after the pyrolysis the composites present cracks that are confirmed by the observation via Scanning Electron Microscopy. The porosity of carbon – carbon composites, that are derived from composite materials of novolac resin – carbon fibres, with or without carbon nanotubes through pyrolysis, was estimated 0.5 to 1.6% of their total surface area. Additionally, composite materials both with and without carbon nanotubes, low porosity (pore diameter $d = 1.74$ to $4.56 \mu\text{m}$) represents the highest percentage (0.4 to 1.2 % of total surface area), compared to medium and high porosity.

I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΠΟΛΥΜΕΡΗ

1.1 Γενικά

Μια ουσία μπορεί να χαρακτηριστεί ως πολυμερές όταν δομείται από μόρια, τα οποία σχηματίζονται με πολλαπλή επανάληψη στοιχειωδών δομικών μονάδων και τα οποία είναι τόσο μεγάλα, ώστε οι ιδιότητες τους να μην αλλάζουν με την προσθήκη ή αφαίρεση μιας ή λίγων μονάδων. [1]

Τέτοιες μακρομοριακές ενώσεις απαντώνται στη φύση ως οργανικές (κυτταρίνη, ένζυμα, φυσικό καουτσούκ) ή ως ανόργανες (πολυμερές θείου, πυριτικό οξύ), καθώς επίσης μπορούν να παρασκευαστούν και συνθετικά (πολυαιθυλένιο, πολυεστέρας, σιλικόνη).

Οι ασυνήθιστες ιδιότητες διαφόρων πολυμερικών υλικών σε σύγκριση με τα παραδοσιακά υλικά (μέταλλο, κεραμικά κλπ), ικανοποιώντας τις τεχνολογικές απαιτήσεις της εποχής μας, οδήγησαν σε μια πλατιά χρησιμοποίηση αυτών των υλικών. Έτσι σήμερα τα πολυμερή υλικά βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στην καθημερινή μας ζωή, σε τομείς όπως η συσκευασία, ηλεκτροτεχνία, μεταφορικών μέσων, συσκευών κλπ. Η σύγχρονη όμως τεχνολογία θέτει συνεχώς μεγαλύτερες απαιτήσεις στο φάσμα των ιδιοτήτων που πρέπει να καλύπτουν τα πολυμερή υλικά. Μερικές περιοχές ιδιοτήτων, όπου αναμένεται ευρεία χρήση πολυμερικών υλικών είναι:

- Η ακαμψία και η ελαστικότητα (διεύρυνση στην αντικατάσταση μετάλλων από πολυμερή)
- Η θερμική σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες
- Η διαχωριστική ικανότητα ουσιών μικρού μοριακού βάρους (διεύρυνση στη χρησιμοποίηση πολυμερών με την μορφή μεμβρανών και ιονεναλλακτικών ρητινών)
- Η ηλεκτρική και οπτική αγωγιμότητα (με χρήση πολυμερικών υλικών)
- Οι φαρμακολογικές ιδιότητες (για καταπολέμηση ασθενειών π.χ. με την αποθήκευση πληροφοριών σε διάφορα τμήματα του μακρομορίου που να προσαρμόζουν τον μεταβολισμό της ύλης).

Συμπερασματικά λοιπόν τα πολυμερή χρησιμοποιούνται κυρίως λόγω των ποικίλων, αξιόλογων ιδιοτήτων τους και της δυνατότητας επεξεργασίας τους. Τέλος, άλλο ένα μεγάλο πλεονέκτημά τους είναι πως οι ιδιότητες τους μπορούν σκόπιμα να μεταβληθούν προς τις επιθυμητές. [2]

Η διαδικασία με την οποία παράγεται το πολυμερές ονομάζεται πολυμερισμός. Η αντίδραση πολυμερισμού είναι μια επαναλαμβανόμενη χημική αντίδραση, όπου ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους (μονομερή) ενώνονται και σχηματίζουν μακρομοριακές ενώσεις (πολυμερή).

Ανάλογα με το μηχανισμό που ακολουθούν οι αντιδράσεις πολυμερισμού μπορούν να διαχωριστούν σε:

A) Αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού

Κατά το σταδιακό πολυμερισμό γίνεται σταδιακή αντίδραση μεταξύ οποιονδήποτε μοριακών ειδών, που υπάρχουν στο μίγμα της αντίδρασης ανεξάρτητα από το μέγεθος τους. Έτσι ένα μονομερές αντιδρά με άλλο μονομερές ή ένα αναπτυσσόμενο (αυξανόμενο ως προς το μέγεθος) μόριο, καθώς επίσης και τα αναπτυσσόμενα μόρια μπορούν να αντιδράσουν μεταξύ τους. Οι αντιδράσεις αυτές προχωρούν κατά στάδια.

B) Αντιδράσεις αλυσωτού πολυμερισμού

Ο αλυσωτός πολυμερισμός απαιτεί την ύπαρξη ενός ενεργού κέντρου, το οποίο μπορεί να είναι ελεύθερη ρίζα, ανιόν ή κατιόν. Ο πολυμερισμός συντελείται με διάδοση της δραστηριότητας αυτού του κέντρου με διαδοχικές προσθήκες μονομερών προς σχηματισμό της μακρομοριακής αλυσίδας του πολυμερούς.

Η φυσική συμπεριφορά των πολυμερών, κατά τη μεταβολή των συνθηκών του περιβάλλοντος τους, επιβάλλει μια συσχέτιση με τη μοριακή δομή τους, με αποτέλεσμα την κατάταξη των πολυμερών σε τρεις κατηγορίες: τα θερμοπλαστικά, τα θερμοσκληρυνόμενα και τα ελαστομερή. Η κατάταξη αυτή έχει μεγάλη σημασία, διότι γνωρίζοντας σε πια κατηγορία ανήκει ένα πολυμερές, προσανατολιζόμαστε αμέσως, για τη μοριακή δομή του πολυμερούς και γενικά για τη φυσική συμπεριφορά του. [1]

1.2 Θερμοπλαστικά πολυμερή

Αποτελούνται συνήθως από γραμμικά μακρομόρια τα οποία συγκρατούνται μεταξύ τους με ασθενείς δεσμούς van der Waals και παράγονται με πολυμερισμό συμπύκνωσης ή προσθήκης. Τα θερμοπλαστικά όταν θερμανθούν λόγω της μείωσης της έντασης των διαμοριακών δυνάμεων γίνονται μαλακά και εύκαμπτα, ενώ με περαιτέρω θέρμανση μετατρέπονται σε ιξώδη ρευστά. Τα υλικά αυτά είναι επαναμορφοποιήσιμα καθώς όταν ψυχθούν στερεοποιούνται στην εκάστοτε επιθυμητή μορφή. Η διαδικασία ψύξης θέρμανσης ενός θερμοπλαστικού είναι αντιστρεπτή, γεγονός που καθιστά τα θερμοπλαστικά εν μέρει φιλικά προς το περιβάλλον, καθώς μπορούν να ανακυκλωθούν. Στην πραγματικότητα, η διαδικασία ψύξης θέρμανσης είναι εν μέρει αντιστρεπτή με αποτέλεσμα το υλικό να υποβαθμίζεται συναρτήσει των κύκλων αυτής της διαδικασίας μέχρις ότου να μην είναι πλέον κατάλληλα για χρήση. Τα θερμοπλαστικά βρίσκουν ευρύτατες εφαρμογές σε προϊόντα καθημερινής χρήσης, όπως σε συσκευασίες τροφίμων, μπουκάλια και δοχεία απορρυπαντικών. Τα πιο συνηθισμένα θερμοπλαστικά είναι το πολυαιθυλένιο χαμηλής και υψηλής πυκνότητας (LDPE & HDPE), το πολυπροπυλένιο (PP) και το πολύ-βινυλοχλωρίδιο (PVC). [1]

1.3 Θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή

Αποτελούνται από μη γραμμικά και σχετικά μικρά μακρομόρια τα οποία παράγονται με χημική αντίδραση σε δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο έχει να κάνει με τη δημιουργία των μακρομοριακών αλυσίδων και το δεύτερο με τη μορφοποίησή τους υπό την επίδραση πίεσης ή θερμοκρασίας, όπου αποκτούν διασταυρούμενες συνδέσεις προς σχηματισμό πλέγματος. Τα μόρια δηλαδή συνδέονται σταθερά με κύριους δεσμούς μεταξύ τους (θεωρητικά υπάρχει ένα μοναδικό τεράστιο μόριο) και έτσι επιτυγχάνεται τέτοια συνοχή στο πλέγμα, ώστε δεν μπορεί πλέον το πολυμερές να μεταβεί στην πλαστική κατάσταση. Η διαδικασία της

θερμοσκληρύνσεως είναι δηλαδή μη επαναλήψιμη. Τα θερμοσκληρυμένα πολυμερή είναι συνήθως πολύ σκληρά, ανθεκτικά στην θερμότητα, δεν μορφοποιούνται με πλαστικότητα, είναι άτηκτα, αδιάλυτα και διαποτίζονται μόνο πολύ λίγο από διαλύτες. [2]

1.4 Ελαστομερή πολυμερή

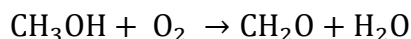
Αποτελούνται από γραμμικά μακρομόρια με διακλαδωμένες αλυσίδες. Είναι τα πολυμερή που έχουν ανεπτυγμένη την ιδιότητα της ελαστικότητας ελαστομερούς και που εφελκούμενα παρουσιάζουν μεγάλη επιμήκυνση, με ταχεία και πλήρη επαναφορά (όταν παύσει να εξασκείται η εφελκούμενη δύναμη). Τα μακρομόρια αυτών των πολυμερών εμφανίζουν μερικές διασταυρούμενες συνδέσεις, που όμως δεν είναι εκτεταμένες ώστε να δώσουν πλέγμα. Κατά τον εφελκυσμό, τα τμήματα των αλυσίδων που είναι περιπλεγμένα μεταξύ των σημείων συνδέσεως των αλυσίδων μπορούν να ολισθήσουν και να εκταθούν. Συνολικά όμως οι αλυσίδες συγκρατούνται με αυτές τις διασταυρώσεις των κυρίων δεσμών και δεν μπορούν να απομακρύνονται μεταξύ τους. Αυτές οι διασταυρώσεις παίζουν δηλαδή τον ρόλο ενδιάμεσων γεφυρών που δεν επιτρέπουν καμία μόνιμη πλαστική μεταβολή της μορφής του υλικού αλλά όταν παύσει να εξασκείται η εξωτερική δύναμη, φροντίζουν να λάβει πάλι το υλικό την αρχική του μορφή, καθόσον τα τμήματα των αλυσίδων λόγω της θερμικής κινήσεως λαμβάνουν την αρχική τους περιπλεγμένη θέση. Τα ελαστομερή είναι άτηκτα, αδιάλυτα, αλλά διαποτίζονται από διαλύτες.[2] Πρακτικά μπορεί κάθε συνθετικό πολυμερές εφ' όσον υποστεί αντίστοιχη χημική τροποποίηση, να χρησιμοποιηθεί ως θερμοπλαστικό, ως θερμοσκληρυνόμενο και ως ελαστομερές. Στην εφαρμογή όμως έχει προκύψει ότι ορισμένα υλικά χρησιμοποιούνται καλύτερα, όταν βρίσκονται σε μια ορισμένη χημική κατάσταση. Ως εκ τούτου χρησιμοποιούνται τα περισσότερα συνθετικά πολυμερή μόνον ως θερμοπλαστικά ή ως θερμοσκληρυνόμενα ή ως ελαστομερή. Συνήθως για να αναγνωρίζει κανείς ότι ένα συνθετικό πολυμερές χρησιμοποιείται ως θερμοσκληρυνόμενο, αναφέρεται σε ρητίνη (resin), ενώ προκειμένου για χρήση ως ελαστομερούς αναφέρεται κανείς στην πράξη για το καουτσούκ (rubber). [3]

1.5 Ρητίνη Φαινόλης – Φορμαλδεΐδης

Οι ενώσεις αυτές αποτελούν την πρώτη ύλη για την παραγωγή φαινοπλαστικών. Η λεγόμενη φαινόλη ανήκει στην γενική κατηγορία των φαινόλων και αντιστοιχεί στον τύπο: C_6H_5OH . Σε καθαρή κατάσταση η φαινόλη, είναι λευκή και κρυσταλλική και έχει χαρακτηριστική οσμή. Είναι γενικά δηλητηριώδης, ενώ παρουσιάζει μικρή διαλυτότητα στο νερό και όξινο χαρακτήρα. Για τον όξινο χαρακτήρα της, μάλιστα ονομάζεται και φαινικό οξύ. Η φαινόλη αλλοιώνεται εύκολα στον αέρα, ενώ παρασκευάζεται με μια από τις γενικές μεθόδους αν τήξουμε με καυστικό νάτριο το βενζοσουλφονικό οξύ, σε θερμοκρασία περίπου $300^\circ C$ ή με οξειδωση, με παρουσία κατάλληλων καταλυτών, του βενζολίου σε υψηλές θερμοκρασίες. Η φαινόλη που λαμβάνεται με απόσταξη της πισσασφάλτου του ορυκτού άνθρακα, αν και δεν είναι τόσο καθαρή, αντιπροσωπεύει σήμερα το 10% της παγκόσμιας παραγωγής. Εκτός των άλλων, τέλος, η φαινόλη έχει βακτηριοκτόνο δράση αλλά η τοξικότητα της περιορίζει τη χρήση της. [4]

Η φορμαλδεΐδη από την άλλη μεριά, είναι η απλούστερη αλειφατική αλδεΐδη, αέρια και έχει σημείο ζέσεως $-21^\circ C$. Η φορμαλδεΐδη, είναι άχρωμο αέριο ενώ έχει

ερεθιστική οσμή και είναι πολύ δραστική, διαλύτη στην αλκοόλη και στο νερό. Παρασκευάζεται βιομηχανικώς δε, με οξειδωση της μεθανόλης σε αέρια φάση με παρουσία καταλύτη από χαλκό ή άργυρο:



Η φορμαλδεΐδη χρησιμοποιείται συνήθως, με την μορφή του υδατικού της διαλύματος, περιεκτικότητας 36.5% σε φορμαλδεΐδη, το οποίο είναι γνωστό ως φορμαλίνη ή φορμόλη. Η φορμόλη περιέχει και λίγη μεθυλική αλκοόλη ως σταθεροποιητικό. Η φορμαλδεΐδη τέλος, παρουσιάζει αντισηπτικές και απολυμαντικές ιδιότητες.

1.5.1 Παρασκευή φαινολικών ρητινών

Η πρώτη ύλη όπως αναφέρθηκε, για την παραγωγή φαινοπλαστικών είναι η φαινόλη και η φορμαλδεΐδη.

Υποκατάστατα της φαινόλης που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι οι υποκαταστημένες φαινόλες ή πολυφαινόλες όπως η m-κρεζόλη, η ρεζορκίνη, η υδροκινόνη κ.τ.λ. Οι πολυφαινόλες χρησιμοποιούνται συνήθως για παραγωγή ειδικών ρητινών, όπως οι ρητίνες οξειδοαναγωγής.

Υποκατάστατα της φορμαλδεΐδης για τον πολυμερισμό μπορεί να είναι θεωρητικά οποιεσδήποτε αλδεΐδες. Στην πράξη όμως χρησιμοποιείται μόνο η φουρφουρόλη (φουρανοπλαστικά προϊόντα) σε ορισμένες εφαρμογές.

Η φορμαλδεΐδη συμπεριφέρεται σαν ένα διδραστικό μονομερές ενώ η φαινόλη συμπεριφέρεται σαν ένα τριδραστικό μονομερές. Έτσι η φαινόλη αντιδρά στη θέση παρά και στις δύο θέσεις όρθο, ως προς το υδροξύλιο. Οι δύο θέσεις μετά, αντιδρούν μόνο κάτω από ειδικές συνθήκες που γενικά δεν βρίσκονται στις αντιδράσεις των ρητινών. Έτσι η φαινόλη και η φορμαλδεΐδη μπορούν να αντιδράσουν σε μια τρισδιάστατη δομή πλέγματος. [4]

Οι υποκαταστημένες φαινόλες από την άλλη, όπως η ο- ή η ρ- κρεζόλη είναι διδραστικές και μπορούν να αντιδράσουν κάτω από συνήθεις συνθήκες και να δώσουν μόνο γραμμικά πολυμερή χωρίς διασταυρώσεις. Η m-κρεζόλη τέλος σαν τριδραστική μπορεί να αντιδράσει και να δώσει δομή πλέγματος.

Η αντίδραση φαινόλης φορμαλδεΐδης ακολουθεί τα τρία αξιώματα του Kien le (1930): α) υψηλού μοριακού βάρους οργανικά σύνθετα σχηματίζονται μόνο όταν τα μόρια που αλληλεπιδρούν έχουν περισσότερες από μια ενεργές θέσεις, β) η αλληλοσύνδεση των μορίων προχωρά σύμφωνα με τυχαίες επαφές οποιονδήποτε δύο ανεξάρτητων μορίων και οι θέσεις των ενεργών σημείων καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό τις φυσικές ιδιότητες του πολυμερούς που προκύπτει, όπως για παράδειγμα τη σκληρότητα, την ελαστικότητα, την θερμική συμπεριφορά κ.τ.λ.

Οι αντιδράσεις φαινόλης - φορμαλδεΐδης διαφοροποιούνται και χωρίζουν τις φαινολικές ρητίνες σε δύο μεγάλες κατηγορίες: α) ανάλογα με το pH της κατάλυσης, συγκεκριμένα αν πρόκειται για όξινο ή αλκαλικό καταλύτη, και β) η αναλογία φαινόλης/ φορμαλδεΐδης, ειδικά το αν πρόκειται για ένα ή λιγότερο από ένα mole φαινόλης.

Η παρουσία καταλύτη κρίνεται απαραίτητη για την αύξηση του ρυθμού της αντιδράσεως, λόγω του ότι η αντίδραση πολυμερισμού φαινόλης - φορμαλδεΐδης είναι βραδεία ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες.

Ανάλογα με τον καταλύτη που χρησιμοποιείται, για την επιτάχυνση του ρυθμού της αντίδρασης, οι αντιδράσεις πολυμερισμού φαινόλης –φορμαλδεΐδης, διακρίνονται στις εξής δύο κατηγορίες:

1. Αλκαλικές αντιδράσεις
2. Όξινες αντιδράσεις

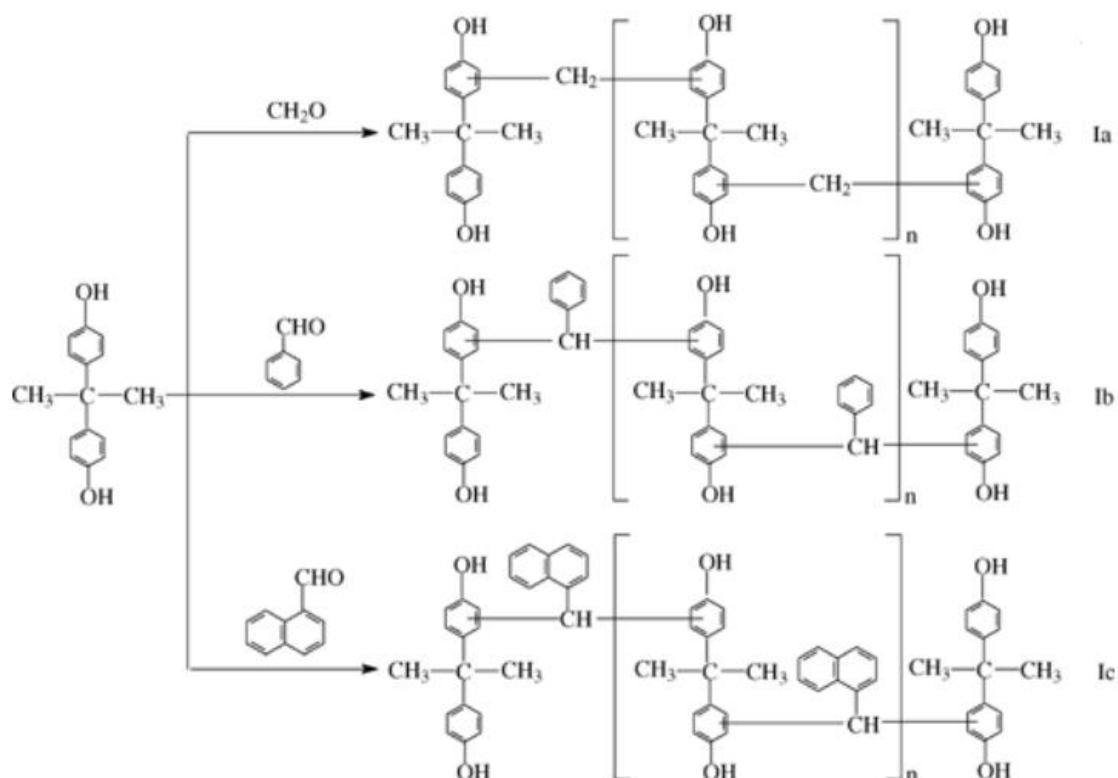
Συνηθισμένοι αλκαλικοί καταλύτες είναι το Na_2CO_3 , NaOH , NH_4OH ενώ σαν όξινοι καταλύτες χρησιμοποιούνται συνήθως το HCl , H_2SO_4 , οξαλικό οξύ, κ.λ.π.

Το είδος του καταλύτη που χρησιμοποιείται στην εκάστοτε περίπτωση, επιδρά στην πορεία της αντιδράσεως όσο και στις τελικές ιδιότητες του λαμβανόμενου προϊόντος.

Αλκαλική αντίδραση

Η αλκαλική αντίδραση είναι η περίπτωση σταδιακού πολυμερισμού, που χρησιμοποιείται αλκαλικός καταλύτης, όπως έχει ήδη αναφερθεί. Τα μέγεθος του μορίου στην αλκαλική αντίδραση, ελέγχεται από την χρησιμοποιούμενη στοιχειομετρία του μίγματος της αντίδρασης.

Όταν η αναλογία ανάμιξης είναι ένα mole φαινόλης με ένα ή περισσότερα moles φορμαλδεΐδης η αντίδραση γίνεται σε pH πάνω από 8 και οι κυριότερες πιθανές αντιδράσεις συνοψίζονται παρακάτω:



Στην περίπτωση των αλκαλικών αντιδράσεων, οι συνηθέστερες τιμές της μοριακής αναλογίας φαινόλης/φορμαλδεΐδης είναι 1/1,2 έως 1/1,5. Σε ορισμένες

περιπτώσεις όμως, η ποσότητα αυξάνει της φορμαλδεΐδης αυξάνει αναλογικά, αρκετά σημαντικά, με αποτέλεσμα να παίρνει τιμές από 1/2 έως 1/3.

Ανάλογα με την έκταση της αντίδρασης, το λαμβανόμενο προϊόν, μπορεί να ανήκει σε μια από τις παρακάτω κατηγορίες:

Ρητίνη α' βαθμίδας συμπύκνωσης (Ρεζόλη)

Οι ρητίνες αυτές, αποτελούνται από μικρού μοριακού βάρους προϊόντα, που μπορούν να θεωρηθούν σαν τα πραγματικά μονομερή, σε περίπτωση περαιτέρω αντίδρασης πολυμερισμού. Οι ρητίνες αυτές είναι διαλυτές σε υδατικά διαλύματα αλκαλίων. Τα διαλύματα αυτά που προκύπτουν, δεν παρουσιάζουν μεγάλο χρόνο ζωής, σε συνήθεις θερμοκρασίες. [4]

Ρητίνη β' βαθμίδας συμπύκνωσης (Ρεζιτόλη)

Αποτελούνται από μόρια πολυμερούς τα οποία είναι κατά κανόνα γραμμικά με μια μικρή αναλογία διασταυρωμένων συνδέσμων. Οι συνδέσεις των αρωματικών πυρήνων είναι κατά ένα μέρος μεταξύ μεθυλενικών ομάδων και κατά ένα μέρος μεταξύ αιθερικών ομάδων.

Οι θέσεις συνδέσεων ως προς το φαινολικό υδροξύλιο, στις ρητίνες αυτές, είναι: ο-, ο- ή ρ-, ρ- σε τυχαία κατανομή.

Οι ρητίνες αυτές είναι αδιάλυτες σε υδατικά διαλύματα αλκαλίων ενώ είναι πλήρως ή εν μέρει διαλυτές σε οξυγονούχους οργανικούς διαλύτες. Είναι επίσης σκληρές, εύθραυστες και θερμοπλαστικές.

Ρητίνη γ' βαθμίδας συμπύκνωσης (Ρεζίτης)

Οι ρητίνες αυτές λαμβάνονται από τα προϊόντα της β' βαθμίδας και είναι όμοιες με αυτές. Οι ρητίνες αυτές είναι αδιάλυτες σε οργανικούς διαλύτες, δύσπηκτες, θερμοσκληρυνόμενες και τα μόρια τους έχουν την μορφή πυκνού πλέγματος. Τέλος οι ρητίνες αυτές αποσυντίθενται σε υψηλές θερμοκρασίες.

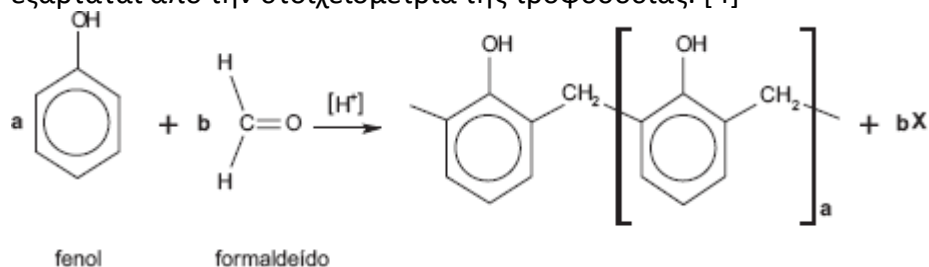
Όξινη αντίδραση

Αναφερόμαστε στην περίπτωση του σταδιακού πολυμερισμού στην οποία χρησιμοποιείται όξινος καταλύτης. Στην περίπτωση των αντιδράσεων αυτής της κατηγορίας χρησιμοποιούνται αρκετά μικρότερες ποσότητες φορμαλδεΐδης, με επικρατέστερο τον λόγο φαινόλης/φορμαλδεΐδης την 1/0,8.

Η σχηματιζόμενη ρητίνη, κατά την όξινη αντίδραση σταδιακού πολυμερισμού αποχωρίζεται σαν αδιάλυτη φάση στο νερό και ονομάζεται νεολάκη (novolac). [4]

Νεολάκη

Η νεολάκη είναι ρητίνη δύο σταδίων και δεν φέρει ελεύθερες μεθυλομάδες. Η σύνδεση των αρωματικών πυρήνων γίνεται μέσω μεθυλενικών ομάδων, σε θέση ο-, ο- ή ο-, ρ- σε τυχαία κατανομή. Το τελικό μέγεθος του μορίου της νεολάκης εξαρτάται από την στοιχειομετρία της τροφοδοσίας. [4]



1.5.2 Παραγωγή νεολάκης

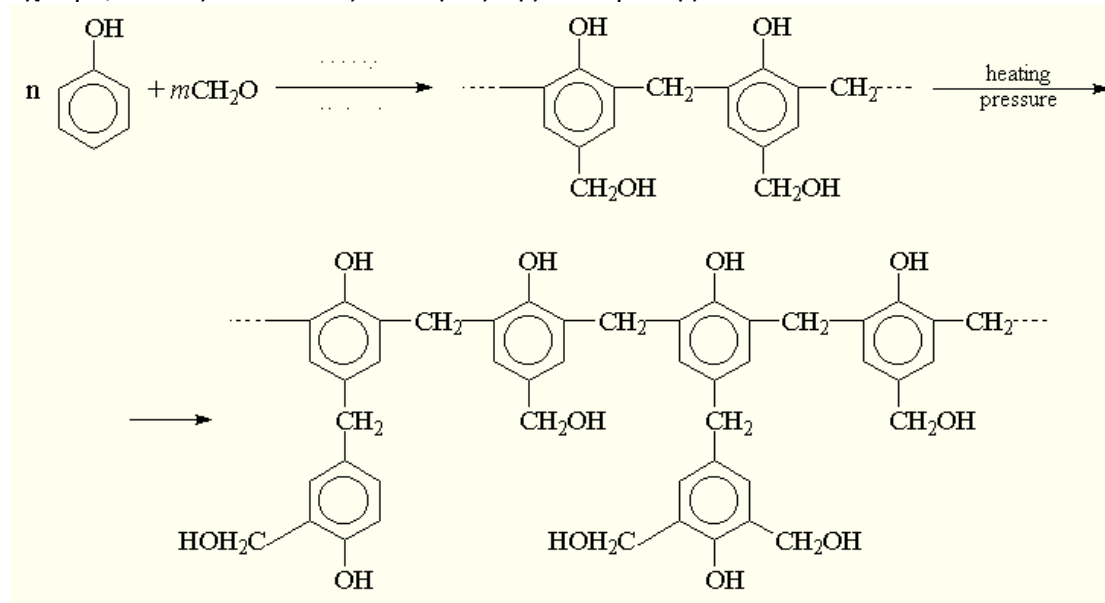
Δύο είναι τα κυριότερα βήματα που διακρίνονται κατά το σχηματισμό των φαινολικών ρητινών, με χρήση όξινου καταλύτη. Το πρώτο από αυτά, είναι η προσθήκη φορμαλδεΐδης σε μια ελεύθερη ενεργή θέση (ο, ο ή ρ) του φαινολικού δακτυλίου για να δώσει μεθυλόλη. Το δεύτερο βήμα είναι η συμπύκνωση του μεθυλενίου με μια ελεύθερη ενεργή θέση άλλου ενεργού δακτυλίου ή με μια μεθυλόλη ώστε να σχηματιστεί «γέφυρα» από μεθυλένιο (στην περίπτωση που έχουμε συμπύκνωση με δύο μεθυλολών τότε παράγεται πρώτα «γέφυρα» από αιθέρα).

Τα πιθανά διαφορετικά μοριακά είδη που έχουμε κατά τον πολυμερισμό φαινόλης φορμαλδεΐδης αναλύονται παρακάτω. Αυτά τα μοριακά είδη περιέχουν τα μονομερή και όλους τους πιθανούς σχηματισμούς με τους οποίους οι φαινολικοί δακτύλιοι μπορούν να είναι παρόντες στο αντιδρών μίγμα (σαν απλά είδη ή σαν μέρος μοριακών αλυσίδων).

Η χημεία της νεολάκης χαρακτηρίζεται από υψηλή ταχύτητα συμπυκνώσεως. Αυτό υπονοεί ότι η συγκέντρωση των μεθυλο-φαινολών θα είναι χαμηλή σε όλη την διάρκεια της αντίδρασης. Έτσι τα παραπάνω αναφερόμενα είδη, P, Q, R, S, και Τα μπορούν να αγνοηθούν.

Οι συγκεντρώσεις των μοριακών ειδών εκφράζονται σαν σχετικές τιμές λαμβάνοντας υπόψη την αρχική συγκέντρωση της φαινόλης A_0 . Για παράδειγμα σαν A ορίζεται ο λόγος μεταξύ πραγματικής και αρχικής συγκέντρωσης της φαινόλης.

Οι εσωτερικές θέσεις είναι λιγότερο ενεργές σε σχέση με τις εξωτερικές λόγω της στερικής παρεμπόδισης που εμφανίζεται. Αυτή η διαφορά στην ενεργότητα είναι δύσκολο να μετρηθεί και εξαρτάται από τους συγκεκριμένους εκάστοτε τύπους που έχουμε, καθώς και από τις συνθήκες της αντίδρασης.



1.5.3 Σκλήρυνση φαινολικών ρητινών

Διακρίναμε τις φαινολικές ρητίνες στις ρητίνες ενός σταδίου (ρεζόλες), καθώς και στις ρητίνες δύο σταδίων (νεολάκες).

- Σκλήρυνση ρητινών ενός σταδίου

Η σκλήρυνση των ρεζολών γίνεται με θέρμανση στους 150°C περίπου. Έτσι η ρητίνη Α' βαθμίδας (ρεζόλη) δίνει τη ρητίνη Β' βαθμίδας (ρεζιτόλη) που μετατρέπεται στη

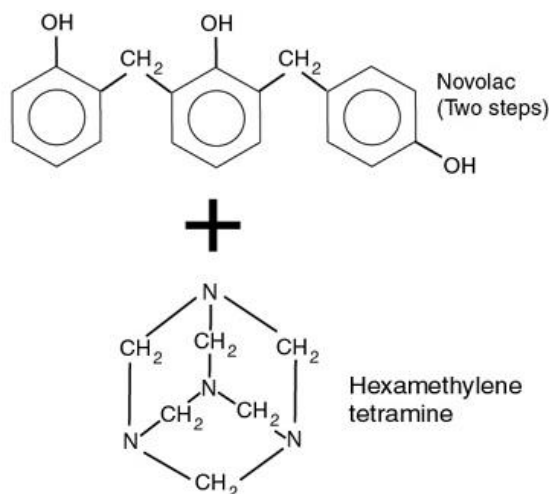
ρητίνη Γ' βαθμίδας (ρεζίτης). Ανάλογα με τη θερμοκρασία σκλήρυνσης, προκύπτει και διαφορετική δομή μορίου για την αρχικά σχηματιζόμενη ρεζιτόλη.[4]

- Σκλήρυνση νεολάκης

Η σκλήρυνση της νεολάκης γίνεται με προσθήκη εξαμεθυλενοτετραμίνης (hexa) με σκοπό τη σύνδεση των αρωματικών δακτυλίων της νεολάκης μέσω γεφυρών αιθυλενίου. Αυτές οι συνδέσεις γίνονται κατά προτίμηση στη θέση 4 του φαινολικού συγκροτήματος με απομάκρυνση αμμωνίας.

Συνήθως επτά μέρη βάρους νεολάκης, αντιδρούν με δύο μέρη βάρους hexa ενώ πιο μικρές αναλογίες hexa (<1,2%) μπορούν να δώσουν δομή τρισδιάστατου πλέγματος. Η σκλήρυνση της νεολάκης, μπορεί να επιτευχθεί είτε σε κλειστά, είτε σε ανοιχτά κατά τη θέρμανση καλούπια. Η εξάλειψη των πτητικών αποτέλεσε ένα από τα προβλήματα που έπρεπε να εξαλειφθούν κατά τη σκλήρυνση με χρήση κλειστών καλουπιών.

Οι Burns και Orrell ήταν δύο από τους πρώτους που πειραματίστηκαν στη σκλήρυνση νεολάκης εμπορίου με hexa, με χρήση DTA και TG, σε ατμοσφαιρική πίεση στα τέλη της δεκαετίας του '60. [4]



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ / ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

2.1 Ίνες Άνθρακα

Ίνες άνθρακα παρασκευάστηκαν για πρώτη φορά το 1879 από τον T. Edison με πυρόλυση κυτταρινικών ινών. Αυτές οι ίνες όμως είχαν πολύ μικρή μηχανική αντοχή, αλλά χρησιμοποιήθηκαν ως νήματα πυρακτώσεως σε ηλεκτρικούς λαμπτήρες. Πολύ μικρή ομοιότητα με αυτές τις ίνες έχουν οι ίνες άνθρακα της σύγχρονης τεχνολογίας, οι οποίες εμφανίζουν πολύ υψηλή μηχανική αντοχή και πολύ υψηλό μέτρο ελαστικότητας και ταυτόχρονα χαμηλή πυκνότητα. [2]

Για πρώτη φορά παρασκευάστηκαν εύκαμπτες ίνες άνθρακα το 1959 πάλι με βάση την κυτταρίνη (στη μορφή γαγον). Το 1961 ο A. Shindo παρασκεύασε ίνες άνθρακα με βάση το πολυακρυλονιτρίλιο, ανοίγοντας έτσι πρακτικά τον δρόμο για την ανάπτυξη ενός νέου υλικού τεχνολογικής σημασίας. Την ανάπτυξη αυτή διευκόλυνε γύρω στα 1960 η ανάγκη για νέα υλικά της αεροναυπηγικής και της διαστημικής βιομηχανίας, όπου είχε διαπιστωθεί ότι οι ίνες υάλου (που από το 1941 εφαρμόζονταν σε άλλους τομείς ως “ενισχυμένος πολυεστέρας με ίνες υάλου”) δεν μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ουσιαστικά σε αυτές τις βιομηχανίες λόγω του χαμηλού μέτρου ελαστικότητάς τους, παρά την υψηλή μηχανική αντοχή τους. Αυτό συνετέλεσε στην εντατικοποίηση της έρευνας σχετικά με νέα υλικά, καρπός της οποίας υπήρξε η ανάπτυξη των υψηλού μέτρου ελαστικότητας ινών βορίου και ινών άνθρακα. Έτσι έγινε ένα σημαντικό βήμα για την εφαρμογή πολυμερών ενισχυμένων με ίνες για την κατασκευή σημαντικά ελαφρότερων και ανθεκτικότερων αντικειμένων, τα οποία υφίστανται έντονες και ποικίλες απαιτήσεις καταπονήσεων. [2]

Για τους ερευνητές που μελετούσαν τον άνθρακα ως υλικό, ήταν γνωστό ότι προσανατολισμένες γραφίτικές δομές από θεωρητικής απόψεως αλλά και από πειραματική διαπίστωση σε Whisker-Γραφίτη (μονοκρύσταλλοι άνθρακα ινώδους μορφής), παρουσιάζουν πολύ υψηλό μέτρο ελαστικότητας E και πολύ υψηλή αντοχή σ (π.χ. $E=10.000 \text{ GPa}$, $\sigma=100\text{GPa}$). Εάν γίνει αναγωγή αυτών των τιμών στην πυκνότητα του υλικού $\rho = 2,2\text{g/cm}^3$, τότε προκύπτουν ειδικό μέτρο ελαστικότητας E/ρ (km) και ειδική αντοχή εφελκυσμού σ/ρ (km) (όπου τα μεγέθη αυτά είναι τα σπουδαιότερα μεγέθη κατασκευαστικού υλικού στην αεροναυπηγική) που μέχρι σήμερα δεν έχουν επιτευχθεί από κανένα άλλο υλικό.

Πρακτικά όμως προβλήματα εμποδίζουν την χρησιμοποίηση των Whisker. Τα τελευταία είναι ακριβά, λόγω της πολύ δαπανηρής μεθόδου παραγωγής τους (παραγονται με βολταϊκό τόξο μεταξύ ηλεκτροδίων γραφίτη υπό πίεση 90 bar) και επίσης λόγω της λεπτότητας τους είναι πολύ ευαίσθητα στην επεξεργασία και στον χειρισμό.

Οι ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται γενικά ως σύνθετο υλικό μαζί με κάποιο φέρον υλικό (matrix). Συνήθως το τελευταίο είναι κάποια ρητίνη, οπότε το σύνθετο υλικό ονομάζεται «ενισχυμένο πολυμερές με ίνες άνθρακα» (carbon fibre reinforced polymers, CFRP). Τέτοια υλικά χρησιμοποιούνται στη σύγχρονη τεχνολογία, π.χ σε πολλά κατασκευαστικά τμήματα των υπερηχητικών αεροπλάνων, διαστημικών

οχημάτων, δορυφόρων κλπ, όπου η εξοικονόμηση βάρους οδηγεί σε μεγαλύτερες διαδρομές και μεγαλύτερο ωφέλιμο φορτίο. Η αυτοκινητοβιομηχανία επιδιώκει την χρησιμοποίηση αυτών των υλικών για το σκελετό, τις πόρτες, τους τροχούς, τα φρένα κλπ, ακόμη και για την αντικατάσταση εσωτερικών τμημάτων της μηχανής. Περισσότερο από 50kg ινών άνθρακα υπολογίζεται ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην κατασκευή κάθε αυτοκινήτου με σημαντική εξοικονόμηση ενέργειας όχι μόνο κατά την κατασκευή του αυτοκινήτου, αλλά ακόμη περισσότερο κατά την χρήση του λόγω μικρότερης καταναλώσεως πετρελαίου, εφόσον τέτοια υλικά αντικαταστήσουν αντίστοιχα μεταλλικά τμήματα. Άλλες εφαρμογές αφορούν τον τομέα των σπορ, την κατασκευή δεξαμενών υψηλών πιέσεων για αέρια, για προστατευτικούς σωλήνες στην εξόρυξη πετρελαίου από την θάλασσα, την κατασκευή περιοδικά κινούμενων τμημάτων (π.χ. διαφόρων μηχανών) κλπ. Επίσης στην ανθρώπινη χειρουργική οι ίνες άνθρακα με την μορφή των ενισχυμένων πολυμερών θα έχουν στο μέλλον ένα σημαντικό ρόλο. Ένα παράδειγμα αποτελούν πλάκες οστών στην οστεοσύνθεση λόγω της δυνατότητας να προσαρμοσθούν οι μηχανικές ιδιότητες του CFRP στις ειδικές ανάγκες ελαστικής συμπεριφοράς των οστών. Ακόμη CFRP υλικά χρησιμοποιούνται σε χειρουργικά εργαλεία, όπου επίσης αξιοποιείται το πρόσθετο πλεονέκτημα ότι ούτε ο άνθρακας, ούτε το πολυμερές απορροφούν την Χ-ακτινοβολία και έτσι μπορούν να ληφθούν βελτιωμένες φωτογραφίες Χ-ακτινοβολίας «in situ» κατά την διάρκεια της εγχειρήσεως.

Το κυριότερο μειονέκτημα των ινών άνθρακα είναι η υψηλή τιμή τους, η οποία έχει σημαντικά μειωθεί σε σχέση με το παρελθόν λόγω της βιομηχανικής παραγωγής τους σε αρκετές χώρες και των βελτιώσεων στην παραγωγής του, ενώ αναμένεται στο άμεσο μέλλον η ακόμη μεγαλύτερη πτώση της τιμής τους (γύρω στα 40DM/kg για ίνες άνθρακα με βάση ίνες πολυακρυλονιτριλίου), πράγμα που θα συντελέσει ασφαλώς σε ακόμη μεγαλύτερη διεύρυνση των εφαρμογών τους. [1]

2.1.1 Δομή ινών άνθρακα

Με βάση πειραματικά δεδομένα, όπως από φωτογραφίες των ινών άνθρακα με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, έχουν διαμορφωθεί και παρουσιασθεί διεθνώς διάφορα μοντέλα για την δομή των ινών άνθρακα. Ακολουθώς γίνεται συνοπτική παρουσίαση των τελευταίων επιστημονικών δεδομένων από τον διεθνή χώρο για την δομή των ινών άνθρακα.

Το 1978 οι Bennett και Johnson σχετικά με τη δομή των ινών άνθρακα αναφέρθηκαν σε μια «ετερογένεια επιδερμίδας- πυρήνα», πράγμα που υποστηρίχθηκε και αργότερα (1982) από τον Johnson. Οι ερευνητές αυτοί περιέγραψαν τη δομή των ινών άνθρακα που παράγονται από ίνες Pan, ως σύνθετη, τριών διαστάσεων αλληλοεισδυόντων επιπέδων στοιβάδων υπό σχηματισμό κρυσταλλιτών, οι οποίοι περικλείουν βελονοειδείς πόρους. Στην επιδερμίδα ευρίσκονται οι κρυσταλλίτες παράλληλα προς την επιφάνεια. Στο εσωτερικό των ινών είναι αυτοί μικρότεροι και δεν εμφανίζουν κανένα προτιμώμενο προσανατολισμό.

Η διαφορά μεταξύ των HT- και HM- ινών είναι ότι οι κρυσταλλίτες των HT- ινών είναι ουσιαστικά μικρότεροι και τα επίπεδα των στοιβάδων έχουν ένα χαμηλότερο προσανατολισμό, έτσι ώστε στις HT- ίνες άνθρακα δεν διακρίνεται κάποια περιοχή επιδερμίδας

Βάσει νεωτέρων δεδομένων διατυπώθηκε από τους A. και M. Oberlin ένα μοντέλο δομής για όλα τα ανθρακούχα υλικά. Αυτό το μοντέλο περιγράφει ένα σύστημα πόρων, που περιβάλλεται από τοιχώματα άνθρακα. Ανάλογα με το υλικό σχηματίζονται παχύτερα ή λεπτότερα τοιχώματα. Στην περίπτωση των ινών άνθρακα τα επίπεδα των αρωματικών στοιβάδων από την ακτίνα προς το κέντρο εμφανίζουν ελαττούμενη ακτίνα καμπυλότητας. Με αυτόν τον τρόπο δημιουργείται η εντύπωση μιας ετερογενούς δομής από το περίβλημα προς τον πυρήνα. [3]

2.1.2 Παραγωγή ινών άνθρακα

Ίνες άνθρακα μπορούν να παραχθούν με χρησιμοποίηση ως πρώτης ύλης ινών κυτταρίνης (Rayon), ινών πολυακρυλονιτριλίου, πίσσας (κατόπιν κατάλληλης νηματοποίησης), καθώς και από ίνες πολυ(βινυλικής αλκοόλης), από βουταδιένιο (ίνες άνθρακα “Pluton”) και άλλα υλικά.

Αρχικά, κατά το 1960 παρήχθησαν ίνες άνθρακα με υψηλό μέτρο ελαστικότητας από θερμική αποικοδόμηση ινών αναγεννημένης κυτταρίνης (Rayon). Επίσης με μηχανική επιμήκυνση των ινών άνθρακα στην περιοχή πλαστικής μορφοποίησης του στοιχειακού άνθρακα (δηλ. σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 2.500°C) επιτεύχθηκε να παραχθούν ίνες με μέτρο ελαστικότητας υψηλότερο από 500 GN/m², αντοχή εφελκυσμού $\sigma = 2.700 \text{ MN/m}^2$ και πυκνότητα $\rho = 1,80 \text{ g/cm}^3$. Αυτή η διεργασία ονομάζεται «γραφιτοποίηση με έκταση» και οδηγεί σε ένα προτιμώμενο προσανατολισμό των γραφιτικών στοιβάδων στο εξωτερικό περίβλημα των ινών και έτσι σε εξαιρετικά υψηλό μέτρο ελαστικότητας.

Ίνες άνθρακα με βάση το πολυακρυλονιτρίλιο (PAN) παρασκευάστηκαν από το 1961 και έκτοτε με τις ερευνητικές εργασίες που ακολούθησαν, διαπιστώθηκε ότι οι ίνες άνθρακα με βάση τις ίνες PAN μπορούν να έχουν ακόμη υψηλότερη αντοχή εφελκυσμού από τις ίνες άνθρακα με βάση την αναγεννημένη κυτταρίνη. Από το 1967 συνέχισαν να αναπτύσσονται οι ίνες άνθρακα με βάση τις ίνες PAN, ώστε αποτελούν περίπου το 90% της συνολικής αγοράς ινών άνθρακα. Σήμερα δεν παράγονται ίνες άνθρακα με βάση την κυτταρίνη. Αυτό οφείλεται αφ’ ενός στην χαμηλή απόδοση σε άνθρακα (περίπου 20-30% από κυτταρίνη έναντι 55% από PAN) και αφ’ ετέρου στη δύσκολη φάση της παραγωγικής διαδικασίας της «γραφιτοποίησης με έκταση». Εξ άλλου με βάση τις ίνες PAN παράγονται ίνες άνθρακα με πολύ υψηλό μέτρο ελαστικότητας (υψηλότερο από 450kN/mm²) και πολύ υψηλή αντοχή εφελκυσμού (υψηλότερη από 3 kN/mm²) χωρίς οι ίνες να πρέπει να επιμηκυνθούν κατά την ανθρακοποίηση όπως γίνεται με τις ίνες άνθρακα με βάση την κυτταρίνη. Κύριο πλεονέκτημα των ινών άνθρακα με βάση PAN είναι η υψηλή επιμήκυνση θραύσεως τους (περίπου $\epsilon = 3\%$ για $E = 220 \text{ kN/mm}^2$) που είναι σαφώς μεγαλύτερη από αυτή με βάση την κυτταρίνη (μέγιστο $\epsilon = 0,8\%$). Αυτή η ιδιότητα επιδρά θετικά στην αντοχή κρούσεως του ενισχυμένου πολυμερούς με ίνες άνθρακα.

Σήμερα λοιπόν παράγονται οι ίνες άνθρακα με βάση κυρίως τις ίνες PAN. Σε μικρότερη κλίμακα παράγονται επίσης βιομηχανικά ίνες άνθρακα με βάση πίσσα. Η πίσσα προσφέρεται ως πρώτη ύλη για τέτοια παραγωγή, καθόσον είναι πολύ φθηνή και διότι δίνει υψηλή απόδοση σε άνθρακα. Υπάρχουν αρκετές δημοσιεύσεις για παραγωγή ινών άνθρακα από πετρελαϊκή πίσσα, από πίσσα – PVC, από εκχύλισμα λιθανθρακόπισσας κ.λ.π.

Η εναλλακτική πρώτη ύλη, πέρα από τις ίνες PAN, για την παραγωγή ινών άνθρακα είναι η πετρελαϊκή πίσσα. Αυτή είναι ένα μίγμα διαφόρων πολυαρωματικών ενώσεων με συμμετοχή επίσης και αρκετών αλειφατικών μορίων. Από τέτοιες θερμοπλαστικές πίσσες νηματοποιούνται ίνες πίσσας, οι οποίες πριν από την θερμική αποικοδόμηση, κατ' αναλογία προς τις ίνες PAN, πρέπει να μετατραπούν σε θερμοσκληρυνόμενες ίνες. Ανάλογα, εάν οι πολυαρωματικές ενώσεις της πίσσας σχηματίζουν ισχυρό πλέγμα (διασταυρώσεις πλέγματος) με χημική οξειδωτική επεξεργασία ή εάν γίνεται η θερμική αποικοδόμηση υπό ενδιάμεσο σχηματισμό υγρών κρυστάλλων (μεσοφάση) παράγονται στην 1^η περίπτωση ίνες άνθρακα, οι οποίες κατά τη φάση της νηματοποίησης δεν μπορούν να προσανατολισθούν, έχοντας έντονη παρεμπόδιση των πολυαρωματικών στοιβάδων και εκτεταμένη ιστροπική διευθέτηση, ενώ στη 2^η περίπτωση παράγονται ίνες άνθρακα με πολύ καλή διευθέτηση των πολύ λίγο παρεμποδισμένων στην ανάπτυξη τους στοιβάδων, παράλληλα προς τον άξονα της ίνας. Ο βαθμός προσανατολισμού των τελευταίων ινών υπερτερεί αυτού των ινών άνθρακα με βάση PAN.

Γενικά πάντως οι ίνες άνθρακα με βάση την πίσσα δεν έχουν, τουλάχιστον μέχρι σήμερα, την αντοχή των ινών άνθρακα με βάση την κυτταρίνη ή το PAN, αλλά παρουσιάζουν το πλεονέκτημα του χαμηλότερου κόστους, λόγω της φθηνότερης πρώτης ύλης από την οποία προέρχονται. Οι ίνες άνθρακα με βάση PAN είναι σήμερα ασφαλώς οι σημαντικότερες, αλλά και για το άμεσο τουλάχιστον μέλλον και για αυτό η παραπέρα ανάπτυξη θα γίνει κυρίως για αυτές.

Η παραγωγή των ινών άνθρακα ακολουθεί τις εξής φάσεις:

1^η φάση: «σταθεροποίηση» δηλαδή θερμική επεξεργασία μέχρι 300°C με οξείδωση

2^η φάση: «ανθρακοποίηση» μέχρι παραπάνω από 1000°C

3^η φάση: «γραφίτιοποίηση» δηλαδή θερμική επεξεργασία μέχρι παραπάνω από 2400°C

Στην 1^η φάση μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μέσα αντιδράσεως τόσο αέρια (ατμοσφαιρικός αέρας, οξυγόνο, μείγμα όζοντος – οξυγόνου – αζώτου, αζωτούχος ατμόσφαιρα), όσο και υγρές ουσίες (οξειδωτικά υγρά, νιτροβενζόλιο, διαλύμετα οξέων κατά Lewis).

Πάντως κατά κανόνα στην πράξη η σταθεροποίηση των ινών PAN γίνεται με οξείδωση με ατμοσφαιρικό αέρα (αντίδραση με οξυγόνο).

Ταυτόχρονα επιδιώκεται η παρεμπόδιση της συστολής των ινών PAN ή και κατάλληλη επιμήκυνση τους.

Η 2^η φάση γίνεται απουσία οξυγόνου σε αδρανή ατμόσφαιρα (συνήθως N₂). Σε πολύ μικρότερη κλίμακα χρησιμοποιούνται ατμόσφαιρες άλλων αερίων (H₂, υδρατμών, ατμών HCl). Στη φάση αυτή, ανάλογα και με την έκταση των ινών PAN στην 1^η βαθμίδα, γίνεται ή μια ελεγχόμενη συστολή των ινών ή μια παραπέρα έκτασή τους.

Η 3^η φάση γίνεται μόνο προκειμένου να παραχθούν ίνες άνθρακα πολύ υψηλού μέτρου ελαστικότητας. Η θερμική επεξεργασία μπορεί να φθάσει σε θερμοκρασίες μέχρι περίπου 3000°C. Μια μεγαλύτερη ακόμη αύξηση του μέτρου ελαστικότητας μπορεί να επιτευχθεί με πρόσθετη έκταση των ινών στην θερμοκρασιακή αυτή περιοχή της πλαστικής παραμορφώσεως των ινών άνθρακα. Ως προστατευτικό αέριο χρησιμοποιείται σχεδόν αποκλειστικά το αργό, καθόσον το άζωτο πάνω από 2500°C παρουσία άνθρακα σχηματίζει δικυάνιο. Επίσης η γραφίτιοποίηση μπορεί να γίνεται υπό κενό.

Προκειμένου για τη χρονική διάρκεια αυτών των φάσεων είναι, 1^η φάση: διάρκεια αρκετές ώρες (συνήθως μεταξύ 4 έως 24 ώρες), 2^η φάση: διάρκεια συνήθως 0.5 έως 4 ώρες και 3^η φάση: μπορεί να διεξαχθεί μέσα σε λίγα λεπτά της ώρας.

Οι φυσικές και χημικές μεταβολές που γίνονται στο αρχικό υλικό (ίνες PAN) κατά τη διάρκεια αυτών των φάσεων μέχρις ότου παραχθούν οι ίνες άνθρακα έχουν μελετηθεί από αρκετούς ερευνητές. Ο χώρος αυτής της εργασίας ασφαλώς δεν επιτρέπει όχι μόνο μια διεξοδική παρουσίαση, αλλά ούτε καν περιληπτική. [3]

2.2 Νανοσωλήνες Άνθρακα

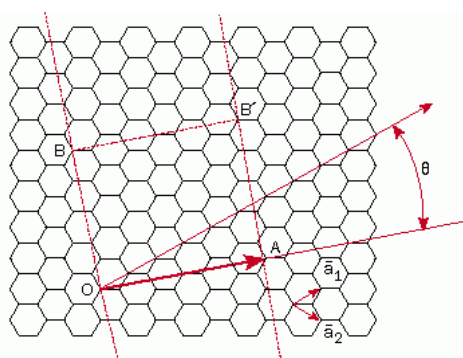
2.2.1 Ιστορική αναδρομή

Η βιβλιογραφία αναφέρει ότι η πρώτη ίνα άνθρακα παρασκευάστηκε από τον T.A.Edison για την χρησιμοποίησή της σε ηλεκτρικό λαμπτήρα τον 19^ο αιώνα. Η πρώτη νύξη για την κυλινδρική φύση των νανοϊνών του άνθρακα γίνεται από τους Radushkevich και Lukyanovich το 1952, δεκατρία χρόνια μετά την εμπορική παραγωγή ηλεκτρονικών μικροσκοπίων διέλευσης (Transmission Electron Microscopes, TEM), τα οποία επέτρεπαν την παρατήρηση της δομής και της μορφολογίας των νανοϊνών. Από τις TEM εικόνες της εργασίας τους, πιστοποιείται η παραγωγή πολυφλοιικών νανοσωλήνων άνθρακα διαμέτρου περίπου 50 nm. Το 1953 η ομάδα του Davis δημοσίευσε στο Nature μια εργασία της που ανέφερε την παραγωγή δομών άνθρακα που έμοιαζαν με νανοσωλήνες άνθρακα και προήλθαν από την διάσπαση του μονοξειδίου του άνθρακα σε καταλύτη οξειδίου του σιδήρου. Ακολουθεί η δημοσίευση των Hillert και του Lange το 1958, που αναφέρουν την παραγωγή ομόκεντρων κυλίνδρων άνθρακα με διάφορες μορφολογίες, όπως οι σπειροειδείς και οι διακλαδώσεις. Τη δεκαετία του 1970 με την βελτίωση της ανάλυσης των μικροσκοπίων, η ομάδα του Baker δημοσιεύει δύο εργασίες στις οποίες κάνουν λόγο για ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα με διάσπαση του ακετυλενίου σε μεταλλικούς καταλύτες, όπως ο σίδηρος, το κοβάλτιο, το νικέλιο, το χρώμιο, αλλά και προτείνουν πιθανούς μηχανισμούς ανάπτυξης που είναι έως σήμερα οι δυο επικρατέστεροι. Η επανάσταση στο χώρο όμως προήλθε από τη δημοσίευση του Ιάπωνα Iijima το 1991 στο περιοδικό Nature. Παρατήρησε ότι ο νηματοειδής άνθρακας που παράγεται κατά την εξάχνωση των ηλεκτροδίων άνθρακα με την μέθοδο εκκένωσης ηλεκτρικού τόξου έχει σωληνοειδή μορφή διαμέτρου της τάξης του νανομέτρου και αποτελείται από δύο ή περισσότερα κυλινδρικά τοιχώματα (πολυφλοιικοί νανοσωλήνες άνθρακα). Η διάμετρος αυτής της νανοδομής κυμαινόταν από 4 ως 30 nm και το μήκος της προσέγγιζε το 1 μm. Την περίοδο αυτή η επιστημονική κοινότητα είχε στραφεί προς την νανοτεχνολογία, αφού είχε προηγηθεί και η πολύ σημαντική ανακάλυψη των φουλερίνιων το 1985. Η δημοσίευση αυτής της εργασίας σε ένα τόσο διάσημο περιοδικό που είχαν πρόσβαση ακόμα και οι θεωρητικοί φυσικοί, προκάλεσε τη στροφή του ενδιαφέροντος προς τις νέες δομές του άνθρακα. Το 1993, ο Iijima και ο Ichihashi παράλληλα με την ομάδα του Bethune, δημοσιεύουν στο Nature σχεδόν ταυτόχρονα την ανάπτυξη μονοφλοιικών νανοσωλήνων άνθρακα. Από τότε έχουν δημοσιευτεί πολλές μελέτες που στοχεύουν κυρίως στην μαζική ανάπτυξη νανοσωλήνων με επιθυμητές φυσικές ιδιότητες. [2,5,6,7]

2.2.2. Δομή νανοσωλήνων άνθρακα

Μονοφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα (SWCNTs)

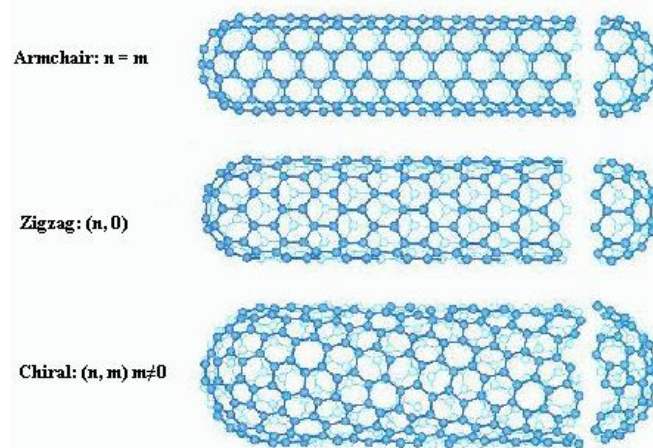
Οι μονοφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούνται από ένα γραφιτικό φύλλο τυλιγμένο σε καθορισμένη διεύθυνση σε κυλινδρικό σχήμα. Οι SWCNTs μπορεί να είναι κλειστοί στα άκρα τους από 'καπάκια' με ημισφαιρική δομή, όπως αυτή των φουλερινών. Συνεπώς, περιέχουν και πεντάγωνα στα άκρα τους εκτός από εξαγωνα.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



Σχήμα 2.1 Γραφιτικό πλέγμα και απεικόνιση διανύσματος *chiral*

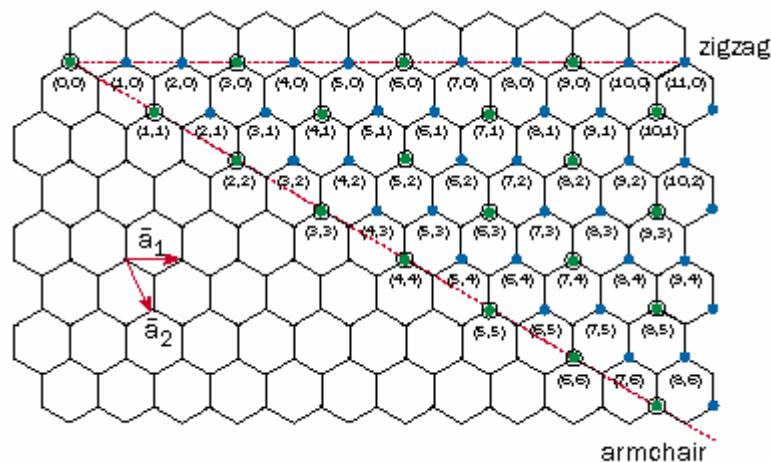
Επιλέγονται δύο άτομα στο γραφιτικό πλέγμα, O και A. Έπειτα τυλίγεται το φύλλο, ώστε το O να συμπέσει με το A και το B με το B'. Το διάνυσμα *chiral* έχει αρχή το O, πέρασ το A και το μήκος του ισούται με την περιφέρεια του νανοσωλήνα. Η διεύθυνση του νανοσωλήνα είναι πάντα κάθετη με το διάνυσμα *chiral* (Ch), το οποίο καθορίζεται από τα μοναδιαία διανύσματα του διδιάστατου γραφιτικού πλέγματος, \bar{a}_1 και \bar{a}_2 , ως $Ch = n \bar{a}_1 + m \bar{a}_2$, όπου n και m ακέραιοι. Η γωνία θ είναι η γωνία του διανύσματος Ch με το διάνυσμα \bar{a}_1 . [6]

Για $m=0$ ($\theta = 0^\circ$) ο αντίστοιχος νανοσωλήνας ονομάζεται 'zigzag'. Αν $m=n$ ($\theta=30^\circ$), τότε προκύπτει ο 'armchair' νανοσωλήνας, ενώ για $m \neq n$ ($0 < \theta < 30^\circ$) έχουμε τον 'chiral νανοσωλήνα'. Ένας από τους κύριους σκοπούς των ερευνητών είναι να συνθέσουν μονοφλοιϊκούς νανοσωλήνες άνθρακα με προκαθορισμένους δείκτες m και n . Στο σχήμα 2.2 φαίνονται οι τρεις δομές των μονοφλοιϊκών νανοσωλήνων άνθρακα. [5]



Σχήμα 2.2 Armchair, Zigzag και Chiral νανοσωλήνες άνθρακα

Όλες οι πιθανές δομές των μονοφλοιϊκών νανοσωλήνων άνθρακα απεικονίζονται στο σχήμα 2.3. Ο περιορισμός αφορά στην γωνία του διανύσματος chiral ($\theta \leq 30^\circ$ ή $m \leq n$).



Σχήμα 2.3 Πιθανές δομές μονοφλοιϊκών νανοσωλήνων άνθρακα

Οι ακέραιοι m και n εκτός από την δομή και τη διάμετρο του νανοσωλήνα υποδηλώνουν και τις ηλεκτρονικές του ιδιότητες. Όταν το πηλίκο $(n-m)/3$ είναι ακέραιος αριθμός, ο νανοσωλήνας παρουσιάζει μεταλλική συμπεριφορά (πράσινοι κύκλοι στο σχήμα 2.3) ενώ σε κάθε άλλη περίπτωση είναι ημιαγωγός (μπλε σημεία στο σχήμα 2.3) παρατηρούμε ότι όλοι οι armchair νανοσωλήνες είναι μεταλλικοί. [5]

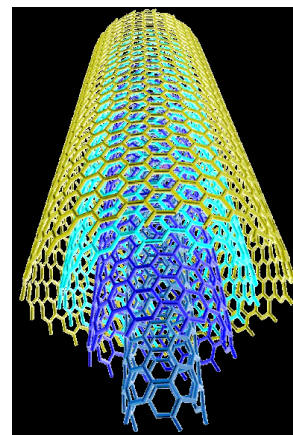
Πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα (MWCNTs)

Οι πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούνται από μια σειρά από γραφιτικά φύλλα, τα οποία είναι τυλιγμένα ομοκεντρικά το ένα μέσα στο άλλο, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.4. Η διάμετρός τους συνήθως κυμαίνεται μεταξύ των 3 και των 250 νανομέτρων. Η απόσταση μεταξύ των τοιχωμάτων τους προσεγγίζει την απόσταση μεταξύ δύο γραφιτικών φύλλων (0.335 nm).

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχουν προσελκύσει τα τελευταία χρόνια οι πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα που περιλαμβάνουν δυο γραφιτικά φύλλα (Double-Walled

Carbon Nano-Tubes, DWCNTs). Οι ιδιότητες τους είναι παρόμοιες με αυτές των μονοφλοιικών.

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



Σχήμα 2.4 Δομή πολυφλοιικού νανοσωλήνα άνθρακα

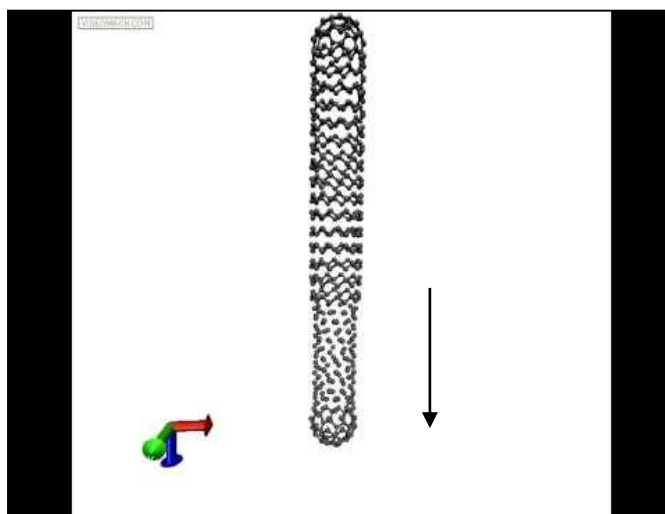
2.2.3 Ιδιότητες νανοσωλήνων άνθρακα

Όπως προαναφέρθηκε, οι νανοσωλήνες άνθρακα επιδεικνύουν μοναδικές ιδιότητες που τους επιτρέπουν να χρησιμοποιούνται σε μια σειρά από εφαρμογές. Εκτός των μηχανικών, δομικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων, παρουσιάζουν αξιοσημείωτες θερμικές και οπτικές ιδιότητες. [4]

2.2.3.1 Μηχανικές ιδιότητες

Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι τα πιο ελαφριά και ανθεκτικά υλικά. Η ειδική τους επιφάνεια αγγίζει τα $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, η πυκνότητά τους κυμαίνεται στα $1.3 \text{ g}/\text{cm}^3$ και η αντοχή που επιδεικνύουν σε εφελκυσμό πηγάζει από τους ομοιοπολικούς δεσμούς μεταξύ των ατόμων άνθρακα στο πλέγμα τους. Έχει αναφερθεί ότι ένας MWCNT παρουσιάζει αντοχή σε εφελκυσμό ίση με 150 GPa. Αυτό μεταφράζεται στην ικανότητα ενός καλωδίου με διατομή 1 mm^2 να αντέχει βάρος 15000 Kg.

Επίσης οι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν πολύ υψηλό μέτρο ελαστικότητας Young κατά την αξονική διεύθυνση. Στο σύνολό τους, είναι πολύ ευλύγιστοι λόγω του μεγάλου τους μήκους. [4]



Σχήμα 2.5

Νανοσωλήνας άνθρακα δέχεται εφελκυστική καταπόνηση

2.2.3.2 Ηλεκτρικές ιδιότητες

Όπως προαναφέρθηκε, οι μονοφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν είτε μεταλλική είτε ημιαγωγική συμπεριφορά, ανάλογα με το αντιπροσωπευτικό διάνυσμα chiral. Οι διαφορές στις ηλεκτρικές ιδιότητες προκαλούνται από την μοριακή δομή που οδηγεί σε διαφορετικό ενεργειακό χάσμα μεταξύ τους. Επειδή μόνο ένα από τα τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους κάθε ατόμου άνθρακα είναι

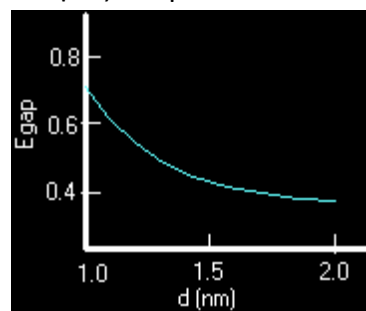
ελεύθερο να κινηθεί και η γεωμετρία του σωλήνα περιορίζει την κίνηση αυτή στην αξονική του διεύθυνση, ο νανοσωλήνας άνθρακα λειτουργεί σαν βαλλιστικός αγωγός με κβαντική συμπεριφορά. Συνεπώς κάθε ηλεκτρόνιο που εισέρχεται από το ένα άκρο του, εξέρχεται από το άλλο άκρο του σωλήνα και η ροή των ηλεκτρονίων γίνεται μόνο σε αυτή την κατεύθυνση, χωρίς να παρατηρείται σκέδασή τους. Η ηλεκτρική τους αντίσταση καθορίζεται από κβαντομηχανική προσέγγιση, είναι ελάχιστη και είναι ανεξάρτητη του μήκους του νανοσωλήνα. Στους πολυφλοϊϊκούς νανοσωλήνες άνθρακα, το ρεύμα ανακατανέμεται ανομοιόμορφα προς τους ξεχωριστούς σωλήνες που τους απαρτίζουν, λόγω αντιδράσεων ανάμεσα στα τοιχώματά τους. 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 4×10^9 A/cm², το οποίο είναι 1000 φορές μεγαλύτερη από τα μέταλλα, όπως ο χαλκός. Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των νανοσωλήνων επηρεάζονται από την ύπαρξη ατελειών. Ένα σύνηθες αποτέλεσμα είναι η μειωμένη αγωγιμότητα δια μέσω της ελαττωματικής περιοχής του νανοσωλήνα. Στους armchair νανοσωλήνες που παρουσιάζουν μεταλλική συμπεριφορά, μια αταξία στη δομή, όπως η εισαγωγή πενταγώνων ή επταγώνων, μπορεί να προκαλέσει στην περιοχή αυτή να γίνει ημιαγώγιμη. Λόγω του μεγάλου λόγου του μήκους προς τη διάμετρό τους, (μεγαλύτερος από 1000:1) παρουσιάζουν μεγάλο συντελεστή εκπομπής ηλεκτρονίων, όταν βρεθούν σε ηλεκτρικό πεδίο. Οι DWCNTs επιδεικνύουν χαμηλή τάση πεδίου και υψηλότερη σταθερότητα εκπομπής από τους SWCNTs. Επίσης, η απόδοση των διπλοφλοϊϊκών νανοσωλήνων άνθρακα στην εκπομπή πεδίου εξαρτάται από την διάμετρο τους νανοσωλήνα[4,8].

2.2.3.3 Θερμικές ιδιότητες

Όλοι οι νανοσωλήνες άνθρακα θεωρούνται πολύ καλοί θερμικοί αγωγοί κατά μήκος τους και καλοί μονωτές πλευρικά του άξονά τους. Οι υψηλής συχνότητας δονήσεις του δεσμού C-C παρέχουν θερμική αγωγιμότητα μεγαλύτερη και από αυτήν του διαμαντιού. Το 1999 βρέθηκε ότι η θερμική αγωγιμότητά τους εξαρτάται από την θερμοκρασία σχεδόν γραμμικά. Την ίδια χρονιά υπολογίστηκε η θερμική αγωγιμότητα ενός (10,10) νανοσωλήνα να αγγίζει τα 2980 W/K m [34]. Ένα χρόνο αργότερα, η ομάδα του Berber υπολόγισε μια ασυνήθιστα υψηλή τιμή περίπου στα 6600 W/K m σε θερμοκρασία δωματίου για έναν μονοφλοϊϊκό νανοσωλήνα άνθρακα. Ας σημειωθεί ότι ο χαλκός, που είναι ευρέως γνωστός για τη πολύ καλή του θερμική αγωγιμότητα, μεταδίδει 385 W/ K m. Επίσης, έχει διαπιστωθεί πειραματικά ότι η θερμική αγωγιμότητα των νανοσωλήνων άνθρακα μειώνεται εκθετικά με την συγκέντρωση των ατομικών κενών στο πλέγμα τους. Η μέγιστη θερμική τους ευστάθεια εκτιμάται περίπου στους 2800° C στο κενό και στους 750° C στον αέρα. Όπως θα μελετηθεί στη συνέχεια της διατριβής, η θερμική τους σταθερότητα μειώνεται με την ύπαρξη ατελειών στη δομή τους, αλλά και με την μείωση της διαμέτρου τους. [4]

2.2.3.4 Οπτικές ιδιότητες

Το ενεργειακό χάσμα στους μεταλλικά αγώγιμους νανοσωλήνες άνθρακα είναι ίσο με 0.0 eV. Σε εκείνους όμως που εμφανίζουν ημιαγώγιμη συμπεριφορά η τιμή του ενεργειακού χάσματος εξαρτάται από την διάμετρό τους, όπως απεικονίζεται στο σχήμα 2.6. Έχει αναφερθεί ότι σε μεγαλύτερες διαμέτρους εξαφανίζεται η οπτική τους ενεργότητα. Ερευνητές έχουν υπολογίσει θεωρητικά ότι πρέπει να υπάρχει ένα μικρό χάσμα και στους μεταλλικά αγώγιμους νανοσωλήνες στο επίπεδο Fermi, λόγω της καμπυλότητάς τους και της αλληλεπικάλυψης των π/σ δεσμικών και π^*/σ^* αντιδεσμικών τροχιακών [4].



Σχήμα 2.6
Εξάρτηση του ενεργειακού χάσματος από τη διάμετρο του νανοσωλήνα

2.2.3.5 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].

2.2.4 Μέθοδοι παραγωγής νανοσωλήνων άνθρακα

Ουσιαστικά υπάρχουν τρεις θεμελιώδεις τρόποι για τη σύνθεση των νανοσωλήνων άνθρακα οι οποίοι χρησιμοποιούν διάφορες ενώσεις άνθρακα, τη θερμότητα και καταλύτες (κυρίως μέταλλα) και μέσα από μια σειρά διεργασιών επιτυγχάνεται η δομή του νανοσωλήνα.

Οι SWCNTs και MWCNTs συντίθενται με τις μεθόδους :

- Τοξοειδής Ηλεκτρική εκκένωση (Arc Discharge Method)
- Εξάχνωση με τη Βοήθεια Ακτίνας Λέιζερ (Laser Ablation)
- Χημική Απόθεση Αερίου (Chemical Vapor Deposition, CVD)

Κάθε μια από τις παραπάνω μεθόδους έχει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα που λαμβάνονται υπόψη ανάλογα με τις εκάστοτε ανάγκες.

2.2.5 Εφαρμογές νανοσωλήνων άνθρακα

Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι ένα παράδειγμα κλασικής νανοτεχνολογίας. Με διάμετρο λίγων νανομέτρων, αποτελούν μόρια που μπορούν να κατεργαστούν είτε με φυσικό είτε με χημικό τρόπο. Έτσι ανοίγει ο δρόμος για μια πληθώρα εφαρμογών, όπως στα σύνθετα υλικά, στην ηλεκτρονική, στη διαχείριση ενέργειας και στην χημική επεξεργασία. [6]

Στα σύνθετα υλικά

Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν την δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν ως πρόσθετα σε άλλα υλικά βελτιώνοντας την αντοχή τους μειώνοντας παράλληλα το βάρος τους.

Ο στόχος είναι να δημιουργηθεί μια διεπιφάνεια μεταξύ των νανοσωλήνων και της μήτρας του πολυμερούς, καθώς οι νανοσωλήνες είναι πολύ λείοι και έχουν μικρή διάμετρο, περίπου ίση με αυτήν της πολυμερικής αλυσίδας. Επίσης, τα συναθροίσματα των νανοσωλήνων συμπεριφέρονται διαφορετικά σε φορτία από τους διακριτούς νανοσωλήνες, λόγω ολίσθησης των σωλήνων στους πολυφλοιϊκούς και φθοράς τους στα 'σχοινιά' των μονοφλοιϊκών. Για αυτό το λόγο, θα πρέπει πρώτα να διαχωριστούν, ώστε να μην παρατηρείται διολίσθηση. Παραδείγματα τέτοιων εφαρμογών είναι η ενσωμάτωσή τους σε στρατιωτικές στολές, σε αλεξίσφαιρα γιλέκα, στους προφυλακτήρες των οχημάτων, στους σκελετούς των ποδηλάτων, στις ρακέτες αντισφαίρισης, στα μπαστούνια του golf κ.α. Επίσης, χρησιμοποιείται ως ενισχυτικό στην παραγωγή τσιμέντου, μειώνοντας τη θερμική αγωγιμότητά του έως 20 % και αυξάνοντας την αντοχή του περίπου κατά 70 %. [5]

Λόγω των ηλεκτρικών τους ιδιοτήτων, η προσθήκη των νανοσωλήνων στα υλικά τα καθιστά αγώγιμα. Αυτό βρίσκει εφαρμογή στην δημιουργία υλικών που απορροφούν την ακτινοβολία ραντάρ ('stealth' εφαρμογές) και άλλων που επιτρέπουν την ηλεκτροστατική βαφή τους, όπως στη βιομηχανία αυτοκινήτων. Επίσης, έχουν κατασκευαστεί υφάσματα που ελέγχουν ηλεκτρονικά την κατάσταση του ανθρώπου που τα φορά, όπως τη θερμοκρασία και τους παλμούς του. Έρευνες διεξάγονται και για κατασκευή



Σχήμα 2.7 Διαστημικό όχημα της Nasa (Morphing Glider)



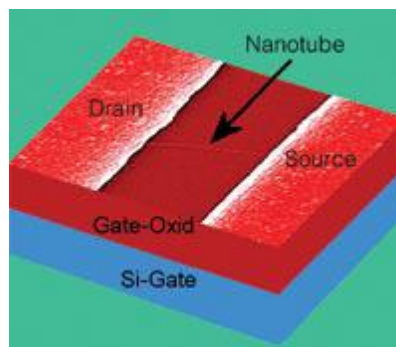
Σχήμα 2.8 Διαστημικός ανελκυστήρας

Όσο αφορά στις διαστημικές εφαρμογές των νανοσωλήνων άνθρακα, η Nasa τους έχει χρησιμοποιήσει στην κατασκευή διαστημικών οχημάτων, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.7.

Μια φιλόδοξη εκμετάλλευση των ιδιοτήτων τους προγραμματίζεται να γίνει επίσης με την κατασκευή του ανελκυστήρα του διαστήματος στα επόμενα χρόνια, ο οποίος θα αποτελείται από νήμα νανοσωλήνων που θα συνδέει τη γη με ένα γεωσταθερό αντικείμενο στο διάστημα (σχήμα 2.8).

Στα ηλεκτρικά κυκλώματα

Τα μικρότερα ολοκληρωμένα κυκλώματα οδηγούν σε μεγαλύτερες ταχύτητες. Συνεπώς, οι επιστημονικές έρευνες στοχεύουν σε μικρότερης διάστασης κυκλώματα. Ένα μικροκύκλωμα από νανοσωλήνα άνθρακα φαίνεται στο σχήμα 2.9. Θέτοντας σε μη αγώγιμη κατάσταση τους ημιαγωγούς νανοσωλήνες και με την εφαρμογή κατάλληλης τάσης καταστρέφουμε μόνο τους μεταλλικούς CNTs, οπότε δημιουργείται δίκτυο από ημιαγωγούς νανοσωλήνες που μετατρέπονται σε μονωτές και αντιστρόφως. Το πρώτο τρανζίστορ από νανοσωλήνες άνθρακα δημιουργήθηκε από την IBM το 2001. [4]



Σχήμα 2.9

Τρανζίστορ από νανοσωλήνα άνθρακα

Επίσης, λόγω του υψηλού λόγου του μήκους προς τη διάμετρό τους, της σταθερότητάς τους σε υψηλή πυκνότητα ρεύματος και της χαμηλής τάσης εκπομπής ηλεκτρονίων, οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι οι ιδανικοί υποψήφιοι για χρήση σε ηλεκτρονικά μικροσκόπια καθώς και στις διατάξεις σε οθόνες υγρών κρυστάλλων για μεγάλη απόδοση και μικρή κατανάλωση ρεύματος. [4]

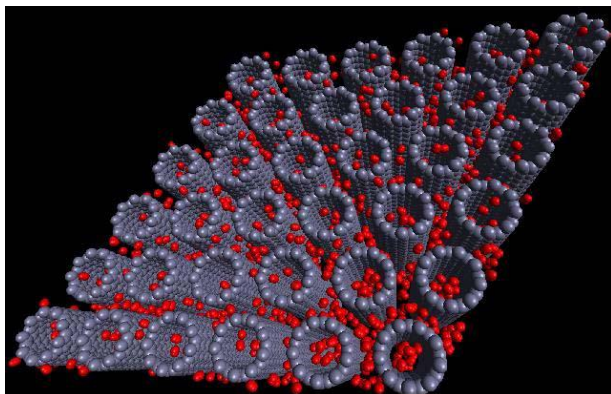
Για αποθήκευση ενέργειας

Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν εκείνα τα χαρακτηριστικά που είναι επιθυμητά σε ένα υλικό για να χρησιμοποιηθεί ως ηλεκτρόδιο σε μπαταρίες και πυκνωτές, δύο τεχνολογίες με διαρκώς αυξανόμενη σημασία. Οι νανοσωλήνες παρουσιάζουν μεγάλη ειδική επιφάνεια (έως και $1000 \text{ m}^2/\text{g}$), λεία επιφάνεια, καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, μεγάλη χημική σταθερότητα και κυρίως η γραμμική τους γεωμετρία καθιστά την επιφάνειά τους προσιτή σε μεγάλο βαθμό στον ηλεκτρολύτη. Έχει αναφερθεί ότι οι νανοσωλήνες παρουσιάζουν την υψηλότερη αντίστροφη χωρητικότητα από όλα τα είδη του άνθρακα για χρήση σε μπαταρίες λιθίου.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν βρει επίσης εφαρμογές στα ηλεκτρόδια στα κελιά καυσίμου, όπου γίνεται αξιοποίηση της μεγάλης θερμικής τους αγωγιμότητας και της μεγάλης ειδικής τους επιφάνειας. Η απόδοση ενός κελιού καυσίμου καθορίζεται από τον ρυθμό μεταφοράς ηλεκτρονίων στα ηλεκτρόδια άνθρακα, ο οποίος είναι ο υψηλότερος στους νανοσωλήνες, με βάση τη ιδανική Nernstian συμπεριφορά. Πρόσφατα, ερευνητές συνέθεσαν ηλεκτρόδια κελιών καυσίμων που αποτελούνται από υπόστρωμα μονοφλοιικών νανοσωλήνων άνθρακα, με καταλύτη σωματίδια Pt μεγέθους 2-3 nm και ηλεκτρολύτη H_3PO_4 . Το συγκεκριμένο κελί συνδυάζει πολύ καλή απόδοση με μικρές διαστάσεις και βάρος. [5]

Επίσης, οι νανοσωλήνες άνθρακα χρησιμοποιούνται για την αποθήκευση αερίων και κυρίως υδρογόνου. Το πλεονέκτημα του υδρογόνου, ως πηγή ενέργειας, είναι το γεγονός ότι προϊόν καύσης του είναι το νερό. Ακόμη το υδρογόνο μπορεί εύκολα να ανακτηθεί. Συνεπώς, χρειάζεται ένα σύστημα αποθήκευσης υδρογόνου, ικανοποιώντας τους περιορισμούς που αφορούν στον όγκο και το βάρος του. Οι δυο συχνότερες μέθοδοι για αποθήκευσή του στους νανοσωλήνες άνθρακα, είναι η φυσική προσρόφησή του ή η χημική προσρόφησή του σε αυτούς. Στην πρώτη περίπτωση αυτό γίνεται με το υδρογόνο να διατηρεί τη μοριακή του δομή και να

συνδέεται στην επιφάνεια με δυνάμεις Van Der Waals. Στη δεύτερη γίνεται με το ατομικό υδρογόνο να δημιουργεί χημικούς δεσμούς με τους άνθρακες των νανοσωλήνων. Το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί στους νανοσωλήνες με διάφορους τρόπους : Στο εσωτερικό τους, στην επιφάνεια των μονοφλοιϊκών ή στην εξωτερική επιφάνεια των πολυφλοιϊκών, μεταξύ των εσωτερικών επιφανειών των πολυφλοιϊκών, καθώς και μεταξύ των νανοσωλήνων όταν αυτοί βρίσκονται υπό τη μορφή συστοιχίας (σχήμα 2.10). Το μέγιστο ποσό του ροφημένου υδρογόνου που έχει αναφερθεί είναι περίπου ίσο με 3.3 % της μάζας του αντίστοιχου μονοφλοιϊκού νανοσωλήνα και ελαττώνεται συναρτήσει της διαμέτρου και του αριθμού των τοιχωμάτων του [4].



Σχήμα 2.10 Αποθήκευση υδρογόνου στους νανοσωλήνες άνθρακα

Βιολογικές - Ιατρικές εφαρμογές

Λόγω της ηλεκτρικής τους αγωγιμότητας και της δυνατότητας της χημικής τροποποίησής τους με λειτουργικές ομάδες, οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μοριακοί αισθητήρες ανίχνευσης ή 'εξερευνητές' με πιθανές εφαρμογές στη χημεία, τη βιολογία και την ιατρική. Η ειδική αντίσταση των μονοφλοιϊκών νανοσωλήνων έχει βρεθεί ότι μεταβάλλεται αισθητά με έκθεση τους σε αέριο περιβάλλον που περιέχει NO_2 , NH_3 , και O_2 . Ενδιαφέρουσα εφαρμογή επίσης αποτελεί η ηλεκτρική διέγερση μέσω μονοφλοιϊκών νανοσωλήνων άνθρακα του εγκεφαλικού κυκλώματος και η αναγέννηση των νευρώνων για την επαναφορά λειτουργιών που έχουν χαθεί.

Έχουν χρησιμοποιηθεί ακόμα ως 'νανο-οχήματα' για την μεταφορά αντικαρκινικών ουσιών σε κακοήθη κύτταρα. Ο χημικά τροποποιημένος νανοσωλήνας επιτρέπει τη μείωση της δόσης του φαρμάκου με το να εντοπίζει τη διανομή του και να την αποδεσμεύει ελεγχόμενα. Έτσι περιορίζονται τα έξοδα των φαρμακευτικών εταιρειών και των πελατών. Το φάρμακο μεταφέρεται είτε μέσα στον νανοσωλήνα είτε προσκολλημένο στα τοιχώματά του. Ας σημειωθεί ότι οι χημικά τροποποιημένοι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν μεγάλη κλίση στο να διασχίζουν τις μεμβράνες των κυττάρων και δεν έχει αναφερθεί να έχουν τοξική επίδραση πάνω τους.

Άλλες εφαρμογές

Οι νανοσωλήνες άνθρακα, λόγω της μεγάλης ειδικής τους επιφάνειας και της ικανότητάς τους να προσκολλούν σχεδόν κάθε χημικό είδος στα τοιχώματά τους, χρησιμοποιούνται ευρέως ως καταλυτικά υποστρώματα. Επίσης χρησιμοποιούνται

για την μεταφορά και την απαγωγή θερμότητας στην ηλεκτρονική και ειδικά στα μικροκυκλώματα. Άλλες εφαρμογές αφορούν στη χρήση τους στα φωτοβολταϊκά κελιά και την δημιουργία νανοπορώδων μεμβρανών π.χ. για καθαρισμό και αφαλάτωση νερού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ

3.1 Γενικά

Η ραγδαία ανάπτυξη της τεχνολογίας από το δεύτερο μισό του 20ου αιώνα μέχρι σήμερα έχει επηρεάσει σημαντικά μεταξύ άλλων τη βιομηχανία των υλικών. Η ανάγκη για κατασκευές υψηλών προδιαγραφών σε συνδυασμό με την εξέλιξη της επιστήμης και τεχνολογίας των υλικών έχουν οδηγήσει στην αντικατάσταση των παραδοσιακών υλικών από τα σύνθετα.

Ως σύνθετο μπορεί να ορισθεί το υλικό εκείνο το οποίο προκύπτει από την ανάμιξη σε μακροσκοπική κλίμακα δύο ή περισσότερων υλικών με φυσικό ή μηχανικό τρόπο και παρουσιάζει τελικές ιδιότητες διαφορετικές από αυτές των υλικών που το αποτελούν. Από τον ορισμό αυτό καταρρίπτεται ο μύθος που επικρατεί για τα σύνθετα υλικά, ότι είναι αποτέλεσμα μιας πρόσφατης επιστήμης. Ο άνθρωπος από την αρχαιότητα προσπάθησε και πέτυχε την κατασκευή συνθέτων υλικών. Υλικά όπως ο πηλός, η άσφαλτος, και οι συνθετικές ρητίνες είναι από τα πρώτα σύνθετα υλικά που χρησιμοποίησε ο άνθρωπος. Υπάρχουν ενδείξεις χρησιμοποίησης τέτοιων υλικών καθώς και κάποιας τεχνικής κατασκευής σε κεραμικά του 5000 π.Χ. Τα πρώτα ενισχυμένα πολυμερικά σύνθετα υλικά φαίνεται να έχουν χρησιμοποιηθεί από τους Βαβυλώνιους κατά την περίοδο 4000-2000 π.Χ., σύμφωνα με τη Βίβλο. Το 3000 π.Χ. κατασκευάστηκαν στην Αίγυπτο και τη Μεσοποταμία σχεδίες από καλάμια παπύρου τα οποία είχαν εμβαπτισθεί σε πίσσα. Αυτές οι σχεδίες αποτελούν πρόδρομο σύγχρονων πλαστικών σκαφών που ενισχύονται με ίνες γυαλιού. [2]

Ο πάπυρος υπήρξε η πιο διαδεδομένη γραφική ύλη σε όλη την αρχαιότητα, μέχρι το τέλος της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας. Οι κατασκευαστές χώριζαν το παχύ τριγωνικό



Σχήμα 3.1 Εικόνα παπύρου

του στέλεχος σε φύλλα, τα οποία αποτελούσαν τους κυλίνδρους του παπύρου. Έπειτα, εφάρμοζαν αυτές τις λωρίδες σταυροειδώς, τη μία με την άλλη, τις κολλούσαν και τις χτυπούσαν με ένα ξύλινο σφυράκι ώστε να δημιουργηθεί μια επιφάνεια όσο το δυνατόν πιο ενιαία. Με ένα ελαφρό κολλάρισμα, μπορούσε κανείς να γράψει στον πάπυρο, ο οποίος είχε μεγάλη αντοχή και διάρκεια. Ο πάπυρος αντικαταστάθηκε από την περγαμνή για πρώτη φορά το 197 π.Χ. από το βασιλιά της Περγάμου, Ευμένη Β'. Η περγαμνή κατασκευαζόταν από δέρμα ζώου το οποίο ο τεχνίτης επεξεργαζόταν και το έκανε τόσο λεπτό όσο ένα φύλλο χαρτιού, μια διαδικασία που απαιτούσε λεπτούς χειρισμούς και χρόνο. Η περγαμνή καθότι

σπάνια και δαπανηρή αντικαταστάθηκε από το χαρτί. Ο πάπυρος και η περγαμνή αργά με το χρόνο σταμάτησαν να χρησιμοποιούνται και τη θέση τους πήρε το χαρτί. Το χαρτί είναι ένα φυσικό ινώδες σύνθετο υλικό και χρησιμοποιείται εδώ και εκατοντάδες χρόνια, κουβαλώντας μεγάλη ιστορία ανάπτυξης και εξέλιξης. Η εφεύρεση του χαρτιού ανήκει στους Κινέζους και χρονολογείται στα 105 μ.Χ.,

σύμφωνα με παραδόσεις. Το χαρτί κατασκευάζαν από το φλοιό των δέντρων, ίνες από κάνναβη και παλιά κουρέλια από μετάξι τα οποία πολτοποιούσαν σφυροκοπώντας τα μέσα στο νερό, έχυναν έπειτα τον πολτό επάνω σε μια πλάκα και τέλος άφηναν το φύλλο που γινόταν να στεγνώσει στον ήλιο. Την τέχνη για κατασκευή χαρτιού «έκλειψαν» οι Άραβες, το 751 μ.Χ. οι οποίοι χρησιμοποιούσαν ως πρώτες ύλες το λινάρι και την κάνναβη. Στην Ευρώπη φαίνεται πώς έφτασε η τέχνη κατασκευής χαρτιού τον 11ο αιώνα η οποία διαδόθηκε σε Ιταλία, Γερμανία και μετέπειτα σε άλλες χώρες, όπου ιδρύθηκαν εργοστάσια χαρτοποιίας. Φυσική εξέλιξη ήταν η ανακάλυψη της τυπογραφίας το 1440 από τον Ιωάννη Γουτεμβέργιο.

3.2 Ταξινόμηση Συνθέτων Υλικών

Στον 21^ο αιώνα οι ολοένα και μεγαλύτερες ανάγκες για ανθεκτικότερες και ελαφρύτερες κατασκευές οδήγησαν στην ανάπτυξη νέων υλικών, στα οποία συγκαταλέγονται και τα σύνθετα υλικά. Γίνεται κατανοητό πως ο αριθμός συνθέτων υλικών που υπάρχουν ή που μπορούν να κατασκευαστούν είναι άπειρος, για αυτό και κατηγοριοποιούνται ποικιλοτρόπως σε διάφορους τύπους.

Η ταξινόμηση των συνθέτων υλικών δε γίνεται με τρόπο απόλυτο, παρ' όλα αυτά μπορεί να γίνει διαχωρισμός κύρια βάσει του τύπου της μήτρας (matrix) και του τύπου του εγκλείσματος (inclusion or filler).[2]

Ο ρόλος της μήτρας είναι πολλαπλός:

- Έχει συνδετικό ρόλο, ως συγκολλητική ουσία
- Προστατεύει το έγκλεισμα από τους περιβαλλοντικούς παράγοντες
- Συνεισφέρει στις τελικές ιδιότητες του συνθέτου
- Μεταφέρει το φορτίο μέσω της διεπιφάνειας στο έγκλεισμα
- Ο τύπος της μήτρας καθορίζει και το βιομηχανικό εξοπλισμό που θα χρειαστεί

Ο ρόλος του εγκλείσματος είναι τελείως διαφορετικός. Κατ' αρχάς όταν το έγκλεισμα ενισχύει τις μακροσκοπικές ιδιότητες του συνθέτου τότε καλείται «ενισχυτικό» (reinforcement). Για παράδειγμα ίνες και κόκκοι με υψηλό μέτρο δυσκαμψίας όταν αναμιχθούν σε μία εποξιδική ρητίνη θα λειτουργήσουν ως ενισχυτικά μέσα, καθώς οι τελικές ιδιότητες του συνθέτου, όπως η δυσκαμψία και η αντοχή σε εφελκυσμό, θα αυξηθεί σημαντικά. Αυτό συμβαίνει γιατί το ενισχυτικό μέσο παραλαμβάνει δια μέσου της μήτρας το φορτίο. Η γεωμετρία του ενισχυτικού παίζει εξίσου καθοριστικό ρόλο. Χαρακτηριστικά αναφέρονται οι ίνες, οι οποίες είναι εγκάρσιως ισότροπες, εμφανίζουν, δηλαδή, ανισοτροπία τόσο στις μηχανικές όσο και στις θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες. Αυτό σημαίνει ότι έχουν διαφορετικό μέτρο ελαστικότητας, συντελεστή θερμικής διαστολής και διαφορετική αγωγιμότητα στη διαμήκη διεύθυνση της ίνας και στην εγκάρσια. Σε κάθε περίπτωση τα εγκλείσματα είναι αυτά που ουσιαστικά συμβάλουν στις τελικές ιδιότητες του συνθέτου, τις μηχανικές, ηλεκτρικές, μαγνητικές, θερμικές, οπτικές και άλλες ενώ παράλληλα καθορίζουν τη θραυστομηχανική συμπεριφορά του συνθέτου. [10]

Τρόποι ταξινόμησης

1^{ος} τρόπος ταξινόμησης:

Τα σύνθετα υλικά χωρίζονται σε τρεις βασικές κατηγορίες βάσει του τύπου της μήτρας που το αποτελεί:

α) Σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας (Polymer Matrix Composites, PMC's):

Η συγκεκριμένη κατηγορία υλικών είναι ίσως η δημοφιλέστερη στον τομέα συνθέτων υλικών, με πάρα πολλές εφαρμογές αλλά και πολλά υποσχόμενη για το μέλλον. Αυτό οφείλεται στον τύπο της μήτρας, η οποία είναι ένα πολυμερές. Τα πολυμερή αποτελούν μια πολύ ξεχωριστή κατηγορία υλικών και παρά το γεγονός ότι χρησιμοποιούνται ευρέως από τα μέσα του 20^{ου} αιώνα για προϊόντα καθημερινής χρήσης, η επιστημονική μελέτη και έρευνα πάνω σε αυτά τα υλικά έχουν ανοδική πορεία καθώς προορίζονται για τεχνολογικά ανώτερες εφαρμογές. Οι αναρίθμητοι τύποι συνθέτων υλικών πολυμερικής μήτρας είναι αποτέλεσμα της ποικιλίας των πολυμερών που ήδη υπάρχει σε συνδυασμό με τους διαφορετικούς τύπους ενίσχυσης. Για τα πολυμερή γίνεται εκτενέστερη αναφορά σε επόμενη παράγραφο καθώς τα σύνθετα υλικά πολυμερικής αποτελούν αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας.[10]

β) Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας (Metal Matrix Composites, MMC's):

Τα υλικά αυτά αποτελούν μια σημαντική κατηγορία στον τομέα των συνθέτων υλικών. Κλασσικά μέταλλα όπως το αλουμίνιο, το νικέλιο και το τιτάνιο χρησιμοποιούνται ως μήτρα προς ενίσχυση. Οι τύποι ενίσχυσης για μεταλλικές μήτρες περιορίζονται κυρίως σε κεραμικά υλικά μορφής κόκκων ή ινών. Το βασικό πλεονέκτημα μιας μεταλλικής μήτρας έναντι μιας πολυμερικής είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε υψηλές θερμοκρασίες και συγκεκριμένα μεγαλύτερες από 300 °C, θερμοκρασία στην οποία οι οργανικές μήτρες οξειδώνονται. Τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας χρησιμοποιούνται, επίσης, για τις πολύ καλές μηχανικές, θερμικές και ηλεκτρικές τους ιδιότητες. Παράλληλα, μπορούν να υποστούν κατεργασίες με τις κλασικές μεθόδους και επιπρόσθετα να αποτελέσουν τμήμα μιας κατασκευής το οποίο θα ενωθεί με μια απλή συγκόλληση ή κόλληση.

Τα δύο βασικά μειονεκτήματα των υλικών αυτών είναι η υψηλή πυκνότητά τους και η δυσκολία κατασκευής τους, που οδηγούν σε κατασκευές μεγάλου βάρους και υψηλού κόστους αντίστοιχα. Τέλος, στα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας μπορεί να προσαρτηθεί ένα μέρος των κραμάτων μετάλλων. Κράματα αλουμινίου και τιτανίου με ευρύτατες εφαρμογές αποτελούν αντικείμενο εκτενούς έρευνας. Στην πλειοψηφία τους, όμως, τα κράματα δεν ανήκουν στα σύνθετα υλικά, καθώς, σύμφωνα με τον ορισμό των συνθέτων υλικών η διεπιφάνεια εγκλείσματος – μήτρας πρέπει να εμφανίζει χημική σταθερότητα συναρτήσεως του χρόνου, κάτι που είναι δύσκολο να συμβεί στα κράματα μετάλλων. Ο λόγος είναι ότι στα κράματα τα εγκλείσματα ενώνονται κατά βάση χημικά με το μητρικό υλικό. Επιπρόσθετα, τα μέταλλα είναι πολύ ευαίσθητα στην οξείδωση κάτι που συμβάλλει στην χημική τροποποίηση της διεπιφάνειας. Ένα παράδειγμα συνθέτου υλικού μεταλλικής μήτρας, που δεν αντιμετωπίζει το παραπάνω πρόβλημα, είναι το κράμα που θα προκύψει στην περίπτωση παρεμβολής μικτών μεταλλικών κρυστάλλων στο διάκενο του κρυσταλλικού πλέγματος του μετάλλου, που παίζει το ρόλο του

μητρικού υλικού, χωρίς τη δημιουργία χημικών δεσμών στις διεπιφάνειες των κρυστάλλων. Φυσικά ο ορισμός του τι είναι σύνθετο υλικό δεν εξαιρεί τα κράματα από μία ξεχωριστή κατηγορία υλικών με εξαιρετικές ιδιότητες που βρίσκουν ολοένα και περισσότερες εφαρμογές. [10]

γ) Σύνθετα υλικά κεραμικής μήτρας (Ceramic Matrix Composites, CMC's):

Ως κεραμικά ορίζονται «όλα τα ανόργανα μη μεταλλικά υλικά τα οποία έχουν υποστεί θερμική κατεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες (>1000 °C)». Τα κεραμικά είναι υλικά δύσκαμπτα, εμφανίζουν μεγάλη σκληρότητα, έχουν μεγάλη αντοχή σε θλίψη και πολύ μικρή σε εφελκυσμό, έχουν χαμηλή πυκνότητα ενώ το βασικότερο πλεονέκτημα είναι ότι παρουσιάζουν υψηλότερη πυρίμαχη, αντιδιαβρωτική και αντιτριβική συμπεριφορά. Το κύριο μειονέκτημα τους είναι ότι η μικροδομή τους επηρεάζει σημαντικά τη μακρομηχανική συμπεριφορά τους. Αυτό πρακτικά σημαίνει πως ατέλειες που μπορεί να υπάρχουν ή να δημιουργηθούν στο υλικό, όπως κενά ή μικρορωγμές, θα οδηγήσουν σε ταχεία διάδοση των ρωγμών όταν θα υποστεί κάποια φόρτιση. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικά ίνες ή κόκκοι. Το πλέον διαδεδομένο σύνθετο υλικό κεραμικής μήτρας είναι το οπλισμένο σκυρόδεμα. Το σκυρόδεμα είναι από μόνο του ένα σύνθετο υλικό το οποίο περιέχει ανόργανα υλικά και συγκεκριμένα άμμο, χαλίκι, γαρμπίλι και σκύρα και προκύπτει όταν συνδυαστούν με τσιμεντοκονία και νερό. Το σκυρόδεμα χρησιμοποιείται κύρια σε κατασκευές, όχι ως αυτοτελές υλικό αλλά ενισχυμένο με χαλύβδινες ράβδους. Έτσι προκύπτει το οπλισμένο σκυρόδεμα, το οποίο συνδυάζει την πολύ καλή αντοχή σε θλίψη του σκυροδέματος και την πολύ καλή αντοχή σε εφελκυσμό του χάλυβα. Παραδοσιακά κεραμικά υλικά είναι ο πυλός, το τσιμέντο, η άργιλος και το γυαλί, υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται ευρέως με πληθώρα εφαρμογών από την αρχαιότητα. Σήμερα, κυκλοφορούν κεραμικά τα οποία χαρακτηρίζονται ως προηγμένα καθότι παρουσιάζουν αξιοσημείωτες ηλεκτρικές, ηλεκτρονικές, οπτικές ή μαγνητικές ιδιότητες και προορίζονται για συγκεκριμένες εφαρμογές.[1]

2ος τρόπος ταξινόμησης:

Επιπρόσθετα, τα σύνθετα υλικά κατηγοριοποιούνται βάσει του τύπου του εγκλείσματος σε:

α) Κοκκώδη σύνθετα υλικά:

Τα συγκεκριμένα υλικά έχουν μήτρα οποιασδήποτε από τις παραπάνω κατηγορίες και εγκλείσματα τα οποία είναι σε μορφή κόκκων. Το σχήμα, το μέγεθος και το υλικό του κόκκου ποικίλουν με αποτέλεσμα να αποτελούν μια μεγάλη κατηγορία στον τομέα των συνθέτων υλικών.

β) Ινώδη σύνθετα υλικά:

Όπως και στα κοκκώδη, η μήτρα ενός ινώδους συνθέτου υλικού μπορεί να είναι πολυμερική, μεταλλική και κεραμική. Οι ίνες διακρίνονται σε κοντές και μακριές ανάλογα με το λόγο μήκους-διαμέτρου l/d . Συγκεκριμένα για λόγο $l/d \leq 100$ οι ίνες χαρακτηρίζονται ως κοντές ή ασυνεχείς ενώ για λόγο $l/d \geq 100$ χαρακτηρίζονται ως μακριές ή συνεχείς. Ο προσανατολισμός και η διάταξη των ινών παίζει καθοριστικό ρόλο στις ιδιότητες των συνθέτων και βάσει αυτών διακρίνονται σε μονοδιευθυντικά και πολυδιευθυντικά. Τα πολυδιευθυντικά μπορεί να είναι

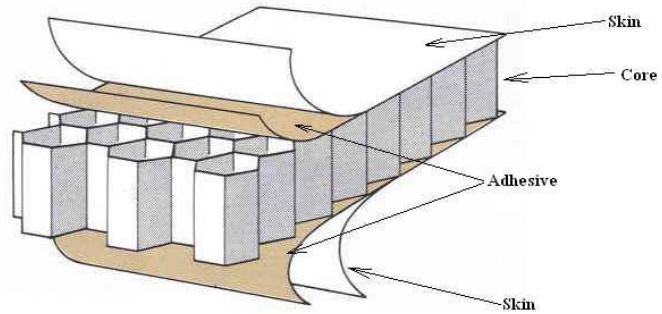
σύνθετα με ίνες τυχαίας διεύθυνσης και με ίνες σε πλέξη ύφανσης δύο ή τριών διαστάσεων. Στο εμπόριο υπάρχει μια σειρά από ίνες, όμως οι πλέον διαδεδομένες είναι οι ίνες άνθρακα, γυαλιού και Kevlar καθότι βρίσκουν πολύ μεγάλη εφαρμογή. [2]

γ) Σάντουιτς υλικά:

Τα σάντουιτς υλικά αποτελούν μια ξεχωριστή κατηγορία συνθέτων υλικών. Τα σύνθετα υλικά τύπου σάντουιτς παρουσιάζουν μεγάλη απορρόφηση ενέργειας με αποτέλεσμα να αποσβαίνουν τις μηχανικές ταλαντώσεις ή ακόμη και κρουστικά φορτία

ενώ παράλληλα μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σαν ηχομονωτικά υλικά.

Χρησιμοποιούνται, επίσης, για βέλτιστες αεροδυναμικές επιφάνειες που χαρακτηρίζονται από τη διατήρηση του σχήματός τους ακόμα και κάτω από την επίδραση υψηλών φορτίων. Η δομή τους όπως φαίνεται και στο σχήμα είναι το εξωτερικό περίβλημα πάνω και κάτω που καλείται επιδερμίδα (skin) και το εσωτερικό του είναι ο πυρήνας (core) που μπορεί να είναι πολυμερικός αφρός, μια κυψελωτή δομή ή μία δομή που μπορεί να αποσβέσει κρουστικά φορτία. Ο πυρήνας συνδέεται με την επιδερμίδα με συγκολλητικά μέσα (adhesive) όπως εποξειδικές κόλλες.

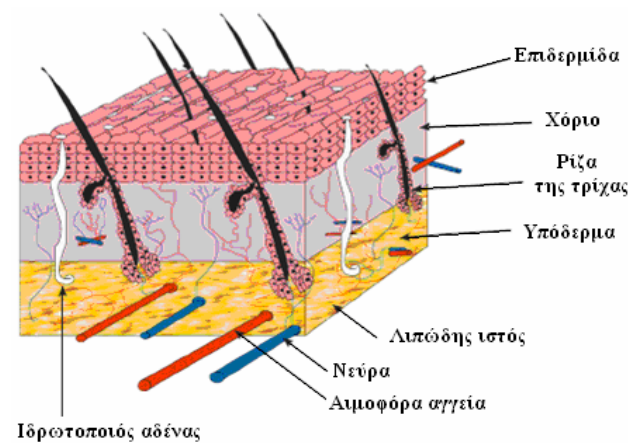


Σχήμα 3.2

Σχηματική απεικόνιση δομής σάντουιτς υλικού

δ) Φυσικά σύνθετα:

Τα φυσικά σύνθετα είναι αυτά τα οποία υπάρχουν στη φύση, των οποίων τόσο η δομή όσο και η συμπεριφορά τους παρουσιάζουν ομοιότητες με τα υπόλοιπα σύνθετα. Χαρακτηριστικά παραδείγματα φυσικών συνθέτων υλικών είναι το ξύλο, τα οστά, το μπαμπού, οι μύες και διάφοροι άλλοι ιστοί του ανθρώπινου σώματος.



Σχήμα 3.3

Σχηματική απεικόνιση του δέρματος

Όσον αφορά τα οστά αυτά αποτελούνται από επάλληλες στοιβάδες και συγκεκριμένα την εξωτερική, που λέγεται περίοστεο και αποτελείται από συνδετικό ιστό, την οστεΐνη, που είναι ουσία οργανική, συμπαγής και σκληρή και στο εσωτερικό της σπογγώδης και, τέλος, τον μυελό των οστών που είναι μια ουσία μαλακή.

Το δέρμα είναι το μεγαλύτερο όργανο του ανθρώπινου σώματος και αποτελείται από την επιδερμίδα («epidermis») και το χόριο («dermis», μεσοδερμικό

στρώμα επιδερμίδας) μαζί με ένα σύμπλεγμα νεύρων και αιμοφόρων αγγείων. Ένα τρίτο στρώμα είναι το υπόδερμα («hyrodermis», υποδόριος ιστός) το οποίο αποτελείται από κύρια από λιπώδη ιστό και ένα χαλαρό - μη συνεκτικό ιστό. Τα τρία αυτά στρώματα παίζουν καθοριστικό ρόλο στην προστασία του σώματος από οποιαδήποτε μηχανική ζημιά, όπως ένα τραύμα. Η επιδερμίδα έχει ικανοποιητικό πάχος για να παρέχει προστασία ζωτικής σημασίας. Σε συνδυασμό με τα προσαρτήματά της (τρίχες, νύχια, ιδρωτοποιοί και σμηγματογόνοι αδένες), η επιδερμίδα επιτυγχάνει την ομοιόσταση με την ανανέωση του βασικού κυτταρικού στρώματος. Τέλος, το υπόδερμα περιλαμβάνει το λιπώδη ιστό ο οποίος εμπεριέχει πολλά νεύρα και αιμοφόρα αγγεία και συμβάλλει στις θερμορυθμιστικές και μηχανικές ιδιότητες του δέρματος.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι τα σύνθετα υλικά που έχει φτιάξει η φύση από μόνη της παρουσιάζουν δομές που ο άνθρωπος δύσκολα μπορεί να επιτύχει. Για παράδειγμα, ο άνθρωπος χρησιμοποιεί τεχνητά σύνθετα υλικά σε πληθώρα εφαρμογών αντικαθιστώντας το ξύλο και το δέρμα κάτι που δεν έχει επιτύχει στο βέλτιστο βαθμό, καθώς η αντικατάσταση φυσικών ιστών από τεχνητούς (tissue engineering) δεν είναι καθόλου απλή διαδικασία.

ε) Πράσινα σύνθετα:

Ως πράσινα, χαρακτηρίζονται τα σύνθετα τα οποία είναι πιο φιλικά προς το περιβάλλον. Υλικά τα οποία είναι κατεξοχήν πράσινα είναι αυτά που προέρχονται από τη φύση. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται μήτρες και εγκλείσματα τα οποία υπάρχουν στη φύση. Ως μήτρα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί φυσική ρητίνη, η οποία αποτελείται από πολυμερισμένα οξέα, εστέρες και τερπενοειδή, η οποία παρασκευάζεται από τα δέντρα, όταν αυτά τραυματιστούν, και εκκρίνεται στο φλοιό προκειμένου να προστατεύσει το εσωτερικό του. Από τα πλέον γνωστά είναι το ρετσίνι, φυσική ρητίνη που εκκρίνεται από τα πεύκα, το ήλεκτρο (κεχριμπάρι), το οποίο είναι και το πιο άκαμπτο, και η λάκα της ανατολής που προέρχεται από δέντρο της Κίνας και βρίσκει εφαρμογές σε βαφές ξύλων.



Σχήμα 3.4

Φυσική Ρητίνη σε ρευστή κατάσταση κατά τη φάση παραγωγής της από το φλοιό

Φυτικές ίνες και κόκκοι βρίσκουν εφαρμογή σε πολλές κατασκευές καθότι ανταγωνίζονται τις ίνες και τους κόκκους των μη φυτικών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι μεγάλες αυτοκινητοβιομηχανίες, όπως η Mercedes-Benz η οποία χρησιμοποιεί λινάρι, κάνναβη, ίνες αγαύης και ινδικής καρύδας οι οποίες μειώνουν σημαντικά το κόστος παραγωγής των αυτοκινήτων αλλά και το βάρος τους. Κόκκοι ελαιοπυρήνα δρουν ως ενισχυτικό σε εποξικές πολυμερικές μήτρες, αυξάνοντας το

μέτρο ελαστικότητας μέχρι και 48%, ενώ παράλληλα παρουσιάζουν πολύ καλή συμπεριφορά σε θερμική κόπωση. Το κατά πόσον ένα υλικό μπορεί να χαρακτηριστεί ως «πράσινο», εξαρτάται και από το αν το υλικό είναι ανακυκλώσιμο. Για αυτό το λόγο, σε προϊόντα καθημερινής χρήσης χρησιμοποιείται πολύ-αιθυλένιο, χαμηλής (LDPE) και υψηλής πυκνότητας (HDPE) ενώ το πολύ-βινυλοχλωρίδιο (PVC) έχει αρχίσει να αντικαθίσταται από το ανακυκλώσιμο και φιλικότερο προς το περιβάλλον πολύ-προπυλένιο (PP).

3^{ος} τρόπος ταξινόμησης:

Τέλος, τα σύνθετα υλικά ταξινομούνται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες βάσει της τάξης μεγέθους της ενίσχυσης:

α) Μακρο-σύνθετα:

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα σύνθετα υλικά όπου το ενισχυτικό μέσο είναι τάξης μεγέθους που ξεκινά από μερικά χιλιοστά και φτάνει το μέτρο. Το πιο χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το σιδηροπαγές σκυρόδεμα που χρησιμοποιείται για την κατασκευή κτηρίων. Στην περίπτωση αυτή το σκυρόδεμα, το οποίο είναι ένα κεραμικό σύνθετο υλικό και παίζει το ρόλο του μητρικού υλικού, ενισχύεται με χαλύβδινες ράβδους οι οποίες έχουν διάμετρο μερικών εκατοστών και μήκος αρκετών μέτρων.

β) Μικρο-σύνθετα:

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα σύνθετα υλικά των οποίων το ενισχυτικό μέσο έχει τουλάχιστον μία εκ των διαστάσεων του σε μικρο-κλίμακα. Τα περισσότερα κοκκώδη και τα ινώδη σύνθετα υλικά, για τα οποία έγινε ειδική αναφορά, κατατάσσονται στα μικρο-σύνθετα καθώς τόσο οι κόκκοι όσο και οι ίνες έχουν διάμετρο μερικών μικρών.

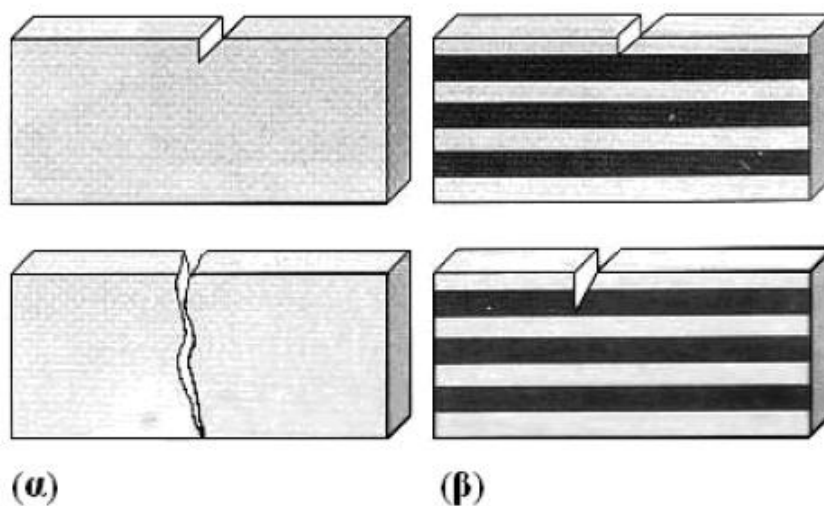
γ) Νανο-σύνθετα:

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα σύνθετα υλικά των οποίων το ενισχυτικό μέσο έχει τουλάχιστον μία εκ των διαστάσεων του σε νάνο-κλίμακα. Χρονολογικά είναι τα νεότερα υλικά και είναι μια κατηγορία υλικών στην οποία έχει στραφεί η ερευνητική δραστηριότητα. Τα νανοςύνθετα υλικά χαρακτηρίζονται ως προηγμένα (hi-tech) και θα γίνει εκτενής αναφορά καθώς αποτελούν αντικείμενο μελέτης της παρούσης εργασίας.

3.3 Ιδιότητες Συνθέτων Υλικών

Τα σύνθετα υλικά αποτελούν και θα συνεχίσουν να αποτελούν αντικείμενο επιστημονικής μελέτης καθώς παρουσιάζουν ξεχωριστές ιδιότητες που διεγείρουν το ενδιαφέρον όχι μόνο των επιστημόνων αλλά και των βιομηχανιών. Βασικό κριτήριο αξιολόγησης των υλικών είναι οι ειδικές ιδιότητές τους. Ένα σύνθετο υλικό μπορεί να συνδυάζει τις ιδιότητες ενός κοινού υλικού και το χαμηλό βάρος, κάτι που συνεπάγεται ελαφριές κατασκευές. Τέτοιες κατασκευές βρίσκουν εφαρμογή κύρια στην ναυπηγική και την αεροναυπηγική και μειώνουν σημαντικά το κόστος που προκύπτει από την κατανάλωση καυσίμων. [2]

Τα σύνθετα υλικά μπορούν να παρουσιάσουν εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες. Ανάλογα με τις εκάστοτε ανάγκες μπορεί να γίνει χρήση της κατάλληλης μήτρας με το κατάλληλο ενισχυτικό μέσο, όπως ίνες για τις οποίες έγινε αναφορά παραπάνω. Αξίζει να σημειωθεί, πως πρέπει να γίνεται σωστή εκμετάλλευση των ιδιοτήτων, διαφορετικά θα προκύψουν καταστροφικές συνέπειες για μια κατασκευή. Μια δοκός, κατασκευασμένη από πολλές στρώσεις ινών άνθρακα μίας διεύθυνσης θα δώσει εξαιρετικό μέτρο ελαστικότητας και αντοχή θραύσης σε εφελκυσμό, ενώ τα αντίστοιχα μεγέθη σε θλίψη θα είναι πολύ μικρότερα. Αυτό συμβαίνει καθώς, οι ίνες, όχι μόνο του άνθρακα, παρουσιάζουν πολύ καλή μηχανική συμπεριφορά σε εφελκυσμό αλλά όχι και σε θλίψη. Τα ενισχυτικά και κυρίως οι ίνες μπορεί να παίξουν καθοριστικό ρόλο στην παρεμπόδιση διάδοσης ρωγμής ξεκινά από μια εγκοπή. Επιπροσθέτως, μετά από την αστοχία του υλικού οι ίνες έχουν τη δυνατότητα να παραλαμβάνουν αρκετά μεγάλα φορτία μέχρι την πλήρη αστοχία του υλικού, όπου είναι η θραύση.



Σχήμα 3.5

Διάδοση μίας ρωγμής σε ένα ομογενές υλικό (α) και ένα διφασικό υλικό (β)

Οι μηχανικές ιδιότητες δεν είναι οι μόνες που καθιστούν τα σύνθετα υλικά ανώτερα από τα κοινά υλικά. Ιδιότητες όπως, αντίσταση σε διάβρωση, αντίσταση σε φθορά λόγω χρήσης, συμπεριφορά σε κόπωση, θερμική μόνωση, θερμική αγωγιμότητα, ακουστική μόνωση αλλά και το βάρος σε συνδυασμό με το κόστος, που έγινε αναφορά, όταν συνδυαστούν μπορεί να επιτευχθούν κατασκευές οι οποίες στο παρελθόν έμοιαζαν ανέφικτες. Ένα από τα βασικότερα πλεονεκτήματα, είναι ότι δύνανται να κατασκευασθούν σύνθετα υλικά τα οποία μπορεί να είναι πολύ καλοί αγωγοί θερμότητας ή ηλεκτρισμού σε μία μόνο διεύθυνση, ενώ ταυτόχρονα στις άλλες διευθύνσεις να είναι μονωτές.

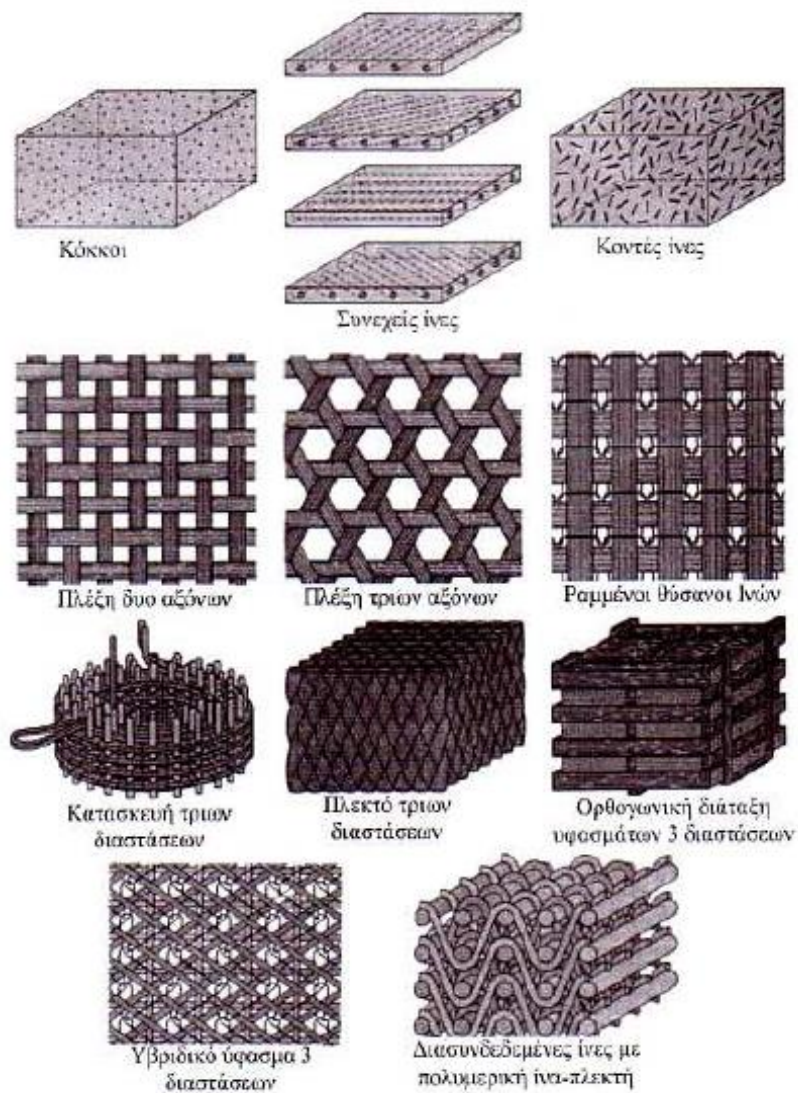
Όλες οι ιδιότητες των συνθέτων υλικών επηρεάζονται σε πολύ μεγάλο βαθμό από τις διεπιφάνειες. Ως διεπιφάνεια (interface) ορίζεται η γραμμή όπου δύο επιφάνειες διαφορετικού τύπου αλληλεπιδρούν. Τα διεπιφανειακά φαινόμενα απασχολούν πολύ έντονα τους ερευνητές καθώς επηρεάζουν τις τελικές ιδιότητες ενός συνθέτου υλικού. Στις διεπιφάνειες αναπτύσσονται φυσικές, χημικές και μηχανικές αλληλεπιδράσεις. Στα σύνθετα υλικά, όπου οι αλληλεπιδράσεις είναι περισσότερο φυσικό-μηχανικής φύσεως, κύρια αναπτύσσονται δυνάμεις van der Waals και δυνάμεις τριβής, από την πλευρά της φυσικής και μηχανικής

αλληλεπίδρασης, αντίστοιχα. Οι διεπιφάνειες παίζουν σημαντικό ρόλο και στη βλάβη ενός συνθέτου υλικού, βλάβη η οποία μπορεί να προκύψει κατά την κατασκευή του συνθέτου ή κατά τη διάρκεια λειτουργίας του.[2]

3.4 Κατασκευή Συνθέτων Υλικών και Κατεργασία

3.4.1 Κατασκευή ινωδών συνθέτων υλικών

Τα πλέον διαδεδομένα πολυμερικά σύνθετα υλικά είναι τα ινώδη (FRP). Με επεξεργασία κατασκευάζονται υφάσματα από ίνες με διάφορους τύπους πλέξης και με διάφορες γωνίες πλέξης. Υπάρχουν υφάσματα με ίνες προσανατολισμένες σε μία διεύθυνση (UD), σε δύο διευθύνσεις (2D) ή ακόμη και σε τρεις διευθύνσεις (3D). Στη συνέχεια, αυτά τα υφάσματα τοποθετούνται το ένα πάνω στο άλλο και έπειτα εμποτίζονται με ρητίνη προκειμένου να πάρουν και την τελική τους μορφή, η οποία θα είναι μια πολύστρωτη πλάκα. [2]

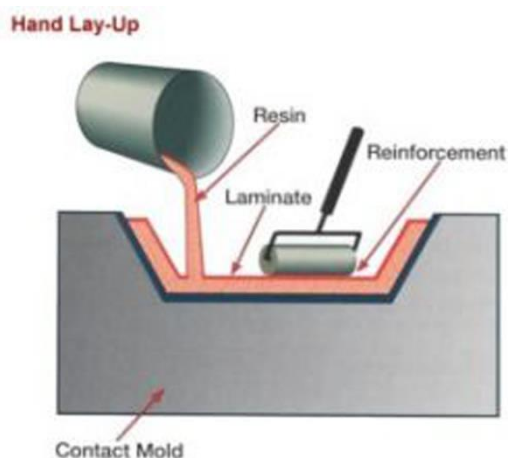


Σχήμα 3.6

Διάφοροι τύποι ινωδών ενισχύσεων συνθέτων υλικών

Η επίστρωση μπορεί να γίνει με το χέρι (hand lay up) ή με ψεκασμό των ινών (spray up). Συνήθως, οι κατασκευές έχουν σύνθετα σχήματα, για αυτό και κατασκευάζονται καλούπια πάνω στα οποία γίνεται η επίστρωση των υφασμάτων. [1]

Για την επιθυμητή μορφοποίηση χρησιμοποιούνται πρέσες είτε πριν την έγχυση της ρητίνης είτε μετά. Η μέθοδος που δίνει καλύτερα αποτελέσματα είναι μορφοποίηση με πρέσα και μετέπειτα χύτευση με μεταφορά ρητίνης (Resin Transfer Molding, RTM). Η μεταφορά ρητίνης μπορεί να γίνει είτε μόνο με τη βοήθεια κενού, οπότε και η ρητίνη θα διαχέεται λόγω διαφοράς πίεσης 1atm, ή με τη βοήθεια εξωτερικά επιβαλλόμενης πίεσης που μπορεί να φτάσει αρκετές ατμόσφαιρες.



Σχήμα 3.7 Μέθοδος hand lay-up

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι:

- Χαμηλό κόστος εξοπλισμού λόγω χαμηλής πίεσης μορφοποίησης και πρώτων υλών
- Δυνατότητα μορφοποίηση πολύπλοκων σχημάτων με εξαιρετική ακρίβεια
- Πολύ καλή εξωτερική επιφάνεια συνθέτου
- Ελαχιστοποίηση ατελειών δομής
- Ελαχιστοποίηση δευτερογενών κατεργασιών στο εξάρτημα
- Δυνατότητα ενίσχυση υλικού με ασάλινα νεύρα δυσκαμψίας
- Κατάλληλη για εξαρτήματα υψηλής τεχνολογίας

3.4.2 Κατασκευή κοκκωδών συνθέτων υλικών

Στα κοκκώδη σύνθετα υλικά η κατασκευή εμφανίζει μεγαλύτερη δυσκολία στο πώς θα υπάρξει ομογενής διασπορά των κόκκων μέσα στη ρητίνη. Η πιο απλή μέθοδος είναι ανάδευση με το χέρι, που κυρίως έχει θετικά αποτελέσματα σε μικρές κατ' όγκων περιεκτικότητες σε κόκκους, ενώ για μεγαλύτερες περιεκτικότητες πιο ενδεδειγμένοι τρόποι είναι η διασπορά με μηχανική ανάδευση με χρήση ειδικών συσκευών και διασπορά με χρήση συσκευών παραγωγής υπερήχων. [2]

Ο λόγος που υπάρχει έντονο ενδιαφέρον σχετικά με την μέθοδο κατασκευής είναι ότι δημιουργούνται ατέλειες οι οποίες είναι η κύρια αιτία υποβάθμισης των ιδιοτήτων των συνθέτων υλικών γεγονός που μπορεί να προκαλέσει ακόμα και τη θραύση της κατασκευής. Τέτοιες ατέλειες είναι τα κενά (voids), οι επιφανειακές ατέλειες και οι διαστρωματικές ατέλειες ή φυσαλίδες.

Στα πολυμερικά σύνθετα υλικά σημαντικότατο ρόλο παίζει και η διαδικασία της ωρίμανσης «curing». Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται κλίβανοι κενού αέρος ώστε η διαδικασία να είναι ακριβής και το σύνθετο υλικό που θα προκύψει να έχει την επιθυμητή ποιότητα. Οι μεγάλες εταιρίες αεροναυπηγικής χρησιμοποιούν

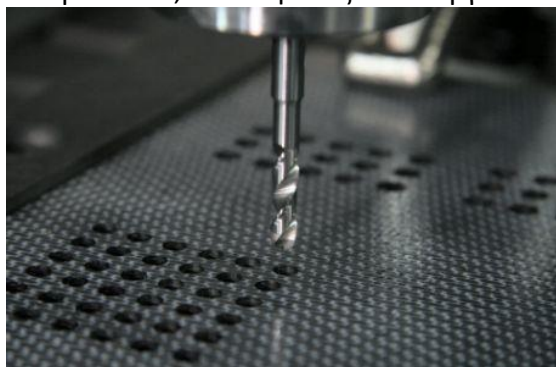
κλιβάνους μεγάλων διαστάσεων προκειμένου να τοποθετηθούν μέσα ολόκληρα μέρη των αεροσκαφών όπως για παράδειγμα τα φτερά.



Σχήμα 3.8

Κλίβανοι ωρίμανσης της αυτοκινητοβιομηχανίας LEXUS

Εξαιρετικά δύσκολη είναι η διαδικασία της κατεργασίας των σύνθετων πολυμερών. Κατά την κατεργασία υπάρχει μεγάλος κίνδυνος να προκληθεί βλάβη στο κύριο σώμα του εξαρτήματος, π.χ. αποκόλληση των στρώσεων, στην περίπτωση των πολυστρώτων πλακών, γεγονός που καθιστά την πλάκα ακατάλληλη για χρήση. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται, κυρίως, αυτοματοποιημένες μέθοδοι κατεργασίας ώστε να υπάρχει πλήρης έλεγχος όλων των παραμέτρων κατεργασίας. Επιπρόσθετα, οι κεφαλές των εργαλείων κατασκευάζονται κύρια από διαμάντι



Σχήμα 3.9 Κατεργασία σύνθετου

(PCD) καθορισμένης γεωμετρίας. Ο λόγος είναι ότι το διαμάντι έχει πολύ υψηλή σκληρότητα και μπορεί να κόψει με πολύ μεγάλη ακρίβεια καθώς η κεφαλή μπορεί να είναι ιδιαίτερα οξεία. Επίσης, απαιτείται κατάλληλη γεωμετρία της κεφαλής κοπής για να μην αυξάνεται η θερμοκρασία. Η αύξηση της θερμοκρασίας κατά την κατεργασία μιας πολυμερικής πλάκας μπορεί να προκαλέσει την τήξη της

πλάκας και επομένως πρέπει να ψύχεται η επιφάνεια κατεργασίας χωρίς τη χρήση υγρού ψυκτικού μέσου, καθώς το υγρό μπορεί να προκαλεί περαιτέρω βλάβη στο σύνθετο. [1]

3.5 Εφαρμογές Συνθέτων Υλικών

Τα σύνθετα υλικά έχουν πάρα πολλές εφαρμογές στην καθημερινή σύγχρονη ζωή, διότι προσφέρουν: υψηλή δυσκαμψία, υψηλή αντοχή, χαμηλή πυκνότητα και καλή θερμική σταθερότητα. Συνολικά η δομή τους επιτρέπει την ευρεία χρήση τους σε εφαρμογές όπου παλιά συμβατικά υλικά έχουν πλέον απαρχαιωθεί. Συγκεκριμένα παρατίθενται διάφορες εφαρμογές από την καθημερινή μας ζωή, τον κόσμο των κατασκευών και της τεχνολογίας.

Για την κατασκευή ντουλαπιών κουζίνας αλλά και δωματίων, ο βακελίτης συνδυάζεται με ξύλο, σε μορφή πριονιδίου, και προκύπτει ένα σύνθετο υλικό το οποίο αντικαθιστά το κοινό ξύλο. Ο βασικότερος λόγος που αποφεύγεται το καθαρό ξύλο για οικιακή χρήση είναι ο οικονομικός, αφού χρησιμοποιούνται παραπροϊόντα ξυλουργείων αντί για ενιαία κομμάτια ξύλου, ενώ εξίσου σημαντικός λόγος είναι και η συντήρηση που απαιτεί. Αντίθετα, ο βακελίτης είναι οικονομικότερος συγκριτικά με το ξύλο, αρκετά ανθεκτικός στη θερμοκρασία και την υγρασία ενώ παράλληλα μπορεί να συνδυαστεί για αισθητικούς λόγους με λεπτό φύλλο χρωματισμένου PVC (πολύ-βινυλοχλωριδίου) ή PP (πολύ-προπυλενίου). Έτσι χρησιμοποιείται ένα αρκετά φθηνότερο υλικό από το ξύλο έχοντας όμως την ίδια όψη και παρόμοιες ιδιότητες.[9]



Σχήμα 3.10 Έπιπλα κουζίνας βακελίτη-ξύλου

Ξεκινώντας από την Ιαπωνία τα τελευταία 35 χρόνια έχουν αρχίσει να χρησιμοποιούνται για τις κατασκευές, σύνθετα υλικά με σκοπό να αυξήσουν την ανθεκτικότητα των κτηρίων στις σεισμικές καταπονήσεις. Έτσι ξεκίνησε η χρήση των Ινοπλισμένων Πολυμερών (Fiber Reinforced Polymers FRP) σε διάφορες κατασκευές. Τα ινοπλισμένα πολυμερή αποτελούνται από ίνες υψηλής εφελκυστικής αντοχής, εμπλουτισμένες με θερμοσκληρυνόμενη ρητίνη της οποίας τα χαρακτηριστικά δεν είναι ευαίσθητα για θερμοκρασίες κάτω των 60° C. Οι συνήθεις τύποι ινών που χρησιμοποιούνται είναι οι αραμιδικές ίνες, οι ίνες γυαλιού και τα ανθρακονήματα. Τα πλεονεκτήματα αυτών των



Σχήμα 3.11 Επισκευή γέφυρας με ανθρακονήματα

υλικών είναι το πολύ μικρό βάρος τους, η εξαιρετική εφελκυστική αντοχή τους, η υψηλή αντοχή τους στη διάβρωση καθώς και το ότι δεν επηρεάζονται από ηλεκτρομαγνητικά πεδία. Παρόλα αυτά η ευρεία χρήση του χάλυβα σε συνδυασμό με την υψηλή τιμή των ινών, δεν επιτρέπουν την ευρεία χρήση τους στην κατασκευή κτηρίων. Όμως χρησιμοποιούνται αρκετά σε εργασίες ενίσχυσης και αποκατάστασης των παλαιών κτηρίων και έργων υποδομής. Η εφαρμογή υφασμάτων ινοπλισμένων πολυμερών είναι αρκετά συνηθισμένη σε σημεία κατασκευών που έχουν υποστεί διάβρωση ή ακόμη και για την αύξηση της θλιπτικής αντοχής του σκυροδέματος. Ακόμη χρησιμοποιούνται και για την κατασκευή υποστυλωμάτων και βάρων γεφυρών.

Ίσως από τις πιο διαδεδομένες εφαρμογές των σύνθετων υλικών είναι ο τομέας των μεταφορών. Τα σύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται για την κατασκευή οχημάτων γης, νερού και αέρα με σκοπό να εξελίξουν τις μεταφορές μας. [8]

Πρωτοπόρος στη χρήση συνθέτων υλικών είναι ο μηχανοκίνητος αθλητισμός. Στη φόρμουλα 1, όπου τα οχήματα κινούνται στο όριο και η ενεργητική και παθητική ασφάλεια είναι εξίσου σημαντικές, τα σύνθετα υλικά έχουν τον πρώτο λόγο. Το αμάξωμα και οι αεροτομές κατασκευάζονται από υφαντά ινών άνθρακα με ρητίνη (CFRP), με αποτέλεσμα να είναι ιδιαίτερα ελαφρύ ενώ ταυτόχρονα να έχει τη δυνατότητα να αντέχει στις πολύ υψηλές φορτίσεις που δέχεται την ώρα του φρεναρίσματος ή την ώρα που παίρνει μια στροφή με μεγάλη ταχύτητα. Τα συνθετικά ελαστικά που χρησιμοποιεί σε συνδυασμό με τα δισκόφρενα από κεραμικά σύνθετα υλικά δίνουν τη δυνατότητα στο μονοθέσιο να φρενάρει ακόμη και όταν έχει αυξηθεί η θερμοκρασία τους. Οι οδηγοί της φόρμουλα 1 φορούν κράνη και στολές που είναι ενισχυμένα με ίνες Kevlar και τους προστατεύουν από μια πιθανή σύγκρουση καθώς και από την φωτιά, αντίστοιχα.



Σχήμα 3.12 Αυτοκίνητο κατασκευασμένο από ίνες άνθρακα

Τα σύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται ευρέως και στη ναυπηγική. Εδώ και αρκετά χρόνια οι παραδοσιακές ξύλινες ψαρόβαρκες έχουν αντικατασταθεί από σύνθετα υλικά και συγκεκριμένα από πολλές στρώσεις υφαντών, από ίνες γυαλιού, με



Σχήμα 3.13 Ιστιοπλοϊκό σκάφος με πανί από ινώδες σύνθετο υλικό

πολυεστέρα. Πολλά κομμάτια εμπορικών πλοίων και σκαφών αναψυχής κατασκευάζονται από σύνθετα προκειμένου να είναι ελαφρύτερα ούτως ώστε να μπορούν να κινηθούν με υψηλότερες ταχύτητες μειώνοντας ταυτόχρονα το κόστος κατανάλωσης σε καύσιμα. Το ερευνητικό ενδιαφέρον στρέφεται στο κατά πόσο όλο και μεγαλύτερα μέρη πλοίων θα αντικαθίστανται από σύνθετα, καθώς υπάρχουν πολλοί παράγοντες που πρέπει να εξεταστούν,

όπως η αντίσταση στη διάβρωση, από την επίδραση του θαλασσινού νερού, η συμπεριφορά σε σύνθετες καταπονήσεις και κρουστικά φορτία αλλά και γενικότερα η σταθερότητα των ιδιοτήτων των κατασκευών στο βάθος του χρόνου καθώς παράγοντες όπως υγροθερμική κόπωση συνήθως υποβαθμίζουν τις ιδιότητες των συνθέτων υλικών.

Η αεροναυπηγική είναι ένας κλάδος όπου το βάρος του υλικού που χρησιμοποιείται



Σχήμα 3.14 Boeing787 Dreamliner

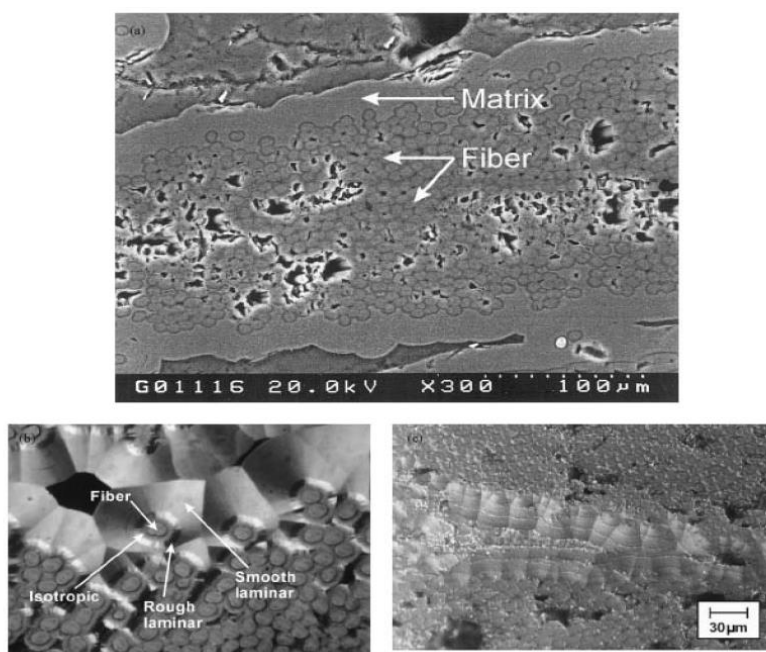
παίζει πολύ σημαντικό ρόλο. Έτσι αρχικά χρησιμοποιήθηκαν υλικά που είχαν πολύ μικρό βάρος όπως ξύλο και μετά το αλουμίνιο. Όμως η επανάσταση που έφεραν οι αερομεταφορές και οι συνεχής εξέλιξη των αεροσκαφών προκειμένου να αυξήσουν το μέγεθος τους μειώνοντας το βάρος τους, έκαναν την χρήση των σύνθετων υλικών αναγκαία. Έτσι ξεκίνησε η αντικατάσταση μερών των αεροπλάνων από μέρη κατασκευασμένα από σύνθετα υλικά. Φυσικό επακόλουθο ήταν η κατασκευή ενός αεροπλάνου εξολοκλήρου από σύνθετα υλικά, πρόκληση την οποία πέτυχαν οι μηχανική της Boeing κατασκευάζοντας το «Boeing787 Dreamliner». Το μοντέλο αυτό αποτελεί το αποτέλεσμα ενός project που ανέλαβε η εταιρία προκειμένου να μειώσει το κόστος της πτήσης, μειώνοντας το βάρος των αεροσκαφών της. [9]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΑΝΘΡΑΚΑ/ΑΝΘΡΑΚΑ

4.1 Γενικά

Για πολλές εφαρμογές το ιδανικό δομικό υλικό θα είχε υψηλή αντοχή και ακαμψία, καθώς και χαμηλή πυκνότητα. Για τις εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών, το υλικό πρέπει επίσης να διατηρεί τις μηχανικές ιδιότητές του στις υψηλές αυτές θερμοκρασίες, να είναι ανθεκτικό στα θερμικά σοκ (δηλαδή τις απότομες αλλαγές της θερμοκρασίας) και να είναι ανθεκτικό στον ερπυσμό. Ίσως καλύτερα από οποιοδήποτε άλλο υλικό, τα σύνθετα άνθρακα-άνθρακα ικανοποιούν αυτές τις απαιτήσεις. Αυτά τα υλικά είναι τα πιο αναπτυγμένα κεραμικά σύνθετα και περιλαμβάνουν ίνες άνθρακα ως μέσο ενίσχυσης μιας μήτρας άνθρακα όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.1. Οι ίνες και η μήτρα είναι εμφανή στο μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονίων και οι κωνικές περιοχές της μήτρας φαίνονται στο οπτικό μικροσκόπιο.

Τα σύνθετα άνθρακα - άνθρακα χρησιμοποιούνται ως υλικά τριβής στα φρένα αεροσκαφών, τις κωνικές αιχμές των βαλλιστικών βλημάτων, τις αιχμές στα υψηλής απόδοσης αεροδιαστημικά οχήματα και ως στροφείς τουρμπινών και σε άλλα, υψηλής θερμοκρασίας, τμήματα μηχανών και πυραύλων. Το εύρος των εφαρμογών έχει διευρυνθεί για να περιλάβει τη θερμική διαχείριση σε ηλεκτρονικά στοιχεία και αγωγούς θερμότητας όπου η πολύ υψηλή θερμική αγωγιμότητα ορισμένων σύνθετων άνθρακα - άνθρακα είναι πλεονεκτητική. Οι συνέπειες της διεργασίας παρασκευής στη μικροδομή και οι ιδιότητες των συνθέτων αυτών καθώς και μια ιστορική αναδρομή παρατίθενται ακολούθως.



Σχήμα 4.1: Φωτογραφίες από (α) ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, (β) οπτικό πολωμένο φως, και (γ) οπτικό μικροσκόπιο για ένα σύνθετο υλικό άνθρακα – άνθρακα

Ο γραφίτης, δηλαδή η μορφή άνθρακα που έχει εξαγωνική κρυσταλλική δομή, είναι ένα ελκυστικό υλικό για εφαρμογές σε υψηλές θερμοκρασίες σε αδρανή ατμόσφαιρα, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας εξάχνωσής του, της διατήρησης της

αντοχής του με την αύξηση της θερμοκρασίας, καθώς και της χημικής αδράνειάς του. Εντούτοις, η αντοχή και η ανθεκτικότητα του γραφίτη είναι μικρότερες από αυτές που επιδιώκονται σε πολλές δομικές εφαρμογές. Η ενίσχυση με τις ανθεκτικές ίνες άνθρακα, οι οποίες έγιναν διαθέσιμες από τα τέλη της δεκαετίας του '50, βελτιώνει σημαντικά και τη αντοχή και την ανθεκτικότητα.

Τα σύνθετα άνθρακα αναπτύχθηκαν αρχικά για τα διαστημικά αεροπλάνα της Πολεμικής Αεροπορίας των Η.Π.Α. και τα προγράμματα Apollo της NASA και έτσι δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση σε αυτά τα υλικά [11]. Μετά από αυτήν την επιτυχία, πραγματοποιήθηκε εκτενής εργασία πάνω στα σύνθετα άνθρακα – άνθρακα στις ΗΠΑ και την Ευρώπη στις αρχές της δεκαετίας του '70, κυρίως για στρατιωτικές εφαρμογές [11,40]. Τα αρχικά σύνθετα άνθρακα χρησιμοποιούσαν ως πρόδρομο υλικό ίνες τεχνητής μετάξας (ραγιόν, rayon) υπό τη μορφή υφασμάτων, με χαμηλό μέτρο ελαστικότητας. Η μήτρα προερχόταν είτε από την πυρόλυση φαινολικών και φουρανικών ρητινών, είτε από εναπόθεση μέσω χημικού αέριου εμποτισμού (CVI) [12]. Από τη δεκαετία του '70 σημαντικές εξελίξεις έχουν πραγματοποιηθεί στην παραγωγή ινών από πίσσα και PAN με υψηλό μέτρο ελαστικότητας για χρήση ως μέσα ενίσχυσης [11, 13, 14].

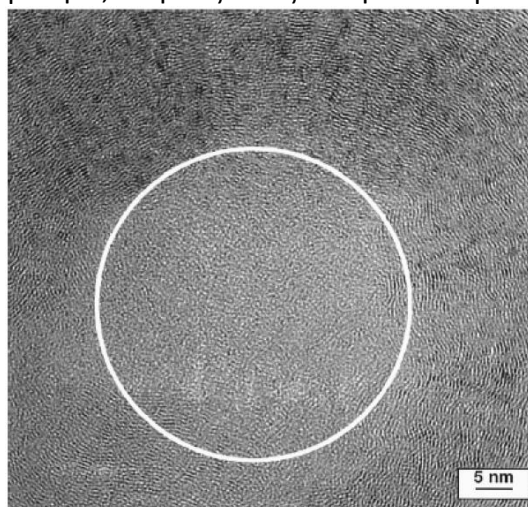
4.2 Κατασκευή συνθέτων υλικών άνθρακα - άνθρακα

Τα σύνθετα άνθρακα – άνθρακα κατασκευάζονται αρχίζοντας από μια σειρά ινών άνθρακα, καλούμενη ως “prepreg”. Οι ίνες συνήθως καλύπτουν περίπου το μισό του όγκου των προσχηματισμών. Ο υπόλοιπος χώρος είναι κενός έως ότου διαμορφωθεί η μήτρα άνθρακα, με είτε με υγρή διαπότιση είτε με την διεργασία αέριου εμποτισμού. Η μήτρα συγκρατεί τις σειρές των ινών μαζί και μεταφέρει τις μηχανικές καταπονήσεις του υλικού στις ίνες.

4.2.1 Ίνες άνθρακα και πρόδρομο υλικό

Πολλοί διαφορετικοί τύποι ινών άνθρακα είναι διαθέσιμοι στο εμπόριο, για χρήση ως μέσω ενίσχυσης στα σύνθετα άνθρακα – άνθρακα [1,13]. Οι μηχανικές ιδιότητες όπως η αντοχή σε εφελκυσμό και οι φυσικές ιδιότητες όπως η θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, διαφέρουν από τον ένα τύπο ίνας στον άλλο. Για παράδειγμα, οι ίνες από PAN και πίσσα είναι πολύ ανθεκτικότερες και έχουν υψηλότερο μέτρο ελαστικότητας σε σχέση με τις ίνες που παράγονται από τεχνητή μετάξα. Ακόμη και για έναν δεδομένο τύπο ινών, οι ιδιότητες και το κόστος εξαρτώνται έντονα από την υψηλότερη θερμοκρασία την οποία υφίστανται οι ίνες κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας. Οι υψηλές θερμοκρασίες προκαλούν, σε ένα μεγαλύτερο ποσοστό των γραφιτικών κρυστάλλων της ίνας, να προσανατολιστούν με τον κρυσταλλογραφικό c-άξονά τους κατά τον μακρύ άξονα της ίνας. Δεδομένου ότι οι κρύσταλλοι είναι ιδιαίτερα ανισότροποι, οι ιδιότητες της ίνας ποικίλλουν ανάλογα με τις συνθήκες επεξεργασίας. Ο αυξημένος προσανατολισμός των κρυσταλλιτών συνήθως αυξάνει το μέτρο ελαστικότητας, καθώς επίσης και την ανισοτροπία της ίνας. Η ευρεία περιοχή τιμών για την αντοχή σε εφελκυσμό, το μέτρο ελαστικότητας και το κόστος των ινών είναι αντίστοιχα, 1 - 5.7 GPa, 100 – 800 GPa και 2 - 50 \$ ανά χιλιόγραμμα [15]. Οι διάμετροι των ινών είναι συνήθως 7 – 10 μm αλλά οι πολύ μικρότερες ασυνεχής ίνες, που αποκαλούνται «whiskers» μπορούν να έχουν μια διάμετρο λιγότερο από 1 μm. Τα whiskers άνθρακα που παράγονται από την εταιρεία Applied Sciences, Inc., Cedarville, Ohio έχουν εξαιρετική

κρυσταλλική διαύγεια όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.2. Αυτά τα whiskers έχουν πολύ υψηλή θερμική αγωγιμότητα, πλησιάζοντας αυτή του διαμαντιού [17].



Σχήμα 4.2: Whisker άνθρακα υψηλής κρυσταλλικότητας με τα βασικά επίπεδα να οριοθετούνται παράλληλα στην επιφάνεια μιας λιγότερο κρυσταλλικής περιοχής στο κέντρο

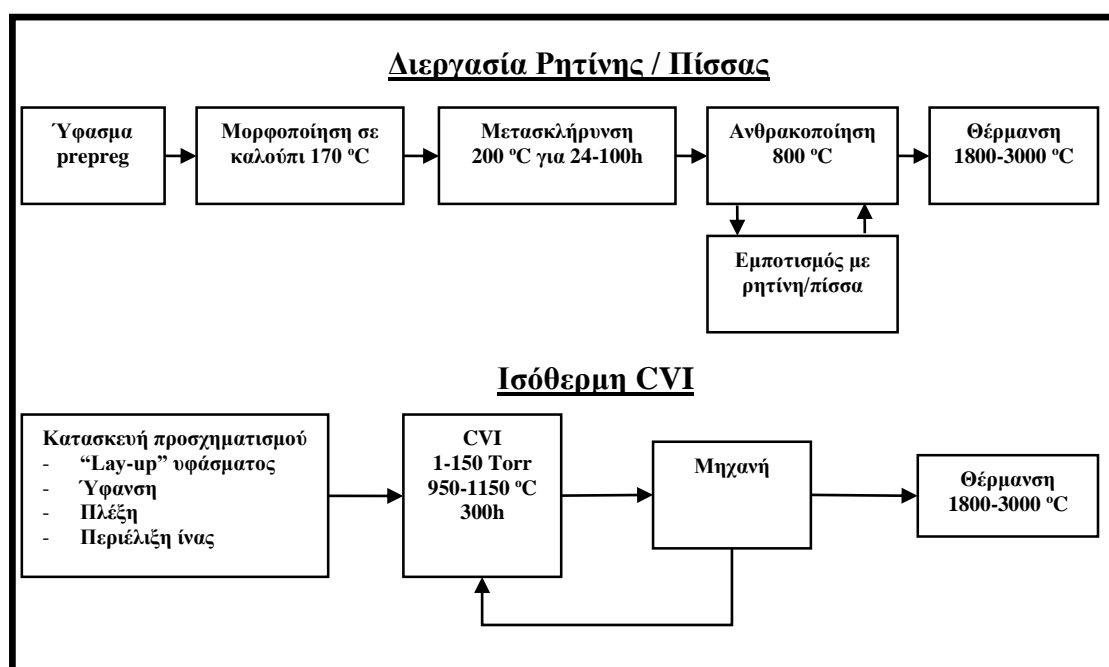
Οι προσχηματισμοί συνήθως αποτελούνται από ίνες άνθρακα με είτε συνεχή είτε τεμαχισμένη μορφή. Οι ίνες είναι συχνά πλεγμένες ως ύφασμα και οι προσχηματισμοί κατασκευάζονται εύκολα με την κοπή και την στίβαξη των στρωμάτων υφασμάτων. Τα διαδοχικά στρώματα μπορεί να στρέφονται κατά 30° ή 45° μεταξύ τους, έτσι ώστε οι ίνες να προσανατολίζονται σε διάφορες κατευθύνσεις, αν και συνήθως χρησιμοποιούνται οι προσανατολισμοί 0 - 90°. Τέτοιοι δισδιάστατοι προσχηματισμοί παράγουν τα σύνθετα που έχουν υψηλή αντοχή εφελκυσμού, μέτρο ελαστικότητας και αγωγιμότητα στο επίπεδο του συστατικού που είναι παράλληλο στα στρώματα υφασμάτων. Οι ιδιότητες κατά τον κάθετο άξονα ως προς τα επίπεδα έχουν πολύ χαμηλότερες τιμές. Η τρισδιάστατη ύφανση και άλλες διεργασίες ύφανσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να προσανατολίσουν κάποιες ίνες στην εγκάρσια κατεύθυνση εάν η εφαρμογή για την οποία προορίζονται απαιτεί σχεδόν ιστροπικές ιδιότητες.

Οι προσχηματισμοί επίσης, γίνονται τακτικά με τις διαδικασίες συμπίεσης και μορφοποίησης πηλού. Οι ίνες ή τα whiskers σε τέτοιους προσχηματισμούς δεν βρίσκονται όλα μέσα σε ένα επίπεδο και έτσι οι προσχηματισμοί δεν είναι τόσο ανισότροποι όσο οι δισδιάστατοι. Παλαιότερα, οι προσχηματισμοί για τα φρένα κατασκευάζονταν με την τοποθέτηση του υφάσματος των ινών από πάνω, αλλά οι εκτιμήσεις και η επιθυμία για βελτιωμένες ιδιότητες στην εγκάρσια διεύθυνση οδήγησε στη χρήση προσχηματισμών χωρίς υφάσματα. Τα τελευταία περιέχουν συνήθως χαμηλότερο ποσοστό ινών από τα υφάσματα επικαλύψεων που μπορεί να είναι τόσο υψηλό όσο 60 vol.% [1, 14].

4.2.2 Τεχνική της υγρής διαπότισης

Τα σύνθετα άνθρακα - άνθρακα κατασκευάζονται χρησιμοποιώντας είτε την υγρή μέθοδο διαπότισης, είτε τη μέθοδο CVI. Στην πρώτη, ο προσχηματισμός διαποτίζεται με μια πολυμερική ρητίνη ή πίσσα άνθρακα ή πίσσα πετρελαίου, η οποία στη συνέχεια πυρολύεται θερμαινόμενη απουσία οξυγόνου έτσι ώστε να ατμοποιηθούν όλα τα στοιχεία (υδρογόνο, άζωτο, κ.τ.λ.) εκτός από τον άνθρακα

(ανθρακοποίηση). Η απομάκρυνση των αερίων και η άσκηση πίεσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να βοηθήσουν τη εισροή του υγρού στον προσχηματισμό. Η ανθρακοποίηση μπορεί επίσης να πραγματοποιηθεί σε υψηλή πίεση, όπως γίνεται σε ένα αυτόκλειστο. Ένα επόμενο βήμα θερμικής επεξεργασίας σε υψηλότερη θερμοκρασία, καλούμενο ως γραφίτοποίηση, το οποίο πραγματοποιείται σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 1500 – 3000 °C μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να βοηθήσει την μήτρα άνθρακα να πλησιάσει την κρυσταλλική δομή του γραφίτη. Ένα διάγραμμα ροής στο οποίο φαίνονται τα βήματα που περιλαμβάνονται στη διεργασία αυτή παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.3. Η ρητίνη και η πίσσα συρρικνώνονται κατά τη διάρκεια της ανθρακοποίησης, κάτι που απαιτεί πολυάριθμους κύκλους διαποτίσεων και πυρολύσεων προκειμένου να ληφθεί πυκνό (δηλαδή με χαμηλό πορώδες) σύνθετο υλικό. Μερικές φορές τα συστατικά συμπυκνώνονται αρχικά χρησιμοποιώντας τη διαδικασία της υγρής διαπότισης και στη συνέχεια χρησιμοποιείται η τεχνική διαπότισης με χημικό ατμό (CVI) για να μειωθεί περαιτέρω το πορώδες της μήτρας. Οι μήτρες άνθρακα που προέρχεται από πίσσα γραφίτοποιούνται ευκολότερα σε σχέση με τις μήτρες από ρητίνη και τα έτσι παραγόμενα σύνθετα από πίσσα χρησιμοποιούνται για συγκεκριμένες εφαρμογές σε υψηλές θερμοκρασίες και σε εφαρμογές που απαιτούν διαχείριση και έλεγχο της θερμοτητας. Αυτό γίνεται διότι σε τέτοιες εφαρμογές η θερμική σταθερότητα και η υψηλή θερμική αγωγιμότητα διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο. Η τεχνική CVI μπορεί επίσης να παραγάγει μια μήτρα που γραφίτοποιείται εύκολα. Τα σύνθετα άνθρακα – άνθρακα που παρασκευάζονται με την τεχνική CVI, έχουν καλύτερα δομικά χαρακτηριστικά και ιδιότητες από τα υλικά που παρασκευάζονται μετά από πολλούς κύκλους διαποτίσεων και πυρολύσεων, διότι δεν εμφανίζεται συρρίκνωση της μήτρας και διακένωση και έτσι συχνά προτιμάται για κρίσιμες εφαρμογές [12].

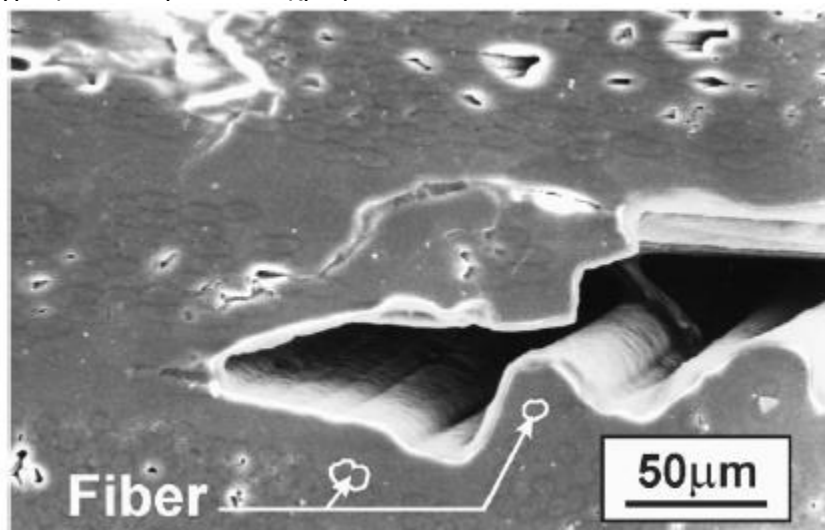


Σχήμα 4.3: Διεργασίες κατασκευής συνθέτων άνθρακα – άνθρακα

4.2.3 Τεχνική διαπότισης με χημικό ατμό (CVI)

Η τεχνική CVI για παρασκευή συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα ξεκινά με την τοποθέτηση του προσχηματισμού των ιών άνθρακα σε έναν φούρνο [14]. Τα αέρια

αντιδραστήρια εναπόθεσης χημικού ατμού (CVD) που ρέουν μέσα στο φούρνο διαπερνούν τους πόρους του προσχηματισμού και εναποθέτουν ένα επίστρωμα στερεού άνθρακα επάνω στις ίνες. Το ενεργό αέριο μπορεί να είναι μεθάνιο, προπάνιο, ή άλλοι υδρογονάνθρακες, συμπεριλαμβανομένων και μιγμάτων. Οι αέριοι διαλύτες μπορεί να είναι υδρογόνο, άζωτο, ή αργό. Καθώς συνεχίζεται η διεργασία εναπόθεσης, οι ίνες γίνονται μεγαλύτερες και συνεπώς τα διαστήματα μεταξύ των ινών γίνονται μικρότερα. Τελικά, τα επίστρώματα των ινών συμπλέκονται και οι ίνες συγκρατούνται μαζί από την επίστρωση. Το επίστρωμα άνθρακα είναι η μήτρα που, μαζί με τις ίνες, αποτελούν το σύνθετο. Η φωτογραφία από μικροσκόπιο που φαίνεται στο Σχήμα 4.4 δίνει μια ιδέα για το τι γίνεται με αυτή τη διαδικασία. Το περίγραμμα των ινών οι οποίες έχουν επικαλυφθεί με άνθρακα είναι ορατό στην επιφάνεια του πόρου. Οι αρχικές διατομές διαφόρων ινών σκιαγραφούνται με λευκό χρώμα.



Σχήμα 4.4: Φωτογραφία από μικροσκόπιο συνθέτου άνθρακα – άνθρακα παρασκευασμένου με την τεχνική CVI

Οι Lackey και Starr έχουν δώσει μια συνοπτική ιστορική αναδρομή για την τεχνική CVI. Η τεχνική αυτή για την εναπόθεση του άνθρακα, χρησιμοποιήθηκε αρχικά για να αυξήσει την πυκνότητα του γραφίτη. Παρόμοια διεργασία με την τεχνική CVI χρησιμοποιείται για να παρασκευαστούν τα καλύτερης ποιότητας σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα. Υπάρχουν οκτώ παραλλαγές της τεχνικής CVI, οι οποίες εξαρτώνται από το εάν: (I) τα αντιδραστήρια συντήκονται ή αναγκάζονται σε ροή μέσω του προσχηματισμού, (II) ο προσχηματισμός υφίσταται μια ισόθερμη κατεργασία ή εάν εκτίθεται σε ένα εύρος θερμοκρασιών και (III) η πίεση των αερίων είναι ομοιόμορφη ή μεταβαλλόμενη από την κυκλική εκκένωση. Επιπλέον, ο προσχηματισμός μπορεί να θερμαθεί με κάποιον από διάφορους τρόπους όπως με αντιστάσεις, με ακτινοβολία και με επαγωγή.

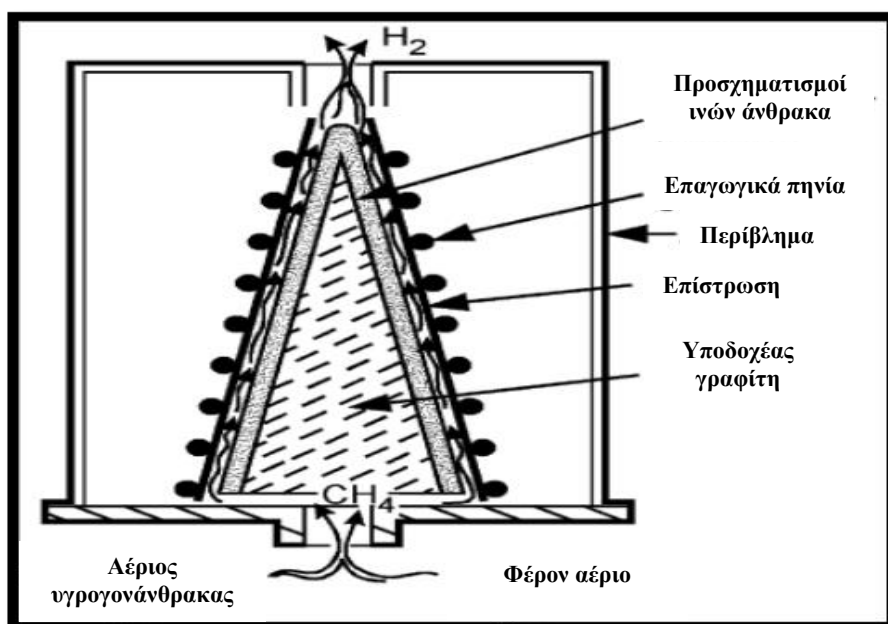
Από τις οκτώ βασικές διαδικασίες, τρεις κυρίως έχουν χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή των συνθέτων άνθρακα – άνθρακα. Βιομηχανικά, μεγάλες ποσότητες συνθέτων άνθρακα – άνθρακα για εφαρμογές τριβής παρασκευάζονται χρησιμοποιώντας την ισοθερμοκρασιακή διεργασία διάχυσης χωρίς παλμό. Αυτή η διεργασία αναφέρεται συχνά ως «ισόθερμη CVI». Βιομηχανικά, αρκετές χιλιάδες μέρη φρένων τοποθετούνται σε έναν φούρνο που έχει μια διάμετρο της τάξης των 3

m. Αέριοι υδρογονάνθρακες ρέουν συνεχώς μέσα από το φούρνο, ο οποίος λειτουργεί σε θερμοκρασίες της τάξης των 950 – 1150 °C και πιέσεις 0.1 – 20 kPa [13]. Τυπικές τιμές αυτών των παραμέτρων θερμοκρασίας και πίεσης είναι 1100°C και 0.6 – 6 kPa αντίστοιχα. Βέβαια οι ακριβείς λεπτομέρειες της παρασκευαστικής διαδικασίας, συμπεριλαμβανομένου του χρόνου επεξεργασίας, θεωρούνται απόρρητα δεδομένα των εταιριών παραγωγής.

Με την ισόθερμη CVI διαδικασία, η εναπόθεση πραγματοποιείται κατά προτίμηση επάνω σε ίνες που βρίσκονται πάνω ή κοντά στην εξωτερική επιφάνεια του προσχηματισμού. Κατά συνέπεια, η πυκνότητα του ολοκληρωμένου συστατικού είναι μικρότερη στο κέντρο του προσχηματισμού. Προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η κλίση πυκνότητας (πορώδες) μέσω του πάχους του συστατικού, οι μεταβλητές της διαδικασίας επιλέγονται έτσι ώστε να καθυστερήσει η κινητική της εναπόθεσης του άνθρακα σε σχέση με τη διάχυση του αντιδραστηρίου. Μεγαλύτερη ομοιομορφία επιτυγχάνεται με την χρήση χαμηλότερων θερμοκρασιών, πιέσεων, και συγκέντρωσης αντιδραστηρίων ακόμα κι αν οι χρόνοι επεξεργασίας μεγαλώνουν. Ο χρόνος εμποτισμού μπορεί να είναι ακόμα και τρεις εβδομάδες.[18] Δεδομένου ότι η εναπόθεση γίνεται κυρίως στην επιφάνεια, σχηματίζονται πυκνές μορφές που εμποδίζουν τη διάχυση των αντιδραστηρίων στην κυρίως μάζα. Συνήθως, η διαδικασία εμποτισμού διακόπτεται μετά από μια ή δύο εβδομάδες για να επιτραπεί η αφαίρεση της πυκνής περιοχής στην επιφάνεια μηχανικά. Εναλλακτικά, μερικοί κατασκευαστές επιλέγουν να ρυθμίσουν τις μεταβλητές της διεργασίας για να μειώσουν περαιτέρω την ταχύτητα των αντιδράσεων εναπόθεσης του άνθρακα. Αυτό αυξάνει το χρόνο που απαιτείται για να ολοκληρωθεί ο εμποτισμός, αλλά επιτρέπει την παράληψη ενός από τα βήματα των μηχανικών κατεργασιών του υλικού. Όταν η διαδικασία εμποτισμού ολοκληρωθεί, η εξωτερική πυκνότερη περιοχή του υλικού μπορεί επίσης να επεξεργαστεί μηχανικά και να απομακρυνθεί προκειμένου να παραχθεί ένα υλικό που έχει ελάχιστες μεταβολές στην πυκνότητα σε συνάρτηση με την απόσταση από την επιφάνεια (πάχος) του υλικού. Η πυκνότητα των συνθέτων άνθρακα – άνθρακα που χρησιμοποιούνται στα φρένα αεροσκαφών είναι της τάξης των 1.70 - 1.85 g/cm³.

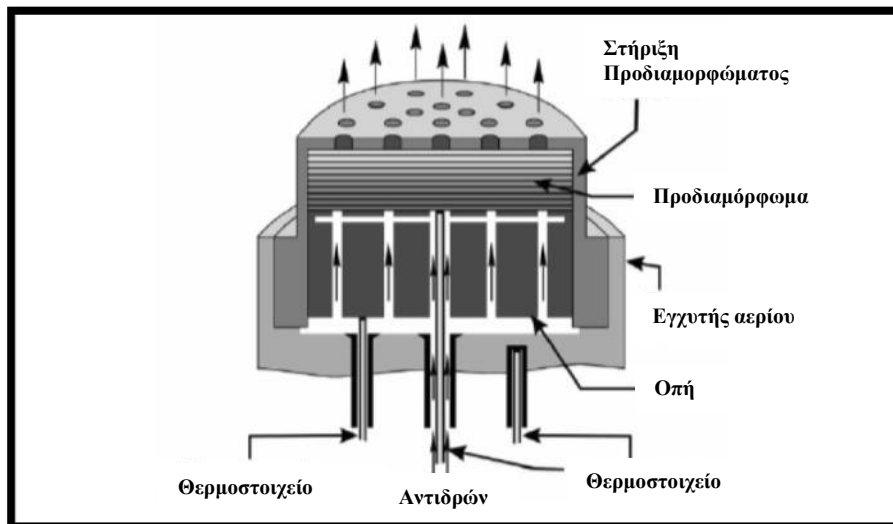
Ένας άλλος τύπος CVI διαδικασίας που χρησιμοποιείται αρκετά χρόνια για την παραγωγή συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα για τις κωνικές αιχμές των βαλλιστικών πυραύλων και βλημάτων, χρησιμοποιεί επίσης τη διάχυση του αντιδραστηρίου, αλλά μια απότομη θερμική μεταβολή είναι παρούσα σε συνάρτηση με το πάχος του προσχηματισμού [12]. Μια επιφάνεια ενός προσχηματισμού ινών άνθρακα, για παράδειγμα η εσωτερική επιφάνεια ενός κώνου όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.5, βρίσκεται σε επαφή με ένα αισθητήρα από γραφίτη ο οποίος θερμαίνεται επαγωγικά. Οι υδρογονάνθρακες που ρέουν μέσω του αντιδραστήρα διαχέονται από την ψυχρότερη εξωτερική επιφάνεια του προσχηματισμού προς την θερμότερη εσωτερική επιφάνεια. Όταν αυτά τα αέρια αντιδραστήρια φθάσουν σε κατάλληλη θερμοκρασία, αποσυντίθενται, διαμορφώνοντας μια επίστρωση άνθρακα πάνω στις ίνες. Αυτό πυκνώνει το εσωτερικό κομμάτι του κώνου και αυξάνει τη θερμική του αγωγιμότητα έτσι ώστε η θερμοκρασία κατά το πάχος του κώνου να αλλάζει αργά με το χρόνο. Προοδευτικά, για μία περίοδο δεκάδων ωρών, το μπροστινό άκρο της εναπόθεσης μετακινείται προς την εξωτερική επιφάνεια του προσχηματισμού [8, 4]. Αυτή η από μέσα προς τα έξω διαδικασία εναπόθεσης αποτρέπει το σχηματισμό ενός πυκνού στρώματος στην

επιφάνεια και τα διάφορα τμήματα μπορούν να παρασκευαστούν γρηγορότερα και χωρίς διακοπή για μηχανική κατεργασία τους.



Σχήμα 4.5: Προσχηματισμός κωνικού σχήματος ο οποίος διαμορφώνεται με τεχνική CVI

Μια τρίτη διαδικασία CVI χρησιμοποιεί εξαναγκασμένη ροή του αντιδραστήριου σε συνδυασμό με μια θερμική μεταβολή και αναφέρονται ως αναγκασμένης ροής και θερμοκρασίας CVI διαδικασία (FCVI) [12,17]. Προκειμένου να αναγκαστεί το αντιδραστήριο σε ροή μέσω του προσχηματισμού, απαιτείται μια ειδική διάταξη συγκράτησης όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.6 [19]. Η διαδικασία αναπτύσσεται και χρησιμοποιείται ιδιαίτερα για δίσκους και σωλήνες. Σε κάθε περίπτωση, η διάταξη συγκράτησης επιτρέπει επίσης την ψύξη μιας επιφάνειας και τη θέρμανση της άλλης. Το ρεύμα των αντιδραστηρίων έρχεται σε επαφή πρώτα με την πιο ψυχρή επιφάνεια και βγαίνει από τη θερμότερη επιφάνεια. Οι αντιτιθέμενοι παράγοντες επιτρέπουν στη συμπίκνωση να προσωρήσει ομοιόμορφα σε όλο το πάχος του υλικού. Η πιο αργή ταχύτητα εναπόθεσης στην ψυχρότερη επιφάνεια ευνοεί μικρότερη εναπόθεση απ'ό,τι στη θερμή επιφάνεια, αλλά αυτό εξισορροπείται από το γεγονός ότι η υψηλότερη συγκέντρωση αντιδραστηρίων στην ψυχρή επιφάνεια ευνοεί την εναπόθεση. Με άλλα λόγια, μερικοί από τους υδρογονάνθρακες καταναλώνονται καθώς το ρεύμα των αντιδραστηρίων περνά μέσα από τον προσχηματισμό προς τη θερμότερη επιφάνεια. Με την εκτέλεση πειραμάτων και τη μοντελοποίηση της διεργασίας, είναι δυνατό να επιλεγούν οι θερμοκρασίες, ο ρυθμός θέρμανσης, η πίεση, η συγκέντρωση των αντιδραστηρίων και ο ρυθμός ροής τους έτσι ώστε να κατασκευάζονται υλικά με ελάχιστες διαφοροποιήσεις στη πυκνότητα και σε λιγότερο από πέντε ώρες [19,21].



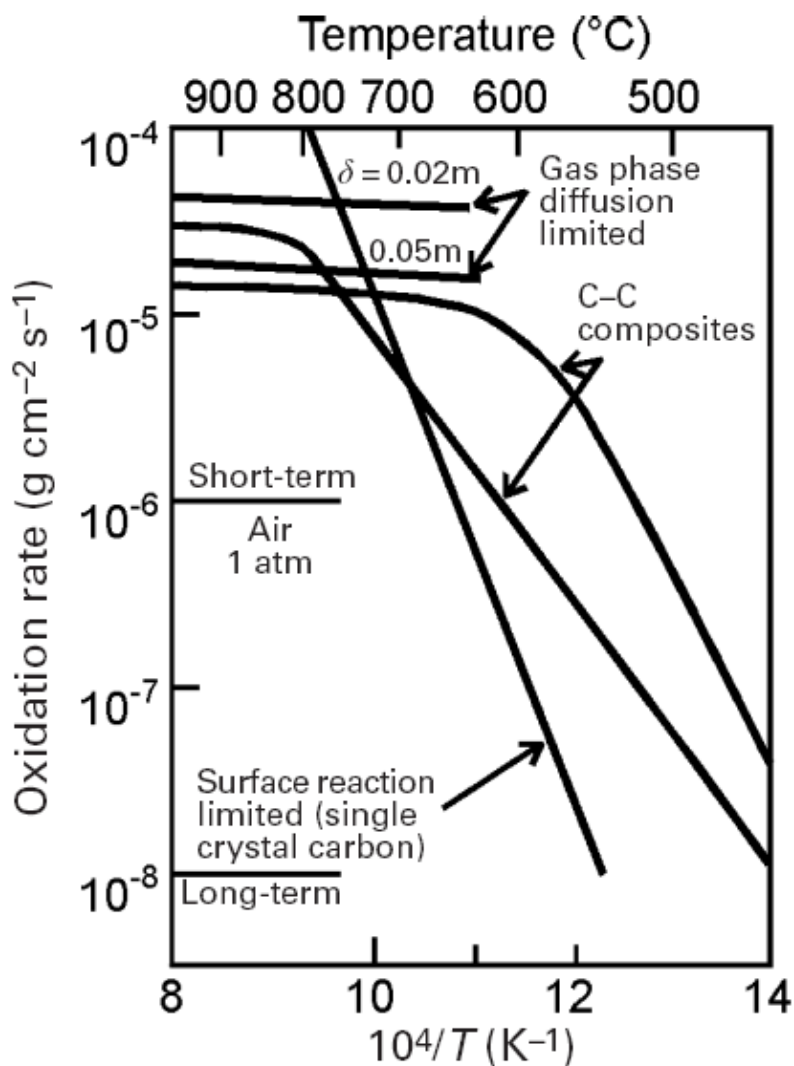
Σχήμα 4.6: Διάταξη για εφαρμογή της τεχνικής CVI με εξαναγκασμένη ροή

Οι τρεις κύριες διαδικασίες παρασκευής συνθέτων άνθρακα – άνθρακα έχουν διάφορα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Η ισόθερμη CVI διαδικασία υπερέχει στο ότι ένας μεγάλος αριθμός μερών με περίπλοκα σχήματα μπορεί να τοποθετηθεί σε έναν ενιαίο μεγάλο φούρνο. Ακόμα και το γεγονός ότι ο χρόνος επεξεργασίας είναι πολύ μεγάλος, το κόστος ανά κομμάτι είναι ανταγωνιστικό. Όσον αφορά τη διαδικασία FCVI, ένα μειονέκτημα είναι η ειδική διάταξη που απαιτείται για κάθε μέρος έτσι ώστε να κατευθύνει το ρεύμα ροής των αντιδραστηρίων μέσω του προσχηματισμού. Ο σύντομος χρόνος επεξεργασίας είναι ένα πλεονέκτημα και υπάρχει περισσότερη ελευθερία στην επιλογή των συνθηκών της διεργασίας (θερμοκρασία, πίεση και συγκέντρωση αντιδραστηρίων) που παράγουν την επιθυμητή μικροδομή και επομένως τις επιθυμητές ιδιότητες της εναποθεμένης μήτρας. Η από μέσα προς τα έξω διαδικασία είναι πιο περιορισμένη, συγκρινόμενη με την ισόθερμη CVI διαδικασία και την διαδικασία FCVI.

4.3 Προστασία του σύνθετου υλικού από την οξείδωση

Ο άνθρακας αρχίζει να οξειδώνεται με μετρήσιμο ρυθμό στον αέρα στους 370 °C και ο ρυθμός οξείδωσης αυξάνεται γρήγορα με την αύξηση της θερμοκρασίας. Για να πραγματοποιηθεί η οξείδωση, το οξυγόνο πρέπει να διαχυθεί στο εσωτερικό μέσα από το οριακό αέριο στρώμα που περιβάλλει το υλικό και το προϊόν της αντίδρασης (CO ή CO_2) πρέπει να διαχυθεί προς το εξωτερικό του υλικού. Κατά συνέπεια, οι ταχύτητες διάχυσης ή αντίδρασης στην διεπιφάνεια μπορεί να αποτελούν το ελέγχων στάδιο στο ρυθμό της οξείδωσης. Έχει πραγματοποιηθεί σύγκριση ανάμεσα στους παρατηρημένους και μετρημένους ρυθμούς οξείδωσης σε σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα χωρίς επίστρωση από τον Luthra [20]. Το Σχήμα 4.7 δείχνει ότι για θερμοκρασίες πάνω από 700 °C οι υπολογιζόμενες τιμές για την διάχυση αέριας φάσης πλησιάζουν πολύ τα πειραματικά δεδομένα. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, τα πειραματικά αποτελέσματα είναι παρόμοια με τους ρυθμούς που υπολογίζονται για μια περιορισμένης έκτασης αντίδραση επιφάνειας. Δεδομένου ότι ο ρυθμός οξείδωσης σε υψηλότερες θερμοκρασίες ελέγχεται από την διάχυση της αέριας φάσης, το πάχος του οριακού στρώματος επηρεάζει σημαντικά τον ρυθμό της οξείδωσης. Το πάχος του οριακού στρώματος (δ), υπαγορεύεται από τη δοκιμή ή την υδροδυναμική. Τα μάλλον παχιά οριακά στρώματα (0.02 m και 0.05 m)

που φαίνονται στο Σχήμα 4.7 είναι από δείγματα που περιέχονται σε ένα χωνευτήρι. Η ροή μέσα από ένα πτερύγιο στροβίλου θα οδηγούσε σε ένα πολύ λεπτότερο οριακό στρώμα. Για μια λεπίδα στροβίλου, ο Luthra (1988) υπέθεσε ένα πάχος οριακού στρώματος 0.1 mm και υπολόγισε ένα ρυθμό οξείδωσης περίπου $10^{-2} \text{ g*cm}^{-2}*\text{s}^{-1}$. Δεδομένου ότι οι αποδεκτοί ρυθμοί είναι περίπου $10^{-6} \text{ g*cm}^{-2}*\text{s}^{-1}$ και $10^{-8} \text{ g*cm}^{-2}*\text{s}^{-1}$ για μικροπρόθεσμες και μακροπρόθεσμες εκθέσεις, είναι σαφές ότι κάποια μέσα για την επιβράδυνση της οξείδωσης των συνθέτων άνθρακα – άνθρακα είναι απαραίτητα για τις εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών σε οξειδωτικό περιβάλλον. Αυτή είναι μια σημαντική πτυχή της επιστήμης και τεχνολογίας των συνθέτων άνθρακα – άνθρακα, δεδομένου ότι η αποτυχία των τμημάτων τέτοιων συνθέτων είναι συχνά το αποτέλεσμα της οξείδωσης της μήτρας, των ινών ή και των δυο.



Σχήμα 4.7 Πειραματικός και υπολογιζόμενος ρυθμός οξείδωσης συνθέτων υλικών άνθρακα-άνθρακα σε ατμόσφαιρα αέρα.

[Long term: μακράς διάρκειας (μεγάλος χρόνος παραμονής στη συγκεκριμένη θερμοκρασία)
Surface reaction limited (single crystal carbon): ελεγχόμενο από την επιφανειακή αντίδραση (απλός κρύσταλλος άνθρακα)

Air: αέρας

Short term: μικρής διάρκειας (μικρός χρόνος παραμονής στη συγκεκριμένη θερμοκρασία)

Gas phase diffusion limited: ελεγχόμενο από διάχυση αέριας φάσεως

C-C composites: σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα]

4.3.1 Πρώτες προσεγγίσεις

Το 1934 η National Carbon Company κατοχύρωσε με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας μια διεργασία για στοιχεία άνθρακα βασισμένα σε ένα εσωτερικό στρώμα SiC και ένα εξωτερικό γυαλί που περιείχε B_2O_3 [21]. Γυάλινες επιστρώσεις πλούσιες σε P_2O_5 και SiO_2 αναφέρθηκαν επίσης στο δίπλωμα ευρεσιτεχνίας. Πολλά ήδη υπάρχοντα διπλώματα ευρεσιτεχνίας είναι βασισμένα σε παραλλαγές πάνω σε αυτό το σημαντικό θέμα. Καθ' όλη τη διάρκεια της δεκαετίας του '40 και του '50, η προστασία από την οξείδωση επιδιώχθηκε για τον πολυκρυσταλλικό γραφίτη για να χρησιμοποιηθεί κυρίως ως ηλεκτρόδιο για την τήξη μετάλλων ή για στοιχεία θέρμανσης φούρνων. Στην δεκαετία του '60 αναπτύχθηκαν γραφίτες ανθεκτικοί στην οξείδωση και την διάβρωση για εφαρμογές προώθησης και επανεισόδου των πυραύλων [24,27]. Αυτοί οι γραφίτες περιέχουν βόριο, πυρίτιο, ζιρκόνιο και άφνιο υπό μορφή μη οξυγονούχων κεραμικών, π.χ. καρβίδιο βορίου. Η οξείδωση παράγει ένα επίστρωμα γυαλιού βορικών αλάτων που είναι προστατευτικό για μια χρονική διάρκεια αρκετών ωρών σε 1700°C . Αν και η κύρια προστασία από ύαλους βορικών αλάτων αναμένεται να έχουν περιορισμένη διάρκεια επάνω από $\sim 1100^\circ\text{C}$ λόγω της αεριοποίησης του B_2O_3 , αυτή η πρώιμη εργασία έδειξε ότι η ενσωμάτωση του βορίου στα στοιχεία άνθρακα ήταν μια χρήσιμη μέθοδος για να παρέχει αντίσταση στην οξείδωση.

Η πρώτη προσπάθεια να προστατευθούν τα σύνθετα άνθρακα – άνθρακα από την οξείδωση πραγματοποιήθηκε στις αρχές της δεκαετίας του '70 για μέρη που χρησιμοποιήθηκαν στα αμερικανικά διαστημόπλοια. Αυτά τα μέρη παρασκευάστηκαν από τα χαμηλών επιδόσεων σύνθετα βασισμένα στην τεχνητή μετάξα (rayon) [28,30]. Το σύστημα επιστρώσεων αποτελείται από ένα εσωτερικό στρώμα SiC και ένα εξωτερικό επίστρωμα πυριτικών αλάτων που περιέχει σκόνη SiC. Μια διαδικασία στην οποία η επιφάνεια του υποστρώματος αντιδρά με το πυρίτιο και τους ατμούς SiO χρησιμοποιείται για να διαμορφώσει το στρώμα SiC. Έτσι λαμβάνεται μια επίστρωση πλούσια σε πυρίτιο, με τα σωματίδια πυριτίου να είναι επιμελώς διασκορπισμένα. Τα πάχη των επιστρώσεων συνήθως κυμαίνονται μεταξύ 0.4 mm και 0.8 mm. Παχύτερα επιστρώματα οδηγούν σε μειωμένη προσκόληση επίστρωσης και υποστρώματος και τα επιστρώματα με πάχος άνω των 2.5 mm είναι ευαίσθητα στο θρυμματισμό κατά τη διάρκεια της θέρμανσης. Η τοποθέτηση υαλωδών επιστρωμάτων πραγματοποιείται με ένα εμπορικό υγρό πυριτικού άλατος και οι ρωγμές γεμίζονται με αιθοξείδιο του πυριτίου [23]. Η προστασία των χαμηλής αντοχής σε εφελκυσμό, χαμηλού μέτρου ελαστικότητας συνθέτων παραγόμενων από τεχνητή μετάξα είναι ευκολότερη από την προστασία των συνθέτων υψηλών επιδόσεων, επειδή η θερμική διαστολή του υλικού από rayon είναι περίπου διπλάσια από αυτήν των υψηλής απόδοσης συνθέτων άνθρακα - άνθρακα. Κατά συνέπεια, η διαφορά της θερμικής διαστολής δεν είναι τόσο σοβαρή. Πλέον όμως έχουν αναπτυχθεί παραλλαγές αυτού του συστήματος επικαλύψεων που περιέχουν βόριο για τα υψηλών επιδόσεων σύνθετα άνθρακα - άνθρακα [24].

Έχουν αναπτυχθεί πολλοί τύποι επιστρωμάτων, εκτός από τα γυαλιά ή τους διαμορφωτές γυαλιού, για την προστασία των υλικών άνθρακα από την οξείδωση. Από το 1963 ερευνήθηκαν τα επιστρώματα SiC που παρασκευάστηκαν και από χημική εναπόθεση ατμού (CVD) και από την αντίδραση της επιφάνειας των

υποστρωμάτων με το πυρίτιο, καθώς επίσης και διάφορα επιστρώματα καρβιδίων (π.χ. ZrC) και βοριδίων (π.χ. ZrB₂) που παρασκευάστηκαν με αντιδράσεις σύντηξης [22]. Αυτά τα αποτελέσματα έκαναν εμφανή τη δυνατότητα εναπόθεσης SiC μέσω CVD για προστασία από την οξείδωση μέχρι ~1700 °C, ενώ τα ZrC και ZrB₂ παρέχουν προστασία για μικρή χρονική διάρκεια ακόμη και στους 2200 °C.

Στα μέσα της δεκαετίας του '60 ερευνήθηκε η χρήση επιστρωμάτων ιριδίου για την προστασία του γραφίτη. Από πρώιμες έρευνες φάνηκε η άριστη προστασία που παρείχαν για μικρά χρονικά διαστήματα σε θερμοκρασίες 2000 – 2100 °C. Το ιρίδιο έχει σημείο τήξης 2440°C, είναι μάλλον αδιαπέραστο από το οξυγόνο μέχρι τους 2100 °C, δεν αντιδρά με τον άνθρακα κάτω από τους 2280 °C και αποτελεί ένα αποτελεσματικό εμπόδιο στη διάχυση του άνθρακα [25]. Τα μειονεκτήματα του ιριδίου είναι η υπερβολική διάβρωσή του λόγω του σχηματισμού πτητικών οξειδίων, η πιθανή έλλειψη προσκόλλησης στο σύνθετο άνθρακα – άνθρακα και ο σχετικά υψηλός συντελεστής θερμικής διαστολής, ενώ είναι επίσης ακριβό.

4.3.2 Μέτρα προστασίας

Τρεις είναι οι βασικές προσεγγίσεις για την προστασία των ανθρακούχων υλικών από την οξείδωση οι οποίες έχουν εξελιχθεί:

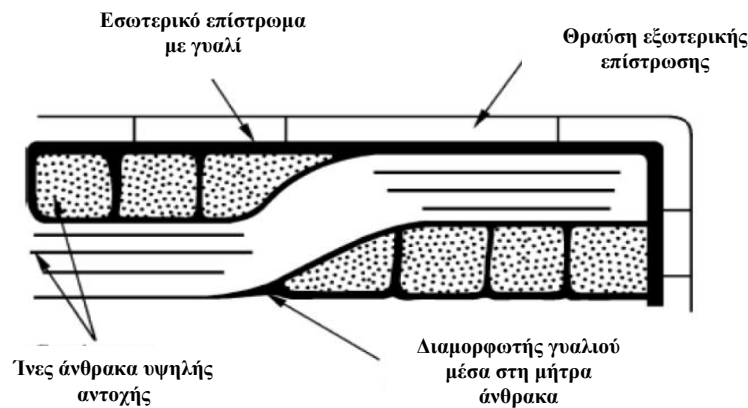
(I) επίστρωση με ένα στερεό υλικό, π.χ. SiC, ιρίδιο, κ.τ.λ.

(II) επίστρωση από ύαλο

(III) προσθήκη συστατικών που εμποδίζουν ουσιαστικά τη χημική αντίδραση του άνθρακα με το οξυγόνο, ή αντιδρούν και δημιουργούν υαλώδεις σχηματισμούς που καθυστερούν την διείσδυση του οξειδωτικού.

Στην πράξη και οι τρεις προσεγγίσεις χρησιμοποιούνται συχνά ταυτόχρονα, δεδομένου ότι κάθε μια από μόνη της δεν είναι ικανοποιητική εκτός από τις χαμηλές θερμοκρασίες. Οι πιο πολλοί, όπως αποκαλούνται, παρεμποδιστές ενεργούν με το σχηματισμό ενός υαλώδους στρώματος πάνω από τις εξωτερικές και εσωτερικές επιφάνειες και δεν παρεμποδίζουν ουσιαστικά την αντίδραση μεταξύ του άνθρακα και του οξυγόνου. Το βόριο θεωρείται πως έχει πραγματική παρεμποδιστική δράση στην αντίδραση του άνθρακα και του οξυγόνου, ενώ το B₂O₅ είναι ένας σχηματιστής γυαλιού. Κατά συνέπεια οι παρεμποδιστές βασισμένοι στο βόριο μπορούν να καθυστερήσουν την οξείδωση και με τους δύο μηχανισμούς. Επιπλέον, μερικοί αναστολείς καθυστερούν την οξείδωση απλά λόγω της δράσης τους ως δεσμευτές οξυγόνου.

Ενώ οι αμερικανικοί διαστημικοί πύραυλοι κατασκευασμένοι με σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα από γαγον προστατεύονται από ένα στρώμα γυαλιού που εφαρμόζεται πάνω σε ένα στρώμα SiC, η προσέγγιση για την προστασία των υλικών άνθρακα – άνθρακα υψηλών αντοχών αντιστρέφει τη σειρά των επιστρωμάτων, δηλαδή πρώτα εφαρμόζεται ένα στρώμα γυαλιού και αυτό καλύπτεται με ένα εξωτερικό επίστρωμα που είναι συνήθως SiC αλλά μπορεί να είναι και Si₃N₄ ή κάποιο άλλο υλικό. Αυτή η προσέγγιση παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.8. Το εξωτερικό στρώμα (π.χ. SiC) παρέχει το βασικό εμπόδιο στο οξυγόνο, αλλά κατά την ψύξη από τις υψηλές θερμοκρασίες, αυτό το στρώμα ραγίζει λόγω των εκτατών πιέσεων που παράγονται από τον κακό συνδυασμό των διαστολών και συστολών του με το υπόστρωμα. Το επίστρωμα συστέλλεται περισσότερο από τις κύριες επιφάνειες ενός δισδιάστατου σύνθετου υλικού άνθρακα - άνθρακα.



Σχήμα 4.8: Τεχνική προστασίας προηγμένων συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα από την οξείδωση

Ο σκοπός του στρώματος γυαλιού που βρίσκεται μεταξύ του εξωτερικού επιστρώματος και του υποστρώματος είναι να παρασχεθεί ένα γυαλί με ικανοποιητική ρευστότητα για να γεμίσει τις ρηγματώσεις στο εξωτερικό επίστρωμα. Το γυαλί επίσης επικαλύπτει τις ίνες και τη μήτρα του συνθέτου προκειμένου να παρασχεθεί κάποια σε βάθος προστασία από την οξείδωση. Ο περιορισμός των χημικών αντιδράσεων (σχηματισμός γυαλιού) μεταξύ του στρώματος γυαλιού και των εξωτερικών τμημάτων των επιστρωμάτων ή οξειδίων (π.χ. SiO_2) που διαμορφώνεται στο εξωτερικό επίστρωμα είναι πολύ σημαντικός. Το εξωτερικό επίστρωμα δεν πρέπει να αποτεθεί επιθετικά και το γυαλί που προκύπτει πρέπει να έχει το κατάλληλο ιξώδες για να επιτρέψει το αποτελεσματικό σφράγισμα των ρωγμών. Εάν το ιξώδες είναι πάρα πολύ χαμηλό, το γυαλί μπορεί να απομακρυνθεί από το σύνθετο λόγω των υδροδυναμικών δυνάμεων που εμφανίζονται στις περισσότερες αεροδιαστημικές εφαρμογές και σε κινητήρες. Ο σχηματισμός ενώσεων με υψηλή τάση ατμών είναι ανεπιθύμητος, δεδομένου ότι οδηγεί στην απώλεια του επιστρώματος.

Ιδανικά, το εξωτερικό επίστρωμα πρέπει να καθυστερεί την είσοδο του οξυγόνου, δηλαδή, πρέπει να μην είναι πορώδες, να είναι ανθεκτικό στην οξείδωση και να έχει μικρό συντελεστή διάχυσης για το οξυγόνο και άλλα οξειδωτικά. Περαιτέρω, το επίστρωμα πρέπει να έχει έναν συντελεστή θερμικής διαστολής που να είναι κοντά σε αυτόν του συνθέτου άνθρακα - άνθρακα. Δυστυχώς, τα περισσότερα κεραμικά και μέταλλα έχουν συντελεστές διαστολής που υπερβαίνουν κατά πολύ αυτούς των συνθέτων άνθρακα – άνθρακα [25]. Υποθέτοντας ότι το εξωτερικό επίστρωμα δεν είναι ένα οξείδιο, θα οξειδωθεί βαθμιαία. Είναι επιθυμητή η δημιουργία μιας προστατευτικής βαθμίδας οξειδίων και πρέπει να έχει μια χαμηλή τιμή διάχυσης για το οξυγόνο ή τα αέρια προϊόντα της αντίδρασης. Οι βαθμίδες Al_2O_3 , Cr_2O_3 , και SiO_2 είναι αδιαπέρατες από το οξυγόνο. Αν και το MgO είναι ιδιαίτερα αδιαπέρατο από το οξυγόνο, ο μεγάλος συντελεστής θερμικής διαστολής και το γεγονός ότι η τάση ατμών του υπερβαίνει αυτής του SiO_2 για θερμοκρασίες κάτω από $1850\text{ }^\circ\text{C}$ το καθιστά μη ελκυστικό. Η ευαισθησία του στο νερό είναι επίσης ανεπιθύμητη.

Το σημαντικότερο μειονέκτημα του BeO είναι η τοξικότητά του. Οι χαμηλοί συντελεστές θερμικής διαστολής σε συνδυασμό με την καλή αντίσταση στην οξείδωση έχουν οδηγήσει στην εκτενή χρήση κεραμικών βασισμένων στο πυρίτιο (SiC και Si_3N_4) για το εξωτερικό επίστρωμα. Είναι επίσης αξιοσημείωτο ότι οι

επιστρώσεις SiO έχουν χαμηλούς συντελεστές διάχυσης οξυγόνου και μπορούν να τροποποιηθούν με άλλα οξείδια για να ελέγξουν το ιξώδες του γυαλιού. Διάφορα οξείδια, νιτρίδια, καρβίδια και βορίδια έχουν μελετηθεί ως προστατευτικά επιστρώματα. Έχουν επίσης μελετηθεί επιστρώματα που περιέχουν πολλαπλές φάσεις. Ο κακός συνδυασμός της θερμικής διαστολής των επιστρωμάτων και του υποστρώματος αποδεικνύεται συχνά ότι αποτελεί μεγάλο πρόβλημα. Επιστρώματα για την προστασία των συνθέτων άνθρακα – άνθρακαγια αρκετές χιλιάδες ώρες σε θερμοκρασίες πάνω από 1300 °C είναι ακόμα υπό μελέτη.

4.4 Η μικροδομή των συνθέτων άνθρακα – άνθρακα

Η μικροδομή τόσο των ινών όσο και της μήτρας των συνθέτων άνθρακα – άνθρακα είναι σημαντική, δεδομένου ότι επηρεάζει σημαντικά τις μηχανικές, θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες. Τόσο οι ίνες όσο και η μήτρα μπορούν να έχουν ένα ευρύ φάσμα δομών. Οι δομές ποικίλλουν από άμορφες ως ιδιαίτερα κρυσταλλικές, ανάλογα με την πηγή του υλικού και την διαδικασία της επεξεργασίας, ειδικά από τη μέγιστη θερμοκρασία της επεξεργασίας. Τα σημαντικά μικροδομικά χαρακτηριστικά γνωρίσματα περιλαμβάνουν το βαθμό κρυσταλλικότητας, τη διαστρωματική απόσταση, το μέγεθος του κρυσταλλίτη, την έκταση του προτιμώμενου κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού, όπως επίσης και την ποσότητα, την μορφή και το προσανατολισμό των πόρων. Εκτενείς μελέτες έχουν δημιουργήσει ένα μεγάλο αρχείο πληροφοριών για τις αλληλεξαρτήσεις των διεργασιών- μικροδομής για τα σύνθετα υλικά άνθρακα - άνθρακα. [1,13,14,33,34].

4.4.1 Η μικροδομή των ινών

Η μικροδομή, και επομένως οι ιδιότητες, των ινών άνθρακα ποικίλλει εμφανώς ανάλογα με το εάν το πρόδρομο υλικό τους είναι η τεχνητή μέταξα, η πίσσα, το πολυακρυλονιτρίλιο, αντιδραστήρια CVD και τις λεπτομέρειες της επεξεργασίας. Ένα σημαντικό δομικό χαρακτηριστικό είναι ο τύπος και η έκταση του προτιμώμενου κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού των βασικών επιπέδων των γραφιτικών κρυσταλλιτών. Σε πολλούς τύπους ινών, υπάρχει προτίμηση το βασικό επίπεδο να είναι παράλληλο στον επιμήκη άξονα της ίνας με το γ-άξονα προσανατολισμένο εφαπτομενικά, ακτινικά ή τυχαία [11]. Τα βασικά επίπεδα είναι συχνά διπλωμένα ή τσαλακωμένα και συχνά παρατηρούνται στρώματα όπου η δομή ποικίλλει από το εξωτερικό προς το εσωτερικό μιας δεδομένης ίνας. Οι ίνες με ένα μεγάλο μέρος των βασικών επιπέδων να βρίσκονται παράλληλα προς τον επιμήκη άξονά τους έχουν υψηλές τιμές για το συντελεστή Young στην κατεύθυνση του βασικού άξονα της ίνας, δεδομένου ότι οι δεσμοί είναι ισχυροί μέσα στα βασικά επίπεδα.

Το μέγεθος του κρυσταλλίτη παράλληλα στον γ-άξονα (L_c) και κάθετα σε αυτόν (L_a) αυξάνεται χαρακτηριστικά με την αύξηση της θερμοκρασίας επεξεργασίας. Οι χαρακτηριστικές τιμές για την πυκνότητα των ινών κυμαίνονται από 2 – 20 nm. Η πυκνότητα της ίνας αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας κατεργασίας ως αποτέλεσμα και της μείωσης του πορώδους και της μείωσης των αποστάσεων μεταξύ των βασικών επιπέδων (d_{002}). Η δομή της ίνας δεν επηρεάζει μόνο τις ιδιότητές της αλλά μπορεί επίσης να επηρεάσει τις ιδιότητες του συνθέτου άνθρακα – άνθρακα διότι επηρεάζει την προσκόλληση μεταξύ της ίνας και της μήτρας καθώς επίσης και τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό της μήτρας, ειδικά στις περιοχές κοντά στην ίνα.

4.4.2 Η μικροδομή της μήτρας

Όπως με τις ίνες, η προέλευση της μήτρας (πίσσα, ρητίνη, CVI) και οι λεπτομέρειες της επεξεργασίας ελέγχουν τη μικροδομή της μήτρας η οποία, πάλι όπως στις ίνες, μπορεί να ποικίλει από άμορφους μέχρι ιδιαίτερα προσανατολισμένους γραφίτικούς κρυσταλλίτες διαφόρων πυκνοτήτων. Οι μήτρες που λαμβάνονται από τις θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες όπως πολύ (φουρφουρυλική αλκοόλη) και φαινολικές ενώσεις έχουν ελάχιστη κρυσταλλικότητα η οποία δεν ενισχύεται σημαντικά με τη θέρμανση στις χαρακτηριστικές θερμοκρασίες γραφίτιποίησης.

Οι θερμοπλαστικές πίσσες αποκτούν το ελάχιστο ιξώδες τους σε θερμοκρασίες 100 – 150 °C, πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσής τους. Το χαμηλό ιξώδες πλεονεκτεί για τον εμποτισμό του προσχηματισμού των ινών. Με περαιτέρω θέρμανση, η ατμοποίηση των χημικών ουσιών χαμηλού μοριακού βάρους εμφανίζεται (μαζί με τον πολυμερισμό) η δομική ταξινόμηση των επίπεδων αρωματικών μορίων. Αυτή η υγροκρυσταλλική κατάσταση καλείται μεσόφαση. Οι σφαίρες μεσόφασης με διάμετρο περίπου 0.1 μm διαμορφώνονται και συγχωνεύονται στη συνέχεια με περαιτέρω θέρμανση. Στην περίπτωση μιας μήτρας από πίσσα, η κρυσταλλικότητα στον τελικό, στερεό άνθρακα παράγεται στη μεσόφαση [16]. Οι σφαίρες της μεσόφασης παραμορφώνονται και τα μόρια των υγρών κρυστάλλων (δίσκοι) τείνουν να ευθυγραμμιστούν παράλληλα με τις επιφάνειες των ινών και των πληρωτικών υλικών. Αυτό οδηγεί στον προτιμώμενο κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό κοντά στην ίνα και το πληρωτικό υλικό. Μέσα σε μια δέσμη ινών, αυτός ο μηχανισμός έχει σημαντική επιρροή στην καθιέρωση της μικροδομής της μήτρας. Πιο μακριά από την επιφάνεια των ινών, η επίδραση μειώνεται. Η ανθρακική φύση της μεσόφασης καθυστερείται από την παρουσία σωματιδίων γνωστά ως αδιάλυτες κινολίνες. Αυτά τα αδιάλυτα συστατικά βρίσκονται στις πίσσες άνθρακα αλλά όχι στις πίσσες πετρελαίου. Επομένως, οι πετρελαϊκές πίσσες παράγουν ανθρακικές μήτρες υψηλότερης κρυσταλλικότητας. Η πίεση και η θερμοκρασία ανθρακοποίησης επηρεάζουν και αυτές με τη σειρά τους τον βαθμό κρυσταλλικότητας.

Περαιτέρω, ο ρυθμός θέρμανσης είναι σημαντικός διότι καθορίζει εάν τα αναδυόμενα αέρια έχουν τον απαραίτητο χρόνο να απομακρυνθούν ή εάν θα δημιουργήσουν φυσαλίδες, οι οποίες θα οδηγήσουν τελικά στην δημιουργία πορώδους στο πυρολυμένο προϊόν. Η συρρίκνωση, που συνοδεύει την ανθρακοποίηση και την γραφίτιποίηση, αναγκάζει τη στερεά μήτρα άνθρακα να ραγίσει. Ο σχηματισμός κλειστών πόρων, που δεν μπορούν να γεμίσουν κατά τα επόμενα βήματα του υγρού ή αέριου εμποτισμού, είναι ανεπιθύμητος εάν επιδιώκεται η παρασκευή ενός υψηλής πυκνότητας προϊόντος. Τα πολλά βήματα εμποτισμού – πυρόλυσης – γραφίτιποίησης αλλάζουν σαφώς τη μικροδομή των μητρών όπως τα βήματα οξείδωσης και σταθεροποίησης. Πιο περίπλοκα γίνονται τα πράγματα όταν χρησιμοποιούνται και θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες και πίσσες μαζί για την παραγωγή μητρών. Οι ρωγμές και οι πόροι, που το μέγεθός τους κυμαίνεται από τη μακροσκοπική κλίμακα ως τη μικροσκοπική, έχει γενικά μια καταστρεπτική επίδραση στις μηχανικές ιδιότητες [16].

Μια μήτρα άνθρακα που προέρχεται από ένα θερμοσκληρυνόμενο πολυμερές μεταφέρει, ως ένα ορισμένο βαθμό, τη δομή του πολυμερούς αυτού. Τέτοιοι άνθρακες έχουν χαμηλή πυκνότητα (1.4 - 1.6 g cm⁻³) και δεν είναι πολύ εύκολο να γραφίτιποιηθούν ακόμη και στους 3000 °C. Έχουν σε ελάχιστο βαθμό κρυσταλλική

δομή, που αποτελείται από πολύ μικρές περιοχές, παράλληλων γραφιτικών στρωμάτων που είναι ιδιαίτερα ζαρωμένα. Αυτοί οι άνθρακες είναι ιστροπικοί λόγω της έλλειψης συγκεκριμένου προσανατολισμού. Η παρουσία μηχανικής πίεσης κατά τη διάρκεια της ανθρακοποίησης μπορεί να αλλάξει το βαθμό κρυσταλλικότητας. Οι παραλλαγές στη σύνδεση ιών - μήτρας που προκαλείται από τα διαφορετικά χαρακτηριστικά επιφάνειας των ιών μπορούν να αλλάξουν την πίεση στη μήτρα κοντά στη διεπιφάνεια με την ίνα και να αλλάξουν έτσι την κρυσταλλικότητα των μητρών. Κατά συνέπεια, η μήτρα κοντά στην ίνα μπορεί να αποτελείται από ευθυγραμμισμένα γραφιτικά στρώματα ενώ μακριά από την ίνα η μήτρα μπορεί να είναι ιστροπική. Ακριβώς όπως στις ίνες, αυτά τα γραφιτικά επίπεδα μπορούν να στραφούν. Η παρουσία πληρωτικών υλικών υπό τη μορφή σωματιδίων μπορεί επίσης να επηρεάσει την μικροδομή της μήτρας [16].

Η μήτρα του συνθέτου άνθρακα – άνθρακα που παράγεται χρησιμοποιώντας οποιαδήποτε από τις CVI διαδικασίες εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις λεπτομέρειες της διαδικασίας και περιγράφεται συχνά ως αποτελούμενη από άνθρακα που έχει μια τραχιά ελασματική, ομαλή ελασματική, ή ιστροπική μικροδομή. Ο όρος τραχύς ελασματικός άνθρακας (RL) χρησιμοποιείται για να δηλώσει άνθρακα που είναι πολύ ανισότροπος, δηλαδή με υψηλό βαθμό προσανατολισμού των βασικών επιπέδων, ο οποίος γραφίτοποιείται εύκολα. Θεωρείται ότι εμφανίζεται όταν ο ρυθμός ανάπτυξης είναι χαμηλός [26]. Το υλικό είναι πυκνό και έχει καλά προσδιορισμένα χαρακτηριστικά κατά την ανάπτυξη.

Ο ομαλός ελασματικός άνθρακας (SL) κατέχει λιγότερο συγκεκριμένο προσανατολισμό από τον RL και είναι λιγότερο γραφίτοποιήσιμος. Ο ιστροπικός άνθρακας (ISO), είναι ακόμα λιγότερο προσανατολισμένος και ο δυσκολότερος να γραφίτοποιηθεί. Όπως μπορεί να αναμένεται για ένα ιδιαίτερα προσανατολισμένο, ανισότροπο υλικό, ο άνθρακας RL έχει την υψηλότερη πυκνότητα, θερμική αγωγιμότητα, και μέτρο ελαστικότητας [28]. Τεχνικές που περιλαμβάνουν την μικροσκοπία πολωμένου φωτός έχουν αναπτυχθεί για να προσδιορίζουν γρήγορα τους τρεις τύπους υλικών ανάλογα με το μέγεθος της γωνίας εξάλειψης [29].

Οι διάφορες πηγές είναι αντιφατικές σχετικά με την αναγνώριση των όρων των διεργασιών που παράγουν τις εναποθέσεις άνθρακα SL, RL, και ISO και έτσι δεν είναι δυνατό να γενικεύσει κανείς επακριβώς το συγκεκριμένο θέμα [26,14]. Για παράδειγμα, υπάρχει ιδιαίτερη διαφωνία ως προς το εάν οι χαμηλές, ενδιάμεσες, ή υψηλές θερμοκρασίες συμβάλλουν θετικά στην απόθεση της μιας ή της άλλης μικροδομής. Η διαφωνία είναι πιθανό να είναι το αποτέλεσμα σύνθετων αλληλεπιδράσεων που περιλαμβάνουν τις μεταβλητές επεξεργασίας, δηλαδή η επιρροή στη μικροδομή μιας μεταβλητής της διαδικασίας (για παράδειγμα η θερμοκρασία) εξαρτάται από τα επίπεδα των άλλων μεταβλητών της διεργασίας, όπως η πίεση, ο ρυθμός ροής, η επιφάνεια, κ.τ.λ. [30].

Οι μεταβλητές επεξεργασίας του τύπου των υδρογονανθράκων, της συγκέντρωσης, του ρυθμού ροής, της θερμοκρασίας, της πίεσης και η αρχιτεκτονική των προσχηματισμών ελέγχουν κατά ένα σύνθετο τρόπο τη φύση και το χρόνο παραμονής πολυάριθμων χημικών ειδών που διαμορφώνονται στην αέρια φάση, η οποία στη συνέχεια, καθορίζει τη μικροδομή της εναποθεμένης μήτρας άνθρακα. Οι εντοπισμένες παραλλαγές στη δομή μπορούν επίσης να εμφανιστούν ως αποτέλεσμα της επίδρασης της επιφάνειας των ιών. Επίσης, σκόπιμες ή αναπόφευκτες αλλαγές στις συνθήκες επεξεργασίας κατά τη διάρκεια του

εμποτισμού μπορεί να αλλάξουν τη δομή της μήτρας. Ένα θερμοδυναμικό μοντέλο μικροδομής που έχει προταθεί, προβλέπει τη μικροδομή του εναποθεμένου άνθρακα, κάτι το οποίο έχει υποστηριχθεί από πειραματικά δεδομένα πολλών διαφορετικών μελετών χρησιμοποιώντας την ισόθερμη και θερμική βαθμίδα CVI [38,41]. Το μοντέλο έχει αποδειχθεί επίσης ότι είναι ακριβές για τη διαδικασία FCVI [32]. Το μοντέλο απαιτεί γνώση της τοπικής θερμοκρασίας, πίεσης και τη αναλογίας άνθρακα - υδρογόνου και είναι βασισμένο στην υπόθεση συνθηκών ισορροπίας στην αέρια φάση πριν την εναπόθεση του στερεού άνθρακα. Ανεξάρτητα από τον αρχικό υδρογονάνθρακα, οι θερμοδυναμικοί υπολογισμοί δείχνουν ότι σε συνθήκες ισορροπίας στην αέρια φάση, το μεθάνιο (CH_4), το υδρογόνο (H_2O), το βενζόλιο (C_6H_6), και το ακετυλένιο (C_2H_2) είναι συνήθως τα αφθονότερα αέρια [33]. Τα αποτελέσματα της αέριας χρωματογραφίας επαληθεύουν τους υπολογισμούς για τη θερμική CVI [31]. Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι όταν εισάγονται μεθάνιο και υδρογόνο σε έναν φούρνο, αυξάνεται αρχικά η συγκέντρωση του ακετυλενίου, ακολουθούμενη από μια αύξηση στη συγκέντρωση βενζολίου. Η εναπόθεση άνθρακα θεωρείται ότι προκύπτει από την αποσύνθεση και του βενζολίου και του ακετυλενίου, αν και κυρίως από το βενζόλιο. Το μοντέλο Lieberman δεν προσπαθεί να προσδιορίσει τον ακριβή μηχανισμό αντίδρασης για την εναπόθεση. Χρησιμοποιεί απλά την υπόθεση ότι το ακετυλένιο και το βενζόλιο παίζουν σημαντικό ρόλο και ότι οι σχετικές συγκεντρώσεις τους καθορίζουν τη μικροδομή του εναποθέματος. Το μέγεθος το οποίο αξιολογείται για τις συνθήκες εναπόθεσης και χρησιμοποιείται για να προβλέψει την προκύπτουσα μικροδομή είναι η μοριακή αναλογία της αέριας φάσης (R) το οποίο είναι απλά η αναλογία ισορροπίας $\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_6\text{H}_6$. Τα πειραματικά δεδομένα δείχνουν ότι όσο αυξάνεται το R, η μικροδομή αλλάζει από το SL στο RL και από εκεί στο ISO. Αυτή η άποψη ενισχύεται από την παρατήρηση ότι ο εναποθεμένος άνθρακας SL δεν βρίσκεται ποτέ ακριβώς δίπλα στον άνθρακα ISO και ότι μια δομή RL βρίσκεται πάντα μεταξύ τους. Έχει παρατηρηθεί πειραματικά ότι όταν το R είναι κάτω από 5, λαμβάνεται η μικροδομή SL. Όταν το R είναι επάνω από 70, λαμβάνεται η μικροδομή ISO και ο άνθρακας RL εναποτίθεται όταν το R λαμβάνει ενδιάμεσες τιμές [38, 39]. Οι θερμοδυναμικοί υπολογισμοί δείχνουν ότι η τιμή του R έχει μια ισχυρή εξάρτηση από τη θερμοκρασία, την πίεση και τις αναλογίες C/H και ίσως ευθύνεται για την μεγάλη και σύνθετη επιρροή που έχουν αυτές οι μεταβλητές διαδικασίας στη μικροδομή του εναποθέματος. Αυτό το μοντέλο έχει χρησιμοποιηθεί για να προβλέψει ότι πρέπει να είναι δυνατή η χρήση της διαδικασίας FCVI για την κατασκευή συνθέτων άνθρακα – άνθρακα τα οποία να έχουν τη συνήθως επιθυμητή τραχιά ελασματική μήτρα σε όλο τον προσχηματισμό [32]. Εν προκειμένω, η διαδικασία FCVI προσφέρει αξιόλογη προσαρμοστικότητα στον έλεγχο της μικροδομής των μητρών.

4.5 Ιδιότητες συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα

Τα χαρακτηριστικά των ινών, η αρχιτεκτονική των προσχηματισμών, η διεπιφάνεια επαφής μεταξύ μήτρας και ίνας, η μάκρο- και μικρο-δομή των μητρών ελέγχουν τις ιδιότητες των συνθέτων άνθρακα - άνθρακα. Η προσθήκη πληρωτικών υλικών, ανασταλτικών παραγόντων οξειδωσης, εσωτερικά ή και ως επικαλύψεις, επηρεάζουν σημαντικά τις μηχανικές, χημικές και φυσικές ιδιότητες του σύνθετου υλικού. Προφανώς, περιλαμβάνεται ένα πλήθος υλικών και διεργασιών, επομένως,

απαιτείται μεγάλη προσοχή στην επιλογή του κατάλληλου συνθέτου άνθρακα – άνθρακα για μια συγκεκριμένη εφαρμογή.

4.5.1 Μηχανικές ιδιότητες

Οι περισσότερες από τις μηχανικές ιδιότητες των συνθέτων άνθρακα - άνθρακα εξαρτώνται από τη δομή. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα για την αντοχή σε εφελκυσμό και αντοχή στην θραύση. Κατά συνέπεια, δεν είναι δυνατό να απαριθμηθούν απλά οι αξιόπιστες τιμές για αυτές τις ιδιότητες. Αντ' αυτού, οι μηχανικές ιδιότητες εξαρτώνται από το εάν χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή των ινών τεχνητή μέταξα, πίσσα, ή PAN και εάν χρησιμοποιείται ρητίνη, πίσσα, ή CVI διαδικασίες για τη διαμόρφωση της μήτρας. Ακόμα κι αν ένα από τα παραπάνω καθορίζει τον τύπο του και τη διεργασία σταθεροποίησης του πρόδρομου υλικού, οι ιδιότητες μπορούν ακόμα να ποικίλουν σε ένα ευρύ φάσμα ανάλογα με τις λεπτομέρειες της επεξεργασίας των ινών και των μητρών, συμπεριλαμβανομένης της θερμικής επεξεργασίας μετά την σταθεροποίηση και της φύσης των προστατευτικών επιστρωμάτων οξείδωσης. Δυστυχώς, ακόμα και αν καθοριστούν όλες αυτές οι λεπτομέρειες, καθημερινές ανατροπές στην μακριά σειρά των βημάτων επεξεργασίας μπορεί να αλλάξει σημαντικά τις μηχανικές ιδιότητες. Αυτή η μεταβλητότητα καθιστά απαραίτητη την εξέταση ενός μεγάλου αριθμού δειγμάτων προκειμένου να ληφθεί μια αξιόπιστη τιμή του μέσου όρου και της κατανομής των μηχανικών ιδιοτήτων. Αυτή η έλλειψη δυνατότητας αναπαραγωγής, σε συνδυασμό με τις αντοχές στα άκρα και την αντίσταση στην οξείδωση, καθιστά συχνά τους σχεδιαστές διστακτικούς στο να καθορίσουν ένα σύνθετο υλικό άνθρακα – άνθρακα για δομικές εφαρμογές σε οξειδωτικό περιβάλλον υψηλών θερμοκρασιών.

Η δύναμη εφελκυσμού, το μέτρο ελαστικότητας, και η αντοχή στην θραύση του άνθρακα βελτιώνονται με την ενίσχυση με ίνες άνθρακα. Όπως ήταν αναμενόμενο, η βελτίωση εξαρτάται από το μέρος του όγκου των ινών που προσανατολίζονται στην κατεύθυνση δοκιμής. Κατά συνέπεια, οι ιδιότητες, παραδείγματος χάριν, ενός δισδιάστατου σύνθετου υλικού άνθρακα - άνθρακα είναι ιδιαίτερα ανισότροπες με τις υψηλότερες τιμές ιδιοτήτων να εμφανίζονται στο επίπεδο προσανατολισμού των ινών, δηλαδή το επίπεδο x-y. Οι ιδιότητες στην εγκάρσια κατεύθυνση (z - άξονας) έχουν πολύ μικρότερες τιμές.

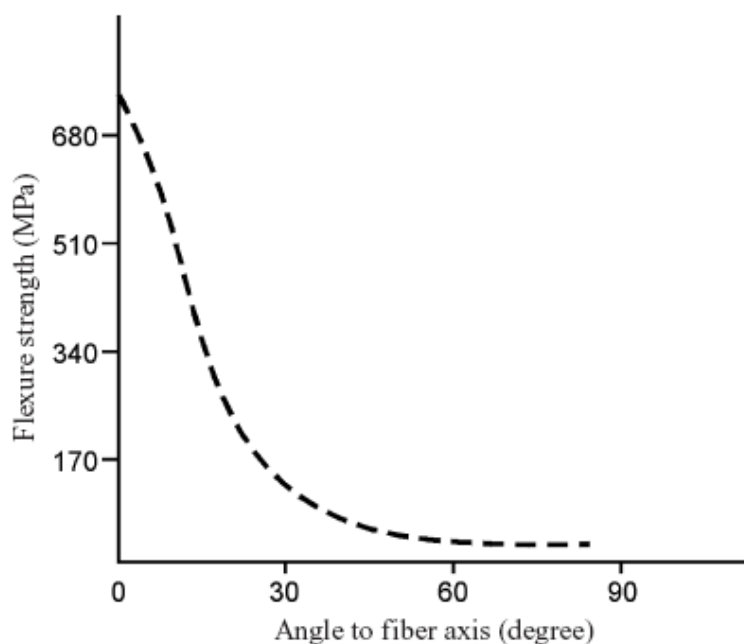
Για ένα μονοδιάστατο σύνθετο όπου όλες οι ίνες είναι προσανατολισμένες σε μια ενιαία κατεύθυνση, η μέγιστη πιθανή δύναμη εφελκυσμού μπορεί να υπολογιστεί από τον κανόνα των μιγμάτων υποθέτοντας ότι οι ίνες και η μήτρα συνδέονται ισχυρά:

$$\sigma_c = \sigma_f * V_f + \sigma_m * V_m$$

όπου σ_c είναι η αντοχή εφελκυσμού του σύνθετου στην κατεύθυνση του επιμήκη άξονα των ινών, σ_f είναι η αντοχή εφελκυσμού των ινών, V_f είναι το μέρος όγκου των ινών, και σ_m είναι η αντοχή εφελκυσμού της μήτρας [34]. Οι ίνες είναι συνήθως τόσο ισχυρές που η συμβολή της μήτρας στην αντοχή του σύνθετου μπορεί να παραμεληθεί, δηλ., η αντοχή του συνθέτου είναι ανάλογη με τις περιεχόμενες ίνες. Η δύναμη που υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την παραπάνω εξίσωση υπερβαίνει αυτήν των πραγματικών σύνθετων κατά έναν παράγοντα που οφείλεται στις ατέλειες των ινών, την ελλιπή μεταφορά του φορτίου στις ίνες, τις παραμένουσες τάσεις, κ.τ.λ. [27]. Το Σχήμα 4.9 δείχνει ότι σε ένα μονοδιάστατο σύνθετο άνθρακα –

άνθρακα η δύναμη μειώνεται εμφανώς όταν αυξάνεται η γωνία μεταξύ του εφαρμοσμένου φορτίου και του άξονα της ίνας.

Η δύναμη δισδιάστατων και τα τρισδιάστατων συνθέτων μπορούν να υπολογιστούν λαμβάνοντας υπόψη τις τάσεις που υφίσταται η ίνα στην κατεύθυνση που ενδιαφέρει. Όπως ειπώθηκε πιο πάνω, η πραγματική δύναμη είναι αρκετά χαμηλότερη από το θεωρητικό μέγιστο. Εδώ μια επιπρόσθετη αιτία είναι οι μη ευθυγραμμισμένες ίνες λόγω των πτυχώσεων που προκαλούνται κατά τη διαδικασία ύφανσης.

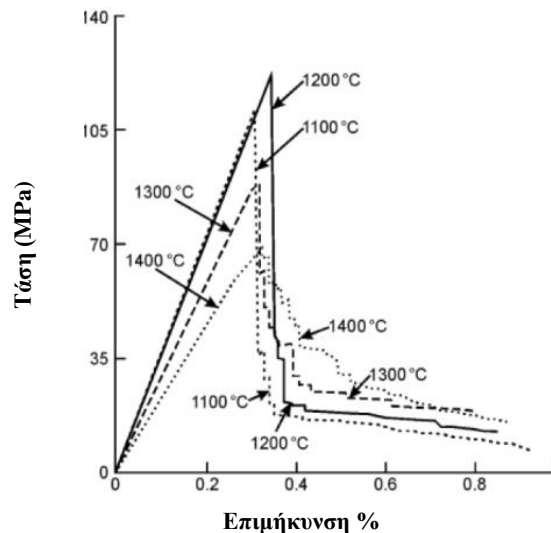


Σχήμα 4.9: Επίδραση της γωνίας μεταξύ του άξονα της ίνας και της διεύθυνσης φόρτισης, στην αντοχή ενός μονοδιάστατου συνθέτου άνθρακα – άνθρακα

Πάλι, για ένα μονοδιάστατο σύνθετο, ο συντελεστής Young του σύνθετου μπορεί να υπολογιστεί από την ακόλουθη εξίσωση:

$$E_{cl} = E_f * V_f + E_m * V_m$$

όπου E_{cl} είναι ο συντελεστής Young του σύνθετου κατά τον επιμήκη άξονα, τα E_f και E_m είναι οι συντελεστές Young των ινών και της μήτρας αντίστοιχα, και V_f και το V_m είναι το μέρος του όγκου των ινών και της μήτρας αντίστοιχα [34]. Οι παραπάνω εξισώσεις προκύπτουν υποθέτοντας ότι οι ίνες και η μήτρα συνδέονται άκαμπτα, κάτι το οποίο δεν είναι καθόλου ακριβές. Στην πραγματικότητα, είναι ευρέως γνωστό ότι στα σύνθετα άνθρακα – άνθρακα και σε άλλα σύνθετα κεραμικών μητρώων, εάν ο δεσμός είναι ισχυρός, το σύνθετο θα είναι πολύ εύθραυστο. Επομένως, ιδιαίτερη προσπάθεια καταβάλλεται στην επίτευξη ενός δεσμού μεταξύ μήτρας και ινών με μικρές έως ενδιάμεσες αντοχές. Αυτό συμβάλλει στη ρήξη των δεσμών μεταξύ των ινών και της μήτρας, στην αποφυγή ρωγμών και στην αφαίρεση των ινών, κάτι που μαζί με το ράγισμα της μήτρας, αποτελούν σημαντικά φαινόμενα τα οποία επηρεάζουν σημαντικά τις μηχανικές ιδιότητες των συνθέτων υλικών [34,37,41].



Σχήμα 4.10: Καμπύλες τάσης – παραμόρφωσης για δύο διαστάσιμα σύνθετα άνθρακα – άνθρακα παρασκευασμένων μέσω τεχνικής CVI

Το Σχήμα 4.10 παρουσιάζει τις καμπύλες τάσης - παραμόρφωσης για μια σειρά διαστάσιμων σύνθετων άνθρακα – άνθρακα που παρήχθησαν μέσω CVI χρησιμοποιώντας προπάνιο 10% σε θερμοκρασίες μεταξύ 1100°C και 1400°C [35]. Οι διαφοροποιήσεις στις αντοχές, το μέτρο ελαστικότητας και την ενέργεια θραύσης (fracture energy) με τη θερμοκρασία εμποτισμού θα μπορούσαν να προκληθούν από τις αλλαγές της δύναμης του δεσμού μεταξύ μήτρας και ινών και τις παραλλαγές στην μικροδομή της μήτρας και στην πυκνότητα του συνθέτου. Άλλες μεταβλητές, όπως ο τύπος των υδρογονανθράκων και το ποσοστό του υδρογονάνθρακα (δηλαδή το ποσοστό του διαλύτη), μπορούν να έχουν παρόμοια αποτελέσματα [27]. Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζονται οι μηχανικές ιδιότητες για σύνθετα άνθρακα – άνθρακα με ίνες από πίσσα, PAN και τεχνητή μετάξα. Επίσης παρατίθενται για σύγκριση στοιχεία για ένα γραφίτη.

Πίνακας 4.1: Μηχανικές ιδιότητες τριών συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα (A,B,C) και ενός γραφίτη (G)

Ιδιότητα	Θερμοκρασία (°C)	A ^a	B ^b	C ^c	G
Πυκνότητα (g/cm ³)		1.68	1.77	1.57	1.76
Μέτρο ελαστικότητας (GPa)		13.5	26.3	17.0	10.5
Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	RT*	35.7	55.4	68	28
	800	43.4	65.4	88	30
	1600	42.0	50.4	102	37
	2400	62.7	83.0	111	44
Αντοχή σε θραύση (MPa.m)	RT*	2.96	3.44	4.0	0.8
	800	2.82	3.58	5.5	0.8
	1600	4.64	6.75	6.1	1.0
	2400	5.30	12.9	7.0	1.9
Συντελεστής Θερμικής διάχυσης (mm ² /s)		62.4	56.6		48.0

Πηγή: Sato et. al. (1989)

* RT: θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Στον Πίνακα 4.2 συγκρίνονται οι μηχανικές ιδιότητες συνθέτων υλικών βασισμένων σε ρητίνη με ένα άλλο σύνθετο άνθρακα – άνθρακα με μήτρα που έχει προκύψει από διεργασία CVI.

Πίνακας 4.2 Πυκνότητα, πορώδες και αντοχή σε κάμψη συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα διαφόρων τύπων, πριν και μετά τη γραφίτοποίηση.

Ιδιότητα	Πολυμερική μήτρα (ρητίνη)		
	Με επιφανειακά κατεργασμένη ίνα	Χωρίς επιφανειακά κατεργασμένη ίνα	Με τεχνική CVI
Ανθρακοποιημένη Μήτρα			
Πυκνότητα (g/cm ³)	1.55		1.79
Πορώδες %	4.5	7.0	13.0
Αντοχή σε κάμψη (MPa)	150	900	520
Γραφίτοποιημένη Μήτρα			
Πορώδες %	4.5	10.5	12
Αντοχή σε κάμψη (MPa)	600	350	500
<i>Πηγή: Kimura et. al. (1989)</i>			

Η έντονη επίδραση των ινών στην αντοχή σε εφελκυσμό των συνθέτων άνθρακα – άνθρακα φαίνεται από τα στοιχεία που παρατίθενται στον Πίνακα 4.3. Η αντοχή σε εφελκυσμό εξαρτάται από την ποσότητα των ινών που βρίσκονται παράλληλα στην κατεύθυνση φόρτισης. Επίσης στην εγκάρσια κατεύθυνση η τιμή της δύναμης είναι πολύ μικρότερη. Σε σύγκριση με τα άλλα δύο το τρισδιάστατο σύνθετο είναι αρκετά πιο ισοτροπικό. Επίσης θα ήταν αναμενόμενο να είχαν αυξηθεί οι αντοχές σε θλίψη, όμως παρατηρείται ότι οι μέγιστες τιμές των αντοχών μειώνονται.

Πρέπει να γίνει σαφές ότι οι τιμές των ιδιοτήτων που παρουσιάζονται στους Πίνακες 4.1-4.3 είναι μόνο αντιπροσωπευτικές και πρέπει να χρησιμοποιούνται με προσοχή δεδομένου ότι οι λεπτομέρειες της επεξεργασίας αλλάζουν σημαντικά τις τιμές αυτές. Για μια συγκεκριμένη εφαρμογή, τα πολλαπλάσια κομμάτια του υλικού που αγοράζονται από έναν ή περισσότερους προμηθευτές πρέπει να εξεταστούν σε μία προσπάθεια να καθοριστεί εάν οι ιδιότητες είναι κατάλληλες για την επιθυμητή μηχανική καταπόνηση, συμπεριλαμβανομένου και του περιβάλλοντος. Όταν υλικά όπως ο γραφίτης και τα σύνθετα άνθρακα - άνθρακα επιλέγονται για εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών, αυτό γίνεται συχνά λόγω του γεγονότος ότι αυτά τα υλικά διατηρούν ένα σημαντικό μέρος της αντοχής και της ακαμψίας τους σε υπερβολικά υψηλές θερμοκρασίες (~2500 °C) οι οποίες είναι αρκετά παραπάνω από τις μέγιστες θερμοκρασίες χρήσης άλλων υλικών, συμπεριλαμβανομένων και των κεραμικών. Η αντίσταση στον ερπυσμό στις υψηλές θερμοκρασίες είναι άριστη. Πάλι, η ακριβής επιρροή της θερμοκρασίας στις μηχανικές ιδιότητες εξαρτάται από τις λεπτομέρειες της παραγωγικής διαδικασίας. Εντούτοις, μερικά σύνθετα άνθρακα - άνθρακα εμφανίζουν μια σαφή αύξηση στην αντοχή και την ακαμψία καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται στους 2000°C περίπου [26]. Αυτό μπορεί να είναι το αποτέλεσμα της θερμικής διαστολής που προκαλεί το κλείσιμο προϋπαρχόντων ρωγμών ή μπορεί να εμφανιστεί επειδή οι αντοχές κάποιων ινών άνθρακα μπορεί να αυξάνονται με τη θερμοκρασία. Αλλα σύνθετα άνθρακα – άνθρακα παρουσιάζουν μια ελάχιστη

αντοχή σε ~1000°C με τις υψηλότερες αντοχές να παρατηρούνται σε χαμηλότερες και υψηλότερες θερμοκρασίες.

Πίνακας 4.3: Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa) μονοδιάστατων, δισδιάστατων και τρισδιάστατων συνθέτων άνθρακα – άνθρακα

Τύπος συνθέτου	x- άξονας	y- άξονας	z- άξονας
Μονοδιάστατες στρώσεις ινών (άξονας x)	770	25	25
Δισδιάστατες στρώσεις ινών (επίπεδο x – y)	330	330	25
Τρισδιάστατες στρώσεις ινών (x:y:z = 2:2:3)	175	175	250

Πηγή: Thomas 1993

4.5.2 Θερμική αγωγιμότητα

Μερικά σύνθετα άνθρακα - άνθρακα έχουν πολύ υψηλή θερμική αγωγιμότητα. Δεδομένου ότι η χαμηλή πυκνότητα είναι σημαντική για μερικές εφαρμογές διαχείρισης θερμότητας, ένα μέτρο, που ορίζεται ως το ποιλίκο της θερμικής αγωγιμότητας διαιρεμένης με την πυκνότητα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να ταξινομήσει τα υλικά. Ο Πίνακας 4.4 παρουσιάζει μια τέτοια ταξινόμηση και είναι προφανές ότι τα σύνθετα άνθρακα – άνθρακα είναι καταλληλότερα από τα παραδοσιακά μέταλλα για πολλές αεροδιαστημικές και ηλεκτρονικές εφαρμογές. Whiskers άνθρακα με θερμικές αγωγιμότητες να φτάνουν τα 2500 έχουν παραχθεί από τις τεχνικές ανάπτυξης από ατμό [17]. Πρέπει να τονισθεί ότι ο ιδιαίτερα προσανατολισμένος άνθρακας που προέκυψε με διαδικασία CVD είναι ικανός να έχει θερμική αγωγιμότητα πολύ κοντά με αυτήν του διαμαντιού. Ένα σύνθετο άνθρακα – άνθρακα που περιέχει τέτοιες ίνες σε μια υψηλής αγωγιμότητας μήτρας άνθρακας από CVI, προσφέρει τη δυνατότητα ενός χαμηλού βάρους και υψηλής θερμικής αγωγιμότητας υλικού. Η θερμική αγωγιμότητα θα αποκτά ένα μέγιστο στην διεύθυνση των whiskers. Έχει παρασκευαστεί σύνθετο άνθρακα - άνθρακα με θερμική αγωγιμότητα 1000 από τους Lake et al. το 1990 [36]. Η μικροδομή ενός whisker με υψηλή αγωγιμότητα, παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.2. Και η θερμική και ηλεκτρική αγωγή σε ένα υλικό που έχει την εξαγωνική δομή κρυστάλλου όπως ο γραφίτης είναι ιδιαίτερα ανισότροπη δεδομένου ότι η αγωγή μέσα στο βασικό επίπεδο είναι πολλές φορές μεγαλύτερη από ότι στο κάθετο σε αυτό επίπεδο. Μια ιδιαίτερα κρυσταλλική ίνα ή μήτρα άνθρακα που έχει εκτενή τον προτιμώμενο προσανατολισμό των βασικών αεροπλάνων θα έχει υψηλή αγωγιμότητα μέσα σε αυτό το επίπεδο. Το Σχήμα 4.2 δείχνει ότι τα βασικά επίπεδα στις ίνες από αέρια φάση είναι προσανατολισμένα παράλληλα στον επιμήκη άξονα της ίνας και έτσι η αγωγιμότητα είναι πολύ υψηλή κατά μήκος της ίνας. Η θερμική αγωγιμότητα των κρυσταλλικών ανθράκων, συμπεριλαμβανομένων και των συνθέτων άνθρακα -

άνθρακα, αυξάνεται με μια αύξηση της θερμοκρασίας από το απόλυτο μηδέν, φθάνει σε μια μέγιστη αγωγιμότητα μεταξύ 0°C και 500°C, ανάλογα με το βαθμό κρυσταλλικότητας και μειώνεται με την περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας [27]. Υψηλότερες θερμοκρασίες γραφίτιοποίησης αυξάνουν σαφώς τη θερμική αγωγιμότητα του σύνθετου υλικού. Η ευκολότερα γραφίτιοποιημένη δομή μητρών άνθρακα RL έχει υψηλότερες αγωγιμότητες από τις SL ή ISO μήτρες. Οι μήτρες παραγόμενες από πίσσα και CVI έχουν υψηλότερες αγωγιμότητες από τις λιγότερο κρυστάλλικες μήτρες που προέρχονται από τις θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες.

Πίνακας 4.4: Θερμική αγωγιμότητα και πυκνότητα υλικών στους 273 K

Υλικό	Θερμική αγωγιμότητα K (W/m.K)	Πυκνότητα ρ (g/cm ³)	Λόγος K/ρ
Σύνθετο υλικό άνθρακα – άνθρακα	~ 500	2.0	250
Διαμάντι	2620	3.51	746
Άνθρακας CVD	2500	2.2	1136
Αλουμίνιο	236	2.70	87
Χαλκός	403	8.91	45
Χρυσός	319	19.31	17
Άργυρος	429	10.5	41

4.5.3 Ηλεκτρική αγωγιμότητα

Η επίδραση της επεξεργασίας στην ηλεκτρική αγωγιμότητα των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα είναι παρόμοια με αυτή που περιγράφηκε προηγουμένως για τη θερμική αγωγιμότητα. Δηλαδή ένα σύνθετο άνθρακα - άνθρακα που περιέχει υψηλής κρυσταλλικότητας ίνες και μήτρα έχει υψηλότερη ηλεκτρική αγωγιμότητα και έτσι υψηλές θερμοκρασίες γραφίτιοποίησης και η χρήση μητρών από πίσσα ή με CVI ενισχύει την ηλεκτρική αγωγιμότητα. Μετά από μια αρχική αύξηση, η ηλεκτρική αγωγιμότητα μειώνεται με την αυξανόμενη θερμοκρασία. Σαν σημείο αναφοράς μόνο, δίνονται οι ακόλουθες τιμές για την ειδική ηλεκτρική αντίσταση σε θερμοκρασία δωματίου ενός δισδιάστατου συνθέτου άνθρακα - άνθρακα. Παράλληλα στις ίνες, η ειδική ηλεκτρική αντίσταση ήταν περίπου 35μΩm και 10 μΩm για θερμοκρασίες επεξεργασίας 1200°C και 2800°C, αντίστοιχα, ενώ κάθετες στο φύλλο οι αντίστοιχες τιμές ήταν 106 μΩ*m και 70 μΩ*m [37].

4.5.4 Θερμική διαστολή

Η θερμική διαστολή των γραφίτων και των συνθέτων άνθρακα – άνθρακα είναι πολύ ανισότροπη λόγω των μεγάλων διαφορών στη θερμική διαστολή για τις παράλληλες και τις κάθετες κατευθύνσεις στα βασικά επίπεδα της εξαγωνικής κρυσταλλικής δομής. Κατά τη θέρμανση από τη θερμοκρασία δωματίου, υπάρχει επιμήκυνση στην διεύθυνση του γ-άξονα, δηλ. κάθετη στα βασικά επίπεδα, ενώ στην διεύθυνση του α-άξονα (δηλ. μέσα στα βασικά επίπεδα) εμφανίζεται συστολή. Δεδομένου ότι τόσο οι ίνες άνθρακα, όσο και οι περισσότερες μήτρες άνθρακα – άνθρακα παρουσιάζουν ως προτιμώμενο προσανατολισμό αυτό των βασικών

επιπέδων, τα σύνθετα άνθρακα – άνθρακα παρουσιάζουν εκτενή ανισοτροπία θερμικής διαστολής. Για το εύρος θερμοκρασιών 25 - 1200°C, μια ίνα άνθρακα (τύπος Amoco T- 300) έχει μέσους συντελεστές θερμικής διαστολής $8.85 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ και $0.93 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ για τις ακτινικές και αξονικές διευθύνσεις, αντίστοιχα [38]. Η αξονική τιμή είναι περίπου το ένα δέκατο από την τιμή μιας τυπικής κεραμικής ίνας όπως η αλούμινα. Αυτή η χαμηλή τιμή αξονικής θερμικής διαστολής είναι ένας σημαντικός λόγος που τα σύνθετα άνθρακα – άνθρακα έχουν χαμηλούς συντελεστές θερμικής διαστολής μέσα στο επίπεδο των φύλλων πλαστικού, δηλ., στο επίπεδο των ινών ενός μονοδιάστατου ή δισδιάστατου σύνθετου υλικού. Σε αυτήν την κατεύθυνση, ο συντελεστής θερμικής διαστολής του συνθέτου άνθρακα - άνθρακα που περιέχει ίνες υψηλού μέτρου ελαστικότητας βρίσκεται στο εύρος από $0-1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Στην εγκάρσια διεύθυνση, η τιμή είναι περίπου $10 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [26]. Η χαμηλή διαστολή στο επίπεδο του φύλλου πλαστικού περιπλέκει σοβαρά την εφαρμογή ενός εξωτερικού επιστρώματος.

4.6 Εφαρμογές

Οι εφαρμογές των συνθέτων άνθρακα – άνθρακα περιλαμβάνουν τα φρένα στρατιωτικών και εμπορικών αεροσκαφών, τα υλικά τριβής στους συμπλέκτες και τους συγχρονιστές, τα ρύγχη των υπερηχητικών αεροσκαφών και των διαστημικών οχημάτων επανεισόδου στην ατμόσφαιρα της γης και των διηπειρωτικών βαλλιστικών βλημάτων, στη διαχείριση θερμότητας στις ηλεκτρονικές συσκευές, τους σωλήνες θερμότητας, τις διαστημικές δομές σταθερών διαστάσεων, τα καλούπια για την διαμόρφωση μετάλλων και γυαλιού σε υψηλές θερμοκρασίες, τα ακροφύσια πυραύλων, τους στροβίλους, άλλα τμήματα μηχανών θερμότητας όπως τα έμβολα και τα πτερύγια στις εξατμίσεις των jet, στους αντιδραστήρες πυρηνικής τήξης ως πρώτα τοιχώματα, τα αντιδιαβρωτικά εμπορευματοκιβώτια και σε διάφορες βιοϊατρικές προσθήκες συμπεριλαμβανομένου του ισχίου και των ενώσεων των δακτύλων.

Η ευρύτερη εφαρμογή είναι στα φρένα αεροσκαφών. Υπάρχουν περίπου 500kg φρένων από σύνθετα άνθρακα – άνθρακα σε ένα τυπικό εμπορικό επιβατικό αεροσκάφος. Το χαμηλό βάρος, η ικανότητα χρήσης σε υψηλή θερμοκρασία, η υψηλή θερμική αγωγιμότητα και οι επιθυμητές τριβολογικές ιδιότητες είναι σημαντικά στοιχεία. Τα σύνθετα άνθρακα – άνθρακα έχουν επίσης υψηλή εσωτερική τριβή, δηλαδή οι δονήσεις, εκτονώνονται εύκολα ως αποτέλεσμα της παρουσίας ρωγμών και πορώδους. Η δόνηση, που υποβαθμίζει την απόδοση και μπορεί να προκαλέσει αποτυχία λόγω θραύσης, είναι μια σημαντική παράμετρος για τα φρένα των αεροσκαφών.

Ο συντελεστής τριβής είναι μια άλλη σημαντική ιδιότητα. Ποικίλλει από πάνω από 0,4 σε ταχύτητες τροχοδρόμησης, σε λιγότερο από 0,1 για μια ματαιωμένη απογείωση. Η υγρασία που απορροφάται από τον αέρα και τα προϊόντα οξείδωσης που διαμορφώνονται κατά τη διάρκεια της χρήσης μπορεί επίσης να επηρεάσουν τον συντελεστή τριβής. Για την κατασκευή φρένων χρησιμοποιούνται ίνες είτε από πίσσα είτε από PAN. Μια μεγάλη ποικιλία τύπων προσχηματισμών χρησιμοποιείται, συμπεριλαμβανομένων των υφαμένων υφασμάτων, των νημάτων κοντού μήκους, των τεμαχισμένων υφασμάτων και πλεγμένων τρισδιάστατων δομών [18].

4.7 Κόστος

Το κόστος είναι ένα σημαντικό ζήτημα για τα φρένα των εμπορικών αεροσκαφών. Το ανταγωνιστικό υλικό είναι πρώτιστα χάλυβας. Τα σύνθετα άνθρακα – άνθρακα έχουν μεγαλύτερη θερμοχωρητικότητα, θερμική αγωγιμότητα και είναι ελαφρύτερα. Εντούτοις, τα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα είναι ακριβά. Ο Fitzer (1994) υπολόγισε το κόστος ενός τέτοιου σύνθετου υλικού στα 200 \$/kg. Περαιτέρω υπολόγισε ότι λίγο παραπάνω από το 10% συνδέεται με το κόστος των πρώτων υλών για τις ίνες και τις μήτρες. Οι υπόλοιπες δαπάνες οφείλονται στην επεξεργασία και πιθανώς το χαρακτηρισμό [39]. Ο Savage (1993) δηλώνει ότι λόγω του όγκου, τα υλικά για τα φρένα των αεροσκαφών είναι το φθηνότερο σύνθετο άνθρακα – άνθρακα. Αναφέρει μια τιμή 120 £/kg για το υλικό των φρένων, ενώ ένα υψηλής πυκνότητας, τρισδιάστατο ρύγχος πυραύλου μπορεί να κοστίζει παραπάνω από 1000 £/kg. Για ένα μέσου κόστους σύνθετο υλικό άνθρακα - άνθρακα (300 £/kg), παραθέτει την κατανομή του κόστους που φαίνεται στον Πίνακα 4.5 [27].

Πίνακας 4.5: Κόστη συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα

Υλικά – Διεργασίες	Ποσοστό κόστους
Ίνα άνθρακα	17
Ύφανση	17
Πρόδρομο υλικό μήτρας	2
Κατασκευή	40
Προστατευτική επίστρωση	12
Κέρδος προ φόρων	12
Πηγή: Savage(1993)	

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 - ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Τα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα, λόγω του μεγάλου εύρους εφαρμογών τους, εξελίσσονται και βελτιώνονται συνεχώς. Οι εφαρμογές τους περιλαμβάνουν απλά καθημερινά είδη (αθλητικά είδη) αλλά και τομείς όπως κατασκευή τμημάτων διαστημικών οχημάτων, πυραύλων και αεροσκαφών (όπως φρένα, ρύγχη, δεξαμενές κτλ), λόγω των μεγάλων αντοχών τους σε συνδυασμό με το μικρό τους βάρος, ενώ λόγω της συμβατότητάς τους με τον ανθρώπινο οργανισμό και της χημικής τους αδράνειας, βρίσκουν χρήση και στην κατασκευή τεχνητών μελών για υποκατάσταση οστών και τενόντων. Επίσης έχει ήδη αρχίσει η χρήση τους στον δομικό τομέα ως πρόσθετα στο τσιμέντο για την ενίσχυσή του. Πρόκειται λοιπόν για υλικά υψηλής τεχνολογίας και απαιτείται εμβάθυνση στη μελέτη και βελτίωση της κατασκευής τους, ενώ απαιτείται και μελέτη των ιδιοτήτων τους, προκειμένου να αριστοποιηθούν και να διευρυνθούν οι εφαρμογές τους.

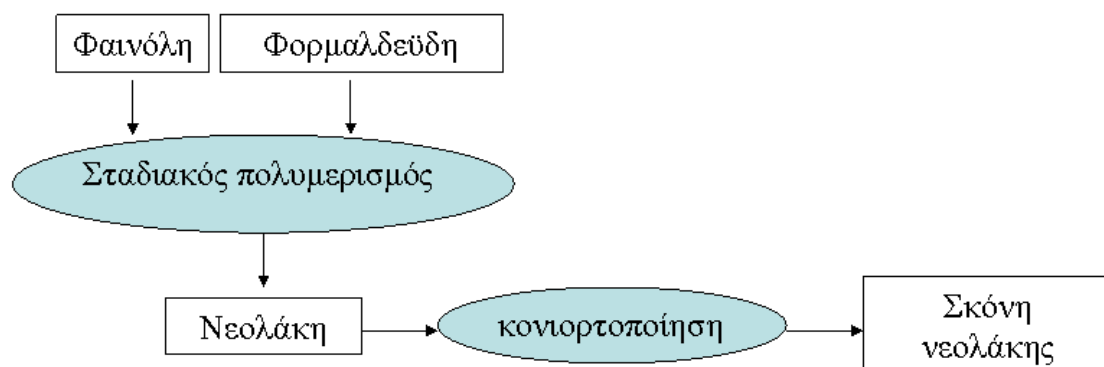
Με βάση τα στοιχεία και τις μελέτες που αναφέρθηκαν προηγουμένως, γίνεται σαφές ότι τα σύνθετα υλικά ινών άνθρακα με ανθρακοποιημένη μήτρα παρουσιάζουν μεγάλο επιστημονικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον, λόγω των ιδιοτήτων τους και κυρίως της ικανότητάς τους να διατηρούν τις μηχανικές τους ιδιότητες ακόμα και σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Προκειμένου να επιτευχθούν αυτές οι ιδιότητες, χρησιμοποιούνται πολυσύνθετες μέθοδοι παραγωγής.

Σκοπός της εργασίας είναι να μελετηθεί η παραγωγή συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα. Ως μήτρα θα χρησιμοποιηθεί ρητίνη φαινόλης – φορμαλδεΐδης (νεολάκη), διότι κατά την πυρόλυσή της εμφανίζεται μεγάλη απόδοση σε άνθρακα. Ως μέσο ενίσχυσης θα χρησιμοποιηθούν εμπορικές ίνες άνθρακα σε ποσοστό 15% v/v, αλλά και νανοσωλήνες άνθρακα του εμπορίου σε μικρό ποσοστό, καθώς αποτελούν ένα ακριβό υλικό, που αναμένεται όμως να προσδώσει καλύτερες μηχανικές αντοχές στο σύνθετο. Ως μέθοδος για την παραγωγή συνθέτων άνθρακα – άνθρακα, θα πραγματοποιηθεί πυρόλυση των αρχικών συνθέτων σε θερμοκρασία περίπου 950 °C. Στα σύνθετα υλικά που θα παραχθούν θα μετρηθούν οι μεταβολές

στη μάζα κατά την πυρόλυση, οι μηχανικές τους ιδιότητες (αντοχή σε κάμψη, αντοχή σε διάτμηση) και τέλος θα γίνει ένας ποιοτικός χαρακτηρισμός της δομής τους με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Από την εργασία αυτή αναμένεται να προκύψουν χρήσιμα συμπεράσματα σχετικά με τον τρόπο παραγωγής των συνθέτων άνθρακα – άνθρακα, τις μεταβολές των ιδιοτήτων κατά την επεξεργασία τους, τις μεταβολές στη δομή τους, τον ρόλο των νανοσωλήνων άνθρακα στην κατασκευή συνθέτων υλικών άνθρακα-άνθρακα, καθώς και προτάσεις για την αντιμετώπιση τυχόν προβλημάτων και βελτιστοποίηση της διεργασίας παραγωγής.

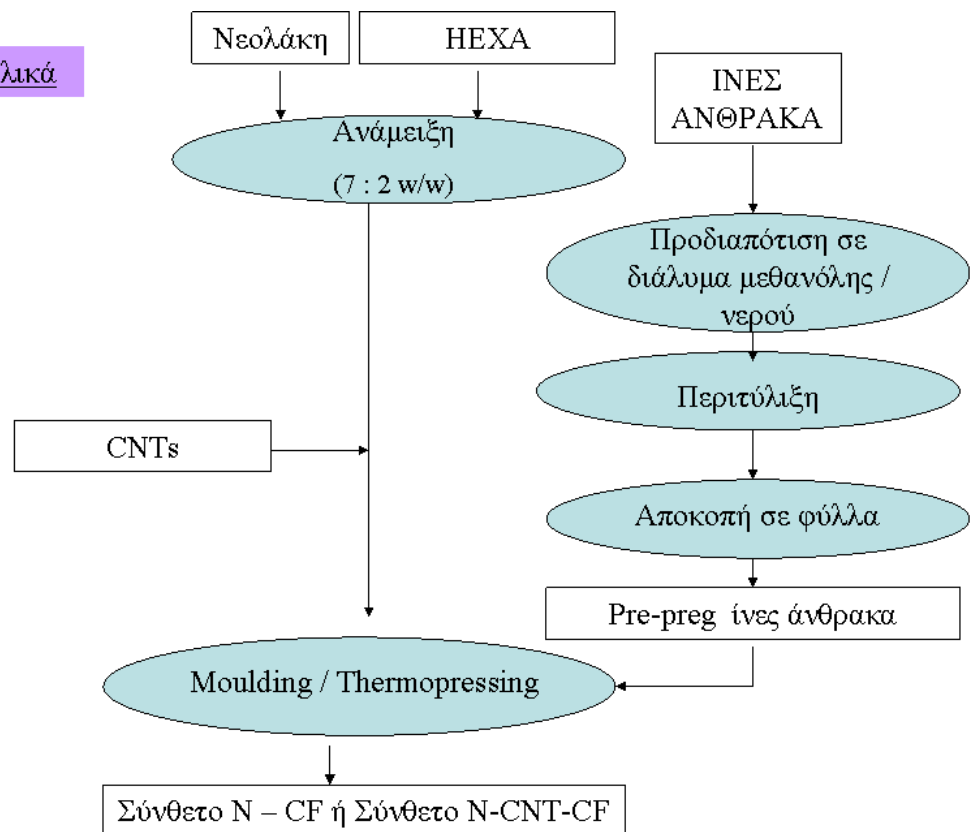
Ακολουθούν τα Σχήματα 5.1, 5.2 και 5.3, όπου παρουσιάζονται το διάγραμμα ροής για την παραγωγή της πολυμερικής μήτρας (νεολάκης), το διάγραμμα ροής για τα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας με ίνες άνθρακα, με ή χωρίς νανοσωλήνες άνθρακα (CNT) που κατασκευάζονται και το διάγραμμα ροής για την πειραματική διαδικασία για την κατασκευή των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα, αντιστοίχως.

I. Προετοιμασία πολυμερικής μήτρας

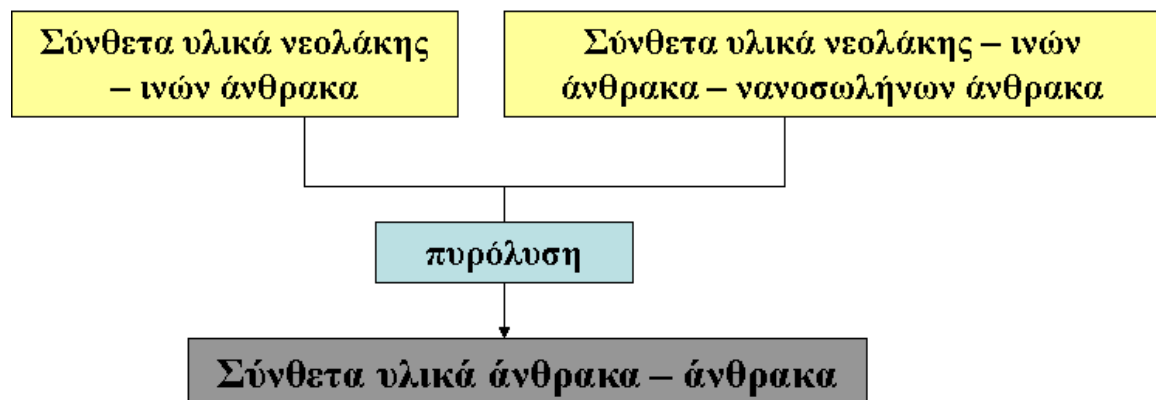


Σχήμα 5.1. Διάγραμμα ροής για την παραγωγή της πολυμερικής μήτρας (νεολάκης).

II. Σύνθετα υλικά



Σχήμα 5.2. Διάγραμμα ροής για τα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας με ίνες άνθρακα με ή χωρίς νανοσωλήνες άνθρακα (CNT) που κατασκευάζονται



Σχήμα 5.3. Διάγραμμα ροής για τα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας και σύνθετα υλικά άνθρακα - άνθρακα που κατασκευάζονται

II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 - ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΝΕΟΛΑΚΗΣ - ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ –ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

6.1. Πρώτες ύλες, εργαστηριακές συσκευές και όργανα

ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ

Για την παραγωγή των σύνθετων υλικών χρησιμοποιήθηκαν ίνες άνθρακα, νανοσωλήνες άνθρακα, νεολάκη και εξαμεθυλενοτετραμίνη. Αναλύονται παρακάτω οι ιδιότητες κάθε αντιδραστηρίου:

Νανოსωλήνες άνθρακα (Carbon nanotubes)

Οι νανοςωλήνες άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή των σύνθετων υλικών είναι πολυφλοιικοί νανοςωλήνες άνθρακα από την εταιρία Aldrich. Περιέχουν κατά μέσο όρο 10-15 γραφιτικές στιβάδες και είναι κατασκευασμένοι με την μέθοδο χημικής εναπόθεσης ατμών. Η μέση πυκνότητα τους είναι περίπου 2.1 g/mL στους 25 °C.

Ίνες άνθρακα (Carbon Fibers)

Οι ίνες άνθρακα είναι προϊόν ιαπωνικής προέλευσης της εταιρίας SGL CARBON GROUP. Ο αριθμός των μονοϊνιδίων είναι περίπου 6000 και η πυκνότητα τους είναι $\rho_c = 1,80\text{g/cm}^3$. Συνολικά η περιεκτικότητα σε άνθρακα είναι περίπου 95% και χαρακτηρίζονται ως ίνες υψηλής αντοχής. Παρακάτω δίνονται κάποια στοιχεία όπως αυτά αναγράφονται στην συσκευασία τους:

Αντοχή σε εφελκυσμό: 3800MPa

Μέτρο ελαστικότητας: 230GPa

Επιμήκυνση θράυσης: 1,6%

Νεολάκη (Novolac)

Η νεολάκη που χρησιμοποιήθηκε δεν ήταν προϊόν εμπορίου αλλά παρασκευάστηκε στο εργαστήριο. Οι παραγόμενες φαινόλες όπως φέρονται στο εμπόριο είναι γενικά διαλυτές και μπορούν να τήκονται (θερμοπλαστικά). Κατά την παραπέρα επεξεργασία τους υφίστανται την κυρίως σκλήρυνση σχηματίζοντας διασταυρώσεις και έτσι το τελικό χρησιμοποιούμενο προϊόν είναι θερμοσκληρυνόμενο. Παραθέτονται επομένως κάποιες πληροφορίες από την διαδικασία παραγωγής της[1].

Η ρητίνη νεολάκη παράγεται με σταδιακό πολυμερισμό (περίπτωση πολυσυμπύκνωσης) μεταξύ φαινόλης και φορμαλδεΐδης παρουσία οξέος με την φορμαλδεΐδη ευρισκόμενη σε υποστοιχειομετρική αναλογία. Τα προϊόντα που παράγονται κατά την πολυσυμπύκνωση αυτή παρουσία βάσεως με υποστοιχειομετρική αναλογία της φορμαλδεΐδης, ονομάζονται ρεζόλες (resole). Έτσι η παραγόμενη νεολάκη έχει φαινολικές ακραίες ομάδες. Η νεολάκη είναι σταθερή κατά την αποθήκευση της για μεγάλο διάστημα επομένως δεν υπήρχε πρόβλημα αλλοίωσης της κατά την διάρκεια των πειραμάτων της παρούσας διατριβής. Το τελικό προϊόν είναι θερμοπλαστικό και επομένως τήκεται και είναι

διαλυτό σε οργανικούς διαλύτες όπως σε αλκοόλες, κετόνες, εστέρες όπως και σε αραιά καυστικά διαλύματα.

Εξαμεθυλενοτετραμίνη (Hexamethylenetetramine)

Για να σκληρυνθεί η νεολάκη έπρεπε να προστεθεί και ο σκληρυντής που στην συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία είναι η εξαμεθυλενοτετραμίνη. Χρησιμοποιήθηκε λοιπόν εξαμεθυλενοτετραμίνη από το εμπόριο σε καθαρότητα 99.5%

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΣΥΣΚΕΥΕΣ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΑ

Ζυγός ακριβείας

Γουδί πορσελάνης

Θερμοπρέσσα

Μήτρα μορφοποίησης

Κλειστή μήτρα μορφοποίησης

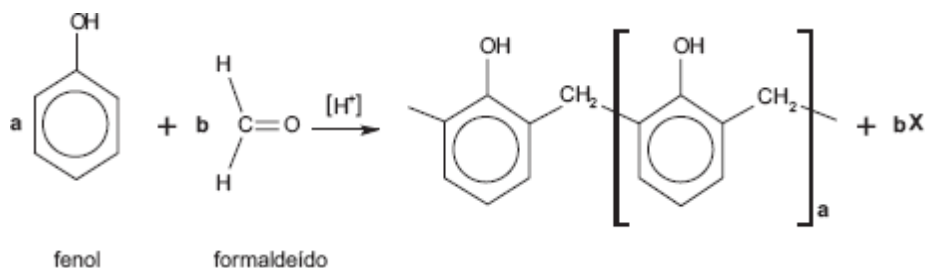
Εργαστηριακή διάταξη προδιαπότισης ινών

6.2. Περιγραφή της διεργασίας

6.2.1. Παραγωγή νεολάκης

Τα προϊόντα που παράγονται κατά την πολυσυμπύκνωση της φαινόλης με την φορμαλδεΐδη ευρισκόμενη σε υποστοιχειομετρική αναλογία και παρουσία οξέως ονομάζονται νεολάκες. Σε όξινο υδατικό διάλυμα το οξυγόνο του καρβονυλίου της φορμαλδεΐδης πρωτονιώνεται αμέσως και σχηματίζει ένα μεσομερές κατιόν. Έπειτα το καρβено-κατιόν αντιδρά με την φαινόλη, σχηματίζοντας με τον αρωματικό πυρήνα ένα π-σύμπλοκο το οποίο μετατρέπεται μια σ-ένωση. Η ενδιάμεσα δημιουργούμενη μεθυλολοφαινόλη σε όξινο διάλυμα ευρίσκεται ως οξόνιο-ίον, που απομάκρυνση ύδατος μετατρέπεται σε ένα δραστικό κατιόν βενζυλίου. Το τελευταίο με περίσσεια φαινόλης σχηματίζει αμέσως ένα παράγωγο διφαινυλομεθανίου[1].

Επειδή τα ιόντα καρβενίου και οξονίου είναι πολύ δραστικά γίνεται γρήγορα η αντίδραση προς το σταθερό παράγωγο του διφαινυλομεθανίου. Έτσι δεν είναι απομονώσιμο κανένα ενδιάμεσο προϊόν. Τα σχηματιζόμενα παράγωγα του διφαινυλομεθανίου συμπυκνώνονται παραπέρα με φορμαλδεΐδη και φαινόλη προς ενώσεις πολλαπλών πυρήνων, που συνδέονται με γέφυρες μεθυλενίου. Για να μην οδηγείται η αντίδραση εξ αρχή σε διασταυρωμένα μακρομόρια τίθεται στην αρχική αναλογία φαινόλης – φορμαλδεΐδης μια περίσσεια φαινόλης. Έτσι, παραγόμενη νεολάκη έχει φαινόλικές ακραίες ομάδες και σε αντίθεση με τις ρεζόλες είναι σταθερή κατά την αποθήκευση της για μεγάλο χρονικό διάστημα.



Διάταξη και απαιτούμενα όργανα

Για την παραγωγή της νεολάκης χρησιμοποιήθηκε η ακόλουθη πειραματική διάταξη. Η διάταξη αυτή βρίσκεται στον απαγωγό για λόγους ασφαλείας και αποτελείται από:

- Υάλινος αντιδραστήρας χωρητικότητας 1 L ή 2 L, στον οποίο προσαρμόζεται ειδικό κάλυμμα που φέρει 4 υποδοχές, στις οποίες προσαρμόζονται ο αναδευτήρας, ο κάθετος ψυκτήρας, ο σωλήνας εισαγωγής αζώτου και το θερμοστοιχείο.
- Αναδευτήρας: Ο αναδευτήρας ήταν ειδικά κατασκευασμένος από μέταλλο επικαλυμμένο με Teflon. Η περιστροφική κίνηση του αναδευτήρα μεταδίδεται από έναν ηλεκτρικό κινητήρα, ο οποίος παρέχει τη δυνατότητα ρύθμισης της ταχύτητας περιστροφής.
- Υποδοχή τροφοδοσίας: Από την υποδοχή αυτή, με τη βοήθεια ενός χωνιού γίνεται η τροφοδοσία του αντιδραστήρα με τις πρώτες ύλες.
- Θερμαντικός μανδύας: Ο θερμαντικός μανδύας χρησιμοποιείται για την ομοιογενή θέρμανση του αντιδρώντος μίγματος.
- Προχοΐδα

Απαιτούμενα αντιδραστήρια:

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για αντιδραστήρα 2 L είναι τα εξής:

1. Φαινόλη [4.62 mol= 434 g] (Merck 1002061000, p.a)
2. Διάλυμα φορμαλδεΐδης 37 % w/w [324 g διαλύματος= 120 g φορμαλδεΐδης= 1.28 mol] (Riden de Haën 33220, p.a)
3. Οξαλικό οξύ σε αναλογία 1.5 % κ.β. ως προς τη φαινόλη [6.48 g] (Riden de Haën 33220, p.a)
4. Νερό αποσταγμένο 500ml
όπου φαινόλη/ φορμαλδεΐδη= 3.6/ 1 mol/ mol.

Πειραματική διαδικασία:

Ο αντιδραστήρας τροφοδοτείται διαδοχικά με τα παραπάνω αντιδραστήρια (1, 2 και 3). Στη συνέχεια, τίθεται σε λειτουργία το σύστημα ανάδευσης και θέρμανσης (η μέγιστη θερμοκρασία ρυθμίζεται στους 130 - 140 °C). Μόλις η θερμοκρασία του αντιδρώντος μίγματος φτάσει τους 130 °C (περίπου σε 45 min), ξεκινά ο

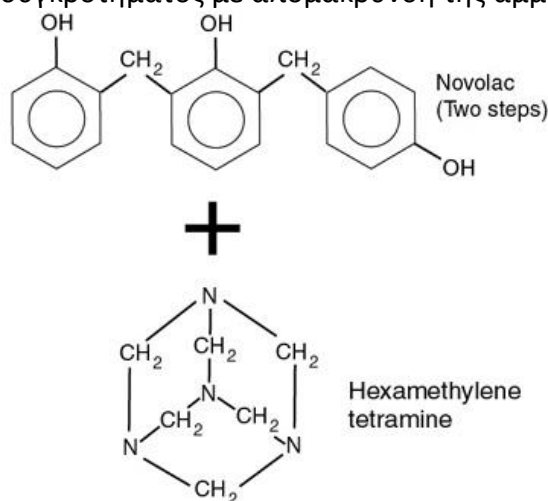
πολυμερισμός, ο οποίος συνεχίζεται σε αυτή τη θερμοκρασία για 1,5 h. Μετά το πέρας των 1,5 h, η θέρμανση διακόπτεται, προστίθενται το αποσταγμένο νερό και το σύστημα αφήνεται να ψυχθεί για 10 min προς πλήρη διαχωρισμό των φάσεων. Μόλις η θερμοκρασία φτάσει περίπου στους 50 °C, το όλο σύστημα αποσυνδέεται και αποχύνεται η διαχωρισθείσα υδάτινη φάση. Η εναπομένουσα φάση αποχύνεται σε φόρμα αλουμινίου και ξηραίνεται στους 150 °C μέχρι σταθερού βάρους (για περίπου 20 min). Κατά την απόψυξή της στερεοποιείται και προκειμένου να χρησιμοποιηθεί ως μήτρα στα σύνθετα υλικά κονιοποιείται προς λεπτή σκόνη (κόκκοι < 300 μm).

Η απόδοση του πολυμερισμού υπολογίζεται με βάση την εξίσωση:

Οι αποδόσεις των δύο πολυμερισμών υπολογίστηκαν 80-85 %.

6.2.2 Σκλήρυνση νεολάκης

Η σκλήρυνση της νεολάκης γίνεται με προσθήκη εξαμεθυλενοτετραμίνης με σκοπό να συνδεθούν οι αρωματικοί δακτύλιοι της νεολάκης μέσω γεφυρών μεθυλενίου. Αυτές οι συνδέσεις γίνονται κατά προτίμηση στη θέση 4 του φαινολικού συγκροτήματος με απομάκρυνση της αμμωνίας.



6.2.3 Μέθοδος προδιαπότισης ινών άνθρακα «Pre Preg»

Η μέθοδος προδιαπότισης ινών Pre Preg είναι μέχρι σήμερα η πιο διαδεδομένη μέθοδος προετοιμασίας των ινών για την μορφοποίηση των ινωδών σύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας. Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει αρχικά την εμφύσηση των ινών, που θα προστεθούν έπειτα στο σύνθετο υλικό, σε λουτρό που περιέχει το υλικό της μήτρας. Επομένως αφού τοποθετήσουμε έναν αριθμό παράλληλων ινών στην διάταξη της προδιαπότισης, μέσω ενός συστήματος τροχαλιών εμβαπτίζονται σε ένα διάλυμα που περιέχει την θερμοσκληρυνόμενη ρητίνη τον σκληρυντή και έναν διαλύτη. Έπειτα μέσω τροχαλιών πάλι τοποθετούνται σε μία πλάκα προκαθορισμένης γεωμετρίας όπου τυλίγονται χωρίς να έρχονται τα στρώματα των ινών σε επαφή μεταξύ τους. Για να μπορέσουμε να ρυθμίσουμε την απόσταση που θα έχουν μεταξύ τους οι ίνες πάνω στην πλάκα

χρησιμοποιούμε μια τροχαλία με σταθερό βήμα περιτύλιξης. Αφού ολοκληρωθεί αυτή η διαδικασία, η πλάκα με τις προδιαποτισμένες ίνες οδηγείται σε φούρνο όπου με την διαδικασία της θέρμανσης απομακρύνεται ο διαλύτης. Ως αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας είναι η μορφή των ινών που βρίσκονται μαζί με την ρητίνη σε κατάσταση μερικής σκλήρυνσης σαν ημιάκαμπτα φύλλα και πλέον είναι ευκολότερη η χρήση τους για την μορφοποίηση του σύνθετου.

Σε βιομηχανική κλίμακα χρησιμοποιούνται μεγάλες διατάξεις προδιαπότισης όπου τοποθετούνται φύλλα ινών σε πρέσα αρχικά, ώστε να έχουν ομοιόμορφο πάχος. Έπειτα η προδιαπότιση τους στο διάλυμα ρητίνης- σκληρυντή γίνεται είτε μέσω λουτρού είτε μέσω ψεκαστικού συστήματος. Παράλληλα με την όλη διαδικασία γίνεται και η θέρμανση τους για την σκλήρυνση. Έτσι μέσω ενός και μόνο μηχανήματος μετατρέπονται τα φύλλα των ινών σε ημιάκαμπτα φύλλα έτοιμα για την μορφοποίηση του σύνθετου υλικού.

Για την συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν για την προδιαπότιση ινών άνθρακα διάλυμα νεολάκης – hexa σε αναλογία 14/1 έπειτα και σαν διαλύτης χρησιμοποιήθηκε νερό και μεθανόλη σε αναλογία 4/1. Το τελικό διάλυμα είχε περιεκτικότητα 20% w/v νεολάκη-hexa. Η διάταξη της προδιαπότισης που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο παρουσιάζεται σε εικόνα ώστε να γίνει πιο κατανοητό το σύστημα τροχαλιών, η θέση του λουτρού και η τροχαλία που χρησιμοποιήθηκε για να ορίσει το βήμα στην πλάκα περιτύλιξης. Πιο συγκεκριμένα αποτελείται από:

α) Έναν άξονα ώστε να τοποθετείται το ρολό που περιέχει τις εμπορικές ίνες που χρησιμοποιήθηκαν με σκοπό να κινείται ελεύθερα κατά την διάρκεια της διαδικασίας

β) Λουτρό διαβροχής που τοποθετείται το διάλυμα ρητίνης – σκληρυντή – διαλύτη

γ) Μεταλλική πλάκα περιτύλιξης με μήκος 20cm πλάτος 22cm και πάχος 0,8cm

Πριν ξεκινήσει η διαδικασία η πλάκα περιτυλίγεται με αλουμινόχαρτο και ψεκάζεται με σπρέι Teflon ώστε να είναι πιο εύκολη η αποκόλληση των ινών μετά την σκλήρυνση τους.

Αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία της περιτύλιξης, προστίθεται στην πλάκα με τις ίνες επιπλέον σκόνη νεολάκης – hexa σε ίδια αναλογία και οδηγείται στον φούρνο σε θερμοκρασία 60° C για 3 ώρες. Έπειτα επαναλαμβάνεται η διαδικασία αυτή και για την άλλη πλευρά των ινών και τοποθετείται πάλι στο φούρνο για το ίδιο διάστημα.



Σχήμα 6.1 Μηχάνημα παραγωγής pre-preg ινών



Σχήμα 6.2 Εργαστηριακή διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για προδιαπότιση των ινών

6.3. Κατασκευή συνθέτων υλικών

Αρχικά γίνεται προετοιμασία των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται για την μορφοποίηση του σύνθετου.

Για καλύτερη ομοιογένεια στην δομή του δοκιμίου που παράγουμε αλλά και καλύτερη ανάμιξη των συστατικών που περιέχει, κονιορτοποιείται η έτοιμη ρητίνη νεολάκη με την βοήθεια του γουδιού πορσελάνης. Έπειτα αφού περάσει από κόσκινο < 300 μm ώστε να είμαστε σίγουροι για την κοκομετρία του, ζυγίζεται και τοποθετείται σε σκεύος ανάμιξης. Ακολουθείται η ίδια διαδικασία και για τον σκληρυντή, την εξαμεθυλενοτετραμίνη. Αφού έχουμε προετοιμάσει τα αντιδραστήρια υπολογίζονται οι ποσότητες που πρέπει να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή των δοκιμίων. Ως δεδομένο λαμβάνουμε πάντα πως η αναλογία νεολάκης και εξαμεθυλενοτετραμίνης πρέπει να είναι 7/2.

Έτσι γίνεται αρχικά ο υπολογισμός αυτής της ποσότητας και έπειτα γίνεται ο υπολογισμός των νανοσωλήνων άνθρακα που πρέπει να χρησιμοποιηθούν για κάθε περιεκτικότητα που παράγουμε. Ο υπολογισμός αυτός γίνεται σε κατά βάρος περιεκτικότητα επί του συνολικού ποσού μίγματος που χρησιμοποιούμε. Αφού υπολογίσουμε την ποσότητα των νανοσωλήνων άνθρακα, τους προσθέτουμε απευθείας στο μίγμα χωρίς κάποια περαιτέρω επεξεργασία. Έπειτα, ακολουθεί η πλήρη ανάμιξη των συστατικών του μίγματος με σκοπό την ομοιογένεια.

6.3.1. Υπολογισμός του απαιτούμενου αριθμού ινών άνθρακα για τα σύνθετα υλικά

Στην παρούσα εργασία κατασκευάστηκαν δοκίμια συνθέτων με 15 % v/v ίνες άνθρακα. Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικά οι υπολογισμοί έτσι ώστε να βρεθεί ο αριθμός των ινών ανά δοκίμιο. Σημειώνεται, ότι η πυκνότητα των ινών άνθρακα είναι $\rho_c=1.77 \text{ g/cm}^3$. Μία ίνα άνθρακα μήκους 21 cm ζυγίζει 0.3408 g. Το μήκος του καλούπιού, επομένως και των δοκιμίων είναι 21 cm, ενώ το πλάτος τους είναι 1.7 cm ή 1 cm (καθώς το καλούπι είναι κατασκευασμένο έτσι ώστε να

προκύπτουν δύο διπλά δοκίμια διαφορετικού πλάτους, δύο με πλάτος 1.7 cm και άλλα δύο με 1 cm). Το πάχος των δοκιμίων εξαρτάται κυρίως από τον αριθμό των στρωμάτων pre-preg που χρησιμοποιούνται. Δεδομένου ότι επιθυμούμε να κατασκευαστούν δοκίμια πάχους 0.3 cm ο υπολογισμός του αριθμού των στρωμάτων των ινών πραγματοποιείται ως εξής:

Όγκος των δοκιμίων:

Μικρό δοκίμιο: $1 \text{ cm} \times 21 \text{ cm} \times 0.3 \text{ cm} = 6.30 \text{ cm}^3$

Μεγάλο δοκίμιο: $1.7 \text{ cm} \times 21 \text{ cm} \times 0.3 \text{ cm} = 10.71 \text{ cm}^3$

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

Μικρό δοκίμιο: $6.30 \times 15 \% \times \rho_c = 6.30 \text{ cm}^3 \times 0.15 \times 1.77 \text{ g/cm}^3 = 1.673 \text{ g}$

Μεγάλο δοκίμιο: $10.71 \times 15 \% \times \rho_c = 10.71 \text{ cm}^3 \times 0.15 \times 1.77 \text{ g/cm}^3 = 2.844 \text{ g}$

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

Μικρό δοκίμιο: $1.673 \text{ g} / \text{μάζα ίνας } 21 \text{ cm} = 1.673 \text{ g} / 0.3408 \text{ g} = 4.91 \approx 5 \text{ ίνες}$

Μεγάλο δοκίμιο: $2.844 \text{ g} / 0.3408 \text{ g} = 8.35 \approx 8 \text{ ίνες}$

Με αυτό τον τρόπο υπολογίστηκε ο απαιτούμενος αριθμός ινών για την κατασκευή συνθέτου υλικού με 15 % v/v ίνες άνθρακα. Σύμφωνα με το βήμα του κοχλία της πλάκας, δοκίμιο πλάτους 1 cm αντιστοιχεί σε 3 ίνες άνθρακα, ενώ δοκίμιο πλάτους 1.7 cm οι ίνες αντιστοιχεί σε 4 ίνες.

Γνωρίζοντας τον ακριβή αριθμό των ινών που απαιτούνται για την κατασκευή των συνθέτων υλικών αλλά και τον αριθμό των ινών που αντιστοιχούν στο εκάστοτε πλάτος του καλουπιού (3 και 4 ίνες για το μικρό και μεγάλο δοκίμιο, αντίστοιχα), είναι δυνατό να υπολογιστεί ο αριθμός των στρωμάτων pre-preg που τοποθετείται στο καλούπι κάθε φορά και οδηγείται προς τελική μορφοποίηση με εφαρμογή πίεσης εν θερμώ.

6.3.2 Τελική μορφοποίηση του συνθέτου

Η μορφοποίηση γίνεται σε μεταλλικό καλούπι, σχήμα 6.3, με τη χρήση θερμοπρέσας (Carver, Model 3856 CE), σχήμα 6.4. Το καλούπι είναι κατασκευασμένο, έτσι ώστε να προκύπτουν δύο διπλά δοκίμια μήκους 21 cm, δύο με πλάτος 1 cm και άλλα δύο με πλάτος 1.7 cm. Το πάχος των δοκιμίων καθορίζεται από την ομοιόμορφη πίεση, που ασκείται στο καλούπι, εντός της θερμοπρέσας. Το



Σχήμα 6.3 Μεταλλικό καλούπι για την μορφοποίηση του τελικού συνθέτου

καλούπι είναι ανοιχτό στα άκρα, ώστε να απομακρύνεται η περίσσεια της ρητίνης και τα διάφορα τμήματά του συγκρατούνται με ειδικές βίδες.

Τα φύλλα pre-preg τοποθετούνται διαδοχικά στο καλούπι ως στρώσεις, με την προσθήκη ενδιάμεσα αυτών μίγματος (60 g μίγματος) νεολάκης/Hexa. Έτσι,

αρχικά στο καλούπι τοποθετείται μίγμα, στη συνέχεια τοποθετείται το κατάλληλο φύλλο pre-preg, ακολουθεί πάλι μίγμα, άλλο ένα φύλλο pre-preg και τέλος ακολουθεί προσθήκη του υπόλοιπου μίγματος. Για την ευκολότερη αποκόλληση του συνθέτου υλικού από το καλούπι, πριν τοποθετηθεί οτιδήποτε σε αυτό, όλα τα μεταλλικά του τμήματα ψεκάζονται με αντικολλητικό σπρέι (Teflon).

Στη συνέχεια, το καλούπι τοποθετείται στην πρέσα, η οποία βρίσκεται ήδη στη θερμοκρασία των 150 °C. Σημειώνεται ότι, δεν ασκείται πίεση από την αρχή, αφού απαιτείται κάποιος χρόνος προκειμένου να φτάσει η θερμοκρασία του καλουπιού σε αυτήν των 150 °C (περίπου 20 min). Η παραπάνω διαδικασία είναι απαραίτητη, ώστε να μη διαφύγει το μίγμα από τα ελεύθερα άκρα του καλουπιού, λόγω της απότομης αύξησης της πίεσης. Μετά το πέρας των 20 min, η θερμοκρασία της πρέσας ρυθμίζεται στους 170 °C και ασκείται σταθερή πίεση ίση με 9 MPa. Σε αυτές τις συνθήκες το καλούπι παραμένει για 40 min.

Μετά από την πάροδο των 40 min η θέρμανση διακόπτεται και το καλούπι αφήνεται να ψυχθεί υπό πίεση έως τη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Με αυτό τον τρόπο αποφεύγεται η δημιουργία ρωγμών στο σύνθετο υλικό. Μετά την πάροδο περίπου 2 h, θεωρείται ότι η ψύξη έχει προχωρήσει σε



Σχήμα 6.4 Θερμοπρέσα

αρκετά μεγάλο βαθμό, οπότε και το καλούπι αποσυμπιέζεται, απομακρύνεται από τη θερμοπρέσα και αφήνεται να ψυχθεί ελεύθερο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Όταν επέλθει ψύξη του καλουπιού, αυτό αποσυναρμολογείται και αφαιρούνται τα δοκίμια του συνθέτου υλικού. Εκτιμάται η ποιότητα των δοκιμών (ομοιόμορφο πάχος, χρώμα κ.λ.π.) και τα δοκίμια μπορούν να μετρηθούν ως προς τις ηλεκτρικές και τις μηχανικές τους ιδιότητες.

Το πρόγραμμα θερμοπίεσης είναι κρίσιμης σημασίας για την εξασφάλιση της επιτυχημένης παραγωγής του συνθέτου υλικού, η οποία επηρεάζεται καθοριστικά από το σωστό συγχρονισμό παρατήρησης του βαθμού σκλήρυνσης της ρητίνης του μίγματος και εφαρμογής της πίεση από τον κατασκευαστή. Ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται σε αυτό το σημείο, καθώς η πρόωρη πίεση του δοκιμίου οδηγεί σε σημαντική απώλεια ρητίνης. Από την άλλη πλευρά, η πίεση που εφαρμόζεται όταν το σημείο πήγματος της ρητίνης έχει ξεπεραστεί, οδηγεί σε καταστροφή του δοκιμίου, με πλευρική απώλεια στρώματων pre-preg. Άλλωστε, δεν πρέπει να παραβλέπεται το γεγονός ότι τα στρώματα του pre-preg είναι ήδη μερικώς σκληρυμένα όταν τοποθετούνται στην πρέσα, σε αντίθεση με τα ενδιάμεσα στρώματα ρητίνης.

Το τελικό προϊόν ήταν αρκετά ομοιογενές όμως σε ορισμένες περιπτώσεις παρουσίαζε κάποια κενά από φυσαλίδες αμμωνίας που παράγεται από την

σκληρυνση. Επιλέχθηκε να μην μετρηθεί μηχανικά όποιο δοκίμιο δεν είχε ομοιόμορφη δομή προκειμένου να αποφύγουμε άστοχες μετρήσεις.

6.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται όλες οι περιπτώσεις των συνθέτων υλικών που κατασκευάστηκαν και δίνονται συνοπτικά οι κωδικοί τους με βάση την περιεκτικότητα των συνθέτων σε ίνες άνθρακα και σε νανοσωλήνες άνθρακα.

Αναλυτικότερα, κατά την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, κατασκευάστηκαν, σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία που έχει περιγραφεί στις προηγούμενες ενότητες σύνθετα υλικά με μήτρα νεολάκη και σκληρυντή "Hexa" που περιείχαν ως ενισχυτικό μέσο α) διάφορα ποσοστά w/w περιεκτικότητας νανοσωλήνων άνθρακα και β) 15% v/v ινών άνθρακα.

Για την διευκόλυνση της κατηγοριοποίησης τους, αλλά και για λόγους συντομογραφίας προτιμήθηκε η χρήση κωδικού για κάθε σύνθετο υλικό που κατασκευάστηκε. Ο κωδικός περιλαμβάνει δύο ή τρία μέρη που διαχωρίζονται μεταξύ τους με παύλα. Αρχικά αναφέρεται η μήτρα που χρησιμοποιήθηκε όπου ήταν κοινή για όλα τα σύνθετα υλικά. Έτσι χρησιμοποιήθηκε το γράμμα «N», από τον όρο «Νεολάκη», εφόσον όλα τα σύνθετα είχαν ως μήτρα νεολάκη και σκληρυντή. Έπειτα, το επόμενο μέρος του κωδικού περιγράφει το ενισχυτικό μέσο που χρησιμοποιήθηκε. Αν το ενισχυτικό μέσο ήταν αποκλειστικά ίνες άνθρακα επιλέχθηκε η συντομογραφία "CF" από το αγγλικό "Carbon Fibers" και στη συνέχεια η περιεκτικότητα κατ'όγκο, ενώ στην περίπτωση των νανοσωλήνων η συντομογραφία "CNT" από το αγγλικό "Carbon Nanotubes" και στη συνέχεια η περιεκτικότητα κατά βάρος. Σε περίπτωση που χρησιμοποιούνται και τα δύο μέσα ενίσχυσης αναγράφεται πρώτη η συντομογραφία των νανοσωλήνων και στη συνέχεια των ινών άνθρακα.

Στον Πίνακα 6.1 που ακολουθεί παρουσιάζονται τελικώς τα σύνθετα υλικά που κατασκευάστηκαν.

Πίνακας 6.1 Σύνθετα υλικά ρητίνης νεολάκης – ινών άνθρακα – νανοσωλήνων άνθρακα.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΣΥΝΘΕΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ	ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ CNT (% w/w)	ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ CF (% v/v)
N-CF15	0	15
N-CNT0.5-CF15	0,5	15
N-CNT2-CF15	2	15
N-CNT2.5-CF15	2,5	15

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 - ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ

7.1. Δοκιμή σε κάμψη

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ακολουθεί τα πρότυπα κατά ASTM D 790-71 ή DIN EN ISO 178 ή DIN 53 452. Όλα τα δοκίμια των συνθέτων υλικών που κατασκευάστηκαν είχαν μήκος 21 cm, τα μεγάλα δοκίμια είχαν πλάτος 1.7 cm και 1 cm τα μικρά, ενώ το πάχος τους ήταν περίπου 0.3 cm. Για τον υπολογισμό της αντοχής σε κάμψη χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των τριών σημείων (Σχήμα 7.1), όπου το φορτίο P ασκείται στο μέσο της απόστασης των σημείων στήριξης L_s . Η απόσταση μεταξύ των σημείων στήριξης ήταν 10 cm. Η δύναμη μετράται με δυναμόμετρο ακριβείας 9.81 N και το βέλος της κάμψης με βελόμετρο ακριβείας εκατοστού του mm.

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

$$\sigma_b = \frac{3 \times P_{max} \times L_s}{2 \times b \times d}$$

όπου:

σ_b : αντοχή σε κάμψη (MPa)

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

L_s : απόσταση των σημείων στήριξης (mm)

b: πλάτος του δοκιμίου (mm)

d: πάχος του δοκιμίου (mm)

7.2. Δοκιμή σε διάτμηση

Η αντοχή σε διάτμηση των δοκιμίων των συνθέτων υλικών έγινε βάση της αντοχής σε κάμψη, με ελαττωμένη απόσταση των σημείων στήριξης ως προς το πάχος του δοκιμίου, σύμφωνα με το πρότυπο ASTM-NORM.D 2344-65 T. Όλα τα δοκίμια που μετρήθηκαν είχαν μήκος 21 cm, πλάτος 1.7 cm (αφού στη δοκιμή σε διάτμηση χρησιμοποιούνται μόνο τα μεγάλα δοκίμια) και πάχος περίπου 0.3 cm. Έτσι, όπως προαναφέρθηκε, η μέθοδος αυτή αντιστοιχεί σε αυτήν της κάμψης τριών σημείων, με τη μόνη διαφορά ότι τα σημεία στήριξης απέχουν πολύ μικρότερη απόσταση μεταξύ τους, περίπου 10 mm. Και αυτή η δοκιμή πραγματοποιούνταν και στα τέσσερα δοκίμια από το κάθε σύνθετο υλικό που περιέχονταν στο καλούπι.

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

$$\tau_b = \frac{0.75 \times P_{\max}}{b \times d}$$

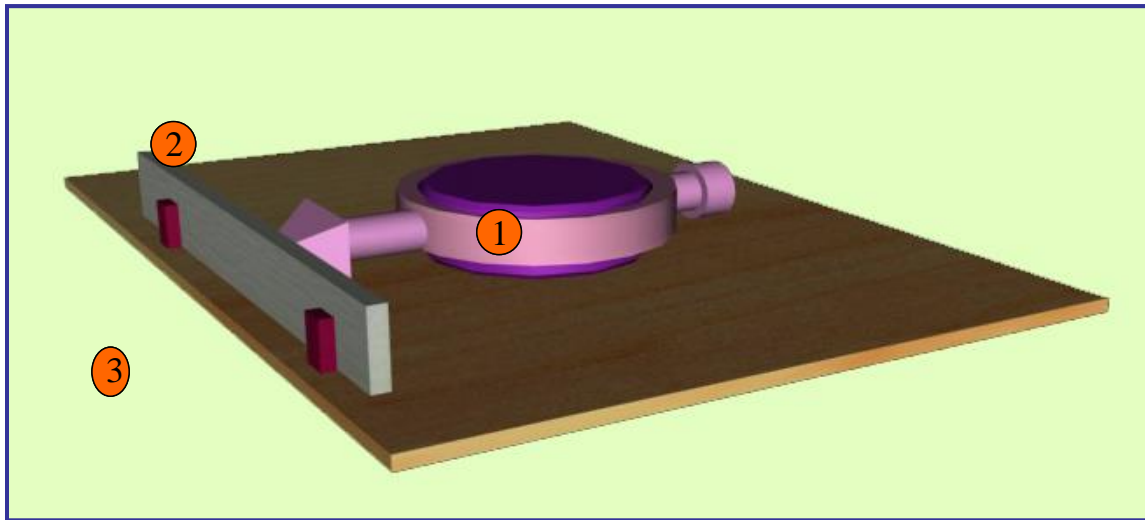
όπου:

τ_b : αντοχή σε διάτμηση (MPa)

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

b: πλάτος του δοκιμίου (mm)

d: πάχος του δοκιμίου (mm)



Σχήμα 7.1 Διάταξη μέτρησης δοκιμής σε κάμψη και διάτμηση

- (1) Αναλογικό- Μηχανικό βελόμετρο (επιμηκυνσιόμετρο)
- (2) Δοκίμιο
- (3) Μεταβλητή απόσταση σημείων στήριξης, όπου οι αποστάσεις είναι 100 mm προκειμένου για τη δοκιμή σε κάμψη και 10 mm για τη δοκιμή σε διάτμηση

Σημειώνεται ότι, υπέστησαν δοκιμή αντοχής σε κάμψη και σε διάτμηση τουλάχιστον τέσσερα δοκίμια από κάθε περίπτωση. Από τις τιμές αυτές προσδιορίστηκαν οι μέσοι όροι, οι οποίοι και αναφέρονται στα παρακάτω σχήματα.



Σχήμα 7.2 Διάταξη μέτρησης δοκιμής σε κάμψη και διάτμηση

Στο παραπάνω σχήμα απεικονίζεται η διάταξη μέτρησης της δοκιμής σε κάμψη και σε διάτμηση με την οποία μετρήθηκαν όλα τα σύνθετα που κατασκευάστηκαν για την παρούσα εργασία. Συγκεκριμένα, έτσι όπως φαίνονται τα σημεία στήριξης μετράται η αντοχή σε κάμψη, ενώ μειώνοντας την απόσταση των σημείων αυτών μετράται η αντοχή σε διάτμηση.

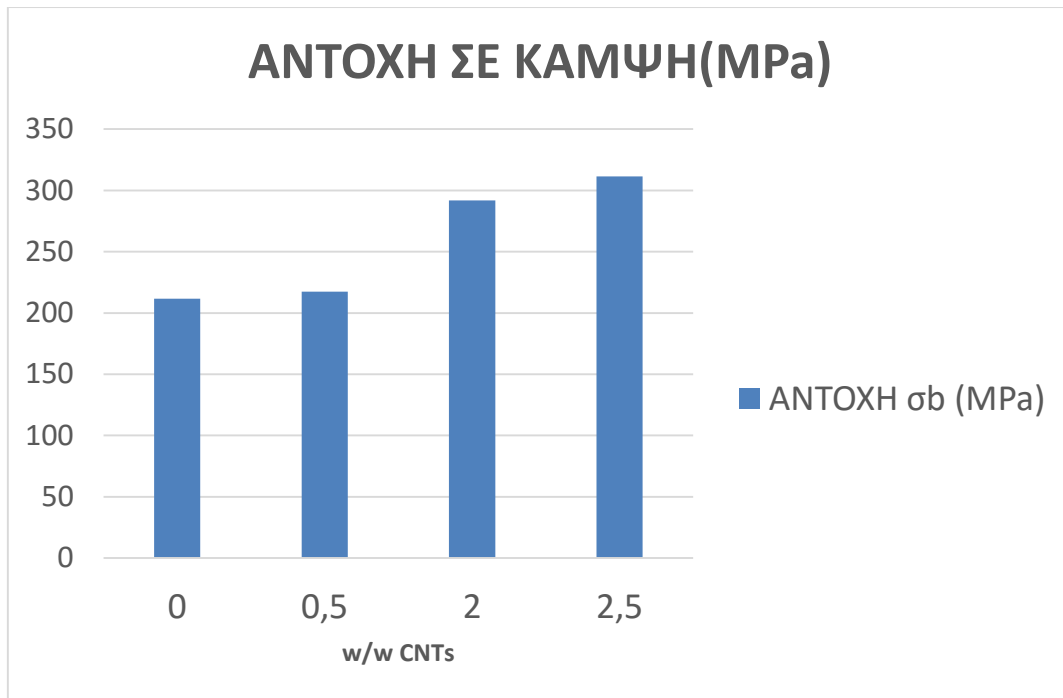
7.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ

Πίνακας 7.1 Αντοχές σε κάμψη και διάτμηση

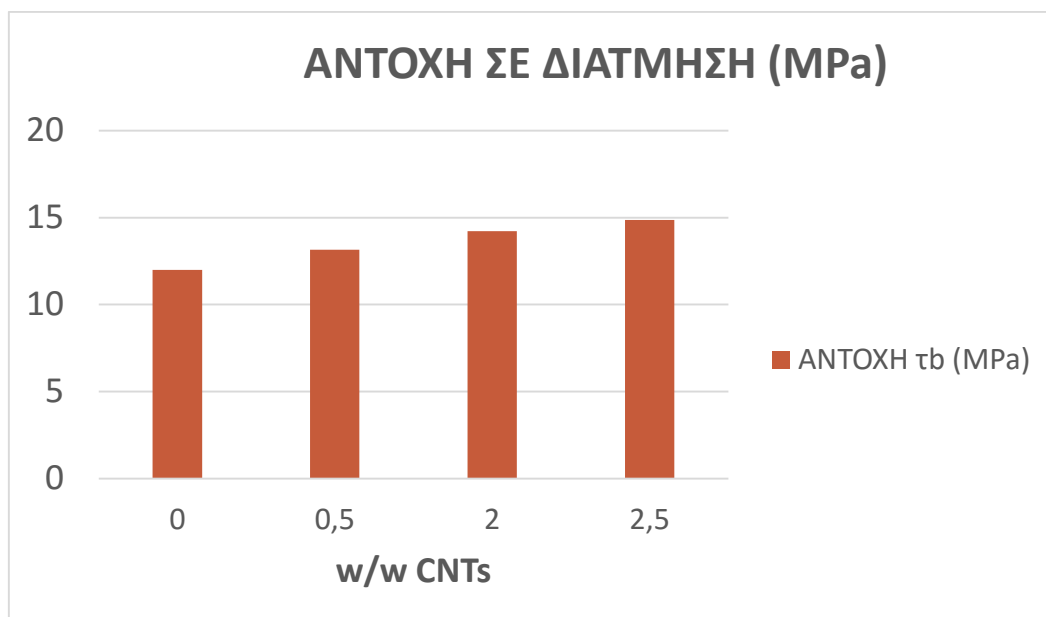
ΚΩΔΙΚΟΣ	ΑΝΤΟΧΗ σ_b (MPa)	ΑΝΤΟΧΗ τ_b (MPa)
N-CF15	211,68	12
N-CNT0.5-CF15	217,25	13,15
N-CNT2-CF15	291,72	14,22
N-CNT2.5-CF15	311,49	14,86

Ο παραπάνω πίνακας περιέχει τις τιμές που μετρήθηκαν στο εργαστήριο μέσω του βελόμετρου στα δοκίμια που κατασκευάστηκαν. Παρατίθενται τα αναλυτικά αποτελέσματα σε διαγράμματα με σκοπό την πιο παραστατική τους απεικόνιση και τον καλύτερο σχολιασμό των αποτελεσμάτων.

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται τα διαγράμματα με τα αποτελέσματα των μετρήσεων που πάρθηκαν για τα δοκίμια νεολάκης που κατασκευάστηκαν με πρόσθετο νανοσωλήνες άνθρακα σε διαφορές περιεκτικότητες κατά βάρος, αλλά και ίνες άνθρακα σε σταθερό ποσοστό.



Σχήμα 7.3 Διάγραμμα αντοχής σε κάμψη σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα σε CNTs



Σχήμα 7.4 Διάγραμμα αντοχής σε διάτμηση σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα σε CNTs

Από τα παραπάνω σχήματα, διαπιστώνεται ότι η αντοχή σε διάτμηση και η αντοχή σε κάμψη αυξάνεται για τα σύνθετα υλικά νεολάκης – ινών άνθρακα με νανοσωλήνες άνθρακα μέχρι 2.5 % w/w. Συμπληρωματικά επισημαίνεται ότι η προσθήκη μικρού ποσοστού CNT στο σύνθετο υλικό, π.χ. 1% w/w, συντελεί σε έναν καλύτερο προσανατολισμό των ινών άνθρακα, όπως έχει διαπιστωθεί από προηγούμενη έρευνα του εργαστηρίου.[42] Κατά συνέπεια, με την προσθήκη

νανοσωλήνων άνθρακα σε χαμηλό ποσοστό, επιτυγχάνεται καλύτερος προσανατολισμός των ιών άνθρακα κατά τον άξονά τους, πράγμα γενικά ευνοϊκό για τις μηχανικές ιδιότητες ενός υλικού. Από την άλλη μεριά, είναι γνωστό, ότι γενικά ένα διφασικό σύστημα (μήτρας – προσθέτου), που περιέχει πρόσθετα με μορφή κόνεων ή κόκκων (μορφή που έχουν οι CNT) παρουσιάζει διεπιφάνειες, οι οποίες γενικά μειώνουν τις μηχανικές ιδιότητες του συνθέτου υλικού. Με μεγαλύτερο ποσοστό νανοσωλήνων άνθρακα οι επιπλέον δημιουργούμενες διεπιφάνειες αποτελούν προτιμώμενες θέσεις θραύσεως του υλικού

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 – ΠΥΡΟΛΥΣΗ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ - ΑΝΘΡΑΚΑ

8.1 Φούρνος Πυρολύσεων

Για την παρασκευή του τελικού συνθέτου άνθρακα – άνθρακα το μορφοποιηθέν υλικό πυρολύεται με στόχο την ανθρακοποίηση της πολυμερικής μήτρας στο φούρνο που φαίνεται στο Σχήμα 8.1. Ο φούρνος διαθέτει δύο ζώνες θέρμανσης, των οποίων η θερμοκρασία ελέγχεται και μεταβάλλεται ή διατηρείται σταθερή μέσω ρυθμιστών θερμότητας. Το μήκος του φούρνου και οι αποστάσεις μεταξύ των ζωνών είναι γνωστά μεγέθη από τον κατασκευαστή. Ο φούρνος είναι μονωμένος εξωτερικά, ενώ το δείγμα διέρχεται μέσω των δύο ζωνών θέρμανσης κινούμενο κατά μήκος ενός μεταλλικού σωλήνα με σταθερή ταχύτητα η οποία ελέγχεται από ένα ρυθμιστή ταχύτητας.



Σχήμα 8.1. (α) Φούρνος πυρολύσεων



(β) Ρυθμιστής θερμοκρασιών και ελέγχου των τεσσάρων ζωνών

8.2 Διαδικασία Πυρόλυσης

Για την παρασκευή των τελικών συνθέτων άνθρακα – άνθρακα, τα δοκίμια που παραλαμβάνονται από το θερμοπρεσάρισμα, οδηγούνται σε φούρνο 2 ζωνών θέρμανσης ώστε να πυρολυθούν.

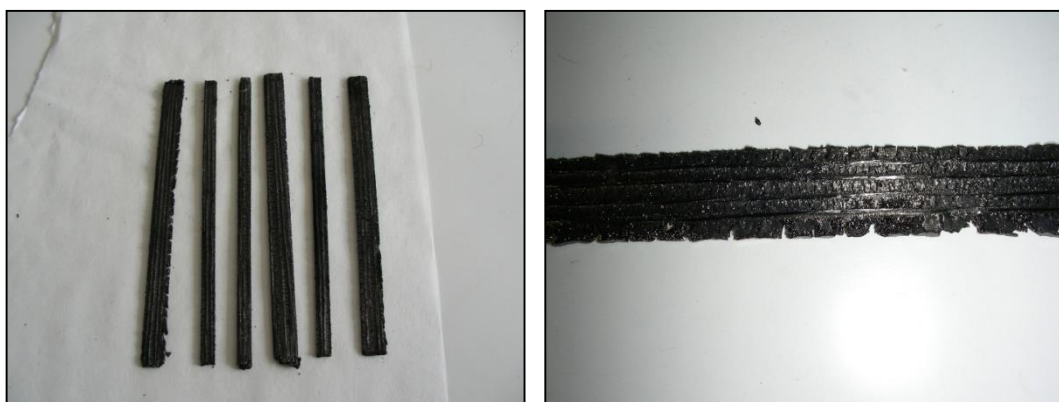
Τα πολυμερή άνθρακα που εκτός από άτομα άνθρακα περιέχουν και άτομα υδρογόνου, οξυγόνου, αζώτου, θείου και αλογόνων και μάλιστα μπορούν τα άτομα οξυγόνου, αζώτου και θείου να συμμετέχουν στον κορμό της αλυσίδας του μακρομορίου χαρακτηρίζονται, ως γνωστόν, οργανικά πολυμερή. Ως ανόργανα πολυμερή χαρακτηρίζονται όλα τα πολυμερή που στον κορμό της αλυσίδας του μακρομορίου δεν περιλαμβάνονται άτομα άνθρακα ή περιλαμβάνονται άτομα άνθρακα που όμως δεν φέρουν υποκαταστάτες υδρογόνου (περίπτωση π.χ. γραφίτη).

Από τα οργανικά πολυμερή με θερμική αποικοδόμηση τους απουσία οξυγόνου (πυρόλυση) σε θερμοκρασία κάτω από τους 1000°C παράγονται ανθρακούχα πολυμερή που εκτός από άτομα άνθρακα εξακολουθούν να περιέχουν και άτομα υδρογόνου ή και άλλων στοιχείων που περιέχονταν στο αρχικό πολυμερές. Τα παραγόμενα αυτά οργανικά πολυμερή ονομάζονται επίσης και πυροπολυμερή. Εάν

η θερμική επεξεργασία του υλικού εξακολουθήσει και πάνω από τους 1000°C, τότε απομακρύνονται τα άτομα των υπολοίπων στοιχείων πέραν του άνθρακα και το υλικό μπορεί να χαρακτηριστεί γενικά ως ανθρακούχο πολυμερές. Ο τελευταίος όρος χρησιμοποιείται και ευρύτερα για το παραγόμενο υλικό, άσχετα με τη θερμοκρασία (κάτω ή πάνω από 1000°C) της θερμικής επεξεργασίας του. Αυτή η θερμική αποικοδόμηση (πυρόλυση) ονομάζεται και ανθρακοποίηση, λόγω της μετατροπής του υλικού σε «άνθρακα».

Τα δείγματα τοποθετούνται σε μεταλλικού κράματος υποδοχέα και κατόπιν αυτός μέσα στο φούρνο. Ο υποδοχέας με τα δείγματα μπορεί να κινείται κατά μήκος τους φούρνου με τη βοήθεια μηχανισμού με τον οποίο μπορεί να ρυθμιστεί και η ταχύτητα του. Η πυρόλυση γίνεται σε αδρανή ατμόσφαιρα, διότι καθόλη τη διάρκεια της ρέει αέριο άζωτο το οποίο συμπαρασύρει τον αέρα που τυχόν υπάρχει μέσα στο σωλήνα του φούρνου αλλά και τα απαέρια της πυρόλυσης. Εφόσον ο φούρνος αποκτήσει την επιθυμητή θερμοκρασία για κάθε ζώνη (930 – 830), ρυθμίζεται η ταχύτητα του υποδοχέα μέσα στο φούρνο στα 0,567cm/min. Ο φούρνος χρειάζεται 4 ώρες και 30 λεπτά προκειμένου οι ζώνες να αποκτήσουν τις επιθυμητές θερμοκρασίες και τα δοκίμια για να διανύσουν την απόσταση των 160cm (μήκος σωλήνα εντός φούρνου), περνώντας μέσα απ τις 2 ζώνες στο κατάλληλο χρονικό διάστημα, χρειάζονται 4 ώρες και 40 περίπου λεπτά.

Μετά το πέρας της προβλεπόμενης χρονικής διάρκειας, σταματάει η θέρμανση, ενώ συνεχίζει για ένα μικρό χρονικό διάστημα η ροή του αζώτου. Τα δοκίμια παραμένουν μέσα στο φούρνο έως ότου αυτός ψυχθεί σε θερμοκρασία κοντά σε αυτή του περιβάλλοντος. Οι πυρολύσεις συνεχίζονται για όλα τα δοκίμια.



(α)

(β)

Σχήμα 8.2 Σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα μετά την πρώτη πυρόλυση (α) γενική άποψη, (β) λεπτομέρεια, όπου φαίνονται οι ρωγμές από την απομάκρυνση αερίων κατά την πυρόλυση

Μετά από το στάδιο της πυρόλυσης γίνεται μέτρηση του βάρους των δοκιμίων και των διαστάσεών τους, ενώ έπειτα τα δοκίμια οδηγούνται προς μέτρηση των μηχανικών τους ιδιοτήτων (αντοχή σε κάμψη και διάτμηση), καθώς επίσης γίνεται και ποιοτικός χαρακτηρισμός τους με την μέθοδο SEM.

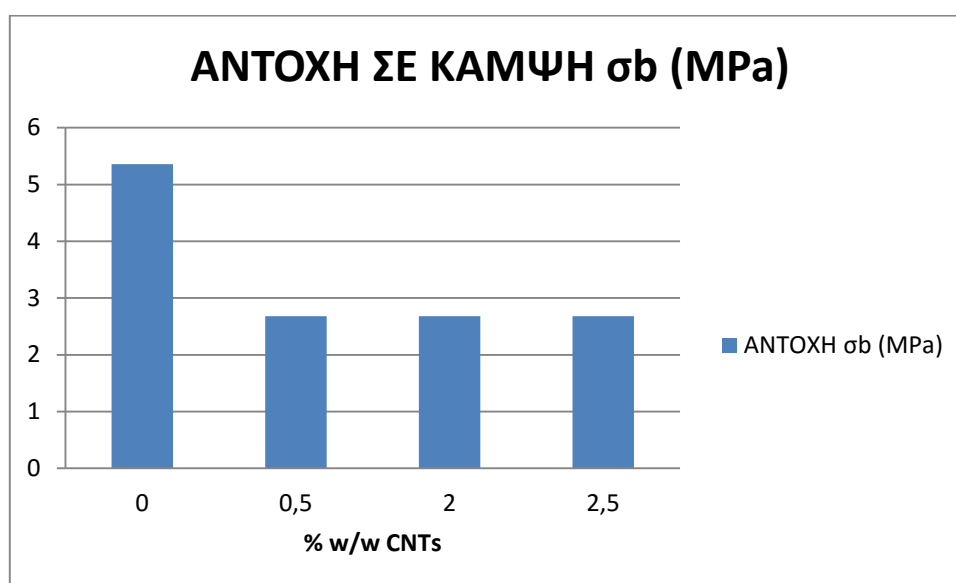
8.3 Μηχανικές Ιδιότητες συνθέτων υλικών άνθρακα-άνθρακα

Με τον ίδιο τρόπο που αναλύθηκε και στο κεφάλαιο 7, μετρήθηκαν οι μηχανικές ιδιότητες και στα δοκίμια που πυρολύθηκαν με την διαδικασία που αναφέρθηκε παραπάνω.

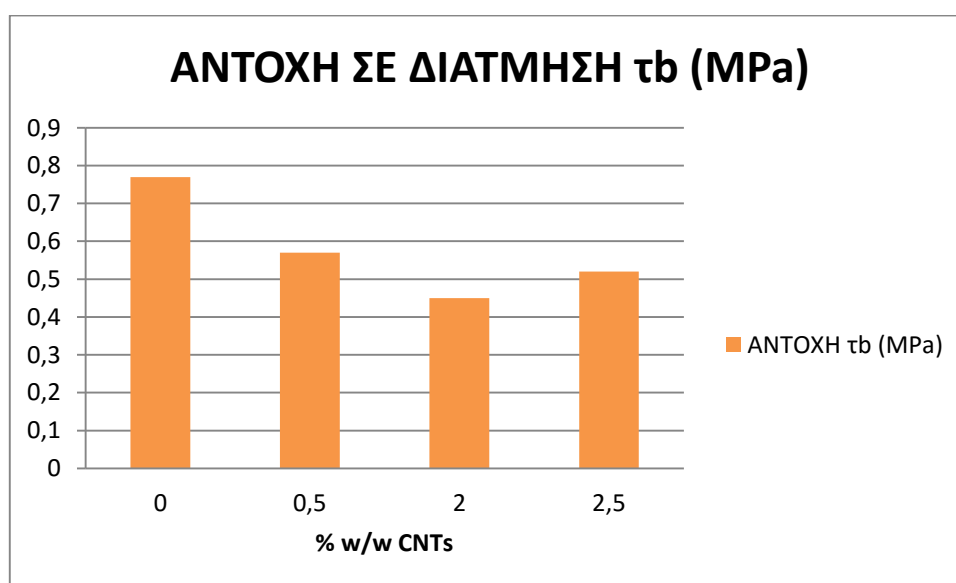
Πίνακας 8.1 Αντοχές σε κάμψη και διάτμηση

ΚΩΔΙΚΟΣ	ΑΝΤΟΧΗ σ_b (MPa)	ΑΝΤΟΧΗ τ_b (MPa)
N-CF15	5.36	0.77
N-CNT0.5-CF15	2.68	0.57
N-CNT2-CF15	2.68	0.45
N-CNT2.5-CF15	2.68	0.52

Ο παραπάνω πίνακας περιέχει τις τιμές που μετρήθηκαν στο εργαστήριο μέσω του βελόμετρου στα δοκίμια που κατασκευάστηκαν. Παραθέτονται τα αναλυτικά αποτελέσματα σε διαγράμματα με σκοπό την πιο παραστατική τους απεικόνιση και τον καλύτερο σχολιασμό των αποτελεσμάτων.



Σχήμα 8.3 Διάγραμμα αντοχής σε κάμψη σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα σε CNTs



Σχήμα 8.4 Διάγραμμα αντοχής σε διάτμηση σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα σε CNTs

Στα σύνθετα υλικά που προκύπτουν μετά την πυρόλυση των συνθέτων πολυμερικής μήτρας οι μηχανικές αντοχές είναι σαφώς μειωμένες, σε σύγκριση με τις μηχανικές αντοχές που προέκυψαν (βλ. Κεφάλαιο 7) για τα σύνθετα υλικά νεολάκης – ινών άνθρακα – νανοσωλήνων άνθρακα, πριν την πυρόλυση.

Επιπλέον η αντοχή σε διάτμηση και η αντοχή σε κάμψη του ανθρακούχου υλικού χωρίς νανοσωλήνες άνθρακα είναι ελαφρώς μεγαλύτερες από αυτές του ανθρακούχου υλικού με νανοσωλήνες άνθρακα. Κατά την δοκιμή (test) διάτμησης ή κάμψης, η διάδοση της τάσεως εντός του υλικού διακόπτεται στα όρια των ρωγμών, οπότε το υλικό αντέχει χαμηλότερη τιμή τάσεως σε σχέση με υλικό χωρίς ρωγμές (όπως είναι το αρχικό σύνθετο υλικό πριν την πυρόλυση). Στα σύνθετα υλικά με νανοσωλήνες άνθρακα, πέραν αυτών των ρωγμών, υπάρχουν και οι επιπλέον διεπιφάνειες, κυρίως μεταξύ των νανοσωλήνων και της μήτρας (και πολύ λιγότερο μεταξύ μονοϊνιδίου ίνας άνθρακα και νανοσωλήνων άνθρακα). Αυτές οι διεπιφάνειες διακόπτουν επίσης την διάδοση των τάσεων εντός της μάζας του υλικού. Κατά συνέπεια, τα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα με νανοσωλήνες άνθρακα έχουν χαμηλότερες τιμές αντοχής σε διάτμηση και αντοχής σε κάμψη, σε σχέση με αυτά χωρίς νανοσωλήνες άνθρακα. Επισημαίνεται επίσης ότι η βασική αιτία θραύσεως των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα είναι οι δημιουργούμενες ρωγμές κατά την πυρόλυση, ενώ πολύ υποδεέστερη σημασία για την θραύση έχουν οι δημιουργούμενοι πόροι κατά την πυρόλυση. Το τελευταίο διαπιστώνεται από το σχετικά χαμηλό ποσοστό πόρων, όπου μάλιστα τα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα που δεν περιέχουν νανοσωλήνες άνθρακα έχουν μεγαλύτερο ποσοστό πόρων.

8.4 Μεταβολές βάρους των συνθέτων υλικών μετά την πυρόλυση

Με βάση την προαναφερθείσα πειραματική διαδικασία λαμβάνονται αποτελέσματα για τα βάρη των παρασκευασθέντων συνθέτων άνθρακα – άνθρακα τα οποία φαίνονται στον παρακάτω πίνακα. Στους πίνακες 8.2-8.3 φαίνονται οι επί τις εκατό μεταβολές των βαρών των δοκιμίων μετά το στάδιο της πυρόλυσης. Οι μεταβολές των βαρών υπολογίζονται με βάση το αρχικό βάρος του συνθέτου με τον εξής τύπο:

$$\% \Delta m_{initial} = \frac{m - m_{initial}}{m_{initial}} \cdot 100\%$$

όπου,

m: τελικό βάρος συνθέτου

m_{initial}: αρχικό βάρος συνθέτου.

Πίνακας 8.2 Μεταβολή βάρους σε δοκίμια πλάτους 1cm

ΔΟΚΙΜΙΑ ΠΛΑΤΟΥΣ 1cm			
ΚΩΔΙΚΟΣ	Αρχικό Βάρος(g)	Τελικό Βάρος(g)	Ποσοστιαία Μεταβολή
N-CF15	6,47	4,16	-35,70%
N-CNT0.5-CF15	9,1	5,92	-34,90%
N-CNT2-CF15	6,3	4,2	-33%
N-CNT2.5-CF15	8,6	5,91	-31%

Πίνακας 8.3 Μεταβολή βάρους σε δοκίμια πλάτους 1,7cm

ΔΟΚΙΜΙΑ ΠΛΑΤΟΥΣ 1,7cm			
ΚΩΔΙΚΟΣ	Αρχικό Βάρος(g)	Τελικό Βάρος(g)	Ποσοστιαία Μεταβολή
N-CF15	11,27	7,36	-34,70%
N-CNT0.5-CF15	15,35	10,11	-34,10%
N-CNT2-CF15	12,5	8,32	-33,40%
N-CNT2.5-CF15	14,3	9,71	-32,10%

Από τους παραπάνω Πίνακες εξάγεται το συμπέρασμα πως μετά την πυρόλυση παρατηρείται μείωση του βάρους των δοκιμίων της τάξεως του 33 %. Η εξήγηση για την απώλεια βάρους κατά την πυρόλυση σχετικά με τις ίνες άνθρακα και την ρητίνη περιγράφηκε παραπάνω.

Επιπλέον, όσο αυξάνονται τα ποσοστά περιεκτικότητας σε νανοσωλήνες άνθρακα, τόσο μειώνεται η απώλεια του βάρους λόγω της πυρόλυσης. Αυτό οφείλεται στο ότι καθώς το ποσοστό της πολυμερικής μήτρας (νεολάκη – σκληρυντής) στο σύνθετο μειώνεται και αυξάνεται αυτό των νανοσωλήνων, οι τελευταίοι ως θερμικά σταθερό υλικό δεν αποικοδομούνται στην θερμοκρασία που πραγματοποιείται η πυρόλυση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 – ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ

9.1 Γενική αρχή

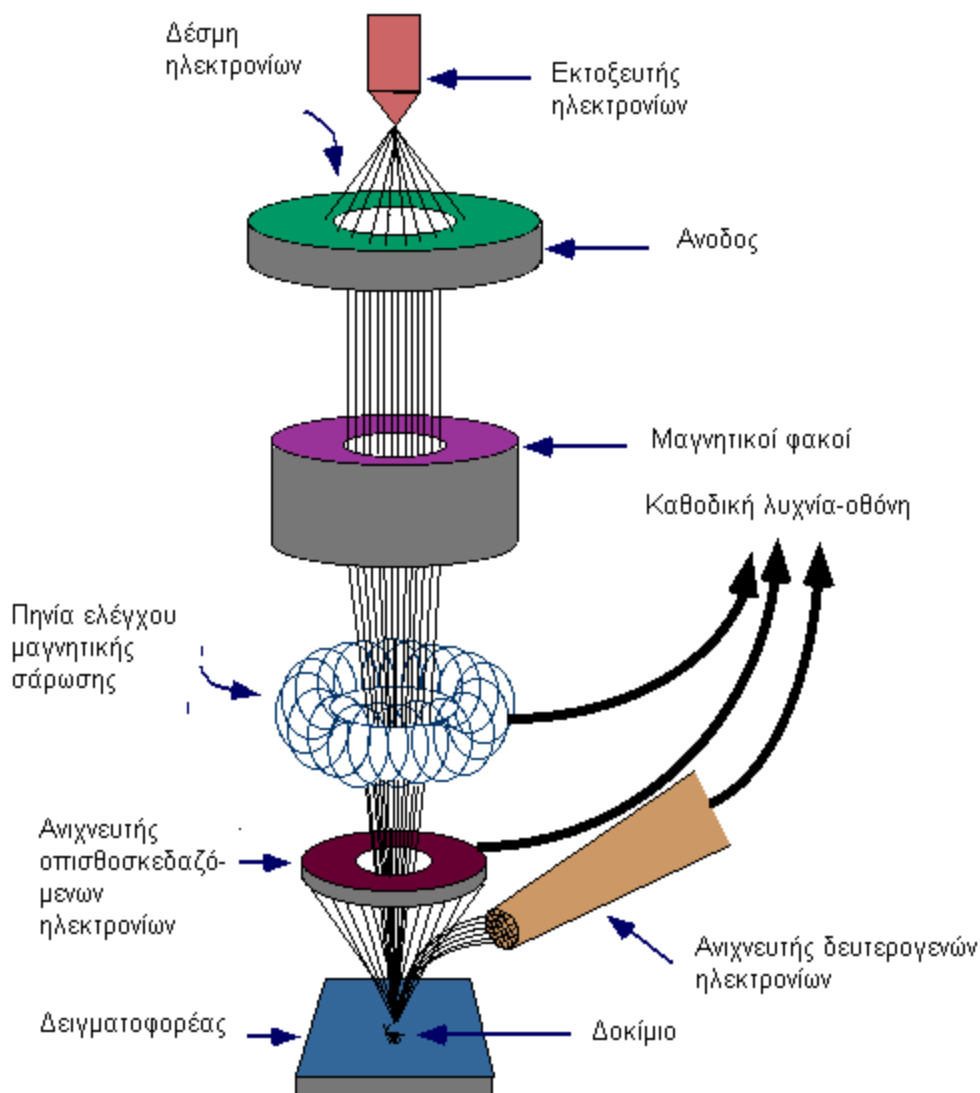
Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών.

Η ικανότητα των οπτικών μικροσκοπίων περιορίζεται λόγω της φύσης του φωτός σε επίπεδα μεγεθύνσεων έως 1000x και σε διακριτική ικανότητα έως 0.2 μm . Στις αρχές της δεκαετίας του '30 υπήρχε ήδη η ανάγκη για εξέταση του εσωτερικού του κυττάρου (πυρήνας, μιτοχόνδρια κλπ.) που απαιτούσε μεγεθύνσεις μεγαλύτερες του 10,000x. Η απαίτηση αυτή οδήγησε στην ανακάλυψη και εφαρμογή των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης ή διαπερατότητας (TEM, Transmission Electron Microscope) ήταν το πρώτο είδος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και στη συνέχεια ακολούθησε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM, Scanning Electron Microscope).

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X. Η ένταση των εκπεμπομένων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφάνειας. Επομένως το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διεύθυνσης. [43-46]

9.2 Οργανολογία

Η λειτουργία του SEM στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων. Οι βασικές διατάξεις που απαρτίζουν το μικροσκόπιο είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα ανίχνευσης και τέλος το σύστημα κενού (Σχήμα 9.1).



Σχήμα 9.1 Διάγραμμα λειτουργίας μικροσκοπίου

Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι:

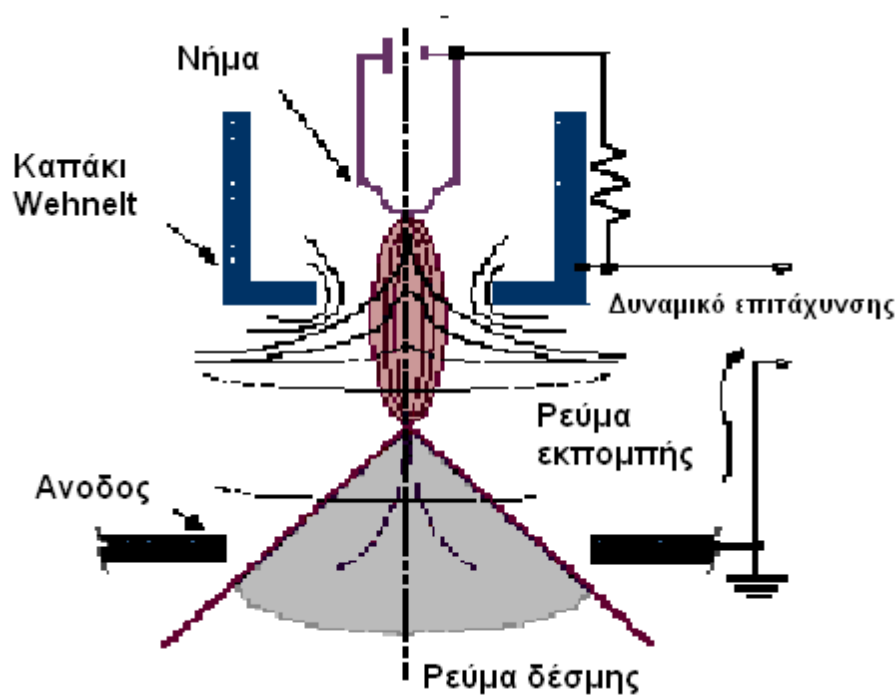
1. Σχηματίζεται μια δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού
2. Χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μια λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος
3. Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης-δείγματος καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα.

Τα παραπάνω στάδια ισχύουν για όλους τους τύπους ηλεκτρονικών μικροσκοπίων. Στη συνέχεια θα αναφερθούμε με περισσότερες λεπτομέρειες σε αυτά.

Πηγή ηλεκτρονίων

Τα ηλεκτρόνια παράγονται συνήθως από νήμα βολφραμίου, το οποίο λειτουργεί σαν κάθοδος. Μέσα από το νήμα περνάει ρεύμα (filament current). Καθώς το ρεύμα αυξάνεται, εκπέμπονται ηλεκτρόνια τα οποία κατευθύνονται προς την άνοδο στην οποία εφαρμόζεται δυναμικό $\sim 0.1-30$ KV (accelerating voltage). Η άνοδος, που είναι

θετική, δημιουργεί ισχυρές ελκτικές δυνάμεις στα ηλεκτρόνια με αποτέλεσμα να κατευθύνει και να επιταχύνει τα ηλεκτρόνια, ελέγχει δηλαδή την ενέργειά τους. Καθώς αυξάνεται το ρεύμα του νήματος, φθάνει σε ένα σημείο που δεν εκπέμπονται πλέον άλλα ηλεκτρόνια. Αυτή η κατάσταση ονομάζεται κορεσμός του νήματος (filament saturation). Αν το ρεύμα του νήματος αυξηθεί επιπλέον, έχουμε υπερθέρμανση και εξάχνωση του βολφραμίου. Ακόμα όμως και στο σημείο κορεσμού, μέρος του βολφραμίου εξαχνώνεται και γι' αυτό με την πάροδο του χρόνου το νήμα λεπταίνει.



Σχήμα 9.2 Διάγραμμα εκπομπής δέσμης

Ο αριθμός ηλεκτρονίων στην δέσμη ορίζεται σαν ρεύμα εκπομπής (emission current). Καθορίζεται από την απόσταση ανάμεσα στην άκρη του νήματος (filament tip) και του ανοίγματος που υπάρχει στο διάφραγμα (Wehnelt cap aperture). Όσο πιο κοντά είναι τόσο περισσότερα ηλεκτρόνια έλκονται και τόσο μεγαλύτερο γίνεται το ρεύμα εκπομπής.

Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από την άνοδο και περνούν μέσα από ένα ηλεκτρομαγνητικό φακό συμπύκνωσης (condenser lens) που τα μετατρέπει σε δέσμη (Στάδιο απομεγέθυνσης). Η ισχύς αυτού του φακού καθορίζει την διάμετρο της δέσμης (spot size). Άλλοι ηλεκτρομαγνητικοί φακοί ελέγχουν την εστίαση της δέσμης πάνω στην επιφάνεια του δείγματος.

Σύστημα κενού

Κατά την χρήση του SEM, η στήλη πρέπει να βρίσκεται υπό κενό για να μπορεί να παραχθεί και διατηρηθεί σταθερή η δέσμη των ηλεκτρονίων. Ειδάλλως τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα μόρια του αέρα και απορροφώνται. Το κενό επιτυγχάνεται με την χρήση αντλιών κενού.

Σύστημα ανίχνευσης

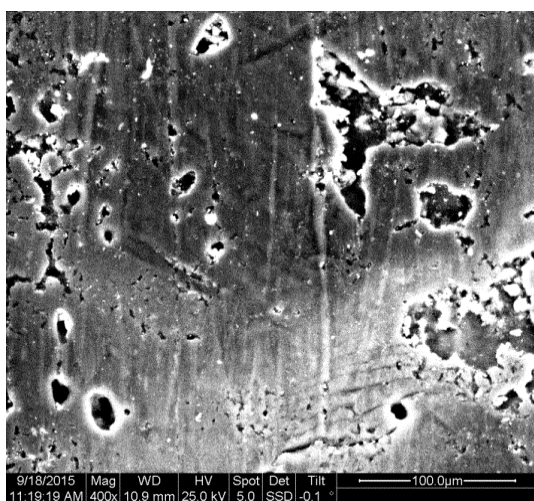
Περιλαμβάνει τους διαφόρους ανιχνευτές που δέχονται τα σήματα που παράγονται από την αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα και το σύστημα παρουσίασης (μεγέθυνση-παρουσίαση-καταγραφή). Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι ανιχνευτές δευτερογενών ηλεκτρονίων όπως ο ανιχνευτής Everhart – Thornley (ETD), ο ανιχνευτής ευρέως πεδίου (Large Field Detector, LFD), ο ανιχνευτής αερίου (Gaseous Electron Detector GED), ο ανιχνευτής διόδου στερεάς φάσης (Solid State Electron Detector, SSED) για τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (BSE), καθώς και ο ανιχνευτής διόδου λιθίου – πυριτίου (SiLi), με τον οποίο ανιχνεύουμε ενεργειακή διασπορά ακτίνων - X (Energy Dispersive Spectrometer, EDS). [43-46]

9.3 Αποτελέσματα – Σχολιασμός αποτελεσμάτων

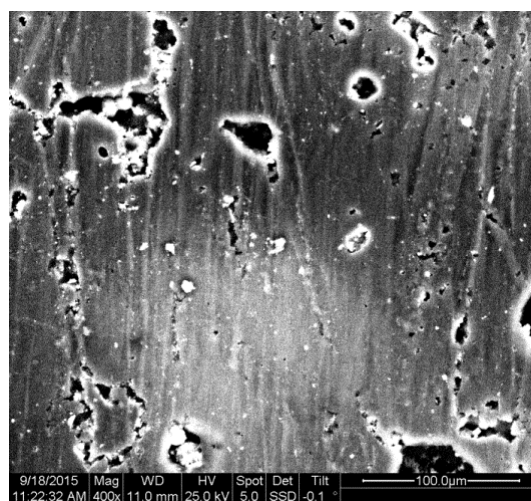
Παρακάτω παρατίθενται εικόνες που ελήφθησαν από το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης, τόσο για τα πρόδρομα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας όσο και για τα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα.

9.3.1 Σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας

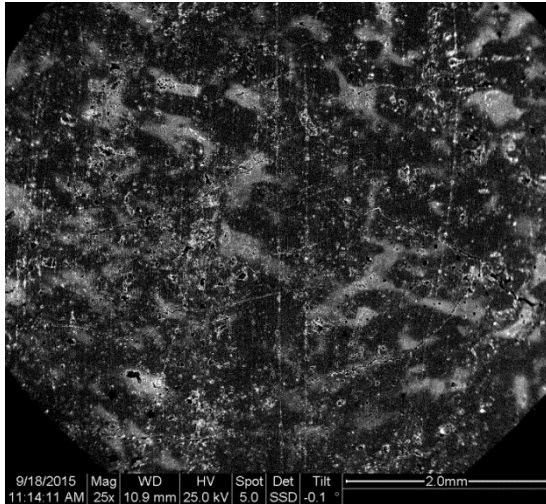
- Στα Σχήματα 9.3 έως 9.8 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM για το σύνθετο υλικό μήτρας νεολάκης – ινών άνθρακα (N-CF15).



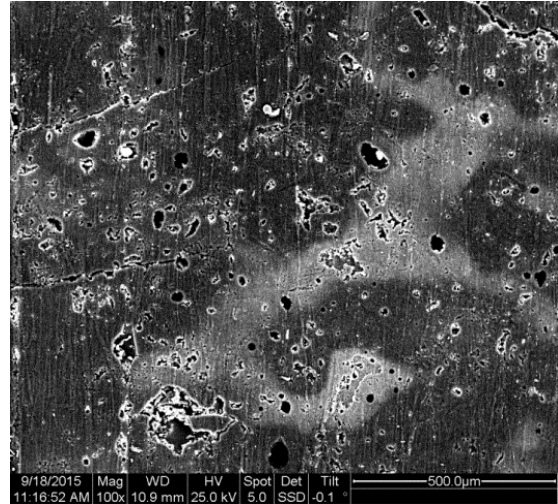
Σχήμα 9.3 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x400) του συνθέτου υλικού N-CF15



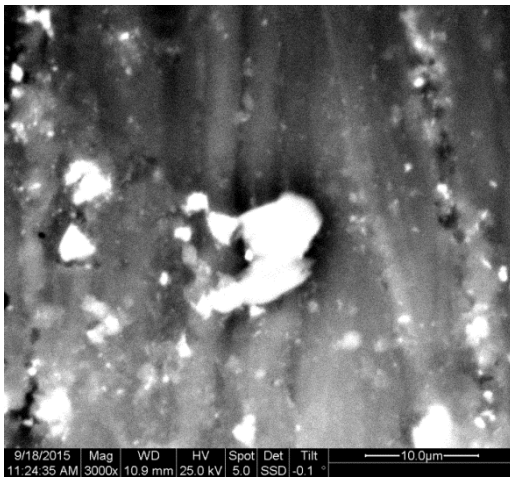
Σχήμα 9.4 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x400) του συνθέτου υλικού N-CF15



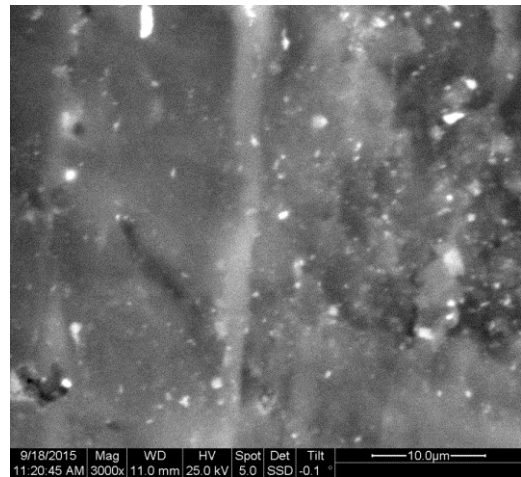
Σχήμα 9.5 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x25) του συνθέτου υλικού N-CF15



Σχήμα 9.6 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x100) του συνθέτου υλικού N-CF15

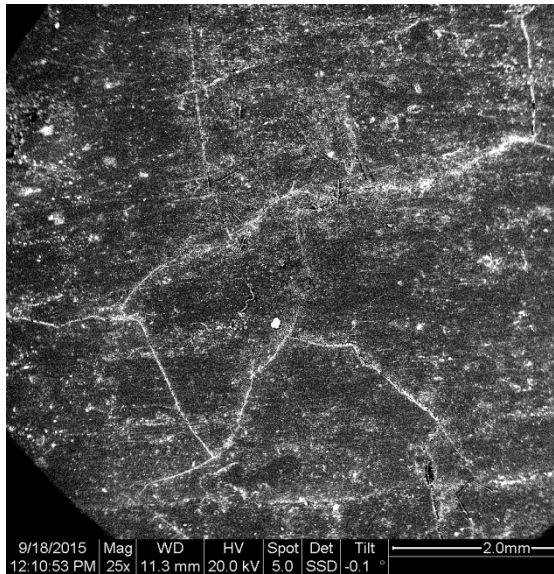


Σχήμα 9.7 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x3000) του συνθέτου υλικού N-CF15

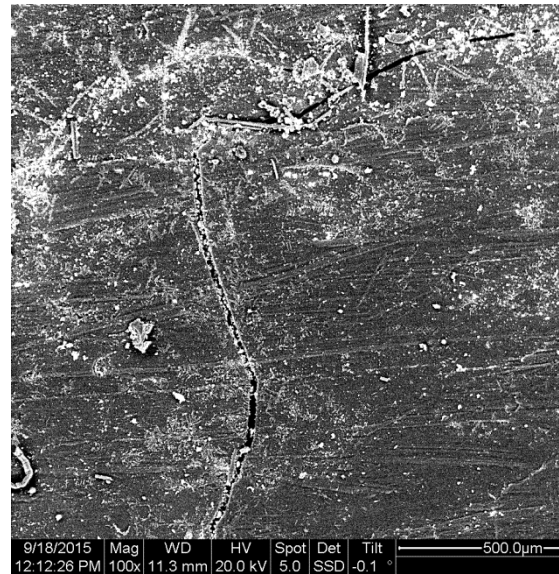


Σχήμα 9.8 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x3000) του συνθέτου υλικού N-CF15

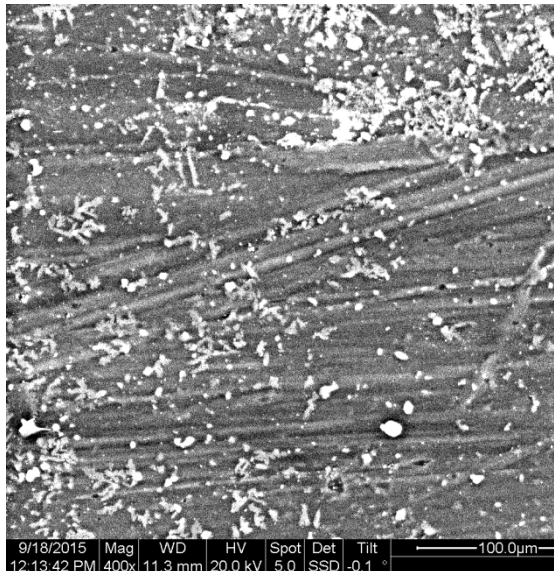
- Στα Σχήματα 9.9 έως 9.15 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM για το σύνθετο υλικό μήτρας νεολάκης – ινών άνθρακα – νανοσωλήνων άνθρακα σε ποσοστό 0.5 % w/w ως προς τη μήτρα (N – CNT0.5 – CF15).



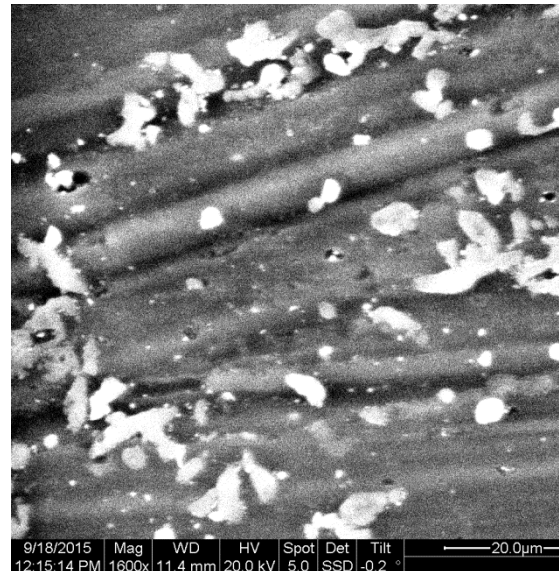
Σχήμα 9.9 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x25) του συνθέτου υλικού N-CNT0.5-CF15



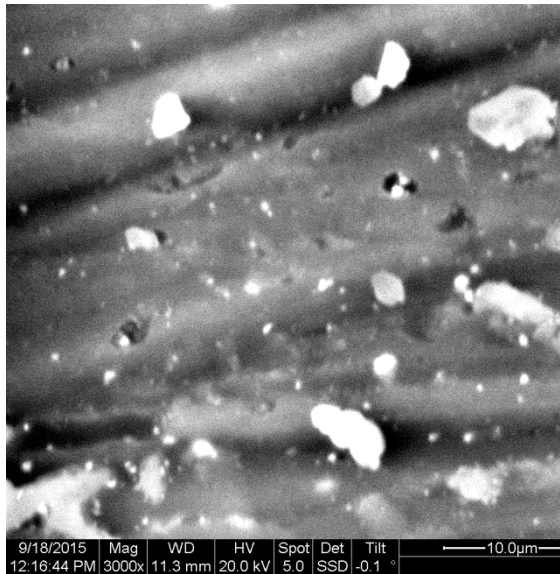
Σχήμα 9.10 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x100) του συνθέτου υλικού N-CNT0.5-CF15



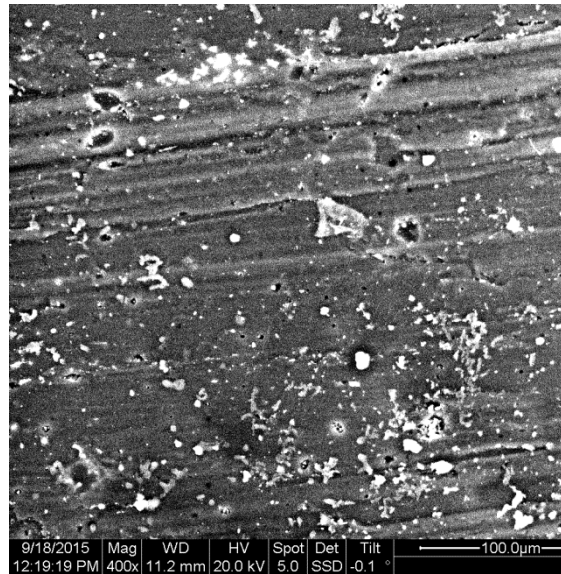
Σχήμα 9.11 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x400) του συνθέτου υλικού N-CNT0.5-CF15



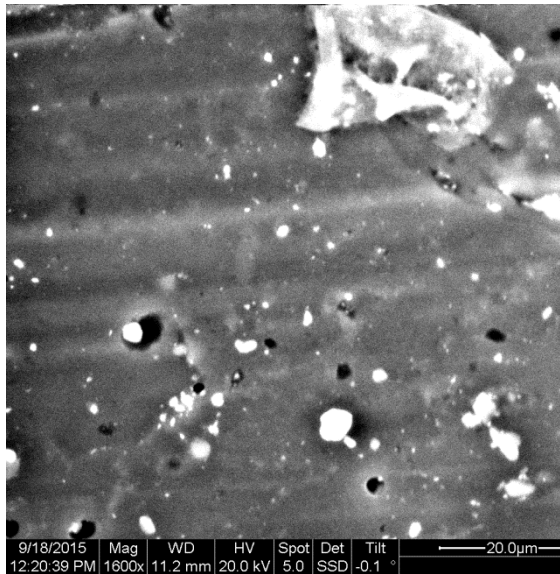
Σχήμα 9.12 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x1600) του συνθέτου υλικού N-CNT0.5-CF15



Σχήμα 9.13 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x3000) του συνθέτου υλικού N-CNT0.5-CF15

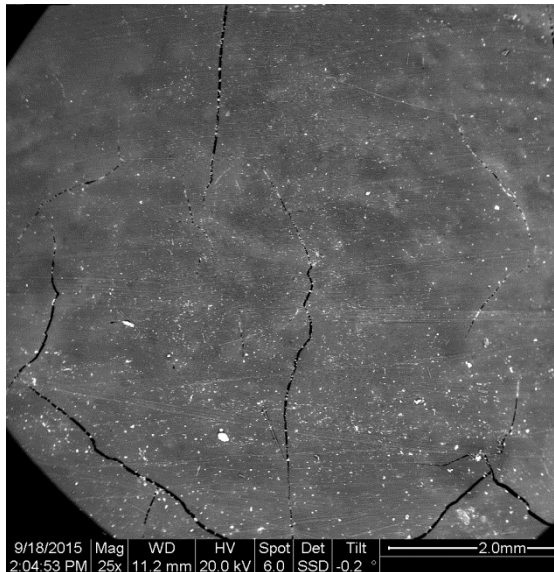


Σχήμα 9.14 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x400) του συνθέτου υλικού N-CNT0.5-CF15

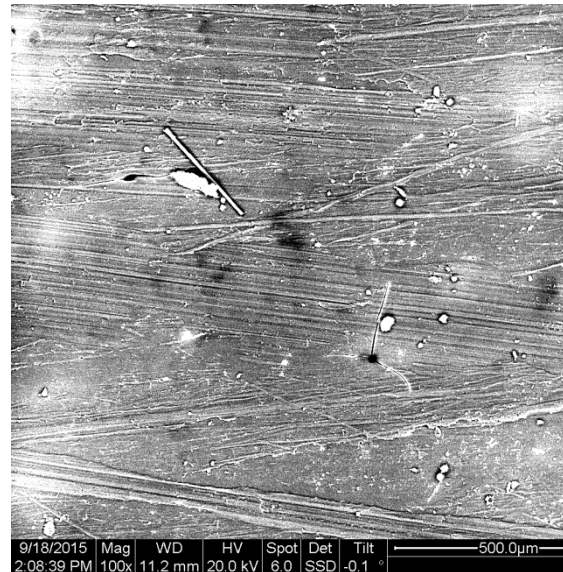


Σχήμα 9.15 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x1600) του συνθέτου υλικού N-CNT0.5-CF15

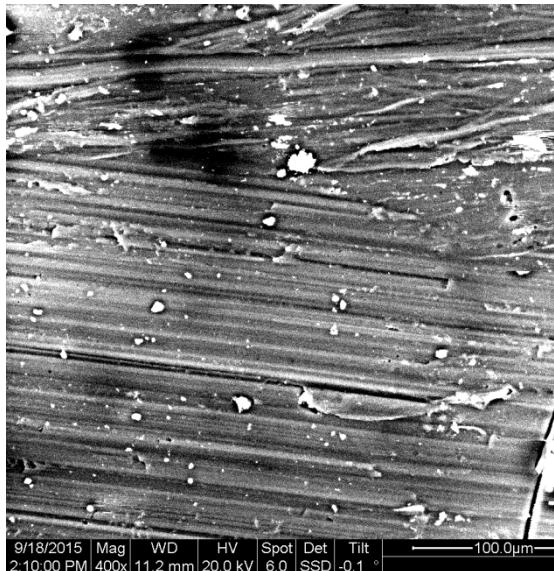
- Στα Σχήματα 9.16 έως 9.22 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM για το σύνθετο υλικό μήτρας νεολάκης – ινών άνθρακα – νανοσωλήνων άνθρακα σε ποσοστό 2 % w/w ως προς τη μήτρα (N – CNT2 – CF15).



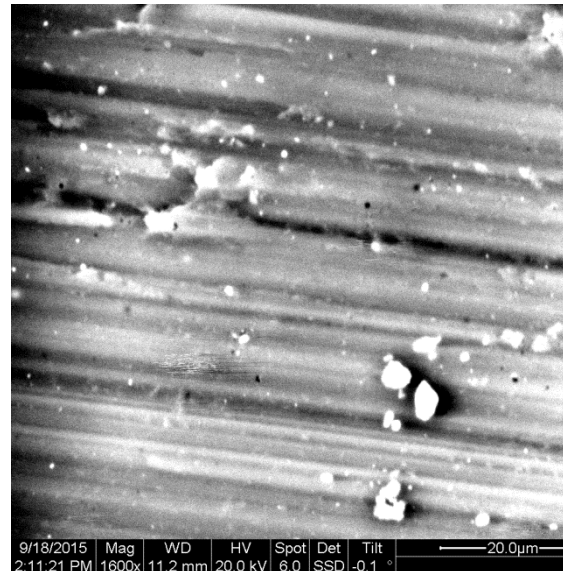
Σχήμα 9.16 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x25) του συνθέτου υλικού N-CNT2-CF15



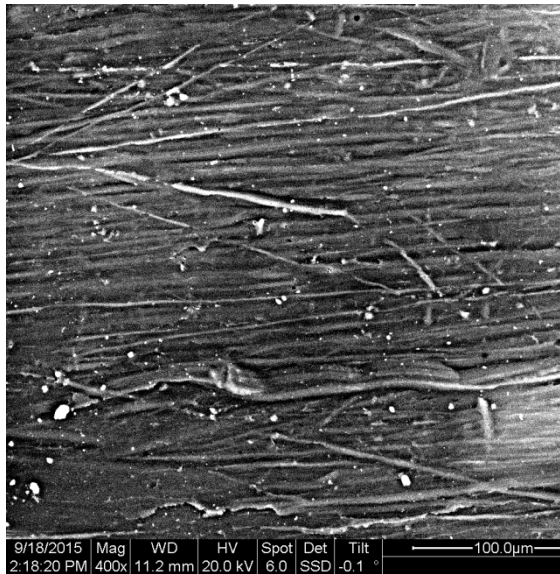
Σχήμα 9.17 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x100) του συνθέτου υλικού N-CNT2-CF15



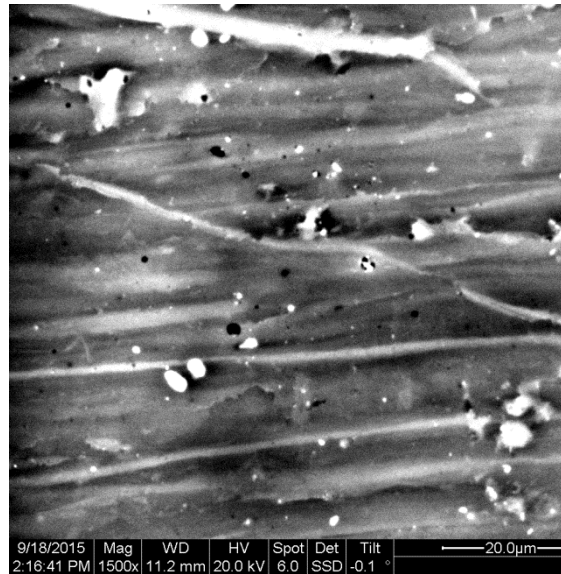
Σχήμα 9.18 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x400) του συνθέτου υλικού N-CNT2-CF15



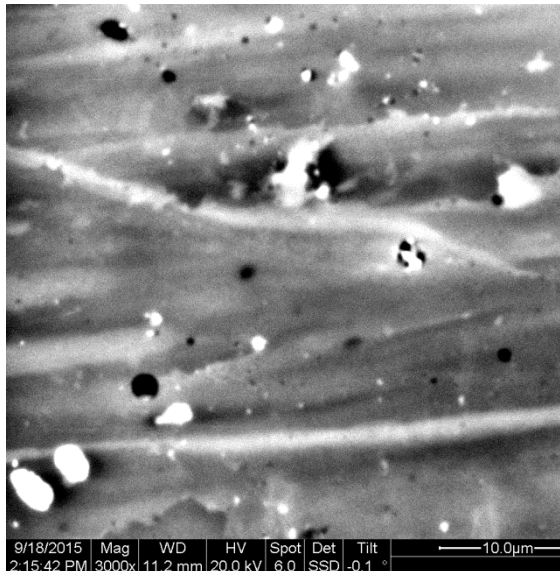
Σχήμα 9.19 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x1600) του συνθέτου υλικού N-CNT2-CF15



Σχήμα 9.20 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x400) του συνθέτου υλικού N-CNT2-CF15

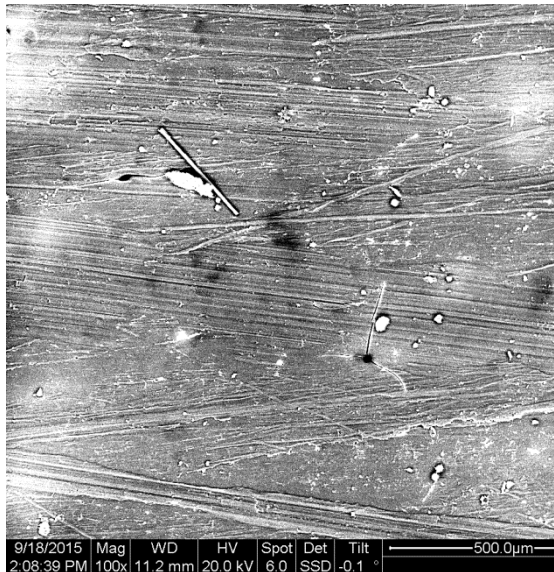


Σχήμα 9.21 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x1500) του συνθέτου υλικού N-CNT2-CF15

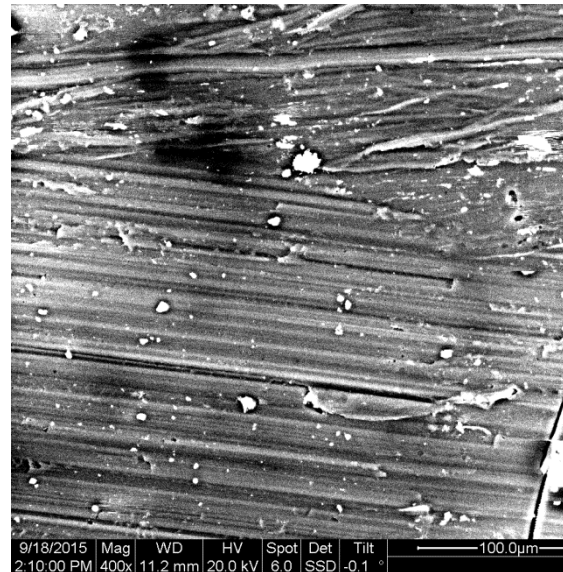


Σχήμα 9.22 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x3000) του συνθέτου υλικού N-CNT2-CF15

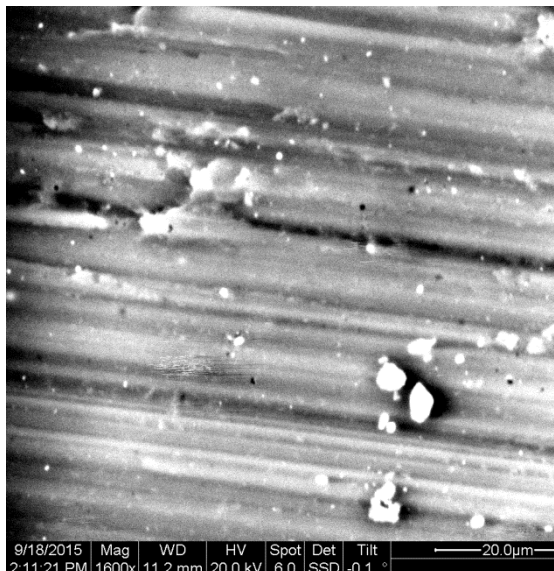
- Στα Σχήματα 9.23 έως 9.28 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM για το σύνθετο υλικό μήτρας νεολάκης – ινών άνθρακα – νανοσωλήνων άνθρακα σε ποσοστό 2.5 % w/w ως προς τη μήτρα (N – CNT2.5 – CF15).



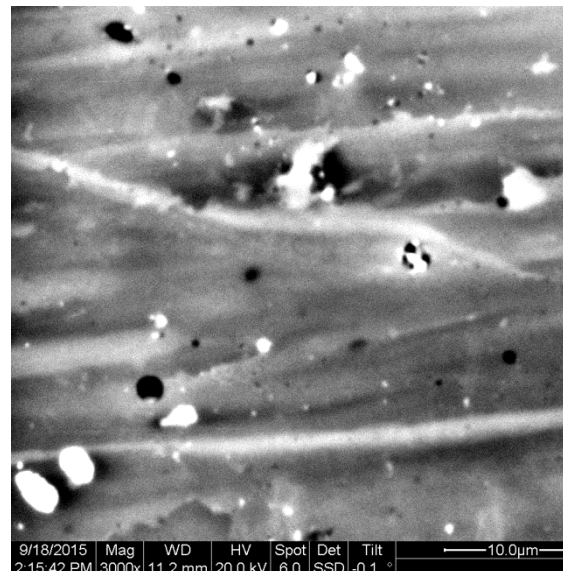
Σχήμα 9.23 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x100) του συνθέτου υλικού N-CNT2.5-CF15



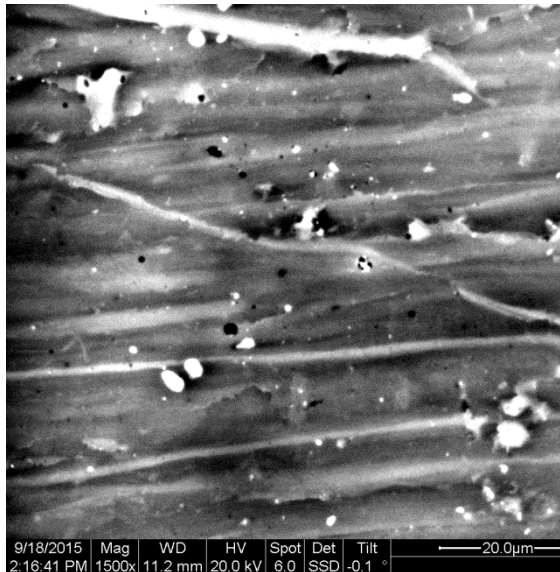
Σχήμα 9.24 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x400) του συνθέτου υλικού N-CNT2.5-CF15



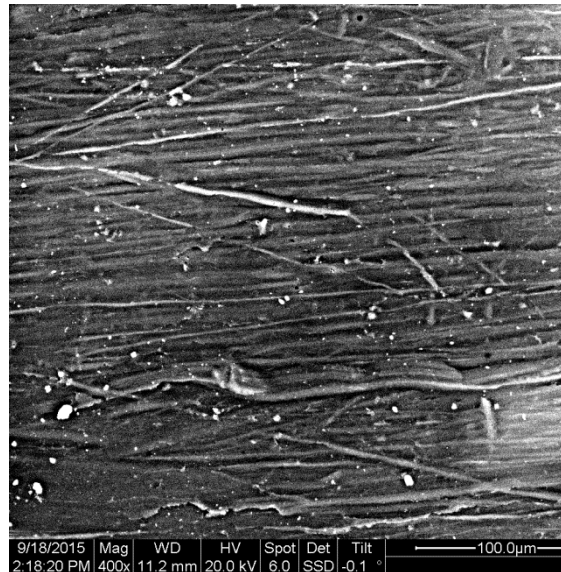
Σχήμα 9.25 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x1600) του συνθέτου υλικού N-CNT2.5-CF15



Σχήμα 9.26 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x3000) του συνθέτου υλικού N-CNT2.5-CF15



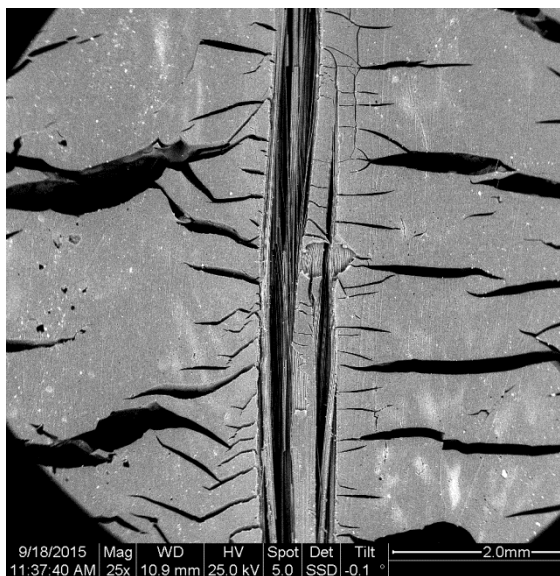
Σχήμα 9.27 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x1500) του συνθέτου υλικού N-CNT2.5-CF15



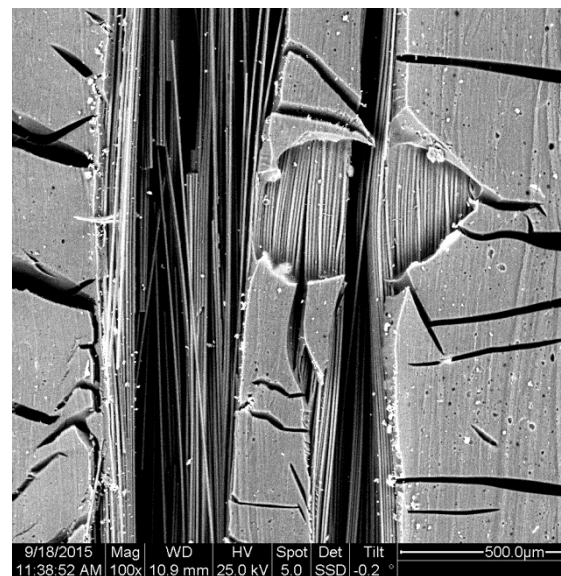
Σχήμα 9.28 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x400) του συνθέτου υλικού N-CNT2.5-CF15

9.3.2. Σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα

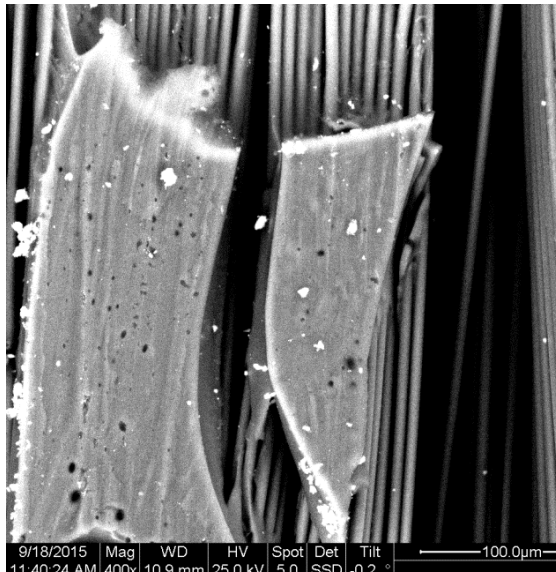
- Στα Σχήματα 9.29 έως 9.35 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM για το σύνθετο υλικό άνθρακα – άνθρακα που προκύπτει από το σύνθετο υλικό μήτρας νεολάκης – ινών άνθρακα (N-CF15) και συμβολίζεται ως CC0.



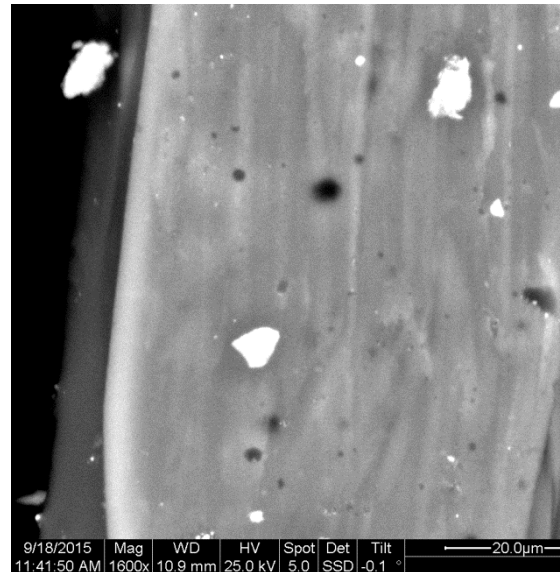
Σχήμα 9.29 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x25) του συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα CC0



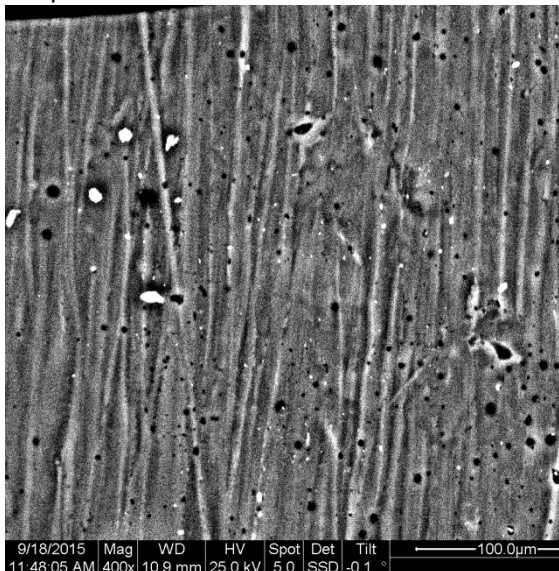
Σχήμα 9.30 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x100) του συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα CC0



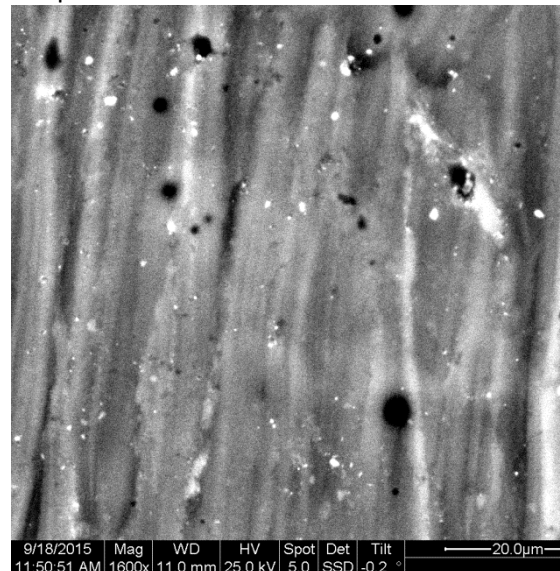
Σχήμα 9.31 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x400) του συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα CC0



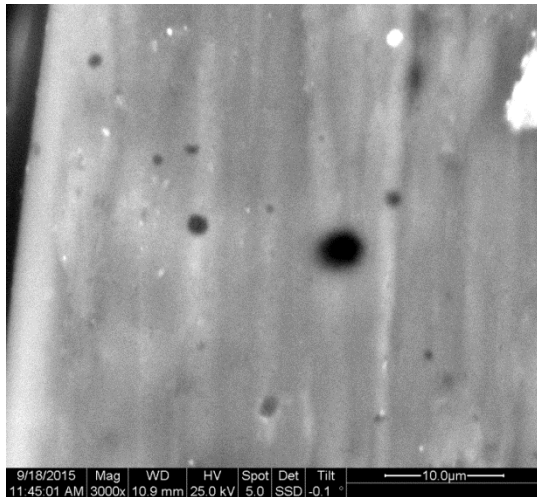
Σχήμα 9.32 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x1600) του συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα CC0



Σχήμα 9.33 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x400) του συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα CC0



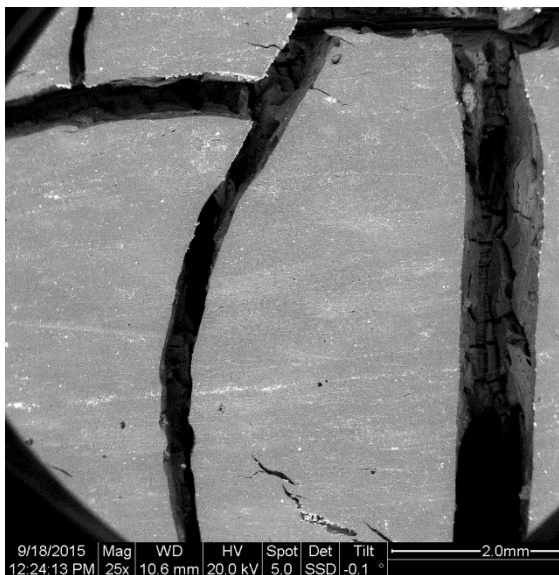
Σχήμα 9.34 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x1600) του συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα CC0



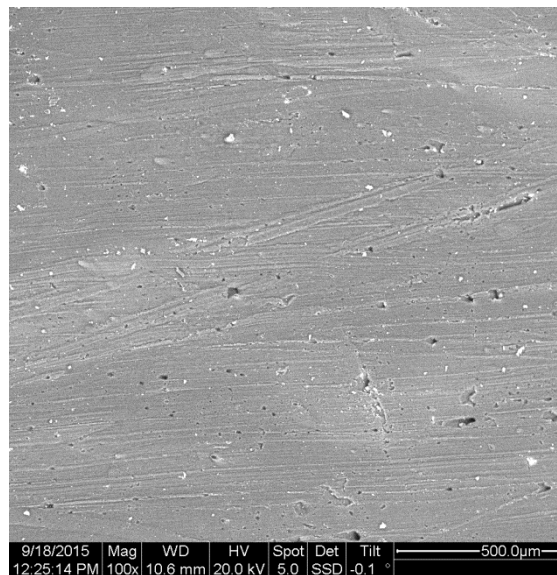
Σχήμα 9.35 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x3000) του συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα CC0

Στα Σχήματα 9.29 έως 9.35 παρατηρείται το μεγάλο σε ποσοστό πορώδες, συγκριτικά με την συνολική επιφάνεια, που αποκτά το σύνθετο υλικό μετά την πυρόλυση.

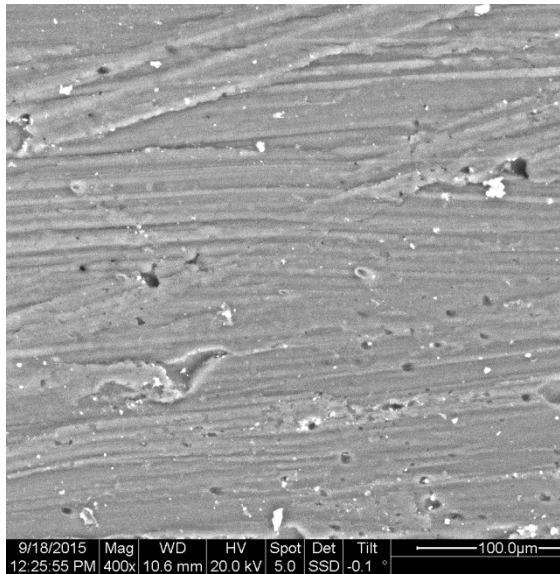
- Στα Σχήματα 9.36 έως 9.46 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM για το σύνθετο υλικό άνθρακα – άνθρακα που προκύπτει από το σύνθετο υλικό μήτρας νεολάκης – νανοσωλήνων άνθρακα (0.5 % w/w) – ινών άνθρακα (N-CNT0.5-CF15) και συμβολίζεται ως CC0.5.



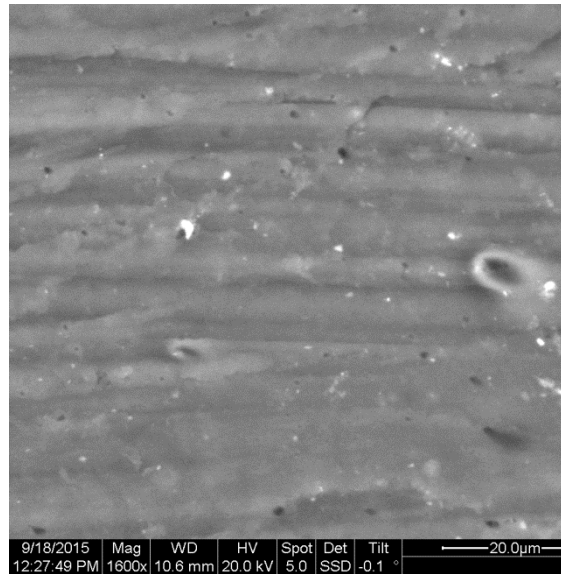
Σχήμα 9.36 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x25) του συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα CC0.5



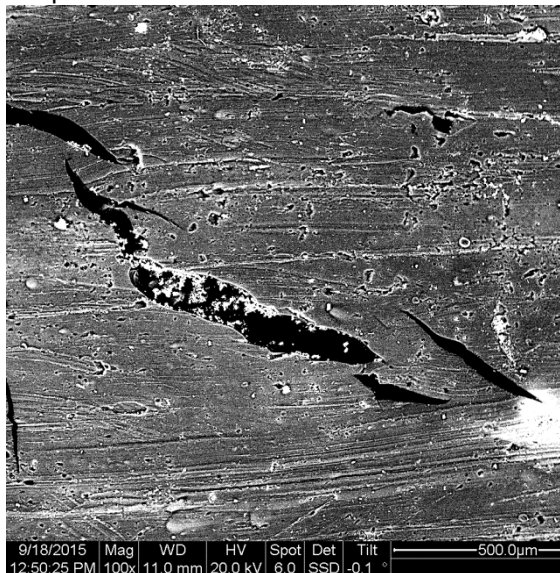
Σχήμα 9.37 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x100) του συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα CC0.5



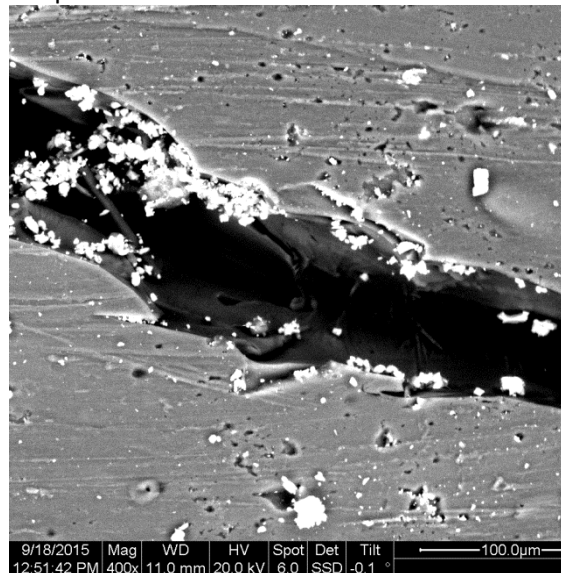
Σχήμα 9.38 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x400) του συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα CC0.5



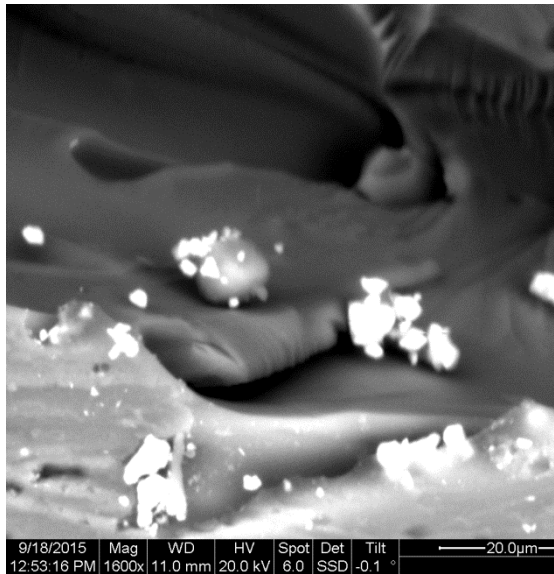
Σχήμα 9.39 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x1600) του συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα CC0.5



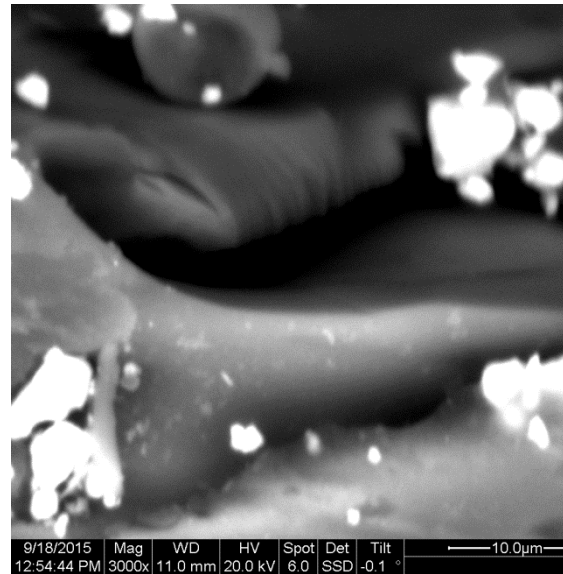
Σχήμα 9.40 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x100) του συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα CC0.5



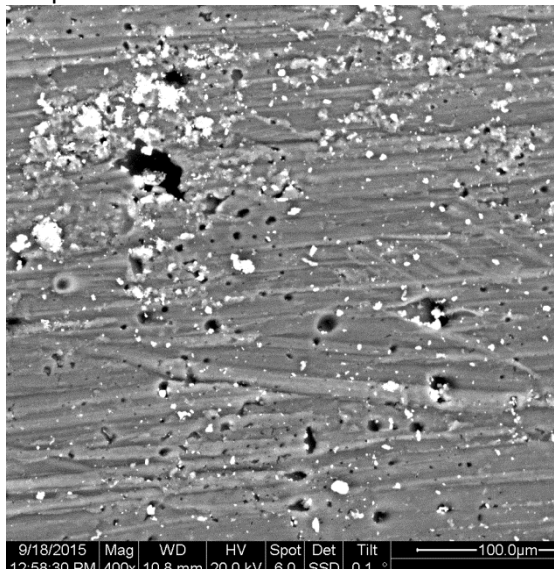
Σχήμα 9.41 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x400) του συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα CC0.5



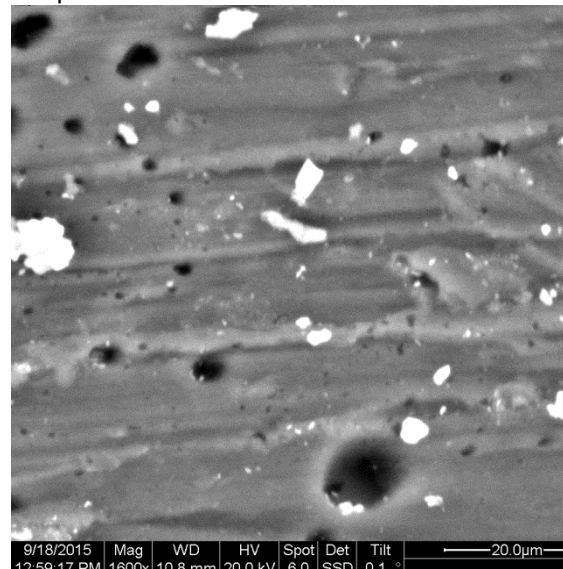
Σχήμα 9.42 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x1600) του συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα CC0.5



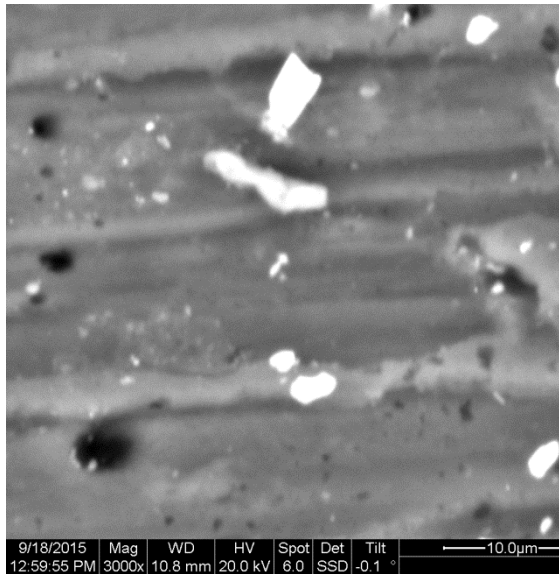
Σχήμα 9.43 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x3000) του συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα CC0.5



Σχήμα 9.44 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x400) του συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα CC0.5



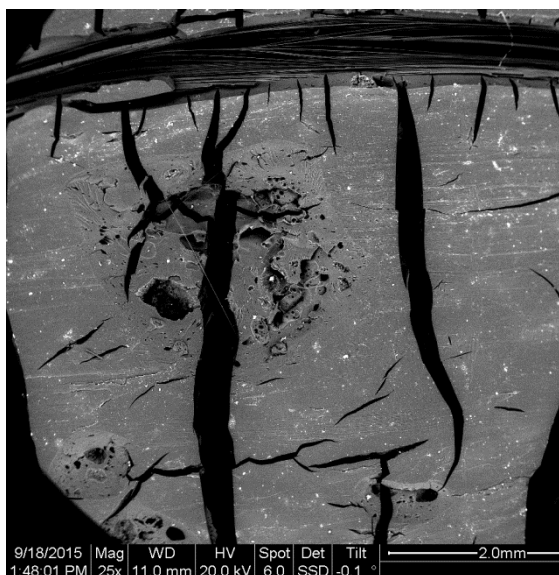
Σχήμα 9.45 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x1600) του συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα CC0.5



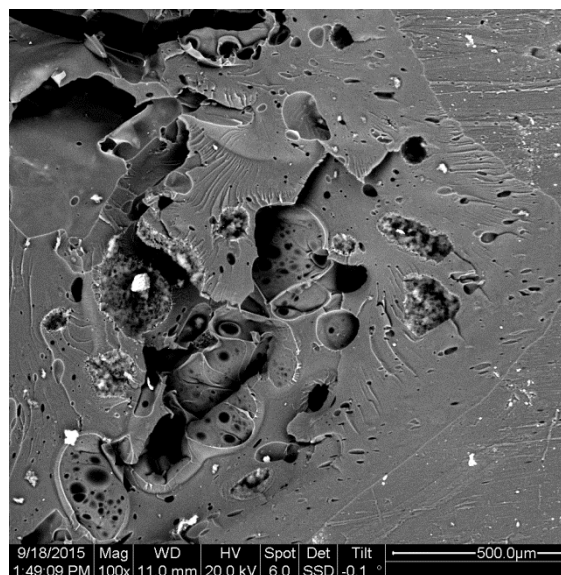
Σχήμα 9.46 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x3000) του συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα CC0.5

Στα Σχήματα 9.36 έως 9.46 ενώ αυξάνει το πορώδες συγκριτικά με το μη πυρολυμένο υλικό, παρατηρείται πως δεν είναι τόσο μεγάλο το ποσοστό επί της συνολικής επιφάνειας και αυτό οφείλεται (όπως εξηγείται παρακάτω) στους νανοσωλήνες άνθρακα.

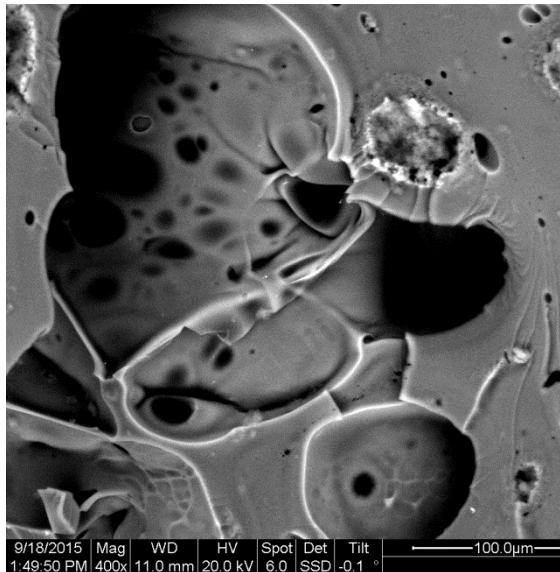
- Στα Σχήματα 9.47 έως 9.54 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM για το σύνθετο υλικό άνθρακα – άνθρακα που προκύπτει από το σύνθετο υλικό μήτρας νεολάκης – νανοσωλήνων άνθρακα (2 % w/w) – ινών άνθρακα (N-CNT2-CF15) και συμβολίζεται ως CC2.



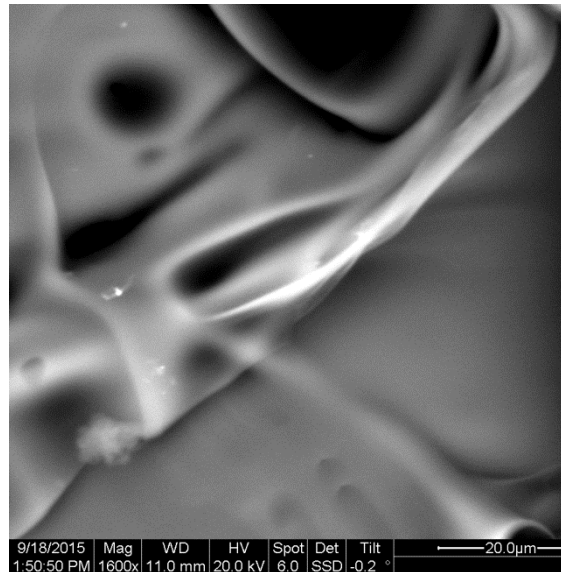
Σχήμα 9.47 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x25) του συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα CC2



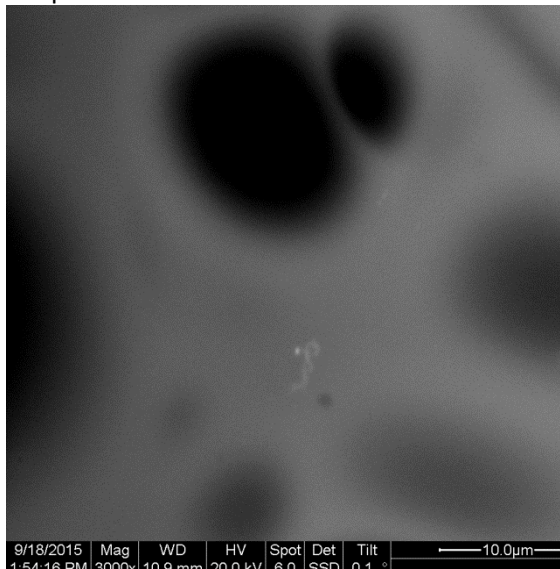
Σχήμα 9.48 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x100) του συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα CC2



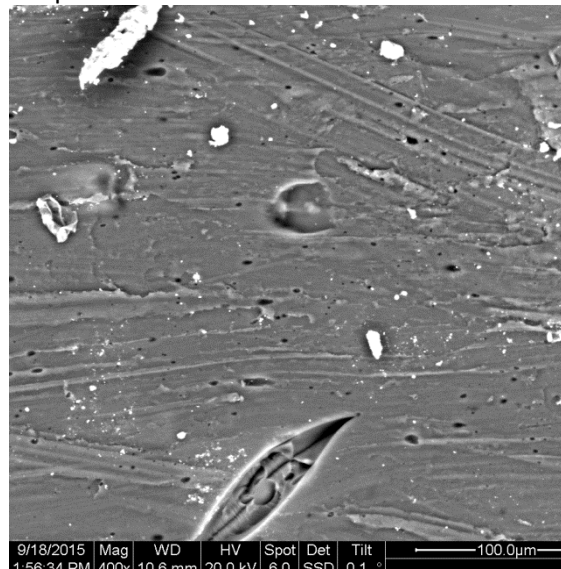
Σχήμα 9.49 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x400) του συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα CC2



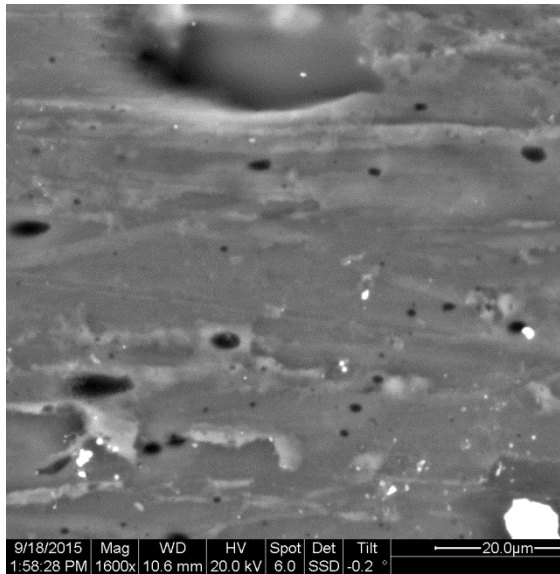
Σχήμα 9.50 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x1600) του συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα CC2



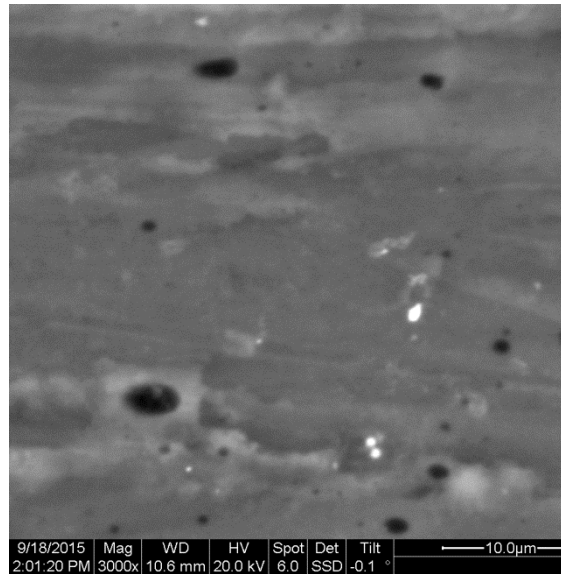
Σχήμα 9.51 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x3000) του συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα CC2



Σχήμα 9.52 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x400) του συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα CC2



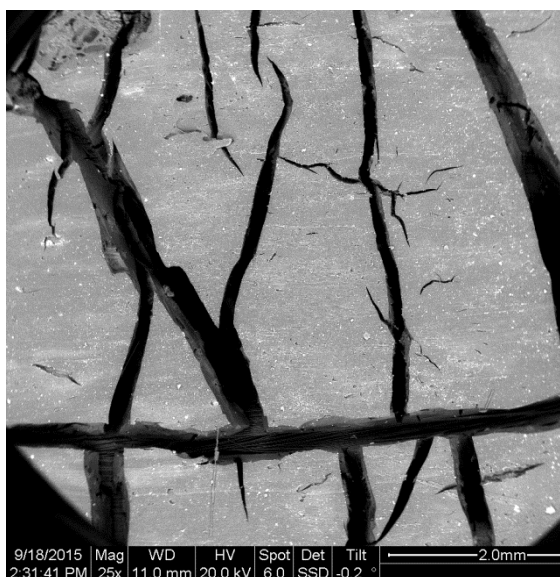
Σχήμα 9.53 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x1600) του συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα CC2



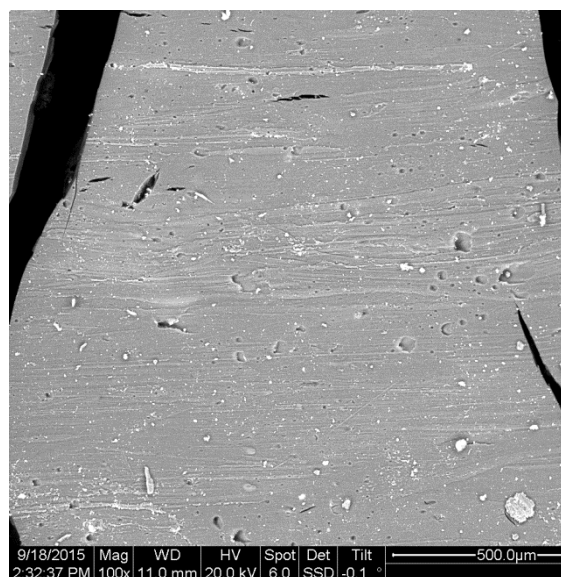
Σχήμα 9.54 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x3000) του συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα CC2

Στα Σχήματα 9.47 έως 9.54 παρατηρείται μια παρόμοια συμπεριφορά με το υλικό που απεικονίζεται στα Σχήματα 9.36 έως 9.46, δηλαδή αύξηση πορώδους συγκριτικά με το μη πυρολυμένο υλικό, αλλά όχι στον βαθμό του πυρολυμένου υλικού χωρίς νανοσωλήνες άνθρακα.

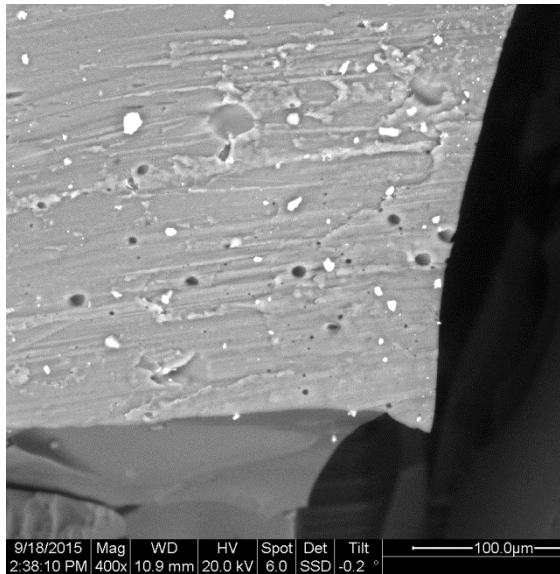
- Στα Σχήματα 9.55 έως 9.63 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM για το σύνθετο υλικό άνθρακα – άνθρακα που προκύπτει από το σύνθετο υλικό μήτρας νεολάκης – νανοσωλήνων άνθρακα (2.5 % w/w) – ινών άνθρακα (N-CNT2.5-CF15) και συμβολίζεται ως CC2.



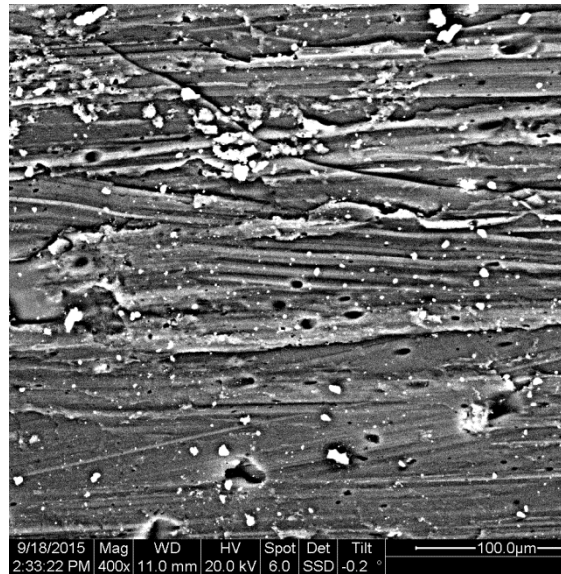
Σχήμα 9.55 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x25) του συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα CC2.5



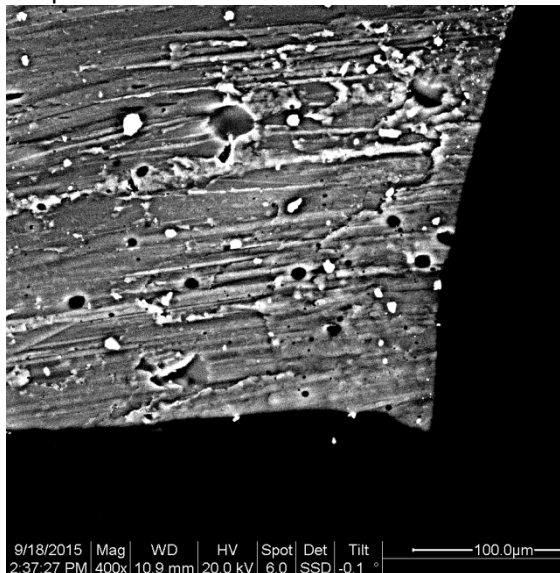
Σχήμα 9.56 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x100) του συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα CC2.5



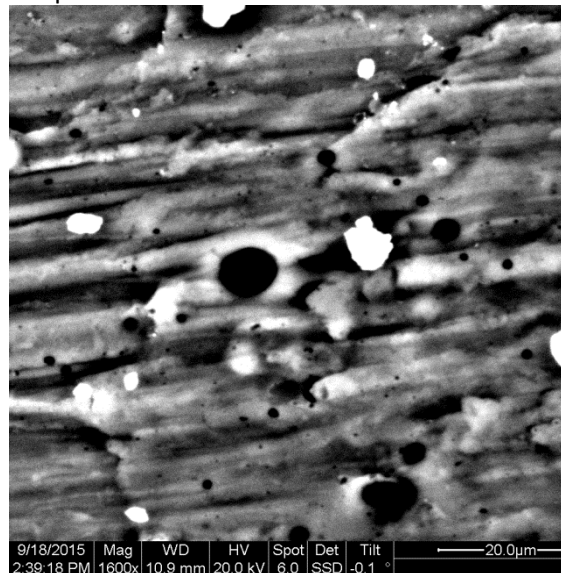
Σχήμα 9.57 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x400) του συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα CC2.5



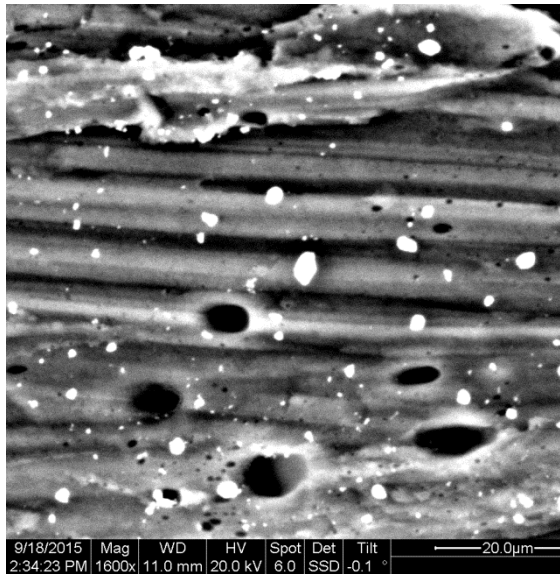
Σχήμα 9.58 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x400) του συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα CC2.5



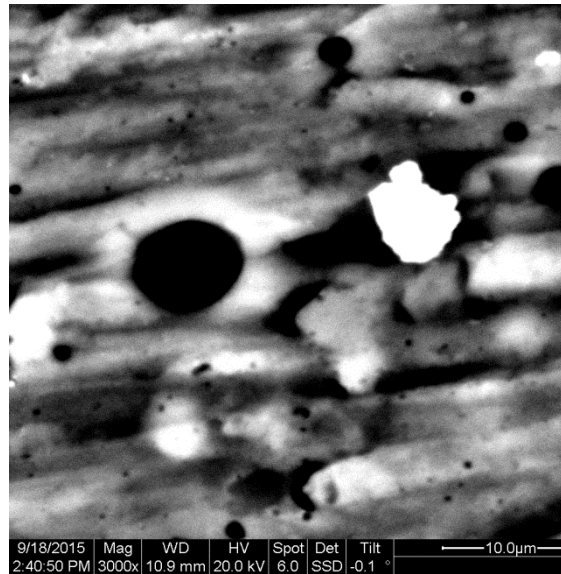
Σχήμα 9.59 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x400) του συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα CC2.5



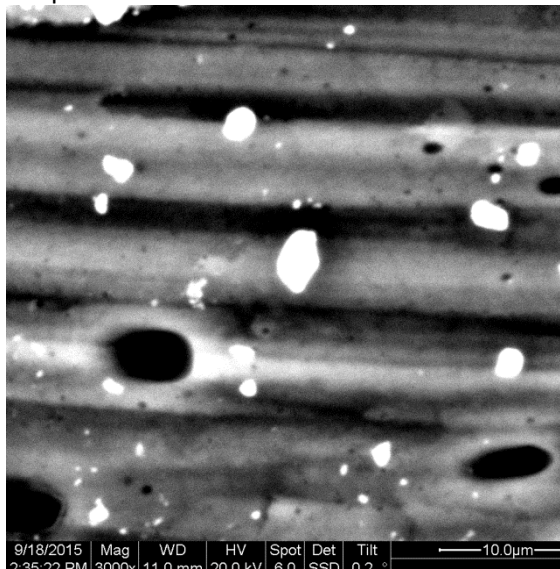
Σχήμα 9.60 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x1600) του συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα CC2.5



Σχήμα 9.61 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x1600) του συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα CC2.5



Σχήμα 9.62 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x3000) του συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα CC2.5



Σχήμα 9.63 Φωτογραφία SEM (μεγέθυνση x3000) του συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα CC2.5

Στα Σχήματα 9.55 έως 9.63, εν αντιθέσει με τις δύο προηγούμενες περιπτώσεις που μελετήθηκαν, παρατηρείται ραγδαία αύξηση του συνολικού πορώδους του πυρολυμένου υλικού.

Από τις φωτογραφίες του SEM φαίνεται ότι μετά την πυρόλυση, όπως αναμενόταν και από την βιβλιογραφία [42], αυξάνει το πορώδες στα σύνθετα υλικά.

9.4 Ποσοτική εκτίμηση πορώδους από τις φωτογραφίες SEM

Με βάση τις φωτογραφίες SEM των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα που περιείχαν εξαρχής 15 % κ.ό. ίνες άνθρακα και διάφορα ποσοστά % κ.β. νανοσωλήνων άνθρακα, προσδιορίστηκε το πορώδες. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε αφορούσε την εκτύπωση των αντίστοιχων φωτογραφιών SEM των

διαφόρων συνθέτων υλικών, την σχεδιαστική αποτύπωση πάνω σε «μιλμετρέ» χαρτί των επιμέρους πόρων (οπών) κάθε φωτογραφίας, την εμβαδομέτρησή τους και τη μετατροπή του εκάστοτε εμβαδού της φωτογραφίας σε πραγματικό μέγεθος πόρων, λαμβάνοντας υπόψιν τη συγκεκριμένη κλίμακα της μεγέθυνσης (όπως απεικονίζεται από το SEM). Ορίζοντας τρεις περιοχές, με βάση την σχεδιαστική αποτύπωση και το αντίστοιχο πορώδες (καθώς και τη διάμετρο πόρων), προκύπτει:

μικρή τιμή: 1 έως 6.9 mm ²	→ αντίστοιχα, μικρό πορώδες: 2.4 έως 16.3 μm ²	διάμετρος πόρων: 1.74 έως 4.56 μm
μεσαία τιμή: 7 έως 17.9 mm ²	→ αντίστοιχα, μεσαίο πορώδες: 16.5 έως 42.4 μm ²	διάμετρος πόρων: 4.59 έως 7.35 μm
μεγάλη τιμή: 18 έως 30 mm ²	→ αντίστοιχα, μεγάλο πορώδες: 42.6 έως 71 μm ² .	διάμετρος πόρων: 7.37 έως 9.51 μm.

Σημειώνεται ότι η καταγραφή οπών κάτω από 1 mm² στην εκάστοτε φωτογραφία παρουσιάζει ασάφεια προσδιορισμού, ενώ πάνω από 30 mm² πρακτικά δεν υπήρχαν οπές.

Πίνακας 9.1 Πορώδες συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα CC0

	CC0		
	εμβαδό επί χάρτου (mm ²)	εμβαδό(mm ²)	Ποσοστό επί της συνολικής επιφάνειας
Μικρό Πορώδες	540.5	0.00127929	1.23
Μεσαίο Πορώδες	117	0.000276923	0.27
Μεγάλο Πορώδες	48	0.000113609	0.11
Συνολικό Πορώδες	705.5	0.001669822	1.60
Συνολική Επιφάνεια	44000	0.104142012	100

Πίνακας 9.2 Πορώδες συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα CC0.5

	CC0.5		
	εμβαδό επί χάρτου (mm ²)	εμβαδό(mm ²)	Ποσοστό επί της συνολικής επιφάνειας
Μικρό Πορώδες	163.5	0.000386982	0.37
Μεσαίο Πορώδες	28	6.62722E-05	0.06
Μεγάλο Πορώδες	49	0.000115976	0.11
Συνολικό Πορώδες	240.5	0.000569231	0.55
Συνολική Επιφάνεια	44000	0.104142012	100

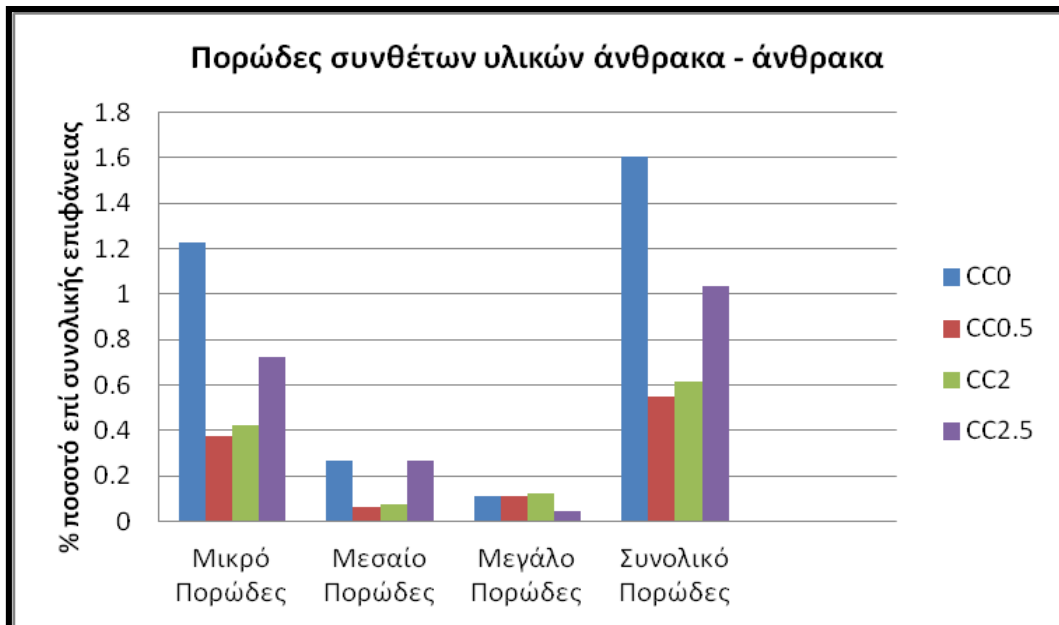
Πίνακας 9.3 Πορώδες συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα CC2

CC2			
	εμβαδό επί χάρτου (mm ²)	εμβαδό(mm ²)	Ποσοστό επί της συνολικής επιφάνειας
Μικρό Πορώδες	175	0.000414201	0.40
Μεσαίο Πορώδες	34	8.04734E-05	0.08
Μεγάλο Πορώδες	0	0	0
Συνολικό Πορώδες	209	0.000494675	0.48
Συνολική Επιφάνεια	44000	0.104142012	100

Πίνακας 9.4 Πορώδες συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα CC2.5

CC2.5			
	εμβαδό επί χάρτου (mm ²)	εμβαδό(mm ²)	Ποσοστό επί της συνολικής επιφάνειας
Μικρό Πορώδες	318	0.000752663	0.72
Μεσαίο Πορώδες	117	0.000276923	0.27
Μεγάλο Πορώδες	19	4.49704E-05	0.04
Συνολικό Πορώδες	454	0.001074556	1.03
Συνολική Επιφάνεια	44000	0.104142012	100

Η κατανομή των πόρων των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα για κάθε μία από τις τρεις περιοχές και συνολικά, ως % ποσοστό της συνολικής πραγματικής επιφάνειας, απεικονίζεται στο Σχήμα 9.64.



Σχήμα 9.64 Κατανομή πορώδους των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα που προκύπτουν μετά την πυρόλυση συνθέτων υλικών νεολάκης – ινών άνθρακα – νανοσωλήνων άνθρακα.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 9.64, το συνολικό πορώδες κυμαίνεται από 0.5 έως 1.6 % της συνολικής επιφάνειας του συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα. Τα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα που εξαρχής περιείχαν νανοσωλήνες άνθρακα σε ποσοστό 0.5 και 2 % κ.β. παρουσιάζουν μικρότερο πορώδες από αυτό που δεν περιείχε καθόλου νανοσωλήνες άνθρακα. Αυτό υποδηλώνει τον σταθεροποιητικό ρόλο των νανοσωλήνων άνθρακα κατά την πυρόλυση, καθώς αυτοί δεν αποικοδομούνται. Αντίθετα, για ποσοστό 2.5 % κ.β. νανοσωλήνες άνθρακα στο αρχικό σύνθετο υλικό, παρατηρείται μεγαλύτερο συνολικό πορώδες από αυτό των συνθέτων υλικών με 0.5 και 2 % κ.β. νανοσωλήνες άνθρακα. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο μεγαλύτερο αριθμό διεπιφανειών που σχηματίζονται με αυτό το ποσοστό μέσα στη ρητίνη νεολάκη. Επιπλέον, τόσο στα σύνθετα υλικά χωρίς νανοσωλήνες άνθρακα όσο και σε αυτά με διάφορα ποσοστά νανοσωλήνων άνθρακα, το μικρό πορώδες (διάμετρος πόρων $d = 1.74 \mu\text{m}$ έως $4.56 \mu\text{m}$) αντιπροσωπεύει το μεγαλύτερο ποσοστό (από 0.4 έως 1.2 % της συνολικής επιφάνειας), σε σχέση με το μεσαίο και το μεγάλο πορώδες.

Συνολικά, τόσο το πορώδες, όσο και η απώλεια βάρους για τα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα που προκύπτουν από τα σύνθετα υλικά νεολάκης – ινών άνθρακα – νανοσωλήνων άνθρακα είναι μικρότερα από το πορώδες και την απώλεια βάρους κατά την πυρόλυση των συνθέτων υλικών χωρίς νανοσωλήνες άνθρακα.

9.5 Συζήτηση αποτελεσμάτων

Κατασκευάσθηκαν νέα σύνθετα υλικά άνθρακα–άνθρακα (C-C, carbon – carbon composites), μετά από πυρόλυση στους 1000 °C κατάλληλων πρόδρομων συνθέτων υλικών. Συγκεκριμένα κατασκευάσθηκαν:

A. Σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα προερχόμενα από σύνθετα υλικά νεολάκης – ινών άνθρακα (15% κ.ό.) και B. Σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα προερχόμενα από σύνθετα υλικά νεολάκης – νανοσωλήνων άνθρακα (0.5/ 2/ 2.5 % κ.β.) – ινών άνθρακα (15% κ.ό.).

Το συνολικό πορώδες των συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα που προέκυψαν μετά από πυρόλυση συνθέτων υλικών νεολάκης – ινών άνθρακα με ή χωρίς νανοσωλήνες άνθρακα κυμαίνεται από 0.5 έως 1.6 % της συνολικής επιφάνειας του συνθέτου υλικού άνθρακα – άνθρακα. Επιπλέον, τόσο στα σύνθετα υλικά χωρίς νανοσωλήνες άνθρακα όσο και σε αυτά με διάφορα ποσοστά νανοσωλήνων άνθρακα, το μικρό πορώδες (διάμετρος πόρων $d = 1.74 \mu\text{m}$ έως $4.56 \mu\text{m}$) αντιπροσωπεύει το μεγαλύτερο ποσοστό (από 0.4 έως 1.2 % της συνολικής επιφάνειας), σε σχέση με το μεσαίο και το μεγάλο πορώδες.

Με την προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα στα πρόδρομα υλικά πολυμερικής μήτρας, προκύπτουν σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα με μειωμένη απώλεια βάρους και μειωμένο συνολικό πορώδες, σε σχέση με αυτά που προκύπτουν από σύνθετα υλικά νεολάκης – ινών άνθρακα, χωρίς νανοσωλήνες άνθρακα, γεγονός που υποδεικνύει ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα λειτουργούν σταθεροποιητικά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10 - ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

10.1 Γενικά Συμπεράσματα

Σκοπός της διπλωματικής εργασίας ήταν η κατασκευή νέων συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα (C-C, carbon – carbon composites), μετά από την κατασκευή και την πυρόλυση πρόδρομων συνθέτων υλικών πολυμερικής μήτρας (δηλαδή ρητίνη φαινόλης – φορμαλδεΐδης, κατηγορία νεολάκης) με μέσο ενίσχυσης ίνες άνθρακα εμπορίου, μαζί με νανοσωλήνες άνθρακα. Κατά συνέπεια, η διπλωματική εργασία περιλαμβάνει ανθρακούχα υλικά με αντίστοιχα πρόδρομα υλικά, απαραίτητα για την δημιουργία τους, δηλαδή: I. σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας, ως νέα πολυμερικά υλικά, και II. σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα, ως νέα ανθρακούχα υλικά.

10.1.1 Σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας ως πρόδρομων υλικών άνθρακα-άνθρακα

Κατασκευάσθηκαν νέα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας με ρητίνη φαινόλης – φορμαλδεΐδης, κατηγορία νεολάκης και μέσο ενίσχυσης ίνες άνθρακα εμπορίου μίας διευθύνσεως (15 % κ.ό.), καθώς και με προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα. Οι κατηγορίες αυτές των νέων συνθέτων υλικών μελετήθηκαν ως προς τις μηχανικές ιδιότητές τους.

- Διαπιστώνεται λοιπόν, ότι η αντοχή σε διάτμηση και η αντοχή σε κάμψη είναι πιο αυξημένη για τα σύνθετα υλικά νεολάκης – ινών άνθρακα με νανοσωλήνες άνθρακα μέχρι 2.5 % w/w σε σύγκριση με αυτά χωρίς νανοσωλήνες άνθρακα.
- Επισημαίνεται, όπως είναι ήδη γνωστό και από προηγούμενα αντίστοιχα πείραματα στο εργαστήριο, ότι η προσθήκη μικρού ποσοστού CNT στο σύνθετο υλικό, π.χ. 1% ή 2% w/w, συντελεί σε έναν καλύτερο προσανατολισμό των ινών άνθρακα, το οποίο επιβεβαιώνεται και από τις φωτογραφίες του SEM για το σύνθετο υλικό. Κατά συνέπεια, με την προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα σε χαμηλό ποσοστό, επιτυγχάνεται καλύτερος προσανατολισμός των ινών άνθρακα κατά τον άξονά τους, πράγμα γενικά ευνοϊκό για τις μηχανικές ιδιότητες ενός υλικού. Από την άλλη μεριά, είναι γνωστό, ότι γενικά ένα διφασικό σύστημα (μήτρας – προσθέτου), που περιέχει πρόσθετα με μορφή κόνεων ή κόκκων (μορφή που έχουν οι CNT) παρουσιάζει διεπιφάνειες, οι οποίες γενικά μειώνουν τις μηχανικές ιδιότητες του συνθέτου υλικού. Με μεγαλύτερο ποσοστό νανοσωλήνων άνθρακα οι επιπλέον δημιουργούμενες διεπιφάνειες αποτελούν προτιμώμενες θέσεις θραύσεως του υλικού.

10.1.2 Σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα

- Στα σύνθετα υλικά που προκύπτουν μετά την πυρόλυση των συνθέτων πολυμερικής μήτρας οι μηχανικές αντοχές είναι σαφώς μειωμένες. Αυτό

απεικονίζεται και για τα σύνθετα υλικά νεολάκης – ινών άνθρακα, πριν και μετά την ανθρακοποίησή τους και για σύνθετα υλικά νεολάκης – ινών άνθρακα – νανοσωλήνων άνθρακα, πριν και μετά την πυρόλυση.

- Τα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα με νανοσωλήνες άνθρακα έχουν χαμηλότερες τιμές αντοχής σε διάτμηση και αντοχής σε κάμψη, σε σχέση με αυτά χωρίς νανοσωλήνες άνθρακα.

10.2 Προτάσεις

Με το πέρας της παρούσας διπλωματικής εργασίας, προτείνονται για περαιτέρω έρευνα στον τομέα των σύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας και μέσου ενίσχυσης ινών άνθρακα και νανοσωλήνων άνθρακα τα εξής:

- Βελτιστοποίηση της διαδικασίας μορφοποίησης των συνθέτων υλικών στο στάδιο της θερμοπρέσας, π.χ. με παρακολούθηση της θερμοκρασίας του τήγματος της ρητίνης μέσω θερμοστοιχείου σε νέο κατάλληλα διαμορφωμένο καλούπι.
- Μελέτη ηλεκτρικών και θερμικών ιδιοτήτων των συνθέτων υλικών άνθρακα–άνθρακα που κατασκευάστηκαν.
- Υλοποίηση πειραμάτων με πολλούς κύκλους πυρολύσεων – εμποτισμών των πυρολυμένων συνθέτων υλικών σε διάλυμα ρητίνης, με σκοπό την περαιτέρω μελέτη των ιδιοτήτων, αλλά και την μελέτη της επίδρασης σε αυτές των κύκλων πυρολύσεων - εμποτισμών.
- Εμποτισμοί της ρητίνης με κατάλληλο σύστημα, υπό κενό, για καλύτερη εισχώρησή του διαλύματος της ρητίνης μέσα στους πόρους του πυρολυμένου υλικού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11 - ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Π.Α. Ταραντίλη, ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ, ΕΜΠ, Αθήνα, 2009, σελ. 9 -22, 38-41, 93-106.
- [2] Ι. Σιμιτζής, Γ. Τσαγκάρης, Λ. Ζουμπουλάκης, ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ, ΕΜΠ, Αθήνα, 2010, σελ. Α' μέρους 1 – 105, σελ. Β' μέρους 11 – 59.
- [3] Ι. Σιμιτζής, «ΠΟΛΥΜΕΡΗ», Αθήνα, 1994
- [4] Α. Λεγάκη, «Σύνθεση φαινολικών ιοεναλλακτικών ρητινών», Αθήνα 2000
- [5] Yue-Ying Fan, Adam Kaufmann, Alexander Mukasyan and Arvind Varma “Single and multi-wall carbon nanotubes produced using the floating catalyst method: Synthesis, purification and hydrogen up-take”, *Carbon*, 44(11), 2160-2170
- [6] C.Valles, M. Perez-Mendoza, W.K. Maser, M.T. Martinez, L. Alvarez, J.L. Sauvajol and A.M. Benito “Effects of partial and total methane flows on the yield and structural characteristics of MWCNTs produces by CVD”, *Carbon*, 47(4), 998-1004
- [7] Weis, P., *Geology*, 8, p.p. 296-297
- [8] M.S Dresselhaus and M. Endo, *Top.Appl.Phys.* 80 (2001) 11-28
- [9] Tennent, H., Carbon fibrils, method for producing same and compositions containing same, US Paten 14,663,230 (5 May 1987), p.p. 408-428
- [10] Ι. Σιμιτζής, «Εργαστηριακές ασκήσεις (πολυμερή και σύνθετα υλικά)», ΕΜΠ, Αθήνα 2010.
- [11] Buckley J D, Edie D D 1993 *Carbon-Carbon Materials and Composites*. Noyes, Park Ridge, NJ
- [12] Kotlensky W V 1971 A review of CVD carbon infiltration of porous substrates. In: *Materials '71, 16th Nat. SAMPE Symp. Exhibition.*, Vol. 16, pp. 257-65
- [13] Kotlensky W V 1973 Deposition of pyrolytic carbon in porous solid. *Chem. Phys. Carbon* 9, 173-262
- [14] Lackey W J, Starr T L 1990 Fabrication of fiber-reinforced ceramic composites by chemical vapor infiltration: processing, structure and properties. In: Mazdidasni K S (ed.) *Fiber Reinforced Ceramic Composites*. Noyes, Park Ridge, NJ, pp. 397-450
- [15] Chung D D L 1994 *Carbon Fiber Composites*. Butterworth-Heinemann, Newton, MA
- [16] Fitzer E, Manocha L.M. 1998 *Carbon Reinforcements and Carbon - Carbon Composites*. Springer, Berlin
- [17] Ting J, Guth J R, Lake M L 1995 Light weight, highly thermally conductive composites for space radiators. *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 16 (4), 279-88
- [18] Tatarzycki E M, Webb R T 1992 Friction and wear of aircraft brakes. In: *Friction, Lubrication and Wear Technology*. ASM International, Materials Park, OH, Vol. 18, pp. 582-7
- [19] Lackey W J 1996 Structural materials. In: Rees Jr. W S (ed.) *CVD of Nonmetals*. VCH, New York, pp. 321-66

- [20] Luthra K L 1988 Oxidation of carbon-carbon composites: a theoretical analysis. *Carbon* 26 (2), 217-24
- [21] Johnson H V 1934 Oxidation resisting carbon article. *US Pat.* 1 948382
- [22] Chown J, Deacon R F, Singer N, White A E S 1963 Refractory coatings on graphite, with some comments on the ultimate oxidation of coated graphite. In: Popper P (ed.) *Special Ceramics*. Academic Press, New York, p. 81
- [23] Shuford D M 1984a Enhancement coating and process for carbonaceous substrates. *US Pat.* 4471023
- [24] Shuford D M 1984b Composition and method for forming a protective coating on carbon-carbon substrates. *US Pat.* 4465777
- [25] Strife J R, Sheehan J E 1988 Ceramic coatings for carbon-carbon composites. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 67 (1), 369-74
- [26] Thomas C R 1993 *Essentials of Carbon-Carbon Composites*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK
- [27] Savage G 1993 *Carbon-Carbon Composites*. Chapman and Hall, New York
- [28] Rellick G 1994 Structure-property relationships in carbon-carbon composites. In: Wright M A, Palmer K R (eds.) *Research Into Structural Carbons*. Southern Illinois University, Carbondale, IL pp. 313-38
- [29] Dupel P, Bourrat X, Paillet R 1995 Structure of pyrocarbon infiltrated by pure CVI. *Carbon* 33 (9), 1193-204
- [30] Fisher R 1993 Manufacturing considerations for carbon-carbon. In: Thomas C R (ed.) *Essentials of Carbon-Carbon Composites*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, pp. 103-17
- [31] Lieberman M L, Noles G T 1973 CONF 731017-3, Sandia Labs, Albuquerque, NM
- [32] Lewis J S, Lackey W J, Vaidyaraman S 1997 Model for prediction of matrix microstructure for carbon-carbon composites prepared by forced flow-thermal gradient CVI. *Carbon* 35 (1), 103-12
- [33] Lieberman M L, Mark J L 1972 Report SC-DR-72 0775, Sandia Labs, Albuquerque, NM
- [34] Chawla K K 1993 *Ceramic Matrix Composites*. Chapman and Hall, New York
- [35] Oh S M, Lee J Y 1988 Effects of matrix structure on mechanical properties of carbon-carbon composites. *Carbon* 26 (6), 769-76
- [36] Lake M L, Hickok J K, Brit K K, Begg L L 1990 Advanced Materials: Challenge Next Decade. *Proc. Int. SAMPE Symp. Exhibition*, Vol. 35. pp. 960-9
- [37] Huettner W 1990 Potential of carbon-carbon composites as structural materials. In: Figueiredo J L, Bernardo C A, Baker R T K, Huttinger W (eds.) *Carbon Fibers, Filaments and Composites*. Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands, pp. 275-300

- [38] Ellenburg M G, Hanigofsky J A, Lackey W J 1994 Thermal stress analysis for coated fibers. *J. Mater. Res.* 9 (3), 789-96
- [39] Fitzer E 1994 The future of carbon-carbon composites. In: Wright M A, Palmer K R (eds.) *Research Into Structural Carbons*. Southern Illinois University, Carbondale, IL, pp. 523-63
- [40] Warren J W, Williams R M 1972 Isothermal CVD processing. In: *4th Nat. SAMPE Tech. Conf. Exhibition*, Palo Alto, CA, pp. 623-33
- [41] Agarwal B D, Broutman L J 1990 *Analysis and Performance of Fiber Composites*. Wiley, New York
- [42] Μαρκέλλα Πιζάνια, "Κατασκευή - ιδιότητες - κατευθύνσεις εφαρμογών συνθέτων υλικών ινών άνθρακα - νανοσωλήνων άνθρακα - αμόρφου άνθρακα", Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα 2015.
- [43] Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου, «Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης / Οπτικές Μέθοδοι», Ε.Μ.Π., Αθήνα 1997
- [44] Μ.Ι. Καραγιάννης, Κ.Η. Ευσταθίου και Ν. Χανιωτάκης, «Αρχές ενόργανης ανάλυσης», (5η έκδ.), Εκδόσεις Κωσταράκης, Αθήνα, 2002, Κεφ. 21, σελ.633-647 (Μετάφραση από: "*Principles of instrumental analysis*", 5th ed. D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, 1998).
- [45] Scanning electron microscope from the webpage: http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope.
- [46] Μ. Κουή και Θ. Λυμπεροπούλου, Εργαστηριακή Άσκηση: «Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης με Φασματοόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων Χ».