

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

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

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΥΝΘΕΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ/ΑΝΘΡΑΚΑ (C/C COMPOSITE) ΑΠΟ ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ - ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΡΗΤΙΝΕΣ (ΝΕΟΛΑΚΗ, ΡΕΖΟΛΗ)

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΚΥΡΙΑΚΟΠΟΥΛΟΥ ΕΛΕΥΘΕΡΙΑ

Πτυχιούχου Φυσικού Πανεπιστημίου Πατρών

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

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

ΑΘΗΝΑ, Ιούνιος 2017



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

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

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΥΝΘΕΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ/ΑΝΘΡΑΚΑ (C/C COMPOSITE) ΑΠΟ ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ - ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΡΗΤΙΝΕΣ (ΝΕΟΛΑΚΗ, ΡΕΖΟΛΗ)

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΚΥΡΙΑΚΟΠΟΥΛΟΥ ΕΛΕΥΘΕΡΙΑ

Πτυχιούχου Φυσικού Πανεπιστημίου Πατρών

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Λ. ΖΟΥΜΠΟΥΛΑΚΗΣ, Αναπλ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.
Ι. ΣΙΜΙΤΖΗΣ, Ομότιμος Καθηγητής Ε.Μ.Π.
Ε. ΚΟΝΤΟΥ, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Ιούνιος 2017

Πίνακας περιεχομένων

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	Σελ.
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	4
ПЕРІЛНҰН	5
ABSTRACT	8
Α. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. Πολυμεοικές μήτοες για σύνθετα υλικά	10
11. Ο οόλος της μήτρας στο σύνθετο	10
1.2. Πολομεοικές μήτρας στο συνσεισ	10
1.2. Πολομορικος μητρος.	10
1.5. Μοταλλικός μητρος.	11
1.4. Repumikes μ_1 (per 1.4. Repumikes μ_1) (per 1.4. Repumikes μ_2) (per 1.4. Repumikes μ_1) (per 1.4. Repumikes μ_2)	12
1.5. Βιρκιογραφια	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Ίνες άνθοακα ως μέσο ενίσχυσης σε σύνθετα υλικά	13
2.1. Γενικά για τον άνθρακα	13
2.2. Γ ovika fla tov avopaka	15
2.2. Πούδοομα υλικά για την παραγωνή των ινών άνθρακα	10
$2.3.1$ The art $\pi \alpha \pi \beta \pi \alpha \nu \alpha \kappa \alpha \gamma \alpha \tau \beta \nu \alpha \kappa \alpha \gamma \alpha \gamma$	17
2.3.1. Τνες από πίσσα	1/
2.3.2. Twee and module	20
2.5.5. IVES and KUTTAPIVIT	20
2.4. Kathyopio π oinon ivwv av θ paka	21
2.5. Equip α_{α}	. 22
2.6. Αλλα μεσα ενισχυσης	23
2.7. Βιβλιογραφια	25
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. Σύνθετα υλικά	27
3.1. Γενικά περί συνθέτων υλικών	27
3.2 Takulungan gawalagawa dukaw	27
2.2 Σάνθρηση οθνοετών υπικών	21
2.4 Equation 2.4 Equation 2.4	29 21
5.4. Εφαρμογες	31 25
5.5. Βιρλιογραφια	35
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Σύνθετα υλικά άνθοακα/άνθοακα	37
41 Γενικά	37
4.2 Παραγωνή συνθέτων υλικών άνθρακα/άνθρακα και μέθρδοι αύξησης της	
περιεκτικότητάς τους σε άνθρακα	, 77
ποριοκτικοτητώς τους σε ανομακά	3/

4.3. Παράγοντες που επηρεάζουν τις ιδιότητες των συνθέτων υλικών	
άνθρακα/άνθρακα	40
4.4. Εφαρμογές	42
4.5. Βιβλιογραφία	44
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Σκοπός της εργασίας	46

Β. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

κεφαλαίο	6: Σύνθεση πολυμερών φαινόλης - φορμαλδεΰδης	50
 5.1. Σύνθε 	ση νεολάκης	50
6.1.1.	Απαιτούμενα αντιδραστήρια και εξοπλισμός	51
6.1.2.	Πειραματική διαδικασία παραγωγής νεολάκης	52
 5.2. Σύνθε 	ση ρεζόλης	54
6.2.1.	Απαιτούμενα αντιδραστήρια και εξοπλισμός	55
6.2.2.	Πειραματική διαδικασία παραγωγής ρεζόλης	55
6.3. Βιβλια	γραφία	60
ΚΕΦΑΛΑΙΟ	7: Κατασκευή συνθέτων υλικών με θερμοσυμπίεση	61
7.1. Μέθοδ	δος προδιαπότισης των ινών άνθρακα	61
7.1.1.	Προδιαπότιση των ινών άνθρακα με νεολάκη	62
7.1.2.	Προδιαπότιση των ινών άνθρακα με ρεζόλη	63
7.2. Θερμα	ομόρφωση συνθέτου υλικού	63
7.2.1.	Θερμομόρφωση συνθέτου υλικού νεολάκης - ινών άνθρακα	63
7.2.2.	Θερμομόρφωση συνθέτου υλικού ρεζόλης - ινών άνθρακα	66
7.3. Βιβλια	ργραφία	69
		70
κεψΑΛΑΙΟ 81 Πυράλ	8: К итибкериј болдетал оликал албрики/албрики	70
8.1. 110poz 8.2 MéAoé	δος αύξησης της περιεκτικότητας σε άνθρακα του συνθέτου υλικού	70
6.2. WE000	cg/(whog rg u) cg was a standard transport of a standard transport of the standard transport o	
πυράλι	α aropaka peop elavabla or β of pitting - okalporolig tig pitting -	71
8.3. Αποτε	λέσματα	73
8.4. Συζήτι	ηση αποτελεσμάτων	76
8.5. Συμπε	ράσματα	78
 8.6. Βιβλιο 	γραφία	78
κεφαλαίο	9: Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier	
Transform In	ifrared Spectroscopy - FTIR)	79
9.1. Αρχή	της μεθόδου	79
9.2. Алота	ελέσματα	80
 9.3. Συζήτ 	ηση αποτελεσμάτων	83
9.4. Συμπε	εράσματα	83
9.5. Βιβλια	ργραφία	84

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10: Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD)	85
10.1. Αργή της μεθόδου	85
10.2. Αποτελέσματα	86
10.3. Συζήτηση αποτελεσμάτων	90
10.4. Συμπεράσματα	91
10.5. Βιβλιογραφία	92
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11: Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης / Σύστημα Μικροανάλυσης	
(SEM / EDS)	93
11.1. Αρχή της μεθόδου	93
11.2. Αποτελέσματα	95
11.3. Συζήτηση αποτελεσμάτων	98
11.4. Συμπεράσματα	100
11.5. Βιβλιογραφία	102
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12: Μηχανικές ιδιότητες συνθέτων υλικών	103
12.1. Μέτρηση αντοχής σε διάτμηση	103
12.2. Μέτρηση αντοχής σε κάμψη	103
12.3. Αποτελέσματα	104
12.4. Συζήτηση αποτελεσμάτων	109
12.5. Συμπεράσματα	111
12.6. Βιβλιογραφία	112
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 13: Ηλεκτρικές ιδιότητες συνθέτων υλικών	113
13.1. Μέτρηση ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης	113
13.2. Αποτελέσματα	114
13.3. Συζήτηση αποτελεσμάτων	117
13.4. Συμπεράσματα	118
13.5. Βιβλιογραφία	118
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 14: Γενικά συμπεράσματα	119
14.1. Γενικά συμπεράσματα	119

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η συγκεκριμένη εργασία εκπονήθηκε στην Εργαστηριακή Μονάδα «Προηγμένα και Σύνθετα Υλικά» στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου στα πλαίσια της μεταπτυχιακής εργασίας μου για το Διατμηματικό Πρόγραμμα «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών». Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου για την ανάθεση και εκπόνηση της εργασίας σε όλους όσους συνέβαλαν στην πραγματοποίησή της και ειδικότερα:

 - Στον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Λουκά Ζουμπουλάκη για την ανάθεση της εργασίας, για την συμβολή και υποστήριξη του, καθώς και για την ουσιαστική βοήθειά του στις μετρήσεις των μηχανικών ιδιοτήτων των δοκιμίων.

- Στον Καθηγητή κ. Ι. Σιμιτζή για το ενδιαφέρον που επέδειξε, τις ουσιαστικές συμβουλές του και την πολύτιμη υποστήριξή του καθόλη τη διάρκεια της εργασίας.

- Στην Π. Γεωργίου, Δρ. Μηχανικός ΕΜΠ, ΕΔΙΠ ΕΜΠ και στην Ε. Κανελλοπούλου,
 Χημικός MSc, ΕΤΕΠ ΕΜΠ για την ουσιαστική βοήθειά τους στη διεξαγωγή των πειραμάτων
 και για την λεπτομερειακή βασική διόρθωση του κειμένου της μεταπτυχιακής εργασίας.

Αθήνα, Ιούνιος 2017 Ελευθερία Κυριακοπούλου

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα σύνθετα υλικά άνθρακα/άνθρακα προέρχονται συνήθως από σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας (πίσσα ή φαινολικές ρητίνες), καθώς αυτά τα υλικά έχουν υψηλή απόδοση σε άνθρακα (στερεό υπόλειμμα) κατά την πυρόλυσή τους. Ως ενίσχυση χρησιμοποιούνται ίνες άνθρακα διαφόρων διαστάσεων, μονής ή πολλαπλής κατεύθυνσης. Τέτοια υλικά είναι κατάλληλα, κυρίως για εφαρμογές που απαιτούνται αντοχές σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Επίσης χρησιμοποιούνται για τις πολύ καλές τριβολογικές ιδιότητές τους, για την υψηλή ηλεκτρική τους αγωγιμότητα και για τις υψηλές τους αντοχές σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (3000 °C και άνω) στις οποίες άλλα υλικά αστοχούν. Τα σύνθετα υλικά άνθρακα/άνθρακα συναντώνται σε εφαρμογές στην αεροδιαστημική, την αεροναυπηγική, την αυτοκινητοβιομηχανία, την ιατρική κλπ.

Στην παρούσα εργασία κατασκευάστηκαν σύνθετα υλικά ρητίνης φαινόλης - φορμαλδεΰδης (νεολάκης, ρεζόλης) εργαστηριακής συνθέσεως, ενισχυμένα με ίνες άνθρακα (3.5 και 7.5% κ.ό.), τα οποία ακολούθως χρησιμοποιήθηκαν ως πρόδρομα υλικά για την κατασκευή συνθέτων υλικών άνθρακα/άνθρακα. Τέτοια ανθρακούχα υλικά παρήχθησαν ακολουθώντας από 1 έως 4 διαδοχικούς κύκλους διεργασιών («πυρόλυση ή διαπότιση/σκλήρυνση-πυρόλυση»). Δεδομένου ότι η νεολάκη σκληρύνεται και μορφοποιείται από στερεή φάση, ενώ η ρεζόλη σκληρύνεται και μορφοποιείται από στερεή φάση, ενώ η ρεζόλη σκλήρυνση, κατασκευάστηκαν δοκίμια και των δύο ρητινών.

Αρχικά, πραγματοποιείται πολυμερισμός φαινόλης - φορμαλδεΰδης με όξινο καταλύτη και παρασκευάζεται ρητίνη νεολάκης. Αντίστοιχα, γίνεται πολυμερισμός με βασικό καταλύτη και παρασκευάζεται ρητίνη ρεζόλης. Με βάση την μέτρηση του % ποσοστού της ελεύθερης φορμαλδεΰδης για τον τελικό χρόνο πολυμερισμού προσδιορίστηκε ο βαθμός μετατροπής για την παραγωγή νεολάκης ως 95% για συνολικό χρόνο πολυμερισμού t = 3 h (180 min) και για την παραγωγή ρεζόλης ως 68% για συνολικό χρόνο πολυμερισμού t = 10,83 h (650 min). Ακολούθως, με βάση την τεχνική της προδιαπότισης (μέθοδος "pre-preg"), κατασκευάστηκαν σύνθετα υλικά με μήτρα νεολάκη και ίνες άνθρακα (3,5 και 7,5% κ.ό.) με θερμομόρφωση σε πρέσσα και με χύτευση σύνθετα υλικά με μήτρα ρεζόλη και ίνες άνθρακα (7,5% κ.ό.).

Η πυρόλυση του πρόδρομου συνθέτου υλικού ή η μετέπειτα πυρόλυση των ενδιάμεσων ανθρακούχων υλικών πραγματοποιήθηκε υπό αδρανή ατμόσφαιρα (N₂) μέσα σε κατάλληλο φούρνο με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min μέχρι τους 1000 °C και χρόνο παραμονής 30 min σε αυτή τη θερμοκρασία. Η διαπότιση των ανθρακοποιημένων υλικών, στην περίπτωση που αυτά προέρχονταν από σύνθετα υλικά νεολάκης - ινών άνθρακα γινόταν με εμβάπτιση των δοκιμίων σε κατάλληλο διάλυμα νεολάκης/σκληρυντή και διαλυτών μεθανόλης - απιονισμένου νερού, ενώ τα προερχόμενα από σύνθετα υλικά ρεζόλης - ινών άνθρακα διαποτίζονταν σε διάλυμα ρεζόλης και διαλύτη μεθανόλης. Όλα τα παραπάνω σύνθετα υλικά που κατασκευάστηκαν, μελετήθηκαν με διάφορες μεθόδους, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται συνοπτικά παρακάτω. Σχετικά με τις μεταβολές του βάρους των δοκιμίων συνθέτων υλικών άνθρακα/άνθρακα (προερχόμενα από σύνθετα υλικά νεολάκης - ινών άνθρακα, καθώς και ρεζόλης - ινών άνθρακα) παρατηρήθηκε ότι μετά από κάθε κύκλο «πυρόλυση ή διαπότιση/σκλήρυνση-πυρόλυση» παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά. Οι προσδιορισθείσες απώλειες βάρους κατά την πυρόλυση είναι εντός των ορίων των σφαλμάτων (± 3,5%) και επομένως, η πυρόλυση της νεολάκης και της ρεζόλης ακολουθεί πρακτικά την ίδια πορεία. Επιπλέον, με αυξανόμενο αριθμό κύκλων («πυρόλυση ή διαπότιση/σκλήρυνση-πυρόλυση σε άνθρακα (στερεό υπόλειμμα).

Από τις κορυφές των FTIR φασμάτων της σκληρυμένης νεολάκης και της σκληρυμένης ρεζόλης, πιστοποιήθηκε η παρουσία των ομάδων όπως αναμένονται από τη δομή τους (δομή φαινόλης και δομή μεθυλενομάδων από την φορμαλδεΰδη μεταξύ δύο δακτυλίων φαινόλης), ενώ διαπιστώθηκε έμμεσα η πορεία σκληρύνσεως της νεολάκης.

Με βάση τα ακτινοδιαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ όλων των πυρολυμένων συνθέτων υλικών, διαπιστώθηκαν δύο ευρείες κορυφές (μορφής κώδωνα). Η 1η ευρεία κορυφή στην περιοχή 2θ από 22° - 27° αντιστοιχεί στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο (002) δομής προσομοιάζουσας με το γραφίτη. Η 2η ευρεία κορυφή στην περιοχή 2θ γύρω από τις 43° αντιστοιχεί στο επίπεδο (100) δομής προσομοιάζουσας με το γραφίτη.

Από τις φωτογραφίες της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) και της στοιχειακής ανάλυσης με Σύστημα Μικροανάλυσης (EDS) των δοκιμίων διαπιστώθηκε η παρουσία των μονοϊνών των ινών άνθρακα, με παράλληλη διάταξή τους σε μεγάλες δέσμες, καθώς και η καλή ενσωμάτωσή τους στη μήτρα νεολάκης και ρεζίτη. Από τη στοιχειακή ανάλυση, σε όλα τα δοκίμια των συνθέτων υλικών διαπιστώθηκε η παρουσία οξυγόνου, η οποία οφείλεται στο OH του φαινολικού δακτυλίου, ενώ για ένα δοκίμιο ρεζόλης (προερχόμενο από παρτίδα ρεζόλης, στην οποία είχε προστεθεί ο καταλύτης κατά 2,5 φορές περισσότερο) παρατηρήθηκε η παρουσία Ba. Επίσης, μετά τις πυρολύσεις τα δοκίμια εμφάνισαν μακροσκοπικά ρωγμές.

Με βάση τις τιμές της αντοχής σε κάμψη και της αντοχής σε διάτμηση για όλα τα σύνθετα υλικά που κατασκευάστηκαν, διαπιστώνεται ότι αυτά με ποσοστό ινών άνθρακα 7,5% κ.ό. έχουν υψηλότερες αντοχές σε σύγκριση με αυτά με ποσοστό ινών άνθρακα 7,5% κ.ό. Αυτό οδηγεί στην επιλογή του ποσοστού 7,5% κ.ό. ινών άνθρακα για την κατασκευή των συνθέτων υλικών. Επίσης, τα σύνθετα υλικά με μήτρα νεολάκη παρουσίασαν σαφώς υψηλότερη αντοχή σε κάμψη, ενώ αντίθετα τα σύνθετα υλικά με μήτρα ρεζόλη παρουσίασαν σαφώς υψηλότερη αντοχή σε διάτμηση. Το ίδιο ισχύει και για τα πυρολυμένα δοκίμια, τα οποία μάλιστα με αυξανόμενο αριθμό πυρολύσεων παρουσίασαν βελτιωμένη αντοχή σε κάμψη και σε διάτμηση.

Από τις μετρήσεις της ειδικής αντίστασης που πραγματοποιήθηκαν διαπιστώθηκε ότι όλα τα σύνθετα δοκίμια άνθρακα/άνθρακα που κατασκευάστηκαν εμπίπτουν στην κατηγορία των ημιαγωγών, καθώς οι τιμές της ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας οι οποίες προέκυψαν από τις μετρήσεις είναι της τάξης των 10⁻¹ Ohm·cm. Τα ανθρακούχα δοκίμια μήτρας νεολάκης παρουσίασαν μκρότερη τιμή ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης και συνεπώς, μεγαλύτερη τιμή ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας από αυτά της ρεζόλης. Επίσης, όλα τα δοκίμια άνθρακα/άνθρακα εμφάνισαν μείωση της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης και αντίστοιχη αύξηση της ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας αυξανομένου του αριθμού των κύκλων «πυρόλυση ή διαπότιση/σκλήρυνση-πυρόλυση».

ABSTRACT

Carbon/carbon composites usually originate from polymer matrix composite materials (pitch or phenolic resins), as these materials have a high carbon yield (solid residue) during pyrolysis. Carbon fibers of different dimensions of single or multiple directions are used as a reinforcement agent. Such materials are suitable, especially for applications requiring strength at very high temperatures. They are also used for their great tribological properties, for their high electrical conductivity and for their high strength at very high temperatures (3000 ° C or higher) at which other materials fail. Carbon/carbon composite materials are met in aerospace applications, aircraft construction, automotive industry, medical, etc.

In the present study composite materials were constructed of phenol-formaldehyde resin (novolac, resole) of laboratory synthesis, reinforced with carbon fibers (3,5 and 7,5% v/v), which then were used as precursors for the construction of carbon/carbon composite materials. Such carbonaceous materials were produced by following 1 to 4 consecutive process cycles ("pyrolysis or impregnation/curing-pyrolysis"). Novolac is cured and molded from solid phase, while the resole is cured and molded from liquid phase; specimens of both resins were constructed for comparison reasons regarding the curing process.

Initially, phenol-formaldehyde polymerization was carried out in the presence of acid catalyst and novolac resin was produced. Respectively, polymerization of the same monomers in the presence of basic catalyst led to the production of resole resin. Based on the determination of the % percentage of the free formaldehyde for the whole duration of polymerization, the conversion to novolac was determined to be 95% for a total polymerization time of t = 3 hours (180 minutes) and to resole was determined to be 68% for total polymerization time of t = 10,83 hours (650 min). Based on the 'pre-preg' method, composite materials of novolac matrix and carbon fibers (3,5 and 7,5% v/v) were constructed by thermoforming and also composite materials of resole matrix and carbon fibers (7,5% v/v) were constructed by molding.

The pyrolysis of the precursor composite material or the subsequent pyrolysis of the intermediate carbonaceous materials were carried out under an inert atmosphere (N_2) in a suitable oven at a heating rate of 10 °C/min up to 1000 °C and a residence time of 30 minutes at that temperature. The impregnation of carbonated materials, in case they were derived from composite materials of novolac - carbon fibers, was carried out by dipping the specimens in a suitable solution of novolac/hardener and methanol - deionized water solvents, while resole - carbon fibers derived composites were impregnated in a resol methanol solvent solution. All the above-mentioned composite materials manufactured were studied by various methods, the results of which are summarized below.

Concerning the weight changes of carbon/carbon composites (derived from novolac - carbon fibers composites and resol - carbon fibers composites), it was observed that after each "pyrolysis or impregnation/curing-pyrolysis" cycle they show similar behavior. The determined weight losses during pyrolysis are within the limits of the errors (\pm 3,5%) and therefore, the pyrolysis of both novolac and resole resins, practically follow the same path. In addition,

increasing the number of ("pyrolysis or impregnation/curing- pyrolysis") cycles the carbon yield (solid residue) increases too.

From the peaks of the FTIR spectra of the cured novolac and the cured resole, the presence of the characteristic groups were verified, as expected from their structure (phenol structure and methylene groups from formaldehyde between two phenol rings), while the route of curing process of novolac was indirectly ascertain.

Based on the X-ray diffraction patterns of all pyrolized composite materials, two broad peaks (bell-shaped) were found. The first broad peak in the range of 2θ from 22° to 27° corresponds to the crystallographic plane (002) resembling of the graphitic structure. The second broad peak in the region 2θ around the 43° corresponds to plane (100) resembling of the graphitic structure.

The Scanning Electron Microscopy (SEM) and the Elemental Microscopy Analysis (EDS) of the specimens showed the presence of carbon monofilaments of carbon fibers, their parallel arrangement in large packets, as well as their good incorporation into the former novolac and cured resole matrix. From the elemental analysis of all specimens of composite materials, was revealed the presence of oxygen, which is due to the OH of the phenolic ring, while for a resole specimen (derived from a batch of resole to which the catalyst was added 2,5 times more) was observed the presence of Ba. Also, after pyrolysis, the specimens showed macroscopic cracks.

Based on the values of flexural strength and shear strength for all composite materials manufactured, it is noted that those with carbon fiber content of 7,5% v/v have higher strengths than those with carbon fiber content of 7,5% v/v. This leads to the selection of 7,5% v/v carbon fiber content for the manufacture of composite materials. In addition, composite materials with novolac matrix exhibit a much higher flexural strength, while composite materials with resole matrix clearly exhibit higher shear strength. The same applies to pyrolized specimens, which with increasing cycles of pyrolysis they exhibit improved flexural and shear strengths.

The measurements of electrical volume resistivity showed that all composite carbon/carbon specimens manufactured fall into the semiconductor category, as the values of the electrical conductivity resulting from the measurements were of the order of 10^{-1} Ohm·cm. Carbon specimens of novolac matrix exhibit lower volume resistivity values and consequently higher specific electrical conductivity values than those of resole. Also, by increasing the number of "pyrolysis or impregnation/curing-pyrolysis" cycles, the electrical volume resistivity of all carbon/carbon specimens reduced and correspondingly, their specific electrical conductivity increased.

Α. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΕΣ ΜΗΤΡΕΣ ΓΙΑ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

1.1. Ο ρόλος της μήτρας στο σύνθετο

Τα σύνθετα υλικά αποτελούνται από δύο τουλάχιστον διακριτές φάσεις, τη μήτρα και το μέσο ενίσχυσης. Ο ρόλος της μήτρας είναι πάρα πολύ σημαντικός καθώς επιδρά τόσο στις τελικές ιδιότητες του συνθέτου υλικού, όσο και στη συμπεριφορά του απέναντι στις καταπονήσεις που υφίσταται και στις επιδράσεις του περιβάλλοντός του. Οι βασικές λειτουργίες της μήτρας είναι οι ακόλουθες. Πρώτον, η συμμετοχή της στο σύνθετο διασφαλίζει τη συνοχή του συνθέτου υλικού καθώς συνδέει τη φάση του μέσου ενίσχυσης. Δεύτερον, προστατεύει το μέσο ενίσχυσης από τις επιδράσεις του περιβάλλοντος όπως τη θερμότητα, την υγρασία ή τη χημική προσβολή τους. Τρίτον, μεταδίδει το εφαρμοζόμενο φορτίο στο μέσο ενίσχυσης με αποτέλεσμα την μεγαλύτερη αντοχή του συνθέτου υλικού στο εκάστοτε φορτίο. Όλα τα παραπάνω συνεισφέρουν στην όσο το δυνατόν καλύτερη εκμετάλλευση των ιδιοτήτων του μέσου ενίσχυσης και κατ' επέκταση στην καλύτερη αξιοποίηση συνολικά του συνθέτου υλικού [1,2,3].

1.2. Πολυμερικές μήτρες

Τα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας (Polymer Matrix Composites - PMCs) χρησιμοποιούνται ευρέως, ενώ το σύνηθες μέσο ενίσχυσης είναι οι ίνες γυαλιού, οι ίνες άνθρακα ή οι αραμιδικές ίνες, ανάλογα με την εφαμογή του συνθέτου υλικού (υψηλές θερμοκρασίες, διαβρωτικό περιβάλλον, κλπ.) [3]. Ανάλογα με τη θερμομηχανική συμπεριφορά τους τα πολυμερή που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή της μήτρας διακρίνονται σε θερμοπλαστικά, θερμοσκληρυνόμενα και ελαστομερή. Ανάλογα με το είδος του πολυμερούς που χρησιμοποιείται ως υλικό της μήτρας, το σύνθετο αποκτά κι αυτό αντίστοιχες ιδιότητες [4].

Τα θερμοπλαστικά πολυμερή αποτελούνται από γραμμικά ή διακλαδωμένα μακρομόρια, ενώ χαρακτηριστικό τους γνώρισμα είναι ότι μαλακοποιούνται (αποκτούν πλαστικότητα) με την επίδραση πίεσης ή/και θερμοκρασίας. Αν θερμανθούν σε θερμοκρασία μεγαλύτερη της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g), ακολούθως ψυχθούν και καθ' όλη τη διάρκεια τους ασκείται πίεση, μπορούν να μορφοποιηθούν σε ποικίλες μορφές. Ο κύκλος θέρμανσης - ψύξης μπορεί να επαναληφθεί αρκετές φορές χωρίς να μεταβάλλεται η χημική του σύσταση (αντιστρεπτό φαινόμενο). Επιπλέον, τα θερμοπλαστικά πολυμερή διαποτίζονται από διαλύτες και διαλύονται εύκολα [4,5]. Τέτοια υλικά είναι το πολυαιθυλένιο, το πολυπροπυλένιο ή το πολυστυρένιο κ.ά. [1].

Τα θερμοσκληρυνόμενα (ή θερμοσκληρυμένα) πολυμερή αποτελούνται θεωρητικά από ένα τεράστιο μόριο, κι αυτό γιατί τα μόρια κατά την δημιουργία του πλέγματος συνδέονται μεταξύ τους με σταυροδεσμούς (χημικούς ή φυσικούς δεσμούς που συγκρατούν τα μακρομόρια σε συγκεκριμένη θέση). Το θερμοσκληρυνόμενο πολυμερές, σε αντίθεση με το θερμοπλαστικό, μετά τη σκλήρυνσή του δεν μπορεί να επιστρέψει στην αρχική του κατάσταση, δηλαδή να ρευστοποιηθεί ξανά, γι αυτό και η μορφοποίησή του γίνεται ταυτόχρονα με την πρώτη σκλήρυνσή του. Περαιτέρω θέρμανση του υλικού σε μεγάλες θερμοκρασίες προκαλεί την αποσύνθεσή του. Τέλος, τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή είναι πολύ σκληρά, αντέχουν στη θερμότητα, δεν τήκονται, δε διαλύονται και διαποτίζονται ελάχιστα από διαλύτες [4,5]. Τέτοια υλικά είναι οι φαινολικές, εποξειδικές ή πολυεστερικές ρητίνες [1].

Τα ελαστομερή είναι πολυμερή τα οποία αποτελούνται από μακρομόρια με ελάχιστους σταυροδεσμούς με αποτέλεσμα να μην σχηματίζουν πλέγμα. Χαρακτηρίζονται από την ιδιότητα της ελαστικότητας ελαστομερούς, δηλαδή, κατά τον εφελκυσμό υπό την επίδραση εφελκύουσας δύναμης επιμηκύνονται πάρα πολύ, ενώ όταν πάψει να ασκείται η δύναμη εφελκυσμού επανέρχονται στην αρχική τους κατάσταση. Η επαναφορά στην αρχική τους κατάσταση οφείλεται στους σταυροδεσμούς, οι οποίοι δεν επιτρέπουν τη μόνιμη παραμόρφωση του υλικού γιατί συγκρατούν τις αλυσίδες των μακρομορίων την μια κοντά στην άλλη. Τα ελαστομερή είναι άτηκτα, αδιάλυτα, αλλά διαποτίζονται από διαλύτες. Τέτοια υλικά είναι η σιλικόνη, το καουτσούκ κ.ά. [4,5].

Αν και οι πολυμερικές μήτρες μπορεί να προέρχονται από εποξειδικές ρητίνες, πολυεστέρες, φαινόλες, βινυλεστέρες, πολυσουλφονικές ρητίνες, πολυϊμίδια κ.ά. [5], οι πιο οικονομικές και ευρέως χρησιμοποιούμενες είναι οι πολυεστερικές και οι βυνιλεστερικές [3].

Οι μήτρες που προέρχονται από εποξειδικές ρητίνες είναι πιο ακριβές και χρησιμοποιούνται τόσο σε εμπορικές εφαρμογές όσο και στην αεροδιαστημική καθόσον έχουν μεγαλύτερη αντοχή στην υγρασία και βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες από τις παραπάνω. Για τέτοιες εφαρμογές, όπως και για εφαρμογές οι οποίες απαιτούν αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, κατάλληλες είναι οι ρητίνες πολυϊμιδίου όπως και οι θερμοπλαστικές ρητίνες προερχόμενες από πολυαιθεροαιθεροκετόνη (PEEK), πολυ(φαινυλενοσουλφίδιο) (PPS) και πολυαιθεριμίδιο (PEI) [3].

1.3. Μεταλλικές μήτρες

Τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας (Metal Matrix Composites - MMCs) αποτελούνται από το μέσο ενίσχυσης και τη μήτρα η οποία προέρχεται από όλκιμα μέταλλα. Η ενίσχυση σε αυτά τα μέταλλα βελτιώνει την ακαμψία τους, την αντοχή τους στην τριβή και στον ερπυσμό, τη θερμική τους αγωγιμότητα και τη σταθερότητα των διαστάσεων του συνθέτου υλικού. Τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας υπερτερούν έναντι αυτών της πολυμερικής διότι αντέχουν σε υψηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας και είναι μη αναφλέξιμα. Αυτό επιτυγχάνεται είτε με την εφαρμογή προστατευτικού επιφανειακού επιχρίσματος στο μέσο ενίσχυσης, είτε τροποποιώντας την σύνθεση του κράματος της μήτρας. Παρόλα αυτά όμως, τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας της μήτρας.

Τα ευρέως χρησιμοποιούμενα υλικά για την κατασκευή μεταλλικής μήτρας είναι τα κράματα αλουμινίου, μαγνησίου, τιτανίου και χαλκού. Τα ενισχυτικά μέσα που χρησιμοποιούνται σε αυτά τα σύνθετα υλικά μπορεί να είναι σε μορφή ινών, ινιδίων (whiskers) ή σωματιδίων. Οι ίνες προέρχονται από άνθρακα, καρβίδιο του πυριτίου, βόριο, οξείδιο του αργιλίου καθώς και πυρίμαχα μέταλλα, ενώ τα ινίδια και τα σωματίδια από καρβίδιο του πυριτίου και οξείδιο του αργυλίου. Όλα συναντώνται σε ποσοστά 10 έως και 60% κ.ό. μέσα στο σύνθετο [3].

1.4. Κεραμικές μήτρες

Στα σύνθετα υλικά κεραμικής μήτρας (Ceramic Matrix Composites - CMCs) το μέσο ενίσχυσης μπορεί να είναι ίνες υάλου ή αμιάντου ή κόκκοι άλλου κεραμικού υλικού και ίνες. Η κεραμική μήτρα από τη μία πλευρά προσδίδει στο σύνθετο υλικό σταθερότητα, ακαμψία και προστατεύει το ενισχυτικό μέσο από την οξείδωση, από την άλλη πλευρά όμως, η μεγάλη διαφορά των συντελεστών θερμικής διαστολής του υλικού της μήτρας και του μέσου ενίσχυσης εμποδίζει τη συνάφεια των δύο, δηλαδή τη συνοχή του συνθέτου υλικού [3,5].

Γενικότερα, τα κεραμικά υλικά παρουσίαζουν μεγάλη ψαθυρότητα. Η βελτίωση της δυσθραυστότητας των υλικών αυτών επιτυγχάνεται μέσω της ενίσχυσής τους με κόκκους ή ίνες καθώς το ενισχυτικό μέσο εμποδίζει την εξάπλωση των ρωγμών. Επιπλέον, τα CMCs σε σχέση με τα απλά κεραμικά υλικά εμφανίζουν βελτιωμένη συμπεριφορά στον ερπυσμό για υψηλές θερμοκρασίες και μεγαλύτερη αντοχή στα θερμικά σοκ (απότομες αλλαγές θερμοκρασίας) [3,5].

1.5. Βιβλιογραφία

- [1] Ιωάννης Χρ. Σιμιτζής, "Τεχνολογία προηγμένων πολυμερών και συνθέτων υλικών (Σημειώσεις)", ΕΜΠ, Αθήνα, 2002, σελ. 80-81.
- [2] http://coursesware.mech.ntua.gr/m100001/mathimata/C1_Sintheta_ilika.pdf
- [3] William D. Callister Jr., David G. Rethwisch, "Materials science and engineering an introduction", John Wiley & Sons, United States of America, 2009, pp. 648, 654-656, 665.
- [4] Ιωάννης Χρ. Σιμιτζής, "Πολυμερή", ΕΜΠ, Αθήνα, 1994, σελ. 21-22.
- [5] Μητρούση Μαρίνα Ειρήνη, "Μελέτη της μεταβολής της απόσβεσης πολυμερών και συνθέτων υλικών με την προσθήκη νανοσωματιδίων", Μεταπτυχιακή Εργασία, Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών "Επιστήμη και Τεχνολογία των Πολυμερών", Πάτρα, 2014, σελ.18-20, 23, 26.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΊΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ΩΣ ΜΕΣΟ ΕΝΙΣΧΥΣΗΣ ΣΕ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

2.1. Γενικά για τον άνθρακα

Η προέλευση της λέξης άνθρακας είναι από το λατινικό carbo που σημαίνει κάρβουνο. Το κάρβουνο παράγεται από ξύλο ή άλλο φυτικό υλικό, το οποίο έχει θερμανθεί χωρίς την παρουσία μεγάλης ποσότητας αέρα, ώστε να μην καεί και να μετασχηματιστεί σε άνθρακα. Άλλες ουσίες που περιέχουν άνθρακα είναι το πετρέλαιο και τα ορυκτά καύσιμα. Επίσης, ο άνθρακας εμπεριέχεται στα πετρώματα του εδάφους και σε όλους τους ζωντανούς οργανισμούς. Ακόμα και στο ανθρώπινο σώμα υπάρχει και μάλιστα αποτελεί το 18% της μάζας του [1].

Από την άποψη της χημείας, ο άνθρακας είναι τετρασθενής. Αυτό παρουσιάζει πολύ μεγάλο ενδιαφέρον καθώς του δίνει τη δυνατότητα να προσελκύει έντονα άλλα άτομα και να σχηματίζει χημικούς δεσμούς με αυτά. Πολύ σημαντικό επίσης είναι το γεγονός ότι μπορεί να σχηματίσει πέρα από τέσσερις απλούς δεσμούς, διπλό και τριπλό, μέσω sp², sp υβριδοποίησης [1].

Πιο συγκεκριμένα, ο άνθρακας εμφανίζεται σε διάφορες αλλοτροπικές μορφές. Μπορεί να έχει είτε κρυσταλλική δομή, είτε να είναι άμορφος. Όταν η δομή του είναι κρυσταλλική, ανάλογα με τους δεσμούς που σχηματίζει και τη διάταξη των ατόμων στον κρύσταλλο, ο άνθρακας συναντάται με την μορφή του αδάμαντα, του γραφίτη, του γραφενίου, του φουλλερενίου, ως νανοΐνες ή ως νανοσωλήνες άνθρακα [2,3].

* Αδάμαντας

Ο αδάμαντας αποτελείται από άτομα άνθρακα και το καθένα από αυτά σχηματίζει σ δεσμούς με τέσσερα άλλα άτομα άνθρακα σε τετραεδρική διάταξη σχηματίζοντας κυβικό πλέγμα. Οι δεσμοί αυτοί άνθρακα - άνθρακα είναι σ δεσμοί, οι οποίοι προκύπτουν από την επικάλυψη των sp³ υβριδικών ατομικών τροχιακών του. Επειδή οι δεσμοί αυτοί είναι σε πολύ μεγάλο βαθμό άκαμπτοι και ισχυροί ο αδάμαντας αποτελεί ένα πάρα πολύ σκληρό υλικό και δεν εμφανίζει εύκολα στρεβλώσεις [2,3].

Κοραφένιο

Το γραφένιο είναι ένα ατομικό στρώμα δύο διαστάσεων (2D) με πάχος ίσο με το πάχος ενός ατόμου, το οποίο αποτελείται από άτομα άνθρακα που σχηματίζουν εξαγωνική δομή και πιο συγκεκριμένα διατάσσονται σε εξαγωνικό πλέγμα (Σχήμα 2.1) [2,4].



Σχήμα 2.1: Κρυσταλλική δομή γραφενίου [4].

Επιπλέον, αποτελεί τη βασική κρυσταλλική δομή από την οποία δομούνται οι διάφορες γραφιτικές δομές, όπως ο ίδιος ο γραφίτης, οι νανοσωλήνες άνθρακα και τα φουλλερένια [4].

Όσον αφορά στους δεσμούς μεταξύ των ατόμων άνθρακα, είναι ισχυροί ομοιοπολικοί δεσμοί (σ δεσμοί), οι οποίοι οφείλονται στην sp² υβριδοποίηση ανάμεσα σε ένα s και δύο p τροχιακά (τα p_x , p_y). Στην υβριδοποίηση αυτή οφείλεται και η επίπεδη δομή του γραφενίου. Λόγω του ότι οι δεσμοί αυτοί είναι ισχυροί, είναι πάρα πολύ μεγάλη και η σκληρότητα του γραφενίου αλλά και η μηχανική αντοχή του [4].

* Γραφίτης

Στον γραφίτη, σε αντίθεση με το διαμάντι, τα άτομα άνθρακα έχουν δομή στοιβάδων / επιπέδων (planes). Σε κάθε στοιβάδα τα άτομα άνθρακα σχηματίζουν μεταξύ τους ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς (σ, π δεσμούς) που προκύπτουν από την επικάλυψη τριών sp² υβριδικών τροχιακών κάθε ατόμου άνθρακα σε τριγωνική διάταξη και διατάσσονται σε εξαγωνικούς δακτυλίους. Οι στοιβάδες συγκρατούνται μεταξύ τους με ασθενείς δυνάμεις τύπου Van der Waals, με αποτέλεσμα ο γραφίτης να εμφανίζει χαμηλή αντοχή σε διάτμηση και τα επίπεδα (οι στοιβάδες) να αποσχίζονται εύκολα. Καταλαβαίνει κανείς λοιπόν, ότι ο γραφίτης μπορεί να υποστεί εύκολα στρεβλώσεις και μάλιστα μόνιμες [2,3].

Στο Σχήμα 2.2 φαίνεται η δομή του κρυστάλλου του αδάμαντα και του γραφίτη.



Σχήμα 2.2: (a) Δομή κρυστάλλου αδάμαντα, (b) Δομή τέλειου κρυστάλλου γραφίτη [2].

Φουλλερένια

Τα φουλλερένια αποτελούνται από άτομα άνθρακα οι δεσμοί μεταξύ των οποίων είναι ισχυροί ομοιοπολικοί (σ δεσμοί) και οφείλονται σε sp^2 υβριδοποίηση. Τα άτομα άνθρακα διατάσσονται σε πεντάγωνα ή εξάγωνα, με τέτοιο τρόπο ώστε να σχηματίζουν ένα σφαιρικό μόριο, κενό στο εσωτερικό του. Από τα πιο γνωστά φουλλερένια είναι αυτά που αποτελούνται από 60 ή 70 άτομα άνθρακα (C₆₀, C₇₀) [2, 3].

Στο Σχήμα 2.3 παρατίθενται οι αλλοτροπικές μορφές άνθρακα, οι οποίες δομούνται από την κρυσταλλική δομή του γραφενίου.



Σχήμα 2.3: Αλλοτροπικές μορφές άνθρακα. a. Αδάμαντας, b. Φουλλερένιο C₆₀, c. Γραφίτης, d. Φουλλερένιο C₅₄₀, e. Φουλλερένιο C₇₀, f. Μονοφλοιϊκός νανοσωλήνας άνθρακα [5], Δόμηση των φουλλερενίων, των νανοσωλήνων άνθρακα και του γραφίτη από το γραφένιο [4].

* Νανοΐνες Άνθρακα (Carbon Nanofibers, CNFs)

Οι νανοΐνες άνθρακα αποτελούνται από γραφιτικά στρώματα, τοποθετημένα με συγκεκριμένο προσανατολισμό ως προς τον άξονα της ίνας ενώ υπάρχουν διάφοροι τύποι νανοϊνών άνθρακα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.4 [2].



Σχήμα 2.4: Διάφοροι τύποι νανοϊνών. α,β. Αιμοπετάλιο, γ,δ. Ψαροκόκκαλο, ε. Κορδέλα, στ. Στοιβαγμένοι κώνοι [2].

Navoσωλήνες Άνθρακα (Carbon Nanotubes, CNTs)

Οι νανοσωλήνες αποτελούν ένα υποπροϊόν του φουλλερενίου. Είναι φτιαγμένοι από φύλλα γραφενίου και το σχήμα τους είναι κυλινδρικό (Σχήμα 2.5α). Ο τρόπος αναδίπλωσής τους επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητές τους και τα άκρα των νανοσωλήνων καλύπτονται από ημισφαιρικές δομές φουλλερενίων (Σχήμα 2.5β) [2,6].

Υπάρχουν δύο τύποι νανοσωλήνων:

Οι πολυφλοιϊκοί, όπου ένας νανοσωλήνας βρίσκεται στο κέντρο και περιβάλλεται από ένα ή περισσότερα φύλλα γραφενίου με αυξανόμενες διαμέτρους. Οι μονοφλοιϊκοί, όπου αποτελούνται από έναν μόνο νανοσωλήνα χωρίς επιπλέον φύλλα γραφενίου γύρω του [2,6].



Σχήμα 2.5: α. Κυλινδρικό σχήμα νανοσωλήνων, β. Τερματισμός νανοσωλήνων με ημισφαιρικές δομές φουλλερενίων [2].

2.2. Γενικά για τις ίνες άνθρακα

Οι ίνες άνθρακα παράγονται με θερμική επεξεργασία πρόδρομων ινών σε υψηλή θερμοκρασία (1000 - 1500 °C) σε αδρανή ατμόσφαιρα (πυρόλυση). Από περαιτέρω επεξεργασία τους σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 2000 °C προκύπτουν ίνες, οι οποίες έχουν γραφιτική δομή. Τέτοιες ίνες άνθρακα αποτελούνται η κάθε μία από ένα σύνολο γραφιτικών ταινιών (φύλλων) και συνήθως χρησιμοποιούνται ως μέσα ενίσχυσης σε μήτρες φαινολικές, εποξειδικές, μεταλλικές ή κεραμικές [5,7].

Οι ίνες άνθρακα παρουσιάζουν πολύ μεγάλο ενδιαφέρον, καθώς χρησιμοποιούμενες συνδυάζουν μικρό βάρος, υψηλή αντοχή και μεγάλη ακαμψία. Γι' αυτούς τους λόγους το εύρος εφαρμογών τους είναι πάρα πολύ μεγάλο. Συναντώνται σε απλά αξεσουάρ διαφόρων σπορ όπως το σκι, μέχρι και σε αεροσκάφη ή διαστημόπλοια [5].

Η ανωτερότητα των ινών άνθρακα οφείλεται ακριβώς στην ύπαρξη του άνθρακα και στους δεσμούς του με τα άλλα άτομα άνθρακα γύρω του. Ο γραφίτης απαρτίζεται από ανισότροπους κρυσταλλίτες οι οποίοι προσανατολίζονται παράλληλα με τον άξονα των ινών και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη μεγάλη αντοχή τους σε θραύση, τη σταθερότητα και τον χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής σε αυτή τη διεύθυνση. Επίσης, κατά μήκος του γραφιτικού επιπέδου το μέτρο ελαστικότητας είναι πολύ υψηλό, λόγω των πολύ ισχυρών ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ των ατόμων άνθρακα των εξαγωνικών δακτυλίων του γραφιτικού επιπέδου. Το αντίθετο συμβαίνει μεταξύ των γειτονικών γραφιτικών επιπέδων, λόγω των ασθενών δυνάμεων Van der Waals. Καθώς οι δυνάμεις είναι ασθενείς το μέτρο ελαστικότητας είναι υποβαθμισμένο στην διεύθυνση αυτή [8].

2.3. Πρόδρομα υλικά για την παραγωγή των ινών άνθρακα

Ως πρόδρομα υλικά για την παραγωγή ινών άνθρακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορα υλικά όπως το πολυακρυλονιτρίλιο (PAN), η μασοφασική πίσσα (Pitch), η κυτταρίνη (Cellulose), η λιγνίνη (Lignin), το μετάξι (Silk), η χιτοζάνη (Chitosan) ή ο ευκάλυπτος (Eucalyptus) και άλλα πολυμερή όπως το πολυστυρένιο, το πολυαμίδιο και η πολυβινυλική αλκοόλη [9].

Τα βασικά στάδια για την παραγωγή ινών άνθρακα είναι τα παρακάτω:

- Νηματοποίηση/Οζείδωση: σε αυτό το στάδιο πραγματοποιείται η οξείδωση της πρόδρομης ίνας, σε θερμοκρασία 200 400 °C [7].
- Σταθεροποίηση της ίνας: η διαδικασία αυτή επιτρέπει την προστασία της ίνας, ώστε να μην τηχθεί, λόγω της επικρατούσας θερμοκρασίας η οποία είναι πολύ υψηλή [5].
- Ανθρακοποίηση: η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται σε θερμοκρασία μικρότερη των 1600 °C και έτσι απομακρύνονται H₂, O₂, N₂ καθώς και άλλα μη ανθρακικά στοιχεία [7].
- Γραφιτοποίηση: κατά τη γραφιτοποίηση, η οποία λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 3000 °C, η ίνα αποκτά πολύ υψηλό μέτρο ελαστικότητας και έχει πλέον πολύ πιο υψηλές αντοχές [5].

Όσον αφορά στις ίνες άνθρακα, οι οποίες προέρχοται από φυσικές ίνες, όπως μεταξιού, χιτοζάνης ή ευκάλυπτου έχει παρατηρηθεί κατά τη χρήση τους ότι παρόλο που μειώνουν το κόστος παραγωγής, οδηγούν σε ίνες άνθρακα με πολύ χαμηλές μηχανικές ιδιότητες. Επομένως, δεν προτιμάται η παραγωγή τέτοιων ινών άνθρακα [9].

Οι προερχόμενες ίνες από πολυμερή με μεγάλη περιεκτικότητα σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες χρήζουν περαιτέρω έρευνας, καθώς από τη μία αποτελούν ίνες με υψηλή απόδοση σε άνθρακα, από την άλλη όμως το κόστος επεξεργασίας τους είναι πολύ μεγάλο [9].

2.3.1. Ίνες από πολυακρυλονιτρίλιο (PAN)

Το πολυακρυλονιτρίλιο (PAN) αποτελεί μία πρόδρομη ένωση για την παραγωγή ινών άνθρακα που χρησιμοποιείται ευρέως σε βιομηχανική κλίμακα. Οι ίνες αυτές βρίσκουν εφαρμογή στην αεροδιαστημική, καθώς και στην αυτοκινητοβιομηχανία [10].

Παρακάτω παρουσιάζεται η δομή των μακρομορίων του πολυμερούς PAN. (Σχήμα 2.6)



Σχήμα 2.6: Η δομή του μακρομορίου του ΡΑΝ [11].

Ένα πολύ μεγάλο πλεονέκτημα των ινών που προέρχονται από PAN είναι η υψηλή τιμή της μέγιστης παραμόρφωσής τους (ε = 3%) για μέτρο ελαστικότητας Ε = 220 GPa. Λόγω αυτού του πλεονεκτήματος των ινών πολυακριλονιτριλίου, σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας στα οποία χρησιμοποιούνται ως μέσο ενίσχυσης, παρουσιάζουν πολύ μεγάλη αντοχή σε κρούσεις. Επιπλέον, τέτοιες ίνες παρουσιάζουν πολύ υψηλό μέτρο ελαστικότητας (μεγαλύτερο από 450 GPa), μεγάλη αντοχή σε θλίψη, πολύ υψηλή αντοχή εφελκυσμού (μεγαλύτερη από 3 GPa), καθώς επίσης και ικανοποιητική απόδοση σε άνθρακα (50 - 60%) [5,10].

Ο σχηματισμός της δομής των ινών με πρόδρομη ένωση το PAN ακολουθεί τα παρακάτω βασικά βήματα. Με την αφυδρογόνωση στους 400 - 600 °C τα κυκλοποιημένα μόρια του PAN ενώνονται μεταξύ τους και σχηματίζουν μία δομή μορφής κορδέλας, ενώ με την απομάκρυνση του αζώτου στους 600 - 1300 °C οι κορδέλες σχηματίζουν δομή μορφής φύλλων (Σχήμα 2.7) [10].



Σχήμα 2.7: Σχηματική απεικόνιση τους δομής των ινών άνθρακα από PAN [10].

Περαιτέρω αύξηση τους θερμοκρασίας ευνοεί και την ακόμα μεγαλύτερη ανάπτυξη της γραφιτικής δομής των ινών άνθρακα λόγω της συνεχόμενης απομάκρυνσης του αζώτου (N₂) [10].

Ακολουθώντας το μοντέλο που περιέγραψαν οι Butler και Diefendorf [12] οι ίνες από PAN αποτελούνται από ένα περίβλημα και τον πυρήνα στο εσωτερικό του. Η συγκεκριμένη περιγραφή αναφέρεται σε ίνες τύπου Ι, οι οποίες έχουν υποστεί υψηλή θερμική επεξεργασία με τελική θερμοκρασία 2000 - 3000 °C. Σε αυτές οι κρύσταλλοι γραφίτη στο εξωτερικό περίβλημα είναι περισσότερο προσανατολισμένοι από αυτούς του πυρήνα. Επίσης, οι Watt και Johnson [12] εξετάζοντας διαμήκεις τομές τέτοιων ινών αναφέρθηκαν και αυτοί στην ύπαρξη περιβλήματος - πυρήνα και μάλιστα κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ο πυρήνας προέρχεται από μη οξειδωμένο PAN ενώ το περίβλημα από πλήρως σταθεροποιημένο PAN [12].

Οπτικοί χαρακτηρισμοί έχουν δείξει ότι οι ίνες έχουν κυκλική διατομή και εφόσον είναι σταθεροποιημένες πλήρως οι κρύσταλλοι προσανατολίζονται περιφερειακά. Όταν το υλικό δεν είναι πλήρως σταθεροποιημένο ο προσανατολισμός των κρυστάλλων είναι ακτινικός. Επιπλέον, ίνες οι οποίες έχουν διατομή σχήματος οστού φάνηκε ότι στο εξωτερικό περίβλημα οι κρύσταλλοι ήταν προσανατολισμένοι παράλληλα με την επιφάνεια της ίνας, ενώ στον πυρήνα ο προσανατολισμός (Σχήμα 2.8α, β, γ) [12].

Μία διαφορετική εκδοχή της δομής των ινών άνθρακα από PAN έδωσαν οι Barnet και Noor [12]. Οι τελευταίοι ακολουθώντας την τεχνική χάραξης ιόντων και μελετώντας τα δείγματα που είχαν με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, παρατήρησαν ότι στο περίβλημα ο κρυσταλλικός προσανατολισμός ήταν παράλληλος στην επιφάνεια των ινών, ενώ στο εσωτερικό οι κρύσταλλοι ήταν προσανατολισμένοι ακτινικά και ανάμεσά τους παρεμβάλλονταν μεγάλα κενά (Σχήμα 2.8δ) [12].



Σχήμα 2.8: α. Περιφερειακός προσανατολισμός κρυστάλλων, β. Ακτινικός προσανατολισμός κρυστάλλων, γ. Ίνα με διατομή σχήματος οστού, δ. Μοντέλο Barnet - Noor [12].

2.3.2. Ίνες από πίσσα

Η πίσσα είναι ένα ιξωδοελαστικό πολυμερές. Όσον αφορά στη σύνθεσή της, αυτή διαφέρει ανάλογα με την πηγή προέλευσής της και την επεξεργασία που υφίσταται, ενώ μπορεί να περιλαμβάνει εκατοντάδες δακτυλιοειδείς αρωματικές ενώσεις. Η πίσσα παράγεται κυρίως από την ξηρά απόσταξη του άνθρακα ή τη διύληση του πετρελαίου [13].

Οι ίνες που προέρχονται από πίσσα έχουν απόδοση σε άνθρακα μέχρι και 85%. Από τη μία εμφανίζουν πολύ υψηλό μέτρο ελαστικότητας λόγω της γραφιτικής τους φύσης και από την άλλη συγκρινόμενες με της ίνες πολυακρυλονιτριλίου εμφανίζουν πιο χαμηλές αντοχές σε καταπονήσεις κάθετα στη διεύθυνσή τους [10].

Η μεσοφασική πίσσα αποτελείται από υγρούς κρυστάλλους στους οποίους τα μόρια στοιβάζονται σε επίπεδες δομές. Κατά την δημιουργία της ίνας, τα μόρια αυτά διατάσσονται με τέτοιο τρόπο ώστε οι κρύσταλλοι να προσανατολίζονται παράλληλα με τον άξονά της. Αυτοί οι προσανατολισμοί μπορούν να έχουν διαφορετικούς σχηματισμούς, χαρακτηριστικούς για τις ίνες από μεσοφασική πίσσα. Οι μακροδομές αυτές παραμένουν κατά τα στάδια της ανθρακοποίησης και της γραφιτοποίησης (Σχήμα 2.9) [14].



Σχήμα 2.9: Οι μακροδομές που προκύπτουν κατά την ινοποίηση με πρόδρομη ένωση τη μεσοφασική πίσσα [15].

Σε αντίθεση με την μακροδομή των ινών, η μικροδομή τους αλλάζει κατά την ανθρακοποίηση και την γραφιτοποίησή τους. Στους 1300 °C τα επίπεδα μόρια της πίσσας σχηματίζουν δομή εξαμελούς δακτυλίου και ταυτόχρονα ξεδιπλώνονται, ενώ σε θερμοκρασίες 2000 °C και πάνω εμφανίζουν δομή γραφίτη (Σχήμα 2.10) [14].



Σχήμα 2.10: Μεταβολή της μικροδομής των ινών από μεσοφασική πίσσα κατα τη διάρκεια της ανθρακοποίησης και της γραφιτοποίησης [14].

2.3.3. Ίνες από κυτταρίνη

Οι ίνες άνθρακα προερχόμενες από κυτταρίνη περιέχουν 44,4% διοξείδιο του άνθρακα, ενώ η απόδοσή τους σε άνθρακα είναι μόνο 25 έως 30% [10]. Κατά την παραγωγή τους στο στάδιο της σταθεροποίησης και σε θερμοκρασία 240 - 400 °C, παρατηρείται σχηματισμός αρωματικών δακτυλίων. Οι δακτύλιοι αυτοί αργότερα κατά την ανθρακοποίηση και σε υψηλότερες θερμοκρασίες (400 - 700 °C) σχηματίζουν δομή ταινιών, η οποία είναι παρόμοια με τη δομή γραφιτικών επιπέδων. Τέλος, στο στάδιο της γραφιτοποίησης, η οποία πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες των ινών [16].

2.4. Κατηγοριοποίηση των ινών άνθρακα

Οι ίνες άνθρακα μπορούν να κατηγοριοποιηθούν με βάση τρία χαρακτηριστικά τους.

I. Με βάση την αντοχή τους σε εφελκυσμό και το μέτρο ελαστικότητάς τους διακρίνονται κατά IUPAC σε:

- Τνες άνθρακα με μέτρο ελαστικότητας μεγαλύτερο των 500 GPa, δηλαδή σε ίνες πολύ υψηλού μέτρου ελαστικότητας, τύπου UHM (Ultra High Modulus).
- Τνες άνθρακα με μέτρο ελαστικότητας 300 500 GPa και επιπλέον λόγο αντοχής / μέτρο ελαστικότητας < 1%, δηλαδή σε ίνες υψηλού μέτρου ελαστικότητας, τύπου HM (High Modulus).</p>
- Τνες άνθρακα με μέτρο ελαστικότητας 200 300 GPa και επιπλέον λόγο αντοχής / μέτρο ελαστικότητας > 1·10⁻², δηλαδή σε ίνες ενδιάμεσου μέτρου ελαστικότητας, τύπου IM (Intermediate Modulus).
- Τνες άνθρακα με μέτρο ελαστικότητας μικρότερο των 100 GPa και επιπλέον με αντοχή εφελκυσμού μεγαλύτερη των 3 GPa, δηλαδή σε ίνες χαμηλού μέτρου ελαστικότητας, τύπου HT (Low Modulus and High Tensile).
- Ίνες άνθρακα με αντοχή εφελκυσμού μεγαλύτερη των 4.5 GPa, δηλαδή σε ίνες με πολύ υψηλή αντοχή εφελκυσμού, τύπου SHT (Super High Tensile) [16].

ΙΙ. Με βάση το υλικό της πρόδρομης ίνας διακρίνονται σε:

- Ίνες άνθρακα βασισμένες στην αναγεννημένη κυτταρίνη (Rayon based carbon fibers).
- Ίνες άνθρακα βασισμένες στο πολυακρυλονιτρίλιο (PAN based carbon fibers).
- Ίνες άνθρακα βασισμένες στην πίσσα (Pitch based carbon fibers).
- Ίνες άνθρακα βασισμένες στην μεσοφασική πίσσα (Mesophase Pitch based carbon fibers).
- Ίνες άνθρακα βασισμένες στην ισοτροπική πίσσα (Isotropic Pitch based carbon fibers).
- Τνες άνθρακα ανεπτυγμένες από την αέρια φάση (Gas phase grown carbon fibers)
 [16].

III. Με βάση την μέγιστη θερμοκρασία επεξεργασίας τους διακρίνονται σε:

- Ίνες τύπου Ι, δηλαδή σε ίνες άνθρακα υψηλής θερμικής επεξεργασίας ΗΤΤ (High Heat Treatment carbon fibers), για τις οποίες η τελική θερμική επεξεργασία λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 2000 - 3000 °C. Τέτοιες είναι οι ίνες άνθρακα υψηλού μέτρου ελαστικότητας και περιέχουν άνθρακα περισσότερο από 99% κ.β.
- Τνες τύπου ΙΙ, δηλαδή σε ίνες άνθρακα ενδιάμεσης θερμικής επεξεργασίας ΙΗΤ (Intermediate Heat Treatment carbon fibers), για τις οποίες η τελική θερμική επεξεργασία

λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 500 - 1500 °C (το πιο σύνηθες είναι 1000 °C). Τέτοιες είναι οι ίνες άνθρακα υψηλής αντοχής και περιέχουν άνθρακα περισσότερο 91 - 99% κ.β.

Τνες τύπου ΙΙΙ, δηλαδή σε ίνες άνθρακα χαμηλής θερμικής επεξεργασίας LHT (Low Heat Treatment carbon fibers), για τις οποίες η τελική θερμική επεξεργασία λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες μικρότερες των 1000 °C. Τέτοιες είναι οι ίνες άνθρακα χαμηλής αντοχής, χαμηλού μέτρου ελαστικότητας και περιέχουν άνθρακα 90% κ.β. [16].

2.5. Εφαρμογές ινών άνθρακα

Οι ίνες άνθρακα παρουσιάζουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών σε διάφορους τομείς, οι βασικότεροι εκ των οποίων είναι η βιομηχανία, η βιοϊατρική και η αεροναυπηγική.

Πιο συγκεκριμένα, στη βιομηχανία οι ίνες άνθρακα που έχουν υποστεί οξείδωση (Oxidized Pan Fiber, OPF) μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αντιαναφλεκτικά μέσα σε ρουχισμό εργασίας για προστασία από σπινθήρες ή τηγμένα μέταλλα, καθώς επίσης και ως ηλεκτρική μόνωση καλωδίων κι αυτό γιατί μπορούν να αντέξουν για πάνω από πέντε λεπτά χωρίς να πάρουν φωτιά [11].

Στην αυτοκινητοβιομηχανία χρησιμοποιούνται ως υλικά τριβής και μέσα ενίσχυσης σε φαινολικές ρητίνες προς αντικατάσταση του αμιάντου, με σκοπό την παραγωγή συμπλέκτη και φρένων. Όσον αφορά τα ύφασματα ενεργού άνθρακα (Activated Carbon Cloth, ACC), αξιοποιούνται σε αμυντικές εφαρμογές οι οποίες έχουν να κάνουν με πυρηνικά, βιολογικά ή χημικά (Nuclear, Biological, Chemical, NBC) κατασκευάζοντας από αυτά φίλτρα υφασμάτων ενεργού άνθρακα τα οποία χρησιμοποιούνται σε αναπνευστήρες, μάσκες ή κλειστά συστήματα κλιματισμού. Επιπλέον, συναντώνται ως προσροφητικά υλικά για προσρόφηση οργανικών μορίων, ατμών και ακαθαρσιών [10]. Με τη βοήθειά τους υπάρχει δυνατότητα ελέγχου των οσμών, δυνατότητα ανάκτησης διαλυτών ή καθαρισμού υγρών, όπως η αφαίρεση του Cl₂ από το νερό. Ακόμα είναι δυνατή η ανάκτηση πολύτιμων, μετάλλων όπως του χρυσού από υγρά απόβλητα [11].

Στην ιατρική βρίσκουν εφαρμογή σε επιδέσμους, ώστε να αποφεύγεται η δυσοσμία σε περιπτώσεις σαν αυτή με μόνιμα τεχνητά ανοίγματα στο σώμα , στη μείωση της προσρόφησης των αναισθητικών, στις μάσκες προσώπου στα χειρουργεία και στον καθαρισμό του αίματος. Στην βιοϊατρική οι ίνες άνθρακα αξιοποιούνται ως εμφυτεύματα για τους τένοντες και για συνδέσμους στα γόνατα. Αυτό έχει εφαρμοστεί σε πρόβατα και κουνέλια χρησιμοποιώντας ίνες τύπου Ι, οι οποίες είναι ισχυρότερες και δεν έχουν παρουσιάσει προβλήματα βιοσυμβατότητας. Επίσης, έρευνες έχουν αποδείξει ότι το φωσφορικό ασβέστιο ενισχυμένο με ίνες άνθρακα είναι ένα πολύ καλό βιοϋλικό για την αντικατάσταση οστών [11].

Στον τομέα της αεροναυπηγικής μία από τις εφαρμογές των ινών άνθρακα είναι η χρήση τους για πυροπροστασία είτε ως αντιαναφλεκτικό υλικό στα καθίσματα των αεροσκαφών, είτε ως μονωτικό στρώμα μεταξύ της εξωτερικής επιφάνειας του αεροσκάφους και των πάνελ στο εσωτερικό της καμπίνας τους. Αποτέλεσμα είναι η αντοχή στη φωτιά, η υψηλή θερμική μόνωση και τα χαμηλά επίπεδα εκπεμπόμενου καπνού σε περίπτωση πυρκαγιάς [11].

Επίσης, χρησιμοποιούνται σε κυψέλες καυσίμων ως ηλεκτρόδια. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, σημαντική βελτίωση στην απόδοσή τους, καθώς μετατρέπουν μέσω μιας χημικής αντίδρασης με οξυγόνο ή άλλο οξειδωτικό παράγοντα τη χημική ενέργεια του καυσίμου σε ηλεκτρική [10]. Ωστόσο, εφαρμογές των ινών άνθρακα μπορεί να συναντήσει κανείς και σε αντικέιμενα που χρησιμοποιεί στην καθημερινή του ζωή, όπως σε αξεσουάρ διαφόρων σπορ.



Σχήμα 2.11: (αριστερά) Ρακέτες του τέννις κατασκευασμένες με τεχνολογία ανθρακονημάτων [17], (δεξιά) Μάσκα φίλτρου ενεργού άνθρακα, η οποία προστατέυει από σωματίδια και αναθυμιάσεις.

2.6. Άλλα μέσα ενίσχυσης

Ως μέσα ενίσχυσης, πέρα από τις ίνες που προαναφέρθηκαν χρησιμοποιούνται και τα παρακάτω:

* Τνες γυαλιού

Οι ίνες γυαλιού κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες, τις ινοποιήσιμες/κλωστοϋφαντουργικές και τις μη ινοποιήσιμες. Οι ίνες γυαλιού της πρώτης κατηγορίας είναι κατάλληλες για την ενίσχυση πολυμερών [18]. Ενισχυμένα πλαστικά με ίνες γυαλιού (Glass - Reinforced Plastics, GRP) χρησιμοποιούνται στην οικοδομική και κατασκευαστική βιομηχανία ως επένδυση ή ενσωματωμένα σε δομικά υλικά, στην βιομηχανία μεταφορών και την αεροδιαστημική βιομηχανία. Η αντοχή των ινών γυαλιού μειώνεται όταν στο περιβάλλον υπάρχει υγρασία και τα σύνθετα υλικά ενισχυμένα με αυτές τις ίνες είναι ευαίσθητα όταν υποβάλλονται σε σταθερό φορτίο για μεγάλο χρονικό διάστημα καθώς είναι εύκολη η δημιουργία ρωγμών [19]. Οι ίνες γυαλιού έχουν υψηλή αντοχή εφελκυσμού, αλλά χαμηλό μέτρο ελαστικότητας. Το τελευταίο χαρακτηριστικό αποτελεί μειονέκτημα για τη χρησιμοποίησή τους σε εφαρμογές προηγμένης τεχνολογίας. Από την άλλη μεριά, είναι σημαντικά φθηνότερες σε σχέση με τις ίνες άνθρακα, τις πολυαραμιδικές ίνες κλπ. και χρησιμοποιούνται ευρέως σε εφαρμογές συμβατικής τεχνολογίας (κατασκευή σκαφών, δεξαμενών αποθήκευσης υγρών κλπ. από ενισχυμένο πολυεστέρα με ίνες γυαλιού).

(Πολυ)αραμιδικές ίνες

Οι πολυαραμιδικές ή αραμιδικές ίνες παράγονται από συνθετικά οργανικά πολυμερή χαμηλού μοριακού βάρους. Οι ίνες αυτές ονομάζονται ίνες τρίτης γενιάς, καθώς αποτελούν νέα υλικά υψηλών αποδόσεων και λειτουργιών τα οποία παίζουν σημαντικό ρόλο στα διάφορα πεδία της υψηλής τεχνολογίας. Επίσης, είναι ίνες υψηλού μέτρου ελαστικότητας (> 55 GPa) και υψηλών αντοχών (αντοχή εφελκυσμού > 2.5 GPa). Τέτοιες ίνες είναι οι ίνες Kevlar και Nomex της Du Pont, οι οποίες αποτελούνται από ενώσεις δακτυλίων βασισμένες στη δομή του βενζολίου (συμμετρικά μόρια) [18,19].

Άλλες οργανικές ίνες

Γενικά, στην κατηγορία των οργανικών ινών ανήκουν οι φυσικές και οι τεχνητές ίνες. Φυσικές ίνες είναι αυτές οι οποίες έχουν φυτική, ζωική ή ορυκτολογική προέλευση. Οι φυτικές ίνες προέρχονται από κυτταρίνη, οι ζωικές από μετάξι ή το τρίχωμα κάποιων ζώων (μαλλί) και οι ορυκτολογικής προέλευσης από αμίαντο. Τεχνητές ίνες είναι αυτές που προέρχονται από φυσικά ή συνθετικά οργανικά πολυμερή. Από φυσικά οργανικά πολυμερή παράγονται με κατάλληλη επεξεργασία οι ίνες αναγεννημένης κυτταρίνης (ραιγιόν), οι ίνες οξικής κυτταρίνης, οι καζεϊνικές και οι ζεϊνικές ίνες. Πέρα από τις αραμιδικές ίνες, οι οποίες αναφέρθηκαν παραπάνω, στην κατηγορία των οργανικών ινών που προέρχονται από συνθετικά οργανικά πολυμερή όπως το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο, ανήκουν οι ίνες πολυαμιδίου 6,6 ή Nylon 6,6 και πολυαμιδίου 6 ή Nylon 6 οι οποίες χρησιμοποιούνται ευρέως σε πάρα πολλές εφαρμογές, οι πολυεστερικές, οι πολυακρυλικές ίνες κλπ. [18,20].

Κεραμικές ίνες

Οι κεραμικές ίνες είναι κατάλληλες για εφαρμογές στις οποίες αναπτύσσονται υψηλές θερμοκρασίες. Είναι θερμικά ευσταθείς και εμφανίζουν υψηλή αντοχή. Ευρέως χρησιμοποιούμενες είναι οι ίνες καρβιδίου του πυριτίου (SiC) και κεραμικές ίνες αλούμινας (Al₂O₃) [8].

Μεταλλικές ίνες (ίνες βορίου)

Οι ίνες βορίου ανήκουν στις μεταλλικές ίνες. Τα σύνθετα υλικά ενισχυμένα με ίνες βορίου χρησιμοποιούνται σε στρατιωτικά αεροσκάφη, σε διαστημικά λεωφορεία καθώς και στα αξεσουάρ διαφόρων σπορ. Οι ίνες βορίου πλεονεκτούν έναντι των άλλων ινών υψηλής απόδοσης, καθώς παρουσιάζουν καλύτερες ιδιότητες σε συμπίεση λόγω της μεγαλύτερης διαμέτρου τους, ενώ μειονεκτούν λόγω του υψηλού κόστους τους [19].

* Τνες φυσικών ορυκτών

Τέτοιες ίνες είναι αυτές από αμίαντο και μαρμαρυγία (Mica). Η μορφή τους είναι ινώδης ή φυλλώδης και είναι ένα πολύ φθηνό ενισχυτικό μέσο, όχι όμως και υψηλών προδιαγραφών. Οι ίνες αμιάντου προοδευτικά σε πολλές εφαρμογές τους αρχίζουν να αντικαθίστανται από ίνες άνθρακα [8].

Τριχίτες (Whiskers)

Οι τριχίτες έχουν μορφή νηματικών μονοκρυστάλλων. Το μήκος τους φτάνει μέχρι μερικά χιλιοστά και η διάμετρός τους είναι της τάξης του 1μm. Όσον αφορά στις μηχανικές τους ιδιότητες, συμπεριφέρονται σαν τέλειοι κρύσταλλοι. Οι τριχίτες που χρησιμοποιούνται συχνότερα ως μέσα ανίσχυσης προέρχονται από γραφίτη, αλούμινα, καρβίδιο του πυριτίου, νιτρίδιο του πυριτίου ή βηρυλλία [8].

🛠 Σωματίδια ως ενισχυτικά μέσα

Στα σύνθετα υλικά ως ενισχυτικά μέσα πέρα από τις ίνες χρησιμοποιούνται και σωματίδια διαφόρων υλικών με διαφορετική γεωμετρία, μέγεθος και σχήμα. Οι δύο κύριες κατηγορίες τέτοιων σωματιδίων είναι τα οργανικά και τα ανόργανα. Στα ανόργανα σωματίδια, ανήκουν τα σωματίδια από διάφορα ορυκτά, νιτρίδια (Si₃N₄), οξείδια (Al₂O₃) και στοιχεία όπως ο χαλκός (Cu) ή το πυρίτιο (Si). Στα οργανικά σωματίδια ανήκουν αυτά που προέρχονται από καρβίδια (SiC, B₄C) και από υλικά όπως τα άλευρα ξύλου ή καρπών, το ρύζι και άλλα. Ωστόσο, υπάρχουν και σωματίδια, τα οποία προέρχονται από συνθετικά υλικά όπως είναι το Carbon Black ή η πυριτία (SiO₂) [21].

2.7. Βιβλιογραφία

- [1] <u>http://www.scienceclarified.com/everyday/Real-Life-Earth-Science-Vol-3/The-Carbon-Cycle-How-it-works.html</u>
- [2] Κ.Α. Χαριτίδης, Η. Κούμουλος, Α.Φ. Τρομπέτα, "Τεχνολογίες παραγωγής και εφαρμογών υλικών με βάση τον άνθρακα", Σημειώσεις μαθήματος στα πλαίσια του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών "Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών".
- [3] Ιωάννης Χρ. Σιμιτζής, "Θερμοαναλυτικές μέθοδοι και θερμικές ιδιότητες υλικών", ΕΜΠ, Αθήνα, 2006, σελ. 18-23.
- [4] Φιλατζικιώτη Αναστασία Σοφία, "Χαρακτηρισμός στρωμάτων γραφενίου που παρασκευάσθηκαν μέσω μικρομηχανικής αποφλοίωσης γραφίτη", Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα, 2014.
- [5] Κουτρουμάνης Νικόλαος, "Χαρακτηρισμός ινών άνθρακος υψηλής αντοχής", Μεταπτυχιακή Εργασία, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, 2014.
- [6] P. Scharff, "New carbon materials for research and technology", 1997, 481-486.

- [7] Κ.Α. Χαριτίδης, "Τεχνολογίες παραγωγής με βάση τον άνθρακα. Πρόδρομες ενώσεις", Σημειώσεις μαθήματος στα πλαίσια του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών "Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών".
- [8] http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/C1_Sintheta_ilika.pdf
- [9] Soo-Jin Park and Gun-Young Heo, "Precursors and Manufacturing of Carbon Fibers", Springer, Dordrecht, 2015, pp. 31-66.
- [10] Soo-Jin Park, "Carbon Fibers", Springer, Dordrecht, 2015, pp. 254-258
- [11] Peter Morgan, "Carbon fibers and their composites", Taylor & Francis Group, New York, 2005, pp. 951-1032.
- [12] S. C. Bennett and D. J. Johnson, "Electron-Microscope studies of structural heterogeneity in pan-based carbon fibres", 1979, pp. 25-39.
- [13] M. G. Huson, "High-performance pitch-based carbon fibers", Gajanan Bhat, Woodhead Publishing, 2017, pp. 31-78.
- [14] Yutaka Arai, "Structure and Properties of Pitch-Based Carbon Fibers", Nippon Steel & Sumitomo Metal Technical Report, 59, 1993, pp. 65-70.
- [15] Wilhelm Ruland, "Carbon Fibers", "Advanced Materials", 2, 1990, pp. 528-536.
- [16] Παντελίτσα Χ. Γεωργίου, "Τροποποίηση εμπορικών και εργαστηριακά παραγόμενων ινών άνθρακα με ηλεκτροχημική επεξεργασία μέσω κυκλικής βολταμετρίας και χαρακτηρισμός συσχέτιση με τη δομή τους", Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα, 2011.
- [17] <u>http://tennisphilosophy.gr/shop/</u>
- [18] Ιωάννης Χρ. Σιμιτζής, "Τεχνολογία προηγμένων πολυμερών και συνθέτων υλικών (Σημειώσεις)", ΕΜΠ, Αθήνα, 2002, σελ. 74-76.
- [19] Krishan K. Chawla, "Composite Materials Science and Engineering", Springer, New York, 2012, pp. 16, 23-24, 41.
- [20] Philippe Boisse, "Composite reinforcements for optimum performance", Woodhead Publishing, 2011, pp. 8-9.
- [21] Μητρούση Μαρίνα Ειρήνη, "Μελέτη της μεταβολής της απόσβεσης πολυμερών και συνθέτων υλικών με την προσθήκη νανοσωματιδίων", Μεταπτυχιακή Εργασία, Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών "Επιστήμη και Τεχνολογία των Πολυμερών", Πάτρα, 2014.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

3.1. Γενικά περί συνθέτων υλικών

Οι απαιτήσεις, όσον αφορά κυρίως στις μηχανικές ιδιότητες των διαφόρων υλικών, τα τελευταία χρόνια, έχουν αυξηθεί σημαντικά. Επίσης, μεγάλη είναι και η απαίτηση για χρήση οικονομικότερων υλικών. Για αυτούς τους λόγους, περιορίστηκε η χρήση των συμβατικών υλικών και η επιστημονική κοινότητα στράφηκε στη μελέτη και κατασκευή νέων υλικών, τα σύνθετα υλικά (composite materials). Ως σύνθετο υλικό, μακροσκοπικά χαρακτηρίζεται το υλικό, το οποίο αποτελείται από δύο ή περισσότερες διακριτές φάσεις. Αυτές διαφέρουν ως προς τη μορφή, τη σύνθεση και τις ιδιότητές τους. Οι τελικές ιδιότητες του συνθέτου, είναι διαφορετικές από αυτές των υλικών που το απαρτίζουν [1].

Ένα τυπικό σύνθετο υλικό, αποτελείται από το φέρον υλικό (μήτρα), μέσα στην οποία υπάρχει μια φάση διασποράς, η οποία μπορεί να αποτελείται από σωματίδια, ίνες ή συνδυασμό αυτών. Η διεσπαρμένη φάση, αποτελεί το ενισχυτικό μέσο και είναι αυτό που προσδίδει στο σύνθετο βελτιωμένες ιδιότητες (μηχανικές, ηλεκτρικές, θερμικές κ.ά.). Το υλικό της μήτρας, συνήθως δεν είναι μεγάλης πυκνότητας και η συμμετοχή του στο σύνθετο είναι που διασφαλίζει την μέγιστη εκμετάλλευση των ιδιοτήτων του μέσου ενίσχυσης, καθώς και τη συνοχή του συνθέτου υλικού [2,1].

Στο Σχήμα 3.1, φαίνεται ο συνδυασμός ανά δύο των βασικών κατηγοριών υλικών (μέταλλα, πολυμερή και κεραμικά) και οι ομάδες συνθέτων που προκύπτουν από αυτά [2].



Σχήμα 3.1: Ομάδες συνθέτων υλικών [3].

3.2. Ταξινόμηση συνθέτων υλικών

Τα σύνθετα υλικά κατατάσσονται σε κατηγορίες, ανάλογα με τη μήτρα και ανάλογα με τη μορφή του μέσου ανίσχυσης.

Ανάλογα με τη μήτρα που χρησιμοποιείται, όπως προαναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 1, τα σύνθετα υλικά κατηγοριοποιούνται σε:

Σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας (Polymer Matrix Composites, PMC).

Τα πολυμερή που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μήτρες είναι τα θερμοπλαστικά, θερμοσκληρυνόμενα ή ελαστομερή. Ο λόγος για τον οποίο τα θερμοπλαστικά πολυμερή (πολυαιθυλένιο, πολυπροπυλένιο, πολυστυρένιο, κτλ.) παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον είναι γιατί κατά την επεξεργασία τους δεν γίνονται χημικές μεταβολές στη σύστασή τους. Από την άλλη, τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή, όπως οι εποξειδικές ρητίνες, είναι κατάλληλα για εφαρμογές που απαιτείται αντοχή σε υψηλότερη θερμοκρασία, καθώς έχουν την καλύτερη αντοχή στη θερμοκρασία (μέχρι 250 °C). Η αντοχή στη θερμοκρασία των πολυεστερικών ρητινών ή των ρητινών φαινόλης - φορμαλδεΰδης είναι λίγο μικρότερη [1].

Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας (Metallic Matrix Composites, MMC).

Τα μέταλλα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μήτρες είναι κράματα, όπως αλουμινίου μέχρι τους 450 °C, τιτανίου μέχρι τους 700 °C και για ακόμα μεγαλύτερες θερμοκρασίες χρησιμοποιούνται κράματα που περιέχουν κοβάλτιο ή νικέλιο [1].

Σύνθετα υλικά κεραμικής μήτρας (Ceramic Matrix Composites, CMC).

Τα κεραμικά χρησιμοποιούνται ως μήτρες όταν η θερμοκρασία μορφοποίησης του συνθέτου είναι πάρα πολύ υψηλή. Η κεραμική μήτρα μπορεί να προέρχεται από το καρβίδιο του πυριτίου (SiC), την αλούμινα (Al₂O₃xH₂O), τη ζιρκονία (ZrO₂), το μουλίτη (η σύνθεση της φάσης των στερεών διαλυμάτων του μουλίτη αποδίδεται από τον χημικό τύπο Al(Si_{2-x})Al_xO($_{1.5-x/2}$) όπου το x λαμβάνει τιμές από 1,25 μέχρι 1,40 για την περιοχή των μουλιτών με αναλογία Al₂O₃ / SiO₂ από 3 / 2 μέχρι 2 / 1) ή άλλες αργιλοπυριτικές ενώσεις. Παρόλο που τα σύνθετα υλικά κεραμικής μήτρας αντέχουν σε πάρα πολύ υψηλές θερμοκρασίες, μία απότομη μεταβολή της θερμοκρασίας μπορεί να προκαλέσει τη θραύση τους (υφίστανται θερμικά σοκ) [1,4].

Επίσης, ανάλογα με τη μορφή του μέσου ενίσχυσης τα σύνθετα υλικά κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες:

- Ινώδη σύνθετα (fibrous composites): Με τις ίνες ενίσχυσης να είναι προδιαποτισμένες στο υλικό της μήτρας.
- Στρωματικά σύνθετα (laminated composites): Με τις ίνες τοποθετημένες σε επάλληλες στρώσεις.
- Κοκκώδη σύνθετα (particulate composites): Με το μέσο ενίσχυσης να είναι σε μορφή σωματιδίων διασκορπισμένων στο υλικό της μήτρας [3].

Επιπλέον, τα ινώδη σύνθετα υλικά ανάλογα με τον προσανατολισμό και τη διάταξη των ινών μέσα στη μήτρα διακρίνονται σε ινώδη σύνθετα:

- Μονής κατεύθυνσης, στα οποία οι ίνες έχουν όλες παράλληλο προσανατολισμό.
- Πολλαπλής κατεύθυνσης, στα οποία οι διευθύνσεις των ινών είναι διαφορετικές [3].

Τα ινώδη σύνθετα υλικά πολλαπλής κατεύθυνσης κατατάσσονται στις ακόλουθες υποομάδες, η οποίες παριστάνονται σχηματικά στο Σχήμα 3.2.

- Σύνθετα με ίνες τυχαίας διεύθυνσης.
- Σύνθετα με ίνες σε πλέξη ύφανσης.
- Σύνθετα με ίνες σε τρισορθογώνια ύφανση [3].

Ακόμα μία κατηγοριοποίηση των ινωδών συνθέτων υλικών, γίνεται με βάση το λόγο μήκους (1) προς τη διάμετρο (d) των ινών, οι οποίες χαρακτηρίζονται ως εξής:

- Συνεχείς ίνες ή μεγάλου μήκους (continuous fibers), όταν ισχύει ότι $1/d \ge 100$.
- * Ασυνεχείς ίνες ή κοντές (discontinuous fibers), όταν ισχύει ότι 1 / d < 100.
- * Νηματίδια ή τριχίτες (whiskers), όταν ισχύει ότι d < 1μm και $l \approx 100$ μm [3].

<u>Παρατήρηση</u>: Οι κοντές ίνες, λόγω του μικρού μήκους τους, δεν δύναται να διευθετηθούν με παράλληλο προσανατολισμό αλλά διατάσσονται συνήθως με τυχαίο προσανατολισμό [2].



Σχήμα 3.2: Τρόποι διευθέτησης των ινών στα ινώδη σύνθετα υλικά: (a) ίνες με παράλληλο προσανατολισμό, (β) ίνες τυχαίου προσανατολισμού, (γ) ίνες σε πλέξη ύφανσης και (δ) ίνες σε τρισορθογώνια πλέξη [2].

3.3. Σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας ενισχυμένα με ίνες άνθρακα

Τα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας ενισχυμένα με ίνες άνθρακα εμφανίστηκαν από τη δεκαετία του 1950 και μέχρι τη δεκαετία του 1980 είχαν αρχίσει να χρησιμοποιούνται ως δομικά υλικά. Ο πρώτος τομέας στον οποίο αναπτύχθηκαν εφαρμογές τέτοιων υλικών ήταν της αεροδιαστημικής αμυντικής βιομηχανίας, οι ανάγκες του οποίου αποτέλεσαν την κινητήρια δύναμη για την περαιτέρω ανάπτυξή τους. Στη συνέχεια, ακολούθησε η βιομηχανία κατασκευής αθλητικών ειδών.

Ένας ακόμη παράγοντας ο οποίος συνέβαλε στο σχεδιασμό και την κατασκευή όλο και περισσότερων τέτοιων συνθέτων υλικών, ήταν η μεγάλη ποικιλία ινών άνθρακα και με τα χρόνια η μείωση των τιμών τους. Αυτό με τη σειρά του οδήγησε στη γενίκευση της χρήσης τους και σε άλλους τομείς όπως την αυτοκινητοβιομηχανία, τον κατασκευαστικό τομέα και την αεροναυπηγική [5].

Οι ιδιότητες των συνθέτων υλικών πολυμερικής μήτρας ενισχυμένων με ίνες άνθρακα είναι αποτέλεσμα συνδυαστικό, των ιδιοτήτων της μήτρας και των ινών. Διακρίνονται στις φυσικές, οι οποίες οφείλονται στη δομή του υλικού και στις μηχανικές. Φυσικές ιδιότητες αποτελούν η πυκνότητα, η αντοχή στη διάβρωση, οι μονωτικές ικανότητες και η θερμική συμπεριφορά ενός υλικού. Οι μηχανικές ιδιότητες αναφέρονται στην αντοχή σε κάμψη, διάτμηση, θλίψη, εφελκυσμό, κόπωση κλπ. [6].

Όταν μελετάται η μηχανική συμπεριφορά ενός υλικού στην ουσία μελετάται η σχέση του φορτίου που ασκείται κάθε φορά σε αυτό και της παραμόρφωσης που τελικά υφίσταται. Σημαντικό ρόλο στη μελέτη της μηχανικής συμπεριφοράς των υλικών παίζουν παράγοντες όπως οι περιβαλλοντικές συνθήκες, η θερμοκρασία στην οποία βρίσκεται το εκάστοτε υλικό, το αν το φορτίο που δέχεται είναι σταθερό ή όχι, αν είναι θλιπτικό, εφελκυστικό ή διατμητικό. Τέλος, για όλα τα υλικά καθοριστικός παράγοντας για τις μηχανικές ιδιότητές τους είναι ο τρόπος κατασκευής τους. Ειδικότερα, για τα σύνθετα υλικά πολύ σημαντικό κομμάτι στην κατασκευή τους αποτελεί ο προσανατολισμός των ινών μέσα στο υλικό της μήτρας, η συνάφεια μήτρας-ινών καθώς και το ποσοστό της ενίσχυσης μέσα στο σύνθετο [6,7].

Όσον αφορά λοιπόν, στις μηχανικές ιδιότητες των συνθέτων πολυμερικών υλικών αυτές διαφέρουν ανάλογα και με το μέσο ενίσχυσης που χρησιμοποιείται κάθε φορά. Για παράδειγμα, οι νανοΐνες άνθρακα, έχουν μεγαλύτερη αντοχή εφελκυσμού από τις ίνες άνθρακα μεγαλύτερου μήκους. Επίσης, η αντοχή τους αυξάνεται μειώνοντας τη διάμετρό τους. Έτσι, για παράδειγμα νανοΐνες με διάμετρο 100 και 300 nm έχουν αντοχή εφελκυσμού 2.2 GPa και 1.77 GPa, αντίστοιχα. Οι υψηλές αυτές αντοχές εφελκυσμού μπορούν να αξιοποιηθούν με την προϋπόθεση ότι η ενσωμάτωση των ινών θα γίνει με το σωστό προσανατολισμό, τη σωστή διασπορά και την κατάλληλη περιεκτικότητα μέσα στη μήτρα, ώστε να ενισχυθεί και η πρόσφυση μεταξύ ινώνμήτρας, διαφορετικά μπορεί να υπάρξει υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων του συνθέτου αντί για ενίσχυση αυτών, καθώς θα αποτύχει και η μεταφορά του φορτίου από τη μήτρα στις ίνες. Ακόμα καλύτερα αποτελέσματα μπορεί να δώσει η σωστή χρήση νανοσωλήνων άνθρακα ως ενισχυτικό μέσο στο σύνθετο [8,9].

Τα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας ενισχυμένα με ίνες άνθρακα είναι ευάλωτα σε κρουστικά επαναλαμβανόμενα φορτία μικρής έντασης. Οι ιδιότητές τους υποβαθμίζονται συνεχώς, καθώς η συγκέντρωση της βλάβης που υφίστανται μετά από κάθε κρούση είναι αθροιστική και μπορεί να προκληθεί αστοχία του υλικού [10]. Από την άλλη, έχουν πολύ καλές ιδιότητες απόσβεσης κραδασμών, χωρίς να είναι απαραίτητη η χρήση πρόσθετων κατεργασιών απόσβεσης [11].

Όσον αφορά στις φυσικές τους ιδιότητες, τα σύνθετα πολυμερή ενισχυμέμα με ίνες άνθρακα έχουν πολύ καλή αντοχή στη διάβρωση. Το αρνητικό αυτών των υλικών όμως, είναι ότι σε συνθήκες υγρασίας απορροφούν νερό το οποίο οδηγεί με το πέρασμα του χρόνου στην πλαστικοποίηση της μήτρας και απομένως, στην απώλεια μηχανικής αντοχής του συνθέτου. Αυτή η απώλεια εξαρτάται από τη φύση του πολυμερούς και από το ποσοστό της υγρασίας που

έχει απορροφήσει κατά καιρούς. Διόγκωση του συνθέτου παρατηρείται κάθετα στις ίνες και όχι παράλληλα σε αυτές. Το PEEK (Poly (Ether Ether Ketone)) αποτελεί μία θερμοπλαστική ρητίνη η οποία παρουσιάζει εξαιρετική σταθερότητα στο ζεστό και υγρό περιβάλλον [11].

Τα αγώγιμα πολυμερικά σύνθετα υλικά ενισχυμένα με νανοΐνες άνθρακα ανεπτυγμένες από την αέρια φάση είναι υλικά τα οποία παρουσιάζουν εξαιρετικά βελτιωμένες ηλεκτρικές, ηλεκτρομαγνητικές (Electromagnetic Interference, EMI, Shielding Effectiveness, SE) και θερμικές ιδιότητες σε σύγκριση με τα συμβατικά αγώγιμα πολυμερικά σύνθετα υλικά. Ο βαθμός στον οποίο θα αναπτύξουν αυτές τις ιδιότητες έχει να κάνει με τη διασπορά των νανοϊνών, με την αναλογία τους μέσα στο σύνθετο, καθώς και με το λόγο των διαστάσεών τους [12].

Όσον αφορά στις ηλεκτρικές τους ιδιότητες, αυτά τα πολυμερή από μονωτές γίνονται αγωγοί μόλις ενσωματωθεί μία κρίσιμη μάζα νανοϊνών (κατώφλι ή κατώτατο όριο διήθησης) στο εσωτερικό τους, ώστε αυτές να βρίσκονται σε άμεση επαφή μεταξύ τους, πράγμα απαραίτητο καθώς εκεί οφείλεται η αγωγιμότητα τέτοιων υλικών. Σε αυτό το σημείο η ηλεκτρική αγωγιμότητα του συνθέτου αυξάνεται κατά πολλές τάξεις μεγέθους. Περαιτέρω αύξηση του μέσου ενίσχυσης επιδρά ελάχιστα στην ηλεκτρική αντίσταση του υλικού. Αν χρησιμοποιηθούν νανοσωλήνες άνθρακα, τότε μπορούν να επιτευχθούν ακόμα καλύτερα αποτελέσματα και με πολύ μειωμένο κατώτατο όριο διήθησης [12,13].

Πολύ σημαντικές είναι και οι μαγνητικές ιδιότητες των παραπάνω υλικών, καθώς και των συνθέτων υλικών που περιέχουν συνεχείς ίνες άνθρακα μεγαλύτερου μήκους. Η διαπερατότητά τους όσον αφορά στην ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον για την αεροναυπηγική βιομηχανία, καθώς τέτοια υλικά μπορούν να θωρακίσουν αεροσκάφη από παρεμβολές της, μπορούν να την απορροφήσουν ώστε να μην γίνονται αντιληπτά από ραντάρ και τέλος, παρέχουν προστασία σε αεροσκάφη από τους κεραυνούς [14].

Επίσης, τα αγώγιμα σύνθετα υλικά παρουσιάζουν σταθερότητα στις διαστάσεις τους, η οποία οφείλεται κυρίως στην υψηλή θερμική σταθερότητα των νανοϊνών και στον περιορισμό της κινητικότητας των μοριακών αλυσίδων του πολυμερούς, ακριβώς λόγω της ύπαρξης του ενισχυτικού μέσου στο σύνθετο. Ο μεγάλος λόγος διαστάσεων των νανοϊνών και η θερμική τους αγωγιμότητα, δίνει σύνθετα υλικά με ακόμη μεγαλύτερη θερμική αγωγιμότητα και χωρίς να απαιτείται μεγάλη συγκέντρωση του μέσου ενίσχυσης μέσα στο σύνθετο [12].

3.4. Εφαρμογές

Τα πολυμερή σύνθετα υλικά ενισχυμένα με ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο από τις βιομηχανίες, τόσο για την κατασκευή αντικειμένων που χρησιμοποιούνται ευρύτερα, αλλά και από την αυτοκινητοβιομηχανία, την αεροδιαστημική, την αεροναυπηγική και την κατασκευαστική βιομηχανία για την παραγωγή αεροπλάνων, πυραύλων, αυτοκινήτων, κλπ. Ο σημαντικότερος όμως τομέας εφαρμογών τέτοιων υλικών, είναι η ιατρική.

Όσον αφορά λοιπόν στην ιατρική, επιστήμονες ασχολήθηκαν με την βιοτεχνολογία και ανέπτυξαν βιοϋλικά, τα οποία είναι δυνατόν να αντικαταστήσουν τμήματα του ανθρώπινου οργανισμού και να ενσωματωθούν σε αυτόν. Τα σύνθετα πολυμερή υλικά ενισχυμένα με ίνες άνθρακα αποτελούν τέτοια βιοϋλικά, καθώς ο άνθρακας είναι βιοσυμβατός με τον ανθρώπινο ιστό. Μέρη του σώματος τα οποία μπορούν να αντικατασταθούν από τα υλικά αυτά είναι οι αρθρώσεις, οι κλειδώσεις, οι τένοντες και οι σύνδεσμοι [15,16].

Στην αυτοκινητοβιομηχανία χρησιμοποιούνται σύνθετα υλικά ενισχυμένα με νανοΐνες κυρίως για την μείωση του βάρους των αυτοκινήτων, σε διάφορα τμήματα τους όπως τον σκελετό τους, τους προφυλακτήρες και το ντεπόζιτο της βενζίνης [15].



Σχήμα 3.3: (αριστερά) Aston Martin Vanquish - Μεγάλο μέρος της κατασκευάστηκε από σύνθετο υλικό ενισχυμένο με ίνες άνθρακα [17], (δεξιά) Η Carbonio GFT χρησιμοποιεί 100% σύνθετα υλικά με προεμποτισμένες ίνες άνθρακα με ρητίνη για την κατασκευή βατραχοπέδιλων [18].

Από τα πιο σύγχρονα παραδείγματα αξιοποίησης συνθέτων υλικών από την αεροναυπηγική βιομηχανία είναι στην κατασκευή της μηχανής αεροσκάφους Boeing 787, στην οποία έως και το 50% του συνολικού βάρους του υλικού της αποτελείται από σύνθετα υλικά. Άλλα τμήματα αεροπλάνων που κατασκευάζονται από σύνθετα υλικά μπορεί να είναι και η ίδια η άτρακτός τους. Με αυτόν τον τρόπο μπορεί να υπάρξει σημαντική μείωση στο βάρος του αεροπλάνου, καθώς και στην κατανάλωση καυσίμου έως και 20%. Στον τομέα αυτό συναντάται χρήση συνθέτων υλικών και σε τμήματα ελικοπτέρων, όπως στους έλικες [14].



Σχήμα 3.4: (αριστερά) Boeing 787 Dreamliner - Το πρώτο επιβατικό με άτρακτο και φτερά από σύνθετα υλικά, (δεξιά) Μέρος της ατράκτου του Boeing 787 Dreamliner [17].



Σχήμα 3.5: (αριστερά) Το 50% της ατράκτου του αεροπλάνου αποτελείται από σύνθετα υλικά ενισχυμένα με ίνες άνθρακα, (δεξιά) Το πρωτότυπο νέο ρωσικό ελικόπτερο πολλαπλού ρόλου Ka - 62 του οποίου οι έλικες είναι κατασκευασμένοι κυρίως από πολυμερή σύνθετα υλικά [19].

Στην αεροδιαστημική, τα σύνθετα υλικά ενισχυμένα με ίνες άνθρακα μπορεί να τα συναντήσει κανείς στους κινητήρες των πυραύλων, στις κεραίες διαστημικών σκαφών ή στις δομές στήριξής τους. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η εφαρμογή τους στις ψύκτρες των ηλεκτρονικών συστημάτων των διαστημοπλοίων, καθώς έχουν πολύ πιο χαμηλή πυκνότητα από το χαλκό και μικρότερο βάρος [15].

Τα ινώδη σύνθετα υλικά παρουσιάζουν μεγάλη αντοχή σε κρουστικά φορτία υψηλής ενέργειας. Ως εκ τούτου, χρησιμοποιούνται ως μέσα επισκευής σε κατασκευές που έχουν ήδη υποστεί ζημιές (π.χ. κολώνες γεφυρών ή μεγάλων πολυκατοικιών). Στις κολώνες το οπλισμένο σκυρόδεμα μπορεί να τυλιχθεί με υφάσματα από ίνες άνθρακα και στη συνέχεια να γίνει ο εμποτισμός τους με ρητίνη. Με αυτό τον τρόπο, η αντοχή σε κάμψη της κατασκευής μπορεί να αυξηθεί έως και 100%, ενώ η ακαμψία της περιοχής αυξάνει μέχρι και 10%. Επίσης, βελτιώνεται αρκετά και η αντοχή της σε διάτμηση [10].



Σχήμα 3.6: (α) Κολώνα τυλιγμένη από σύνθετο υλικό εποξικής ρητίνης/ανθρακονημάτων, (β) Συνέπειες θλιπτικού φορτίου σε τμήμα παρόμοιας κολώνας σε σημεία όπου έχει τυλιχθεί με το σύνθετο υλικό και σε σημεία που αυτό δεν υπάρχει. Το σκυρόδεμα χωρίς το σύνθετο υλικό κομματιάζεται και παρατηρείται λυγισμός των χαλύβδινων ενισχυτικών ράβδων [5].

Τέλος, τα σύνθετα υλικά ενισχυμένα με ίνες χρησιμοποιούνται για την κατασκευή γεφυρών. Η τοξωτή γέφυρα μήκους 11m που φαίνεται στο Σχήμα 3.7, αντί για χάλυβα και σκυρόδεμα, αποτελείται από σωλήνες, οι οποίοι είναι κατασκευασμένοι από ίνες άνθρακα και ίνες γυαλιού. Αυτοί είναι διογκωμένοι με την προσθήκη ενέσιμης ρητίνης και το εσωτερικό τους γεμίζει με σκυρόδεμα. Πάνω από αυτούς έχει τοποθετηθεί σύνθετο υλικό επίστρωσης, χώμα, αμμοχάλικο και άσφαλτος. Η γέφυρα βρίσκεται στο Μέιν των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής και είναι η πρώτη στο είδος της [20].



Σχήμα 3.7: Κύριο υλικό της τοξωτής γέφυρας είναι οι ίνες άνθρακα και γυαλιού, αντί του παραδοσιακού χάλυβα και τσιμέντου [20].
3.5. Βιβλιογραφία

- Ιωάννης Χρ. Σιμιτζής, "Τεχνολογία προηγμένων πολυμερών και συνθέτων υλικών (Σημειώσεις)", ΕΜΠ, Αθήνα, 2002, σελ. 64-84.
- [2] http://coursesware.mech.ntua.gr/m100001/mathimata/C1_Sintheta_ilika.pdf
- [3] Ευγενία Κόλλια, "Περιβαλλοντική γήρανση σε ακραίες θερμοοξειδωτικές ή/και υγροθερμικές συνθήκες ινωδών συνθέτων υλικών κυανοεστερικής μήτρας. Θερμομηχανικός χαρακτηρισμός και αρχική μελέτη των μηχανισμών υποβάθμισης του υλικού", Μεταπτυχιακή Εργασία, Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών "Επιστήμη και Τεχνολογία των Πολυμερών", Πάτρα, 2013.
- [4] <u>http://www.htl.fraunhofer.de/content/dam/htl/de/documents/Publikationen/Ceramic%20Matrix%20Composites%20in%20Ceramic%20Applications%20Raether%20042013.pdf</u>
- [5] Krishan K. Chawla, "Composite Materials Science and Engineering", Springer, New York, 2012, pp. 154, 187.
- [6] Προκοπάκης Γεώργιος, "Μελέτη αντοχής σε θλίψη συνθέτου πολυμερούς (έποξυ ρητίνης ενισχυμένης με υαλοΰφασμα)", Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης, Ηράκλειο, 2017.
- [7] Μπόγρη Παναγιώτα, "Ανάπτηξη πολυλειτουργικών ινωδών συνθέτων υλικών οργανικής μήτρας με χρήση νανο-εγκλεισμάτων για τροποποίηση θερμικής τους συμπεριφοράς", Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπούδων "Επιστήμη και Τεχνολογία των Πολυμερών", Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, 2012.
- [8] Mohammed H. Al-Saleh, Uttandaraman Sundararaj, "Review of the mechanical properties of carbon nanofiber/polymer composites", Composites, Part A 42, 2011, pp. 2126-2142.
- [9] O. Breuer and Uttandaraman Sundararaj, "Big Returns From Small Fibers: A Review of Polymer/Carbon Nanotube Composites", Polymer composites, 25, 2004, pp. 630-645.
- [10] Αθανάσιος Μπόγρης, "Μελέτη της μηχανικής συμπεριφοράς πολυμερών και πολυμερικών συνθέτων υλικών μετά από επαναληπτική κρούση", Διατμηματικό πρόγραμμα μεταπτυχιακών σπουδών "Επιστήμη και Τεχνολογία των Πολυμερών", Πάτρα, 2010.
- [11] D. Adams & M. M. Singh, "The dynamic properties of fibre-reinforced polymers exposed to hot, wet conditions", Composites Science and Technology, 56, 1996, pp. 977-997.
- [12] Mohammed H. Al-Saleh, Uttandaraman Sundararaj, "A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites", Carbon, 47, 2009, pp. 1-22.
- [13] Zdenko Spitalsky, Dimitrios Tasis, Konstantinos Papagelis, Costas Galiotis, "Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties", Progress in Polymer Science, 35, 2010, pp. 357–401
- [14] Andrew Bishop McKenzie, "Characterization of electrical conductivity of carbon fiber/epoxy composites with conductive AFM and scanning microwave impedance microscopy", Master, University of Illinois, Urbana, 2015.
- [15] Marino Xanthos, "Functional Fillers for Plastics", WILEY VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010, pp. 205-206.

- [16] Ελισάβετ Γκερού, "Σύνθετα Υλικά εποξειδικής ρητίνης-ινών άνθρακα-μεταλλικών κόνεων ψευδαργύρου: κατασκευή, μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες", ΕΜΠ, Αθήνα, 2011.
- [17] http://docplayer.gr/4776370-Syntheta-ylika-haraktirismos-kai-idiotites.html
- [18] http://www.greekdivers.com/mag/el/content/pedila-deepcarbon
- [19] <u>http://epiruscorner.gr/</u>
- [20] <u>http://www.tanea.gr/news/world/article/4541541/?iid=2</u>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΑΝΘΡΑΚΑ/ΑΝΘΡΑΚΑ

4.1. Γενικά

Η μελέτη και η χρήση των συνθέτων υλικών έχει καταλάβει ένα ευρύτατο φάσμα εφαρμογών, καθώς οι απαιτήσεις για υλικά με βελτιωμένες ιδιότητες και περιορισμένο κόστος αυξάνονται συνεχώς [1]. Τα σύνθετα υλικά άνθρακα/άνθρακα (C/C - composites) αποτελούνται από μήτρα άνθρακα ενισχυμένη με ίνες άνθρακα, όπου και τα δύο συστατικά είναι στοιχειακός άνθρακας είτε άμορφος, είτε κρυσταλλικός σε διάφορες δομές όπως γραφίτη, αδάμαντα, φουλλερενίου, γραφενίου ή νανοσωλήνων [2]. Τα πρόδρομα υλικά της μήτρας είναι οργανικά πολυμερή, συνήθως θερμοπλαστικά ή θερμοσκληρυνόμενα [3].

Εάν ο άνθρακας έχει γραφιτική δομή, αυτά τα υλικά είναι δυνατόν να έχουν αντίστοιχες ιδιότητες με το γραφίτη όπως χαμηλό βάρος (χαμηλή πυκνότητα), υψηλές μηχανικές ιδιότητες, υψηλό σημείο τήξεως με αντοχή σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (που ξεπερνούν τους 3000 °C σε μη οξειδωτική ατμόσφαιρα), υψηλή αντίσταση στη διάβρωση και οξείδωση (διότι είναι αδρανή υλικά). Εάν όμως η δομή τους δεν είναι γραφιτική, η οξείδωσή τους σε θερμοκρασίες κοντά στους 450 °C αποτελεί ένα πολύ σημαντικό μειονέκτημα. Η επιβράδυνση της οξείδωσης, δηλαδή της παραγωγής οξειδίων του άνθρακα, επιτυγχάνεται είτε τροποποιώντας τη μήτρα με την προσθήκη αναστολέα οξείδωσης όπως B, Si, Zr ή ενώσεις αυτών, είτε χρησιμοποιώντας φραγμούς διαχύσεως, ώστε να αποτραπεί η επαφή του οξυγόνου με τον άνθρακα και άρα η αντίδρασή τους, καθώς έτσι εμποδίζεται η εισχώρηση του οξυγόνου στο σύνθετο υλικό άνθρακα/άνθρακα. Φραγμό διαχύσεως μπορεί να αποτελέσει η εναπόθεση κεραμικών επικαλύψεων πάνω στην επιφάνεια του συνθέτου, οι οποίες μπορεί να προέρχονται από καρβίδια, νιτρίδια ή οξείδια του Si, Zr, Ta, Al, κλπ. Οι δύο αυτοί τρόποι επιβράδυνσης της οξείδωσης μπορούν να εφαρμοστούν και συνδυαστικά [2,4].

Τέλος, τα σύνθετα υλικά άνθρακα/άνθρακα σχεδιάζονται έτσι, ώστε να έχουν ιδανική θερμική διαστολή και υψηλή θερμική αγωγιμότητα που να είναι παρόμοιες με αυτές των κατασκευαστικών δομών που τα περιβάλλουν για να ελαττώνονται οι θερμικές τάσεις στις χαμηλότερες δυνατές τιμές τους [4].

4.2. Παραγωγή συνθέτων υλικών άνθρακα/άνθρακα και μέθοδοι αύξησης της περιεκτικότητάς τους σε άνθρακα

Τα σύνθετα υλικά άνθρακα/άνθρακα (C/C composites) προέρχονται από σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας ενισχυμένα με ίνες άνθρακα και κυρίως από πίσσα ή φαινολικές ρητίνες, οι οποίες έχουν υψηλή απόδοση σε άνθρακα κατά την ανθρακοποίησή τους. Το ανθρακούχο υλικό της μήτρας μπορεί να παραχθεί είτε μέσω της μεθόδου Χημικής Εναπόθεσης Ατμών (Chemical Vapor Deposition - CVD) με τη χρήση υδρογονανθράκων (π.χ. μεθάνιο CH₄), είτε μέσω της θερμικής αποσύνθεσης (πυρόλυσης) μιας πηγής πλούσιας σε άνθρακα όπως είναι η πίσσα ή οι

φαινολικές ρητίνες (νεολάκη, ρεζόλη, κλπ.), είτε μέσω της μεθόδου Χημικής Διήθησης Ατμών (Chemical Vapor Infiltration - CVI) [2,5,6].

Για την παραγωγή των συνθέτων υλικών πολυμερικής μήτρας ενισχυμένα με ίνες άνθρακα, όπου το υλικό της μήτρας είναι θερμοσκληρυνόμενες φαινολικές ρητίνες (νεολάκη, ρεζόλη, κλπ.), ακολουθείται η διαδικασία prepreg (προδιαπότιση των ινών με το υλικό της μήτρας). Επιφανειακά σε αυτές αφήνεται μία ποσότητα του υλικού της μήτρας και πραγματοποιείται η μερική σκλήρυνσή τους (προσκλήρυνση). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα στις ίνες να αναπτύσσονται χημικοί δεσμοί μακρομορίων πολυμερούς, οι οποίοι κατά τη σκλήρυνση και μορφοποίηση του συνθέτου υλικού θα ενωθούν με αυτούς της μήτρας. Έτσι, επιτυγχάνεται η καλύτερη δυνατή πρόσφυση μήτρας - ινών άρα και καλύτερες μηχανικές ιδιότητες για το τελικό προϊόν.

Ακολούθως, λαμβάνει χώρα η ενσωμάτωσή τους στο πολυμερές (μήτρα). Σε αυτό το στάδιο γίνεται ταυτόχρονα η σκλήρυνση και η μορφοποίηση του συνθέτου υλικού, η οποία μπορεί να περιλαμβάνει πέρα από τη θέρμανσή του, την άσκηση πίεσης. Αυτό εξαρτάται από το πολυμερές που θα χρησιμοποιηθεί ως πρόδρομο υλικό της μήτρας. Επομένως, το καλούπι που θα χρησιμοποιηθεί μπορεί να τοποθετηθεί είτε σε θερμοπρέσσα, για ταυτόχρονη άσκηση πίεσης θερμοκρασίας, είτε σε ένα απλό πυριαντήριο. Έτσι, παραλαμβάνεται ένα σύνθετο υλικό πολυμερικής μήτρας ενισχυμένο με ίνες άνθρακα, το οποίο είναι πλέον θερμοσκληρυμένο και θα χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή συνθέτου υλικού άνθρακα/άνθρακα.

Η ανθρακοποίηση ενός τέτοιου υλικού, μπορεί να πραγματοποιηθεί με πυρόλυση υπό αδρανή ατμόσφαιρα, σε θερμοκρασίες 1000 - 1500 °C. Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης, λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις οι οποίες οδηγούν στη μετατροπή του υλικού της μήτρας σε άμορφο άνθρακα (στερεό υπόλειμμα). Το ανθρακούχο υλικό που προκύπτει από την πρώτη πυρόλυση, μπορεί να εμποτιστεί ξανά σε διάλυμα του υλικού της μήτρας και να υποστεί δεύτερη πυρόλυση. Αυτοί οι διαδοχικοί κύκλοι διαποτίσεων - πυρολύσεων μπορούν να επαναληφθούν τρεις, τέσσερις ή και περισσότερες φορές κατά περίπτωση, ώστε να αυξηθεί όσο το δυνατόν περισσότερο η περιεκτικότητα του συνθέτου υλικού άνθρακα/άνθρακα σε άνθρακα, δηλαδή να αυξηθεί η πυκνότητά του και να μειωθεί το πορώδες του. Οι συνεχόμενοι κύκλοι διαπότισης - πυρόλυσης μπορούν να συνεχιστούν μέχρι σταθεροποίησης του βάρους του υλικού κατά την πυρόλυσή του και η θερμική επεξεργασία του μπορεί να φτάσει σε θερμοκρασίες 1500 - 2200 °C. Με αυτόν τον τρόπο εξαλείφονται όλα τα μη ανθρακούχα στοιχεία και παράγεται άνθρακας [7].

Πρόβλημα αποτελεί το γεγονός ότι οι διαδοχικοί κύκλοι διαπότισης - πυρόλυσης οδηγούν στο σχηματισμό μικρορωγμών, καθώς το σύνθετο υλικό από τη μία δέχεται πιέσεις από την παραγωγή αέριων προϊόντων και από την άλλη θερμικές καταπονήσεις αφού η μήτρα του ανθρακούχου υλικού που λαμβάνεται με την πυρόλυση είναι ισοτροπική σε αντίθεση με το μέσο ενίσχυσης (ίνες άνθρακα), το οποίο είναι ανισότροπο καθώς έχει διαφορετικές ιδιότητες στην αξονική και ακτινική διεύθυνση. Ένας τρόπος περιορισμού αυτών των φαινομένων είναι ο έλεγχος του ρυθμού θέρμανσης του συνθέτου υλικού [2].

Στην περίπτωση της πίσσας ως πρόδρομο υλικό της μήτρας, οι ίνες εμποτίζονται με αυτήν υπό θερμότητα και πίεση για την κατασκευή του συνθέτου υλικού και αμέσως γίνεται η πυρόλυσή του. Η θερμοκρασία που εφαρμόζεται αρχικά είναι 550 - 650 °C και η πίεση έχει ένα εύρος τιμών 5 - 100 MPa. Μετά την κατασκευή του, το σύνθετο υλικό υποβάλλεται σε ανθρακοποίηση σε θερμοκρασίες 1000 - 1500 °C. Και σε αυτή την περίπτωση μπορούν να πραγματοποιηθούν διαδοχικοί κύκλοι διαπότισης - πυρόλυσης (όσοι κριθούν απαραίτητοι κάθε φορά) και στη συνέχεια, λαμβάνει χώρα γραφιτοποίηση του υλικού σε θερμοκρασίες 2200 - 2750 °C [2,7]. Η διαδικασία αυτή καλείται Εμποτισμός και Ανθρακοποίηση Υψηλής Πίεσης (High Pressure Impregnation Carbonization - HIPIC). Η απόδοση σε άνθρακα εξαρτάται από την πίεση που ασκήθηκε αρχικά στο σύνθετο και από το μοριακό βάρος των υδρογονανθράκων που περιέχονται στην πίσσα. Έτσι, ανάλογα με την πίεση η απόδοση κυμαίνεται από 50% (σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης) έως και πάνω από 90% (σε συνθήκες πίεσης 100 MPa), ενώ αυξάνεται με την αύξηση του μέσου μοριακού βάρους της πίσσας. Εδώ χρειάζεται προσοχή, καθώς πίσσα πολύ υψηλού μοριακού βάρους οδηγεί σε υψηλό ιξώδες άρα σε δυσκολία εμποτισμού των ινών για την κατασκευή του συνθέτου υλικού [2].

Ένας ακόμη τρόπος παραγωγής συνθέτου υλικού άνθρακα/άνθρακα είναι η μέθοδος Χημικής Εναπόθεσης Ατμών από αέρια φάση (Chemical Vapour Deposition - CVD), στην οποία χρησιμοποιούνται αέριοι υδρογονάνθρακες. Το μεθάνιο (CH₄) είναι από τους πιο κοινούς υδρογονάνθρακες που χρησιμοποιούνται ως πρόδρομα αέρια στη μέθοδο CVD, καθώς είναι ιδιαίτερα ασταθής σε υψηλές θερμοκρασίες (> 550 °C) με αποτέλεσμα να διασπάται σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:

 $CH_4(g) \rightarrow C(s) + 2H_2(g)$

Η αντίδραση αυτή υποβοηθάται από τη χρήση αερίου αζώτου (N₂), υδρογόνου (H₂) ή αργού (Ar), καθώς πέρα από τις συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας, προσφέρουν σημαντική βελτίωση στη διάχυση των μορίων του χρησιμοποιούμενου υδρογονάνθρακα. Το υδρογόνο, που απελευθερώνεται από τη διάσπαση του μεθανίου φεύγει σαν αέριο (H₂) και ο άνθρακας που παράγεται επικάθεται στο σύνθετο υλικό πάνω και ανάμεσα στις ίνες. Αυτή η διαδικασία έχει σαν αποτέλεσμα από τη μία την ανθρακοποίηση του υλικού και από την άλλη, επαναλαμβανόμενη κι αυτή αρκετές φορές, την αύξηση της περιεκτικότητας του συνθέτου υλικού άνθρακα/άνθρακα σε άνθρακα [2].

Ένας τελευταίος τρόπος παραγωγής συνθέτου υλικού άνθρακα/άνθρακα και αύξησης της περιεκτικότητάς του σε άνθρακα είναι η μέθοδος της Χημικής Διείθησης Ατμών (Chemical Vapor Infiltration - CVI). Για την εφαρμογή της μεθόδου χρησιμοποιούνται αέριοι υδρογονάνθρακες, κυρίως μεθάνιο (CH₄) και πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες 1000 - 1200 °C. Αυτή η μέθοδος έχει σαν αποτέλεσμα τη διείσδυση και εναπόθεση άνθρακα στο πορώδες του συνθέτου υλικού και οι μικροδομές άνθρακα, οι οποίες δημιουργούνται μπορεί να είναι τραχύες, λείες ή ισοτροπικές [6]. Η μορφή των μικροδομών άνθρακα εξαρτάται από τις συνθήκες υπό τις οποίες λαμβάνει χώρα η μέθοδος όπως τη θερμοκρασία, την πίεση, την επιλογή του πρόδρομου αερίου, καθώς και το ρυθμό ροής του και τη διάρκεια διείσδυσης [5]. Επόμενως, καταλαβαίνει κανείς ότι η διαδικασία που ακολουθείται για την αύξηση της περιεκτικότητας των συνθέτων υλικών άνθρακα/άνθρακα σε άνθρακα είναι πολύ σημαντική, καθώς με αυτόν τον τρόπο αυξάνεται η πυκνότητά τους πράγμα που σημαίνει και τη μείωση του πορώδους που δημιουργείται κατά την παραγωγή και ανθρακοποίηση του συνθέτου υλικού. Η πυκνότητα του υλικού είναι μία πολύ σημαντική παράμετρος, η οποία καθορίζει κατά ένα σημαντικό ποσοστό τις ιδιότητες των υλικών αυτών. Αν οι παραπάνω κύκλοι που περιγράφηκαν επαναληφθούν τέσσερις ή πέντε φορές, τότε είναι δυνατόν η πυκνότητα του άνθρακα στο σύνθετο να φτάσει έως και 1.8 g/cm³. Η θεωρητική πυκνότητα του άνθρακα είναι 2.25 g/cm³ [2].

4.3. Παράγοντες που επηρεάζουν τις ιδιότητες των συνθέτων υλικών άνθρακα/άνθρακα

Οι ιδιότητες των συνθέτων υλικών άνθρακα/άνθρακα εξαρτώνται από τον τύπο των ινών που χρησιμοποιούνται ως ενίσχυση, όπως για παράδειγμα αν είναι υψηλού μέτρου ελαστικότητας ή υψηλής αντοχής, από το κλάσμα του όγκου των ινών, αν είναι μονής ή πολλαπλής κατεύθυνσης και από την κατανομή τους στο σύνθετο. Επίσης, πολύ σημαντικό ρόλο παίζουν οι επικρατούσες συνθήκες κατά την ανθρακοποίηση του υλικού (πρόδρομες ενώσεις, θερμοκρασία) καθώς και το πορώδες του συνθέτου υλικού που δημιουργήθηκε κατά την ανθρακοποίησή του [2].

Για το λόγο ότι τα σύνθετα υλικά άνθρακα/άνθρακα προορίζονται για εφαρμογές, στις οποίες επικρατούν υψηλές θερμοκρασίες, καθοριστικό ρόλο παίζει η θερμική τους συμπεριφορά και πιο συγκεκριμένα, η χαμηλή θερμική διαστολή τους και η υψηλή θερμική σταθερότητά τους. Ακριβώς λόγω του χαμηλού συντελεστή θερμικής διαστολής που έχουν, απορροφούν θερμότητα χωρίς παραμόρφωση στην κατεύθυνση της ίνας και κάθετα σε αυτήν [4]. Οι ίνες καθορίζουν τη θερμική διαστολή τους συμθέτου παράλληλα στη διεύθυνση τους, η οποία μάλιστα είναι χαμηλή, ενώ η μήτρα κάθετα στη διεύθυνση των ινών, η οποία έχει αρκετά υψηλότερη τιμή. Επομένως, απαιτείται προσοχή κατά το σχεδιασμό του συνθέτου για να επιτύχει κανείς την επιθυμητή θερμική αγωγιμότητα. Η ποσότητα του πορώδους είναι άλλος ένας παράγοντας που καθορίζει τη θερμική διαστολή του συνθέτου [2].

Τα σύνθετα άνθρακα/άνθρακα χρησιμοποιούνται και για τις καλές τριβολογικές τους ιδιότητες. Αυτές ενισχύονται σε συνδυασμό με τις υψηλές αντοχές τους, τη σκληρότητά τους και την υψηλή θερμική αγωγιμότητά τους και τα καθιστούν υλικά κατάλληλα για τη χρήση τους σε φρένα αεροσκαφών και αυτοκινήτων, καθώς απορροφούν ενέργεια με τη μορφή θερμότητας και έχουν υψηλά σημεία τήξης. Επίσης, αυτά τα υλικά χρησιμοποιούνται για την κατασκευή ρουλεμάν (bearings), σφραγίδων (seals) και ηλεκτρικών βουρτσών (electrical brushes), γενικά δηλαδή σε εφαρμογές στις οποίες απαιτούνται υλικά που αντέχουν στη φθορά [2,7].

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των συνθέτων υλικών άνθρακα/άνθρακα αποτελεί μία ενδιαφέρουσα ιδιότητά τους, η οποία χρήζει περαιτέρω μελέτης και έρευνας. Παρόλα αυτά πειραματικές μελέτες που έχουν γίνει έχουν δείξει ότι η ηλεκτρική αντίσταση και κατ' επέκταση η ηλεκτρική αγωγιμότητα τέτοιων υλικών επηρεάζεται άμεσα από την πυκνότητα του υλικού. Όσο μεγαλύτερη είναι η πυκνότητα, τόσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των ατόμων άνθρακα

ανά μονάδα όγκου του υλικού. Αυτό συνεπάγεται μεγαλύτερη συγκέντρωση των φορέων αγωγιμότητας (ηλεκτρονίων) και άρα μείωση της ηλεκτρικής αντίστασης και αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του εκάστοτε υλικού [8,9]. Ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει την ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι η θερμοκρασία επεξεργασίας του υλικού. Όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα η ανθρακοποίηση του υλικού, τόσο μικρότερη είναι η ηλεκτρική και η ειδική αντίσταση του υλικού. Επομένως, παρατηρείται αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας με τη θερμοκρασία επεξεργασίας. Αυτό μπορεί να είναι αποτέλεσμα αλλαγής της δομής του άνθρακα. Με υψηλότερη θερμοκρασία επεξεργασίας παρλύ μεγάλες τιμές θερμοκρασιών ο άνθρακας γραφιτοποιείται [8].

Όσον αφορά στις μηγανικές ιδιότητες των συνθέτων υλικών άνθρακα/άνθρακα, όπως την αντογή τους σε κάμψη, διάτμηση και εφελκυσμό καθοριστικό ρόλο παίζει ο βαθμός μεταφοράς των εφαρμοζόμενων φορτίων από τη φάση της μήτρας, όπου εφαρμόζεται αρχικά, στη φάση των ινών κι αυτό έχει να κάνει με τον τρόπο κατασκευής του συνθέτου και τη συνάφεια των δύο φάσεων. Αν αυτή η μεταφορά γίνει σωστά τότε επιτυγχάνεται η μέγιστη δυνατή εκμετάλλευση των ιδιοτήτων της ενίσχυσης [4]. Ειδικότερα οι δυνάμεις κάμψης και εφελκυσμού των συνθέτων υλικών άνθρακα/άνθρακα, έχουν άμεση σχέση με τη συμπεριφορά θραύσης των υλικών αυτών και η θραύση τους εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη διεπιφανειακή σύνδεση των ινών και της μήτρας. Όταν οι ίνες δεν συνδέονται στενά με τη μήτρα, η διάδοση της ρωγμής ξεκινά από τη μήτρα με το ράγισμα αυτής, αποσυνδέονται οι ίνες από τη μήτρα, η ρωγμή διαδίδεται στις ίνες με αποτέλεσμα να αρχίσουν να τρίβονται, επέρχεται η θραύση τους και βγαίνουν από τη μήτρα άνθρακα. Από την άλλη, όταν οι ίνες είναι στενά συνδεδεμένες με τη μήτρα άνθρακα, οι ρωγμές μεταδίδονται στη διεπιφάνεια μήτρας - ινών και οι υψηλές τάσεις κατευθείαν στις ίνες με αποτέλεσμα τη θραύση τους. Επίσης, οι θερμοκρασίες που επικρατούν κατά την επεξεργασία του εκάστοτε υλικού, μπορούν να επηρεάσουν τις αρχικές ιδιότητες των ινών με αποτέλεσμα να είναι υποβαθμισμένες στο τελικό σύνθετο υλικό. Αυτό συμβαίνει, καθώς κατά την πυρόλυση ή τις διεργασίες ανθρακοποίησης του πρόδρομου οργανικού υλικού παρατηρείται μείωση έως και 50% του αρχικού του όγκου. Μία τέτοιου μεγέθους συρρίκνωση σίγουρα επηρεάζει το σύνθετο υλικό εφόσον λαμβάνουν χώρα πολύ μεγάλες θερμικές και χημικές διεργασίες. Το υλικό από σύνθετο πολυμερές ενισχυμένο με ίνες άνθρακα μετασχηματίζεται σε σύνθετο υλικό άνθρακα/άνθρακα και κατά τη διαδικασία αυτή δημιουργούνται τάσεις, αλληλεπιδράσεις μεταξύ ινών-μήτρας που σίγουρα επηρεάζουν το τελικό αποτέλεσμα όσον αφορά στις μηχανικές ιδιότητες του τελικού συνθέτου υλικού [10]. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν τις μηγανικές τους ιδιότητες είναι η κατεύθυνση των ινών μέσα στο σύνθετο, το είδος των ινών που γρησιμοποιούνται και το μήκος τους. Αυτό που κάνει ιδιαίτερα αυτά τα υλικά είναι ότι μπορούν να διατηρήσουν τις υψηλές τους αντοχές σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (3000 °C και άνω) στις οποίες άλλα υλικά αστογούν [3].

Μεγάλη προσοχή χρειάζεται η περιεκτικότητα του ενισχυτικού μέσου μέσα στο σύνθετο κατά την κατασκευή του, αφού αν είναι πολύ μεγάλη τότε δεν γίνεται σωστή ενσωμάτωση των

ινών στη μήτρα (δεν εμποτίζονται στο σύνολό τους από το υλικό της μήτρας) και σίγουρα το τελικό υδικό υστερεί μηχανικών αντοχών [10].

Η πυκνότητα των συνθέτων υλικών άνθρακα/άνθρακα επηρεάζει κατά πολύ τις αντοχές τους σε διάτμηση, κάμψη ή εφελκυσμό. Όταν αναφέρεται κανείς στην πυκνότητα, στην ουσία αναφέρεται στο πορώδες ή στα κενά που υπάρχουν στη μάζα του υλικού. Είναι αναπόφευκτο στα υλικά αυτά να δημιουργηθεί πορώδες, ακριβώς λόγω της αποσύνθεσής τους. Στις φαινολικές ρητίνες για παράδειγμα, η δημιουργία του παρατηρείται κυρίως σε θερμοκρασίες μέχρι 600 °C, ενώ πάνω από αυτήν παρατηρείται η δημιουργία ρωγμών. Το πορώδες μπορεί να περιοριστεί, αλλά όχι να εκμηδενιστεί με συνεχόμενους κύκλους επαναδιαπότισηςανθρακοποίησης του εκάστοτε συνθέτου υλικού άνθρακα/άνθρακα με το υλικό της μήτρας, όσες φορές θεωρηθεί απαραίτητο. Μία τέτοια διαδικασία μπορεί να αυξήσει τις αντοχές του συνθέτου, καθώς εξομαλύνει τη γεωμετρία του και μειώνει το μέγεθος των κενών, μειώνοντας έτσι και τις δημιουργούμενες τάσεις λόγω της ύπαρξης των πόρων [10,11].

Τέλος, εάν οι ίνες που χρησιμοποιούνται ως ενίσχυση στο σύνθετο, έχουν υποστεί χημική επιφανειακή επεξεργασία (π.χ. σε θερμό διάλυμα H₂SO₄/HNO₃), τότε η τελική αντοχή του συνθέτου μπορεί να μειωθεί κατά 10 - 20% σε σχέση με την αντοχή του αν οι ίνες ήταν μη επεξεργασμένες. Αυτό μπορεί να αποδοθεί σε πιθανή επιφανειακή υποβάθμιση των ινών λόγω της τροποποίησης των επιφανειακών δραστικών ομάδων, όταν η επεξεργασία των ινών πραγματοποιείται κοντά στη θερμοκρασία ζέσεως [7].

4.4. Εφαρμογές

Τα σύνθετα υλικά άνθρακα/άνθρακα αρχικά χρησιμοποιήθηκαν στην αεροδιαστημική τεχνολογία και κατόπιν στην αεροναυπηγική ως κατασκευαστικά υλικά ειδικών τμημάτων. Άλλοι τομείς στους οποίους συναντάται η χρήση τους είναι η αυτοκινητοβιομηχανία, η ιατρική κλπ. Τέτοια υλικά είναι κατάλληλα για εξειδικευμένες εφαρμογές, στις οποίες δεν ανταποκρίνονται άλλα υλικά, καθώς διαθέτουν όλες αυτές τις ιδιότητες οι οποίες αναπτύχθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο. Υλικά τα οποία μπορούν να αντικαταστήσουν πέρα από τα μέταλλα, είναι και τα κεραμικά υλικά (π.χ. νιτρίδιο βορίου). Τα τελευταία παρόλο που αντέχουν στις ίδιες υψηλές θερμοκρασίες έχουν πολύ μεγαλύτερη πυκνότητα [12].

Ειδικότερα, τα σύνθετα υλικά άνθρακα/άνθρακα λόγω της υψηλής ηλεκτρικής τους αγωγιμότητας είναι κατάλληλα για εφαρμογές στους ηλεκτρικούς σιδηροδρόμους ως ταινίες επαφής (contact strips for pantographs) σε παντογράφους και "παπούτσια" συλλεκτών (collector shoes) [8]. Επίσης, χρησιμοποιούνται ως βούρτσες άνθρακα (brush carbon) σε ηλεκτρικές γεννήτριες [9].



Σχήμα 4.1: α. "Παπούτσι" συλλέκτη [13], β. Παντογράφος [14], γ. Βούρτσες άνθρακα [15].

Άλλες εφαρμογές που μπορεί να συναντήσει κανείς αυτά τα υλικά, επειδή είναι ανθεκτικά στη φωτιά, είναι σε εφαρμογές που απαιτούν αντοχή σε πάρα πολύ υψηλές θερμοκρασίες, όπως στην κατασκευή δεξαμενών αερίων. Καθοριστική είναι η χρήση τους στα εξωτερικά τμήματα πυραύλων και διαστημικών αεροσκαφών, στα οποία αναπτύσσονται πάρα πολύ υψηλές θερμοκρασίες (2000 °C) κυρίως κατά την επανείσοδό τους στην ατμόσφαιρα, καθώς υποβάλλονται σε έντονα φορτία (εξωτερική επιφανειακή πίεση, τριβή και αεροδυναμική θέρμανση) [2,4].

Στα αεροσκάφη, κυρίως τα πολεμικά, τα πτερύγια, το εμπρόσθιο τμήμα, μέρος της εξάτμισης, οι δίσκοι των φρένων είναι κατασκευασμένα από σύνθετα υλικά άνθρακα/άνθρακα, ενώ στα υπερηχητικά αεροπλάνα από τέτοια υλικά μπορεί να κατασκευαστεί ακόμα και ο ίδιος ο σκελετός τους. Τα σύνθετα υλικά άνθρακα/άνθρακα πέρα από το μικρότερο βάρος που προσδίδουν στα αεροσκάφη, τους προσφέρουν και προστασία από τα ραντάρ, καθώς αυτά τα υλικά μπορούν να μεταδίδουν αλλά και να απορροφούν την ηλεκτρομαγνητική ενέργεια [4].

Στην αυτοκινητοβιομηχανία τα σύνθετα αυτά υλικά αξιοποιούνται στην κατασκευή των συστημάτων πέδησης (φρένων) κυρίως λόγω της καλής μηχανικής λειτουργίας τους σε υψηλές θερμοκρασίες, λόγω της μείωσης των τριβών σε σχέση με τη χρήση άλλων υλικών και λόγω του μικρότερου βάρους τους, καθώς έχουν χαμηλή πυκνότητα [4].



Σχήμα 4.2: (αριστερά) Σύστημα εμπέδησης σε αυτοκίνητο της Φόρμουλα 1, (δεξιά) Δίσκος φρένου αεροσκάφους [4].

Τέλος, ένας πολύ σημαντικός κλάδος, στον οποίο μπορούν να προσφέρουν πάρα πολλά τα σύνθετα υλικά άνθρακα/άνθρακα είναι η ιατρική. Ο άνθρακας είναι ένα στοιχείο που είναι

συμβατό με το αίμα, τους μαλακούς ιστούς, τα οστά, επομένως μπορεί να αντικαταστήσει τη χρήση άλλων υλικών όπως του χάλυβα στην επιδιόρθωση οστών. Επιπλέον, έχουν γίνει έρευνες που δείχνουν ότι θα μπορούσε να γίνει ακόμα και αντικατάσταση του ισχίου με σύνθετα υλικά άνθρακα/άνθρακα [7].



Σχήμα 4.3: Σύγκριση συμβατικού εμφυτεύματος ισχίου και εμφυτεύματος συνθέτου υλικού άνθρακα/άνθρακα, το οποίο έχει δυνατότητα μίμησης της δομής του μηρού [7].

Η χρήση τους σε άλλες πιο συνηθισμένες εφαρμογές είναι σήμερα σχετικά περιορισμένη, καθώς το κόστος κατασκευής των συνθέτων υλικών άνθρακα/άνθρακα είναι ακόμα πολύ υψηλό σε σχέση με τα συμβατικά υλικά, όπως τα μέταλλα κυρίως λόγω των μεγάλων χρόνων επεξεργασίας που χρειάζονται [2]. Παρόλα αυτά η ανάπτυξη προηγμένης τεχνολογίας μπορεί να βοηθήσει ώστε η παραγωγή τους να γίνει λιγότερο κοστοβόρα και να διευρυνθεί το πεδίο εφαρμογών τους [12].

4.5. Βιβλιογραφία

- [1] Ιωάννης Χρ. Σιμιτζής, "Τεχνολογία προηγμένων πολυμερών και συνθέτων υλικών (Σημειώσεις)", ΕΜΠ, Αθήνα, 2002, σελ. 64-65.
- [2] Krishan K. Chawla, "Composite Materials Science and Engineering", Springer, New York, 2012, pp. 293-302, 314
- [3] H. C. Shao, H. Y. Xia, G. W. Liu, G.J. Qiao, Z. C. Xiao, J. M. Su, X. H. Zhang και Y. J. Li, "Densification Behavior and Performances of C/C Composites Derived from Various Carbon Matrix Precursors", Journal of Materials Engineering and Performance, 23, 2014, pp. 133-141.
- [4] Saifeldein Arabab, "Research in Carbon-Carbon composites", Master (Research Paper), Southern Illinois University Carbondale, Illinois, 2015.
- [5] http://www.unh.edu/cc-composites/
- [6] <u>https://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/36_3_NEW%20YORK_08-91_1094.pdf</u>
- [7] E. Fitzer, L. M. Manocha, "Carbon Reinforcements and Carbon/Carbon Composites", Springer, Heidelberg, 1998, pp. 100, 195-196, 263, 330-333.

- [8] Xiaowen Wu, Gaoxiang Du, Minghao Fang and Lefu Mei, "Microstructure and electrical resistivity of carbon/carbon composites prepared by thermal gradient chemical vapor infiltration", Journal of Reinforced Plastics and Composites, 31, 2012, pp. 837-844.
- [9] Agus Edy Pramono, Anne Zulfia and Johny Wahyuadi Soedarsono, "Effect of the density to the electrical conductivity of carbon-carbon composite made of the mixture of organic waste carbon", Journal of Materials Science and Engineering, A 2, 2012, pp. 402-409.
- [10] G. Savage, "Carbon-Carbon Composites", Springer-Science+Business Media, B. V., Hong Kong, 1993, pp. 304-306.
- [11] Shinn-Shyong Tzeng, Ya-Ga Chr, "Evolution of microstructure and properties of phenolic resin-based carbon/carbon composites during pyrolysis", Materials Chemistry and Physics, 73, 2002, pp. 162-169.
- [12] Shama Rao N., Simha T. G. A., Rao K. P. and Ravi Kumar G. V. V., "Carbon composites are becoming competitive and cost effective", Infosys, Bangalore, 2015, pp. 1-12.
- [13] https://www.mersen.com/uploads/tx_mersen/9-eco-design-3rd-rail-shoe-mersen_07.pdf
- [14] https://www.mersen.com/uploads/tx_mersen/11-citadis-pantograph-strips-mersen_01.pdf
- [15] http://www.dpaonthenet.net/article/105949/A-new-lease-of-life-for-carbon-brushes.aspx

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 αεροσκαφών, πυράυλων, αεροπλάνων (όπως φρένα, ακροφύσια, δεξαμενές αερίων, 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 στο 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 παρούσης εργασίας είναι η κατασκευή συνθέτων υλικών άνθρακα/άνθρακα χρησιμοποιώντας σύνθετα υλικά ρητίνης φαινόλης - φορμαλδεΰδης (νεολάκης, ρεζόλης) ενισχυμένα με ίνες άνθρακα, ως πρόδρομα υλικά, καθώς κατά την πυρόλυσή τους εμφανίζουν μεγάλη απόδοση σε άνθρακα. Κατασκευάζονται σύνθετα υλικά ρητίνης νεολάκης με ίνες άνθρακα χαμηλού ποσοστού (3,5 και 7,5% κ.ό.) και σύνθετα υλικά ρητίνης ρεζόλης με ίνες άνθρακα επίσης χαμηλού ποσοστού (7,5% κ.ό.). Κατόπιν, τα δοκίμια πυρολύονται υπό αδρανή ατμόσφαιρα μέσα σε κατάλληλο φούρνο και προσδιορίζεται η απώλεια βάρους τους. Διαποτίζεται το ανθρακούχο υλικό από κατάλληλο διάλυμα νεολάκης και ρεζόλης και ακολουθούν διαδοχικοί κύκλοι «πυρόλυση ή διαπότιση/σκλήρυνση - πυρόλυση». Θα πραγματοποιηθούν μέχρι και τέσσερις κύκλοι και θα προσδιοριστεί η μεταβολή του βάρους των δοκιμίων για κάθε κύκλο.

Ακολούθως, επιδιώκεται να γίνει χαρακτηρισμός των δοκιμίων των συνθέτων υλικών άνθρακα/άνθρακα που κατασκευάστηκαν. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται η τεχνική της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier με την οποία μελετάται η χημική δομή των συνθέτων υλικών μετά τη σκλήρυνσή τους (πριν την ανθρακοποίησή τους). Επίσης, η κρυσταλλικότητα (με την γενικότερη έννοια συμπεριλαμβανομένης και της άμορφης δομής) των συνθέτων δοκιμίων άνθρακα/άνθρακα μελετάται με την Περίθλαση Ακτίνων Χ. Μέσω του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης / Σύστημα Μικροανάλυσης λαμβάνονται πληροφορίες για τη μορφολογία των συνθέτων υλικών άνθρακα/άνθρακα και πραγματοποιείται η στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειάς τους. Επιπλέον, προσδιορίζονται οι μηχανικές ιδιότητες (αντοχή σε κάμψη και αντοχή σε διάτμηση) των αντίστοιχων υλικών που προκύπτουν για κάθε κύκλο, καθώς και η ειδική ηλεκτρική αντίσταση του όγκου των συνθέτων υλικών άνθρακα/άνθρακα. Τα αποτελέσματα των μεθόδων χαρακτηρισμού αξιολογούνται και συσχετίζονται μεταξύ τους για την εξαγωγή συμπερασμάτων.

Στα Σχήματα 5.1 και 5.2 παρουσιάζονται τα διαγράμματα ροής της κατασκευής συνθέτων υλικών άνθρακα/άνθρακα προερχόμενα από σύνθετα υλικά νεολάκης - ινών άνθρακα και ρεζόλης - ινών άνθρακα, αντίστοιχα.



Σχήμα 5.1: Διάγραμμα ροής κατασκευής συνθέτων υλικών άνθρακα/άνθρακα προερχόμενα από σύνθετα υλικά μήτρας νεολάκης - ινών άνθρακα.





Β. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΝΘΕΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΦΑΙΝΟΛΗΣ - ΦΟΡΜΑΛΔΕΫΔΗΣ

Στο εργαστήριο πραγματοποιήθηκε η σύνθεση των πολυμερών της νεολάκης και της ρεζόλης. Και οι δύο πολυμερικές ρητίνες, είναι ρητίνες φαινόλης - φορμαλδεΰδης και η διαδικασία παραγωγής τους ακολουθεί τον μηχανισμό του σταδιακού πολυμερισμού πολυσυμπυκνώσεως. Για την παρακολούθηση της πορείας του πολυμερισμού και για τη νεολάκη και για τη ρεζόλη έλαβε χώρα τιτλοδότηση κατά την οποία προσδιορίστηκε η περίσσεια ελεύθερης φορμαλδεΰδης, η οποία αποτελεί το ένα από τα δύο μονομερή προς πολυμερισμό.

6.1. Σύνθεση νεολάκης

Όσον αφορά την σύνθεση της νεολάκης, η πολυσυμπύκνωση της φαινόλης με την φορμαλδεΰδη, η οποία βρίσκεται σε υποστοιχειομετρική αναλογία πραγματοποιήθηκε παρουσία οξαλικού οξέος. Στο όξινο αυτό υδατικό διάλυμα με οξαλικό οξύ, λαμβάνει χώρα άμεση πρωτονίωση του οξυγόνου του καρβονυλίου της φορμαλδεΰδης και σχηματίζεται ένα μεσομερές κατιόν:

$$c = \underline{\bar{0}} + H^{\dagger} \underbrace{\longrightarrow} c = \underline{0}^{\dagger} - H \underbrace{\longleftrightarrow} c - \underline{\bar{0}} - H$$

Στη συνέχεια, γίνεται η αντίδραση της φαινόλης και του καρβένιο - κατιόντος. Το αποτέλεσμα είναι ο σχηματισμός ενός π - συμπλόκου με τον αρωματικό πυρήνα και η μετατροπή του σε μια σ ένωση. Στο όξινο διάλυμα η ενδιάμεσα δημιουργούμενη μεθυλολοφαινόλη συναντάται ως οξόνιο ιόν, το οποίο με την απομάκρυνση ύδατος μετατρέπεται σε ένα δραστικό κατιόν βενζυλίου. Το κατιόν βενζυλίου οδηγεί σε άμεσο σχηματισμό ενός παραγώγου διφαινυλο - μεθανίου με την περίσσεια φαινόλης:



Καθώς τα ιόντα καρβενίου και οξονίου είναι πάρα πολύ δραστικά, η αντίδραση προς σταθερό παράγωγο του διφαινυλομεθανίου γίνεται πολύ γρήγορα και μη αντιστρεπτά. Έτσι, δεν απομονώνεται κανένα σταθερό ενδιάμεσο προϊόν [1].

Τα παράγωγα του διφαινυλομεθανίου υφίστανται περαιτέρω συμπύκνωση με φαινόλη και φορμαλδεΰδη σχηματίζοντας ενώσεις πολλαπλών πυρήνων, οι οποίες συνδέονται με γέφυρες μεθυλενίου. Προκειμένου να αποφευχθεί η δημιουργία σταυροδεσμών από την αρχή του πολυμερισμού χρησιμοποιείται περίσσεια φαινόλης. Έτσι, η παραγόμενη νεολάκη, διαθέτει φαινολικές ακραίες ομάδες με αποτέλεσμα να είναι σταθερή κατά την αποθήκευσή της ακόμα και για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα. Η νεολάκη που παράγεται είναι ένα θερμοσκληρυνόμενο πολυμερές, το οποίο διαλύεται σε οργανικούς διαλύτες (αλκοόλες, κετόνες, εστέρες ή αραιά καυστικά διαλύματα) [1].

Με την προσθήκη εξαμεθυλενοτετραμίνης γίνονται παραπέρα διασταυρώσεις, ώστε να πραγματοποιηθεί η σύνδεση των αρωματικών δακτυλίων της νεολάκης μέσω γεφυρών μεθυλενίου με ταυτόχρονη απομάκρυνση αμμωνίας:



Η παραπάνω διαδικασία οδηγεί στη σκλήρυνση της νεολάκης, δηλαδή τη μετατροπή της σε θερμοσκληρυμένο πολυμερές [1].

6.1.1. Απαιτούμενα αντιδραστήρια και εξοπλισμός

Παρακάτω γίνεται αναφορά τόσο στα απαιτούμενα αντιδραστήρια για τη σύνθεση της νεολάκης, καθώς και για την τιτλοδότηση του διαλύματος πολυμερισμού, όσο και στον εξοπλισμό που απαιτείται για τον πολυμερισμό της.

Για τη σύνθεση της νεολάκης:

- Φαινόλη 217 g
- Φορμαλδεΰδη 162 g (διάλυμα 36,5%)
- Οξαλικό οξύ 3,3 g

<u>Για την τιτλοδότηση του διαλύματος πολυμερισμού:</u>

- Απιονισμένο ύδωρ (H₂O) 10 ml
- Υδροχλωρική υδροζιλαμίνη 10 ml (διάλυμα 10%)
- Δείκτης Bromophenol blau (18 σταγόνες)
- Διάλυμα NaOH 0,5N

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή της νεολάκης:

- Αντιδραστήρας 1L με στόμιο δειγματοληψίας και τροφοδοσίας, με σύστημα ανάδευσης και κάθετο ψυκτήρα
- Θερμαντικός μανδύας

- Ρυθμιστής θερμοκρασίας
- Πυριαντήριο

Για την τιτλοδότηση του διαλύματος πολυμερισμού:

- Προχοΐδα
- Μαγνητική πλάκα ανάδευσης

6.1.2. Πειραματική διαδικασία παραγωγής νεολάκης

Για την παραγωγή της νεολάκης, αρχικά ζυγίστηκαν τα δύο μονομερή που χρησιμοποιήθηκαν και η απαιτούμενη ποσότητα οξέος. Ζυγίστηκαν 217 g φαινόλης, 162 g φορμαλδεΰδης και 3,3 g οξαλικού οξέος. Η φαινόλη και το οξαλικό οξύ ήταν σε στερεή κατάσταση και πιο συγκεκριμένα σε μορφή σκόνης, ενώ η φορμαλδεΰδη ήταν σε υγρή μορφή. Αφού ο αντιδραστήρας 1L τοποθετήθηκε σε ηλεκτρομανδύα, τοποθετήθηκαν μέσα σε αυτόν η φαινόλη, η φορμαλδεΰδη και το οξαλικό οξύ. Έπειτα, τοποθετήθηκε στον αντιδραστήρα καπάκι με τέσσερις οπές, οι οποίες επιτρέπουν τη λήψη δείγματος προς τιτλοδότηση και τη σύνδεσή του με τον αναδευτήρα, τον ψυκτήρα και το θερμοστοιχείο του ρυθμιστή θερμοκρασίας. Η τιτλοδότηση επαναλήφθηκε τέσσερις φορές και κάθε φορά λαμβάνονταν 5 ml διαλύματος.

Αφού ξεκίνησε η ανάδευση, ρυθμίστηκε η θερμοκρασία του θερμαντικού μανδύα, έτσι ώστε να διατηρείται σταθερή στους 100 °C. Ακολούθως, έλαβε χώρα η τιτλοδότηση δείγματος από τον αντιδραστήρα με τη μέθοδο της "υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης" σε τακτά χρονικά διαστήματα. Κατά την τιτλοδότηση, χρησιμοποιήθηκε μία προχοΐδα πληρωμένη με διάλυμα καυστικού νατρίου (NaOH) 0,5N. Η εξουδετέρωση επιτυγχάνετο με την αλλαγή του χρώματος του διαλύματος σε μπλε.

Με τη διαδικασία της τιτλοδότησης, προσδιορίστηκε η ελεύθερη φορμαλδεΰδη μέσα στο διάλυμα ή διαφορετικά το πόσο έχει προχωρήσει η πολυσυμπύκνωση φαινόλης-φορμαλδεΰδης. Όπως προαναφέρθηκε, επαναλήφθηκε για τέσσερα διαφορετικά δείγματα των 5 ml καθώς προχωρούσε ο πολυμερισμός προς σχηματισμό νεολάκης. Παρακάτω φαίνονται οι τέσσερις διαφορετικές ποσότητες υδροξειδίου του νατρίου που καταναλώθηκαν κατά την τιτλοδότηση.

Μετά από 1 h και 10 min αντίδρασης:

* 1° δείγμα των 5 ml: καταναλώθηκαν 25 ml NaOH 0,5N

Μετά από 1 h και 30 min αντίδρασης:

Μετά από 2 h αντίδρασης:

* 3° δείγμα των 5 ml: καταναλώθηκαν 6,2 ml NaOH 0,5N Μετά από 3 h αντίδρασης:

Στη συνέχεια, παρατίθενται ο τύπος με τη βοήθεια του οποίου προσδιορίστηκε το ποσοστό της ελεύθερης φορμαλδεΰδης στο διάλυμα πολυμερισμού.

(%) ελεύθερη φορμαλδεΰδη = ml NaOH · N · 1,09 · 3,00/ml (δείγματος)

✤ <u>1[°] δείγμα των 5 ml:</u>

(%) ελεύθερη φορμαλδε
ΰδη = 25 ml NaOH · 0,5 N · 1,09 · 3,00 / 5 ml (δείγματος) = 8,175 = 8,18%

(%) ελεύθερη φορμαλδεΰδη = 8,7 ml NaOH · 0,5 N · 1,09 · 3,00 / 5 ml (δείγματος) = 2,8449 = **2,84%**

(%) ελεύθερη φορμαλδε
ΰδη = 6,2 ml NaOH · 0,5 N · 1,09 · 3,00 / 5 ml (δείγματος) = 2,0274 = **2,03%**

(%) ελεύθερη φορμαλδεΰδη = 0,3 ml NaOH · 0,5 N · 1,09 · 3,00 / 5 ml (δείγματος) = 0,0981 = 0,09%

Σκοπός του προσδιορισμού της ελεύθερης φορμαλδεΰδης είναι να προσδιοριστεί η πορεία της πολυσυμπύκνωσης της αντίδρασης φαινόλης-φορμαλδεΰδης. Στο Σχήμα 6.1 φαίνεται ο προσδιορισμός μέσω τιτλοδοτήσεως της ποσότητας της ελεύθερης φορμαλδεΰδης που υπάρχει στο διάλυμα πολυμερισμού της νεολάκης συναρτήσει του χρόνου πολυμερισμού, η οποία μάλιστα μειώνεται εκθετικά συναρτήσει του χρόνου.

Αφού τερματίστηκε η αντίδραση σταμάτησε η θέρμανση του διαλύματος, όχι όμως και η ανάδευσή του. Η ανάδευση συνεχίστηκε για λίγο ώστε να απάγεται καλύτερα η θερμότητα και να ψυχθεί το αντιδρόν μίγμα, ενώ στη συνέχεια το διάλυμα αφέθηκε σε ηρεμία για 10 min, με σκοπό να γίνει ο διαχώρισμός των δύο φάσεων από τις οποίες αποτελείτο. Της υδατικής και της οργανικής (πολυμερές). Τελικά, έγινε η αποσύνδεση του αντιδραστήρα και αποχύθηκε η επάνω φάση που ήταν η υδατική, μετά το πέρας των 10 min. Το πολυμερές που απέμεινε στη φιάλη αποχύθηκε με τη σειρά του σε φόρμακι αλουμινίου και τοποθετήθηκε στο πυριαντήριο στους 110 °C μέχρι σταθερού βάρους (3 - 4 ημέρες), ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία. Η νεολάκη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος βρίσκεται στην υαλώδη κατάσταση. Τέλος, ζυγίζοντάς την διαπιστώθηκε ότι παρήχθησαν 207 g νεολάκης.



Σχήμα 6.1: Η (%) ελεύθερη φορμαλδεΰδη στο διάλυμα πολυμερισμού της ρεζόλης, οι τιμές της οποίας προέκυψαν από την τιτλοδότησή του.

Το επόμενο βήμα ήταν η λειοτρίβησή της χειρονακτικά σε γουδί, ώστε κοσκινίζοντάς την να παραχθεί σκόνη νεολάκης ίδιας κοκκομετρίας και μάλιστα με διάμετρο κόκκων ≤ 300 μm.

6.2. Σύνθεση ρεζόλης

Όσον αφορά στη σύνθεση της ρεζόλης, σε αντίθεση με τη νεολάκη, η πολυσυμπύκνωση της φαινόλης και της φορμαλδεΰδης, η οποία βρίσκεται σε υπερστοιχειομετρική αναλογία (έναντι της φαινόλης) πραγματοποιήθηκε παρουσία βάσεως και συγκεκριμένα παρουσία υδροξειδίου του βαρίου. Στο αλκαλικό αυτό διάλυμα, λαμβάνει χώρα η πρόσληψη της φορμαλδεΰδης με ηλεκτρονιόφιλη αρωματική υποκατάσταση από την φαινόλη, η οποία συναντάται μέσα σε αυτό ως φαινολο-ανιόν:



Σύμφωνα με την παραπάνω αντίδραση (υδροξυμεθυλίωση) και λόγω του ότι υπάρχει περίσσεια φορμαλδεΰδης μέσα στο διάλυμα σχηματίζονται ενώσεις (μεθυλολοφαινόλες), οι οποίες μέσα σε υδατικά αλκαλικά διαλύματα διαλύονται και απομονώνονται. Έτσι παράγονται οι ρεζόλες, οι οποίες είναι ρητίνες συμπυκνώσεως Α΄ βαθμίδας [1].

Αν συνεχιστεί ο πολυμερισμός προκύπτουν οι ρεζιτόλες, οι οποίες είναι ρητίνες συμπυκνώσεως Β΄ βαθμίδας. Σε αυτό το στάδιο σχηματίζονται γραμμικά μόρια, στα οποία μπορεί να υπάρχουν ελάχιστοι σταυροδεσμοί. Η ρεζιτόλη (μίγμα ενός ή πολλών πυρήνων μεθυλολοφαινολών) δεν είναι σταθερή προς αποθήκευση όπως η νεολάκη για μεγάλο χρονικό διάστημα, καθώς ο πολυμερισμός της (συμπύκνωση) συνεχίζεται με πολύ αργό ρυθμό, ακριβώς επειδή υπάρχουν οι μεθυλολοφαινόλες και αυτές αντιδρούν ταχύτερα μεταξύ τους παρά με ένα μόριο φαινόλης (όπως θα συνέβαινε στην περίπτωση της νεολάκης). Παραπέρα συμπύκνωση δίνει ρεζίτες, οι οποίες είναι ρητίνες συμπυκνώσεως Γ΄ βαθμίδας και σε αυτές το πολυμερές διαθέτει διασταυρώσεις πλέγματος. Στα πλαίσια της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας ο πολυμερισμός γίνεται με σκοπό την παραγωγή ρεζόλης [1].

6.2.1. Απαιτούμενα αντιδραστήρια και εξοπλισμός

Ακολουθούν στοιχεία τα οποία αφορούν στα απαιτούμενα αντιδραστήρια για τη σύνθεση της ρεζόλης και την τιτλοδότηση του διαλύματος πολυμερισμού της. Επίσης, αναφέρεται και ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διαδικασία του πολυμερισμού.

Για τη σύνθεση της ρεζόλης:

- Φαινόλη 94,11 g
- Φορμαλδεΰδη 116,24 g (διάλυμα 36,5%)
- Οκταένυδρο υδροζείδιο του βαρίου (Ba(OH)₂ · 8(H₂O)) 4,7 g

Για την τιτλοδότηση του διαλύματος πολυμερισμού:

- Υδροχλωρική υδροζυλαμίνη 10 ml (διάλυμα 10%)
- Δείκτης Bromophenol blau (16 σταγόνες)
- Διάλυμα NaOH 0,5N

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή της ρεζόλης:

- Αντιδραστήρας 1L με στόμιο δειγματοληψίας και τροφοδοσίας, με σύστημα ανάδευσης και κάθετο ψυκτήρα
- Θερμαντικός μανδύας
- Ρυθμιστής θερμοκρασίας
- Πυριαντήριο

Για την τιτλοδότηση του διαλύματος πολυμερισμού:

- Προχοΐδα
- Μαγνητική πλάκα ανάδευσης

6.2.2. Πειραματική διαδικασία παραγωγής ρεζόλης

Για την παραγωγή της ρεζόλης, ζυγίστηκαν 94,11 g φαινόλης, 116,24 g φορμαλδεΰδης και 4,7 g οκταένυδρου υδροξειδίου του βαρίου. Αρχικά, ο αντιδραστήρας 1 L τοποθετήθηκε σε ηλεκτρομανδύα και τοποθετήθηκαν μέσα σε αυτόν η φαινόλη, το υδροξείδιο του βαρίου και η φορμαλδεΰδη. Έπειτα, τοποθετήθηκε στον αντιδραστήρα καπάκι με τέσσερις οπές οι οποίες επιτρέπουν τη λήψη δείγματος προς τιτλοδότηση και τη σύνδεσή του με τον αναδευτήρα, τον ψυκτήρα και το θερμοστοιχείο του ρυθμιστή θερμοκρασίας. Η τιτλοδότηση επαναλήφθηκε σε οχτώ δείγματα από τον αντιδραστήρα σε τακτά χρονικά διαστήματα και κάθε φορά λαμβάνονταν 5 ml διαλύματος.

Η ανάδευση ξεκίνησε ρυθμίζοντας τη θερμοκρασία του ρυθμιστή στους 70 °C. Η πρώτη τιτλοδότηση του διαλύματος με τη μέθοδο της "υδροχλωρικής υδροζυλαμίνης" ξεκίνησε με τη λήψη δείγματος μετά από 1 h και 10 min. Κατά την τιτλοδότηση, όπως και στην παραγωγή της νεολάκης, χρησιμοποιήθηκαν ένα ποτήρι ζέσεως μέσα στο οποίο τοποθετήθηκαν τα 5 ml του διαλύματος πολυμερισμού της ρεζόλης και αραιώθηκαν με 10 ml απιονισμένου ύδατος. Επίσης, προστέθηκαν 15 σταγόνες διαλύματος δείκτη Bromophenol - blau και 10 ml υδροχλωρικής υδροξιλαμίνης τα οποία υποβάλονταν όλα μαζί σε ανάδευση. Για την τιτλοδότηση, χρησιμοποιήθηκε μία προχοΐδα πληρωμένη με διάλυμα καυστικού νατρίου (NaOH) 0,5N. Η εξουδετέρωση επιτυγχάνετο με την αλλαγή του χρώματος του διαλύματος σε μπλε.

Και στην περίπτωση της ρεζόλης, η διαδικασία της τιτλοδότησης οδηγεί στον προσδιορισμό της περίσσειας ελεύθερης φορμαλδεΰδης μέσα στο μείγμα αντίδρασης. Παρακάτω φαίνονται οι διαφορετικές ποσότητες υδροξειδίου του νατρίου που καταναλώθηκαν κάθε φορά κατά την τιτλοδότηση.

Μετά από 1 h και 10 min αντίδρασης:

* 1° δείγμα των 5 ml: καταναλώθηκαν 17,3 ml NaOH 0,5N

Μετά από 1 h και 40 min αντίδρασης:

Μετά από 2 h και 10 min αντίδρασης:

* 3° δείγμα των 5 ml: καταναλώθηκαν 12,2 ml NaOH 0,5N

Μετά από 2 h και 40 min αντίδρασης:

4° δείγμα των 5 ml: καταναλώθηκαν 10,4 ml NaOH 0,5N

Μετά από 3 h και 10 min αντίδρασης:

* 5° δείγμα των 5 ml: καταναλώθηκαν 9,6 ml NaOH 0,5N

Μετά από 3 h και 40 min αντίδρασης:

Μετά από 6 h ο πολυμερισμός διακόπηκε και το διάλυμα αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου μέχρι την επόμενη ημέρα το πρωί. Ξεκινώντας, η θερμοκρασία του μανδύα ρυθμίστηκε στους 70 °C αρχικά και μετά από 1 h και 30 min αυξήθηκε στους 80 °C.

Μετά από 8 h πολυμερισμού της ρεζόλης πραγματοποιήθηκε ξανά τιτλοδότηση: *7° δείγμα των 5 ml:* καταναλώθηκαν 5,4 ml NaOH 0,5N

Μετά από 9 h και 30 min η θερμοκρασία πολυμερισμού αυξήθηκε στους 90 °C και έπειτα έλαβε χώρα η τελευταία τιτλοδότηση του διαλύματος.

Μετά από 10 h και 50 min πολυμερισμού:

Παρακάτω, φαίνονται οι υπολογισμοί για τον προδιορισμό του ποσοστού ελεύθερης φορμαλδεΰδης στο διάλυμα πολυμερισμού της ρεζόλης κατά την εξέλιξή του.

(%) ελεύθερη φορμαλδεΰδη = ml NaOH · N · 1,09 · 3,00/ml (δείγματος)

✤ <u>1[°] δείγμα των 5 ml:</u>

(%) ελεύθερη φορμαλδε
ΰδη = 17,3 ml NaOH · 0,5 N · 1,09 · 3,00 / 5 ml (δείγματος) = 5,6571 = **5,66 %**

Δείγμα των 5 ml:
 Δείγμα των 5 ml:

(%) ελεύθερη φορμαλδε
ΰδη = 14,0 ml NaOH · 0,5 N · 1,09 · 3,00 / 5 ml (δείγματος) = 4,5780 = **4,58 %**

✤ <u>3° δείγμα των 5 ml:</u>

(%) ελεύθερη φορμαλδε
ΰδη = 12,2 ml NaOH · 0,5 N · 1,09 · 3,00 / 5 ml (δείγματος) = 3,9894 = **3,99 %**

 <u>
 4^o δείγμα των 5 ml:</u>

(%) ελεύθερη φορμαλδε
ΰδη = 10,4 ml NaOH · 0,5 N · 1,09 · 3,00 / 5 ml (δείγματος) = 3,4008 = **3,40 %**

(%) ελεύθερη φορμαλδε
 \ddot{v} δη = 9,6 ml NaOH · 0,5 N · 1,09 · 3,00 / 5 ml (δείγματος) = 3,1392 = 3,14 %

<u>6° δείγμα των 5 ml:</u>

(%) ελεύθερη φορμαλδε
ΰδη = 8,8 ml NaOH · 0,5 N · 1,09 · 3,00 / 5 ml (δείγματος) = 2,8776 = **2,88 %**

♦ <u>7° δείγμα των 5 ml:</u>

(%) ελεύθερη φορμαλδε
ΰδη = 5,4 ml NaOH · 0,5 N · 1,09 · 3,00 / 5 ml (δείγματος) = 1,7658 = **1,76 %**

✤ 8° δείγμα των 5 ml:

(%) ελεύθερη φορμαλδε
ΰδη = 1,3 ml NaOH · 0,5 N · 1,09 · 3,00 / 5 ml (δείγματος) = 0,4251 = **0,42 %**

Ο πολυμερισμός τερματίστηκε σε αυτό το σημείο (μετά από 10 h και 50 min), ώστε να αποφευχθεί ο παραπέρα σχηματισμός διασταυρώσεων πλέγματος. Σκοπός του προσδιορισμού της ελεύθερης φορμαλδεΰδης είναι να προσδιοριστεί η πορεία της πολυσυμπύκνωσης της αντίδρασης φαινόλης-φορμαλδεΰδης. Στο Σχήμα 6.2 φαίνεται ο προσδιορισμός μέσω τιτλοδοτήσεως της ποσότητας της ελεύθερης φορμαλδεΰδης που υπάρχει στο διάλυμα πολυμερισμού της ρεζόλης συναρτήσει του χρόνου πολυμερισμού, η οποία μάλιστα μειώνεται εκθετικά συναρτήσει του χρόνου.

Μετά τον τερματισμό του πολυμερισμού της ρεζόλης, σταμάτησε η θέρμανση του διαλύματος και συνεχίστηκε για λίγη ώρα η ανάδευσή του μέχρι να πέσει η θερμοκρασία του. Στη συνέχεια, αφέθηκε σε ηρεμία ώστε να διαχωριστούν το πολυμερές και η υδατική φάση, η οποία αποχύθηκε με την αποσύνδεση του αντιδραστήρα. Η ρεζόλη πλέον που απέμεινε αποχύθηκε και αυτή σε φόρμακι αλουμινίου και φυλάχτηκε σε θερμοκρασία δωματίου. Στη μορφή αυτή, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή συνθέτου υλικού με ίνες άνθρακα.



Σχήμα 6.2: Η (%) ελεύθερη φορμαλδεΰδη στο διάλυμα πολυμερισμού της ρεζόλης, οι τιμές της οποίας προέκυψαν από την τιτλοδότησή του.

Υπολογισμός του βαθμού μετατροπής των αντιδράσεων πολυμερισμού

Πολυμερισμός φαινόλης-φορμαλδεΰδης (περίπτωση νεολάκης):

Υπολογίζεται ο βαθμός μετατροπής της αντίδρασης πολυμερισμού, με βάση το % ποσοστό της ελεύθερης φορμαλδεΰδης για τον τελικό χρόνο πολυμερισμού. Αυτό μπορεί να γίνει θεωρώντας ότι η φορμαλδεΰδη αντιδρά αποκλειστικά με την φαινόλη προς διαδοχική αύξηση του μακρομορίου. Η διαδικασία υπολογισμού έχει ως εξής:

Για τα αντιδρώντα συστατικά του πολυμερισμού, δηλαδή για την φαινόλη και την φορμαλδεΰδη από την κατά βάρος αναλογία τους υπολογίζεται και η μοριακή αναλογία τους:

Φαινόλη: 217 g, όπου το μοριακό βάρος της φαινόλης είναι 95. Επομένως, χρησιμοποιήθηκαν

Φορμαλδεΰδη: Επειδή η φορμαλδεΰδη χρησιμοποιείται ως υδατικό διάλυμα 36,5% προσδιορίζεται αρχικά η καθαρή φορμαλδεΰδη που αντιστοιχεί στα 162 g υδατικού διαλύματος που χρησιμοποιούνται για τον πολυμερισμό:

$$(162 \cdot 36,5)/100 = 59,13$$
 g καθαρής φορμαλδεΰδης

Συνεπώς, για τα 59,13 g καθαρής φορμαλδεΰδης, όπου το μοριακό βάρος της φορμαλδεΰδης είναι 32 και χρησιμοποιήθηκαν εξ αρχής 59,13/32 = 1,84 mol φορμαλδεΰδης.

Με βάση τον τύπο

$$\mathbf{p} = (\mathbf{M}_0 - \mathbf{M}_t) / \mathbf{M}_0$$

όπου p, ο βαθμός μετατροπής της αντίδρασης του πολυμερισμού με βάση την αρχική ποσότητα M_0 του ενός μονομερούς και την ποσότητα M_t που δεν έχει αντιδράσει (παραμένει στο διάλυμα) για χρόνο t = 3 h (180 min). Εφαρμόζοντας τον προηγούμενο τύπο για την καθαρή φορμαλδεΰδη προκύπτει

$$p = (1,84 - 0,0981)/1,84 = 0,95$$

Επομένως, ο βαθμός μετατροπής είναι 0,95, δηλαδή η μετατροπή είναι 0,95 · 100 = 95%.

Πολυμερισμός φαινόλης-φορμαλδεΰδης (περίπτωση ρεζόλης):

Ομοίως, υπολογίζεται ο βαθμός μετατροπής της αντίδρασης πολυμερισμού, με βάση το % ποσοστό της ελεύθερης φορμαλδεΰδης για τον τελικό χρόνο πολυμερισμού. Αυτό μπορεί να γίνει θεωρώντας ότι η φορμαλδεΰδη αντιδρά αποκλειστικά με την φαινόλη προς διαδοχική αύξηση του μακρομορίου. Η διαδικασία υπολογισμού έχει ως εξής:

Για τα αντιδρώντα συστατικά του πολυμερισμού, δηλαδή για την φαινόλη και την φορμαλδεΰδη από την κατά βάρος αναλογία τους υπολογίζεται και η μοριακή αναλογία τους:

Φαινόλη: 94,11 g, όπου το μοριακό βάρος της φαινόλης είναι 95 και επομένως χρησιμοποιήθηκαν

Φορμαλδεΰδη: Επειδή αυτή χρησιμοποιείται ως υδατικό διάλυμα 36,5% προσδιορίζεται αρχικά η καθαρή φορμαλδεΰδη που αντιστοιχεί στα 116,24 g υδατικού διαλύματος που χρησιμοποιούνται για τον πολυμερισμό:

Συνεπώς για τα 42,43 g καθαρής φορμαλδεΰδης, όπου το μοριακό βάρος της φορμαλδεΰδης είναι 32 και χρησιμοποιήθηκαν εξ αρχής 42,43/32 = 1,33 mol φορμαλδεΰδης.

Με βάση τον τύπο

$$p = (M_0 - M_t) / M_0$$

όπου p, ο βαθμός μετατροπής της αντίδρασης του πολυμερισμού με βάση την αρχική ποσότητα M_0 του ενός μονομερούς και την ποσότητα M_t που δεν έχει αντιδράσει (παραμένει στο διάλυμα) για χρόνο t = 10,83 h (650 min). Εφαρμόζοντας τον προηγούμενο τύπο για την καθαρή φορμαλδεΰδη προκύπτει

$$p=(1,33-0,4251)/1,33=0,68$$

Επομένως ο βαθμός μετατροπής είναι 0,68, δηλαδή η μετατροπή είναι 0,68 · 100 = **68%**

6.3. Βιβλιογραφία

[1] Ιωάννης Χρ. Σιμιτζής, "Πολυμερή", ΕΜΠ, Αθήνα, 1994, σελ. 341-345.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΘΕΡΜΟΣΥΜΠΙΕΣΗ

7.1. Μέθοδος προδιαπότισης των ινών άνθρακα

Χρησιμοποιήθηκαν εμπορικές ίνες άνθρακα, όπου κάθε ίνα άνθρακα αποτελείτο από 3000 μονοΐνες (monofilament) με διάμετρο εκάστης μονοΐνας, 7 μm.

Αφού ολοκληρώθηκε ο πολυμερισμός της νεολάκης και της ρεζόλης, στη συνέχεια παρασκευάστηκαν τα κατάλληλα διαλύματα για να πραγματοποιηθεί η προδιαπότιση των ινών άνθρακα. Αυτή η διαδικασία είναι απαραίτητη ώστε το σύνθετο υλικό που θα προκύψει να είναι καλύτερης ποιότητας. Κατά την προδιαπότιση των ινών άνθρακα, επιφανειακά σε αυτές αποτίθεται μία ποσότητα του υλικού της μήτρας (πολυμερές, σκληρυντής αν υπάρχει και διαλύτες). Έτσι, κατά την κατασκευή του συνθέτου υλικού, αναπτύσσονται χημικοί δεσμοί μακρομορίων του πολυμερούς στις ίνες και αυτά στη συνέχεια ενώνονται με τα μακρομόρια του πολυμερούς της μήτρας. Τελικά, αυτό που παρατηρείται μετά την παραπάνω διαδικασία, είναι η καλύτερη πρόσφυση της μήτρας με τις ίνες, άρα και καλύτερες μηχανικές ιδιότητες στο τελικό προϊόν.

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

- Κύλινδρο, ο οποίος έχει τη δυνατότητα να περιστρέφεται γύρω από οριζόντιο άξονα και περιέχει τυλιγμένη την ίνα που είναι έτοιμη προς διαβροχή. Η ίνα άνθρακα οδηγείται σε ηλεκτρολυτικό λουτρό προς ηλεκτροχημική επεξεργασία της επιφάνειάς της (πριν το λουτρό διαβροχής). Στην προκειμένη περίπτωση οι ίνες δεν υπέστησαν ηλεκτροχημική επεξεργασία.
- Σύστημα οδήγησης της ίνας, αποτελούμενο από 5 ή 6 τροχαλίες, το οποίο εξασφαλίζει την κατάλληλη κλίση της ίνας, χωρίς να την τραυματίζει με απότομες αλλαγές της πορείας της. Στην περίπτωση μας χρησιμοποιήθηκαν και οι 6 τροχαλίες, για να βυθίζεται η ίνα ευθύγραμμα και παράλληλα μέσα στο λουτρό διαβροχής, οπότε στο λουτρό βυθίστηκε κατά το ήμισυ μια τροχαλία, γύρω από την οποία περνούσε η ίνα.
- Λουτρό διαβροχής με κεκλιμένα άκρα, χωρητικότητας περίπου 300 ml και μήκους περίπου 30 εκατοστών, ώστε σε άλλες περιπτώσεις να βυθίζονται δύο τροχαλίες με τα κέντρα τους σε απόσταση περίπου 15 cm.
- Πλάκα περιτυλίξεως από μόλυβδο, η οποία έχει μήκος 20 cm και πλάτος 22 cm. Η πλάκα αυτή έχει την δυνατότητα να περιστρέφεται γύρω από τον άξονα του μήκους της που φέρει κοχλία βήματος περίπου 3.5 mm και είναι τοποθετημένος κάθετα στον άξονα της ίνας. Με την περιστροφή της πλάκας, αυτή προωθείται κάθετα στην ίνα, με αποτέλεσμα να εξασφαλίζεται σταθερή απόσταση μεταξύ παράλληλων ινών [1,2].

Πριν τη διαβροχή των ινών, η πλάκα τυλίγεται με αλουμινόφυλλο και πάνω σε αυτό ψεκάζεται αντικολλητικό spray Teflon, ώστε να μπορούν να αποκολληθούν οι ίνες από αυτό. Στο λουτρό διαβροχής χρησιμοποιείται κάθε φορά το κατάλληλο διάλυμα με το υλικό της μήτρας. Η ίνα έχει τοποθετηθεί από πριν στο σύστημα τροχαλιών και το άκρο της έχει στερεωθεί στο ένα άκρο της πλάκας περιτύλιξης. Με την έναρξη περιστροφής της πλάκας και αφού η ίνα διέλθει από το λουτρό διαβροχής, τυλίγεται από τον κύλινδρο που την συγκρατεί. Η διαδικασία περιτύλιξης ολοκληρώνεται ανάλογα με τον επιθυμητό αριθμό ινών ανά μήκος της πλάκας. Η ίνα τότε αποκόβεται και το ελεύθερο άκρο της στερεώνεται πάνω στην πλάκα αλουμινίου. Η εμπρόσθια πλευρά της πλάκας φαίνεται στο Σχήμα 7.1 που ακολουθεί:



Σχήμα 7.1: Διάταξη προδιαπότισης των ινών άνθρακα με το υλικό της μήτρας (νεολάκη/σκληρυντή HEXA και ρεζόλη) και πλάκα περιτύλιξης (εμπρόσθια πλευρά) των προδιαποτισμένων ινών άνθρακα.

7.1.1. Προδιαπότιση των ινών άνθρακα με νεολάκη

Τα στάδια της διαδικασίας προδιαπότισης των ινών άνθρακα με νεολάκη είναι τα εξής:

- Σε διάλυμα μεθανόλης απιονισμένου ύδατος αναλογίας 4:1 v/v (κ.ό.) και όγκου 500 ml (διάλυμα προδιαπότισης), προστέθηκε 20% w/v (β.κ.ό.) μίγματος ρητίνης νεολάκης με σκληρυντή εξαμεθυλενοτετραμίνη (HEXA) σε αναλογία 14:1 w/w (κ.β.), 93,3 g και 6,7 g, αντίστοιχα. Χρησιμοποιήθηκαν οι δύο παραπάνω διαλύτες, καθότι είναι μεταξύ τους αναμίξιμοι και επιπλέον, η μεθανόλη σαν οργανικός διαλύτης διαλύει τη νεολάκη, ενώ το νερό διαλύει τον σκληρυντή HEXA.
- ✤ Η νεολάκη και ο σκληρυντής ΗΕΧΑ είχαν ήδη λειοτριβηθεί και κοσκινιστεί, ώστε να αποκτήσουν ίδια κοκκομετρία μεγέθους ≤ 300 μm.
- Τοποθετήθηκαν τα υγρά και τα στερεά σε κωνική φυάλη, ώστε να γίνει η ανάμιξή τους υπό ανάδευση σε θερμοκρασία 60 °C, για 20 min, οπότε και ομογενοποιήθηκαν.
- Στη συνέχεια, έλαβε χώρα η προδιαπότιση των ινών άνθρακα. Η διαβροχή, έγινε με τις ίνες όσο το δυνατόν πιο κάθετες στο λουτρό, ώστε να διαποτιστούν πλήρως.
- Μετά την προδιαπότιση η πλάκα περιτυλίξεως με τις ίνες τοποθετείτο στο πυριαντήριο στους 60 °C για 30 min, ώστε να εξατμιστεί η μεθανόλη και το νερό. Ακολούθως, ρυθμίζετο η θερμοκρασία του πυριαντηρίου στους 130 °C και αφήνετο η πλάκα μέσα σε αυτό για μία ώρα. Κατόπιν, αντεστρέφετο η πλάκα και αφήνετο για άλλη μία ώρα. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται μερική σκλήρυνση της ρητίνης, δηλαδή δημιουργία ορισμένων διασταυρώσεων πλέγματος, ώστε να στερεοποιείται η ρητίνη και το σύστημα ρητίνη ίνες άνθρακα να αποκτά συνεκτική μορφή.

Τέλος, παρελήφθησαν οι ίνες προδιαποτισμένες πλέον, η οποίες φυλάχτηκαν σε θερμοκρασία δωματίου.

7.1.2. Προδιαπότιση των ινών άνθρακα με ρεζόλη

Όσον αφορά στη διαδικασία προδιαπότισης των ινών άνθρακα με ρεζόλη:

- Χρησιμοποιήθηκε διάλυμα μεθανόλης, όγκου 300 ml και σε αυτήν προστέθηκε 15% β.κ.ό. ρεζόλη, δηλαδή 45 g.
- Τοποθετήθηκαν σε ποτήρι ζέσεως και η ανάμιξή τους έγινε υπό ανάδευση, χωρίς θέρμανση, για 20 min.
- Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε η προδιαπότιση των ινών άνθρακα. Η διαβροχή, έγινε και αυτή τη φορά με τις ίνες να εισέρχονται όσο το δυνατόν πιο κάθετα στο λουτρό.
- Με την ολοκλήρωση της προδιαπότισης η πλάκα περιτυλίξεως με τις ίνες αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου, ώστε να εξατμιστεί ο διαλύτης, να γίνει προσκλήρυνση (αρχή σχηματισμού διασταυρώσεων πλέγματος των μακρομορίων) της ρεζόλης πάνω τους και έτσι να εξασφαλισθεί η καλή συνάφεια μεταξύ μήτρας - ινών.
- Οι προδιαποτισμένες ίνες με ρεζόλη, φυλάχτηκαν στο ψυγείο σε χαμηλή θερμοκρασία ώστε να μην προχωρήσει γρήγορα η σκλήρυνση της ρεζόλης.

7.2. Θερμομόρφωση συνθέτου υλικού

Για την κατασκευή των συνθέτων υλικών νεολάκης - ινών άνθρακα χρησιμοποιήθηκε θερμοπρέσσα και καλούπι κλειστού τύπου, ενώ για τα σύνθετα υλικά ρεζόλης - ινών άνθρακα χρησιμοποιήθηκε αυτοσχέδιο καλούπι ανοιχτού τύπου. Ακολουθεί αναλυτικά η διαδικασία κατασκευής των δοκιμίων. Επίσης, παρουσιάζεται αναλυτικά ο υπολογισμός του αριθμού των ινών άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν για τα σύνθετα υλικά 3,5% και 7,5% κ.ό., καθώς και ο υπολογισμός της εφαρμοζόμενης πίεσης στα σύνθετα υλικά νεολάκης ινών άνθρακα.

7.2.1. Θερμομόρφωση συνθέτου υλικού νεολάκης - ινών άνθρακα

Στο στάδιο αυτό έλαβαν χώρα ταυτόχρονα η σκλήρυνση και η μορφοποίηση των συνθέτων υλικών νεολάκης - ινών άνθρακα. Για την κατασκευή τους χρησιμοποιήθηκε ειδικό μεταλλικό καλούπι ανοιχτού τύπου τεσσάρων θέσεων δοκιμίων και θερμοπρέσσα (Σχήμα 7.2). Παρασκευάστηκαν δοκίμια νεολάκης, με διαφορετική περιεκτικότητα σε ίνες άνθρακα (3,5% κ.ό.) για να συγκριθούν οι αντοχές τους σε κάμψη και διάτμηση.

Τα στάδια κατασκευής τους ήταν τα εξής:

- Τέθηκε σε λειτουργία η θερμοπρέσσα (Σχήμα 7.2) ώστε να αρχίσει να θερμαίνεται, αρχικά χωρίς πίεση. Η θερμοκρασία της ρυθμίστηκε στους 150 °C.
- Πριν τοποθετηθεί το υλικό της μήτρας στο μεταλλικό καλούπι ανοιχτού τύπου, αυτό ψεκάστηκε με σπρέι τεφλόν (PTFE), ώστε να αποκολλώνται και να παραλαμβάνονται

ακέραια και με ευκολία τα δοκίμια μετά την μορφοποίησή τους. Το καλούπι διέθετε τέσσερις θέσεις δοκιμίων, δύο μεγάλου πλάτους με διατάσεις 3x17x210 mm και δύο μικρότερου πλάτους διαστάσεων 10x3x210 mm. Τα δοκίμια που κατασκευάστηκαν ήταν όλα μεγάλου πλάτους, διαστάσεων 17x3x210 mm. Από αυτά μετρήθηκαν οι μηχανικές ιδιότητες ως αντοχή σε κάμψη και αντοχή σε διάτμηση. Το καλούπι ανοιχτού τύπου φαίνεται στο Σχήμα 7.2.

- Στη συνέχεια, τοποθετήθηκαν συνολικά 3 στρώσεις αναμεμιγμένης λειοτριβημένης ρητίνης νεολάκης και σκληρυντή ΗΕΧΑ (αναλογίας 7:2 κ.β.) και 2 στρώσεις προδιαποτισμένων ινών άνθρακα εναλλάξ, ώστε οι ίνες άνθρακα να συμμετέχουν στο σύνθετο σε ποσοστά 3,5% και 7,5% κ.ό. Στα δοκίμια με ποσοστό ινών 3,5% κ.ό. τοποθετήθηκαν συνολικά 8 ίνες, ενώ στα δοκίμια με ποσοστό ινών 7,5% κ.ό. τοποθετήθηκαν 17 ίνες, όλες με μήκος 210 mm.
- Αφού τοποθετήθηκαν οι πατούρες και τα καπάκια, το καλούπι τοποθετήθηκε στην θερμοπρέσσα, η οποία είχε ήδη φτάσει στους 150 °C. Οι πατούρες χρησιμοποιούνται ώστε να δοθεί το επιθυμητό πάχος στα δοκίμια (3 mm). Το καλούπι αφέθηκε στους 150 °C για 30 min, όπου και άρχισε η προσκλήρυνση της μήτρας (παρατηρείται μαλακοποίηση του πολυμερούς).
- Ακολούθως, η θερμοπρέσσα ρυθμίστηκε στους 170 °C. Μόλις έφτασε σε αυτή τη θερμοκρασία, περίπου μετά από 7 min, η ρητίνη άρχισε να ζελάρει (ρευστοποιήθηκε και άρχισε να πήζει) και εφαρμόστηκε στο κάθε δοκίμιο δύναμη 8 tn, η οποία αντιστοιχεί σε πίεση ~ 2,2 Mpa, για 40 min. Μετά το πέρας των 40 min τερματίστηκε η θέρμανση των δοκιμίων και αφέθηκαν υπό πίεση ~ 2,2 MPa για 2 h.
- Τέλος, ακολούθησε η μετασκλήρυνση των συνθέτων δοκιμίων στο πυριαντήριο σε θερμοκρασία 170 °C για 3 d.



Σχήμα 7.2: Καλούπι ανοιχτού τύπου τεσσάρων θέσεων δοκιμίων και θερμοπρέσσα, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των συνθέτων υλικών νεολάκης ινών - άνθρακα.

Υπολογισμός αριθμού ινών στο σύνθετο υλικό ρητίνης νεολάκης - ινών άνθρακα:

Το κάθε δοκίμιο περιέχει 3,5% κ.ό. ή 7,5% κ.ό. ίνες άνθρακα και η μάζα κάθε προδιαποτισμένης ίνας με το υλικό της μήτρας (νεολάκη και σκληρυντής HEXA) μήκους 21 cm είναι 0,08 g. Η πυκνότητα των ινών είναι 1,74 g/cm³.

Επομένως, ο υπολογισμός των ινών που θα χρησιμοποιηθούν στο σύνθετο έγινε ως εξής:

- 1. Ογκος των δοκιμίων: 0,3 cm · 1,7 cm · 21 cm = 10,71 cm³
- Ογκος των ινών στο σύνθετο για 3,5% κ.ό.: 10,71 cm³ · 3,5% = 0,37485 cm³
 Ογκος των ινών στο σύνθετο για 7,5% κ.ό.: 10,71 cm³ · 7,5% = 0,80325 cm³
- 3. Μάζα των ινών για 3,5% κ.ό. στο σύνθετο: 0.37485 cm³ · 1,74 g/cm³ = 0,652239 g =0,6522 g
 Μάζα των ινών για 7,5% κ.ό. στο σύνθετο: 0.80325 cm³ · 1,74 g/cm³ = 1,397655 g =1,3976 g
- Αριθμός των ίνων για 3,5% κ.ό. στο σύνθετο: 0,6522 g / 0,08 g ≈ 8 ίνες Αριθμός των ίνων για 7,5% κ.ό. στο σύνθετο: 1,3976 g / 0,08 g ≈ 17 ίνες

Υπολογισμός ασκούμενης πίεσης στο σύνθετο υλικό νεολάκης - ινών άνθρακα:

- 1. Επιφάνεια για της φαρδιάς θέσης του καλουπιού: 210 · 17 mm² = 3570 mm² = 3,57 · 10⁻³ m²
- 2. Επιφάνεια για της στενής θέσης του καλουπιού: $210 \cdot 10 \text{ mm}^2 = 2100 \text{ mm}^2 = 2.1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$
- 3. Sundiký epigáneia dokimáwy: $2 \cdot 3,57 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 + 2 \cdot 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 = 11,34 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$
- 4. Επιφάνεια για ένα στενό και ένα φαρδύ δοκίμιο: $11,34 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 / 2 = 5,67 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$
- 5. Ασκούμενη δύναμη στα τέσσερα δοκίμια: 8 tn = 8000 kg
- 6. Πίεση για τα τέσσερα δοκίμια (P=F/A): 8000 kg / 11,34 \cdot 10⁻³ m² = 705,4674 \cdot 10³ kg/m²
- 7. Πίεση για ένα στενό και ένα φαρδύ δοκίμιο: (705,4674 \cdot 10³ kg/m²) / 2 = 352,73 \cdot 10³ kg/m²

Επομένως, σύμφωνα με τη μέθοδο των τριών:

Για 5,67 · 10^{-3} m² όπου είναι 3,57 · 10^{-3} m² (φαρδύ) και 2,1 · 10^{-3} m² (στενό) ασκείται πίεση 352,73 · 10^{3} kg/m². Αν *x* η πίεση για το φαρδύ και *y* η πίεση για το στενό δοκίμιο, τότε:

 $\mathbf{x} = (352,73 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^2 \cdot 3,57 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2) / 5,67 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 = \mathbf{222,09} \cdot \mathbf{10^3 \text{ kg/m}^2}$ $\mathbf{y} = (352,73 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^2 \cdot 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2) / 5,67 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 = \mathbf{130,64} \cdot \mathbf{10^3 \text{ kg/m}^2}$

Όμως το 1 N/m² = 1 Pa και 1kp = 9,81 N. Επιπλέον, 1 kilogram force (kgf) = 1 kp. Άρα, 1kgf = 1 kp = 9,81 N. Από τη θερμοπρέσσα ασκείται δύναμη 8 tn = 8000 kgf.

Επομένως, για το φαρδύ δοκίμιο:

222,09 · 10³ kgf/m² = 222,09 · 10³ · 9,81 N/m² = 2178,7029 · 10³ N/m² = 2,179 · 10⁶ N/m² = 2,179 · 10⁶ Pa = 2,179 MPa \approx **2,2 MPa** (η πίεση στο φαρδύ δοκίμιο)

Για το στενό δοκίμιο: $130,64 \cdot 10^3 \text{ kgf/m}^2 = 130,64 \cdot 10^3 \cdot 9,81 \text{ N/m}^2 = 1281,5784 \cdot 10^3 \text{ N/m}^2 = 1,282 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2 = 1,282 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 1,282 \text{ MPa} \approx 1,3 \text{ MPa}$ (η πίεση στο στενό δοκίμιο)

Τα δοκίμια συνθέτων υλικών νεολάκης - ινών άνθρακα που κατασκευάστηκαν, παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.1.

Πίνακας 7.1: Κατασκευή συνθέτων υλικών νεολάκης - ινών άνθρακα, με καταγραφή της ποσοστιαίας αναλογίας μήτρας - ινών άνθρακα και των συνθηκών διαπότισης, σκλήρυνσης και μετασκλήρυνσης.

A/A	ΚΩΔΙΚΟΣ ΥΛΙΚΟΥ	ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΣΥΝΘΕΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ									
				ΔΙΑΠΟΤΙΣΗ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ μεθανόλη:νερό 4:1 v/v 20% νεολάκη/σκληρυντής (14:1), 60 °C /20 min	ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΣΚ						
		МНТРА NEOЛАКН (% к.ó.)	ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ (% κ.ό.)		Pr 1: 150 °C /20 min, 170 °C /~ 2.2 MPa /40 min, ~ 2.2 MPa /2 h	Pr 2: 150 °C /30 min, 170 °C /~ 2.2 MPa /40 min, ~ 2.2 MPa /2 h	ΜΕΤΑΣΚΛΗΡΥΝΣΗ Μ 170 °C / 3 ημέρες				
1	N	100	0	-	-	-	-				
2	NCF3.5	96.5	3.5	x	х	-	-				
3	NCF7.5	92.5	7.5	x	-	х	-				
4	NCF7.5 - M	92.5	7.5	x	-	x	х				

7.2.2. Θερμομόρφωση συνθέτου υλικού ρεζόλης - ινών άνθρακα

Τα δοκίμια της ρεζόλης παρασκευάστηκαν σε αυτοσχέδιο κλειστό καλούπι, καθώς η ρητίνη βρισκόταν σε ρευστή κατάσταση και δεν μπορούσε να χρησιμοποιηθεί το υπάρχον καλούπι ανοιχτού τύπου. Το συγκεκριμένο καλούπι κατασκευάστηκε από πλάκα χάλυβα πάχους 3 mm, από το μεσαίο μέρος της οποίας αποκόπηκαν δύο θέσεις δοκιμίων (Σχήμα 7.3 (α)). Η μορφή και οι διαστάσεις κάθε θέσεως δοκιμίων της πλάκας χάλυβα φαίνονται στο Σχήμα 7.3 (β).





Σχήμα 7.3: (α) Φωτογραφία αυτοσχέδιου κλειστού καλουπιού που περιλαμβάνει από κάτω προς τα πανω: πλάκα γυαλιού, πλάκα χάλυβα δύο θέσεων δοκιμίων με το υλικό πληρώσεως (κάτω: στρώσεις ινών άνθρακα με ρητίνη ρεζόλη ανάμεσα, επάνω: ρητίνη ρεζόλης, αμφότερα πριν τη σκλήρυνση) και πλάκα γυαλιού, (β) διαστάσεις των δύο θέσεων δοκιμίων της πλάκας χάλυβα.

Κάτω από τη διαμορφωμένη πλάκα χάλυβα τοποθετείτο πλάκα γυαλιού (χαρακτηριζόμενη ως η βάση καλουπιού) πάχους περίπου 10 mm, η οποία σφραγίζετο γύρω γύρω με πλαστελίνη στήριξης (blu-tack), για να μη διαφεύγει η ρεζόλη διότι είναι σε υγρή μορφή. Ύστερα τοποθετούνται οι ίνες άνθρακα και από πάνω περιχύνεται η ρεζόλη.

Η διαδικασία χύτευσης για την κατασκευή δοκιμίων ρεζόλης και συνθέτων υλικών ρεζόλης ινών άνθρακα περιγράφεται παρακάτω. Ακολούθως επάνω από την προηγούμενη πλάκα χάλυβα τοποθετείται παρόμοια πλάκα γυαλιού, η οποία σταθεροποιείται με δύο σφικτήρες, ώστε και η επάνω επιφάνεια του δοκιμίου να διαμορφώνεται ως λεία/επίπεδη.

Η σκλήρυνση πραγματοποιήθηκε ταυτόχρονα με την μορφοποίηση. Όλα τα κατασκευασθέντα δοκίμια είχαν περιεκτικότητα σε ίνες άνθρακα 7,5% κ.ό.

Τα στάδια κατασκευής τους ήταν τα εξής:

Τέθηκε σε λειτουργία το πυριαντήριο, το οποίο ρυθμίστηκε στους 70 °C.

- Παράλληλα πραγματοποιήθηκε η διαδικασία της χύτευσης στο καλούπι, η οποία είχε ως εξής. Αρχικά, τοποθετούνταν οι προδιαποτισμένες (με το υλικό της μήτρας) ίνες άνθρακα σε μία από τις δύο θέσεις δοκιμίων της πλάκας χάλυβα και συγκεκριμένα στην επάνω επιφάνεια της βάσεως του καλουπιού. Οι προδιαποτισμένες ίνες άνθρακα τοποθετούντο ως στρώσεις επιλεγμένου αριθμού ινών ή ως μεμονωμένες ίνες άνθρακα λαμβάνοντας μέριμνα, ώστε να είναι όσο το δυνατόν παράλληλες μεταξύ τους και στη συνέχεια, περιχύνονταν με τη ρεζόλη με σκόπο να καλυφθούν στο συνολό τους. Οι διαστάσεις του καλουπιού ήταν 3x26x120 mm και το ποσοστό των ινών μέσα στο σύνθετο (7,5% κ.ό.), αντιστοιχούσε σε 20 ίνες.
- Μόλις ετοιμάστηκε το καλούπι τοποθετήθηκε στο πυριαντήριο και αφέθηκε στους 70 °C για 15 h.
- Με το πέρας των 15 h συνεχίστηκε το πρόγραμμα θέρμανσης ως εξής: (α) 80 °C /45 min, (β) 90 °C /45 min, (γ) 100 °C /45 min, (δ) 115 °C /45 min και (ε) 130 °C /45 min [3]. Αναλυτικότερα, στον πίνακα κατασκευής συνθέτων υλικών ρεζόλης ινών άνθρακα, με καταγραφή της ποσοστιαίας αναλογίας μήτρας ινών άνθρακα και των συνθηκών διαπότισης, σκλήρυνσης και μετασκλήρυνσης (Πίνακας 7.2) αναφέρεται το πρόγραμμα θέρμανσης που ακολουθήθηκε για την παραγωγή του εκάστοτε δοκιμίου. Εφαρμόστηκε η ομαλή αυτή διαδικασία σκλήρυνσης του υλικού, δηλαδή της περαιτέρω ανάπτυξης των διασταυρώσεων πλέγματος των μακρομορίων, καθώς έτσι μπορούσε να ελεγχθεί η θερμοκρασία και ο χρόνος ζελαρίσματος της ρητίνης (80 90 °C). Επίσης, έτσι αποφεύγετο η δημιουργία φυσαλίδων στην επιφάνεια και στο εσωτερικό των δοκιμίων, καθώς αυτά καλύπτονταν με το γυαλί όταν η θερμοκρασία του φούρνου ρυθμιζόταν στους 90 °C και μέχρι τότε είχε απομακρυνθεί η υγρασία από τη ρητίνη, η οποία ήταν υπεύθυνη για τη δημιουργία τους.
- Παρότι στους 130 °C είχε προχωρήσει σε μεγάλο βαθμό η σκλήρυνση του υλικού, τα δοκίμια αφέθηκαν για μετασκλήρυνση προκειμένου να ολοκληρωθούν οι αντιδράσεις σχηματισμού διασταυρώσεων πλέγματος. Η μετασκήρυνση έλαβε χώρα με θέρμανση σε πυριαντήριο στους 150 °C/2 h και στη συνέχεια στους 170 °C/1 h.

Υπολογισμός αριθμού ινών στο σύνθετο υλικό ρεζόλης - ινών άνθρακα:

Κάθε δοκίμιο περιέχει 7,5% κ.ό. ίνες άνθρακα και η μάζα κάθε προδιαποτισμένης ίνας με το υλικό της μήτρας (ρεζόλη) μήκους 12 cm είναι 0,06 g. Η πυκνότητα των ινών είναι 1,74 g/cm³. Επομένως, ο υπολογισμός των ινών που θα χρησιμοποιηθούν στο σύνθετο έγινε ως εξής:

- 1. *Ογκος των δοκιμίων:* 0,3 cm \cdot 2,6 cm \cdot 12 cm = 9,36 cm³
- 2. Ογκος των ινών στο σύνθετο για 7,5% κ.ό.: 9,36 cm³ · 7,5% = 0,702 cm³
- Μάζα των ινών για 7,5% κ.ό. στο σύνθετο: 0,702 cm³ · 1,74 g/cm³ = 1,22148 g = 1,2215 g

4. Αριθμός των ίνων για 7,5% κ.ό. στο σύνθετο: 1,2215 g / 0,06 g \approx 20 ίνες

Τα δοκίμια συνθέτων υλικών ρεζόλης - ινών άνθρακα που κατασκευάστηκαν, παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.2.

Πίνακας 7.2: Κατασκευή συνθέτων υλικών ρεζόλης - ινών άνθρακα, με καταγραφή της ποσοστιαίας αναλογίας μήτρας - ινών άνθρακα και των συνθηκών διαπότισης, σκλήρυνσης και μετασκλήρυνσης.

		ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΣΥΝΘΕΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ										
A/A					ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΣΚΛΗΡΥΝΣΗΣ			ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΜΕΤΑΣΚΛΗΡΥΝΣΗΣ				
	ΚΩΔΙΚΟΣ ΥΛΙΚΟΥ	МНТРА РЕZOЛН (% к.ó.)	ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ (% κ.ό.)	ΔΙΑΠΟΤΙΣΗ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ μεθανόλη, 15% ρεζόλη, θερμοκρασία περιβάλλοντος / 20 min	Pr 1: 1 h και 30 min/100 °C, 45 min/110 °C	Pr 2: 10 h/70 °C, 1h/80 °C, 1 h/90 °C, 1h/100 °C, 2 h/115 °C, 2 h/130 °C	Pr 4: 15 h/70 °C, 45 min/80 °C, 45 min/90 °C, 45 min/100 °C, 45 min/115 °C, 45 min/130 °C, 2 h/150 °C, 1 h/170 °C	M1: 2 h/130 °C	M3: 1h/170 °C			
1	R	R 100	0	-	х	-	-	-	-			
2	R - M1(130)	R 100	0	-	-	х	-	х	-			
3	R - M3(170)	R 100	0	-	-	-	x	-	х			
4	RCF7.5	R 92.5	7.5	x	x	-	-	-	-			
5	RCF7.5 - M1(130)	R 92.5	7.5	x	-	x	-	х	-			
6	RCF7.5 - M3(170)	R 92.5	7.5	x	-	-	x	-	x			

7.3. Βιβλιογραφία

- [1] Χ. Πινακά, «Ηλεκτρική Αγωγιμότητα και Μηχανικές Ιδιότητες Συνθέτων Υλικών Ινών Άνθρακα - Νεολάκης - Μεταλλικών Κόννεων», Μεταπτυχιακή Εργασία, Αθήνα Μάρτιος 2009, σελ 68-75.
- [2] Ε. Γκέρου, «Σύνθετα υλικά εποξειδικής ρητίνης-ινών άνθρακα-μεταλλικών κόνεων ψευδαργύρου: Κατασκευή, μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες», Διπλωματική Εργασία, Αθήνα, Ιούλιος 2011
- [3] Parameswaran P. S., "Modification of Phenol Formaldehyde Resin for Improved Mechanical Properties", Thesis, Cochin University of Science and Technology, Kochi, 2009.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ/ΑΝΘΡΑΚΑ

8.1. Πυρόλυση

Σκόπος της παρούσης εργασίας, όπως έχει ήδη αναφερθεί, ήταν η παραγωγή συνθέτων υλικών άνθρακα/άνθρακα τα οποία προήλθαν από την ανθρακοποίηση των συνθέτων υλικών νεολάκης - ινών άνθρακα και ρεζόλης - ινών άνθρακα που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο με περιεκτικότητα ινών 7,5% κ.ό. Η ανθρακοποίηση πραγματοποιήθηκε ακολουθώντας τη διαδικασία της πυρόλυσης, η οποία αποτέλεσε τον 1ο κύκλο «πυρόλυση ή διαπότιση/σκλήρυνση - πυρόλυση». Η πυρόλυση έλαβε χώρα υπό αδρανή ατμόσφαιρα η οποία εξασφαλίστηκε με τη συνεχή ροή αζώτου (N₂), σε θερμοκρασία 1000 °C. Επειδή το άζωτο που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο ήταν βιομηχανικό, δηλαδή καθαρότητας 99,5% και όχι υψηλότερης (99,999%), πριν την είσοδό του στο φούρνο πυρολύσεως περνούσε μέσα από αλκοολικό διάλυμα πυρογαλλόλης, ώστε αυτή να δεσμεύσει το O₂ που περιείχε.

Όσον αφορά στα στάδια της πυρόλυσης έγιναν τα εξής:

- Η πυρόλυση (1ος κύκλος «πυρόλυση ή διαπότιση/σκλήρυνση-πυρόλυση») πραγματοποιήθηκε σε φούρνο πυρολύσεων. Αφού τα δοκίμια των συνθέτων υλικών ζυγίστηκαν και μετρήθηκαν οι αρχικές τους διαστάσεις, τοποθετήθηκαν ένα - ένα στο φούρνο μέσα σε μεταλλικό σωλήνα, ο οποίος αντέχει στη θερμοκρασία πυρολύσεως (1000 °C).
- Ο σωλήνας σφραγίστηκε και από τις δύο πλευρές με κατάλληλα πώματα, ώστε να μην μπορεί να εισχωρήσει οξυγόνο στο χώρο πυρόλυσης των δοκιμίων. Το πώμα της εισόδου του φούρνου έφερε δύο οπές. Στην μία εξ αυτών είχε προσαρτηθεί κεραμικός σωλήνας ως υποδοχή για θερμοστοιχείο ελέγχου της πραγματικής θερμοκρασίας μέσα στο φούρνο και συγκεκριμένα στην θέση που βρίσκονταν τα δοκίμια, και στην άλλη είχε ενσωματωθεί μεταλλικός σωλήνας στον οποίο προσαρμόζεται παροχή αδρανούς αερίου, στην περίπτωσή μας N₂. Με τη συνεχή ροή αζώτου (300 ml/min) εξασφαλίστηκαν οι συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας.
- Η άλλη πλευρά του σωλήνα αποτελούσε σημείο εξόδου απαερίων που παράγονταν κατά την πυρόλυση.
- Αφού εξασφαλίστηκε η συνεχής ροή αζώτου και έγινε έλεγχος της στεγανότητας του φούρνου, αυτός τέθηκε σε λειτουργία.
- Ο φούρνος ρυθμίστηκε, ώστε η πυρόλυση να πραγματοποιηθεί μέχρι τους 1000 °C (με ρυθμό 10 °C/min), με χρόνο παραμονής 30 min στους 1000 °C.
- Μετά την ολοκλήρωση της πυρόλυσης διακόπηκε η θέρμανση, ενώ συνεχίστηκε η ροή αζώτου μέχρι την πλήρη απόψυξη του φούρνου.
- Τέλος, τα δοκίμια παρελήφθησαν, ζυγίστηκαν για τον υπολογισμό της απώλειας βάρους τους και μετρήθηκαν οι διαστάσεις τους.


Σχήμα 8.1: Διάταξη πυρόλυσης (φούρνος πυρολύσεων) των συνθέτων δοκιμίων νεολάκης ινών άνθρακα και ρεζόλης - ινών άνθρακα για την παραγωγή συνθέτων υλικών άνθρακα/άνθρακα

8.2. Μέθοδος αύξησης της περιεκτικότητας σε άνθρακα του συνθέτου υλικού άνθρακα/άνθρακα μέσω επαναδιαπότισης σε ρητίνη - σκλήρυνσης της ρητίνης πυρόλυσης

Για κάποια από τα ανθρακούχα σύνθετα υλικά που προέκυψαν από την πυρόλυση (1ος κύκλος), ακολούθησε και 2ος κύκλος που περιλάμβανε «διαπότιση/σκλήρυνση-πυρόλυση». Πιο συγκεκριμένα:

- Πραγματοποιήθηκε διαπότισή τους με πυκνότερο διάλυμα σε σχέση με αυτό της αρχικής διαπότισης. Για τα δοκίμια νεολάκης ινών άνθρακα παρασκευάστηκε διάλυμα 200 ml (160 ml μεθανόλης και 40 ml απιονισμένου ύδατος H₂O), αναλογίας 8:2 κ.ό. και προστέθηκε 30% β.κ.ό. μίγματος νεολάκης HEXA, δηλαδή 60 g (46.7 g νεολάκης και 13,3 g HEXA), αναλογίας 7:2 κ.β. Αφέθηκε για ανάδευση στους 60 °C /20 min. Για τα δοκίμια ρεζόλης ινών άνθρακα παρασκευάστηκε διάλυμα β.κ.ό. ρεζόλη, δηλαδή 100 g και αφέθηκε για ανάδευση μέχρι να ομογενοποιηθεί.
- Τα πυρολυμένα δοκίμια εμβαπτίζονταν σε φόρμες αλουμινίου που περιείχαν τα παραπάνω διαλύματα και παρέμεναν για 1 h.
- Κατόπιν τα δοκίμια της νεολάκης τοποθετούνταν σε πυριαντήριο στους 60 °C /30 min προς εξάτμιση των διαλυτών και ακολουθούσε η σκλήρυνση της νέας ρητίνης που είχε αποτεθεί με πρόγραμμα θέρμανσης : (α) 130 °C /1 h, (β) 150 °C /1 h και (γ) 170 °C /1 h. Όσον αφορά τα δοκίμια της ρεζόλης τοποθετούνταν και αυτά στο πυριαντήριο με πρόγραμμα θέρμανσης (α) 80 °C /30 min, (β) 90 °C /30 min, (γ) 100 °C /30 min, (δ) 115 °C /30 min, (ε) 130 °C /1 h και (στ) 150 °C /2 h.
- Τα δοκίμια μετά τη σκλήρυνση ζυγίζονταν και τοποθετούνταν στο φούρνο για την επόμενη πυρόλυση.
- Μετά από κάθε κύκλο «πυρόλυση ή διαπότιση/σκλήρυνση-πυρόλυση» μετρούντο οι διαστάσεις τους.

Ο 3ος κύκλος περιλαμβάνει «διαπότιση/σκλήρυνση-πυρόλυση» και γίνεται όπως περιγράφηκε προηγουμένως, ενώ ο 4ος κύκλος περιλαμβάνει μόνο «πυρόλυση». Αυτοί οι συνεχόμενοι κύκλοι «πυρόλυση ή διαπότιση/σκλήρυνση-πυρόλυση», έλαβαν χώρα με σκοπό να αυξηθεί όσο το δυνατόν περισσότερο η περιεκτικότητα των δοκιμίων σε άνθρακα, δηλαδή να αυξηθεί η πυκνότητα των δοκιμίων ή αλλιώς να μειωθεί το πορώδες τους. Είναι μία απαραίτητη διαδικασία για τέτοια υλικά, καθώς μετά τον 1ο κύκλο «πυρόλυση» τα δοκίμια που προκύπτουν έχουν μεγάλο πορώδες λόγω της πυρόλυσής τους και της μετατροπής του πολυμερούς σε ανθρακούχο υλικό.



Σχήμα 8.2: (α), (β), (γ): Σύνθετα υλικά άνθρακα/άνθρακα προερχόμενα από ρητίνη νεολάκη ίνες άνθρακα σε ποσοστό 7,5% κ.ό., μετά από (α): 1η πυρόλυση (κωδικός NCF7.5-P1), (β): 2η διαπότιση (κωδικός NCF7.5-P1-Δ2) και (γ): 2η πυρόλυση (κωδικός NCF7.5-P2-Δ2).



Σχήμα 8.3: (α): Ρητίνη ρεζόλη χωρίς ίνες άνθρακα μετά από 1η πυρόλυση (κωδικός R-P1) και (β), (γ), (δ), (ε): σύνθετα υλικά άνθρακα/άνθρακα προερχόμενα από ρητίνη ρεζόλη - ίνες άνθρακα μετά από (β): 1η πυρόλυση (κωδικός RCF7.5-P1), (γ): 2η πυρόλυση (κωδικός RCF7.5-P2-Δ2), (δ): 3η διαπότιση (κωδικός RCF7.5-P2-Δ3) και (ε): 4η πυρόλυση (κωδικός RCF7.5-P4-Δ3).

8.3. Αποτελέσματα

Στους Πίνακες 8.1 και 8.2 καταγράφονται οι αναλογίες των επιμέρους συστατικών των συνθέτων υλικών τα οποία προέρχονται από νεολάκη - ίνες άνθρακα και ρεζόλη - ίνες άνθρακα, οι συνθήκες σκλήρυνσης και μετασκλήρυνσης, καθώς επίσης και οι επιμέρους διεργασίες για την ανθρακοποίησή τους και την αύξηση της περιεκτικότητάς τους σε άνθρακα: 1ος κύκλος (1η πυρόλυση), 2ος κύκλος (2η διαπότιση - 2η πυρόλυση), 3ος κύκλος (3η διαπότιση - 3η πυρόλυση), 4ος κύκλος (4η πυρόλυση). Επίσης, καταγράφεται η μεταβολή βάρους των υλικών ανά διεργασία, ενώ ο σχολιασμός των αποτελεσμάτων γίνεται παρακάτω.

Πίνακας 8.1: Παράμετροι κατασκευής πρόδρομων συνθέτων υλικών νεολάκης - ινών άνθρακα και επιμέρους διεργασιών προς παραγωγή ανθρακούχων υλικών και καταγραφή της μεταβολής βάρους των υλικών ανά διεργασία.

	κΩΔΙΚΟΣ ΥΛΙΚΟΥ					ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΒΑΡΟΥΣ ΑΝΑ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ						
А/А		KAT	ΤΑΣΚΕΥΗ ΣΥΝΘΕΤ		1ος ΚΥΚΛΟΣ	2ος ΚΥΚΛΟΣ		3ος ΚΥΚΛΟΣ		4ος ΚΥΚΛΟΣ		
		МНТРА NEOЛАКН (% к.ó.)	INEΣ ΑΝΘΡΑΚΑ (% κ.ó.)	ΔΙΑΠΟΤΙΣΗ ΤΩΝ ΙΝΩΝ & ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΣΚΛΗΡΥΝΣΗΣ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ (1)*	ΜΕΤΑΣΚΛΗΡΥΝΣΗ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ (2)*	1η ΠΥΡΟΛΥΣΗ Δw (% κ.β.)	2η ΔΙΑΠΟΤΙΣΗ Δw (% κ.β.)	2η ΠΥΡΟΛΥΣΗ Δw (% κ.8.)	3η ΔΙΑΠΟΤΙΣΗ Δw (% κ.β.)	3η ΠΥΡΟΛΥΣΗ Δw (% κ.β.)	4η ΠΥΡΟΛΥΣΗ Δw (% κ.β.)	
1	N	100	0	-	-	-	-	-	-	-	-	
2	NCF3.5	96.5	3.5	Pr 1	-	-	-	-	-	-	-	
3	NCF7.5	92.5	7.5	Pr 2	-	-	-	•	-	-	-	
4	NCF7.5 - M	92.5	7.5	Pr 2	м	-	-	•	-	-	-	
5	NCF7.5 - P1	92.5	7.5	Pr 2	м	x/-37.1	-	-	-	-	-	
6	NCF7.5 - P1 - Δ2	92.5	7.5	Pr 2	м	x / -36.5	x / 17.0		-	-	-	
7	NCF7.5 - P2 - Δ2	92.5	7.5	Pr 2	М	x / -36.2	x/17.0	x / -9.8	-	-	-	
8	NCF7.5 - P3 - Δ2	92.5	7.5	Pr 2	М	x/-36.2	x / 12.9	x/-11.7	-	x/-	-	
9	NCF7.5 - P2 - Δ3	92.5	7.5	Pr 2	м	x / -36.8	x / 21.2	x / -7.9	x / 16.6	-	-	
10	NCF7.5 - P3 - Δ3	92.5	7.5	Pr 2	м	x / -36.8	x / 21.2	x / -7.9	x / 16.6	x / -10.6	-	
11	NCF7.5 - P4 - Δ3	92.5	7.5	Pr 2	м	x / -36.8	x / 21.2	x / -7.9	x / 16.6	x/-10.6	x / -0.6	

(1)* Pr 1 : 150 °C /20 min, 170 °C / ~2,2 MPa /40 min, ~2,2 MPa /2 h. Pr 2 : 150 °C /30 min, 170 °C / ~2,2 MPa /40 min, ~2,2 MPa /2 h.
(2)* M : 170 °C /3 d.

Πίνακας 8.2: Παράμετροι κατασκευής πρόδρομων συνθέτων υλικών ρεζόλης - ινών άνθρακα και επιμέρους διεργασιών προς παραγωγή ανθρακούχων υλικών και καταγραφή της μεταβολής βάρους των υλικών ανά διεργασία.

						ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΒΑΡΟΥΣ ΑΝΑ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ						
	κΩΔΙΚΟΣ ΥΛΙΚΟΥ	к	ΑΤΑΣΚΕΥΗ ΣΥΝΘΕ	ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ		1ος	20	2ος		3ος		
						ΚΥΚΛΟΣ	КҮК	ΛΟΣ	κγκλος		ΚΥΚΛΟΣ	
A/A		МНТРА РЕΖОЛН (% к.ó.)	ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ (% κ.ό.)	ΔΙΑΠΟΤΙΣΗ ΤΩΝ ΙΝΩΝ & ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΣΚΛΗΡΥΝΣΗΣ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ (1)*	ΜΕΤΑΣΚΛΗΡΥΝΣΗ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ (2)*	1η ΠΥΡΟΛΥΣΗ Δw (% κ.β.)	2η ΔΙΑΠΟΤΙΣΗ Δw (% κ.β.)	2η ΠΥΡΟΛΥΣΗ Δw (% κ.β.)	3η ΔΙΑΠΟΤΙΣΗ Δw (% κ.β.)	3η ΠΥΡΟΛΥΣΗ Δw (% κ.β.)	4η ΠΥΡΟΛΥΣΗ Δw (% κ.β.)	
1	R	R 100	0	Pr 1	OXI							
2	R - M1(130)	R 100	0	Pr 2	M1							
3	R - M3(170)	R 100	0	Pr 4	M 3							
4	RCF7.5	R 92.5	7.5	Pr 1	OXI							
5	RCF7.5 - M1(130)	R 92.5	7.5	Pr 2	M1							
6	RCF7.5 - M3(170)	R 92.5	7.5	Pr 4	M 3							
7	R - P1 - M2(150)	R 100	0	Pr 3	M 2	x / -41.96						
8	R - P1 - M3(170)	R 100	0	Pr 4	M 3	x / -41.22						
9	RCF7.5 - P1 - M2(150)	R 92.5	7.5	Pr 3	M 2	x / -39.39						
10	RCF7.5 - P1 - M3(170)	R 92.5	7.5	Pr 4	M 3	x / -37.37						
11	RCF7.5 - P1 - M1(130)	R 92.5	7.5	Pr 2	M 1	x / -40.44						
12	RCF7.5 - P1 - Δ2 - M1(130)	R 92.5	7.5	Pr 2	M1	x / -40.44	x / 28.38					
13	RCF7.5 - P1 - Δ2 - M2(150)	R 92.5	7.5	Pr 3	M 2	x / -38.51	x / 21.18					
14	RCF7.5 - P2 - Δ2 - M1(130)	R 92.5	7.5	Pr 2	M1	x / -40.44	x / 28.38	x / -18.05				
15	RCF7.5 - P2 - Δ2 - M2(150)	R 92.5	7.5	Pr 3	M 2	x / -38.51	x / 21.18	x / -13.51				
16	RCF7.5 - P3 - Δ2 - M2(150)	R 92.5	7.5	Pr 3	M 2	x / -38.61	x / 18.10	x / -12.17		x / -0.59		
17	RCF7.5 - P2 - Δ3 - M1(130)	R 92.5	7.5	Pr 2	M1	x / -40.44	x / 28.38	x / -18.05	x / 24.96			
18	RCF7.5 - P2 - Δ3 - M2(150)	R 92.5	7.5	Pr 3	M 2	x / -38.31	x / 27.35	x / -16.20	x / 33.35			
19	RCF7.5 - P3 - Δ3 - M1(130)	R 92.5	7.5	Pr 2	M1	x / -40.44	x / 28.38	x / -18.05	x / 24.96	x / -13.92		
20	RCF7.5 - P3 - Δ3 - M2(150)	R 92.5	7.5	Pr 3	M 2	x / -38.31	x / 27.35	x / -16.20	x / 33.35	x / -18.65		
21	RCF7.5 - P4 - Δ3 - M1(130)	R 92.5	7.5	Pr 2	M 1	x / -40.44	x / 28.38	x / -18.05	x / 24.96	x / -13.92	x / -2.90	
22	RCF7.5 - P4 - Δ3 - M2(150)	R 92.5	7.5	Pr 3	M 2	x / -38.31	x / 27.35	x / -16.20	x / 33.35	x / -18.65	x / -1.54	

(1)* Pr 1: 100 °C /1 h και 30 min, 110 °C /45 min.

Pr 2: 70 °C /10 h, 80 °C /1 h, 90 °C /1 h, 100 °C /1 h, 115 °C /2 h, 130 °C /2 h. Pr 3: 70 °C /10 h, 80 °C /1 h, 90 °C /1 h, 100 °C /1 h, 115 °C /1 h, 130 °C /1 h, 150 °C /2 h. Pr 4: 70 °C /15 h, 80 °C /45 min, 90 °C /45 min, 100 °C /45 min, 115 °C /45 min, 130 °C /45 min, 150 °C /2 h, 170 °C /1 h.

(2)* M1: 130 °C /2 h.

M2: 150 °C /2 h.

M3: 170 °C /1 h.

Σημειώνεται ότι, για τα σύνθετα υλικά που αναφέρονται στην παρούσα εργασία ως προερχόμενα από μήτρα «νεολάκη» ή μήτρα «ρεζόλη» υπονοείται η σκληρυμένη μορφή της μήτρας, δηλαδή σκληρυμένη νεολάκη με ΗΕΧΑ και σκληρυμένη ρεζόλη με περαιτέρω θέρμανση και ανάπτυξη διασταυρώσεων πλέγματος που αποκτά τη μορφή ρεζίτη.

Στο Σχήμα 8.4 παρουσιάζεται η ποσοστιαία μεταβολή του βάρους των συνθέτων υλικών άνθρακα/άνθρακα (προερχόμενα από ρητίνη νεολάκη ενισχυμένη με ίνες άνθρακα) ανά διεργασία. Επισημαίνεται ότι αυτή η μεταβολή βάρους, εάν αναχθεί αποκλειστικά ως προς τη μήτρα, αφαιρώντας το βάρος των ινών άνθρακα του εκάστοτε δοκιμίου (καθόσον οι ίνες άνθρακα δεν έχουν απώλεια κατά την πυρόλυση), τότε η τιμή της ποσοστιαίας μεταβολής βάρους είναι υψηλότερη, π.χ. μετά την 1η πυρόλυση : α) 36,6% κ.β. του συνθέτου υλικού και β) 40,8% κ.β. της μήτρας (αποκλειστικά).

Αντίστοιχα, στο Σχήμα 8.5 παρουσιάζεται η ποσοστιαία μεταβολή του βάρους των συνθέτων υλικών άνθρακα/άνθρακα (προερχόμενα από ρητίνη ρεζόλη ενισχυμένη με ίνες άνθρακα) ανά διεργασία. Με την αναγωγή της μεταβολής του βάρους αποκλειστικά ως προς τη μήτρα, αφαιρώντας και πάλι το βάρος των ινών άνθρακα, τότε η αντίστοιχη τιμή της ποσοστιαίας μεταβολής βάρους είναι και πάλι υψηλότερη, π.χ. μετά την 1η πυρόλυση : α) 39,6% κ.β. του συνθέτου υλικού και β) 43,6% κ.β. της μήτρας (αποκλειστικά).



Σχήμα 8.4: Ποσοστιαία μεταβολή βάρους των συνθέτων υλικών άνθρακα/άνθρακα προερχόμενα από σύνθετα υλικά ρητίνης νεολάκης - ινών άνθρακα ανά διεργασία.



Σχήμα 8.5: Ποσοστιαία μεταβολή βάρους των συνθέτων υλικών άνθρακα/άνθρακα προερχόμενα από σύνθετα υλικά ρητίνης ρεζόλης - ινών άνθρακα ανά διεργασία.

8.4. Συζήτηση αποτελεσμάτων

Σύμφωνα με το Σχήμα 8.4 της ποσοστιαίας μεταβολής βάρους των συνθέτων υλικών άνθρακα/άνθρακα προερχόμενα από σύνθετα υλικά ρητίνης νεολάκης - ινών άνθρακα παρατηρούνται τα εξής. Για τον 1ο κύκλο (1η πυρόλυση) η απώλεια βάρους των δοκιμίων είναι μεγάλη (-36,6%) δηλ. το στερεό υπόλειμμα (ανθρακούχο υλικό) είναι 63,4%.

Για το 2ο κύκλο (2η διαπότιση - 2η πυρόλυση), μετά τη 2η διαπότιση υπάρχει αύξηση του βάρους κατά +18,4%, λόγω εισόδου της ρητίνης στους πόρους που δημιουργήθηκαν κατά την πυρόλυση. Μετά τη 2η πυρόλυση παρουσιάζεται απώλεια βάρους 12,2%, η οποία οφείλεται σε μερική απώλεια βάρους της πρόσθετης ρητίνης και το συνολικό στερεό υπόλειμμα είναι 87,8% κ.β. Αυτό υποδηλώνει μικρότερη δημιουργία πόρων και επομένως, καλύτερη σταθεροποίηση της μάζας του δοκιμίου μετά τη 2η πυρόλυση. Συγκρίνοντας τις τιμές της 2ης διαπότισης και 2ης πυρόλυσης διαπιστώνεται ότι υπάρχει θετικό ισοζύγιο ίσον με 6,2%.

Για τον 3ο κύκλο (3η διαπότιση - 3η πυρόλυση), μετά την 3η διαπότιση υπάρχει αύξηση του βάρους κατά +16,6%. Μετά την 3η πυρόλυση παρουσιάζεται απώλεια βάρους 10,6% και το συνολικό στερεό υπόλειμμα είναι 89,4% κ.β., το οποίο είναι ελαφρώς αυξημένο ως προς αυτό της 2ης πυρόλυσης. Συγκρίνοντας τις τιμές της 3ης διαπότισης και 3ης πυρόλυσης διαπιστώνεται ότι υπάρχει θετικό ισοζύγιο ίσον με 6%.

Κατά τον 4ο κύκλο (4η πυρόλυση), όπου δεν προηγήθηκε διαπότιση, διαπιστώνεται ότι η απώλεια βάρους των δοκιμίων είναι αμελητέα (-0,6%) και επομένως το υλικό έχει ήδη σταθεροποιηθεί. Συμπερασματικά, παρατηρείται ότι με αυξανόμενο αριθμό κύκλων αυξάνεται η απόδοση σε άνθρακα (στερεό υπόλειμμα) για το ανθρακούχο υλικό που αυτό έμμεσα υποδηλώνει μείωση των πόρων.

Αντίστοιχα, σύμφωνα με το Σχήμα 8.5 όπου παρουσιάζεται η ποσοστιαία μεταβολή βάρους των συνθέτων υλικών άνθρακα/άνθρακα προερχόμενα από σύνθετα υλικά ρητίνης ρεζόλης ινών άνθρακα τα συμπεράσματα που προέκυψαν είναι τα εξής. Για τον 1ο κύκλο (1η πυρόλυση) η απώλεια βάρους των δοκιμίων είναι μεγάλη (-39,6%) δηλ. το στερεό υπόλειμμα (ανθρακούχο υλικό) είναι 60,4%.

Για το 2ο κύκλο (2η διαπότιση - 2η πυρόλυση), μετά τη 2η διαπότιση υπάρχει αύξηση του βάρους κατά +25,9%, λόγω εισόδου της ρητίνης στους πόρους που δημιουργήθηκαν κατά την πυρόλυση. Μετά τη 2η πυρόλυση παρουσιάζεται απώλεια βάρους 16,3%, η οποία οφείλεται σε μερική απώλεια βάρους της πρόσθετης ρητίνης και το συνολικό στερεό υπόλειμμα είναι 83,7% κ.β. Αυτό υποδηλώνει μικρότερη δημιουργία πόρων και επομένως, καλύτερη σταθεροποίηση της μάζας του δοκιμίου μετά τη 2η πυρόλυση. Συγκρίνοντας τις τιμές της 2ης διαπότισης και 2ης πυρόλυσης διαπιστώνεται ότι υπάρχει θετικό ισοζύγιο ίσον με 9,6%.

Για τον 3ο κύκλο (3η διαπότιση - 3η πυρόλυση), μετά την 3η διαπότιση υπάρχει αύξηση του βάρους κατά +29,2%. Μετά την 3η πυρόλυση παρουσιάζεται απώλεια βάρους 16,3% και το συνολικό στερεό υπόλειμμα είναι 83,7% κ.β., το οποίο είναι ακριβώς ίδιο με αυτό της 2ης πυρόλυσης. Συγκρίνοντας τις τιμές της 3ης διαπότισης και 3ης πυρόλυσης διαπιστώνεται ότι υπάρχει θετικό ισοζύγιο ίσον με 12,9%. Κατά τον 4ο κύκλο (4η πυρόλυση), όπου δεν προηγήθηκε διαπότιση, διαπιστώνεται ότι η απώλεια βάρους των δοκιμίων είναι ελάχιστη (-1,7%) και επομένως το υλικό έχει ήδη σταθεροποιηθεί. Συμπερασματικά, παρατηρείται ότι με αυξανόμενο αριθμό κύκλων η απόδοση σε άνθρακα παραμένει πολύ υψηλή (στερεό υπόλειμμα) για το ανθρακούχο υλικό που αυτό έμμεσα υποδηλώνει μείωση των πόρων.

Αν υποτεθεί ότι το ποσοστό αύξησης της 2ης διαπότισης στην περίπτωση της ρεζόλης ήταν το ίδιο με το αντίστοιχο ποσοστό της νεολάκης, δηλαδή +18,4%, τότε το αναλογικά αναμενόμενο ποσοστό μειώσεων κατά τη 2η πυρόλυση των συνθέτων υλικών της ρεζόλης θα ήταν:

Στα 25,86% η απώλεια είναι -16,28% Στα 18,4% x; x = -11.58%

Επομένως, το σύνθετο υλικό της ρεζόλης θα έχανε -11,58%, ενώ το αντίστοιχο σύνθετο υλικό της νεολάκης χάνει -9%. Δηλαδή, το σύνθετο υλικό ρεζόλης χάνει 2,58% περισσότερο από αυτό της νεολάκης.

Αν υποτεθεί ότι το ποσοστό αύξησης της 3ης διαπότισης στην περίπτωση της ρεζόλης ήταν το ίδιο με το αντίστοιχο ποσοστό της νεολάκης, δηλαδή +16,6% τότε το αναλογικά αναμενόμενο ποσοστό μειώσεων κατά τη 3η πυρόλυση των συνθέτων υλικών της ρεζόλης θα ήταν:

Στα 29,16% η απώλεια είναι -16,28% Στα 25,86% x; x = -9,27%

Επομένως, το σύνθετο υλικό της ρεζόλης θα έχανε -9,27%, ενώ το αντίστοιχο σύνθετο υλικό της νεολάκης χάνει -10,6%. Δηλαδή, το σύνθετο υλικό ρεζόλης χάνει 1,33% λιγότερο από αυτό της νεολάκης.

Συγκεντρωτικά:

(α): Κατά την 1η πυρόλυση υπάρχει μεγαλύτερη απώλεια βάρους των συνθέτων υλικών ρεζόλης - ινών άνθρακα σε σχέση με αυτά της νεολάκης - ινών άνθρακα κατά 3% (39,6% και 36,6%, αντίστοιχα).

(β): Κατά τον 20 κύκλο υπάρχει μεγαλύτερη απώλεια βάρους των συνθέτων υλικών ρεζόλης ινών άνθρακα, δηλαδή 2,58% (-11,58% και -9%, αντίστοιχα) και κατά τον 30 κύκλο υπάρχει μικρότερη απώλεια βάρους των συνθέτων υλικών ρεζόλης - ινών άνθρακα, δηλαδή 1,33% (-9,27% και -10,6%, αντίστοιχα) Λαμβάνοντας υπόψιν, ότι οι διαφορές κυμαίνονται μεταξύ του 3% (μικρότερη η απώλεια των συνθέτων υλικών της νεολάκης) και 1,33% (μεγαλύτερη η απώλεια των συνθέτων υλικών της νεολάκης), αυτές οι διαφορές είναι εντός των ορίων σφαλμάτων (τυπική απόκλιση περίπου 3,5% [1]), δηλαδή, ± 3,5% για την πυρόλυση. Συμπεραίνεται, ότι οι προσδιορισθείσες διαφορές είναι εντός των ορίων των σφαλμάτων και επομένως, η πυρόλυση της νεολάκης και της ρεζόλης ακολουθεί πρακτικά την ίδια πορεία.

8.5. Συμπεράσματα

- Για τα σύνθετα υλικά άνθρακα/άνθρακα (προερχόμενα από σύνθετα υλικά νεολάκης ινών άνθρακα και σύνθετα υλικά ρεζόλης - ινών άνθρακα), με αυξανόμενο αριθμό κύκλων («πυρόλυση ή διαπότιση/σκλήρυνση-πυρόλυση») αυξάνεται η απόδοση σε άνθρακα (στερεό υπόλειμμα).
- Τα δοκίμια προερχόμενα από σύνθετα υλικά νεολάκης ινών άνθρακα καθώς και ρεζόλης ινών άνθρακα παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά, ως προς τη μεταβολή του βάρους τους κατά τους συνεχόμενους κύκλους («πυρόλυση ή διαπότιση/σκλήρυνση-πυρόλυση»).
- Σημειώνεται, ότι το μεγάλο στερεό υπόλειμμα που λαμβάνεται (περίπου 60 65%) μετά από τον πρώτο κύκλο πυρόλυσης και για τα δύο υλικά (σκληρυμένη νεολάκη και ρεζίτης) είναι αρκετά υψηλότερο σε σύγκριση με αυτό από την πυρόλυση οποιουδήποτε άλλου πολυμερούς (πλην ελαχίστων εξαιρέσεων).
- Παρατηρείται θετικό ισοζύγιο μεταβολής του βάρους και για τα δύο υλικά (σκληρυμένη νεολάκη και ρεζίτης) μετά από κάθε κύκλο «διαπότιση/σκλήρυνση-πυρόλυση».
- Συμπεραίνεται, ότι οι προσδιορισθείσες απώλειες βάρους είναι εντός των ορίων των σφαλμάτων και επομένως, η πυρόλυση της νεολάκης και της ρεζόλης ακολουθεί πρακτικά την ίδια πορεία.

8.6. Βιβλιογραφία

[1] Κωνσταντίνος Νασόπουλος, "Κατασκευή συνθέτου υλικού άνθρακα/άνθρακα (C/C composite) από ίνες άνθρακα - φαινολικές ρητίνες (νεολάκη)", Μεταπτυχιακή Εργασία, Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών "Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών", Αθήνα, 2007.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΜΕ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ FOURIER (FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY - FTIR)

9.1. Αρχή της μεθόδου

Η φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier βασίζεται στη λειτουργία του συμβολομέτρου Michelson (Σχήμα 9.1), το οποίο αποτελείται από δύο κάτοπτρα (M1 και M2). Το M1 παραμένει σταθερό (fixed mirror), ενώ το M2 κινείται (moving mirror). Τα δύο κάτοπτρα έχουν επίπεδα κάθετα μεταξύ τους και ανάμεσά τους υπάρχει ο διαχωριστής δέσμης, ο οποίος είναι ένα ημιδιαφανές κάτοπτρο τοποθετημένο σε γωνία 45° ως προς την προσπίπτουσα δέσμη, ώστε να είναι μέγιστη η ένταση τόσο της δέσμης που ανακλάται, όσο και της δέσμης που το διαπερνά [1].

Από την πηγή εκπέμπεται υπέρυθρη πολυχρωματική ακτινοβολία (IR), η οποία κατευθύνεται προς το διαχωριστή δέσμης όπου λαμβάνει χώρα ο διαχωρισμός της σε δύο δέσμες (το 50% ανακλάται και το 50% τον διαπερνά). Η ανακλώμενη δέσμη προσπίπτει στο σταθερό κάτοπτρο το οποίο απέχει απόσταση L από τον διαχωριστή. Η δέσμη που διαπερνά το διαχωριστή προσπίπτει στο κινητό κάτοπτρο και αφού διανύσει απόσταση (L+d) ανακλάται. Και οι δύο επιστρέφουν στον διαχωριστή δέσμης όπου συμβάλλουν. Όταν η διαφορά (δ) οπτικής διαδρομής των δύο δεσμών είναι μηδέν ή ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος, λ, της ακτινοβολίας ($\delta = n \cdot \lambda$ όπου n = 0,1,2,3...), παρατηρείται ενισχυτική συμβολή (constructive interference) και η ένταση του σήματος που φτάνει στον ανιχνευτή παίρνει μέγιστη τιμή. Όταν η διαφορά των δύο οπτικών διαδρομών είναι $\delta = (n + 1/2) \cdot \lambda$, όπου n = 0,1,2,3..., παρατηρείται αποσβεστική συμβολή (destructive interference) και η ακτινοβολία επιστρέφει στην πηγή [1,2].

Στο Σχήμα 9.2 φαίνεται το φωσματοφωτόμερο FTIR. Από τα σήματα που λαμβάνει ο ανιχνευτής προκύπτει ένα συμβολογράφημα, το οποίο παρέχει πληροφορίες για όλη την υπέρυθρη περιοχή του φάσματος στην οποία αποκρίνεται ο ανιχνευτής. Έπειτα από μαθηματική επεξεργασία του συμβολογραφήματος με τη βοήθεια του μετασχηματισμού Fourier αυτό μετασχηματίζεται στο φάσμα IR που λαμβάνεται σε κάθε περίπτωση και είναι ένα γράφημα της έντασης της ακτινοβολίας συναρτήσει της συχνότητας [2].

Επομένως, με τη φασματοσκοπία υπερύθρου λαμβάνει χώρα απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια του εκάστοτε δοκιμίου. Οι απορροφήσεις οφείλονται σε δονήσεις π.χ. κάμψης, τάσης και γενικότερα σε παραμορφώσεις των δεσμών των μορίων του υλικού, τα οποία απορροφούν έντονα και μόνο σε συχνότητες οι οποίες είναι ίδιες με τις συχνότητες δόνησης τους. Κάθε κορυφή του υπέρυθρου φάσματος αντιστοιχεί σε έναν κανονικό τρόπο δόνησης του συγκεκριμένου χημικού είδους και κάθε κανονικός τρόπος δόνησης, ο οποίος προκαλεί μεταβολή στη διπολική ροπή του εξεταζόμενου χημικού είδους, είναι ενεργός σε δόνηση κατά IR [3]. Γενικά, το φάσμα απορρόφησης υπερύθρου είναι χαρακτηριστικό για κάθε μόριο και χρησιμεύει κυρίως στην ποιοτική και ποσοτική ανάλυση μιας ένωσης. Από τη μία, δίνει πληροφορίες για τη φύση των ατόμων που βρίσκονται στο μόριο και τη διάταξή τους στο χώρο και από την άλλη, επειδή το ποσό της απορροφούμενης ενέργειας είναι συνάρτηση του αριθμού των υπαρχόντων μορίων, προκύπτουν πληροφορίες ως προς τη συγκέντρωση κάθε ουσίας στο δείγμα [4].



Σχήμα 9.1: Σχηματικό διάγραμμα του συμβολόμετρου Michelson [2].



Σχήμα 9.2: Σχηματική αναπαράσταση φωσματοφωτόμερου FTIR με συμβολόμετρο [1].

9.2. Αποτελέσματα

Συσκευή: Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις της φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier ήταν η Perkin Elmer Spectrum 2000. [5]

Χρησιμοποιήθηκαν δισκία (ταμπλέτες) οι οποίες διαμορφώθηκαν ως εξής:

Από το προς εξέταση σύνθετο υλικό αποκόπηκε μικρό τμήμα, κονιοποιήθηκε και αναμίχθηκε με σκόνη σε αναλογία 5:150. Με κατάλληλη πρέσσα διαμορφώθηκαν δισκία (ταμπλέτες) που περιείχαν περίπου 5 mg του υλικού αναμεμιγμένου με (150 mg) KBr. Αυτά χρησιμοποιήθηκαν στην παραπάνω συσκευή.

Ακολούθως, στα Σχήματα 9.3 (α), (β) παρουσιάζονται τα FTIR φάσματα των σκληρυμένων δοκιμίων νεολάκης και σκληρυμένης ρεζόλης (ρεζίτης). Οι χαρακτηριστικές κορυφές δοκιμίου σκληρυμένης νεολάκης (κωδικός Ν) και σκληρυμένης ρεζόλης (κωδικός R-M3(170)) παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.1.



(α)



Σχήμα 9.3: (α), (β): Φάσματα υπερύθρου (FTIR) (α): σκληρυμένου δοκιμίου νεολάκης (κωδικός Ν) και (β) σκληρυμένου δοκιμίου ρεζόλης (ρεζίτης) (κωδικός R-M3(170)).

		Βιβλιοχ	γραφία [5]	Πειραματικά παρούσης εργασίας							
Κυματαριθμός (cm ⁻¹) [5]	Δονήσεις χαρακτηριστικών ομάδων [5]	Σκληρυμένη Νεολάκη (170 °C/30 min) [5]	Σκληρυμένη Ρεζόλη [5]	Σκληρυμένη Νεολάκη, Ν (170 ° C/ 3 d)	Σκληρυμένη Ρεζόλη, R-M3(170) (170 ° C/ 1 h)						
3430	ΟΗ/ΟΗ δονήσεις δονήσεις τάσης ελεύθερου Ο-Η (3700)	+	+	-	3700						
2920	CH2,CH3/CH δονήσεις τάσης	+	-	2940, 2914, 2847	2940, 2914, 2847						
				1860 δονήσεις τάσης εστερομάδων	-						
1737	>C=O	-	+	-	-						
1630	C=C χωρίς σύζευξη ή με σύζευξη σε αρωματικό δακτύλιο	+	-	-	-						
1610	C=C χωρίς σύζευξη ή με σύζευξη σε αρωματικό δακτύλιο	+	+	+	-						
				1570 C=C συζυγείς δεσμοί στον αρωματικό δακτύλιο	1570 C=C συζυγείς δεσμοί στον αρωματικό δακτύλιο						
1500	Αρωματικός δακτύλιος CH2- CH3/CH κάμψεως	+	+	-	-						
1453	CH ₂ ,-CH ₃ , δονήσεις τάσης	-	+	-	-						
1473	CH2,CH3/CH ασύμμετροι δακτύλιοι	+	-	-	-						
				1416 C-H (CH2/CH3) δονήσεις κάμψης	-						
1330	CH3/CH3	+	-	-	-						
1380	ασυμμετροί σακτυλιοι C-O	_	+	-	+						
1240	CH bending χαρακτηριστική κορυφή εξαμεθυλενοτετραμίνης	+	-	-	-						
1210	Αρωματικός δακτύλιος	+	-	-	-						
1110	Αρωματικός δακτύλιος	+	-	-	-						
1000	Χαρακτηριστική κορυφή (C-H) εξαμεθυλενοτετραμίνης/ επίσης και στον αρωματικό δακτύλιο	+	-	1004	-						
876	C-Η δονήσεις παραμόρφωσης 3 ή και 4 γειτονικών Η στον αρωματικό δακτύλιο	-	+	874	874						
810	Δύο γειτονικά Η/ πάρα - κατανομή	+	-		-						
750	Τρία γειτονικά Η/ τέσσερα γειτονικά Η/ μέτα ή όρθο - κατανομή	+	+	-	758						
666	C-Η δονήσεις παραμόρφωσης 5 γειτονικών Η στον αρωματικό δακτύλιο	-	+	-	-						
660	Η/μονοαντικατάσταση	+	-	-	-						

Πίνακας 9.1: Χαρακτηριστικές κορυφές δοκιμίου σκληρυμένης νεολάκης (κωδικός N) και σκληρυμένης ρεζόλης (κωδικός R-M3(170)) [5].

9.3. Συζήτηση αποτελεσμάτων

Από τις κορυφές των FTIR φασμάτων της σκληρυμένης νεολάκης και της σκληρυμένης ρεζόλης πιστοποιείται η παρουσία των αναμενόμενων ομάδων τους. Ως παραδείγματα αναφέρονται:

<u>Ομάδα υδροζυλίου (-OH)</u>: Αυτή βρίσκεται στη δομή της φαινόλης και παραμένει κατά τη σκλήρυνσή της.

<u>Μεθυλενομάδα (-CH₂)</u>: Αυτή αποτελεί «γέφυρα» συνδέσεως δύο δακτυλίων φαινόλης σε θέση όρθο ή πάρα.

<u>Ομάδα C=C χωρίς σύζευζη ή με σύζευζη σε αρωματικό δακτύλιο</u>: Ο αρωματικός δακτύλιος της φαινόλης παρουσιάζει συζυγία και περιλαμβάνει τρεις δεσμούς C=C και τρεις C-C.

Από τις κορυφές των FTIR φασμάτων της σκληρυμένης νεολάκης μπορεί έμμεσα να διαπιστωθεί η πορεία σκληρύνσεώς της:

(α) Η παρουσία κορυφής στον κυματαριθμό 1860 cm⁻¹ υποδηλώνει δονήσεις τάσης εστερομάδων. Η εισαγωγή τέτοιων ομάδων αποδίδεται στην πρόσληψη οξυγόνου, η οποία συμβαίνει για παρατεταμένη σκλήρυνση της νεολάκης (170 °C/3 d).

(β) Η μη παρουσία κορυφής στον κυματαριθμό 1240 cm⁻¹ (χαρακτηριστική κορυφή (C-H) της εξαμεθυλενοτετραμίνης) υποδηλώνει ότι έχει προχωρήσει η σκλήρυνση. Εξ άλλου, η παρουσία της κορυφής 1004 cm⁻¹, η οποία αποτελεί χαρακτηριστική κορυφή (C-H) της εξαμεθυλενοτετραμίνης, καθώς επίσης και δόνηση C-H στον αρωματικό δακτύλιο, θα μπορούσε να οδηγήσει στο συμπέρασμα ότι παραμένει ακόμα εξαμεθυλενοτετραμίνη. Όμως λόγω της προηγούμενης διαπιστώσεως για παρατεταμένη σκλήρυνση της νεολάκης η κορυφή αυτή πρέπει να αποδοθεί αποκλειστικά στον αρωματικό δακτύλιο.

9.4. Συμπεράσματα

Από τις κορυφές των FTIR φασμάτων της σκληρυμένης νεολάκης και της σκληρυμένης ρεζόλης διαπιστώνονται:

- Πιστοποιήθηκε η παρουσία των ομάδων, όπως αναμένονται από τη δομή της νεολάκης και της ρεζόλης (δομή φαινόλης και δομή μεθυλενομάδων από την φορμαλδεΰδη μεταξύ δύο δακτυλίων φαινόλης).
- Διαπιστώθηκε έμμεσα η πορεία σκληρύνσεως της νεολάκης:
 - Μη παρουσία χαρακτηριστικής ομάδας (C-H) της εξαμεθυλενοτετραμίνης.
 - Πρόσληψη οξυγόνου ως εστερομάδας, λόγω παρατεταμένης σκλήρυνσης της νεολάκης (170 °C/3 d).

9.5. Βιβλιογραφία

- [1] https://repository.kallipos.gr/bitstream/11419/6175/2/01_chapter_7.pdf
- [2] Τσιάπα Ειρήνη, "Φασματοσκοπία Υπερύθρου και εφαρμογές της στην οφθαλμολογία", Μεταπτυχιακή Εργασία, Πανεπιστήμιο Κρήτης, 2008.
- [3] http://nemertes.lis.upatras.gr/jspui/bitstream/10889/1407/1/Nimertis_Vagenas.pdf
- [4] Μαρία Όξενκιουν Πετροπούλου, "Φασματομετρικές Μέθοδοι", Συμμετρία, 2006.
- [5] Καλαθά Άννα, "Ενεργειακή αξιοποίηση θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών σε συνδυασμό τους με νεολάκη", Μεταπτυχιακή Εργασία, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2007.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10: ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD)

10.1. Αρχή της μεθόδου

Η αρχή λειτουργίας του περιθλασιμέτρου ακτίνων Χ βασίζεται στο φωτοηλεκτρικό φαινόμενο. Όταν φορτισμένα σωματίδια υψηλής ενέργειας, όπως τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από υψηλή εφαρμοζόμενη τάση και προσπίπτουν σε μεταλλικό στόχο (άνοδο), τότε παράγονται οι ακτίνες X [1].

Στο περιθλασίμετρο ακτίνων X, οι ακτίνες παράγονται μέσα σε ένα σωλήνα, ο οποίος λειτουργεί υπό κενό. Η δέσμη ηλεκτρονίων παράγεται από θερμαινόμενο, αρνητικά φορτισμένο νήμα συνήθως βολφραμίου. Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται, καθώς η άνοδος είναι θετικά φορτισμένη, εφαρμόζοντας υψηλή τάση (30 kV έως και 100 kV) και προσπίπτουν σε αυτήν (μεταλλικός στόχος). Έτσι, όταν ένα ηλεκτρόνιο της δέσμης που προσπίπτει στο στόχο συγκρουστεί με τα ηλεκτρόνια των ατόμων του, πραγματοποιούνται διεργέρσεις και αποδιεγέρσεις μεταξύ ηλεκτρονίων διαφορετικών στοιβάδων. Η διαφορά των ενεργειών των δύο στοιβάδων κατά τη μετάπτωση του ενός ηλεκτρονίου για να καλύψει το κενό που αφήνει το άλλο, εκφράζεται με την εκπομπή φωτονίων ακτίνων Χ. Στόχος στην περίθλαση των ακτίνων Χ είναι να προκύψει μονοχρωματική ακτινοβολία γι' αυτό και χρησιμοποιείται κατάλληλο φίλτρο.

Στη συνέχεια, η μονοχρωματική ακτινοβολία προσπίπτει στο δοκίμιο και ένα μέρος της απορροφάται. Όταν τα άτομα του δοκιμίου απορροφούν φωτόνια Χ, ιονίζονται και λαμβάνουν χώρα μεταπτώσεις ηλεκτρονίων υψηλότερης ενεργειακής στάθμης. Οι μεταπτώσεις αυτές συνοδεύονται από εκπομπή δευτερογενών φωτονίων με χαρακτηριστικό μήκος κύματος το κάθε ένα, τα οποία αποτελούν τη δευτερογενή ακτινοβολία Χ. Η ακτινοβολία αυτή διαχέεται προς όλες τις κατευθύνσεις (σκέδαση Thomson) και ακολουθούν φαινόμενα περίθλασης, δηλαδή συνεχίζοντας οι ακτίνες Χ την πορεία τους μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα, αλληλεπιδρούν με τα διατεταγμένα άτομα και παρατηρούνται φαινόμενα ενισχυτικής και αποσβεστικής συμβολής. Τα φαινόμενα αυτά επαναλαμβάνονται συνεχώς, καθώς η ακτινοβολία συνεχίζει να εισχωρεί στα εσωτερικά επίπεδα του κρυστάλλου. Η περίθλαση έχει να κάνει με την ενισχυτική συμβολή των των ανακλώμενων ακτίνων, δηλαδή τις ανακλάσεις που υπακούουν στη συνθήκη του Bragg, η οποία λεει ότι περίθλαση ή ενισχυτική συμβολή παρατηρείται μόνο όταν η διαφορά πορείας των ανακλώμενων ακτίνων από τα διαδοχικά επίπεδα του κρυστάλλου είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος λ της ακτινοβολίας [1,2].

Επομένως, το δοκίμιο προς μελέτη τοποθετείται στο δειγματοφορέα και εκτίθεται στη μονοχρωματική ακτινοβολία. Το γωνιόμετρο περιστρέφεται με σταθερή ταχύτητα και αυξανόμενη γωνία θ. Μετρήσεις της ανακλώμενης ακτινοβολίας λαμβάνονται συνεχώς για γωνίες 2θ και τελικά προκύπτει το διάγραμμα της έντασης Ι της περιθλώμενης ακτινοβολίας συναρτήσει της γωνίας 2θ. Οι εντάσεις τις περιθλώμενης ακτινοβολίας οι οποίες καταγράφονται είναι αυτές για τις οποίες έλαβε χώρα ενισχυτική συμβολή [1].

Η τεχνική της Περίθλασης Ακτίνων X (X - Ray Diffraction, XRD) χρησιμοποιείται, διότι οι ακτίνες X είναι οι καταλληλότερες για τη μελέτη κρυσταλλικών στερεών λόγω του πολύ μικρού

μήκους κυματός τους το οποίο είναι ίδιας τάξης μεγέθους με τις ενδοατομικές αποστάσεις $(1 \text{\AA} = 10^{-10} \text{ m})$. Είναι πολύ χρήσιμη τεχνική για την ταυτοποίηση μίας ουσίας και σε ορισμένες περιπτώσεις συνδυάζεται με χημική ανάλυση αυτής. Καλύτερα αποτελέσματα δίνει όταν το υπό εξέταση υλικό είναι κρυσταλλικής δομής. Κάθε κρυσταλλικό στερεό έχει ένα χαρακτηριστικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X, το οποίο βοηθάει στην ταυτοποίησή του κάθε φορά. Είναι κάτι σαν δακτυλικό αποτύπωμα για κάθε υλικό. Επίσης, με την τεχνική αυτή είναι δυνατόν να προσδιοριστεί η δομή του εκάστοτε υλικού, δηλαδή ο αριθμός, το μέγεθος, η κατανομή και ο προσανατολισμός των κρυστάλλων του, οι προσμίξεις του (αν υπάρχουν), κτλ [1,2].

10.2. Αποτελέσματα

Συσκευή: Bruker D-8 ADVANCE diffractometer εξοπλισμένη με LynxEye ανιχνευτή θέσης και μια CuKa πηγή ακτίνων X (40 kV, 40 mA) [3].

Ελήφθησαν ακτινοδιαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ των πυρολυμένων συνθέτων υλικών άνθρακα/άνθρακα. Τα αποτελέσματα για τα προερχόμενα δοκίμια από μήτρα νεολάκη παρουσιάζονται στα Σχήματα 10.1 (α), (β), ενώ για τα προερχόμενα από μήτρα ρεζόλη παρουσιάζονται στα Σχήματα 10.2 (α), (β), (γ). Επίσης, στον Πίνακα 10.1 καταγράφονται οι γωνίες 2θ των αντίστοιχων κορυφών για τα προερχόμενα δοκίμια από μήτρα νεολάκη και στον Πίνακα 10.2 από μήτρα ρεζόλη. Στον Πίνακα 10.3 συγκεντρώνονται τα αποτελέσματα για τα εμβαδά των κορυφών όλων των ακτινοδιαγραμμάτων.





Σχήμα 10.1 (α), (β): Ακτινοδιαγράμματα δοκιμίων συνθέτων υλικών άνθρακα/άνθρακα προερχόμενα από σύνθετα υλικά νεολάκης - ινών άνθρακα ενισχυμένα με 7.5 % κ.ό. ίνες άνθρακα μετά από: (α) τον 1ο κύκλο (1η πυρόλυση, κωδικός NCF7.5-P1) και (β) τον 3ο κύκλο (3η πυρόλυση, κωδικός NCF7.5-P3-Δ2).







Σχήμα 10.2: (α), (β), (γ): Ακτινοδιαγράμματα (α): πυρολυμένου δοκιμίου ρεζόλης χωρίς ίνες άνθρακα μετά από 1ο κύκλο (1η πυρόλυση, κωδικός R-P1-M3(170)) και (β), (γ): δοκιμίων συνθέτων υλικών άνθρακα/άνθρακα προερχόμενα από σύνθετα υλικά ρεζόλης - ινών άνθρακα ενισχυμένα με 7.5 % κ.ό. ίνες άνθρακα μετά από: (β) τον 3ο κύκλο (3η πυρόλυση, κωδικός RCF7.5-P3- Δ 2-M2(150)) και (γ) τον 4ο κύκλο (4η πυρόλυση, κωδικός RCF7.5-P4- Δ 3-M1(130)).

Πίνακας 10.1: Αποτελέσματα ακτινοδιαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων X (XRD) για τα δοκίμια συνθέτων υλικών άνθρακα/άνθρακα προερχόμενα από ρητίνη νεολάκη - ίνες άνθρακα.

20 (2)	Κωδικός	Δοκιμίου		Sugartic	
20()	NCF7,5-P1	NCF7,5-P3-∆2	Αποουση κυρυψης	2χολιασμος	
24	b	b	αντιστοιχεί στο επίπεδο (002) δομής προσομοιάζουσας με το γραφίτη	Η απουσία ισχυρής και οξείας/στενής κορυφής με ταυτόχρονη μορφή κώδωνα υποδηλώνει απουσία τάξεως στον άξονα c και παρουσία άμορφης δομής με ενδεχόμενη διδιάστατη τάξη	
37	s, w	s, w	γ -Fe ₂ O ₃ (311) [4]		
43	b	b	(1) αντιστοιχεί στο επίπεδο (100) δομής προσομοιάζουσας με το γραφίτη	(1) Αφορά την κορυφή μορφής κώδωνα που υποδηλώνει άμορφη δομή του άνθρακα.	
	s, i	s, i	(2) γ-Fe ₂ O ₃ (400) [4]	(2) Η ισχυρή και οξεία κορυφή.	
	Όπου b (broad)	ευρεία κορυφή,			
	s (sharp) ०६	εία κορυφή			
	w (weak) ασθενή	ς κορυφή (μικρού			
	ύψα	ους)			
	i (intense) ισχυρή	κορυφή (μεγάλου			
	ύψα	ους)			

<u>Σημείωση</u>: Η παρουσία γ-Fe₂O₃ οφείλεται σε ρινίσματα από τον χαλύβδινο σωλήνα εντός του οποίου γινόταν πυρόλυση των δοκιμίων (που τυχαία παρουσιάστηκαν στο συγκεκριμένο πείραμα).

Πίνακας 10.2 Αποτελέσματα ακτινοδιαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων X (XRD) για τα δοκίμια συνθέτων υλικών άνθρακα/άνθρακα προερχόμενα από ρητίνη ρεζόλη - ίνες άνθρακα.

		Κωδικός Δοκιμ	íov			
20 (°)	R-P1-M3 RCF7.5-P3-Д2-М2 (170) (150)		RCF7.5-P4-Д3-М1 (130)	Απόδοση κορυφής	Σχολιασμός	
24	b	b	b	αντιστοιχεί στο επίπεδο (002) δομής προσομοιάζουσας με το γραφίτη	Η απουσία ισχυρής και οξείας/στενής κορυφής με ταυτόχρονη μορφή κώδωνα υποδηλώνει απουσία τάξεως στον άξονα c και παρουσία άμορφης δομής με ενδεχόμενη διδιάστατη τάξη	
43	b	b b b		αντιστοιχεί στο επίπεδο (100) δομής προσομοιάζουσας με το γραφίτη	Αφορά την κορυφή μορφής κώδωνα που υποδηλώνει άμορφη δομή του άνθρακα.	
	•	Όπου b (broad) ευρεία κορυφή,			

Πίνακας 10.3: Εμβαδά της 1ης και 2ης κορυφής και του λόγου τους με βάση τα ακτινοδιαγράμματα.

Κωδικός δοκιμίου	1η Κορυφή	2η Κορυφή	Λόγος (1η/2η)
NCF7.5-P1	20,06	5,46	3,67
NCF7.5-P3-Δ2	47,15	6,31	7,47
R-P1-M3(170)	32,35	8,12	3,98
RCF7.5-P3-Δ2-M2(150)	17,34	4,22	4,11
RCF7.5-P4-Δ3-M1(130)	30,2	8,23	3,7

10.3. Συζήτηση αποτελεσμάτων

Κατά την πυρόλυση των συνθέτων υλικών που προέρχονται από μήτρα νεολάκη (σκληρυμένη με ΗΕΧΑ) ή μήτρα ρεζόλη (σκληρυμένη με τη μορφή ρεζίτη) και περιέχουν ίνες άνθρακα (7,5% κ. ό.) πυρολύεται η μήτρα μετατρεπόμενη σε στερεό υπόλειμμα ανθρακούχου υλικού, το οποίον εκτός από τον άνθρακα περιέχει οξυγόνο, καθώς και υδρογόνο (και ενδεχομένως ίχνη άλλων στοιχείων, προερχομένων από υπόλειμμα καταλύτη πολυμερισμού κλπ.). Οι ίνες άνθρακα κατά την πυρόλυση πρακτικά παραμένουν αμετάβλητες. Κατά συνέπεια, το πυρολυμένο σύνθετο

υλικό άνθρακα/άνθρακα που προκύπτει από την 1η και κάθε επόμενη πυρόλυση αποτελεί ανομοιογενές ανθρακούχο υλικό. Μέσα σε αυτό, οι ίνες άνθρακα διατηρούν την επιμήκη μορφή τους με την αντίστοιχη δομή που προσομοιάζει σε γραφιτική, όπου δεν υπάρχει κρυσταλλική δομή (όχι τάξη στο χώρο, δηλαδή όχι τάξη στην κατεύθυνση c), αλλά υπάρχει τάξη των γραφιτικών στοιβάδων κατά τον άξονα α, δηλαδή κατά τον άξονα της ίνας. Μεταξύ των ινών άνθρακα και των μονοϊνών που περιέχει κάθε ίνα αποτίθεται άνθρακας που προέρχεται από την πυρόλυση της σκληρυμένης μήτρας του συνθέτου υλικού. Κατά συνέπεια, τα ακτινοδιαγράμματα των πυρολυμένων συνθέτων υλικών άνθρακα/άνθρακα από μήτρα νεολάκη ή από μήτρα ρεζόλη αφορούν περίθλαση των ακτίνων Χ, τόσο για το συστατικό «άνθρακας» (που προέρχεται από τη μήτρα), όσο και για το συστατικό «ίνες άνθρακα».

Με βάση τα προηγούμενα, το δοκίμιο R-P1-M3(170), το οποίο δεν περιέχει ίνες άνθρακα αποτελεί πιο ομοιογενές υλικό και αναμένεται να εμφανίζει πιο «ομαλές» κορυφές στο ακτινοδιάγραμμά του ή αλλιώς η βασική γραμμή (base line) να μην αποκλίνει σημαντικά από την οριζόντια γραμμή. Πράγματι, αυτό ισχύει, όπως διαπιστώνεται από τη σύγκριση των ακτινοδιαγραμμάτων αυτού του υλικού με αυτά των RCF7.5-P3-Δ2-M2(150) και RCF7.5-P4-Δ3-M1(130), τα οποία περιέχουν και ίνες άνθρακα. Το δοκίμιο R-P1-M3(170) μπορεί να θεωρηθεί ως ανθρακούχο υλικό αναφοράς (πιο ομοιογενές από όλα τα άλλα).

Από τον Πίνακα 10.3 διαπιστώνεται για όλα τα σύνθετα υλικά άνθρακα/άνθρακα ότι η 1η κορυφή έχει πολύ μεγαλύτερο εμβαδόν από ότι αυτό της 2ης κορυφής και ο λόγος των εμβαδών των δύο κορυφών κυμαίνεται από 3,7 έως 7,5.

Η μορφή κώδωνα των δύο προηγούμενων κορυφών, όπως σχολιάστηκε στους Πίνακες 10.1 και 10.2 υποδηλώνουν απουσία τάξεως στον άξονα c και παρουσία άμορφης δομής με ενδεχόμενη διδιάστατη τάξη. Η 1η ευρεία κορυφή στην περιοχή 2θ από 22 - 27° που αντιστοιχεί στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο (002) δομής προσομοιάζουσας με το γραφίτη, στην περίπτωση γραφίτη εμφανίζει έντονη και οξεία/στενή κορυφή, ενώ ενδεχόμενη μικρή απόκλιση αποδίδεται σε τυρβοστρωματική δομή γραφίτη με παράλληλη στοίβαξη των εξαγώνων στις περιοχές με μεγαλύτερη τάξη [3]. Παραπλήσιες χαρακτηριστικές μορφές, όπως αυτές της 1ης κορυφής των ανθρακούχων υλικών, όπως των ενεργών ανθράκων ή των ινών άνθρακα.

10.4. Συμπεράσματα

Για τα ακτινοδιαγράμματα των πυρολυμένων συνθέτων υλικών που προέρχονται από μήτρα νεολάκη (σκληρυμένη με HEXA) ή μήτρα ρεζόλη (σκληρυμένη με τη μορφή ρεζίτη) διαπιστώθηκαν ότι:

Το δοκίμιο R-P1-M3(170), το οποίον δεν περιέχει ίνες άνθρακα είναι ομοιογενές και μπορεί να θεωρηθεί ως ανθρακούχο υλικό αναφοράς. Αντίθετα, τα δοκίμια που περιέχουν ίνες άνθρακα αποτελούν ανομοιογενή υλικά.

- Μεταξύ των ινών άνθρακα και των μονοϊνών που περιέχει κάθε ίνα αποτίθεται άνθρακας που προέρχεται από την πυρόλυση της σκληρυμένης μήτρας του συνθέτου υλικού.
- Τα ακτινοδιαγράμματα όλων των πυρολυμένων συνθέτων υλικών εμφανίζουν δύο ευρείες κορυφές (μορφής κώδωνα). Η 1η ευρεία κορυφή στην περιοχή 2θ από 22 27° αντιστοιχεί στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο (002) δομής προσομοιάζουσας με το γραφίτη. Η 2η ευρεία κορυφή στην περιοχή 2θ γύρω από τις 43° αντιστοιχεί στο επίπεδο (100) δομής προσομοιάζουσας με το γραφίτη.
- Η 1η κορυφή έχει πολύ μεγαλύτερο εμβαδόν από ότι αυτό της 2ης κορυφής και ο λόγος των εμβαδών των δύο κορυφών κυμαίνεται από 3,7 έως 7,5.

10.5. Βιβλιογραφία

- [1] Ε. Α. Παυλάτου, Π. Γύφτου, "Τεχνική Περίθλασης Ακτίνων Χ", Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών: "Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών", ΕΜΠ, Βασικές Εργαστηριακές Ασκήσεις Υλικών 1^{ου} τετραμήνου, Αθήνα, 2005.
- [2] Raymond A. Serway, "Physics for scientists and engineers with Modern Physics", Saunders Golden Sunburst Series, 1990, pp.290-305.
- [3] Y. Soneda, M. Toyoda, Y. Tani, J. Yamashita, M. Kodama, H. Hatori and M. Inagaki, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 65, 2004, pp.219-222.
- [4] Aliahmad M. and Moghaddam N.N., Materials Science-Poland 31: 264 (2013)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11: ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ / ΣΥΣΤΗΜΑ ΜΙΚΡΟΑΝΑΛΥΣΗΣ (SEM / EDS)

11.1. Αρχή της Μεθόδου

Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscope - SEM) έχει παρόμοια λειτουργία με αυτή του οπτικού μικροσκοπίου, όμως αντί για φως χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (συνήθως 0.5 keV έως 40 keV) για να εξετάσει λεπτομερώς το εκάστοτε υλικό (δοκίμιο). Ενώ ένα οπτικό μικροσκόπιο μπορεί να επιτύχει μεγεθύνσεις μέχρι 1000x, η μεγέθυνση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης μπορεί να φτάσει πάνω από 10000x [1,2].

Επομένως, η βασική αρχή λειτουργίας του οργάνου περιλαμβάνει την ακτινοβόληση του δοκιμίου με μια πολύ καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Λόγω της κυματικής φύσης τους τα ηλεκτρόνια μπορούν να εστιαστούν σε πολύ μικρή επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού) και επομένως να δώσουν πιο λεπτομερή εικόνα για το δοκίμιο. Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δοκιμίου με το οποίο αλληλεπιδρά και ταυτόχρονα σαρώνεται απόλυτα συγχρονισμένα και μια αντίστοιχη επιφάνεια φθορίζουσας οθόνης που βρίσκεται στο άκρο ενός καθοδικού σωλήνα. Από την αλληλεπίδραση δείγματος - ηλεκτρονίων, διεγείρεται η επιφάνεια του δοκιμίου κοντά στο σημείο σύγκρουσης και παράγονται δευτερογενή ηλεκτρόνια μικρής ενέργειας, οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και δευτερογενώς παραγόμενες ακτίνες Χ. Το βάθος διείσδυσης της δέσμης εξαρτάται από τον αριθμό των ηλεκτρονίων της δέσμης (emission current), τη διάμετρό της (spot size) και κυρίως από την ταχύτητα / ενέργεια των ηλεκτρονίων (accelerating voltage) και την πυκνότητα του δοκιμίου (μέσο ατομικό αριθμό δοκιμίου) [1,2].

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι αυτά που μας δίνουν την κύρια εικόνα της επιφάνειας που σαρώνεται (εκπέμπονται κοντά στην επιφάνειά του) και έχουν χαμηλή ενέργεια. Η ένταση των εκπεμπόμενων δευτερογενών ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας του δείγματος και κυρίως από την κλίση της ως προς τον άξονα της προσπίπτουσας δέσμης. Αυτά, είναι στην ουσία ηλεκτρόνια των ατόμων του υλικού, τα οποία όντας χαλαρά συνδεδεμένα στο άτομο φεύγουν από αυτό κατά τη σύγκρουσή τους με τα ηλεκτρόνια της προσπίπτουσας δέσμης. Όταν διαφύγουν, συλλέγονται από τον ανιχνευτή με τη βοήθεια μιας πολύ μικρής τάσης που τα έλκει και οδηγούνται στον καθοδικό σωλήνα. Εκεί χτυπούν τη φθορίζουσα οθόνη και δίνουν την εικόνα της επιφάνειας του δείγματος που σαρώνεται κάθε φορά. Η ταχύτητα της σάρωσης πρέπει να υπερβεί κάποιο όριο, ώστε να δει κανείς εικόνα από το εκάστοτε δοκίμιο. Από την άλλη, για να φωτογραφηθεί η εικόνα προσβάλλοντας το φιλμ η σάρωση πρέπει να είναι αρκετά αργή [1,2].



Σχήμα 11.1: Δευτερογενή ηλεκτρόνια [1].

Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, είναι ηλεκτρόνια τα οποία φτάνουν σε μεγάλο βάθος, συγκρούονται ελαστικά με τα άτομα του δοκιμίου και σκεδάζονται προς τα πίσω με γωνία 180°. Επομένως, είναι ηλεκτρόνια που προέρχονται από μεγαλύτερο βάθος, δίνουν και αυτά εικόνα του δοκιμίου και επειδή η ενέργειά τους είναι μεγαλύτερη, η εικόνα που προέρχεται από αυτά είναι πιο φωτεινή [1].



Σχήμα 11.2: Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια [1].

Οι ακτίνες X έχουν ακόμα μεγαλύτερη ενέργεια από τα δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και προέρχονται από ακόμα μεγαλύτερο βάθος μέσα από το δείγμα. Όταν ένα ηλεκτρόνιο της δέσμης που προσπίπτει στο δοκίμιο συγκρουστεί με ένα ηλεκτρόνιο μιας εσωτερικής στοιβάδας (έστω της K) τότε αυτό το ηλεκτρόνιο θα φύγει από το άτομο και θα αφήσει πίσω του ένα κενό. Αυτό το κενό καλύπτεται από ένα ηλεκτρόνιο στοιβάδας υψηλότερης ενέργειας. Η διαφορά των ενεργειών των δυο στοιβάδων κατά τη μετάπτωση του ηλεκτρονίου εκφράζεται με την εκπομπή ενός φωτονίου που αντιστοιχεί σε ακτίνες X [1].



Σχήμα 11.3: Εκπομπή ακτίνων Χ λόγω μετάπτωσης ηλεκτρονίου από τη στοιβάδα L στην Κ και από τη στοιβάδα Μ στην Κ [1]

Οι ακτίνες Χ που προέρχονται από το υλικό είναι αυτές που δίνουν τη στοιχειακή του ανάλυση. Ανάλογα με την ενέργεια τους ή το μήκος κύματός τους, αντιστοιχούν και σε κάποιο συγκεκριμένο χημικό στοιχείο. Επίσης, είναι εφικτή και η ποσοτική ανάλυση των στοιχείων, διότι η ένταση της κάθε ακτινοβολίας αποτελεί μέτρο της συγκέντρωσης του αντίστοιχου στοιχείου στο δείγμα. Τέλος, ο ανιχνευτής μπορεί να "καταλάβει" τη θέση των ατόμων προέλευσης και να δημιουργήσει ένα χάρτη ακτίνων-Χ αναπαριστώντας την τοπογραφία της επιφάνειας του δοκιμίου. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα που παίρνει κανείς με βάσεις δεδομένων που υπάρχουν, μπορεί κάθε φορά να ξέρει το υλικό και τη σύσταση του δοκιμίου που έχει [1].

Τέλος, τα ηλεκτρόνια Auger παράγονται όταν οι εκπεμπόμενες από το δείγμα ακτίνες-X εκδιώξουν ηλεκτρόνια από άλλη στοιβάδα κατά την έξοδό τους από το δείγμα.



Σχήμα 11.4: Ηλεκτρόνια Auger [1].

Απαραίτητο για τη λειτουργία του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, είναι η ύπαρξη κενού στη στήλη του. Το κενό εξασφαλίζει τη σταθερότητα της δέσμης των ηλεκτρονίων, καθώς εμποδίζονται οι συγκρούσεις τους με τα μόρια του αέρα και μπορούν να φτάσουν ανεπηρέαστα στο προς μελέτη δοκίμιο. Επίσης, με το κενό αποφεύγονται αντιδράσεις των μορίων του αέρα, οι οποίες θα μπορούσαν να σχηματίσουν προϊόντα που θα συμπυκνώνονταν πάνω στο δείγμα δημιουργώντας σκιές στην τελική του εικόνα [2].

11.2. Αποτελέσματα

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM) που χρησιμοποιήθηκε είναι το μοντέλο QUANTA 200 της εταιρείας FEI. Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε ειδικό δειγματοφορέα, ο οποίος εισήχθη στο όργανο σε κατάλληλη θέση ακτινοβόλησης. Η ανάλυση της μικροδομής των δοκιμίων έγινε σε μεγεθύνσεις που κυμαίνονταν από 40x έως 2000x, ενώ σε επιλεγμένα δοκίμια πραγματοποιήθηκε ανάλυση κατανομής ενέργειας (EDS) για την ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή τους ανάλυση. Οι χαρακτηρισμοί πραγματοποιήθηκαν σε υψηλό κενό, σε τάση 15 kV.

Τα αποτελέσματα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης όσον αφορά στα δοκίμια της νεολάκης και της ρεζόλης έχουν ως εξής:

Αντιστοίχιση	Κωδικός	С		0		Fe		Ca		
Σχήματος	δείγματος	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	
11.5 (α)	NCF7.5-P1	95,26	96,40	4,74	3,60	-	-	-	-	
11.5 (δ)	NCF7.5-P4-Δ3	92,25	95,15	5,55	4,30	1,51	0,33	0,70	0,22	

Πίνακας 11.1: Στοιχειακή Ανάλυση SEM/EDS για πυρολυμένα δοκίμια νεολάκης ενισχυμένα με 7,5% κ.ό. ίνες άνθρακα σε τάση 15 kV.



Σχήμα 11.5: (α), (β), (γ): Πυρολυμένο δοκίμιο νεολάκης ενισχυμένο με 7,5% κ.ό. ίνες άνθρακα μετά τον 1ο κύκλο (1η πυρόλυση, κωδικός NCF7.5-P1) : (α) σε μεγέθυνση 400x με κλίμακα 100 μm, (β) σε μεγέθυνση 40x με κλίμακα 1 μm και (γ) σε μεγέθυνση 100x με κλίμακα 400 μm. (δ), (ε), (στ): Πυρολυμένο δοκίμιο νεολάκης ενισχυμένο με 7,5% κ.ό. ίνες άνθρακα μετά από τον 4ο κύκλο (4η πυρόλυση, κωδικός NCF7.5-P4- Δ 3) : (δ) σε μεγέθυνση 100x με κλίμακα 400 μm, (ε) σε μεγέθυνση 200x με κλίμακα 200 μm και (στ) 100x σε μεγέθυνση 100x με κλίμακα 400 μm.

Αντιστοίχιση	Κωδικός	С		0		Ba		
Σχήματος	δείγματος	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	
11.6 (β)	R-P1-M3(170)	90,67	95,68	4,74	3,75	4,05	0,37	
11.6 (δ)	$R_{-}P1_{-}M3(170)$	51.08	78 25	12/13	14 29	31 / 1	4 21	
whitespot	K-1 $1-1013(170)$	51,00	70,23	12,73	17,27	51,71	7,21	
11.6 (δ)	R-P1-M3(170)	72.75	92.67	3.82	3 66	20.98	2.34	
greyspot	K I I MS (I / 0)	72,73	>2,07	3,02	5,00	20,90	2,31	
11.6 (στ)	RCF7.5-P3-Δ2	87,90	93,57	7,33	5,86	4,30	0,40	
11.6 (ζ)	RCF7.5-P3-Δ2	87,64	94,47	5,83	4,72	5,59	0,53	
11.6 (ı)	RCF7.5-P4-Δ3	90,17	94,52	6,59	5,18	3,25	0,30	

Πίνακας 11.2: Στοιχειακή Ανάλυση SEM/EDS για πυρολυμένα δοκίμια ρεζόλης χωρίς ίνες άνθρακα και ενισχυμένα με 7,5% κ.ό. ίνες άνθρακα σε τάση 15 kV.



(3)

(δ)

(στ)



Σχήμα 11.6: (α), (β), (γ), (δ): Πυρολυμένο δοκίμιο ρεζόλης χωρίς ίνες άνθρακα μετά τον 1ο κύκλο (1η πυρόλυση, κωδικός R-P1) : (α) σε μεγέθυνση 50x με κλίμακα 500 μm, (β) σε μεγέθυνση 50x με κλίμακα 500 μm, (γ) σε μεγέθυνση 200x με κλίμακα 200 μm και (δ) σε μεγέθυνση 1500x με κλίμακα 20 μm. (ε), (στ), (ζ), (η), (θ): Πυρολυμένο δοκίμιο ρεζόλης ενισχυμένο με 7,5% κ.ό. ίνες άνθρακα μετά από τον 3ο κύκλο (3η πυρόλυση, κωδικός RCF7.5-P3-Δ2) : (ε) σε μεγέθυνση 50x με κλίμακα 100 μm, (η) σε μεγέθυνση 200x με κλίμακα 400 μm και (θ) σε μεγέθυνση 800x με κλίμακα 50 μm. (ι), (κ), (λ): Πυρολυμένο δοκίμιο ρεζόλης ενισχυμένο με 7,5% κ.ό. ίνες άνθρακα μετά από τον 3ο κύκλο (3η πυρόλυση, κωδικός RCF7.5-P3-Δ2) : (ε) σε μεγέθυνση 50x με κλίμακα 500 μm, (στ) σε μεγέθυνση 200x με κλίμακα 200 μm, (ζ) σε μεγέθυνση 400x με κλίμακα 100 μm, (η) σε μεγέθυνση 100x με κλίμακα 400 μm και (θ) σε μεγέθυνση 800x με κλίμακα 50 μm. (ι), (κ), (λ): Πυρολυμένο δοκίμιο ρεζόλης ενισχυμένο με 7,5% κ.ό. ίνες άνθρακα μετά από τον 4ο κύκλο (4η πυρόλυση, κωδικός RCF7.5-P4-Δ3) : (ι) σε μεγέθυνση 200x με κλίμακα 200 μm, (κ) σε μεγέθυνση 200x με κλίμακα 200 μm, (λ) σε μεγέθυνση 200x με κλίμακα 50 μm.

11.3. Συζήτηση αποτελεσμάτων

<u>Μήτρα νεολάκη</u>

Στο Σχήμα 11.5 παρουσιάζονται φωτογραφίες SEM πυρολυμένων δοκιμίων νεολάκης ενισχυμένης με 7,5% κ.ό. ίνες άνθρακα: ως (α),(β),(γ) μετά τον 1ο κύκλο (1η πυρόλυση, κωδικός NCF7.5-P1), καθώς και ως (γ),(δ),(ε) μετά από τον 4ο κύκλο (4η πυρόλυση, κωδικός NCF7.5-P4-Δ3). Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης των δύο υλικών παρουσιάζονται στον Πίνακα 11.1.

Ο άνθρακας αποτελεί το κύριο συστατικό στοιχείο που περιλαμβάνεται στα σύνθετα υλικά (όπως άλλωστε αναμένεται), ενώ η παρουσία του οξυγόνου υποδηλώνει ότι αυτό το στοιχείο, το οποίο προέργεται από την αργική φαινόλη που γρησιμοποιείται για την παρασκευή της ρητίνης, δεν έχει πλήρως απομακρυνθεί κατά την πυρόλυσή της. Όλες οι φωτογραφίες λήφθησαν μετά από τις δοκιμές κάμψης ή διάτμησης και αφορούν τμήματα επιφανειών θραύσεως ή γειτονικών περιοχών αυτών. Για το υλικό μετά την 1η πυρόλυση από τη φωτογραφία (β) διαπιστώνεται ύπαρξη ρωγμών τοπικά. Από τη φωτογραφία (γ) διαπιστώνεται η απομάκρυνση ρητίνης κατά τη θραύση του υλικού, έτσι ώστε να φαίνονται και μονοΐνες της δέσμης των ινών άνθρακα, ενώ από τη φωτογραφία (α) παρατηρείται συμπαγής επιφάνεια με παρουσία πόρων. Για το υλικό μετά την 4η πυρόλυση από τη φωτογραφία (δ) διαπιστώνεται, ότι η αρχικά συμπαγής επίστρωση της δημιουργήθηκε από τους συνεγόμενους κύκλους ρητίνης που «πυρόλυση ń διαπότιση/σκλήρυνση-πυρόλυση» δεν περιέχει πόρους, διακόπτεται όμως από επιφανειακές ρωγμές και ότι έχει γίνει διείσδυση σε πόρους από τις διαποτίσεις. Στη φωτογραφία (στ) διακρίνονται τμήματα θραύσεως με καταβύθιση μήτρας - μονοϊνών (αριστερά κάτω) σε σχέση με αντίστοιχο υπερκείμενο τμήμα (κεντρικά), ενώ φαίνεται και η καλή ενσωμάτωση των ινών και η παραλληλία τους στη μήτρα. Στη φωτογραφία (ε) απεικονίζεται θραύση της επάνω στρώσεως της μήτρας άνθρακα και αποκάλυψη κατώτερης επιφάνειας που περιλαμβάνει μικρούς πόρους, ενώ ακόμη πιο κάτω (αριστερά κάτω) διακρίνονται μονοΐνες των ινών άνθρακα. Από τη σύγκριση των φωτογραφιών (γ) και (στ) διαπιστώνεται για την επιφάνεια θραύσεως ότι η μήτρα παραμένει πάνω από τις μονοΐνες στο ανθρακούχο υλικό της 4ης πυρόλυσης σε αντίθεση με αυτό της 1ης πυρόλυσης. Συγκρίνοντας και τις φωτογραφίες (β) και (δ) διαπιστώνεται ότι οι ρωγμές μετά την πρώτη πυρόλυση δεν έχουν τόσο μεγάλη έκταση όσο οι ρωγμές μετά την τέταρτη πυρόλυση. Χαρακτηριστικό είναι επίσης, ότι στις υπόλοιπες φωτογραφίες (α), (β), (δ) και (ε), οι οποίες αφορούν γειτονικά τμήματα προς την επιφάνεια θραύσεως, δεν αποκαλύπτονται μονοΐνες, πράγμα που υποδηλώνει την καλή πρόσφυση της μήτρας πάνω σε αυτές.

<u>Μήτρα ρεζόλη</u>

Στο Σχήμα 11.6 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM πυρολυμένων δοκιμίων ρεζόλης - ινών άνθρακα περιεκτικότητας 7,5% κ.ό., ως (α), (β), (γ), (δ) πυρολυμένο δοκίμιο ρεζόλης χωρίς ίνες άνθρακα μετά τον 1ο κύκλο (1η πυρόλυση, κωδικός R-P1), ως (ε), (στ), (ζ), (η), (θ) πυρολυμένο δοκίμιο ρεζόλης ενισχυμένο με 7,5% κ.ό. ίνες άνθρακα μετά από τον 3ο κύκλο (3η πυρόλυση, κωδικός RCF7.5-P3-Δ2) και ως (ι), (κ), (λ) πυρολυμένο δοκίμιο ρεζόλης ενισχυμένο με 7,5% κ.ό. ίνες άνθρακα μετά από τον 4ο κύκλο (4η πυρόλυση, κωδικός RCF7.5-P4-Δ3). Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης των υλικών παρουσιάζονται στον Πίνακα 11.2.

Ο άνθρακας αποτελεί και σε αυτή την περίπτωση το κύριο συστατικό στοιχείο που περιλαμβάνεται στα σύνθετα υλικά άνθρακα/άνθρακα. Η παρουσία του οξυγόνου υποδηλώνει επίσης ότι αυτό το στοιχείο, το οποίο προέρχεται από την αρχική φαινόλη που χρησιμοποιείται για την παρασκευή της ρητίνης, δεν έχει πλήρως απομακρυνθεί κατά την πυρόλυσή της. Επίσης, ανιχνεύεται και στοιχειακό βάριο από τον καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε κατά τον πολυμερισμό. Και στα σύνθετα υλικά άνθρακα/άνθρακα προεργόμενα από σύνθετα υλικά ρεζόλης - ινών άνθρακα, οι φωτογραφίες λήφθησαν μετά από τις δοκιμές κάμψης ή διάτμησης και αφορούν τμήματα επιφανειών θραύσεως ή γειτονικών περιοχών αυτών. Για το υλικό χωρίς ίνες άνθρακα μετά την 1η πυρόλυση από τις φωτογραφίες (α), (β) παρατηρείται συμπαγής επιφάνεια χωρίς πολλές ρωγμές. Στη φωτογραφία (γ) διαπιστώνεται η ύπαρξη μικρών επιφανειακών πόρων οι οποίοι αποτελούνται από άνθρακα. Για το πυρολυμένο δοκίμιο ρεζόλης ενισχυμένο με 7,5% κ.ό. ίνες άνθρακα μετά από τον 3ο κύκλο (3η πυρόλυση) από τη φωτογραφία (ε) φαίνεται επιφανειακά η ύπαρξη μεγάλων πόρων και ρωγμών. Αυτοί οι πόροι οφείλονται είτε στην ύπαρξη υγρασίας, η οποία δεν απομακρύνθηκε πλήρως κατά την διαδικασία σκλήρυνσης του υλικού, είτε στα πτητικά από τυγόν μη αντιδρώντα μονομερή (φαινόλη, φορμαλδεΰδη). Η φωτογραφία (η) φανερώνει από τη μία, την καλή πρόσφυση μεταξύ ινών - μήτρας, καθώς οι ίνες συγκρατούνται μέσα στο υλικό της μήτρας και από την άλλη φαίνεται ότι οι ίνες συγκρατούνται πιο πολλές μαζί (μεγαλύτερη δέσμη ινών άνθρακα) σε σχέση με την αντίστοιχη φωτογραφία (στ) του Σχήματος 11.5 που αφορά τα σύνθετα νεολάκης. Από τη φωτογραφία (στ) φαίνεται ότι στον 3ο κύκλο (3η πυρόλυση) δημιουργήθηκαν επιφανειακοί πόροι και από την φωτογραφία (ζ) γίνεται φανερό ότι το επιφανειακό στρώμα της ρεζόλης απομακρύνθηκε μετά τη θραύση του δοκιμίου και αποκαλύφθηκαν οι ίνες. Στη φωτογραφία (θ) όπως περιγράφηκε και παραπάνω για την φωτογραφία (η) φαίνεται ότι οι ίνες είναι πολύ καλά συνδεδεμένες με το υλικό της μήτρας (ρεζόλη). Με βάση τις διαστάσεις που δίνονται στη φωτογραφία (θ) υπολογίστηκε η διάμετρος που αντιστοιχεί σε μία «ίνα» της φωτογραφίας ως 7 μm. Αυτή ισούται με τη διάμετρο μίας μονοΐνας που δίνεται από τον προμηθευτή. Για το πυρολυμένο δοκίμιο ρεζόλης ενισχυμένο με 7,5% κ.ό. ίνες άνθρακα μετά από τον 4ο κύκλο (4η πυρόλυση, κωδικός RCF7.5-P4-Δ3) από τις φωτογραφίες (κ) και (λ) γίνεται φανερό ότι οι ίνες με τα μονοϊνίδιά τους είναι ενσωματωμένες στο ανθρακούχο υλικό και δεν αποκολλώνται από την μήτρα στην επιφάνεια θραύσης (pull out effect), πράγμα που δείχνει την πλήρη διαπότισή τους από το υλικό της μήτρας και την καλή συνάφεια μήτρας - ινών. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι αναμένεται καλή αντοχή στη διάτμηση, το οποίο διαπιστώνεται στο επόμενο κεφάλαιο (Κεφάλαιο 12). Τέλος, στη φωτογραφία (δ) τα λευκά στίγματα (whitespots) οφείλονται στην ύπαρξη του βαρίου με βάση τη στοιγειακή ανάλυση. Σημειώνεται, ότι στη συγκεκριμένη παρτίδα ρεζόλης είχε προστεθεί ο καταλύτης κατά 2,5 φορές περισσότερο, πράγμα που δικαιολογεί το ποσοστό του βαρίου (από 3,25 έως 5,59% κ.β.) καθώς και την σημειακή (spot) παρουσία του βαρίου.

11.4. Συμπεράσματα

<u>Μήτρα νεολάκη</u>

Ο άνθρακας, όπως αναμενόταν, αποτελεί το κύριο συστατικό στοιχείο των ανθρακούχων δοκιμίων. Η παρουσία του οξυγόνου, το οποίο προέρχεται από την αρχική φαινόλη που χρησιμοποιείται για την παρασκευή της ρητίνης νεολάκης, υποδηλώνει ότι δεν έχει απομακρυνθεί πλήρως κατά την πυρόλυσή της.

- Για το υλικό μετά την 4η πυρόλυση διαπιστώνεται ότι η αρχικά συμπαγής επίστρωση της ρητίνης που δημιουργήθηκε από τους συνεχόμενους κύκλους «πυρόλυση ή διαπότιση/σκλήρυνση-πυρόλυση» δεν περιέχει πόρους, διακόπτεται όμως από επιφανειακές ρωγμές.
- Στο ανθρακούχο υλικό της 4ης πυρόλυσης σε αντίθεση με αυτό της 1ης πυρόλυσης, για την επιφάνεια θραύσεως των συνθέτων υλικών άνθρακα/άνθρακα διαπιστώνεται ότι η μήτρα παραμένει πάνω από τις μονοΐνες, καθώς επίσης ότι υπάρχει καλή πρόσφυσή της με αυτές.
- Χαρακτηριστικό είναι επίσης, ότι στις φωτογραφίες, οι οποίες αφορούν γειτονικά τμήματα προς την επιφάνεια θραύσεως, δεν αποκαλύπτονται μονοΐνες, πράγμα που υποδηλώνει την καλή πρόσφυση της μήτρας πάνω σε αυτές.

<u>Μήτρα ρεζόλη</u>

- Ο άνθρακας, όπως αναμενόταν, αποτελεί το κύριο συστατικό στοιχείο των ανθρακούχων δοκιμίων. Η παρουσία του οξυγόνου, το οποίο προέρχεται από την αρχική φαινόλη που χρησιμοποιείται για την παρασκευή της ρητίνης ρεζόλης, υποδηλώνει ότι δεν έχει απομακρυνθεί πλήρως κατά την πυρόλυσή της. Το % ποσοστό βαρίου (από 3,25 έως 5,59% κ.β.) δικαιολογείται από την μεγάλη ποσότητα καταλύτη (2,5 φορές περισσότερο από την κανονική) κατά την παραγωγή της συγκεκριμένης παρτίδας ρεζόλης.
- Γενικά, στα δοκίμια παρατηρείται συμπαγής επιφάνεια χωρίς πολλές ρωγμές. Πάντως διαπιστώνεται η ύπαρξη μικρών επιφανειακών πόρων, οι οποίοι αποτελούνται από άνθρακα.
- Για το δοκίμιο μετά από την 3η πυρόλυση φαίνεται επιφανειακά η ύπαρξη μεγάλων πόρων και ρωγμών.
- Με βάση τις διαστάσεις από συγκεκριμένη φωτογραφία υπολογίστηκε η διάμετρος που αντιστοιχεί σε μία «ίνα» ως 7 μm, η οποία ισούται με τη διάμετρο μίας μονοΐνας που δίνεται από τον προμηθευτή. Στις φωτογραφίες διακρίνεται ένας μικρός αριθμός μονοΐνών (από τις συνολικά 3000 μονοΐνες) που περιλαμβάνει η ίνα άνθρακα. Διακρίνεται καλή επικάλυψη των μονοϊνών με την πυρολυμένη ρεζόλη.
- Οι μονοΐνες είναι ενσωματωμένες στο ανθρακούχο υλικό και δεν αποκολλώνται από την μήτρα στην επιφάνεια θραύσης (pull out effect), πράγμα που δείχνει την πλήρη διαπότισή τους από το υλικό της μήτρας και την καλή συνάφεια μήτρας - ινών. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι αναμένεται καλή αντοχή στη διάτμηση, το οποίο διαπιστώνεται στο επόμενο κεφάλαιο (Κεφάλαιο 12).

11.5. Βιβλιογραφία

- [1] Μ. Κουή, Θ. Λυμπεροπούλου, "Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων Χ", Εργαστηριακές ασκήσεις.
- [2] Γ. Δ. Παπαδημητρίου, "Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης", Εργαστηριακές ασκήσεις Γενικής Μεταλλογνωσίας ΙΙ στα πλαίσια του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών: "Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών".

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12: ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

12.1. Μέτρηση αντοχής σε διάτμηση

Η αντοχή σε διάτμηση των δοκιμίων των συνθέτων υλικών έγινε βάσει 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 Τ. Τα δοκίμια ρητίνης νεολάκης ενισχυμένη με ίνες άνθρακα είχαν μήκος L=210 mm, πλάτος b=17 mm και πάχος d=3 mm. Η απόσταση μεταξύ των σημείων στήριξης ήταν $L_s=10$ mm. Το φορτίο P ασκείται στο μέσο της απόστασης των σημείων στήριξης L_s, και καταγράφεται η μέγιστη τιμή του P_{max}. Η αντοχή σε διάτμηση των δοκιμίων των συνθέτων υλικών υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$\tau_b = 0.75 \cdot \frac{P_{\text{max}}}{b \cdot d} \tag{1}$$

12.2. Μέτρηση αντοχής σε κάμψη

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ακολουθεί τα πρότυπα κατά ASTM D 790 - 71 ή DIN EN ISO 178 ή DIN 53 452. Τα δοκίμια των συνθέτων υλικών που κατασκευάστηκαν είχαν μήκος L=210 mm, πλάτος b=17 mm και πάχος d=3 mm. Για τον υπολογισμό της αντοχής σε κάμψη χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των τριών σημείων, όπου το φορτίο P ασκείται στο μέσο της απόστασης των σημείων στήριξης L_s, και καταγράφεται η μέγιστη τιμή του P_{max}. Η απόσταση μεταξύ των σημείων στήριξης L_s =100 mm. 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) των δοκιμίων των συνθέτων υλικών υπολογίζεται από την εξίσωση:



Σχήμα 12.1: Διάταξη μέτρησης της αντοχής των συνθέτων δοκιμίων (α) σε κάμψη και (β) σε διάτμηση (επιμηκυνσιόμετρο).

12.3. Αποτελέσματα

Όσον αφορά στα αποτελέσματα των μετρήσεων αντοχής σε κάμψη και διάτμηση για τα δοκίμια νεολάκης - ινών άνθρακα και τα αντίστοιχα που υπέστησαν διαδοχικούς κύκλους «πυρόλυση ή διαπότιση/σκλήρυνση - πυρόλυση», φαίνονται παρακάτω.

Στα Σχήματα 12.2 και 12.3 παρουσιάζεται η αντοχή σε κάμψη και η αντοχή σε διάτμηση, αντίστοιχα, των δοκιμίων των συνθέτων υλικών νεολάκης - ινών άνθρακα σε ποσοστό 3,5 και 7,5% κ.ό.





Σχήμα 12.2: Αντοχή σε κάμψη δοκιμίου σκληρυμένης νεολάκης (Ν), δοκιμίου συνθέτου υλικού νεολάκης - ινών άνθρακα σε ποσοστό 3,5 και 7,5% κ.ό, καθώς και δοκιμίου μετά από μετασκλήρυνση (διακύμανση τιμών περίπου ±7%).

Σχήμα 12.3: Αντοχή σε διάτμηση δοκιμίου σκληρυμένης νεολάκης (Ν), δοκιμίου συνθέτου υλικού νεολάκης - ινών άνθρακα σε ποσοστό 3,5 και 7,5% κ.ό., καθώς και δοκιμίου μετά από μετασκλήρυνση (διακύμανση τιμών περίπου ±7%).

Στα Σχήματα 12.4 και 12.5 παρουσιάζονται οι αντοχές σε κάμψη και σε διάτμηση, αντίστοιχα των συνθέτων υλικών άνθρακα/άνθρακα μετά τον 1ο κύκλο (1η πυρόλυση), 3ο κύκλο (3η πυρόλυση) και τον 4ο κύκλο (4η πυρόλυση), με ενδιάμεσες διαποτίσεις, δοκιμίων νεολάκης - ινών άνθρακα σε ποσοστό 7,5% κ.ό.



Σχήμα 12.4: Αντοχή σε κάμψη συνθέτων υλικών άνθρακα/άνθρακα μετά από 1η, 3η και 4η πυρόλυση και με ενδιάμεσες διαποτίσεις δοκιμίων νεολάκης - ινών άνθρακα σε ποσοστό 7,5% κ.ό. (διακύμανση τιμών περίπου ±7%).



Σχήμα 12.5: Αντοχή σε διάτμηση συνθέτων υλικών άνθρακα/άνθρακα μετά από 1η, 3η και 4η πυρόλυση και με ενδιάμεσες διαποτίσεις δοκιμίων νεολάκης - ινών άνθρακα σε ποσοστό 7,5% κ.ό. (διακύμανση τιμών περίπου ±7%).

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αντοχής σε κάμψη και διάτμηση για τα δοκίμια ρεζόλης ινών άνθρακα και τα αντίστοιχα που υπέστησαν διαδοχικούς κύκλους «πυρόλυση ή διαπότιση/σκλήρυνση - πυρόλυση» είναι τα εξής:

Στα Σχήματα 12.6 και 12.7 φαίνεται η αντοχή σε κάμψη και η αντοχή σε διάτμηση, αντίστοιχα, των δοκιμίων των συνθέτων υλικών ρεζόλης - ινών άνθρακα σε ποσοστό 7,5% κ.ό. ενώ στα Σχήματα 12.8 και 12.9 παρουσιάζονται οι αντοχές σε κάμψη και σε διάτμηση, αντίστοιχα των συνθέτων υλικών άνθρακα/άνθρακα, τα οποία προέρχονται από σύνθετα υλικά ρεζόλης - ινών άνθρακα, μετά τον 1ο κύκλο (1η πυρόλυση), 3ο κύκλο (3η πυρόλυση) και 4ο κύκλο (4η πυρόλυση), με ενδιάμεσες διαποτίσεις, δοκιμίων ρεζόλης - ινών άνθρακα σε ποσοστό 7,5% κ.ό.



Σχήμα 12.6: Αντοχή σε κάμψη δοκιμίων σκληρυμένης ρεζόλης (R) και δοκιμίου συνθέτου υλικού ρεζόλης - ινών άνθρακα σε ποσοστό 7,5% κ.ό (διακύμανση τιμών περίπου ±7%).



Σχήμα 12.7: Αντοχή σε διάτμηση δοκιμίου ρεζόλης (R), δοκιμίων σκληρυμένης ρεζόλης, δοκιμίου συνθέτου υλικού ρεζόλης - ινών άνθρακα σε ποσοστό 7,5% κ.ό. (RCF7.5), καθώς και δοκιμίων συνθέτων υλικών ρεζόλης - ινών άνθρακα σε ποσοστό 7,5% κ.ό. μετά από μετασκλήρυνση (διακύμανση τιμών περίπου ±7%).



Σχήμα 12.8: Αντοχή σε κάμψη πυρολυμένου δοκιμίου μετα από 1η πυρόλυση, συνθέτων υλικών άνθρακα/άνθρακα μετά από 1η, 3η και 4η πυρόλυση και με ενδιάμεσες διαποτίσεις δοκιμίων ρεζόλης - ινών άνθρακα σε ποσοστό 7,5% κ.ό. (διακύμανση τιμών περίπου ±7%).


Σχήμα 12.9: Αντοχή σε διάτμηση πυρολυμένων δοκιμίων ρεζόλης μετα από 1η πυρόλυση, συνθέτων υλικών άνθρακα/άνθρακα μετά από 1η, 3η και 4η πυρόλυση και με ενδιάμεσες διαποτίσεις δοκιμίων ρεζόλης - ινών άνθρακα σε ποσοστό 7,5% κ.ό. (διακύμανση τιμών περίπου ±7%).

Παρακάτω στα Σχήματα 12.10 και 12.11 παρουσιάζονται τα συγκριτικά διαγράμματα της αντοχής σε κάμψη και της αντοχής σε διάτμηση δοκιμίων ρεζόλης και συνθέτων δοκιμίων νεολάκης - ινών άνθρακα και ρεζόλης - ινών άνθρακα σε περιεκτικότητα 7,5% κ.ό. Στα Σχήματα 12.12 και 12.13 φαίνονται τα συγκριτικά διαγράμματα αντοχής σε κάμψη και σε διάτμηση πυρολυμένων δοκιμίων ρεζόλης και συνθέτων δοκιμίων άνθρακα/άνθρακα προερχόμενα από νεολάκη - ίνες άνθρακα και ρεζόλη - ίνες άνθρακα σε περιεκτικότητα 7,5% κ.ό, μετά από 1η, 3η και 4η πυρόλυση.



Σχήμα 12.10: Συγκριτικό διάγραμμα αντοχής σε κάμψη δοκιμίων ρεζόλης και συνθέτων δοκιμίων νεολάκης - ινών άνθρακα και ρεζόλης - ινών άνθρακα σε περιεκτικότητα 7,5% κ.ό.



Σχήμα 12.11: Συγκριτικό διάγραμμα αντοχής σε διάτμηση δοκιμίων ρεζόλης και συνθέτων δοκιμίων νεολάκης - ινών άνθρακα και ρεζόλης - ινών άνθρακα σε περιεκτικότητα 7,5% κ.ό.



Σχήμα 12.12: Συγκριτικό διάγραμμα αντοχής σε κάμψη πυρολυμένου δοκιμίου ρεζόλης και συνθέτων δοκιμίων άνθρακα/άνθρακα προερχόμενα από νεολάκη - ίνες άνθρακα και ρεζόλη - ίνες άνθρακα σε περιεκτικότητα 7,5% κ.ό, μετά από 1η, 3η και 4η πυρόλυση.



Σχήμα 12.13: Συγκριτικό διάγραμμα αντοχής σε διάτμηση πυρολυμένων δοκιμίων ρεζόλης και συνθέτων δοκιμίων άνθρακα/άνθρακα προερχόμενα από νεολάκη - ίνες άνθρακα και ρεζόλη - ίνες άνθρακα σε περιεκτικότητα 7,5% κ.ό, μετά από 1η, 3η και 4η πυρόλυση.

12.4. Συζήτηση αποτελεσμάτων

Στο Σχήμα 12.2 παρουσιάζεται η αντοχή σε κάμψη των δοκιμίων των συνθέτων υλικών νεολάκης - ινών άνθρακα σε ποσοστό 3,5 και 7,5% κ.ό. Η σκληρυμένη νεολάκη (χωρίς ίνες άνθρακα) εμφανίζει μικρή τιμή αντοχής σε κάμψη (24.4 MPa) [4]. Η αύξηση του ποσοστού των ινών άνθρακα από 3,5 σε 7,5% κ.ό. οδηγεί σε αύξηση κατά 4 φορές της αντοχής σε κάμψη με μέγιστη τιμή ~ 150 MPa. Η μετασκλήρυνση του τελευταίου υλικού βελτίωσε ελαφρώς την αντοχή του σε κάμψη (165.9 MPa). Με βάση το Σχήμα 12.3, στο οποίο παρουσιάζεται η αντοχή σε διάτμηση των προηγούμενων δοκιμίων των συνθέτων υλικών, παρατηρείται ότι η σκληρυμένη νεολάκη (χωρίς ίνες άνθρακα) εμφανίζει μικρή τιμή, ενώ όσο αυξάνεται το ποσοστό των ινών άνθρακα από 3,5 σε 7,5% κ.ό. βελτιώνεται η αντοχή σε διάτμηση κατά 3.5 φορές (από 3,5 σε 12 MPa). Η μετασκλήρυνση οδήγησε σε ελαφρώς υποβαθμισμένη τιμή αντοχής σε διάτμηση (10.3 MPa). Από αυτά τα αποτελέσματα, τεκμηριώνεται η επιλογή του ποσοστού 7,5% κ.ό. ινών άνθρακα προσφέρει ικανοποιητική ενίσχυση της μήτρας νεολάκης και ταυτόχρονα αποτελεί ένα χαμηλό ποσοστό, δηλαδή δεν επιβαρύνει σημαντικά το κόστος του συνθέτου υλικού.

Στα Σχήματα 12.4 και 12.5 παρουσιάζονται οι αντοχές σε κάμψη και διάτμηση, αντίστοιχα των συνθέτων υλικών άνθρακα/άνθρακα μετά τον 1ο κύκλο (1η πυρόλυση), 3ο κύκλο (3η πυρόλυση) και τον 4ο κύκλο (4η πυρόλυση), με ενδιάμεσες διαποτίσεις, δοκιμίων νεολάκης - ινών άνθρακα σε ποσοστό 7,5% κ.ό. Τα δοκίμια μετά την 1η πυρόλυση έχουν υποβαθμισμένη

αντοχή σε κάμψη (περίπου 4 MPa). Μετά την διαπότιση και πυρόλυση των δοκιμίων η αντοχή σε κάμψη ανέρχεται σε 14,40 MPa δηλ. βελτιώνεται κατά 3,5 φορές. Αυτό αποδίδεται στην καλή διαπότιση των δοκιμίων με το διάλυμα του πολυμερούς από τον 20 κύκλο (2η διαπότιση - 2η πυρόλυση) και μετά, γεγονός που οδηγεί σε πλήρωση με ρητίνη υπαρχόντων πόρων από την 1η πυρόλυση. Μετά την 4η πυρόλυση, η αντοχή σε κάμψη βελτιώνεται ελαφρώς δηλ. ανέρχεται σε 14,65 MPa. Από την άλλη μεριά, η αντοχή σε διάτμηση του συνθέτου υλικού άνθρακα/άνθρακα μετά την 4η πυρόλυση ανέρχεται σε 0,98 MPa δηλ. βελτιώνεται κατά 1,3 φορές σε σχέση με αυτό μετά την 1η πυρόλυση. Κατά την 3η πυρόλυση η αντοχή διάτμησης είναι υποβαθμισμένη σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή της 4ης πυρόλυσης και οφείλεται σε αστοχία του υλικού κατά την κατακευή του.

Με βάση το Σχήμα 12.6 παρατηρείται ότι η πολυμερική μήτρα ρεζόλης χωρίς ενίσχυση εμφανίζει υποβαθμισμένη αντοχή σε κάμψη. Όταν η μετασκλήρυνση πραγματοποιείται σε θερμοκρασία 170 °C αντί των 130 °C η αντοχή σε κάμψη λαμβάνει ελαφρώς μεγαλύτερη τιμή (23.91 MPa) (κωδικοί: R-M1(130), R-M3(170)). Η ενίσχυση με ίνες άνθρακα του δοκιμίου με κωδικό RCF7.5-M3(170) οδηγεί σε βελτίωση της αντοχής σε κάμψη κατά 3,5 φορές (235%).

Με βάση το Σχήμα 12.7 παρατηρείται ότι η πολυμερική μήτρα ρεζόλης χωρίς ενίσχυση και μετασκλήρυνση εμφανίζει τη μικρότερη τιμή αντοχής σε διάτμηση (1.77 MPa). Η αύξηση της θερμοκρασίας μετασκλήρυνσης της ρεζόλης στους 130 °C και 170 °C οδηγεί σε βελτίωση της αντοχής σε διάτμηση (3,58 MPa, 4,26 MPa, αντίστοιχα). Η ενίσχυση με ίνες άνθρακα του δοκιμίου με κωδικό RCF7.5 οδηγεί σε βελτίωση της αντοχής σε διάτμηση κατά 6 φορές (511%). Η μετασκλήρυνση του συγκεκριμένου δοκιμίου βελτιώνει σημαντικά την αντοχή σε διάτμηση.

Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 12.8, η αντοχή σε κάμψη των πυρολυμένων δοκιμίων ρεζόλης χωρίς ίνες άνθρακα μετά από τον 1ο κύκλο (1η πυρόλυση, κωδικός R-P1-M3(170)) είναι μεγαλύτερη συγκριτικά με την αντίστοιχη των πυρολυμένων δοκιμίων ρεζόλης - ινών άνθρακα μετά από τον 1ο κύκλο (1η πυρόλυση) (κωδικός RCF7.5-P1-M3(170)). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η μήτρα είναι ισότροπο υλικό και συστέλλεται κατά την πυρόλυση και μετατροπή του σε ανθρακούχο υλικό. Αντιθέτως, ο συντελεστής θερμικής διαστολής των ινών άνθρακα είναι μικρότερος από τον συντελεστή θερμικής διαστολής της μήτρας (ρεζόλη), με αποτέλεσμα λόγω της μεγάλης θερμοκρασίας που αναπτύσσεται κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης να δημιουργούνται κάθετες ρωγμές στις διεπιφάνειες μήτρας - ινών άνθρακα το οποίο μπορεί να επεκτείνεται και στη μήτρα, και επομένως οδηγεί σε ευκολότερη αστοχία του υλικού κατά τη δοκιμή κάμψης. Επίσης, το δοκίμιο με κωδικό RCF7.5-P1-M3(170) εμφανίζει μικρότερη αντοχή σε κάμψη από το δοκίμιο RCF7.5-P1-M2(150), καθώς στο πρώτο είναι πολύ πιθανό να δημιουργήθηκε μεγαλύτερη ρωγμή (ελαττωματική θέση) κοντά στο σημείο της θραύσης και η αντοχή του υποβαθμίστηκε. Να σημειωθεί, ότι παίζει σημαντικό ρόλο το μήκος της ρωγμής. Μικρότερες ρωγμές δεν επηρεάζουν σημαντικά τις αντοχές των δοκιμίων. Επίσης, από τα Σχήματα 12.8 και 12.9 συμπεραίνεται ότι αυξάνοντας τους κύκλους («πυρόλυση ή διαπότιση/σκλήρυνση-πυρόλυση») οι τιμές της αντοχής σε κάμψη και της αντοχής σε διάτμηση σταθεροποιούνται παρόλο που είναι γενικά ελαττωμένες, όπως αναφέρθηκε πριν σε σχέση με αυτές του Ιου κύκλου (1η πυρόλυση). Αυτό είναι αποτέλεσμα του εμπλουτισμού των πόρων του δοκιμίου με υλικό και άρα της ύπαρξης περισσότερου άνθρακα, ο οποίος προσφέρει σταθερότητα στη δομή του υλικού, καθώς το υλικό συμπεριφέρεται ως ένα ομοιογενές υλικό.

Σχολιασμός συγκριτικών διαγραμμάτων συνθέτων υλικών με μήτρα νεολάκη και με μήτρα ρεζόλη.

Συγκεκριμένα, τα Σχήματα 12.10 και 12.11 αφορούν την αντοχή σε κάμψη και την αντοχή σε διάτμηση των συνθέτων υλικών (χωρίς πυρόλυση). Τα Σχήματα 12.12 και 12.13 αφορούν την αντοχή σε κάμψη και την αντοχή σε διάτμηση των συνθέτων υλικών με μήτρα ρεζόλη και με μήτρα νεολάκη για 1η, 3η και 4η πυρόλυση.

Από τα Σχήματα 12.10 και 12.11 προκύπτει, ότι τα σύνθετα υλικά με μήτρα νεολάκη παρουσιάζουν σαφώς υψηλότερη αντοχή σε κάμψη, ενώ αντίθετα τα σύνθετα υλικά με μήτρα ρεζόλη παρουσιάζουν σαφώς υψηλότερη αντοχή σε διάτμηση. Προκειμένου για τα πυρολυμένα σύνθετα υλικά με μήτρα νεολάκη, αυτά υπερτερούν όσον αφορά στην αντοχή σε κάμψη, ενώ αντίθετα τα πυρολυμένα σύνθετα υλικά με μήτρα νεολάκη, αυτά υπερτερούν όσον αφορά στην αντοχή σε κάμψη, ενώ αντίθετα τα πυρολυμένα σύνθετα υλικά με μήτρα νεολάκη, αυτά υπερτερούν όσον αφορά στην αντοχή σε κάμψη, ενώ αντίθετα τα πυρολυμένα σύνθετα υλικά με μήτρα ρεζόλη υπερτερούν όσον αφορά στην αντοχή σε διάτμηση. Πέραν αυτών και για κάθε μία από τις δύο κατηγορίες υλικών (με μήτρα νεολάκη ή με μήτρα ρεζόλη), γενικά αυξανομένου του αριθμού των πυρολύσεων αυξάνεται η αντοχή σε κάμψη και η αντοχή σε διάτμηση (Σχήματα 12.12 και 12.13). Οι σαφώς μεγαλύτερες τιμές της αντοχής σε διάτμηση των συνθέτων υλικών με μήτρα ρεζόλη (χωρίς ή με πυρόλυση) σε σχέση με τα αντίστοιχα με μήτρα νεολάκη, υποδηλώνει την καλύτερη συνάφεια της ρεζόλης με τις ίνες λόγω καλύτερης διαβροχής που επιτυγχάνεται από την ρευστή φάση (ρεζόλη) σε σχέση με αυτή από τη στερεή φάση (νεολάκη).

12.5. Συμπεράσματα

- Για τα σύνθετα υλικά νεολάκης με ίνες άνθρακα, με αύξηση του ποσοστού των ινών άνθρακα από 3,5 σε 7,5% κ.ό. η αντοχή σε κάμψη και η αντοχή σε διάτμηση βελτιώνονται κατά 4 φορές και 3,5 φορές, αντίστοιχα. Αυτό οδηγεί στην επιλογή του ποσοστού 7,5% κ.ό. ινών άνθρακα για την κατασκευή των συνθέτων υλικών.
- Μετά την εκάστοτε διαπότιση και πυρόλυση (π.χ. 3η πυρόλυση) των δοκιμίων με μήτρα νεολάκη, η αντοχή σε κάμψη και η αντοχή σε διάτμηση βελτιώνεται κατά 3,5 φορές και 1,3 φορές, αντίστοιχα σε σχέση με αυτά μετά την 1η πυρόλυση. Αυτό αποδίδεται στην καλή διαπότιση των δοκιμίων με το διάλυμα του πολυμερούς από τον 2ο κύκλο και μετά, γεγονός που οδηγεί σε πλήρωση με ρητίνη υπαρχόντων πόρων από την 1η πυρόλυση.
- Η πολυμερική μήτρα ρεζόλης χωρίς ενίσχυση και μετασκλήρυνση εμφανίζει τη μικρότερη τιμή αντοχής σε διάτμηση (1.77 MPa). Η αύξηση της θερμοκρασίας μετασκλήρυνσης της ρεζόλης στους 130 °C και 170 °C οδηγεί σε βελτίωση της αντοχής σε διάτμηση (3,58 MPa, 4,26 MPa, αντίστοιχα). Η ενίσχυση με ίνες άνθρακα του δοκιμίου με κωδικό RCF7.5 οδηγεί σε βελτίωση της αντοχής σε διάτμηση κατά 6 φορές (511%).

- Η αντοχή σε κάμψη των πυρολυμένων δοκιμίων ρεζόλης χωρίς ίνες άνθρακα μετά από τον 1ο κύκλο (1η πυρόλυση, κωδικός R-P1-M3(170)) είναι μεγαλύτερη συγκριτικά με την αντίστοιχη των πυρολυμένων δοκιμίων ρεζόλης - ινών άνθρακα μετά από τον 1ο κύκλο (1η πυρόλυση) (κωδικός RCF7.5-P1-M3(170)).
- Τα σύνθετα υλικά με μήτρα νεολάκη παρουσιάζουν σαφώς υψηλότερη αντοχή σε κάμψη, ενώ αντίθετα τα σύνθετα υλικά με μήτρα ρεζόλη παρουσιάζουν σαφώς υψηλότερη αντοχή σε διάτμηση.
- Τα σύνθετα υλικά άνθρακα/άνθρακα που προήλθαν από τα παραπάνω σύνθετα υλικά παρουσιάζουν μικρότερη αντοχή σε κάμψη και διάτμηση από τα αρχικά. Αυτό οφείλεται στους πόρους που δημιουργήθηκαν κατά την πυρόλυση.
- Τα πυρολυμένα σύνθετα υλικά με μήτρα νεολάκη υπερτερούν όσον αφορά στην αντοχή σε κάμψη, ενώ αντίθετα τα πυρολυμένα σύνθετα υλικά με μήτρα ρεζόλη υπερτερούν όσον αφορά στην αντοχή σε διάτμηση.
- Για κάθε μία από τις δύο κατηγορίες υλικών (με μήτρα νεολάκη ή με μήτρα ρεζόλη), γενικά αυξανομένου του αριθμού των πυρολύσεων αυξάνεται η αντοχή σε κάμψη και η αντοχή σε διάτμηση.

12.6. Βιβλιογραφία

 Asimakopoulos I., Zoumpoulakis L., Psarras G.C., "Development and characterization of a novolac resin/BaTiO₃ nanoparticles composite system", Journal of Applied Polymer Science, 125 (5), 2012, pp. 3737-3744.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 13: ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

13.1. Μέτρηση ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης

Η ειδική ηλεκτρική αντίσταση είναι βασική ιδιότητα των υλικών που οριοθετεί πόσο καλά ένα υλικό άγει το ρεύμα. Προσδιορίζεται μετρώντας την αντίσταση ενός δοκιμίου και ανάγοντάς την στη γεωμετρία του. Οι τρεις τύποι υλικών (ογκώδη) - μέταλλα, μονωτές και ημιαγωγοί - χαρακτηρίζονται από την ειδική αντίστασή τους. Τα μέταλλα είναι καλοί αγωγοί του ρεύματος και παίρνουν τιμές ειδικής αντίστασης περίπου 10^{-6} Ohm·cm. Οι μονωτές είναι φτωχοί αγωγοί με τυπικές τιμές ειδικής αντίστασης από περίπου 10^9 έως 10^{20} Ohm·cm. Οι ημιαγωγοί άγουν το ρεύμα καλύτερα από τους μονωτές αλλά όχι τόσο καλά όσο τα μέταλλα. Οι τιμές ειδικής αντίστασης περίπου 10^{-3} έως 10^7 Ohm·cm [1].

Μέτρηση ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης μονωτών

Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης μονωτών όπως είναι το χαρτί, το λάστιχο και τα πλαστικά, είναι πολύ διαφορετικές από αυτές που χρησιμοποιούνται στους αγωγούς. Η ειδική αντίσταση ενός μονωτή προσδιορίζεται εφαρμόζοντας μια τάση στο δοκίμιο για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, μετρώντας το προκύπτον ρεύμα με αμπερόμετρο και υπολογίζοντας στη συνέχεια την τιμή της ειδικής αντίστασης με βάση το νόμο του Ohm, λαμβάνοντας υπόψη και τη γεωμετρία του δοκιμίου [1].



Σχήμα 13.1: Σύστημα μέτρησης ειδικής αντίστασης μονωτή. (Electrode:ηλεκτρόδιο, Voltage source: πηγή τάσης, Sample:δοκίμιο)

Η μέτρηση της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης πραγματοποιήθηκε στο συνολικό όγκο των δοκιμίων. Η ειδική αντίσταση όγκου είναι ένα μέτρο της διαρροής ρεύματος κατευθείαν διαμέσου της μάζας του. Στο Σχήμα 13.1 απεικονίζεται η αντίστοιχη διάταξη. Τα ηλεκτρόδια τοποθετούνται πάνω και κάτω από το δοκίμιο. Ο θετικός (High) ακροδέκτης του αμπερομέτρου τοποθετείται στην μία πλευρά του δοκιμίου, ο θετικός (High) πόλος της πηγής τάσης τοποθετείται στην άλλη πλευρά και εφαρμόζεται μια διαφορά δναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Παρόλο που η τιμή της εφαρμοζόμενης τάσης εξαρτάται από το υλικό του υπό εξέταση δοκιμίου, συνήθως είναι 500 V συνεχούς ρεύματος (με βάση το ASTM 257). Μετά από καθορισμένο χρόνο εφαρμογής τάσης, συνήθως 60 min, μετράται το ρεύμα χρησιμοποιώντας αμπερόμετρο ικανό να μετράει nanoampers (nA) ή χαμηλότερα. Η ειδική ηλεκτρική αντίσταση όγκου υπολογίζεται με βάση την επιφάνεια (A) των ηλεκτροδίων και το πάχος του δοκιμίου (t) και δίδεται από τη σχέση :

$$\rho = \frac{V}{I} \cdot \frac{A}{t} \tag{1}$$

Ειδικότερα, στα δοκίμια συνθέτου υλικού άνθρακα/άνθρακα προερχόμενα από νεολάκη και ρεζόλη χωρίς ίνες άνθρακα και νεολάκη και ρεζόλη με ίνες άνθρακα εφαρμόσθηκε σάρωση δυναμικών μεταξύ 0 - 2 V (για χρόνο 6,5 min) και καταγράφηκε το ρεύμα μέσω του ποτενσιοστάτη (Potentioscan Wenking POS 88 / Bank Electronik). Στην περίπτωση που καταγραφόταν μεγάλη ένταση ρεύματος (πέραν της επιτρεπόμενης από τη συσκευή) διακοπτόταν η καταγραφή πέραν του αντίστοιχου ορίου κάθε φορά.

13.2. Αποτελέσματα

Ενδεικτικά στα Σχήματα 13.2 και 13.3 παρουσιάζονται τα διαγράμματα της εφαρμοζόμενης τάσης V συναρτήσει της έντασης του ρεύματος Ι για τα σύνθετα υλικά άνθρακα/άνθρακα προερχόμενα από μήτρα νεολάκης και μήτρα ρεζόλης, αντίστοιχα. Από την κλίση του ευθύγραμμου τμήματος των διαγραμμάτων υπολογίστηκε η ειδική αντίσταση (ρ) των δοκιμίων με βάση τη σχέση (1).





Σχήμα 13.2 (α), (β), (γ): Εφαρμοζόμενη τάση (V) συναρτήσει της έντασης του ρεύματος (I) των δοκιμίων συνθέτων υλικών άνθρακα/άνθρακα νεολάκης - ινών άνθρακα σε ποσοστό 7,5% κ.ό. μετά από 1η, 3η και 4η πυρόλυση.



Σχήμα 13.3 (a): Εφαρμοζόμενη τάση (V) συναρτήσει της έντασης του ρεύματος (I) των δοκιμίων συνθέτων υλικών άνθρακα/άνθρακα ρεζόλης χωρίς ίνες μετά από 1η πυρόλυση και (β): ρεζόλης - ινών άνθρακα σε ποσοστό 7,5% κ.ό. μετά από 1η πυρόλυση.

Τα αποτελέσματα της ειδικής αντίστασης (ρ) όπως υπολογίστηκαν από τα διαγράμματα καθώς και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (σ) που προσδιορίστηκε παρουσιάζονται στον Πίνακα 13.1, ενώ για την ευκολότερη σύγκρισή τους στο Σχήμα 13.4 απεικονίζονται οι ειδικές αγωιμότητες των υλικών που μελετήθηκαν.

Κωδικός υλικού	Ειδική αντίσταση ρ (Ω·cm)	Ειδική Αγωγιμότητα σ (1/(Ω·cm) ή (S/cm)
NCF7.5 - P1	11,04	0,09
NCF7.5 - P3 - Δ2	7,99	0,13
NCF7.5 - P4 - Δ3	5,85	0,17
R - P1	57,48	0,02
RCF7.5 - P1	26,52	0,04
RCF7.5 - P3 - Δ2	10,62	0,09
RCF7.5 - P4 - Δ3	8,35	0,12

Πίνακας 13.1: Τιμές ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης (ρ) και ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας (σ) για τα πυρολυμένα δοκίμια νεολάκης ενισχυμένα με ίνες άνθρακα 7,5% κ.ό. και για τα πυρολυμένα δοκίμια ρεζόλης χωρίς ίνες άνθρακα και ενισχυμένα με ίνες άνθρακα 7,5% κ.ό.



Σχήμα 13.4: Ειδική αγωγιμότητα όγκου (σ) δοκιμίων συνθέτων υλικών άνθρακα/άνθρακα νεολάκης - ινών άνθρακα σε ποσοστό 7,5% κ.ό. μετά από 1η, 3η και 4η πυρόλυση, με ενδιάμεσες διαποτίσεις και δοκιμίων ρεζόλης χωρίς ίνες μετά από 1η πυρόλυση και ρεζόλης - ινών άνθρακα σε ποσοστό 7,5% κ.ό. μετά από 1η, 3η και 4η πυρόλυση, με ενδιάμεσες διαποτίσεις.

13.3. Συζήτηση αποτελεσμάτων

Με βάση τα διαγράμματα του Σχήματος 13.2 και 13.3 αυξανομένης της τάσης αυξάνεται και η ένταση του ρεύματος για όλα τα δοκίμια συνθέτου υλικού άνθρακα/άνθρακα που έχουν μελετηθεί.

Στο Σχήμα 13.2 (α), 13.2 (β) και 13.2 (γ) γίνεται φανερό ότι, για τα δοκίμια συνθέτων υλικών άνθρακα/άνθρακα νεολάκης - ινών άνθρακα σε ποσοστό 7,5% κ.ό. μετά από 1η, 3η και 4η πυρόλυση, η αύξηση της εφαρμοζόμενης τάσης είναι απόλυτα γραμμική με την αύξηση της έντασης του ρεύματος (ωμική συμπεριφορά).

Σύμφωνα με το Σχήμα 13.3 (α) και 13.3 (β) στο πυρολυμένο (1ος κύκλος) δοκίμιο προερχόμενο από μήτρα ρεζόλη χωρίς ενίσχυση με ίνες άνθρακα η αύξηση της έντασης του ρεύματος είναι γραμμική μέχρι τα 1,5 V (0,5 A) και στη συνέχεια, αυξάνει εκθετικά μέχρι μια οριακή τιμή (2 V). Η τιμή της ειδικής αντίστασης υπολογίστηκε μόνο στο γραμμικό τμήμα (μπλε χρώμα). Αντιθέτως, το αντίστοιχο δοκίμιο ενός κύκλου πυρόλυσης ενισχυμένο με ίνες άνθρακα παρουσιάζει σχεδόν γραμμική αύξηση της έντασης του ρεύματος συναρτήσει της αύξησης της εφαρμοζόμενης τάσης. Αυτό οφείλεται στη μεγαλύτερη συνεισφορά των ινών άνθρακα στην ειδική αγωγιμότητα του τελικού συνθέτου παρά σε αυτό καθεαυτό το πυρολυμένο πολυμερές. Κατά συνέπεια, οι ίνες άνθρακα αποτελούν σταθεροποιητικό παράγοντα. Επίσης, με την αύξηση του αριθμού κύκλων «πυρόλυση ή διαπότιση/σκλήρυνση-πυρόλυση» παρατηρείται μόνο γραμμική αύξηση της έντασης του ρεύματος συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης.

Σύμφωνα με τον Πίνακα 13.1 και το Σχήμα 13.4 τα δοκίμια συνθέτου υλικού άνθρακα/άνθρακα προερχόμενα από μήτρα νεολάκη εμφανίζουν μείωση της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης (και αντίστοιχα αύξηση της ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας) αυξανομένου του αριθμού πυρολύσεων και διαποτίσεων. Η ειδική ηλεκτρική αντίσταση του δοκιμίου: NCF7.5-P1 (11,04 Ohm·cm) > NCF7.5-P3-Δ2 (7,99 Ohm·cm) > NCF7.5-P4-Δ3 (5,85 Ohm·cm). Παρόμοια συμπεριφορά επιδεικνύουν και τα δοκίμια συνθέτου υλικού άνθρακα/άνθρακα προερχόμενα από μήτρα γεζόλη. Η ειδική ηλεκτρική αντίσταση του δοκιμίου: NCF7.5-P3-Δ2 (7,99 Ohm·cm) > NCF7.5-P4-Δ3 (5,85 Ohm·cm). Παρόμοια συμπεριφορά επιδεικνύουν και τα δοκίμια συνθέτου υλικού άνθρακα/άνθρακα προερχόμενα από μήτρα ρεζόλη. Η ειδική ηλεκτρική αντίσταση του δοκιμίου: RCF7.5-P1 (26,52 Ohm·cm) > RCF7.5-P3-Δ2 (10,62 Ohm·cm) > RCF7.5-P4-Δ3 (8,35 Ohm·cm). Όσον αφορά στο πυρολυμένο δοκίμιο προερχόμενο από μήτρα ρεζόλη, χωρίς ενίσχυση με ίνες άνθρακα, αυτό εμφανίζει την υψηλότερη τιμή ειδικής αντίστασης R-P1 (57,48 Ohm·cm) και επομένως, τη χαμηλότερη τιμή ειδικής αγωγιμότητας. Παρατηρείται, ότι τα δοκίμια μήτρας νεολάκης ενισχυμένα με ίνες άνθρακα τα οποία έχουν υποστεί 1η, 3η και 4η πυρόλυση, παρουσιάζουν μκρότερη τιμή ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης και συνεπώς, μεγαλύτερη τιμή ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας, από τα αντίστοιχα δοκίμια μήτρας ρεζόλης 1ης, 3ης και 4ης πυρόλυσης.

Στον Πίνακα 13.2 παρουσιάζονται οι τιμές ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης (ρ) και ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας (σ) για τον άμορφο άνθρακα, τον άνθρακα με δομή γραφίτη και τον άνθρακα με δομή αδάμαντα [2].

Πίνακας 13.2: Τιμές ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης (ρ) και ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας (σ) για τον άμορφο άνθρακα, τον άνθρακα με δομή γραφίτη και τον άνθρακα με δομή αδάμαντα

Υλικό	ρ (Ω ·m) στους 20 °C	σ (S/m) στους 20 °C	
Carbon (amorphous)	$5 \cdot 10^{-4}$ to $8 \cdot 10^{-4}$	$1,25 \text{ to } 2 \cdot 10^3$	
Carbon (graphite)	$2,5.10^{-6}$ to $5,0.10^{-6}$ //basal plane	2 to $3 \cdot 10^5$ //basal plane	
(8 1)	$3,0.10^{-3}$ \perp basal plane	$3,3\cdot10^2$ \perp basal plane	
Carbon (diamond)	$1 \cdot 10^{12}$	~10 ⁻¹³	

13.4. Συμπεράσματα

- Τα σύνθετα δοκίμια άνθρακα/άνθρακα που κατασκευάστηκαν εμπίπτουν όλα στην κατηγορία των ημιαγωγών, καθώς οι τιμές της ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας οι οποίες προέκυψαν από τις μετρήσεις είναι της τάξης των 10⁻¹ Ohm·cm.
- Τα δοκίμια μήτρας νεολάκης ενισχυμένα με ίνες άνθρακα, τα οποία έχουν υποστεί 1η, 3η και 4η πυρόλυση, παρουσιάζουν μκρότερη τιμή ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης και συνεπώς, μεγαλύτερη τιμή ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας, από τα αντίστοιχα δοκίμια μήτρας ρεζόλης 1ης, 3ης και 4ης πυρόλυσης.
- Όλα τα δοκίμια άνθρακα/άνθρακα εμφανίζουν μείωση της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης και αντίστοιχη αύξηση της ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας αυξανομένου του αριθμού των κύκλων «πυρόλυση ή διαπότιση/σκλήρυνση-πυρόλυση».
- Από τις μετρήσεις που λήφθησαν στο εργαστήριο για τις τιμές της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης (ρ), τους υπολογισμούς της ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας (σ) καθώς και τις τιμές των μεγεθών αυτών που βρέθηκαν βιβλιογραφικά για τον άμορφο άνθρακα, τον άνθρακα με δομή γραφίτη και τον άνθρακα με δομή αδάμαντα διαπιστώνεται, ότι τα σύνθετα υλικά άνθρακα/άνθρακα που κατασκευάστηκαν έχουν τιμές ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας παραπλήσιες του άμορφου άνθρακα.

13.5. Βιβλιογραφία

- [1] M. A. Tupta, "Measuring the resistivity of bulk materials", Electronic Engineering Europe, 2011, pp. 21-24.
- [2] https://www.thoughtco.com/table-of-electrical-resistivity-conductivity-608499

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 14: ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

14.1. Γενικά συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία έλαβε χώρα η μελέτη της διεργασίας παρασκευής συνθέτων υλικών και συνθέτων υλικών άνθρακα/άνθρακα. Από την μελέτη αυτή προέκυψαν χρήσιμα συμπεράσματα, τα οποία μπορούν να βοηθήσουν στην εξέλιξη και βελτιστοποίηση των διεργασιών παραγωγής και τα οποία συνοψίζονται ως ακολούθως.

Επιλέχθηκε η κατασκευή συνθέτων υλικών πολυμερικής μήτρας, επιλέγοντας χαμηλό ποσοστό ενίσχυσης (7,5% κ.ό.) ινών άνθρακα, ώστε το κόστος του συνθέτου υλικού να είναι κατά το δυνατόν χαμηλό. Τα σύνθετα αυτά υλικά συνδυάζουν καλές μηχανικές ιδιότητες και η πυρόλυσή τους οδηγεί σε σύνθετα υλικά άνθρακα/άνθρακα με καλές μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες, τα οποία μπορούν να επιλεχθούν για συγκεκριμένες εφαρμογές.

Ο συνδυασμός των παραπάνω ιδιοτήτων επιτεύχθηκε αφενός με την επιλογή κατάλληλων επιμέρους υλικών (ρητίνες φαινόλης-φορμαλδεΰδης (νεολάκη, ρεζόλη) και ίνες άνθρακα) των συνθέτων υλικών και αφετέρου με την κατάλληλη διαδικασία κατασκευής τους (αναλογία συστατικών, συνθήκες παραγωγής κ.τ.λ.). Δεδομένου ότι η νεολάκη σκληρύνεται και μορφοποιείται από στερεή φάση, για λόγους σύγκρισης σχετικά με τη σκλήρυνση, κατασκευάστηκαν και δοκίμια με ρεζόλη, η οποία σκληρύνεται και μορφοποιείται από υγρή φάση. Σημειώνεται, ότι οι δύο ρητίνες (νεολάκη και ρεζόλη) παρασκευάστηκαν εργαστηριακά και προσδιορίστηκε ο βαθμός μετατροπής τους με βάση την μέτρηση του % ποσοστού της ελεύθερης φορμαλδεΰδης για τον τελικό χρόνο πολυμερισμού τους. Συγκεκριμένα:

- Νεολάκη: Μετατροπή 95% για συνολικό χρόνο πολυμερισμού t = 3 h (180 min)
- Ρεζόλη: Μετατροπή 68% για συνολικό χρόνο πολυμερισμού t = 10,83 h (650 min)

<u>Μεταβολές βάρους:</u>

Σημειώνεται ότι το μεγάλο στερεό υπόλειμμα που λαμβάνεται (περίπου 60 - 65%) μετά από τον πρώτο κύκλο πυρόλυσης και για τα δύο υλικά (σκληρυμένη νεολάκη και ρεζίτης) είναι αρκετά υψηλότερο σε σύγκριση με αυτό από την πυρόλυση οποιουδήποτε άλλου πολυμερούς (πλην ελαχίστων εξαιρέσεων). Επίσης, παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά, ως προς τη μεταβολή του βάρους τους κατά τους συνεχόμενους κύκλους («πυρόλυση ń διαπότιση/σκλήρυνση-πυρόλυση»). Για τα σύνθετα υλικά άνθρακα/άνθρακα (προερχόμενα από σύνθετα υλικά νεολάκης - ινών άνθρακα και σύνθετα υλικά ρεζόλης - ινών άνθρακα), με αυξανόμενο αριθμό κύκλων («πυρόλυση ή διαπότιση-πυρόλυση») αυξάνεται και η απόδοσή τους σε άνθρακα (στερεό υπόλειμμα). Επιπλέον, παρατηρείται θετικό ισοζύγιο μεταβολής του βάρους και για τα δύο υλικά (σκληρυμένη νεολάκη και ρεζίτης) μετά από κάθε κύκλο «διαπότιση/σκλήρυνση-πυρόλυση» και συμπεραίνεται, ότι οι προσδιορισθείσες απώλειες βάρους μετά την πυρόλυση των δύο υλικών είναι εντός των ορίων των σφαλμάτων και επομένως, η πυρόλυση της νεολάκης και της ρεζόλης ακολουθεί πρακτικά την ίδια πορεία.

<u>Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier:</u>

Από τις κορυφές των FTIR φασμάτων της σκληρυμένης νεολάκης και της σκληρυμένης ρεζόλης (ρεζίτης), πιστοποιήθηκε η παρουσία των ομάδων όπως αναμένονται από τη δομή της νεολάκης και της ρεζόλης (δομή φαινόλης και δομή μεθυλενομάδων από την φορμαλδεΰδη μεταξύ δύο δακτυλίων φαινόλης) και διαπιστώθηκε έμμεσα η πορεία σκληρύνσεώς της, με τη μη παρουσία της χαρακτηριστικής ομάδας (C-H) της εξαμεθυλενοτετραμίνης και με την πρόσληψη οξυγόνου ως εστερομάδας, λόγω παρατεταμένης σκλήρυνσής της (170 °C/ 3 d).

Περίθλαση Ακτίνων Χ:

Από τα ακτινοδιαγράμματα των πυρολυμένων συνθέτων υλικών που προέρχονται από μήτρα νεολάκη (σκληρυμένη με ΗΕΧΑ) ή μήτρα ρεζόλη (σκληρυμένη με τη μορφή ρεζίτη) διαπιστώθηκε, ότι το δοκίμιο R-P1-M3(170), το οποίο δεν περιέχει ίνες άνθρακα είναι ομοιογενές και μπορεί να θεωρηθεί ως ανθρακούχο υλικό αναφοράς. Αντίθετα, τα δοκίμια που περιέχουν ίνες άνθρακα αποτελούν ανομοιογενή υλικά. Επίσης, μεταξύ των ινών άνθρακα και των μονοϊνών που περιέχει κάθε ίνα αποτίθεται άνθρακας που προέρχεται από την πυρόλυση της σκληρυμένης μήτρας του συνθέτου υλικού.

Τα ακτινοδιαγράμματα όλων των πυρολυμένων συνθέτων υλικών εμφανίζουν δύο ευρείες κορυφές (μορφής κώδωνα). Η 1η ευρεία κορυφή στην περιοχή 2θ από 22 - 27° αντιστοιχεί στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο (002) δομής προσομοιάζουσας με το γραφίτη. Η 2η ευρεία κορυφή στην περιοχή 2θ γύρω από τις 43° αντιστοιχεί στο επίπεδο (100) δομής επίσης προσομοιάζουσας με το γραφίτη. Η 1η κορυφή έχει πολύ μεγαλύτερο εμβαδόν από ότι αυτό της 2ης κορυφής και ο λόγος των εμβαδών των δύο κορυφών κυμαίνεται από 3,7 έως 7,5.

Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης / Σύστημα Μικροανάλυσης:

Η ανάλυση EDS έδειξε ότι ο άνθρακας, όπως αναμενόταν, ήταν το κύριο συστατικό στοιχείο των ανθρακούχων δοκιμίων, ενώ η παρουσία του οξυγόνου το οποίο προήλθε από την αρχική φαινόλη που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή της νεολάκης και της ρεζόλης, υποδηλώνει ότι δεν απομακρύνθηκε πλήρως κατά την πυρόλυσή τους.

Τα σύνθετα υλικά άνθρακα/άνθρακα προερχόμενα από μήτρα ρεζόλη και ίνες άνθρακα, όπως και τα σύνθετα υλικά άνθρακα/άνθρακα προερχόμενα από μήτρα νεολάκη και ίνες άνθρακα παρουσιάζουν καλή πρόσφυση μεταξύ ινών - μήτρας, καθώς οι ίνες συγκρατούνται μέσα στο υλικό της μήτρας, όμως σε αυτά τις ρεζόλης οι ίνες συγκρατούνται πιο πολλές μαζί (μεγαλύτερη δέσμη ινών άνθρακα) σε σχέση με αυτά της νεολάκης.

Περισσότερα συμπεράσματα παρατίθενται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 11 στην παράγραφο 11.4.

<u>Μηχανικές ιδιότητες:</u>

Τα σύνθετα υλικά με μήτρα νεολάκη παρουσιάζουν σαφώς υψηλότερη αντοχή σε κάμψη, ενώ αντίθετα τα σύνθετα υλικά με μήτρα ρεζόλη παρουσιάζουν σαφώς υψηλότερη αντοχή σε διάτμηση.

Τα σύνθετα υλικά άνθρακα/άνθρακα που προήλθαν από τα παραπάνω σύνθετα υλικά παρουσιάζουν μικρότερη αντοχή σε κάμψη και διάτμηση από τα αρχικά. Αυτό οφείλεται στους πόρους που δημιουργήθηκαν κατά την πυρόλυση. Τα πυρολυμένα σύνθετα υλικά με μήτρα νεολάκη υπερτερούν όσον αφορά στην αντοχή σε κάμψη, ενώ αντίθετα τα πυρολυμένα σύνθετα υλικά με μήτρα ρεζόλη υπερτερούν όσον αφορά στην αντοχή σε διάτμηση. Για κάθε μία από τις δύο κατηγορίες υλικών (με μήτρα νεολάκη ή με μήτρα ρεζόλη), γενικά αυξανομένου του αριθμού των πυρολύσεων αυξάνεται η αντοχή σε κάμψη και η αντοχή σε διάτμηση.

Περισσότερα συμπεράσματα παρατίθενται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 12 στην παράγραφο 12.5.

Μέτρηση Ειδικής Ηλεκτρικής Αντίστασης:

Όλα τα σύνθετα δοκίμια άνθρακα/άνθρακα που κατασκευάστηκαν εμπίπτουν στην κατηγορία των ημιαγωγών, καθώς οι τιμές της ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας οι οποίες προέκυψαν από τις μετρήσεις είναι της τάξης των 10⁻¹ Ohm·cm. Τα δοκίμια μήτρας νεολάκης ενισχυμένα με ίνες άνθρακα τα οποία έχουν υποστεί 1η, 3η και 4η πυρόλυση, παρουσιάζουν μκρότερη τιμή ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης και συνεπώς, μεγαλύτερη τιμή ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας, από τα αντίστοιχα δοκίμια μήτρας ρεζόλης 1ης, 3ης και 4ης πυρόλυσης. Επίσης, όλα τα δοκίμια άνθρακα/άνθρακα εμφανίζουν μείωση της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης και αντίστοιχη αύξηση της ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας αυξανομένου του αριθμού των κύκλων «πυρόλυση ή διαπότιση/σκλήρυνση-πυρόλυση». Με βάση τις εργαστηριακές μετρήσεις που ελήφθησαν για τις τιμές της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης (ρ), τους υπολογισμούς της ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας (σ) καθώς και τις τιμές των μεγεθών αυτών που βρέθηκαν βιβλιογραφικά για τον άμορφο άνθρακα, τον άνθρακα με δομή γραφίτη και τον άνθρακα με δομή αδάμαντα διαπιστώνεται ότι τα σύνθετα υλικά άνθρακα/άνθρακα που κατασκευάστηκαν έχουν τιμές ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας παραπλήσιες του άμορφου άνθρακα.

Συμπερασματικά, τα σύνθετα υλικά με μήτρα ρεζόλη υπερτερούν όσον αφόρα στην αντοχή σε διάτμηση, ενώ τα αντίστοιχα με μήτρα νεολάκη υπερτερούν στην αντοχή σε κάμψη. Τα σύνθετα υλικά άνθρακα/άνθρακα που προέρχονται από τα αντίστοιχα σύνθετα υλικά με μήτρα ρεζόλη και μήτρα νεολάκη ενισχυμένα με ίνες άνθρακα 7,5% κ.ό. εμφανίζουν υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων τους κατά την 1η πυρόλυση. Ακολούθως, με διαδοχικούς κύκλους «πυρόλυση ή διαπότιση/σκλήρυνση-πυρόλυση» βελτιώνονται συνεχώς οι μηχανικές, καθώς και οι ηλεκτρικές ιδιότητές τους.