



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

**"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"**

**ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ  
ΜΗΤΡΑΣ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΑ ΜΕ ΥΛΙΚΑ  
ΒΑΣΙΣΜΕΝΑ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΕ  
ΝΑΝΟ/ΜΙΚΡΟ ΚΛΙΜΑΚΑ : ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ  
ΤΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΑΥΤΟ-ΔΙΑΓΝΩΣΗΣ  
ΚΑΙ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΦΘΟΡΑΣ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΤΕΡΜΙΝΕ ΣΤΕΦΑΝΙΑ**

Πτυχιούχος Τμήματος Επιστήμης των Υλικών Πάτρας

**ΕΠΙΒΛΕΨΗ:**  
**Κ. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ**  
Καθηγητής ΕΜ.Π.

**ΑΘΗΝΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2019**



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

**"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"**

**ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ  
ΜΗΤΡΑΣ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΑ ΜΕ ΥΛΙΚΑ  
ΒΑΣΙΣΜΕΝΑ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΕ  
ΝΑΝΟ/ΜΙΚΡΟ ΚΛΙΜΑΚΑ : ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ  
ΤΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΑΥΤΟ-ΔΙΑΓΝΩΣΗΣ  
ΚΑΙ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΦΘΟΡΑΣ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΤΕΡΜΙΝΕ ΣΤΕΦΑΝΙΑ**

Πτυχιούχος Τμήματος Επιστήμης των Υλικών Πάτρας

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

Κ. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Λ. ΖΟΥΜΠΟΥΛΑΚΗΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Ν. ΤΣΟΥΒΑΛΗΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

**ΑΘΗΝΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2019**

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία αποτελεί εργασία ειδίκευσης στα πλαίσια του διατμηματικού μεταπτυχιακού προγράμματος «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών», συντονιζόμενο από τη σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. Η εργασία πραγματοποιήθηκε στο "Εργαστήριο Προηγμένων, Σύνθετων, Νανο-υλικών και Νανοτεχνολογίας (R-NanoLab)".

Με την ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής εργασίας θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες σε όλους όσους συνέβαλαν στην εκπόνηση της.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Επιβλέποντα Καθηγητή μου κ. Κωνσταντίνο Χαριτίδη για την ανάθεση του θέματος, τη στήριξη και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της μεταπτυχιακής. Η καθοδήγησή του και οι εποικοδομητικές συμβουλές του συνέβαλαν καταλυτικά στη διεκπεραίωση της. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω και το συνεπιβλέποντα καθηγητή κ. Λουκά Ζουμπουλάκη, για τις συμβουλές και τη στήριξη του κατά την πραγματοποίηση της μεταπτυχιακής εργασίας.

Δεν θα παραλείψω να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα κα. Αικατερίνη - Φλώρα Τρομπέτα για την εξαιρετική συνεργασία, την πολύτιμη βοήθεια και τις υποδείξεις κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, καθώς και τη συμπαράσταση της σε κάθε δυσκολία. Τον ερευνητή και συνεργάτη κο. Διονύσιο Σεμιτέκολο για τη συμβολή του στο κομμάτι μορφοποίησης και χαρακτηρισμού των συνθέτων, καθώς και όλους τους συναδέλφους από το εργαστήριο RNanoLab για το ευχάριστο κλίμα και την άψογη συνεργασία που είχαμε αυτό τον ένα χρόνο.

Επιπροσθέτως, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον Καθηγητή κ. Νικόλαο Τσούβαλη, της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών Ε.Μ.Π., για την διάθεση του εργαστηριακού εξοπλισμού για την πραγματοποίηση των μηχανικών δοκιμών.

Η παρούσα εργασία χρηματοδοτήθηκε από τα ευρωπαϊκά προγράμματα HORIZON 2020, Modified Cost-Effective Fibre Based Structures with Improved Multi-Functionality and Performance (MODCOMP) με αριθμό έγκρισης No. 685844 και Smart by Design and Intelligent by Architecture for turbine blade fan and structural components systems (SMARTFAN) με αριθμό έγκρισης No. 760779.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και τους αγαπημένους μου φίλους για την αμέριστη συμπαράσταση τόσο κατά τη διάρκεια εκπόνησης της συγκεκριμένης μεταπτυχιακής, όσο και κατά τη διάρκεια των σπουδών μου.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η επίδραση της εισαγωγής δομών άνθρακα, σε μικρο και νάνο κλίμακα, ως προς την μορφοποίηση σύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας, με σκοπό τη μελέτη πρόσφυσης μεταξύ ενίσχυσης και μήτρας, την επίδραση στις μηχανικές ιδιότητες των συνθέτων και την αποτίμηση της ικανότητας αυτοδιάγνωσης τους.

Τρία διαφορετικά σύνθετα ενισχυμένα με ίνες άνθρακα μορφοποιήθηκαν. Το πρώτο σύνθετο παρασκευάστηκε με εμπορικές ίνες (σύνθετο αναφοράς). Το δεύτερο ενισχύθηκε με υφάσματα άνθρακα, τροποποιημένα μέσω πιλοτικής διάταξης αντιδραστήρα χημικής εναπόθεσης ατμών, όπου ανεπτύχθησαν νανοσωλήνες άνθρακα στην επιφάνεια τους. Τα αναφερόμενα υφάσματα αξιολογήθηκαν ως προς την ανάπτυξη των ιεραρχικών δομών με μικροσκοπίες σάρωσης (SEM και TEM). Αναφορικά με το τρίτο, ενσωματώθηκαν ελαφρώς τροποποιημένοι νανοσωλήνες στην πολυμερική μήτρα σε περιεκτικότητα 0.5% w/w, για την κατασκευή υβριδικών σύνθετων ενισχυμένων με ίνες άνθρακα.

Ως μήτρα για τα σύνθετα υλικά επιλέχθηκε η εποξειδική ρητίνη της HUNTSMAN Industries (H.Π.Α.) “Araldite LY 556”, ενώ το ύφασμα ινών άνθρακα που χρησιμοποιήθηκε ήταν απλής ύφανσης σε δύο διευθύνσεις 0°/90° της Hexcel Industries Inc (H.Π.Α.). Τα σύνθετα μορφοποιήθηκαν με τη μέθοδο έγχυσης υπό κενό και χαρακτηρίστηκαν ως προς την ακεραιότητα τους, μέσω αξονικής μικροτομογραφίας, επιβεβαιώνοντας την αποδοτικότητα της μεθόδου.

Οι μηχανικές ιδιότητες των συνθέτων αποτιμήθηκαν μέσω δοκιμής εφελκυσμού. Το σύνθετο με ενσωματωμένους νανοσωλήνες στη μήτρα έδωσε αύξηση της αντοχής εφελκυσμού κατά 1,58% σε σχέση με το σύνθετο αναφοράς. Στον αντίποδα, το σύνθετο με τα τροποποιημένα υφάσματα παρουσίασε μείωση κατά 23.3%.

Η ικανότητα αυτοδιάγνωσης των συνθέτων εξετάστηκε μέσω της μεθόδου αλλαγής της αντίστασης (Resistance Change Method), χρησιμοποιώντας τη διαμόρφωση τεσσάρων επαφών, κατά τη διάρκεια επαναλαμβανόμενης μηχανικής φόρτισης. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν ενισχύουν την αξιοπιστία της μεθόδου ως προς την αξιολόγηση της φθοράς τους σε πραγματικό χρόνο.

Τα αποτελέσματα που εξήχθησαν με βάση τις αναφερόμενες μηχανικές και ηλεκτρομηχανικές μεθόδους δοκιμασίας, όσον αφορά στα επιμέρους ερευνητικά στάδια του συνόλου των πειραμάτων, είναι ενθαρρυντικά για περαιτέρω μελέτη των υλικών αυτών.

## ABSTRACT

In this postgraduate thesis we studied polymer matrix composites in which carbon-based materials (in nano- and macro- scale) were introduced. The scope of this study was to assess the adhesion between reinforcement and matrix, their mechanical properties and their self-sensing abilities.

Three different composites have been manufactured. The first one is the Reference, where fibres with commercial sizing were used. The second composite was reinforced with CNTs-grafted carbon fibre fabrics, via a pilot scale chemical vapor deposition reactor. The CNT-functionalized fabrics were evaluated by electron microscopies (SEM and TEM). Referring to the third composite, 0.5% w/w carbon nanotubes were dispersed into the polymer matrix, in order to create a hybrid CFRPs.

The matrix used was obtained from HUNTSMAN Industries (H.I.A.) “Araldite LY 556”, while the carbon fibres used were of simple wave in 0°/90° from Hexcel Industries Inc. (U.S.A.). The composites were manufactured through vacuum assisted resin transfer molding (VARTM) and their structural integrity was assessed, by non-destructive technique (micro-CT). The results confirmed the efficiency of the VARTM method.

The composites' mechanical properties were evaluated through tensile test. The hybrid composite including 0.5% w/w CNTs in the matrix, presented increased value in ultimate tensile strength by 1,58% with respect to the reference, while the composite with the CNT-grafted fabrics, resulted with a reduction of 23.3%.

For the evaluation of the self-sensing properties of the composites, Resistance Change Method was applied through “four probe” configuration, during tensile-tensile cyclic loading. The concluding results enhance the reliability of the applied method, referring to the assessment of damage state in real time.

The obtained results from the mechanical and electromechanical measurements, with regard to the individual experimental stages, were encouraging for further research of these materials.

# Περιεχόμενα

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	
Κεφάλαιο 1: Υλικά με βάση τον Άνθρακα .....	1
1.1 Ενίσχυση σε νάνο-κλίμακα .....	1
1.1.1 Δομή νανοσωλήνων/νανοϊνών άνθρακα .....	1
1.1.2 Ιδιότητες Νανοσωλήνων Άνθρακα .....	3
1.1.3 Μέθοδοι σύνθεσης CNTs με τη μέθοδο Χημικής Εναπόθεσης Ατμών .....	5
1.2 Ενίσχυση σε μικρο-κλίμακα (Ίνες Άνθρακα) .....	7
1.2.1 Παραγωγή Ίνών Άνθρακα .....	7
1.2.2 Δομή Ίνών Άνθρακα .....	10
1.2.3 Ιδιότητες Ίνών Άνθρακα .....	10
Κεφάλαιο 2. Σύνθετα Υλικά Πολυμερικής Μήτρας ενισχυμένα με υλικά βασισμένα στον άνθρακα .....	11
2.1 Πολυμερικές Μήτρες- Ρητίνες .....	11
2.1.1 Θερμοπλαστικές Μήτρες .....	11
2.1.2 Θερμοκσληρυνόμενες Μήτρες .....	12
2.2 Σύνθετα Πολυμερή ενισχυμένα με Νανοσωλήνες/Νανοϊνες Άνθρακα (CNTs/CNFs Reinforced Polymers) .....	13
2.2.1 Αλληλεπίδραση Νανοσωλήνων Άνθρακα με Πολυμερικές Μήτρες .....	13
2.2.2 Μηχανική Συμπεριφορά νανοσύνθετων πολυμερών .....	15
2.3 Σύνθετα Πολυμερή ενισχυμένα με ίνες Άνθρακα (Carbon Fiber Reinforced Polymers - CFRPs) ..	16
2.3.1 Επίδραση της επιφανειακής τροποποίησης ινών άνθρακα στις μηχανικές ιδιότητες των CFRPs .....	16
2.3.2. Τεχνικές Επιφανειακής Τροποποίησης Ίνών Άνθρακα .....	17
Κεφάλαιο 3. Ηλεκτρική Απόκριση Σύνθετων Υλικών Πολυμερικής Μήτρας ενισχυμένα με υλικά άνθρακα .....	24
3.1 Ωμική Συμπεριφορά και Μέτρηση Ωμικής Αντίστασης .....	24
3.1.1 Τρόποι Μέτρησης Ηλεκτρικής Αντίστασης .....	25
3.2 Ηλεκτρική Συμπεριφορά των CFRP .....	26
3.2.1 Στατική Ηλεκτρική Συμπεριφορά .....	26
3.2.2 Ηλεκτρική Συμπεριφορά κατά τον εφέλκυσμό .....	29
3.2.3 Ηλεκτρική Συμπεριφορά κατά την κόπωση .....	34
3.3 Ηλεκτρική Συμπεριφορά Νανοσύνθετων Υλικών ενισχυμένα με Νανοσωλήνες Άνθρακα .....	38
3.3.1 Θεωρία διαφυγής .....	38
3.3.2 Ηλεκτρομηχανική Συμπεριφορά Νανοσύνθετων .....	40

Κεφάλαιο 4. Σκοπός της εργασίας.....	44
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	
Κεφάλαιο 5. Διερεύνηση της ανάπτυξης ανθρακούχων ιεραρχικών δομών στην επιφάνεια των υφασμάτων άνθρακα.....	47
5.1. Πειραματική Διάταξη/Συνδεσμολογία.....	47
5.2 Πειραματική διαδικασία ανάπτυξης νανοδομών άνθρακα σε ύφασμα CF.....	48
5.3 Παραμετρική Μελέτη .....	49
5.4 Κλιμάκωση της Ανάπτυξης σε Πιλοτικό CVD.....	51
5.4. Αξιολόγηση Αποτελεσμάτων Ανάπτυξης Νανοδομών στις Ίνες Άνθρακα.....	53
5.4.1. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy- SEM) .....	53
5.4.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (Tunneling Electron Microscopy- TEM).....	64
Κεφάλαιο 6. Μορφοποίηση Συνθέτων Υλικών .....	66
6.1 Πρώτες Ύλες και Οργανολογία .....	66
6.1.1 Πολυμερική Μήτρα .....	66
6.1.2 Ενισχυτικό μέσο.....	66
6.2 Μορφοποίηση Σύνθετων Υλικών .....	68
6.2.1 Μορφοποίηση με ασκό κενού (Vacuum Bagging Molding) .....	68
6.2.2 Μορφοποίηση με Έγχυση Ρητίνης υπό Κενό (Vacuum-Assisted Resin Transfer Molding- VARTM).....	71
6.2.3 ΣΧΟΛΙΑ & ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ.....	74
6.3 Αποτίμηση Συνθέτων με Μη Καταστρεπτική Τεχνική (micro-CT) .....	75
6.3.1 Τρισδιάστατη Απεικόνιση των Σύνθετων Υλικών.....	75
Κεφάλαιο 7. Ηλεκτρομηχανικές Μετρήσεις Σύνθετων Υλικών.....	79
7.1 Δοκιμές Εφελκυσμού.....	79
7.1.2 SEM μετά τη Θραύση .....	80
7.2 Ηλεκτρομηχανικές Μετρήσεις.....	84
7.2.1 Τοποθέτηση Ηλεκτρικών Επαφών και προετοιμασία δειγμάτων .....	84
7.2.2 Δοκιμή σε κόπωση.....	85
7.3 Αποτελέσματα μετρήσεων .....	87
7.3.1 Σύνθετο Pristine .....	87
7.3.2 Σύνθετο CNTs@CFs.....	90
7.3.3 Σύνθετο CNTs@EP .....	92
7.4 Συμπεράσματα Ηλεκτρομηχανικών Μετρήσεων.....	95
Κεφάλαιο 8. Συμπεράσματα και Μελλοντικές Προτάσεις .....	96

8.1 Συμπεράσματα για την επιφανειακή τροποποίηση μέσω CVD.....	96
8.2 Συμπεράσματα από τις δύο τεχνικές μορφοποίησης .....	97
8.3 Συμπεράσματα των συνθέτων ως προς τις μηχανικές τους ιδιότητες και την διεπιφανειακή φθορά	97
8.4 Συμπεράσματα των συνθέτων ως προς την ικανότητα αυτοδιάγνωσης .....	97
8.5 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα .....	98
Βιβλιογραφία .....	99



## ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

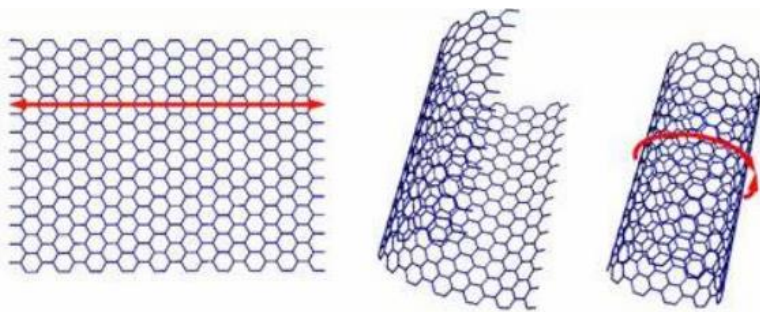
## Κεφάλαιο 1: Υλικά με βάση τον Άνθρακα

Ο στοιχειώδης άνθρακας C είναι μη μεταλλικός και τετρασθενής, έχοντας τη ικανότητα να υβριδοποιεί τα ατομικά τροχιακά του σε  $sp$ ,  $sp^2$  και  $sp^3$  τροχιακά. Λόγω της ικανότητας αυτής, τα άτομα του άνθρακα σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς με διαφορετικά άτομα, αλλά και μεταξύ τους, επιτρέποντας τον σχηματισμό τεράστιου αριθμού οργανικών ενώσεων αλλά και αλλοτροπικών φάσεων στη στοιχειακή κατάσταση. Στη φύση απαντώνται δύο αλλοτροπικές μορφές άνθρακα. Το διαμάντι, του οποίου τα άτομα έχουν  $sp^3$  υβριδισμό, όπου το κάθε άτομο ενώνεται με τέσσερα άλλα άτομα άνθρακα σχηματίζοντας τετράεδρα, και ο γραφίτης, όπου τα άτομα του παρουσιάζουν  $sp^2$  υβριδισμό. Στον γραφίτη, κάθε άτομο άνθρακα ενώνεται με άλλα τρία γειτονικά άτομα που βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο, σχηματίζοντας εξαγωνικό πλέγμα, το οποίο απομονωμένο ονομάζεται γραφένιο. Το γραφένιο είναι το βασικό δομικό στοιχείο όλων των κρυσταλλικών αλλοτροπικών μορφών του άνθρακα πλην του διαμαντιού.

### 1.1 Ενίσχυση σε νάνο-κλίμακα

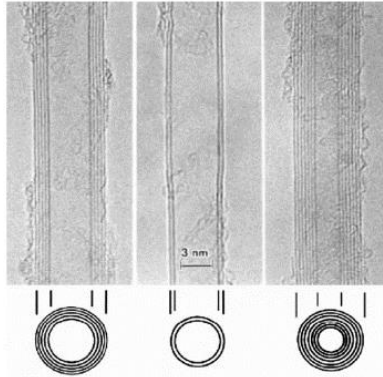
#### 1.1.1 Δομή νανοσωλήνων/νανοϊνών άνθρακα

Οι νανοσωλήνες άνθρακα (Carbon Nanotubes-CNTs) αποτελούνται από γραφιτικά επίπεδα, τα οποία έχουν “περιελιχθεί” ως προς το σχηματισμό κενών κυλίνδρων (φλοιών), όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.1. Η περιέλιξη δεν είναι ένα φαινόμενο το οποίο λαμβάνει χώρα στην πραγματικότητα, αλλά ένα μοντέλο για την περιγραφή της δομής των νανοσωλήνων και των ιδιοτήτων τους. Ανάλογα με τον μηχανισμό ανάπτυξης τους, μπορεί τα άκρα τους να καταλήγουν σε ημισφαιρικές δομές πεντάγωνων, παρόμοιες με αυτές του φουλερενίων [1].



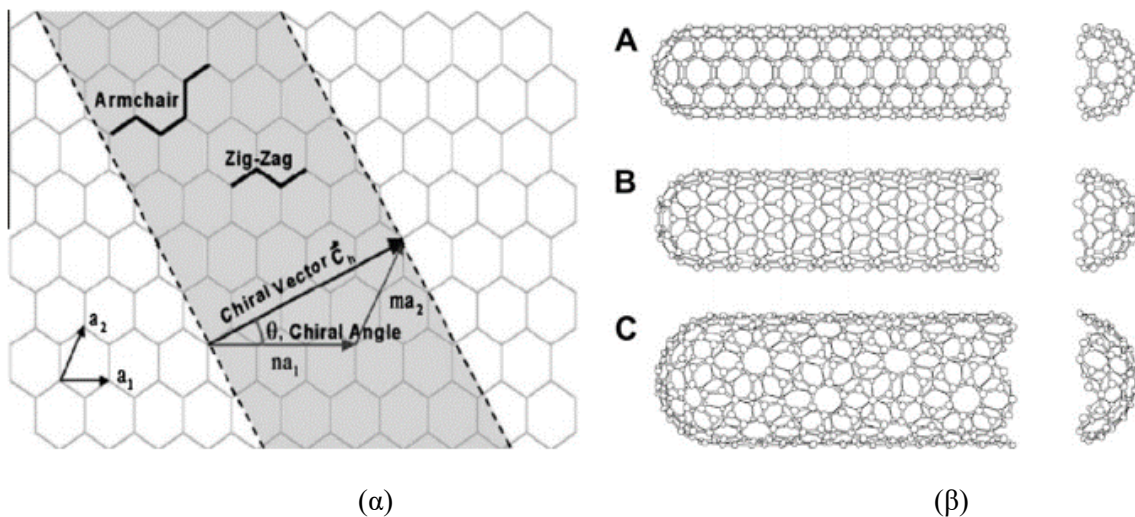
Εικόνα 1.1. Περιέλιξη γραφιτικού φύλλου ως προς το σχηματισμό νανοσωλήνα άνθρακα [1]

Ανάλογα με τον αριθμό των φλοιών που απαρτίζονται, οι CNTs χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες: (1) στους μονοφλοιϊκούς (Single Wall CNTs), (2) στους διπλοφλοιϊκούς (Double Wall CNTs) και (3) στους πολυφλοιϊκούς (Multi Wall CNTs). Οι SWCNTs έχουν διάμετρο 2-3 nm και μήκος έως και 5μm, ενώ οι MWCNTs μπορούν να φτάσουν έως και λίγο λιγότερο από 100 nm σε διάμετρο [2]. Οι αποστάσεις μεταξύ των φλοιών ορίζονται στα 3.3 με 3.5 Å.



Εικόνα 1.2. Εικόνα TEM νανοσωλήνων άνθρακα: (Αριστερά και δεξιά) Πολυφλοϊϊκοί νανοσωλήνες με διαφορετικές εσωτερικές διαμέτρους, (Κέντρο) Μονοφλοϊϊκός νανοσωλήνας [3]

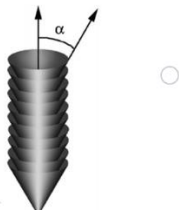
Η δομή των νανοσωλήνων μπορεί να εξηγηθεί μέσω από του τρόπου περιέλιξης του γραφιτικού φύλλου. Προκειμένου να περιγράψει η δομή του νανοσωλήνα, θα πρέπει να οριστεί ένα διάνυσμα (χειραλικό διάνυσμα  $C_h$ ), όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.1. Το χειραλικό διάνυσμα, ορίζεται από τα μοναδιαία διανύσματα του δισδιάστατου πλέγματος,  $a_1$ ,  $a_2$ , μέσω της εξίσωσης  $C_h = n a_1 + m a_2 = (n,m)$ , όπου  $n,m$  ακέραιοι.



Σχήμα 1.1. (α) Σχηματική αναπαράσταση χειραλικού διανύσματος, (β) Κατηγορίες Περιέλιξης: (A) armchair, (B) zigzag, (C) chiral [3]

Ανάλογα με τη γωνία περιέλιξης (χειραλική γωνία,  $\theta$ ) ως προς το χειραλικό διάνυσμα, προκύπτουν τρεις δομές νανοσωλήνων. Οι armchair, zigzag και chiral. Ο armchair προκύπτει όταν  $n=m$ , ο zigzag όταν  $m=0$  και ο chiral, όταν  $n \neq m$ . Η χειραλικότητα των νανοσωλήνων άνθρακα είναι πολύ σημαντική, όσον αφορά τις ηλεκτρονικές ιδιότητες. Συγκεκριμένα, εάν το αποτέλεσμα του αθροίσματος  $2n + 3$  είναι πολλαπλάσιο του 3, τότε ο νανοσωλήνας φέρεται ως αγωγός. Σε διαφορετική περίπτωση, συμπεριφέρεται ως ημιαγωγός [3].

Στην περίπτωση των νανοϊνών άνθρακα (Carbon Nanofibers-CNFs), και αυτές αποτελούνται από γραφιτικά φύλλα όπως οι νανοσωλήνες, με τη διαφορά ότι δεν αποτελούνται από ομόκεντρους κυλινδρικούς φλοιούς, αλλά παρουσιάζουν διαφορετικές διαμορφώσεις. Η συνηθέστερη διαμόρφωση μιας νανοϊνας άνθρακα είναι αυτή του “ψαροκόκκαλου”. Η δομή της νανοϊνας απαρτίζεται από επαναλαμβανόμενα γραφιτικά φύλλα, τα οποία διατάσσονται παράλληλα και ισαπέχουν μεταξύ τους, και αποκλίνουν από τον άξονα συμμετρίας κατά γωνία  $\alpha$  από , σχηματίζοντας κώνους, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.4 [4].



Εικόνα 1.4. Δομή ψαροκόκκαλο νανοϊνας άνθρακα [4]

### 1.1.2 Ιδιότητες Νανοσωλήνων Άνθρακα

Συγκρίνοντας τις αλλοτροπικές δομές του άνθρακα ως προς τις φυσικές τους ιδιότητες, οι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν τις βέλτιστες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 1.1.

Πίνακας 1.1. Φυσικές ιδιότητες αλλοτροπικών μορφών άνθρακα [3]

α/α Ιδιότητα	Στοιχείο C				
	Γραφίτης	Διαμάντι	Φουλλερένιο	SWCNTs	MWCNTs
Ειδικό βάρος (g/cm <sup>3</sup> )	1.9-2.3	3.5	1.7	0.8	1.8
Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (S/cm)	4000 <sup>p</sup> , 3.3 <sup>c</sup>	10 <sup>-2</sup> -10 <sup>-15</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>2</sup> -10 <sup>6</sup>	10 <sup>3</sup> -10 <sup>5</sup>
Κινητικότητα ηλεκτρονίων (cm <sup>2</sup> /(Vs))	2.0 x 10 <sup>4</sup>	1800	0.5-6	~10 <sup>5</sup>	10 <sup>4</sup> -10 <sup>5</sup>
Θερμική Αγωγιμότητα (W/(mK))	298 <sup>p</sup> , 2.2 <sup>c</sup>	900-2320	0.4	6000	2000
Θερμική Σταθερότητα σε αέρα (°C)	450-650	< 600	~ 600	> 600	> 600

p: κατά τον άξονα, c: κατά τον άξονα c

#### i) Μηχανικές Ιδιότητες

Το 1997, οι Wong et al. [5] κατάφεραν να πραγματοποιήσουν πειραματική μέτρηση του μέτρου ελαστικότητας και αντοχής σε κάμψη ενός SWCNT, μέσω της τεχνικής AFM (Atomic Force Microscope). Η τιμή που λάβανε ήταν 1.28 TPa για το μέτρο ελαστικότητας και 14 GPa για αντοχή σε κάμψη. Ύστερα, το 2000, οι Yu et al. [6] κατάφεραν να καταγράψουν την αντοχή σε εφελκυσμό και την επιμήκυνση ενός MWCNT. Μετά από έναν αριθμό μετρήσεων, λάβανε ένα εύρος τιμών 11-63 GPa για την αντοχή μέχρι τη θραύση και 0.27-0.95 TPa για το μέτρο ελαστικότητας. Η επιμήκυνση των

MWCNTs καταγράφηκε να φτάνει έως τα 12% του αρχικού τους μήκους. Το μέτρο ελαστικότητας και η αντοχή σε θραύση των νανοσωλήνων άνθρακα σχετίζεται με τους σ δεσμούς μεταξύ των ατόμων άνθρακα, δηλαδή προκύπτει από τη αρτιότητα των κρυσταλλικού πλέγματος των φλοιών και τον αριθμό αυτών και όχι από την χειραλικότητά τους. Οι SWCNTs παρουσιάζουν τις υψηλότερες τιμές, ενώ με την αύξηση των φλοιών, οι τιμές είναι μεταβλητές.

## ii) Ηλεκτρονικές Ιδιότητες

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, οι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν τόσο μεταλλική, όσο και ημιαγώγιμη συμπεριφορά. Η ηλεκτρική αντίσταση κατά μήκος του σωλήνα είναι σχεδόν αμελητέα. Συγκεκριμένα, λόγω του  $sp^2$  υβριδισμού, υπάρχουν  $\pi$ - απεντοπισμένα ηλεκτρόνια, τα οποία είναι ικανά να κυκλοφορήσουν κατά μήκος του γραφιτικού επιπέδου. Όμως, είναι χωρικά περιορισμένα καθ' ότι δεν μπορούν να κινηθούν κάθετα στον άξονα διεύθυνσης. Δεδομένης της διαφοράς μεγέθους της διαμέτρου από το συνολικό μήκος των CNTs, υφίστανται περισσότερες επιτρεπόμενες ηλεκτρονικές καταστάσεις κατά το μήκος τους, παρά στην περιφερειακή διεύθυνση. Άρα, ανάλογα με τον τρόπο αναδίπλωσης του γραφιτικού επιπέδου, διαμορφώνεται η ηλεκτρονιακή συμπεριφορά των CNTs, σε αγώγιμη και ημιαγώγιμη. Επίσης, η κινητικότητα των ηλεκτρονίων εξαρτάται από την αρτιότητα της κρυσταλλικής δομής, δηλαδή από τον βαθμό ύπαρξης ατελειών. Πιο συγκεκριμένα, όταν τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με κάποια ατέλεια του κρυσταλλικού πλέγματος, είτε στην παρεμβολή παρένθετου ατόμου (όπως καταλυτικό σωματίδιο), είτε δονούμενο άτομο του πλέγματος, μειώνεται η κινητικότητα των φορέων, οδηγώντας σε μειωμένες τιμές αγωγιμότητας. Καταλήγοντας, η έντονη τροποποίηση των CNTs μπορεί να οδηγήσει σε μείωση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων. Η κινητικότητά φορέων σε έναν SWCNT μπορεί να φτάσει έως και  $10^4$ - $5 \cdot 10^4$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$  κατά μήκος του άξονα του [7], [8]. Η ηλεκτρονική δομή MWCNTs είναι πολυπλοκότερη από αυτή των SWCNTs, λόγω των πολλαπλών ομόκεντρων φλοιών. Στην περίπτωση μεγαλύτερων διαμέτρων, η κινητικότητα των φορέων όμως είναι παρόμοια με αυτή των SWCNTs, καθώς το μεγαλύτερο μέρος του ηλεκτρικού ρεύματος που διαρέει τον νανοσωλήνα, περιορίζεται κυρίως στο εξωτερικό κυλινδρικό σώμα [9]. Η εξάρτηση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των νανοσωλήνων από την ακεραιότητα των γραφιτικών φλοιών, υποδηλώνει πως η μηχανική παραμόρφωση μπορεί να μεταβάλλει την ενεργειακή ζώνη αυτών, γεγονός που τους χρίζει κατάλληλους υποψήφιους ως αισθητήρες τάσης [10].

## iii) Θερμικές Ιδιότητες

Οι νανοσωλήνες άνθρακα, παρουσιάζουν καλή αγωγή της θερμότητας κατά μήκος του άξονα τους. Συνεπώς, όλα τα φαινόμενα μεταφοράς λαμβάνουν χώρα κατά μήκος του άξονα τους και η αγωγιμότητα τους όταν μετράτε σε αυτή τη διεύθυνση είναι υψηλότερη σε σχέση με την κάθετη διεύθυνση. Η συμπεριφορά αυτή εξηγείται καθώς η μεταφορά της θερμικής ενέργειας συμβαίνει μέσω του μηχανισμού αγωγής φωνονίων. Η φωνολογική αγωγιμότητα στους νανοσωλήνες επηρεάζεται από διάφορες καταστάσεις, όπως τον μήκος της ελεύθερης διαδρομής των φωνονίων, το όριο διάχυσης της επιφάνειας, ανελαστικές σκεδάσεις μεταξύ φωνονίων ή φωνονίων-ηλεκτρονίων. Κατ' επέκταση, η θερμική αγωγιμότητα των CNTs εξαρτάται από την χειραλικότητα, τη διάμετρο και το μήκος τους, τις πλεγματικές ατέλειες και τη διαμόρφωση, καθώς και από την παρουσία ακαθαρσιών [11]. Υπολογιστικά μοντέλα χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της θερμικής αγωγιμότητας SWCNTs, και τα αποτελέσματα, σε θερμοκρασία δωματίου, έδωσαν ένα εύρος  $2800$ - $6000$   $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Από πειραματικές

μετρήσεις που πραγματοποίησαν οι Kim et al. [12] και Yu et al [13]., η θερμική αγωγιμότητα ενός MWCNT ήταν περίπου  $3000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  και για SWCNT πάνω από  $2000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Οι Small et al. [14] αναφέρθηκαν στην εξάρτηση της θερμικής αγωγιμότητας από την θερμοκρασία, και κατέληξαν πως η αγωγιμότητα τους μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

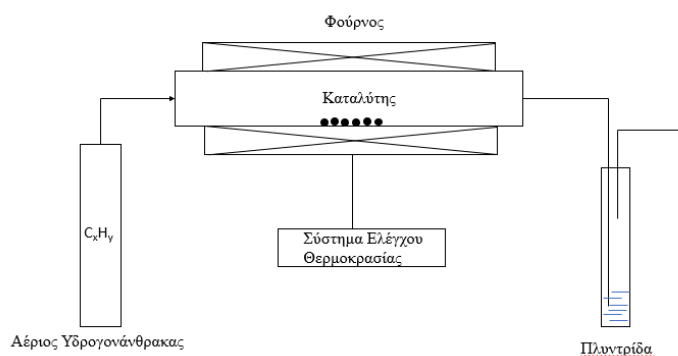
### 1.1.3 Μέθοδοι σύνθεσης CNTs με τη μέθοδο Χημικής Εναπόθεσης Ατμών

Οι κυριότερες μέθοδοι σύνθεσης νανοσωλήνων άνθρακα είναι η ηλεκτρική εκκένωση τόξου παρουσία γραφίτη (arc-discharge), η φωτοδιάσπαση γραφίτη με χρήση λέιζερ (laser ablation) και η χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition-CVD) [15]. Η πλέον χρησιμοποιούμενη για την παραγωγή batch ποσοτήτων είναι η CVD, λόγω του χαμηλού ενεργειακού κόστους, της υψηλής απόδοσης και της δυνατότητας εφαρμογής της σε βιομηχανική κλίμακα [16].

Η διαδικασία της χημικής εναπόθεσης ατμών ως προς την παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα επιτρέπει την χρήση μεγάλου εύρους πρόδρομων ενώσεων άνθρακα, οι οποίες μπορεί να βρίσκονται είτε σε υγρή, στερεή ή αέρια φάση (π.χ., τολουόλιο, βενζόλιο, τολουόλιο, κάμφορα, ακετυλένιο), όμως να μπορούν να μεταβούν σε τελικό στάδιο στην αέρια κατάσταση (π.χ. πτητικές στερεές ενώσεις, όπως η κάμφορα,). Παράλληλα, επιτρέπει την χρήση πληθώρας υποστρωμάτων και καταλυτών, παρέχοντας τη δυνατότητα ανάπτυξης CNTs διαφορετικών διαμορφώσεων, ανάλογα με τις εφαρμογές για τις οποίες προορίζονται.

Στην παρούσα εργασία, για την ανάπτυξη των CNTs χρησιμοποιήθηκε η θερμική χημική εναπόθεση ατμών και για τον λόγο αυτό θα αναλυθεί περαιτέρω.

Στη θερμική χημική εναπόθεση ατμών (Thermal CVD), η κύρια πηγή ενέργειας είναι η θερμότητα. Ως προς την παραγωγή των νανοσωλήνων άνθρακα, το θερμοκρασιακό εύρος που χρησιμοποιείται είναι  $600-1000^\circ\text{C}$ . Στην εικόνα 1.5 παρατίθεται το σχηματικό διάγραμμα μιας διάταξης CVD.

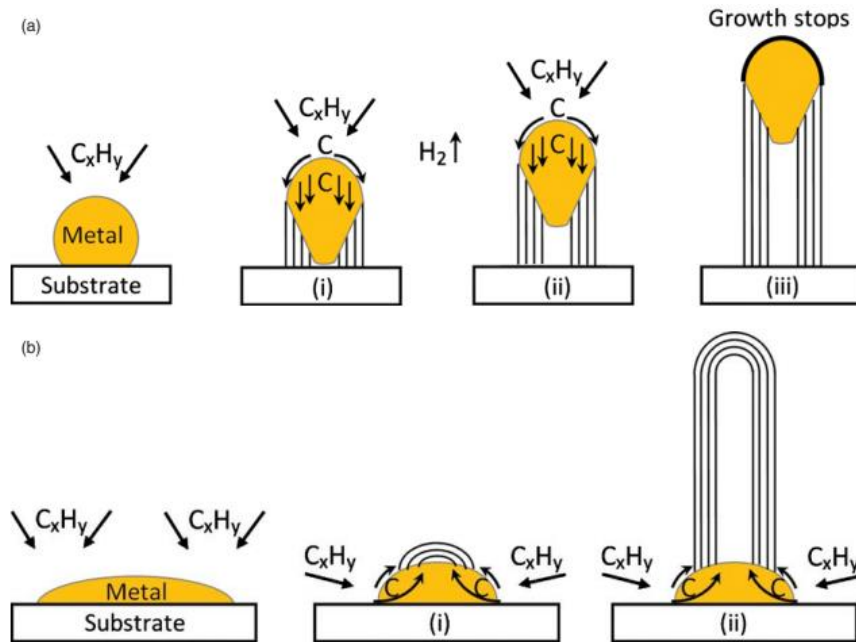


Εικόνα 1.5. Σχηματική απεικόνιση διάταξης χημικής εναπόθεσης ατμών [17].

Η διαδικασία περιλαμβάνει τη διέλευση αέριων υδρογονανθράκων εντός σωληνοειδούς αντιδραστήρα, στον οποίο υπάρχει καταλυτικό υλικό (κυρίως μέταλλα μετάπτωσης), υπό αδρανή ατμόσφαιρα. Με την εισαγωγή του υδρογονάνθρακα στην ισόθερμη περιοχή, υφίσταται διάσπαση σε μικρότερου μοριακού βάρους υδρογονάνθρακες. Οι υδρογονάνθρακες αυτοί, έρχονται σε επαφή με τα θερμά καταλυτικά

σωματίδια, όπου διασπώνται σε στοιχειακό άνθρακα και υδρογόνο. Το υδρογόνο απομακρύνεται, ενώ ο άνθρακας διαλύεται εντός του κρυσταλλικού νανοσωματιδίου και δημιουργείται στερεό διάλυμα άνθρακα -μέταλλο. Στο σημείο του ορίου διαλυτότητας του άνθρακα στο μέταλλο, ο διαλυτοποιημένος άνθρακας κατακρημνίζεται και κρυσταλλώνεται ως προς το σχηματισμό του ενεργειακά σταθερού κυλινδρικού δικτύου [17], όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.2

Οι Gohier at al. [18] μελέτησαν τον μηχανισμό ανάπτυξης των CNTs με τη μέθοδο CVD και παρατήρησαν πως υπάρχει συσχέτιση του μεγέθους των καταλυτικών νανοσωματιδίων με τον μηχανισμό ανάπτυξης. Συγκεκριμένα, κατέληξαν πως οι CNTs με μικρές διαμέτρους αναπτύσσονται με τον μηχανισμό ‘ανάπτυξης βάσης’, ενώ εκείνοι με μεγαλύτερες διαμέτρους παρασύρουν το νανοσωματίδιο και ακολουθούν το μηχανισμό ‘ανάπτυξης κορυφής’.



Σχήμα 1.2 Μηχανισμοί Ανάπτυξης νανοσωλήνων άνθρακα: (a) Ανάπτυξη κορυφής, (b) Ανάπτυξη βάσης [17].

Τα χαρακτηριστικά των CNTs που αναπτύσσονται με τη μέθοδο CVD, εξαρτώνται από όχι μόνο από τη φύση των καταλυτικών νανοσωματιδίων, αλλά και από παράγοντες όπως [17], [19] :

- i) Τη χημεία και τα φυσικά χαρακτηριστικά της πρόδρομης ένωσης
- ii) Τη ροή του αδρανούς αερίου, το οποίο παρασύρει τον αέριο υδρογονάνθρακα στη ζώνη ανάπτυξης
- iii) Το υπόστρωμα στο οποίο θα λάβει χώρα η ανάπτυξη
- iv) Τη θερμοκρασία ανάπτυξης
- v) Τον τρόπο εισαγωγής του καταλύτη (αιωρούμενος ή υποστηριζόμενος)
- vi)

## 1.2 Ενίσχυση σε μικρο-κλίμακα (Ίνες Άνθρακα)

Οι ίνες άνθρακα έχουν δομή που παρομοιάζει τη μορφή του γραφίτη. Κατατάσσονται στα υψηλής απόδοσης υλικά και χρησιμοποιούνται στην αεροδιαστημική, αυτοκινητοβιομηχανία και γενικά στην ευρεία βιομηχανία, καθώς παρουσιάζουν εξαιρετικές ιδιότητες όπως υψηλή εφελκυστική αντοχή και ακαμψία, χαμηλή πυκνότητα, υψηλή θερμική σταθερότητα και είναι ηλεκτρικά αγωγίμες [20]. Στοιχειακά, αποτελούνται από άτομα άνθρακα σε περιεκτικότητα έως και 90-99%, με το ποσοστό αυτό να μεταβάλλεται, ανάλογα με την πρόδρομη ένωση και ρυθμίζοντας τις συνθήκες πυρόλυσης, ανθρακοποίησης και γραφίτιοποίησης. Η παραγωγή ινών άνθρακα από πρόδρομες ενώσεις ερευνάται ακόμη, αλλά οι κύριες είναι το πολυακρυλονιτρίλιο (PAN), η πίσσα (Pitch), μετάξι (Rayon), πολυεστέρες (Polyesters) και πολυαμίδια (Polyamides). Εμπορικά, διατίθενται σε μορφή ρολών (tows), τα οποία αποτελούνται από bundles (κλωστές). Τα bundles αποτελούνται από έναν αριθμό παράλληλα διατεταγμένων μονοϊνιδίων (1000-32000 μονοϊνίδια). Οι ίνες, από μόνες τους δεν βρίσκουν κάποια εφαρμογή και για τον λόγο αυτό χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικά μέσα [20], [21].

### 1.2.1 Παραγωγή Ινών Άνθρακα

Η παραγωγή των ινών άνθρακα προϋποθέτει την πυρόλυση σταθεροποιημένων πρόδρομων ινών ως προς την ανθρακοποίηση. Αρχικά, απαιτείται η σταθεροποίηση των πρόδρομων ινών υπό τάση στους 200-400°C σε οξειδωτική ατμόσφαιρα. Στη συνέχεια, γίνεται ανθρακοποίηση, για την αφαίρεση στοιχείων όπως υδρογόνο, οξυγόνο, άζωτο και λοιπά στοιχεία πλην του άνθρακα. Η ανθρακοποίηση λαμβάνει χώρα στους 1000 °C σε αδρανή ατμόσφαιρα. Η υψηλή θερμοκρασία προσφέρει την απαιτούμενη ενέργεια για τη θραύση των δεσμών και απομάκρυνση των ατόμων από τους άνθρακες και η αδρανής ατμόσφαιρα δεν επιτρέπει την οξείδωση των ινών. Στο στάδιο αυτό, οι ίνες είναι πλέον ανθρακοποιημένες αλλά όχι γραφίτιοποιημένες. Η γραφίτιοποίηση θα επιτρέψει την δημιουργία στοιβαξης των γραφίτικών στοιβάδων, και θα προσδώσει υψηλές τιμές του μέτρου ελαστικότητας κατά μήκος της ίνας. Η θερμοκρασιακή περιοχή γραφίτιοποίησης για τις ίνες άνθρακα είναι κοντά στους 3000 °C σε αδρανή ατμόσφαιρα αργού. Το άζωτο δεν χρησιμοποιείται για τη δημιουργία αδρανούς ατμόσφαιρας, καθώς άνω των 2000 °C αντιδρά χημικά με τον άνθρακα ως προς την παραγωγή κυανογενίου (cyanogen) [22], [20], [23].

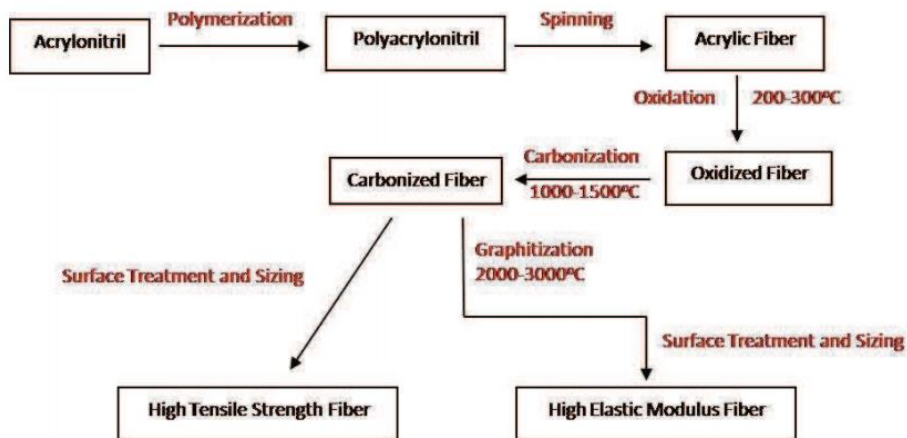
Στη συγκεκριμένη εργασία, οι ίνες που χρησιμοποιήθηκαν είχαν ως πρόδρομη ένωση το πολυακρυλονιτρίλιο. Για τον λόγο αυτό επιλέχθηκε να αναλυθεί η διαδικασία παραγωγής ινών άνθρακα από PAN.

#### Ίνες Πολυακρυλονιτρίλιου (PAN Fibres)

Εν σύγκρισή των πρόδρομων υλικών, το PAN προκύπτει ως βέλτιστη πρόδρομη ένωση για την παραγωγή ινών άνθρακα, εξαιτίας του συνδυασμού εξαιρετικών εφελκυστικών και συμπιεστικών ιδιοτήτων και κυρίως την υψηλή απόδοση σε άνθρακα. Το PAN αποτελείται από συμπολυμερή μεγάλου μοριακού βάρους με δομικές μονάδες το ακρυλονιτρίλιο κατά 90%. Τα συνηθέστερα συμμονομερή είναι ο ακρυλικός μεθυλεστέρας, το ιτακονικό οξύ, το μεθακρυλικό οξύ, η ακριλαμίδα, τα άλατα τετατροταγούς αμωνίου ή αμίνης. Κυρίως όμως, ως πρόδρομες ενώσεις χρησιμοποιούνται τα συμπολυμερή που περιέχουν 2-15% ακρυλικό οξύ, μεθακρυλικό οξύ, μαλεϊκό οξύ (MA) ή/και ιτακονικό οξύ, καθώς η ύπαρξη αυτών των συμμονομερών επηρεάζει την μοριακή ευθυγράμμιση και τις συνθήκες σταθεροποίησης. Η μέση απόδοση σε άνθρακα από αυτές τις πρόδρομες ενώσεις είναι 50-60% [22], [20].



Η διαδικασία παραγωγής τους αρχικά ξεκινάει από τον πολυμερισμό του PAN και στη συνέχεια κλώση/περιέλιξη σε ίνες (spinning of fibres), θερμική σταθεροποίηση, ανθρακοποίηση και γραφίτιοποίηση, όπως παρουσιάζεται στο παρακάτω διάγραμμα (Σχήμα 1.3).



Σχήμα 1.3. Διαδικασία παραγωγής ινών άνθρακα με βάση το PAN [20]

Αναλυτικότερα:

## 1. Πολυμερισμός PAN

Ο πολυμερισμός των μονομερών ακρυλονιτριλίου (AN) και συμμονομερών, διεξάγεται με αλυσωτό πολυμερισμό ελευθέρων ριζών και μπορεί να πραγματοποιηθεί με τους παρακάτω τρόπους:

(i) Πολυμερισμός σε διάλυμα: Στη μέθοδο αυτή, διαλύονται τα μονομερή AN και συμμονομερή και ο καταλύτης σε μη-αντιδρών διαλύτη. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης πολυμερισμού, ο διαλύτης απορροφά την εκλυόμενη ενέργεια και δίνεται η δυνατότητα ελέγχου του ρυθμού αντίδρασης. Ο διαλύτης με το πέρας του πολυμερισμού, για τα ακρυλικά, παραμένει σε υγρή μορφή. Για τον λόγο αυτό αυτή τη τεχνική χρησιμοποιείται για την παραγωγή “υγρών” πολυμερών, καθώς η απομάκρυνση του διαλύτη είναι αρκετά δύσκολη διαδικασία, όμως είναι αρκετά κατάλληλη για περιέλιξη και χύτευση [24].

(ii) Bulk πολυμερισμός: Η μέθοδος αυτή αποτελεί την πιο εύκολη και άμεση διαδικασία πολυμερισμού. Ο πολυμερισμός λαμβάνει χώρα μέσω της εισαγωγής ενός διαλυτού εκκινητή σε καθαρό υγρό μονομερές. Ο εκκινητής διαλύει το μονομερές και η αντίδραση ξεκινάει είτε θερμαίνοντας το διάλυμα είτε με ακτινοβολία. Η αντίδραση είναι εξώθερμη και το εύρος των μοριακών βαρών είναι αρκετά ευρύ. Σαν μέθοδος χρησιμοποιείται για την δημιουργία PAN πρόδρομων ενώσεων σε μικρής κλίμακας παραγωγή, όπου είναι ευκολότερη η απομάκρυνση της εκλυόμενης θερμότητας. Η αδυναμία απομάκρυνσης της θερμότητας, μπορεί να οδηγήσει σε έκρηξη, κάνοντας την τεχνική αυτή απαγορευτική για μεγάλης κλίμακας παραγωγές [25].

(iii) Γαλακτώματος: Στον πολυμερισμό γαλακτώματος, ο πολυμερισμός είναι αλυσωτός και συνήθως λαμβάνει χώρα σε αιώρημα το οποίο περιέχει νερό, το μονομερές και επιφανειοδραστικές ουσίες. Για την εμπορική παραγωγή πολυμερών με βάση το PAN, χρησιμοποιείται πολυμερισμός γαλακτώματος [21].

(iv) Υδατικής Διασποράς: Στον πολυμερισμό υδατικής διασποράς το AN συμπεριφέρεται όπως τυπικό μονομερές βινυλίου και χρησιμοποιείται στην βιομηχανία, καθώς τα διαλύματα για την περιέλιξη και χύτευση μπορούν να χρησιμοποιηθούν απευθείας μετά το πέρας του πολυμερισμού χωρίς εκπλύσεις [26].

## **2. Νηματοποίηση και θερμική σταθεροποίηση**

Αφού το AN έχει πλέον έχει ινοποιηθεί, το επόμενο στάδιο προς την παραγωγή ινών άνθρακα είναι η οξειδωτική θερμική σταθεροποίηση. Αρχικά, οι ίνες περιελίσσονται, προτανίζονται και παραμένουν τανυσμένες καθ' όλη της διάρκειας της παραγωγής. Ο τανισμός είναι πολύ σημαντικός, έτσι ώστε να μην χαθεί, τόσο ο μοριακός, όσο και ο ινώδης προσανατολισμός έως και την τελική θερμική κατεργασία. Είναι απαραίτητο να περιοριστεί η πιθανότητα χαλάρωσης ή σχάση των μοριακών αλυσίδων κατά το στάδιο της ανθρακοποίησης. Στη συνέχεια, ακολουθεί η θερμική κατεργασία σε δύο στάδια. Πρώτα, η ίνα εισέρχεται με αργό και σταθερό ρυθμό, σε φούρνο, παρουσία οξυγόνου, στους 240°C, όπου λαμβάνει χώρα η εξώθερμη αντίδραση της κυκλοποίησης των ομάδων νιτριλίου. Στη συνέχεια, περνάει στο δεύτερο στάδιο, σε θερμοκρασία 300°C, όπου γίνεται κυκλοποίηση των κυανομάδων. Δηλαδή μετατροπή του τριπλού δεσμού C-N σε διπλό, δίνοντας την μορφή ανεμόσκαλας. Παράλληλα, γίνεται αφυδρογόνωση, οδηγώντας σε σχηματισμό C=C στον κορμό του μακρομορίου. Η δομή της ανεμόσκαλας είναι επιθυμητή, ώστε η ίνα να παραμείνει "άτηκτη" και να μην δημιουργηθούν χαλαρώσεις σε θερμοκρασίες άνω της υαλώδους μετάβασης [27], [28].

## **3. Ανθρακοποίηση**

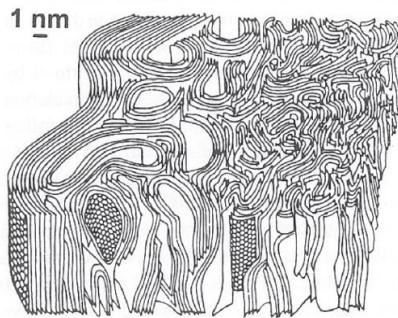
Στο στάδιο της ανθρακοποίησης, η ίνα εκτίθεται σε θερμοκρασιακό εύρος 300-1600°C, υπό αδρανή ατμόσφαιρα όπως του αζώτου. Η ίνα PAN πυρολύεται πλέον ως προς τον σχηματισμό ανόργανου πολυμερούς άνθρακα, το οποίο η δομή είναι παρόμοια με εκείνη του γραφίτη. Οι συνθήκες ανθρακοποίησης, όπως ο χρόνος παραμονής σε μια θερμοκρασία, επιλέγονται σύμφωνα με τις επιθυμητές ιδιότητες της τελικής ίνας. Κατά την ανθρακοποίηση, ετεροάτομα, όπως N<sub>2</sub>, το H<sub>2</sub> και ενώσεις όπως H<sub>2</sub>O, HN<sub>3</sub> και HCN, απομακρύνονται με τη μορφή πτητικών αερίων, οδηγώντας στη δομή του τυρβοστατικού γραφίτη (αναδιπλωμένα φύλλα γραφίτη με τυχαίο προσανατολισμό). Στο τέλος της διαδικασίας ανθρακοποίησης, μόνο το 50% του αρχικού βάρους της πολυμερούς ίνας έχει μετατραπεί σε ίνα άνθρακα και είναι μια διαδικασία ταχεία καθώς δεν απαιτεί χαμηλούς ρυθμούς έκθεσης (~ 30 λεπτά) [28], [29]. Με το πέρας της ανθρακοποίησης, η ίνας παρουσιάζει υψηλή εφελκυστική αντοχή.

## **4. Γραφίτοποίηση**

Η γραφίτοποίηση αποτελεί το τελικό στάδιο, στο οποίο η ίνα βελτιώνεται μηχανικά ως προς την ακαμψία της. Πραγματοποιείται, όταν η εφαρμογή της απαιτεί υψηλό μέτρο ελαστικότητας. Η γραφίτοποίηση ξεκινάει από τους 2500°C έως και τους 3000°C, σε αδρανή ατμόσφαιρα αργού. Δομικά, καθώς η ίνα βρίσκεται υπό τάνυση, βελτιώνεται ο προσανατολισμός των γραφίτικών φύλλων και αυτό έχει ως αποτέλεσμα, η ίνα να παρουσιάζει βελτιωμένη ακαμψία. Επίσης, όταν λαμβάνει χώρα και τανυσμός κατά τη γραφίτοποίηση παρουσιάζεται η γραμμική εξάρτηση μεταξύ εφελκυστικής αντοχής και μέτρου ελαστικότητας [30].

### 1.2.2 Δομή Ινών Άνθρακα

Όπως αναφέρθηκε στο παραπάνω υπο-κεφάλαιο, η δομή της ίνας αποτελείται από τυρβοστατικό γραφίτη. Ο τυρβοστατικός γραφίτης μπορεί να περιγραφεί ως ένα σύνολο από “κορδέλες” (διαφορετικά, τυρβοστατικά επίπεδα). Οι κορδέλες αυτές αποτελούνται από εξαγωνικές δομές παρόμοιες, με αυτή του γραφίτη. Σε κάποιες περιοχές απουσιάζει ο προσανατολισμός και τα φύλλα κάμπτονται, οδηγώντας σε άμορφη κατάσταση, ενώ σε άλλες περιοχές αποκτούν τη δομή του γραφίτη και είναι κρυσταλλικές. Καθ’ όλο το μήκος της ίνας, οι περιοχές αυτές, εναλλάσσονται με τυχαίο τρόπο και σε μεγαλύτερη εμβέλεια δεν παρουσιάζουν συγκεκριμένο κρυσταλλικό προσανατολισμό, με αποτέλεσμα μακροσκοπικά να κατατάσσονται ως άμορφες. [31]. Στην Εικόνα 1.6, παρουσιάζεται το μοντέλο της δομής των ινών άνθρακα όπου αναπαρίστανται τα τυρβοστατικά επίπεδα.



Εικόνα 1.6. Σχηματική Απεικόνιση τυρβοστατικού γραφίτη [32].

Οι αποστάσεις μεταξύ των τυρβοστατικών επιπέδων είναι συνήθως πάνω από 0.34 nm, ενώ στις περιοχές μεταξύ γραφιτικών επιπέδων είναι 0.3345 nm. Από μετρήσεις μικροσκοπίας, παρατηρείται πως η επιφάνεια της ίνας περιβάλλεται από έναν φλοιό, ενώ το εσωτερικό της μοιάζει περισσότερο με “ζαρωμένο δέρμα” [32]. Η δομή των τυρβοστατικών επιπέδων παρουσιάζει ατέλειες στο γραφιτικό πλέγμα (lattice defects), οι οποίες ευνοούν τις μηχανικές ιδιότητες, κυρίως σε κάμψη, σε σχέση με τον κρυσταλλικό γραφίτη.

### 1.2.3 Ιδιότητες Ινών Άνθρακα

Οι μηχανικές ιδιότητες των ινών άνθρακα καθορίζονται από την τελική θερμοκρασία ανθρακοποίησης και το είδος της πρόδρομης ύλης. Παραδείγματος χάριν, στις ίνες PAN, η αντοχή σε εφελκυσμό αυξάνεται όταν η θερμοκρασία φτάσει έως και τους 1500°C, και πέρα από αυτή η αντοχή μειώνεται. Όσον αφορά το μέτρο ελαστικότητας, αρχικά αυξάνεται σταδιακά και από τους 600°C και πάνω, η αύξηση είναι ραγδαία. Οι ίνες άνθρακα μπορούν να κατηγοριοποιηθούν με βάση τις μηχανικές τους ιδιότητες. Συγκεκριμένα, διακρίνονται οι παρακάτω κατηγορίες [33], [34] :

1. Υπερ-υψηλού μέτρου ελαστικότητας ( Ultra-High Modulus - UHM,  $E > 450$  GPa)
2. Υψηλού μέτρου ελαστικότητας (High Modulus – HM,  $E = 350-450$  GPa)
3. Μέσου μέτρου ελαστικότητας (Intermediate Modulus – IM,  $E = 200 - 350$  GPa)
4. Χαμηλού μέτρου, υψηλής αντοχής (High Tensile – HT,  $E < 100$  GPa και αντοχή σε εφελκυσμό  $\sigma > 3.0$  GP)
5. Υπερ- υψηλής αντοχής (Super – High Tensile , SHT, αντοχή σε εφελκυσμό  $\sigma > 4.5$  GP)

## Κεφάλαιο 2. Σύνθετα Υλικά Πολυμερικής Μήτρας ενισχυμένα με υλικά βασισμένα στον άνθρακα

Στη διεθνή βιβλιογραφία μπορεί να βρεθεί τεράστιος αριθμός μελετών και πειραμάτων που σχετίζονται με την κατασκευή σύνθετων πολυμερών υλικών ενισχυμένα με υλικά βασισμένα στον άνθρακα. Τα υλικά που βασίζονται στον άνθρακα, όπως είναι οι ίνες άνθρακα και οι νανοσωλήνες/νανοϊνες, άνθρακα εμφανίζουν εξαιρετικές μηχανικές, ηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητες. Οι ιδιότητες αυτές χρήζουν τα υλικά αυτά κατάλληλους υποψηφίους ως ενισχυτικά μέσα σύνθετων υλικών. Η επιστημονική κοινότητα ερευνά την κατασκευή των συγκεκριμένων προηγμένων σύνθετων αναζητώντας ολοένα και πιο βελτιωμένες ιδιότητες. Η βελτιστοποίηση των μηχανικών ιδιοτήτων, με παράλληλη μείωση του κόστους παραγωγής, εισάγει υλικά προηγμένης τεχνολογίας στο ευρύτερο κοινό διασφαλίζοντας την ποιότητα και την ασφάλεια καθώς διευρύνει και το φάσμα των πιθανών εφαρμογών τους [23].

### 2.1 Πολυμερικές Μήτρες- Ρητίνες

Τα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας, σε αντίθεση με άλλες μήτρες όπως μεταλλική ή κεραμική, παρέχουν την δυνατότητα διαπότισης του ενισχυτικού μέσου. Η ικανότητα αυτή προέρχεται από το χαμηλό ιξώδες που παρέχουν τα μονομερή ή ολιγομερή πριν τον πολυμερισμό τους. Οι πολυμερικές μήτρες χωρίζονται σε 2 βασικές κατηγορίες. Τις θερμοπλαστικές και τις θερμοσκληρυνόμενες, οι οποίες αντιστοιχούν σε θερμοπλαστικά και θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή. Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή προκύπτουν, όταν στο μονομερές προστεθεί κατάλληλη ουσία (σκληρυντής), μέσω της οποίας οι κύριες πολυμερικές αλυσίδες αναπτύσσουν ομοιοπολικούς δεσμούς μεταξύ τους ως προς στον σχηματισμό πολυμερικού πλέγματος(διασταύρωσεις). Η διαδικασία αυτή ονομάζεται σκλήρυνση. [35], [36].

#### 2.1.1 Θερμοπλαστικές Μήτρες

Τα πολυμερή τα οποία παρουσιάζουν ιξωδοελαστικότητα και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως θερμοπλαστικές μήτρες, είναι τα άμορφα υαλώδη ή ημικρυσταλλικά πολυμερή, τα οποία είναι συνήθως γραμμικά ή διακλαδισμένα. Στην περίπτωση αυτή οι αλυσίδες των μακρομόριων δεν έχουν αναπτύξει χημικούς δεσμούς μεταξύ τους, γεγονός που τους επιτρέπει να ολισθαίνουν με την αύξηση της θερμοκρασίας ή και κατ' επέκταση να παρουσιάζονται ως τήγματα χωρίς να έχει λάβει χώρα το θερμοδυναμικό φαινόμενο της τήξης. Για σύνθετα υψηλών αποδόσεων οι μήτρες θα πρέπει να εμφανίζουν θερμική σταθερότητα μετά το πέρας της μορφοποίησης, άρα σε αυτή την περίπτωση χρησιμοποιείται ένα μικρό εύρος αρωματικών θερμοπλαστικών πολυμερών, ανθεκτικών σε αυξημένες θερμοκρασίες.

Ενώ όλα τα θερμοπλαστικά πολυμερή μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μήτρες, λ.χ. πολυαιθυλένιο (PE), πολυπροπυλένιο (PP), πολυστυρένιο (PS), στη βιομηχανία κυρίως, η κατασκευή των συνθέτων για προηγμένες εφαρμογές γίνεται με πολυστυρένιο υψηλής αντοχής σε κρούση (HIPS), πολυσουλφόνη (PSU), πολυαιθερσουλφόνη (PES), πολυφαινυλοαιθέρας (PPE), πολυφαινυλοσουλφίδιο (PPS), πολυαιθεροκετόνη (PEEK και PEK), συμπολυμερές ακρυλονιτριλίου-βουταδιενίου-στυρενίου (ABS), στυρένιο ακρυλονιτρίλιο (SAN) και πολυϊμίδια (PI) [23], [37].

## 2.1.2 Θερμοσκληρυνόμενες Μήτρες

Οι θερμοσκληρυνόμενες μήτρες κατατάσσονται ανάλογα με τη χημεία τους, τον μηχανισμό σκλήρυνσης και τις τελικές ιδιότητες που αποκτούν. Η σκλήρυνση μπορεί να γίνει καταλυτικά, θερμικά ή φωτολυτικά σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών, έτσι ώστε να επιτευχθούν υψηλού βαθμού διασταυρωμένα στερεά. Οι κυριότερες κατηγορίες είναι οι ακόρεστοι πολυεστέρες, οι εποξειδικές και φαινολικές ρητίνες. Ο λόγος για τον οποίο χρησιμοποιούνται ευρέως, είναι το χαμηλό τους μοριακό βάρος, το χαμηλό ιξώδες και η εύκολη μορφοποίηση, με τις τελικές ιδιότητες να αποκτώνται μετά το πέρας της μετα-σκλήρυνσης. Στον Πίνακα 2.1, παρουσιάζονται οι βασικές ιδιότητες για τις συνήθεις θερμοσκληρυνόμενες μήτρες.

Πίνακας 2.1. Συγκριτικός πίνακας κύριων θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών [23]

Ιδιότητα	Εποξειδική Ρητίνη	Πολυεστερική Ρητίνη (ακόρεστος πολυεστέρας)	Φαινολική Ρητίνη
Ανθεκτικότητα σε οξέα	Γενικά δεν επηρεάζεται, εκτός από υψηλές συγκεντρώσεις και “υγρά” αέρια, όπως το χλωρίδιο και το διοξείδιο του θείου	Καλή αντοχή, εκτός από υψηλές συγκεντρώσεις	Προσβάλλεται από οξέα
Ανθεκτικότητα σε αλκάλια	Δεν επηρεάζεται, εκτός από υγρή αμμωνία, καυστικό νάτριο, κλπ.	Προσβάλλεται	Καταστρέφεται από ισχυρά αλκάλια. Μπορεί να προσβληθεί από ασθενή αλκάλια
Ανθεκτικότητα σε διαλύτες	Δεν επηρεάζεται από αλκοόλες και παραφίνες. Προσβάλλεται από χλωριωμένους υδρογονάνθρακες και κετόνες	Προσβάλλεται	
Απορρόφηση νερού (ισορροπία)	0.1 %	0.2 % Ραγίζει στους 100 °C	0.1 %
Όριο θερμοκρασιακής Χρήσης	Μπορεί να φτάσει μέχρι 250°C με συνδυασμό, όπως π.χ. με νεολάκη	50-100 °C	250°C για μερικούς τύπους
Αναφλεξιμότητα	Μέτρια για αυτοσβνόμενο	Χαμηλή	Καλή αντίσταση

Η δομή των θερμοσκληρυνόμενων ρητινών αποτελείται συνήθως από μη γραμμικά, χαμηλού μοριακού βάρους μακρομόρια, τα οποία έχουν αναπτύξει ένα τρισδιάστατο δίκτυο από διασταυρούμενες συνδέσεις (χημικοί δεσμοί μεταξύ κύριων αλυσίδων), οι οποίες προκύπτουν με πολυμερισμό 2 σταδίων. Στο πρώτο στάδιο γίνεται η ανάπτυξη των μακρομορίων από μονομερή ή ολιγομερή και στο δεύτερο στάδιο λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της σκλήρυνσης. Στις θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες, η σκλήρυνση

υποβοηθάτε με την προσθήκη ενός συν-αντιδραστηρίου, ονόματι “σκληρυντής”, ο οποίος βοηθά στην δημιουργία των σταυροδεσμών.

Το ποσοστό της σκλήρυνσης εξαρτάται την συγκέντρωση του σκληρυντή που προστίθεται, την θερμοκρασία σκλήρυνσης καθώς και από τον χρόνο παραμονής στη θερμοκρασία αυτή. Ανάλογα με τον βαθμό σκλήρυνσης, δίνεται η δυνατότητα για περαιτέρω μορφοποίηση, όπως για παράδειγμα προ εμποτίση ενισχυτικής φάσης (pre-preg) [23], [35].

## 2.2 Σύνθετα Πολυμερή ενισχυμένα με Νανοσωλήνες/Νανοϊνες Άνθρακα (CNTs/CNFs Reinforced Polymers)

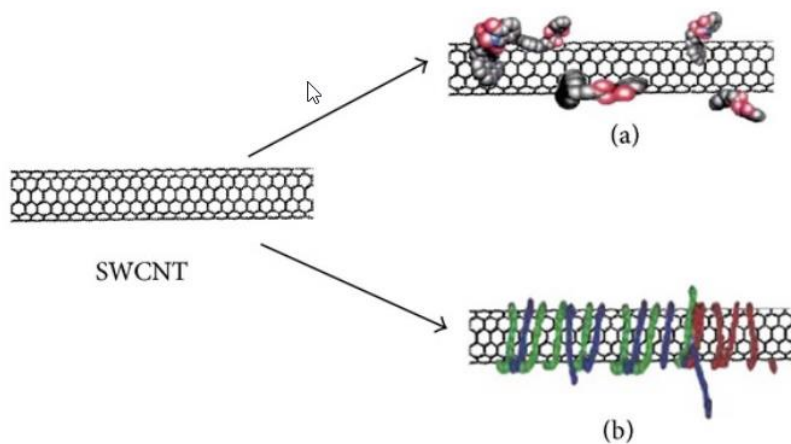
Δεδομένου των ιδιοτήτων που αναφέρθηκαν στο Κεφάλαιο 1, ο συνδυασμός αυτών θέτει τους νανοσωλήνες ιδανικό πληρωτικό υλικό για την κατασκευή/ ενίσχυση σύνθετων υλικών. Η ιδέα να χρησιμοποιηθούν ως πληρωτικά σε πολυμερικές μήτρες, προκύπτει από την αυξημένη επιφάνεια ανά μονάδα μάζας, ως αποτέλεσμα των διαμέτρων τους στην νανοκλίμακα, παρέχοντας αυξημένη αλληλεπίδραση με τις πολυμερικές αλυσίδες της μήτρας του συνθέτου.

### 2.2.1 Αλληλεπίδραση Νανοσωλήνων Άνθρακα με Πολυμερικές Μήτρες

Για την ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων συνθέτων πολυμερικής μήτρας από νανοσωλήνες άνθρακα, δύο σημαντικές παραμέτρους πρέπει να πληρούνται, η επιτυχής διασπορά των CNTs και η καθιέρωση ισχυρής χημικής συγγένειας (ομοιοπολική ή μη) με την περιβάλλουσα μήτρα, η οποία οδηγεί στην επιτυχή μεταφορά των τάσεων από τη μήτρα στον νανοσωλήνα μέσω την διεπιφάνειάς τους.

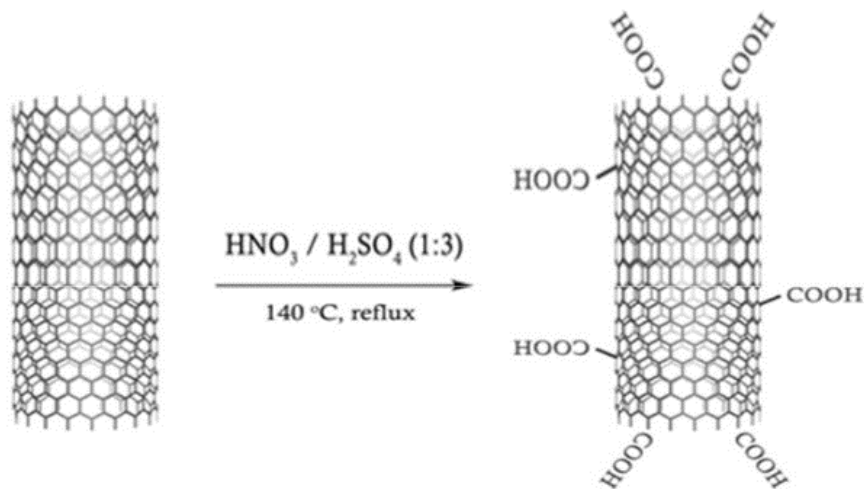
Όσον αφορά τη παράμετρο της διασποράς, λόγω της υψηλής επιφανειακής τάσης που παρουσιάζουν οι νανοσωλήνες άνθρακα, δημιουργούν συσσωματώματα, τα οποία, σε περίπτωση μη επιτυχούς διάσπασης, εμποδίζουν της διαβροχή της ρητίνης και λειτουργούν ως κέντρα αστοχίας του συνθέτου. Παράλληλα, η ομοιόμορφη διασπορά, έχει ως αποτέλεσμα την ομοιόμορφη κατανομή των επιβαλλόμενων τάσεων στο εσωτερικό του συνθέτου, και μειώνουν τον βαθμό των παραμενουσών τάσεων [38]. Οι μέθοδοι διασποράς είναι : (i) μέσω λουτρού υπερήχων, (ii) μέσω μύλου τριών τροχών (three roll mill), (iii) εξώθηση (για διασπορά σε στερεά πολυμερή όπως pellets) και (iv) μηχανική ανάδευση [3].

Η επιτυχής διασπορά συνδέεται άμεσα με την φτωχή χημική συγγένεια των CNTs με τη μήτρα. Για τη δημιουργία χημικής συγγένειας, υπάρχουν δύο κύριοι τρόποι επίτευξης. Η πρώτη είναι με την εισαγωγή πολυμερικών αλυσίδων στην επιφάνεια των νανοσωλήνων είτε με φυσική προσρόφηση ή/και περιέλιξη των πολυμερικών αλυσίδων στην επιφάνεια. Τα γραφίτικα τοιχώματα επιτρέπουν την αλληλεπίδραση μέσω π- ηλεκτρονίων, με συζευγμένα πολυμερή ή πολυμερή που περιέχουν ετεροάτομα με ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων. Τα μειονεκτήματα της μεθόδου αυτής, είναι πως μέσω των διαδικασιών που ακολουθούνται, δημιουργείται σημαντικός αριθμός ατέλειών στην επιφάνεια των νανοδομών, που μπορεί να καταλήξει έως και την κατακερμάτισή τους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων [39].



Εικόνα 2.1. Μη ομοιοπολική τροποποίηση CNTs: (a) φυσική πρόσφυση, (b) περιέλιξη πολυμερικής αλυσίδας [39]

Στη δεύτερη μέθοδο, γίνεται χημική τροποποίηση της επιφάνειας των νανοσωλήνων. Ομοιοπολικός δεσμός αναπτύσσεται μεταξύ των ατόμων άνθρακα του εξωτερικού φλοιού του νανοσωλήνα και των λειτουργικών ομάδων, όπως είναι οι καρβοξυλομάδες. Η τροποποίηση μπορεί να λάβει χώρα είτε στα πλευρικά τοιχώματα είτε στα άκρα. Η ύπαρξη των ομάδων αυτών, συμβάλει στη καλύτερη διασπορά και τελικά στην αποδοτική θερμοδυναμική διαβροχή των CNTs με τη πολυμερική μήτρα [40], [3]. Η συνηθέστερη μέθοδος είναι η θερμική χημική τροποποίηση (Thermally Activated Chemical Functionalization). Με τη μέθοδο αυτή, γίνεται πρόσδοση καρβοξυλομάδων, των οποίων η παρουσία βελτιώνει την πρόσφυση με τη μήτρα, και παράλληλα οδηγεί σε μείωση των Van der Waals αλληλεπιδράσεων μεταξύ των CNTs, γεγονός που διευκολύνει τον διαχωρισμό των συσσωματωμάτων [41].



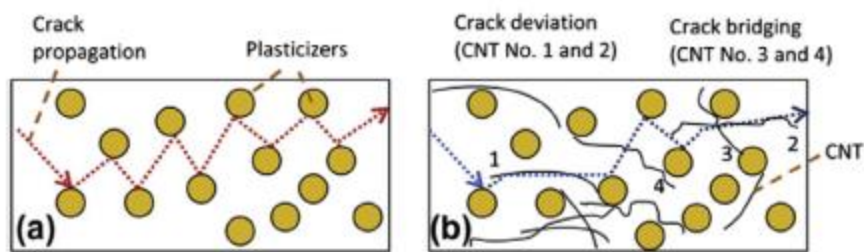
Εικόνα 2.2. Πρόσδοση καρβοξυλομάδων σε CNTs μέσω θερμικής χημικής τροποποίησης σε όξινο περιβάλλον [42]

## 2.2.2 Μηχανική Συμπεριφορά νανοσύνθετων πολυμερών

Οι Wagner et al. [43] μελέτησαν την αντοχή σε εφελκυσμό συνθέτων δι-ακρυλικής πολυουρεθάνης/MWCNTs και παρατήρησαν κατακερματισμό των νανοσωλήνων κατά την εφελκυστική δοκιμή. Το αποτέλεσμα αυτό, αναφέρουν πως, αποδεικνύει την ορθή μεταφορά του φορτίου, ενώ παράλληλα μελέτησαν την διεπιφανειακή αντοχή σε διάτμηση και τα αποτελέσματα έδωσαν αντοχή έως και 500 MPa. Σε αντίθεση με αυτά τα αποτελέσματα, έρχεται η μελέτη των Lourie et al. [44] όπου υποστηρίζουν πως οι τάσεις που δέχεται η μήτρα και η μεταφορά αυτών στους νανοσωλήνες, δεν είναι αρκετά σημαντικές για να θρυμματίσουν τους νανοσωλήνες. Αντιθέτως, το αποτέλεσμα που προκύπτει είναι οι νανοσωλήνες να αποκολλούνται από τη μήτρα (pull-out φαινόμενο) και να επέρχεται θραύση της μήτρας.

Οι Allauí et al. [45] διερεύνησαν την επίδραση MWCNTs σε ελαστική εποξειδική μήτρα και παρατήρησαν πως σε συγκεντρώσεις 1% και 4% w/w σε CNTs, οδήγησαν σε σημαντική αύξηση της εφελκυστικής αντοχής και του μέτρου ελαστικότητας. Συγκεκριμένα, για 1% περιεκτικότητα, υπήρξε αύξηση της αντοχής κατά 100% και του μέτρου ελαστικότητας κατά 200%, σε σχέση με την pristine μήτρα.

Οι Ashrafi et al. [46] κατασκεύασαν σύνθετα εποξειδικής ενισχυμένα με μονού τοιχώματος CNTs σε περιεκτικότητα 0.1 wt% και μελέτησαν την αντοχή σε κρούση και παράλληλα πραγματοποίησαν δοκιμές σκληρότητας θραύσης (Mode I) και διεπιφανειακής σκληρότητας θραύσης (Mode II). Τα αποτελέσματα των δοκιμών έδωσαν 5% μείωση στο μέγεθος της περιοχής κρούσης, 13% αύξηση στο Mode I και 28% αύξηση στο Mode II. Στην Εικόνα 2.3 δίνεται η σχηματική απεικόνιση της επίδρασης των νανοσωλήνων στη διάδοση των ρωγμών εντός της μήτρας κατά τη δοκιμή Mode I. Στην εικόνα 2.3a, με κίτρινες σφαίρες απεικονίζονται τα μόρια του πλαστικοποιητή και η διακεκομμένες γραμμές δείχνουν τη διάδοση ρωγμής εντός της μήτρας. Στην Εικόνα 2.3b, είναι η περίπτωση όπου έχουν εισαχθεί σε διασπορά μονοφλοιόκοι νανοσωλήνες και φαίνεται να επιτελούν δύο διαφορετικούς μηχανισμούς. Ο πρώτος είναι η γεφύρωση των ρωγμών (3 και 4) και ο δεύτερος είναι η εξαναγκασμένη απόκλιση της πορείας διάδοσης (1 και 2).

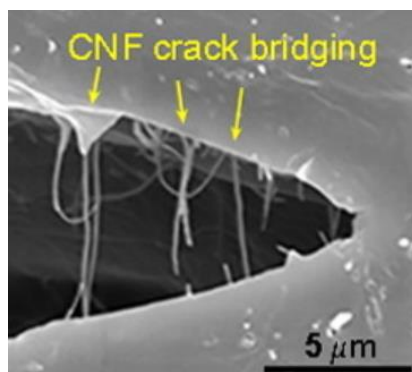


Εικόνα 2.3. Σχηματική απεικόνιση της διάδοσης ρωγμών στο bulk ρητίνης: (a) χωρίς ενίσχυση, (b) με προσθήκη SWCNT [46]

Οι Liu et al. [47] πραγματοποίησαν βιβλιογραφική ανασκόπηση σύνθετων υλικών εποξειδικής ρητίνης ενισχυμένων με νανοδομές άνθρακα. Παραθέσαν, πως σύμφωνα με τους Zhao et al. [48], η προσθήκη 0.5 wt% CNTs τροποποιημένων με αμινομάδες, ( $\alpha$ -CNT) σε εποξειδική ρητίνη αυξάνει το μέτρο ελαστικότητας, την δύναμη εφελκυσμού και μέτρο αποθήκευσης (storage modulus) κατά 30%, 25% και 10% αντίστοιχα. Ο λόγος είναι η αυξημένη τιμή της επιφανειακής ενέργειας των  $\alpha$ -CNT και η βελτιωμένη ικανότητα διαβροχής με την ρητίνη.



Οι Ladani et al. [49] μελέτησαν την ενέργεια θραύσης νανοσύνθετων εποξειδικής ρητίνης ενισχυμένα με νανοϊνες άνθρακα και γραφενίου (Graphene Nano Sheets-GNSs) σε διάφορες περιεκτικότητες κατά βάρος. Παρατήρησαν πως τα σύνθετα με 0.5 wt %, είτε σε CNFs είτε σε GNSs, παρουσίασαν βελτίωση κατά 200% σε σχέση με την πρωταρχική ρητίνη. Σε δεύτερη δουλειά των Ladania et al. [50], σημαντική βελτίωση παρουσίασε η ενέργεια θραύσης, έως και 40%, όταν οι νανοϊνες απέκτησαν προσανατολισμό, μέσω εφαρμογής AC ρεύματος εγκάρσια στη κατεύθυνση διάδοσης των ρωγμών πριν και κατά την διαδικασία της σκλήρυνσης της εποξειδικής ρητίνης. Συγκεκριμένα, η βελτίωσης της ενέργειας θραύσης, μέσω του προσανατολισμού των νανοδομών, σχετίζεται με εσωτερικούς (διεπιφανειακή αποκόλληση, ύπαρξη κενών) και εξωτερικούς (pull-out, γεφύρωση ρωγμών) μηχανισμούς. Στην Εικόνα 2.4 παρουσιάζεται η εικόνα SEM της γεφύρωσης ρωγμής από CNFs. Συγκρίνοντας τις ενέργειες θραύσης, μέσω μοντελοποίησης, των δύο νανο-δομών (GNPs και CNFs), κατέληξαν πως οι νανοϊνες αυξάνουν την σκληρότητα του συνθέτου.



Εικόνα 2.4. Εικόνα SEM γεφύρωσης ρωγμής με περιεκτικότητα 1 wt% CNFs σε σύνθετο εποξειδικής ρητίνης/CNF [50]

## 2.3 Σύνθετα Πολυμερή ενισχυμένα με ίνες Άνθρακα (Carbon Fiber Reinforced Polymers - CFRPs)

### 2.3.1 Επίδραση της επιφανειακής τροποποίησης ινών άνθρακα στις μηχανικές ιδιότητες των CFRPs

Οι ίνες έχουν την δυνατότητα να φέρουν εφελκυστικό φορτίο όταν αυτό εφαρμόζεται παράλληλα του μήκους αυτών. Όταν όμως ενσωματώνονται σε μια μήτρα, είναι αυτές που προσδίδουν την εφελκυστική, θλιπτική, καμπτική δυσκαμψία και αντοχή στο τελικό σύνθετο. Οι μηχανικές ιδιότητες ενός ινώδους σύνθετου υλικού εξαρτώνται κατά ένα μεγάλο ποσοστό από την επιτυχή μεταφορά των τάσεων που δέχεται η μήτρα στις ίνες και τη μεταφορά αυτών από ίνα σε ίνα. Καθώς το μέτρο ελαστικότητας της μήτρας με αυτό της ίνας διαφέρουν κατά πολύ, μετατρέπουν μια ψαθυρή ρητίνη σε ένα ανθεκτικό σύνθετο υλικό. Για τον λόγο αυτό, η πρόσφυση της μήτρας με το ενισχυτικό μέσο (μικρομηχανική) είναι πολύ σημαντική καθώς προσδιορίζει τελικά τις μακρομηχανικές ιδιότητες του συνθέτου.

Στην περίπτωση των ινών άνθρακα, όταν χρησιμοποιούνται ως ενίσχυση σε πολυμερικές μήτρες, οι μηχανικές ιδιότητες του συνθέτου περιορίζονται, δεδομένης της χαμηλής χημικής συγγένειας των ινών

άνθρακα με το πολυμερές. Ο λόγος είναι η εγγενώς χαμηλή διεπιφανειακή πρόσφυση μεταξύ ίνας άνθρακα και μήτρας. Η χημική αδράνεια της επιφανείας των ινών προκύπτει από τις υψηλές θερμοκρασίες στις οποίες εκτίθενται κατά το στάδιο της ανθρακοποίησης/γραφιτοποίησης. Τα εξωτερικά γραφιτικά επιπέδα στην ίνα επιφέρουν επιφανειακή λιποφοβικότητα και μειωμένη τραχύτητα.

Απαιτείται λοιπόν, η ύπαρξη δευτερευόντων δεσμών Van der Waals και υδρογόνου μεταξύ ινών και μήτρας, έτσι ώστε να επιτευχθεί η βέλτιστη διαβροχή και πρόσφυση. Για τους λόγους αυτούς χρησιμοποιούνται μέθοδοι επιφανειακής τροποποίησης των ινών, με σκοπό την πρόσδοση λειτουργικών ομάδων για την αύξηση της χημικής συγγένειας, καθώς και αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειας των ινών [51] [52].

Για την βελτίωση της πρόσφυσης μεταξύ ινών άνθρακα και μήτρας σε ένα σύνθετο, διάφορες τεχνικές επιφανειακής επεξεργασίας ακολουθούνται, συνήθως μετά το στάδιο της ανθρακοποίησης. Οι τεχνικές επιφανειακής επεξεργασίας χωρίζονται σε 3 βασικές κατηγορίες: (i) “Υγρές” χημικές μεθόδους τροποποίησης (ii) “Ξηρές” τεχνικές τροποποίησης και (iii) τροποποίηση “Πολλαπλής-κλιμάκας” [51].

## 2.3.2. Τεχνικές Επιφανειακής Τροποποίησης Ινών Άνθρακα

### 2.3.2.1. Υγρές Μέθοδοι

#### (α) “Κολλαρίσμα” : Εφαρμογή λεπτής στρώσης πολυμερούς στην επιφάνεια των ινών (sizing)

Η εφαρμογή μέσου κολλαρίσματος στην επιφάνεια των ινών, όχι μόνο προστατεύει τις ίνες κατά τη διάρκεια χειρισμού τους, αλλά εξασφαλίζει καλή διαβροχή με την υγρή ρητίνη κατά την κατασκευή των συνθέτων. Τέλος, δρα ως ενισχυτής προσκόλλησης που ενισχύει την πρόσφυση με τη μήτρα, και κατ’ επέκταση τις τελικές μηχανικές ιδιότητες του συνθέτου, καθώς δημιουργεί χημική σύνδεση στη διεπιφάνεια. Ωστόσο, σε κάποιες περιπτώσεις γίνεται διάχυση του μέσου στη μήτρα με αποτέλεσμα να οδηγήσει στη μείωση της διεπιφανειακής αντοχής. Οι λειτουργικές ομάδες του μέσου κολλαρίσματος απορροφούνται από την επιφάνεια των ινών, εμποδίζοντας την διάχυση της μήτρας κατά την κατασκευή των συνθέτων, με αποτέλεσμα την αδύναμη διεπαφή ινών/μήτρας. Οπότε, η συμβατότητα ινών/μέσου κολλαρίσματος είναι απαραίτητη για την τελική πρόσφυση μεταξύ ενισχυτικού μέσου και μήτρας.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, προτιμάται να χρησιμοποιούνται ίδιας χημικής σύστασης κολλαρίσματα με το είδος της μήτρας, για την εξασφάλιση χημικής συμβατότητας. Παραδείγματος χάρη, οι περισσότερες από τις εμπορικά διαθέσιμες ίνες, χρησιμοποιούν μέσο κολλαρίσματος χημικώς συμβατό με εποξειδικές ρητίνες, χωρίς να δηλώνουν τη μέθοδο επιφανειακής κατεργασίας που χρησιμοποιήθηκε [51], [53]. Η απόθεση γίνεται μέσω διαλυμάτων ή γαλακτωμάτων. Αρχικά, οι ίνες τροποποιούνται επιφανειακά μέσω της διαδικασίας ανοδικής οξειδωσης (η οποία κατατάσσεται στις οξειδωτικές επεξεργασίες υγρής φάσης), προσδίδοντας οξυγονούχες λειτουργικές ομάδες έτσι ώστε να ενισχυθεί η επιφανειακή ενέργεια και δραστηριότητα. Στη συνέχεια, περνάνε μέσα από ένα λουτρό, αποτελούμενο από οργανικά πολυμερή συστατικά, και εμποτίζονται. Η ξήρανση αυτών επιτυγχάνεται με μέτριες θερμικές κατεργασίες.

Η τελική ποσότητα εμποτισμού πρέπει να αντιστοιχεί σε 0.5 έως 1.5% του βάρους της ίνας και το τελικό πάχος της στρώσης είναι περίπου στα εκατοντάδες νανόμετρα [20]. Σημαντικός παράμετρος, επίσης, αποτελεί το μοριακό βάρος του μέσου. Ένα μέσο με χαμηλό μοριακό βάρος μπορεί να δημιουργήσει μια μαλακή περιοχή διασύνδεσης, ενώ εκείνο με υψηλότερο μοριακό βάρος προκύπτει λιγότερο συμβατό με

τη μήτρα. Αυτό συμβαίνει επειδή η συγκέντρωση των αλυσίδων στην διεπιφάνεια αυξάνεται με την αύξηση του μοριακού βάρους, εμποδίζοντας την διάχυση της μήτρας στις ίνες, οδηγώντας σε θραύση χημικών δεσμών και επιδεινώνοντας τις μηχανικές ιδιότητες [53].

#### (β) Οξειδωτικές επεξεργασίες υγρής φάσης (wet oxidation)

Στη μέθοδο οξείδωσης σε υγρή φάση, χρησιμοποιούνται ισχυρά διαλύματα οξέων, όπως όξινο διχρωμικό κάλιο ( $K_2Cr_2O_7$ ), όξινο υπερμαγγανικό κάλιο ( $KMnO_4$ ), υπεροξείδιο του υδρογόνου ( $H_2O_2$ ), μαλεϊκός ανιδρίτης ( $C_2H_2(CO_2)O$ ), υποχλωριούχο οξύ ( $HOCl$ ) και νιτρικό οξύ ( $HNO_3$ ), που είναι το πλέον διαδεδομένο [23]. Ο μηχανισμός της τροποποίησης περιλαμβάνει την διάβρωση της επιφανείας των ινών και την εισαγωγή δραστικών ομάδων με σκοπό τη βελτίωση της πρόσφυσης. Οι Langston et al. πραγματοποίησαν επεξεργασία με νιτρικό οξύ σε ίνες άνθρακα υψηλής αντοχής (AS4) και παρατήρησαν πως οι αλλαγές προκύπτουν σε στάδια. Το πρώτο στάδιο σχετίζεται με την επιφανειακή τροποποίηση, όπου οι μεταβολές της επιφανείας είναι εμφανείς μέσω της αύξησης των λειτουργικών ομάδων, άρα και αύξηση της πολικότητας. Στο στάδιο αυτό αυξάνεται και η αντοχή έως και 20% σε σχέση με την ατροποποίητη. Με το πέρας του χρόνου, μεταπίπτει στο δεύτερο στάδιο, όπου η επιφανειακή χημεία και αντοχή των ινών σταθεροποιούνται και η συνολική διάμετρος αρχίζει να μειώνεται ως αποτέλεσμα της απώλεια μάζας σε άνθρακα. Συγκεκριμένα μετά από 40 λεπτά η μάζα είχε μειωθεί κατά 9.1 %. Παράλληλα, αναφέρθηκε πως η μεταβολή των ιδιοτήτων σχετίζεται με την μικροδομή των ινών [54].

Οι Pittman et al. πραγματοποίησαν οξείδωση ινών σε διάλυμα νιτρικού οξέος 70% στους 115°C σε διάφορους χρόνους παραμονής, από 0 έως 90 λεπτά, για πρόσδοση καρβοξυλομάδων. Παρατήρησε πως οι λειτουργικές ομάδες προσδένονταν σε προτιμητέα γραφικά επίπεδα της επιφανείας, όπως αυλάκια, πόροι ή εγκοπές που λειτουργούν ως ενεργά κέντρα. Η οξείδωση σε βασικά επίπεδα είναι πιο αργή, οδηγώντας σε χαμηλότερες πυκνότητες επιφανειακών όξινων ομάδων. Μετά από μια μικρή περίοδο οξείδωσης ο μέσος όρος όξινων ομάδων ανά μονάδα επιφανείας δεν αλλάζει πολύ [55].

Συμπερασματικά, η επιτυχής οξειδωτική επεξεργασία των ινών υγρής φάσης, εξαρτάται από την πρόδρομη ύλη των ινών άνθρακα, την θερμική επεξεργασία που έχουν υποστεί καθώς και τον χρόνο παραμονής στο όξινο διάλυμα.

#### (γ) Μέθοδος ηλεκτροχημικής οξείδωσης (Electrochemical Oxidation)

Στη μέθοδο ηλεκτροχημικής οξείδωσης, χρησιμοποιούνται αλκαλικά αλλά και όξινα διαλύματα, μόνο που αυτή τη φορά η οξείδωση λαμβάνει χώρα με ελεγχόμενο τρόπο. Λόγω της ευκολίας ελέγχου του βαθμού οξείδωσης, η μέθοδος αυτή έχει αποδειχθεί η πιο χρήσιμη για εμπορικές εφαρμογές. Μπορεί να γίνει γαλβανοστατικά ή ποτενσιοστατικά. Οι λειτουργικές ομάδες που συνήθως προσδίδονται στην επιφάνεια περιέχουν οξυγόνο και είναι καρβοξυλομάδες, λακτονικές και φαινόλες. Οι ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι υδατικά διαλύματα  $NaOH$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $KNO_3$  και διάφορα αμμωνιακά άλατα. Η τάση της οξείδωσης εναλλάσσεται μεταξύ χαμηλών και υψηλών τιμών, παραδείγματος χάρη 0.5 έως 5 Volts, και η διαδικασία είναι συνεχής [56]. Μέσω πειραμάτων διεπιφανειακής τάσης διάτμησης (interfacial shear strength test- IFSS) παρατηρήθηκε πως οι τελικές ιδιότητες των ινών εξαρτώνται από την τιμή της εφαρμοζόμενης τάσης, την συγκέντρωση και των οξέων/αλκαλίων στο διάλυμα. Συγκεκριμένα, ο Gulyas et al. κατέληξε πως για χαμηλές τάσεις, με ανθρακικό αμμώνιο και όξινο ανθρακικό αμμώνιο σε περιεκτικότητα 20%, οδήγησαν σε αύξηση του IFSS. Στον Πίνακα 2.2 παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα των δοκιμών [57].

Σε πρόσφατα ευρήματα του εργαστηρίου Rnano , Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. [22] επιτεύχθηκε προσάρτηση οξυγονούχων λειτουργικών ομάδων σε υφάσματα ινών άνθρακα με την μέθοδο ηλεκτροχημικής οξειδωσης. Χρησιμοποιήθηκε υδατικό διάλυμα H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5% και εύρος τάσης από -3 έως 3 V. Από διαγράμματα βολταμογραφήματος, παρατηρήθηκε οξείδωση των γραφιτικών επιπέδων σε σχηματισμό γραφιτικών οξειδίων στα 1.7 V, καθώς και εμφωλιασμός θεικών ανιόντων. Κατά την αναγωγή, στα -1.1 V, λαμβάνει χώρα η αναγωγή των σχηματισμένων οξειδίων, με αποτέλεσμα να παραμένουν τελικά οξυγονούχες ομάδες στην επιφάνεια (καρβοξυλομάδες και καρβονυλομάδες). Η μηχανική απόκριση σε κάμψη και διάτμηση των συνθέτων που κατασκευάστηκαν με τα τροποποιημένα υφάσματα έδειξαν αύξηση κατά 12.48% και 28,7% αντίστοιχα, σε σχέση με σύνθετα με μη τροποποιημένα υφάσματα.

Πίνακας 2.2. Αποτελέσματα διεπιφανειακής τάσης διάτμησης συνθέτων εποξειδικής μήτρας με ίνες άνθρακα που έχουν υποστεί ηλεκτροχημική οξείδωση σε διαφορετικές συνθήκες. [57]

Ηλεκτρολύτες	Συγκέντρωση (wt %)	Τάση (Volt)	IFSS (MPa)
Pristine	-	-	17.3 ± 2.8
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	20	0.5	18.8 ± 2.5
NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	20	0.5	17.1 ± 2.1
HNO <sub>3</sub>	3	0.5	23.1 ± 4.6
	3	5.0	29.3 ± 8.6
	20	0.5	36.0 ± 14.2
	20	5.0	25.8 ± 8.8
NaOH	3	5.0	23.7 ± 5.7
	5	5.0	23.8 ± 4.9
	10	5.0	25.7 ± 3.5
	20	0.5	37.7 ± 8.6
	20	1.0	32.6 ± 7.8
	20	2.0	29.0 ± 3.8
	20	5.0	27.5 ± 5.9
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	5.0	29.0 ± 4.8
	5	5.0	25.6 ± 5.1
	10	5.0	30.1 ± 4.2
	20	0.5	20.6 ± 7.6
	20	1.0	23.0 ± 3.0
	20	2.0	27.8 ± 3.7
	20	2.0	36.0 ± 9.6

#### (δ) Μέθοδος Ηλεκτροπολυμερισμού (Electropolymerization)

Με τη μέθοδο του ηλεκτροπολυμερισμού είναι δυνατή η δημιουργία μιας ομογενούς πολυμερικής επίστρωσης στην επιφάνεια των ινών με επιθυμητές λειτουργικές ομάδες. Θεωρείτε ένας βελτιωμένος τρόπος κολλαρίσματος, καθώς η επικάλυψη του πολυμερούς είναι ελεγχόμενη, δίνοντας συγκεκριμένο πάχος, ομοιογένεια και λειτουργικότητα, ανάλογα με τις συνθήκες της πειραματικής διαδικασίας όπως τάση ρεύματος, συγκέντρωση μονομερούς και ηλεκτρολύτη, αδρανή ατμόσφαιρα, κ.α. Η αρχή λειτουργίας είναι παρόμοια με αυτή της ηλεκτροχημικής οξειδωσης, καθώς πριν από την απόθεση της πολυμερικής στρώσης, λαμβάνει χώρα ηλεκτροχημική οξείδωση για αύξηση της επιφανειακής

τραχύτητας και πρόσδοση ενεργών θέσεων και στη συνέχεια εφαρμόζονται ανοδικά και καθοδικά ρεύματα εντός του κελιού ηλεκτροπολυμερισμού [58].

Οι Kainourgios et al. [59] πραγματοποίησαν δοκιμές ηλεκτροπολυμερισμού σε δεσμίδες ινών άνθρακα ποτενσιοστατικά, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με μονομερή βινυλικού οξέος, μεθακρυλικού οξέος, ακρυλονιτριλίου και Ν-βινυλοπυρρολιδόνης. Οι ίνες παρουσίασαν αυξημένη διαβροχή σε υγρή ρητίνη και όλα τα σύνθετα κατέδειξαν σημαντική αύξηση στην τελική αντοχή εφελκυσμού σε σχέση με ένα σύνθετο ενισχυμένο με ατροποποιητές ίνες, δηλώνοντας επιτυχή πρόσφυση. Τέλος, καταλήξαν πως με τη μέθοδο αυτή μπορεί να αυξηθεί σημαντικά η επιφανειακή δραστηριότητα των ινών. Οι Harris et al. [60] μέσω δυναμικής μηχανικής ανάλυσης (Dynamic Mechanical Analysis-DMA), παρατήρησαν πως σε πολυμερή σύνθετα ενισχυμένα με ηλεκτροπολυμερισμένες ίνες, η ανάπτυξη ενδιάμεσης στρώσης, απορροφά την ενέργεια που συσσωρεύεται στις ακμές των ρωγμών, εξαλείφοντας τις τάσεις κοντά στην ίνα. Οι Semitekolos et al. [61] πραγματοποίησαν ηλεκτροπολυμερισμό πολύ-μεθακρυλικού οξέος (PMMA) σε υφάσματα ινών άνθρακα, καθώς ο σχηματισμός δεσμού υδρογόνου μεταξύ καρβοξυλομάδων του PMMA και υδροξυλίων της εποξειδικής ρητίνης ενισχύει την επιφανειακή πρόσφυση. Τα αποτελέσματα των μακρο-μηχανικών δοκιμών σε σύνθετα εποξειδικής μήτρας με τροποποιημένα και ατροποποιημένα υφάσματα, έδειξαν αύξηση στην αντοχή σε κάμψη κατά 14%, καθώς επίσης και στη διαστρωματική τάση διάτμησης (Interlaminar Shear Strength-ILSS) της τάξης του 36%.

#### 2.3.2.2. Ξηρές Μέθοδοι

##### (α) Οξειδωση αέριας φάσης O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> (Air Oxidation)

Η ξηρή οξειδωση χρησιμοποιεί αέρια όπως ατμοσφαιρικό αέρα, οξυγόνο (O<sub>2</sub>), όζον (O<sub>3</sub>) ή διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) ως οξειδωτικά μέσα. Η οξειδωση αέριας φάσης χρησιμοποιείται για την αύξηση της τραχύτητας της επιφανείας των ινών άνθρακα, ώστε να βελτιωθεί η πρόσφυση. Ο ατμοσφαιρικός αέρας είναι το πιο σύνηθες αέριο που χρησιμοποιείται, καθώς οι ίνες άνθρακα σε υψηλές θερμοκρασίες, με παρουσία αέρα, οξειδώνονται.

Οι Tong et al. [62] όμως παρατήρησαν πως ίνες άνθρακα βασισμένες σε πολύ-ακρυλονιτρίλιο, όταν εκτεθούν σε θερμοκρασίες 400-700°C, αυξάνοντας την θερμοκρασία, η αντοχή τους μειώνεται. Η πυκνότητα αυξήθηκε, πιθανώς λόγω της αντίδρασης του οξυγόνου με τον άνθρακα, με ταυτόχρονη μείωση της διαμέτρου, οδηγώντας σε απώλεια γραφιτικής μάζας. Το μέγεθος του κρυσταλλικού γραφίτη στα εξωτερικά τοιχώματα μειώνεται, λόγω της καύσης, οδηγώντας σε οξειδωση των εσωτερικών γραφιτικών επιπέδων της ίνας. Συμπερασματικά, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία οξειδωσης, τόσο περισσότερη απώλεια μάζας προκύπτει, υποβαθμίζοντας τις ιδιότητες των ινών.

##### (β) Μέθοδος τροποποίησης με πλάσμα ( Plasma Modification)

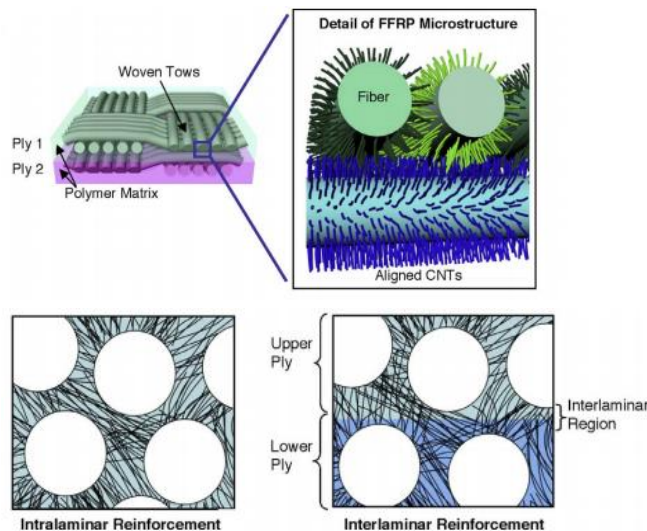
Η μέθοδος επιφανειακής τροποποίησης ινών άνθρακα με πλάσμα για την βελτίωση της πρόσφυσης μεταξύ ινών και μήτρας, έχει κεντρίσει το επιστημονικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια. Η τροποποίηση ινών άνθρακα, με έκθεση αυτών σε περιβάλλον πλάσματος, μεταβάλλει φυσικοχημικά τα επιφανειακά γραφιτικά επίπεδα των ινών εισάγοντας λειτουργικές ομάδες χωρίς να επηρεάσουν τις μηχανικές ιδιότητες του bulk. Συγκεκριμένα, οι ελεύθερες ρίζες και τα ηλεκτρόνια που δημιουργούνται στο πλάσμα, συγκρούονται με την εκτεθειμένη επιφάνεια του υλικού, προκαλώντας ρήξη των ομοιοπολικών δεσμών, και δημιουργία ελευθέρων ριζών. Το πλάσμα συνήθως αποτελείται είτε από ανόργανα αέρια όπως αργό, ήλιο, άζωτο και υδρογόνο και οξυγόνο, το οποίο οδηγεί στην εμφύτευση ατόμων, τη

δημιουργία ριζών και εγγάραξης στις ίνες, είτε από οργανικά αέρια όπως υδρογονάνθρακες και αλκυλοσιλάνια, που οδηγούν σε αντιδράσεις σχηματισμού πολυμερών. Το πλάσμα αερίου μπορεί να παραχθεί με την εισαγωγή του επιθυμητού αερίου σε έναν θάλαμο κενού, με πίεση από 0.1 -10 Torr, και στη συνέχεια διέγερση του αερίου με ραδιοσυχνότητες [21]. Σε σχέση με άλλες τεχνικές επιφανειακής μορφοποίησης, η ψυχρή επεξεργασία πλάσματος συνίσταται για τις ίνες άνθρακα, καθώς επιτρέπει σε μεγάλο βαθμό τον έλεγχο ανεπιθύμητων οδών αντίδρασης.

Οι Tiwari et al. [56] επεξεργάστηκαν υφάσματα ινών άνθρακα με ψυχρή απομακρυσμένη επεξεργασία πλάσματος αζώτου/οξυγόνου και κατασκεύασαν σύνθετα θερμοπλαστικά πολυμερή, παρατηρώντας αύξηση της τιμής του ILSS. Οι Ereden et al. [63] χρησιμοποίησαν την τεχνική συνεχούς ατμοσφαιρικής οξείδωσης με πλάσμα (Atmospheric Plasma Oxidation-APO), εισάγοντας οξυγονούχες ομάδες στην επιφάνεια των ινών για την επίτευξη ενίσχυσης της διεπιφανειακής αντοχής. Μετρήσεις διαβροχής και ζ-δυναμικού, έδειξαν αυξημένη υδροφιλικότητα, εξ' αιτίας των πολικών οξυγονούχων ομάδων, οι οποίες δίνουν μεγαλύτερες τιμές στην επιφανειακή ενέργεια των ινών. Η τιμή του IFSS αυξήθηκε από τα 40 στα 83 MPa.

### 2.3.2.3. Ανάπτυξη “Πολλαπλής” Κλίμακας- ιεραρχικών δομών

Τα τελευταία χρόνια, έχει δημιουργηθεί το ενδιαφέρον για ανάπτυξη ιεραρχικών δομών, όπως νανοσωλήνες/ νανοϊνες άνθρακα, στην επιφάνεια ινών άνθρακα. Δεδομένου της υψηλής αντοχής των δομών αυτών, είναι αρκετά υποσχόμενες ως προς τη βελτίωση της διεπιφανειακής αντοχής μεταξύ ίνας και μήτρας, καθώς προσφέρουν πλευρική υποστήριξη, σαν συνέπεια του αυξημένου συντελεστή διάτμησης. Επίσης, οι νανοδομές άνθρακα μπορεί να παρέχουν πλεονεκτήματα καθώς είναι χημικά συναφείς με τις ίνες. Οι ίνες επικαλύπτονται από ένα δίκτυο νανοσωλήνων, και με αυτό τον τρόπο ενισχύετε η ενδοεπιφανειακή και διεπιφανειακή αντοχή σε πολυστρωματικά σύνθετα, δίνοντας επίσης σε αυτά πολύ-λειτουργικά πλεονεκτήματα, όπως αυξημένη ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα [60]. Οι Wicks et al. [64], στη μελέτη τους, αναφέρθηκαν στο μηχανισμό που συντελεί στη βελτίωση της πρόσφυσης. Συγκεκριμένα, καθώς τα μικροσκοπικά διάκενα που προκύπτουν στα σημεία πλέξης των ινών ή μεταξύ των στρώσεων αποτελούν τις κύριες πηγές αστοχίας όσον αφορά την διαστρωματική αποκόλληση και διάδοση των ρωγμών, οι νανοδομές αυτές θα πρέπει να ενισχύουν τη μήτρα μικροσκοπικά κατ' αναλογία του μηχανισμού ενίσχυσης στην μακροκλίμακα. Στην Εικόνα 2.5, δίνεται η σχηματική αναπαράσταση του δικτύου νανοσωλήνων στην επιφάνεια των ινών εντός της μήτρας.

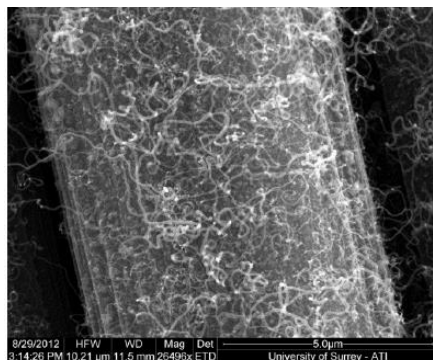


Εικόνα 2.5. Σχηματική απεικόνιση ανάπτυξης CNT στην επιφάνεια των ινών (άνω) και ενίσχυση ένδοστρωματικά και διαστρωματικά (κάτω) [64].

Οι κύριες μέθοδοι για την εισαγωγή των νανοσωλήνων πάνω στις ίνες άνθρακα είναι (i) η χημική εναπόθεση ατμών (chemical vapor deposition-CVD) [65], [66], [67], (ii) η εμπότιση των ινών σε διάλυμα που περιέχει νανοσωλήνες, [68] καθώς και (iii) η μη-ομοιοπολική αλληλεπίδραση (ηλεκτροφορητικά) μεταξύ νανοσωλήνων/ τροποποιημένων ινών μέσα σε διάλυμα (Electrophoretic Deposition- EPD) [69]. Η προτιμώμενη μέθοδος είναι η CVD, λόγω υψηλής απόδοσης, ευκολίας ελέγχου των παραμέτρων, δυνατότητα μεταφοράς σε βιομηχανική κλίμακα. Οι τρόποι ανάπτυξης των ιεραρχικών δομών στις ίνες με τη μέθοδο CVD ποικίλουν, καθώς η ανάπτυξη και οι τελικές ιδιότητες των ινών εξαρτώνται από τις συνθήκες ανάπτυξης (γεωμετρία αντιδραστήρα, θερμοκρασία, πρόδρομες ουσίες άνθρακα, δημιουργία αερολυμάτων) και τον τρόπο εισαγωγής των καταλυτικών σωματιδίων (μέθοδος αιωρούμενου ή υποστηριζόμενου καταλύτη) [70]- [71].

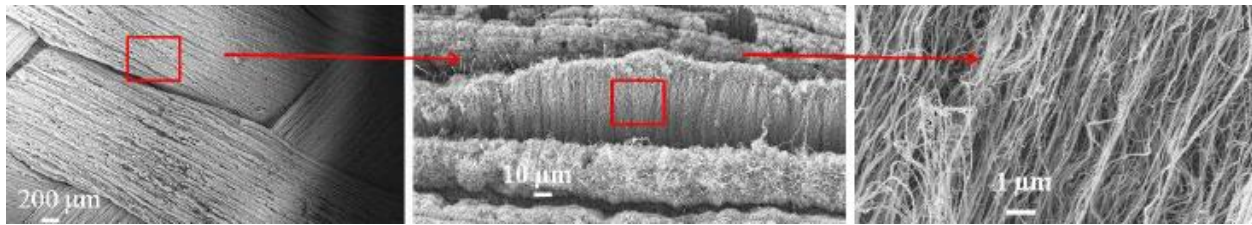
Μελέτες της επιστημονικής κοινότητας διερευνούν εκτενώς την επιτυχή ανάπτυξη των νανοδομών μέσω CVD, με κύριο μέλημα να μην προκαλεί σημαντικό αντίκτυπο στις μηχανικές ιδιότητες των ινών και παράλληλα να βελτιώνει τις τελικές ιδιότητες των συνθέτων. Στη βιβλιογραφία όμως υπάρχουν μελέτες που έχουν επιτύχει βελτίωση της πρόσφυσης μεταξύ ίνας και μήτρας, χωρίς να υποβαθμιστούν οι ιδιότητες της φέροντος ενίσχυσης.

Οι Rozegic et al. [72], δημοσίευσαν στην εργασία τους επιτυχή ανάπτυξη εναγκαλισμένων νανοσωλήνων περιμετρικά των ινών, η οποία παρέπεμπε σε “νεφέλωμα” (“Fuzzy network”), όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.6. Η ανάπτυξη ενός fuzzy network στις ίνες άνθρακα, θεωρείται πετυχημένη διαμόρφωση, καθώς επιτυγχάνεται ομοιόμορφα, σε όλο το υλικό, η ενίσχυση των ηλεκτρικών και θερμικών ιδιοτήτων των ινών και κατ’ επέκταση και των σύνθετων υλικών, των οποίων τα υφάσματα αυτά προορίζονται ως ενισχυτικό μέσο.



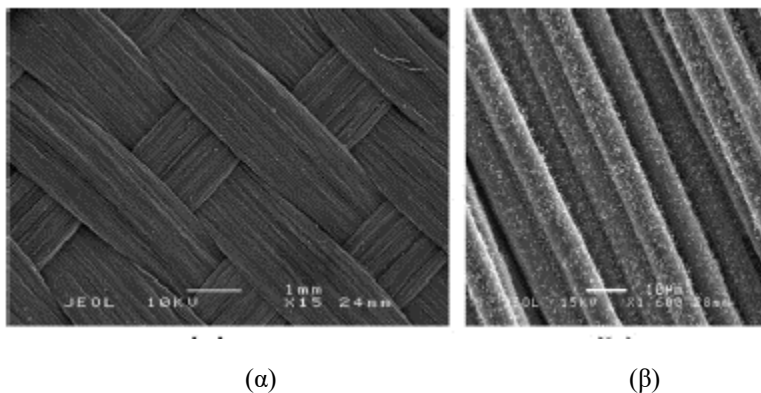
Εικόνα 2.6 Εικόνα SEM ανάπτυξης “Fuzzy network” νανοσωλήνων άνθρακα σε ίνα άνθρακα [72]

Οι Patel et al. [70], δημοσίευσαν την επιτυχή ανάπτυξη προσανατολισμένων νανοσωλήνων άνθρακα σε υφάσματα ινών άνθρακα μέσω CVD. Παρατήρησαν πως για την βελτιστοποίηση της διαδικασίας και ομοιογενούς επικάλυψης των ινών, οι παράμετροι που παρουσιάζουν την περισσότερη επίδραση στην ανάπτυξη είναι η ροή τροφοδοσίας των πρόδρομων ουσιών και η ροή του φέροντος αερίου. Στην Εικόνα 2.7, παρατηρείται η επιτυχής ανάπτυξη των προσανατολισμένων δεσμίδων CNTs στη επιφάνεια του υφάσματος.



Εικόνα 2.7. Ανάπτυξη προσανατολισμένων δεσμίδων νανοσωλήνα άνθρακα μέσω θερμικής χημικής εναπόθεσης ατμών [70]

Οι Kepple et al. [73] ανέπτυξαν πολυφλοιϊκούς νανοσωλήνες στην επιφάνεια υφασμάτων άνθρακα, με την μέθοδο CVD, με νικέλιο ως καταλύτη (εναποτιθέμενο στην επιφάνεια) και ακετυλένιο ως πρόδρομη ουσία στους 820°C σε ατμόσφαιρα αργού. Για την μελέτη της αντοχής σε θραύση των συνθέτων με εποξειδική ρητίνη ως μήτρα, πραγματοποίησε δοκιμές σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D 5528. Τα αποτελέσματα έδωσαν αύξηση κατά 50%, χωρίς να παρουσιάζεται αλλαγή στη δυσκαμνία των δοκιμίων. Οι Koissin et al. [74], με τη μέθοδο CVD ανέπτυξαν νανοσωλήνες στην επιφάνεια υφασμάτων (Εικόνα 2.8) και στη συνέχεια πραγματοποίησαν δοκιμές σε σύνθετα με εποξειδική ρητίνη και πολυφαινυλοσουλφιδίου (Polyphenylene Sulfide-PSS) για τη μελέτη διαστρωματικής δύναμης θραύσης  $G_{IC}$ , σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D 5528.



Εικόνα 2.8. Εικόνες SEM: (α) Τροποποιημένου με νανοϊνες υφάσματος, (β) μεγέθυνση της ανάπτυξης στην επιφάνεια των ινών [74]

Για την ανάπτυξη των νανοϊνών ακολούθησαν τη μέθοδο του υποστηριζόμενου καταλύτη, όπου το ύφασμα εμβαπτίστηκε σε διάλυμα ακετόνης που περιείχε άλας νιτρικού νικελίου. Το ύφασμα αφέθηκε προς ξήρανση και εισάχθηκε στον αντιδραστήρα. Πριν την τροφοδοσία της πρόδρομης ένωσης άνθρακα, μετέτρεψαν το άλας σε νανοσωματίδια νικελίου, μέσω αναγωγής στους 600°C, παρουσία υδρογόνου. Την ίδια θερμοκρασία διατήρησαν και για την ανάπτυξη των νανοϊνών. Από τις μετρήσεις  $G_{IC}$  των συνθέτων, παρατήρησαν πως απαιτείται υψηλότερη δύναμη ως προς των διαχωρισμό των στρώσεων που έχουν ανεπτυγμένες νανοϊνες σε σχέση με υφάσματα που δεν είχαν υποστεί ανάπτυξη, και πως η in-situ ανάπτυξη ενισχύει την σκληρότητα των συνθέτων.



## Κεφάλαιο 3. Ηλεκτρική Απόκριση Σύνθετων Υλικών Πολυμερικής Μήτρας ενισχυμένα με υλικά άνθρακα

Ο όρος αυτο-διάγνωση ή αυτο-αίσθηση ενός υλικού, σχετίζεται με την ικανότητα του υλικού αυτού να μπορεί να «αισθανθεί» τις αλλαγές τις οποίες υφίσταται όταν υπόκειται σε εξωτερικό φορτίο, όπως υπό εφελκυστική τάση και παραμόρφωση, αλλαγή της θερμοκρασίας του κ.α. Ένα σύνθετο υλικό με ιδιότητες αυτο-διάγνωσης θεωρείται πολύ-λειτουργικό, όταν έχει την ικανότητα να αισθάνεται τις αλλαγές που προκύπτουν, κατ' επέκταση να θεωρείται κατάλληλο για την «παρακολούθηση υγείας» του (health monitoring) στις εφαρμογές που χρησιμοποιείται [75].

Στην περίπτωση σύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας, το υλικό της μήτρας είναι μονωτικό ( $\rho \approx 10^{20} \Omega m$ ) [76]. Για να αυξήσουμε την αγωγιμότητα της χρειάζεται να προστεθεί αγωγίμο ενισχυτικό υλικό, σε ποσοστό ώστε να ξεπεράσει το κατώφλι αγωγιμότητας και να αποκτηθεί αγωγιμότητα. Υπάρχουν διάφορα είδη αγωγίμων πρόσθετων που έχουν χρησιμοποιηθεί για την πρόσδοση αγωγιμότητας σε μονωτικές μήτρες, όπως αγωγήμη μεταλλική σκόνη, σκόνη ενεργού άνθρακα [33], ίνες άνθρακα (κοντές ή μακριές) ή/ και νανοδομές άνθρακα όπως νανοϊνες και νανοσωλήνες άνθρακα [45]. Τα αγωγήμα αυτά πρόσθετα “κατασκευάζουν” ένα δίκτυο εντός της μήτρας, σύμφωνα με την θεωρία διαφυγής και όταν τα σύνθετα αυτά υπόκεινται σε κάποιου είδους καταπόνηση, το δίκτυο αυτό παραμορφώνεται και οδηγεί σε αλλαγή της ηλεκτρικής αντίστασης του συνθέτου. Το αγωγήμο δίκτυο και η επακόλουθη αλλαγή στην αντίσταση του εξαρτάται κατά μεγάλο βαθμό από το υλικό και τη γεωμετρία του αγωγίμου υλικού, την ποσότητα του και την κατανομή του εντός της μήτρας. Είναι σημαντικό λοιπόν να ελεγχθεί η ηλεκτρομηχανική συμπεριφορά των συνθέτων αυτών. Στο κεφάλαιο αυτό, θα αναλυθεί ο μηχανισμός της συμπεριφοράς αυτής και θα γίνει ανασκόπηση της υπάρχουσας βιβλιογραφίας για την κατανόηση της σχέτισης λαβανόμενου σήματος και φθοράς.

### 3.1 Ωμική Συμπεριφορά και Μέτρηση Ωμικής Αντίστασης

Ένα υλικό θεωρείται ότι παρουσιάζει ωμική αντίσταση όταν η αντίσταση του δεν εξαρτάται από την τιμή της ηλεκτρικής τάσης που εφαρμόζεται στα άκρα του, αλλά ούτε και από την ένταση του ρεύματος που το διαρρέει. Σύμφωνα με τον νόμο του Ohm, η τιμή της αντίστασης του υλικού θα δίνεται από τον λόγο της τάσης προς την ένταση που τη διαρρέει και δίνεται από τον παρακάτω τύπο:

$$R = \frac{V}{I} \quad (\Omega) \quad (3.1)$$

όπου, R η ωμική αντίσταση, V η εφαρμοζόμενη τάση και I η ένταση του ρεύματος.

Μεταβάλλοντας την εφαρμοζόμενη τάση ή την ένταση του ρεύματος, σύμφωνα με τον παραπάνω τύπο μπορούμε να διαπιστώσουμε την ωμική συμπεριφορά ενός υλικού ή ενός υπό μελέτη δοκιμίου.

Από την αντίσταση μπορούμε να υπολογίσουμε και την αγωγιμότητα G [ SI : Siemens) ,καθώς είναι το αντίστροφο της σύμφωνα με τον τύπο:

$$G = \frac{1}{R} \quad (1/\Omega) \quad (3.2)$$

Για τη μέτρηση της αντίστασης σε ένα δείγμα, το οποίο υπόκειται σε κάποιου είδους καταπόνηση, οι τιμές της αντίστασης που λαμβάνονται κανονικοποιούνται με τον τύπο:

$$\delta R = \frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R - R_0}{R_0} = \frac{R}{R_0} - 1 \quad (3.3)$$

όπου  $R_0$  είναι η ηλεκτρική αντίσταση στην αρχή του πειράματος,  $R$  η αντίσταση που λαμβάνεται κάθε χρονική στιγμή και τη διάρκεια του πειράματος και  $\delta R$  η κανονικοποιημένη (ανηγμένη) μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης.

Σε πρακτικό επίπεδο, η μέτρηση της αγωγιμότητας ή της αντίστασης απ' ευθείας είναι αρκετά πολύπλοκη. Από τον νόμο που Ohm αποδεικνύεται πως αν μετρηθεί η ηλεκτρική τάση και η ένταση του ρεύματος που διαρρέει έναν αγωγό, τότε με την διαίρεση τους, υπολογίζεται η τιμή της ωμικής αντίστασης. Κατ' επέκταση και η κανονικοποιημένη τιμή της.

Για την λήψη της ανηγμένης τιμής, απαιτούνται λοιπόν κάποιοι υπολογισμοί, όπως φαίνονται παρακάτω.

$$\delta R = \frac{R - R_0}{R_0} \rightarrow \delta R = \frac{\frac{V}{I} - \frac{V_0}{I_0}}{\frac{V_0}{I_0}} \quad (3.4)$$

Εάν ο εξοπλισμός έχει την δυνατότητα να διατηρεί σταθερή την ένταση του ρεύματος, τότε  $I = I_0$  και η (4.4) γίνεται:

$$\delta R = \frac{R - R_0}{R_0} \rightarrow \delta R = \frac{\frac{V}{I} - \frac{V_0}{I_0}}{\frac{V_0}{I_0}} = \frac{V - V_0}{V_0} \rightarrow \delta R = \delta V \quad (3.5)$$

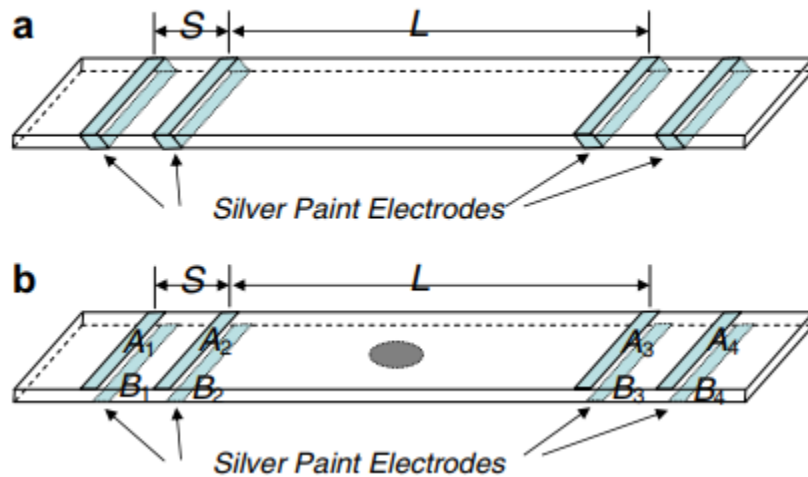
Συμπερασματικά, για την εύρεση της ανηγμένης αντίστασης, αρκεί μόνο να μετρηθεί η διαφορά δυναμικού στα άκρα της 'αντίστασης', υπό την προϋπόθεση η ένταση του ρεύματος παραμένει σταθερή. Εφαρμόζοντας σταθερό ρεύμα στα άκρα ενός δείγματος και τοποθετώντας βολτόμετρα σε διάφορα σημεία της επιφάνειάς του, λαμβάνουμε τιμές της αντίστασης σε κάθε χρονική στιγμή [77] [78].

### 3.1.1 Τρόποι Μέτρησης Ηλεκτρικής Αντίστασης

Υπάρχουν δύο βασικές τεχνικές για την μέτρηση της αντίστασης. Η πρώτη χρησιμοποιεί δύο καλώδια (τεχνική δύο επαφών-two wire sensing) και η δεύτερη τέσσερα (τεχνική τεσσάρων επαφών-four wire sensing). Στην πρώτη περίπτωση, τα καλώδια, τα οποία τοποθετούνται στα άκρα και εφαρμόζουν ρεύμα, χρησιμοποιούνται και για την μέτρηση της τάσης. Κατά αυτό τον τρόπο, πέρα από την αντίσταση του δοκιμίου, μετράτε και η αντίσταση των ηλεκτροδίων και των επαφών. Αυτό συμβαίνει καθώς η μέτρηση λαμβάνει χώρα στην άκρη των καλωδίων και όχι στα άκρα του δοκιμίου, με αποτέλεσμα να παρεμβάλλονται σε σειρά αρκετές αντιστάσεις μέχρι το δοκίμιο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, η μετρούμενη αντίσταση του δοκιμίου να έχει υψηλότερες τιμές από την πραγματική. Για την εξάλειψη του φαινομένου αυτού, χρησιμοποιείται η δεύτερη μέθοδος [78].

Στη μέτρηση τεσσάρων σημείων, δύο καλώδια χρησιμοποιούνται για να εφαρμόσουν σταθερό ρεύμα στο εξωτερικό μέρος του δοκιμίου, ενώ τα άλλα δύο τοποθετούνται στο εσωτερικό μέρος για να καταγράφουν την διαφορά τάσης. Στην Εικόνα 3.1 παρατίθεται σχηματικά η τεχνική τεσσάρων σημείων. Χρησιμοποιώντας δύο ξεχωριστά καλώδια, παρακάμπτουμε τις αντιστάσεις που παρεμβάλλονται από την πηγή του ρεύματος μέχρι το δοκίμιο, κατά τη μέτρηση της τάσης. Εάν η πυκνότητα ρεύματος μεταξύ των ηλεκτροδίων που μετράνε την τάση είναι ομοιόμορφη, η αντίσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων αυτών

μπορεί να υπολογιστεί σύμφωνα με τον νόμο του Ohm. Η απόσταση μεταξύ των επαφών, πρέπει να προσαρμόζεται καταλλήλως, ώστε η πυκνότητα του ρεύματος να παραμένει σταθερή, διαφορετικά οι μετρήσεις θα είναι ανακριβής [79]. Βιβλιογραφικά, η μέθοδος των τεσσάρων επαφών χρησιμοποιείται για την μέτρηση της αλλαγής της ηλεκτρικής αντίστασης ινωδών σύνθετων υλικών που προκύπτει από λόγω βλάβης όπως είναι η αποκόλληση των στρωμάτων από διαδοχικές διεισδύσεις (indentations) ή κρούσεις (impacts) [80], [81].



Εικόνα 3.1. Τεχνική τεσσάρων επαφών για την μέτρηση της αντίστασης σε ένα υλικό : (a) κατ' όγκο του δοκιμίου και (b) μέτρηση επιφανειακής και δια μέσου του πάχους [79]

## 3.2 Ηλεκτρική Συμπεριφορά των CFRP

Στα σύνθετα πολυμερικής μήτρας ινών άνθρακα, όπως αναφέρθηκε, η μήτρα είναι μονωτική, λ.χ. εποξειδική ρητίνη ( $\rho = 1500 \times 10^{-8} \Omega m$ ) [76], η ηλεκτρική αγωγιμότητα του συνθέτου εξαρτάται από τις ίνες ενίσχυσης. Όμως, σε αντίθεση με την αγωγιμότητα μεταλλικών υλικών που είναι ιστροπική, τα CFRP εμφανίζουν ανισότροπη ηλεκτρική συμπεριφορά. Συγκεκριμένα, αναλόγως το σημείο στο οποίο λαμβάνεται η μέτρηση, παρουσιάζουν διαφορετικές τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Ο λόγος για τις διαφορετικές λαμβάνουσες τιμές στο ίδιο υλικό, θα αναλυθεί παρακάτω. Σε αυτό το σημείο, θα πρέπει να γίνει αναφορά στον όρο ηλεκτρική αγωγιμότητα, καθώς θα αναφερθεί εκτενώς στη συνέχεια. Η αγωγιμότητα αυτή, προκύπτει από το δίκτυο και τον αριθμό των επαφών μεταξύ των ινών εντός της μήτρας και δεν πρέπει να συγχέεται με την ολική ηλεκτρική αγωγιμότητα του συνθέτου ως bulk υλικό.

### 3.2.1 Στατική Ηλεκτρική Συμπεριφορά

Για την κατανόηση της ανισότροπής ηλεκτρικής συμπεριφοράς θα πρέπει πρώτα να περιγράψει ο μηχανισμός αγωγής του ηλεκτρικού ρεύματος εντός της μήτρας. Στα CFRPs, η αγωγή, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, προκύπτει μέσω της διάδοσης του ηλεκτρικού ρεύματος στις αγωγίμες ίνες άνθρακα. Το μέγεθος της αγωγιμότητας προκύπτει από τις επαφές μεταξύ των ινών. Πιο συγκεκριμένα, η αγωγιμότητα σε ένα μια UD στρώση είναι οφιοειδής. Δεδομένης της πλέξης, οι ίνες αποκτούν κυρτότητα και έρχονται σε επαφή μεταξύ τους, δημιουργώντας ένα δισδιάστατο δίκτυο επαφών. Στα πολύστρωτα, η επαφή προκύπτει μεταξύ των κυρτωμένων ινών των στρώσεων, οδηγώντας πλέον σε τρισδιάστατο δίκτυο [82]. Οι Abry et. al. [76] μελέτησαν τα αγωγή μονοπάτια που προκύπτουν σε πολύστρωτα σύνθετα με UD ενίσχυση. Παρατήρησαν λοιπόν πως η αγωγή στα UD σύνθετα προκύπτει μέσω δύο μηχανισμών. Ο πρώτος είναι η ροή του ρεύματος στη διαμήκη διεύθυνση κατά μήκος των ινών και ο δεύτερος είναι με

αγωγή του ρεύματος στην εγκάρσια (y,z διευθύνσεις) ως αποτέλεσμα των επαφών μεταξύ γειτονικών ινών. Η αγωγή κατά μήκος των ινών (x- διεύθυνση) είναι η διαμήκης (longitudinal conductivity) και η εγκάρσια χωρίζεται σε δύο κατηγορίες ανάλογα με τη διεύθυνση μέτρησης. Στην y- διεύθυνση είναι η δια μέσου του πλάτους (through- width) και την z- διεύθυνση είναι η δια μέσου του πάχους (through-thickness conductivity).

Κατά τη διαμήκη κατεύθυνση, η αγωγή φαίνεται να είναι ανάλογη του αριθμού των αγωγίμων επαφών, ενώ στην εγκάρσια, οι αγωγίμες ιδιότητες σχετίζονται με την πυκνότητα των επαφών μεταξύ ινών. Από τη μελέτη αυτή, κατέληξαν σε μαθηματικές εξισώσεις από τις οποίες μπορεί να υπολογισθεί η διαμήκης και εγκάρσια αντίσταση ενός συνθέτου σε συνάρτηση με την θέση των επαφών που παρατίθενται στην Εικόνα 3.2.

Longitudinal resistance

Transverse resistance



Εικόνα 3.2. Τοποθέτηση επαφών σε ορθογωνικά δοκίμια για τη μέτρηση της ηλεκτρικής αντίστασης. Αριστερά: Διαμήκης ( $R_{long}$ ), Μέση: Δια μέσου του πλάτους ( $R_{tw}$ ), Δεξιά: Δια μέσου του πάχους ( $R_{tt}$ )

Οι εξισώσεις αυτές είναι οι παρακάτω:

- **Διαμήκης Αντίσταση  $R_{long}$**

$$R_{long} = \frac{\rho_f}{bhV_f}L + R_c \quad (3.6)$$

όπου,  $\rho_f$  είναι η αντίσταση της ίνας,  $L$  το μήκος μεταξύ των ηλεκτροδίων μέτρησης,  $b$  το πάχος του συνθέτου,  $h$  το πλάτος,  $V_f$  η περιεκτικότητα σε ίνες κατ' όγκο και  $R_c$  το άθροισμα των αντιστάσεων των ηλεκτροδίων και των αντιστάσεων των καλωδίων .

- **Εγκάρσια Αντίσταση**

Δια μέσου του πλάτους  $R_{tw}$  :

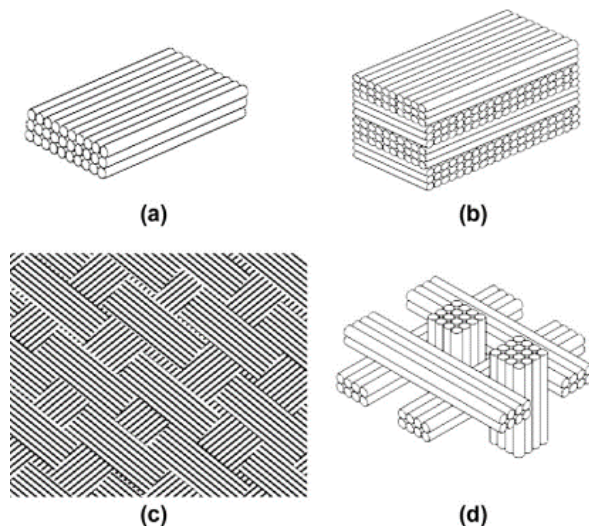
$$R_{tw} = \frac{\rho_{tw}}{hL}b + R_c \quad (3.7)$$

Δια μέσου του πάχους  $R_{tt}$  :

$$R_{tt} = \frac{\rho_{tt}}{bL}h + R_c \quad (3.8)$$

όπου,  $\rho_{tw}$  και  $\rho_{tt}$  είναι οι ειδικές ηλεκτρικές αντιστάσεις για κάθε διαμόρφωση.

Από τα παραπάνω είναι κατανοητό πως ο τρόπος διεύθυνσης ή/και πλέξης (μονής διεύθυνσης (Unidirectional-UD), απλής πλέξης, κ.α.) των ινών, η περιεκτικότητα  $i$  κατ' όγκο σε ενίσχυση και το είδος της ίνας, τα σύνθετα δίνουν διαφορετικές τιμές αγωγιμότητας [83]. Στην Εικόνα 3.3, παρουσιάζονται, ενδεικτικά, διαφορετικοί τρόποι ενίσχυσης με ίνες άνθρακα και στον Πίνακα 3.1 δίνονται πειραματικές τιμές ηλεκτρικής αντίστασης CFRPs με διαφορετικές διαμορφώσεις ενίσχυσης και περιεκτικότητας κατ' όγκο.



Εικόνα 3.3. Τέσσερις διαφορετικοί τρόποι ενίσχυσης ινών άνθρακα σε πολυμερικές μήτρες : (a) μονής κατεύθυνσης, (b) σταυρωτής κατεύθυνσης, (c) δύο διευθύνσεων πλέξη 0/90 και (d) 3 διαστάσεων ορθογώνια πλέξη [84]

Πίνακας 3.1. Τυπικές τιμές αγωγιμότητας και αντίστασης σύνθετων υλικών ενισχυμένα με ίνες άνθρακα [85]

CFRPs	Διεύθυνση Μέτρησης	Αγωγιμότητα (S/m)	Αντίσταση ( $\Omega$ m)
Unidirectional carbon fiber composite, 65% fiber volume	Διαμήκης	40 000	$2.5 \times 10^{-5}$
	Δια μέσου του πλάτους	100	$1 \times 10^{-2}$
	Δια μέσου του πάχους	40	$2.5 \times 10^{-2}$
Carbon fiber composite fibers at 0° and 90°, 65% fiber volume	Διαμήκης	16 666	$6 \times 10^{-5}$
	Διαγώνια (45°)	833	$1.2 \times 10^{-3}$
	Δια μέσου του πλάτους	16 666	$6 \times 10^{-5}$
	Δια μέσου του πάχους	1- 0.1	1 – 10
“Quasi-isotropic” carbon fiber composite, 65% fiber volume	Διαμήκης	25 000 – 33 000	$3 – 4 \times 10^{-5}$
	Δια μέσου του πάχους	106	$9.4 \times 10^{-3}$
Woven carbon fiber composite, 50% fiber volume	Διαμήκης	2 000 – 20 000	$5 – 50 \times 10^{-5}$
	Δια μέσου του πάχους	20 - 100	$1 – 5 \times 10^{-2}$
Carbon fiber filled nylon moulding, 30% fiber volume	Κατά μήκος της εφαρμογής ρεύματος	100 – 1 000	$1 – 10 \times 10^{-3}$
	Κάθετα της ροής ρεύματος	10 - 100	$10 – 100 \times 10^{-3}$

Παρατηρείται λοιπόν, πως οι τιμές της αντίστασης όταν αυτή μετράτε στην διεύθυνση των ινών είναι της τάξεως του  $10^{-5}$  και δίνει αυξημένες τιμές αγωγιμότητας. Όμως, οι τιμές που λαμβάνονται σε διαφορετικές διευθύνσεις είναι εμφανώς μικρότερες. Με αύξηση της περιεκτικότητας κατ' όγκο, αυξάνεται ο αριθμός των επαφών μεταξύ των ινών, οδηγώντας σε αυξημένες τιμές αγωγιμότητας.

Ενδιαφέρον δημιουργεί η σύγκριση ενός συνθέτου με ενίσχυση σε 0°/90° και ενός quasi-isotropic. Και τα δύο σύνθετα έχουν περιεκτικότητα 65% σε ίνες άνθρακα, όμως η ενίσχυση σε quasi-isotropic παρουσιάζει σχεδόν διπλάσιες τιμές αγωγιμότητας και η διαφορά αυτή προκύπτει από τον αυξημένο αριθμό των επαφών ίνας-ίνας που δημιουργούνται μεταξύ των στρώσεων [85].

Οι Abry et al. [76] μελέτησαν την επίδραση της περιεκτικότητας κατ' όγκο κατασκευάζοντας πολυστρωματικά σύνθετα υλικά με Uni-directional (UD) υφάσματα σε εποξειδική ρητίνη με διαφορετικούς κλασματικούς όγκους. Οι κλασματικοί όγκοι ήταν 43%, 49% και 58%. Στον Πίνακα 3.2, παρουσιάζονται οι τιμές της αντίστασης (longitudinal και through-thickness resistivity) που μετρήθηκαν για κάθε περιεκτικότητα, αντίστοιχα.

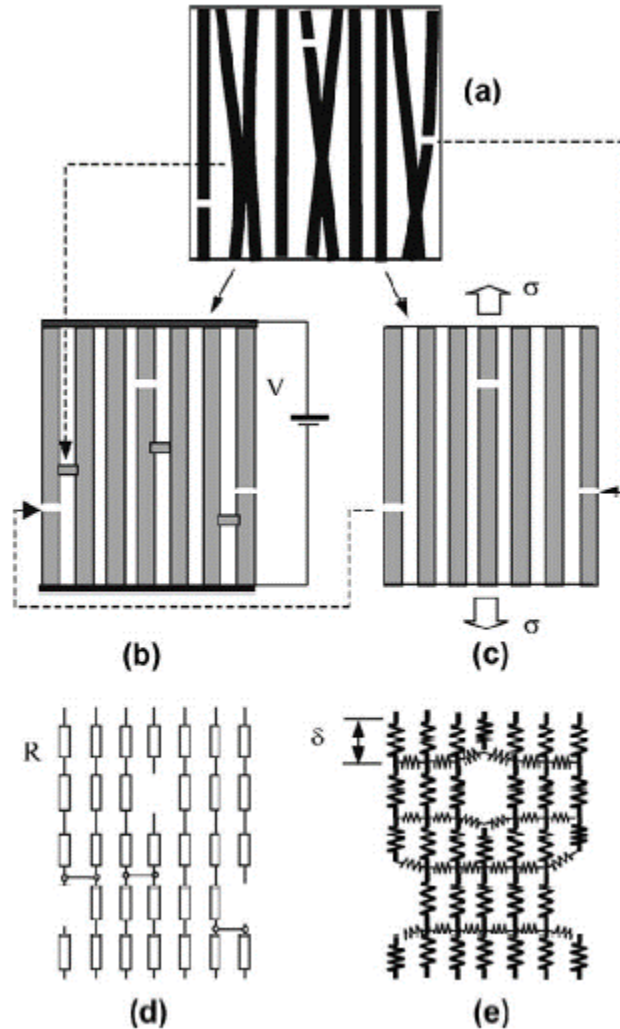
Πίνακας 3.2. Τιμές ηλεκτρικής αντίστασης σε διαφορετικές περιεκτικότητες UD ινών άνθρακα [76]

$V_f$	Longitudinal resistivity $\rho_L$ ( $\Omega m$ )	Transverse resistivity ( $\Omega m$ )
		Configuration (a) $\rho_{tw}$
0.43	$4.72 \times 10^{-5}$	$4.67 \times 10^{-1}$
0.49	$3.71 \times 10^{-5}$	$1.13 \times 10^{-1}$
0.58	$2.93 \times 10^{-5}$	$4.16 \times 10^{-2}$

Συνεπώς, με την αύξηση της περιεκτικότητας, ενισχύεται η αγωγιμότητα και κατά μήκος των ινών αλλά και στο σύνολο της γεωμετρίας του συνθέτου. Στα επόμενα υπό-κεφάλαια, γίνεται η συσχέτιση της αλλαγής της ηλεκτρικής αντίστασης με τη μηχανική καταπόνηση ενός συνθέτου και πως η συσχέτιση αυτή μπορεί να δώσει πληροφορίες για την δομική ακεραιότητα του υλικού και να λειτουργήσει ως αυτό-σένσορας (self-sensing) στη φθορά του.

### 3.2.2 Ηλεκτρική Συμπεριφορά κατά τον εφελκυσμό

Όπως αναφέρθηκε, η αγωγιμότητα των CFRPs προκύπτει κατ' εξοχήν, από τις αγώγιμες ίνες άνθρακα και μέσω των φυσικών επαφών μεταξύ τους, δημιουργείται ένα αγώγιμο δίκτυο. Οι Xia et al. [86] δημιούργησαν ένα συζευγμένο ηλεκτρομηχανικό μοντέλο για να περιγράψουν την αλλαγή της ηλεκτρικής αντίστασης που οφείλεται στη θραύση των ινών κατά τη πραγματοποίηση μιας δοκιμής εφελκυσμού. Στο σχήμα 3.1, δίνεται η σχηματική απεικόνιση των επαφών των ινών ως ένα δίκτυο ηλεκτρικών αντιστάσεων και δίκτυο ελατηρίων. Κατά την εφαρμογή εφελκυστικού φορτίου, οι ίνες επιμηκύνονται και μετέπειτα κάποιες θραύονται. Με τη θραύση των ινών, το εφελκυστικό φορτίο, μεταφέρεται στις ίνες που δεν έχουν υποστεί σπάσιμο. Παράλληλα, λαμβάνει χώρα και μείωση των επαφών, δηλαδή μικρότερο αγώγιμο δίκτυο, με αποτέλεσμα την αύξηση της ηλεκτρικής αντίστασης. Η μείωση του αγώγιμου δικτύου προκύπτει όχι μόνο από την διακοπή της ίνας αλλά και από την ύπαρξη της μονωτικής μήτρας, η οποία παρεμβάλλεται μεταξύ των ινών, εμποδίζοντας την επαφή με γειτονικές ίνες. Μία άλλη περίπτωση, η οποία σχετίζεται με τον βαθμό καταπόνησης και την ύπαρξη οπών εντός της μήτρας (και κατ' επέκταση με τη διαδικασία μορφοποίησης των συνθέτων), υπάρχει μείωση της ηλεκτρικής αντίστασης. Η μείωση αυτή προκύπτει κυρίως από τη ρωγμάτωση της μήτρας κατά τη διάρκεια του εφελκυσμού, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του αριθμού επαφής μεταξύ των ινών ή και τμήματα θραυσμένων ινών, είτε μεταξύ τους είτε σε συνεχόμενες ίνες.



Σχήμα 3.1 Μοντέλο ινώδους συνθέτου κατά τη πραγματοποίηση εφελκυστικής δοκιμής. (a) Σχηματική απεικόνιση της πραγματικής διεύθυνσης των ινών σε ένα σύνθετο, (b) και (c) ισοδύναμο μοντέλο επαφών και θραύσης, (d) αναπαράσταση ινών άνθρακα ως ηλεκτρικές αντιστάσεις (e) αναπαράσταση ινών ως μηχανικά ελατήρια [86]

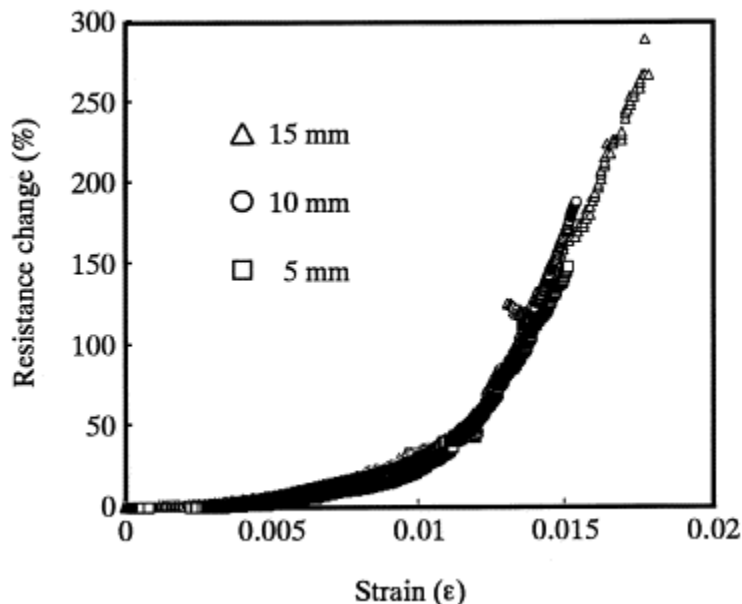
Οι Park et al. [87] πραγματοποίησαν δοκιμές εφελκυσμού σε σύνθετο πολυμερές ενισχυμένο με μια στρώση υφάσματος άνθρακα μονής κατεύθυνσης (50%) με παράλληλη μέτρηση της διαμήκουσ ( $R_{long}$ ) ηλεκτρικής αντίστασης σε διάφορα σημεία της επιφανείας του. Από το διάγραμμα Ανηγμένης Αντίστασης (%)- Παραμόρφωσης ( $\delta R(\%)-\epsilon$ ), παρατήρησαν πως η αλλαγή της αντίστασης χωρίζεται σε 2 περιοχές (Σχήμα 3.2).

Στην πρώτη περιοχή, αυξάνεται με γραμμικό τρόπο, παράλληλα με την αύξηση της παραμόρφωσης. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στην ευθυγράμμιση των ινών κατά μήκος της φόρτισης, με αποτέλεσμα την μείωση του αριθμού επαφών ίνας-ίνας [88]. Όμως στη δεύτερη περιοχή, η αντίσταση αυξάνεται εκθετικά λίγο πριν την θραύση.

Η γραμμική περιοχή αντιστοιχεί στην μεμονωμένη συμπεριφορά των ινών εντός του συνθέτου. Η δεύτερη περιοχή σχετίζεται με την θραύση αυτών. Όταν υφίσταται θραύση σε μια ίνα, το ρεύμα δεν μπορεί να μεταδοθεί τοπικά, με αποτέλεσμα την αύξηση της αντίστασης [87].

Οι Sevkat et al. [89] πραγματοποίησαν πείραμα εφελκυσμού σε πολύστρωτα σύνθετα ενισχυμένα με υφάσματα ινών άνθρακα σε τρεις διαφορετικές διευθύνσεις ( $0^\circ/45^\circ/90^\circ$ ) με περιεκτικότητα ινών πάνω από 65% και παρατήρησαν, πως η μετρούμενη αντίσταση δεν ακολουθούσε αρχικά γραμμική και στη συνέχεια εκθετική συμπεριφορά κατά την αύξηση της παραμόρφωσης. Καθώς αυξάνεται η

εφαρμοζόμενη τάση, η ηλεκτρική αντίσταση αυξάνεται με αργό ρυθμό στην αρχή και στη συνέχεια μειώνεται, έως ότου τελικά αυξηθεί με εκθετικό τρόπο μέχρι τη θραύση του συνθέτου. Αυτή η συμπεριφορά, χωρίζει την συμπεριφορά της αλλαγής της αντίστασης σε 3 στάδια. Η αρχική αύξηση γίνεται στο πρωταρχικό στάδιο (primary), η εν συνεχεία μείωση στο δεύτερο (secondary) και η εκθετική στο τεταρτοβάθμιο (tertiary).

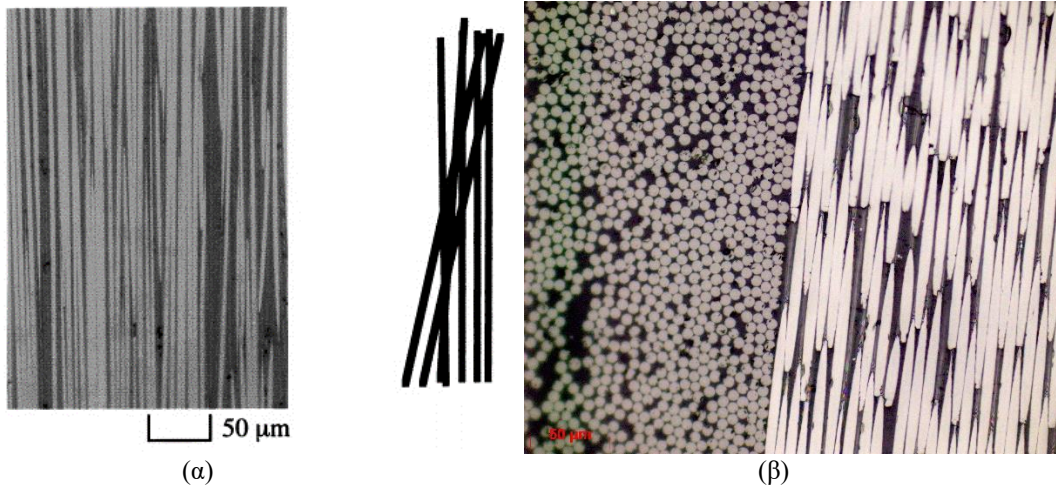


Σχήμα 3.2 Διάγραμμα Ανηγμένης Αντίστασης- Παραμόρφωσης σε διαφορετικά ενεργά μήκη μέτρησης : 5 mm, 10 mm και 15 mm [87]

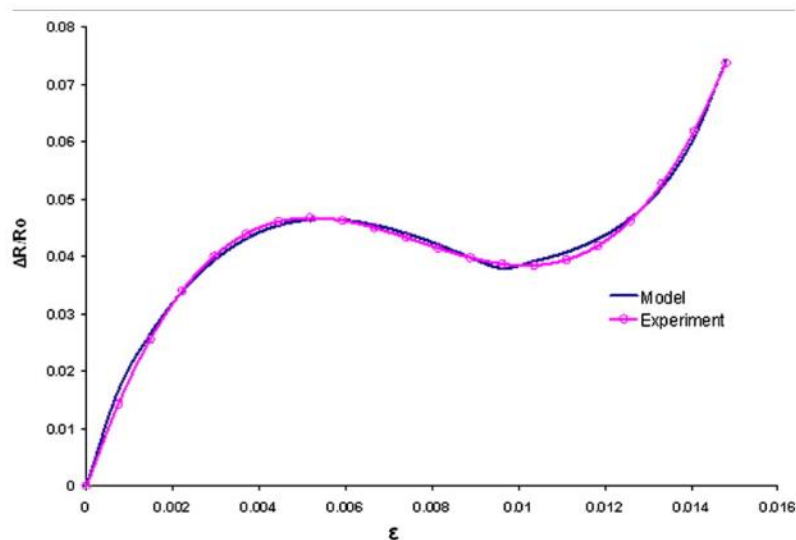
Το φαινόμενο αυτό εξηγείται από την υψηλή περιεκτικότητα των ινών άνθρακα και το γεγονός πως οι ίνες ήταν σε διαφορετικές κατευθύνσεις. Στην πρώτη περίπτωση, καθώς η περιεκτικότητα των ινών είναι πολύ μεγαλύτερη από την απαιτούμενη, για την θεωρία διαφυγής, αντί να διαχωριστούν οι ίνες και να διακοπεί ο αγωγίμος δρόμος κατά τον εφελκυσμό, προκύπτουν περισσότερες επαφές κατά μήκος της πλευρικής κατεύθυνσης, με αποτέλεσμα να αυξηθεί η αγωγιμότητα του δείγματος και να εμφανιστεί αρνητική κλίση στο διάγραμμα αντίστασης – παραμόρφωσης [89]. Αυτό συμβαίνει διότι, κατά τη διάρκεια του εφελκυσμού, σε κάποια απόσταση κατά μήκος της θραυσμένης ίνας, αυτή έρχεται σε επαφή με άλλες ίνες λόγω ευθυγράμμισης, η οποίες δεν έχουν υποστεί ακόμη θραύση, με αποτέλεσμα να συμμετέχει ηλεκτρικά στη μεταφορά του ρεύματος, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.4(α) [87].

Το παραπάνω γεγονός ενισχύεται από την διπλή κατεύθυνση των ινών, καθώς η πλέξη ενισχύει τα σημεία επαφής των ινών, όπως φαίνεται στην εικόνα 3.4β. Καθώς συνεχίζει να αυξάνεται η παραμόρφωση, η αντίσταση τελικά αρχίζει να αυξάνεται, εκθετικά, έως ότου το δοκίμιο θραυσθεί. Πραγματοποίησαν, ένα θεωρητικό στατιστικό μοντέλο χρησιμοποιώντας την συνάρτηση κατανομής Weibull και σύγκριναν με τα πειραματικά αποτελέσματα, επιτυγχάνοντας να καταγράψουν ολόκληρο το εύρος της αλλαγής αντίστασης υπό φορτίο εφελκυσμού, όπως φαίνεται από το διάγραμμα στο Σχήμα 3.3 [89].





Εικόνα 3.4. (α) Επαφές μεταξύ θραυσμένων και συνεχών ινών [87], (β) Τομή συνθέτου με ενίσχυση πλέξης 0°/90°.

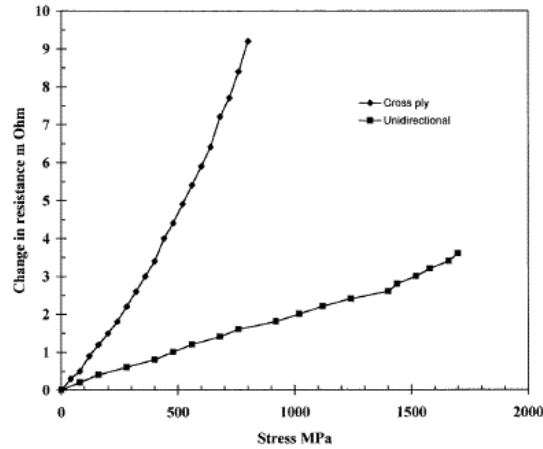


Σχήμα 3.3. Σύγκριση της σχετικής αντίστασης έναντι της καταπόνησης μεταξύ στατιστικού μοντέλου και πειραματικών δεδομένων [89]

Συγκρίνοντας το μοντέλο και με μελέτες των Park et al. [87] και Uead et al. [90], κατέληξαν στο συμπέρασμα πως εισάγοντας την πυκνότητα πιθανότητας Weibull στα δύο πρώτα στάδια του εφελκυσμού και την εκθετική συνάρτηση στο τρίτο στάδιο, είναι δυνατόν να συμπεριληφθεί όλο το φάσμα της αλλαγής διαμήκου αντίστασης υπό το φορτίο του εφελκυσμού. Από τις δοκιμές εφελκυσμού, και παράλληλη μέτρηση της αλλαγής της διαμήκου αντίστασης ( $R_{logn}$ ) είναι δυνατόν να αποτιμηθεί η κατάσταση φθοράς, η επαφής ίνας-ίνας και τελικά της θραύσης των συνεχόμενων ινών εντός του συνθέτου, σε πραγματικό χρόνο.

Οι Irving και Thiagarajan et al. [91], μελέτησαν την αλλαγή της ηλεκτρικής αντίστασης σε CFRP με ενισχύσεις σε διάφορες διευθύνσεις ( $0^\circ$ ,  $90^\circ$  και  $0^\circ/90^\circ$ ) και δύο διαφορετικά είδη εποξειδικής ρητίνης (914 και 920). Παρατήρησαν, διαφορετικές τιμές αντίστασης κατά τον εφελκυσμό. Το δοκίμιο με ενίσχυση στις  $90^\circ$  εμφάνισε 1000 μεγαλύτερη τιμή από εκείνο των  $0^\circ$ , καθώς εκείνο με  $[0^\circ/90^\circ]$ , εμφάνισε τη διπλάσια αντίσταση από εκείνο των  $0^\circ$ . Στο Σχήμα 3.4, παρατίθεται το συγκριτικό γράφημα

ανηγμένης αντίστασης σε σχέση με την εφαρμοζόμενη τάση των δύο δοκιμίων  $0^\circ$  και  $0^\circ/90^\circ$  με ρητίνη 914.



Σχήμα 3.4. Αλλαγή της αντίστασης για UD και Cross-ply ενίσχυση με ρητίνη 914 [91]

Σημαντική παράμετρος είναι το είδος της μήτρας, καθώς η τιμή της αντίστασης ενισχυμένων στις  $90^\circ$  με ρητίνη 914 ήταν 16 Ω, ενώ για την ρητίνη 920 ήταν 6Ω. Τα αποτελέσματα αυτά παραπέμπουν σε χαμηλές τιμές της αντίστασης όταν η τάση εφαρμόζεται κατά μήκος της ίνας, ενώ εφαρμόζοντας κάθετα σε αυτές οι τιμές αναμένονται αρκετά αυξημένες. Στην περίπτωση των δύο διευθύνσεων, η αντίσταση είναι μικρότερη στην κατεύθυνση όπου εφαρμόζεται η τάση.

### 3.2.2.1 Παράγοντας μέτρησης (Gauge Factor-GF)

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η ηλεκτρική αντίσταση των CFRP μεταβάλλεται όταν αυτά υπόκεινται σε εφελκυστική τάση. Οι Owston et al. παρατήρησαν πως η ηλεκτρική αντίσταση εξαρτάται χρονικά από τις ίνες άνθρακα. Ο εφελκυσμός τείνει να αποκολλήσει τις ίνες από τη μήτρα, καθώς αποδυναμώνεται η πρόσφυση και εν τέλει μειώνεται ο αριθμός επαφών μεταξύ ίνας-ίνας. Ως αποτέλεσμα αυτού, η ηλεκτρική αντίσταση των ιών άνθρακα υπό εφελκυστική τάση αυξάνεται με τον χρόνο. Η πιεζοαντίσταση των ιών άνθρακα εκφράζεται με τον παράγοντα μέτρησης GF. Η ανηγμένη αντίσταση  $\delta R$  σχετίζεται με την επιμήκυνση  $\epsilon$  μέσω του παράγοντα μέτρησης GF. Ο παράγοντας αυτός δίνεται από την σχέση:

$$GF = \frac{\delta R}{\epsilon} \quad (3.9)$$

Οι τιμές του GF, για τις ίνες άνθρακα, εξαρτώνται από το είδος και την διαδικασία παραγωγής τους και έχει βρεθεί ότι λαμβάνει τιμές από 1 έως 2. Μέσω του GF δίνεται η δυνατότητα συσχέτισης της ηλεκτρικής αντίστασης ενός συνθέτου με τον βαθμό επιμήκυνσης αυτού και κατ' επέκταση να ορίσουμε το ποσοστό θραύσης των ιών αυτού.

Επομένως, η αντίσταση R που προκύπτει από εφελκυστική φόρτιση κατά μήκος των ιών, η σχέση (3.9) γίνεται :

$$R = R_0(1+GF\epsilon) \quad (3.10)$$

Για μια δεσμίδα συνεχόμενων ιών που αποτελούνται από n αριθμό μονοϊνιδίων, συνδεδεμένα παράλληλα, η συνολική αντίσταση στα άκρα της δεσμίδας θα είναι:

$$R_0 = \frac{R_f}{n} \quad (3.11)$$

Όπου  $R_f$  είναι η αντίσταση ενός μονοϊνιδίου.

Για μια στρώση με κλασματικό όγκο ινών  $V_f$  και διατομής  $ht$ , ο αριθμός των αγωγίμων ινών δίνεται από την σχέση:

$$n = \frac{4V_f ht}{\pi d^2} \quad (3.12)$$

όπου  $d$  η διατομή μονοϊνιδίου.

Αντικαθιστώντας την (4.9) στη (4.8) και στη συνέχεια στην (4.7), προκύπτει μια σχέση μεταξύ της ηλεκτρικής αντίστασης, της επιμήκυνσης και του αριθμού των αγωγίμων ινών κατά τη μία διεύθυνση και δίνεται από τον παρακάτω τύπο:

$$R = \frac{1+GF\varepsilon}{n} R_f \quad (3.13)$$

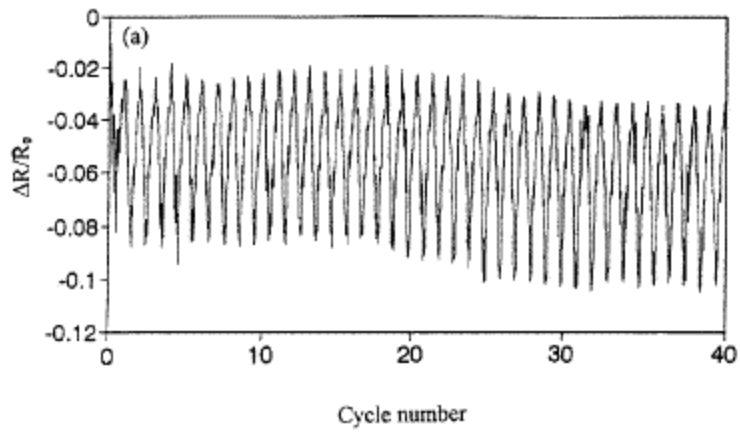
Ως αποτέλεσμα την σχέσης αυτής, όταν ο αριθμός των ινών  $n$  που φέρει ρεύμα μειώνεται, τότε η αντίσταση  $R$  αυξάνεται. Επομένως, όταν μια στρώση είναι υπό εφελκυστική τάση, με την αύξηση αυτής οι ίνες αρχίζουν να θραύονται και είναι δυνατόν να προσδιορίσουμε την στιγμή της θραύσεως μετρώντας την ηλεκτρική τους αντίσταση. Παρ' όλα αυτά, σε ένα πολύστρωτο σύνθετο υλικό, η αύξηση της αντίστασης κατά τον εφελκυσμό χωρίς την θραύση των ινών, δεν υπερβαίνει το 4% της αρχικής του τιμής. Το ποσοστό αυτό προκύπτει από σχέση (3.10), εάν υποθέσουμε ότι η τελική σχετική επιμήκυνση των ινών άνθρακα δεν ξεπερνάει το 2% [92] και ο  $GF$  έχει τιμή 2. Ως εκ τούτου, οι μεγαλύτερες τιμές της αντίστασης οφείλονται κυρίως στην αύξηση των θραυσμένων ινών εντός του συνθέτου, δίνοντας αντιπροσωπευτική εικόνα της φθοράς του [93].

### 3.2.3 Ηλεκτρική Συμπεριφορά κατά την κόπωση

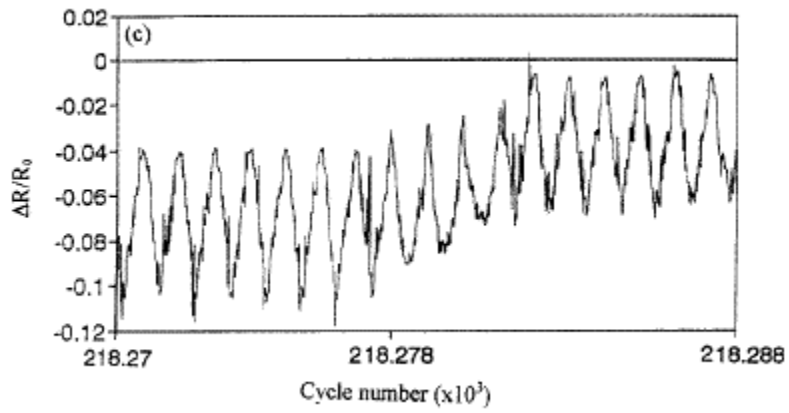
Η μηχανική κόπωση αποτελεί μία από τις πιο κοινές αιτίες αστοχίας καθώς τα περισσότερα υλικά κατά τη διάρκεια ζωής τους υπόκεινται σε συνεχείς και μερικές φορές επαναλαμβανόμενες καταπονήσεις. Η μελέτη της κόπωσης επικεντρώνεται στο τέλος της ζωής του υλικού και όχι στο σύνολο της καταπόνησης κατά τη διάρκεια της ζωής του. Για να γίνει κατανοητός ο μηχανισμός της κόπωσης και η υποβάθμιση που προκύπτει στα υλικά, απαιτείται αποτίμηση της εξέλιξης της φθοράς του υλικού σε πραγματικό χρόνο.

Στα CFRPs, η μηχανική κόπωση οδηγεί σε υποβίβαση των μηχανικών ιδιοτήτων κυρίως μέσω της αποκόλλησης των ινών από τη μήτρα, τη θραύση αυτών και τη δημιουργία ρωγμών που οδηγεί σε διαστρωμάτικη αποκόλληση (delamination). Ένας τρόπος για έγκαιρη ανίχνευση της φθοράς που προκύπτει από την κόπωση ινωδών σύνθετων υλικών, είναι η απευθείας μέτρηση της αλλαγής της ηλεκτρικής αντίστασης κατά την καταπόνηση. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, η μέγιστη τιμή της μετρούμενης αντίστασης κάθε κύκλου μειώνεται με την αύξηση του αριθμού των κύκλων λόγω του αυξανόμενου αριθμού επαφών μεταξύ των ινών, οδηγώντας σε μια τεχνική δυναμικής παρακολούθησης παραμορφώσεων [84] και η ρηγμάτωση της μήτρας ή αποκόλληση των στρώσεων έχει ως απόκριση την αύξηση της αντίστασης δια μέσου του πάχους [94].

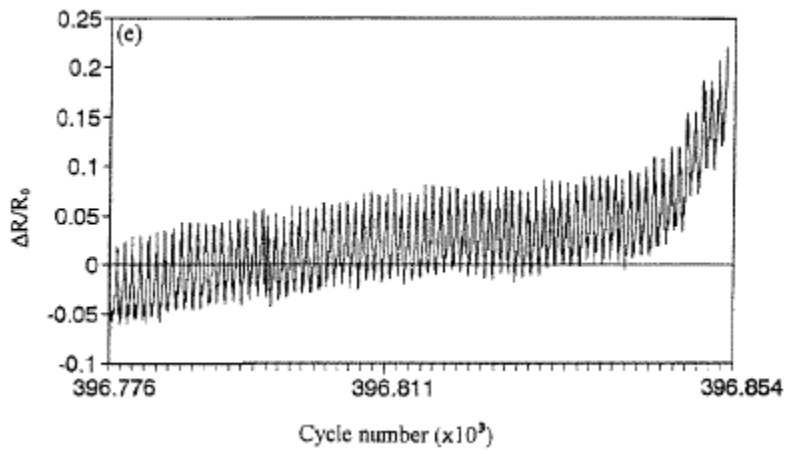
Οι Wang et al. [95] μελέτησαν την αλλαγή της ηλεκτρικής αντίστασης σύνθετων υλικών εποξειδικής μήτρας ενισχυμένα με UD ίνες άνθρακα, μέσω της τεχνικής τессάρων σημείων, όταν αυτά υπόκεινται σε δοκιμή ασύμμετρης μη αντιστρεπτής κόπωσης. Για τη δημιουργία επαφών, χρησιμοποίησαν αγωγήμιασημόκολλα και οι επαφές τοποθετήθηκαν περιμετρικά των δοκιμίων σε τέσσερα σημεία, όπου εξωτερικά εφαρμοζόταν DC τάση και εσωτερικά γινόταν λήψη των τιμών δυναμικού.



( $\alpha$ )



( $\beta$ )

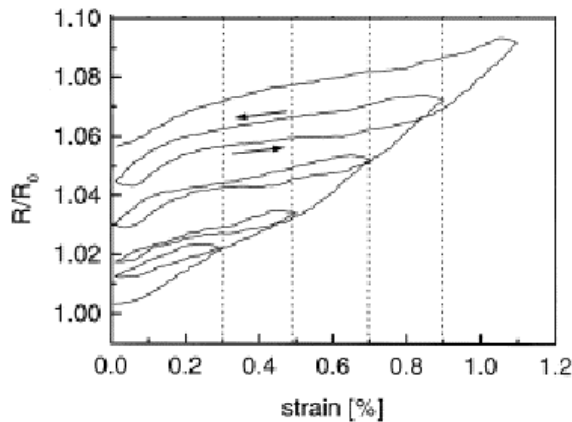


( $\gamma$ )

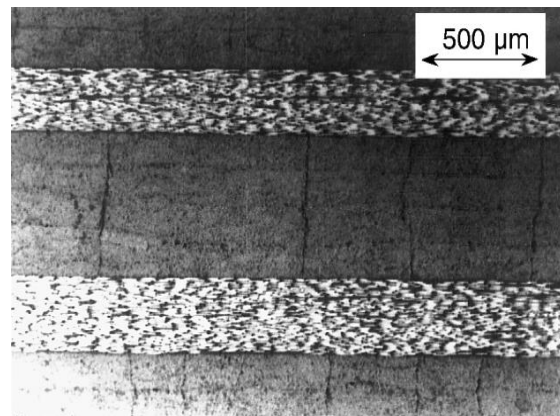
Σχήμα 3.5 Διάγραμμα Ανηγμένης Αντίστασης- Αριθμού Κύκλων: (α) Έως 40 κύκλους, (β) στους  $218 \times 10^3$  κύκλους, (γ) στους  $396 \times 10^3$  κύκλους και θραύση [95]

Παρατήρησαν, πως η αντίσταση αυξανόταν κατά τη φόρτιση και μειωνόταν κατά την αποφόρτιση σε κάθε κύκλο, όμως δεν υπήρχε ολική επαναφορά των τιμών. Η μη αναστρέψιμη μείωση της αντίστασης δύναται να οφείλεται στη μη ολική επαναφορά των θέσεων των ινών εντός του συνθέτου, παρόλο που μηχανική καταπόνηση είναι πλήρως αντιστρέψιμη. Πιο συγκεκριμένα, στα αρχικά στάδια της καταπόνησης, οι μέγιστες τιμές της αντίστασης παρουσιάζουν ακανόνιστη αύξηση με μικρή απόκλιση, αποδίδοντας τις αλλαγές σε μικρό ποσοστό θραύσεων των ινών. Σε ενδιάμεσους κύκλους, παρατηρείται αύξηση των μεγίστων της αντίστασης και σε μεγαλύτερους κύκλους, η μέγιστη τιμή της αντίστασης αυξάνει συνεχώς αλλά βαθμιαία, και αποδίδεται σε εκτενή θραύση των ινών σε κάθε κύκλο, και εκτόξευση των τιμών της αντίστασης λίγο πριν τη θραύση του συνθέτου. Συμπερασματικά, από την ανάλυση του βαθμού αύξησης της αντίστασης, παρατήρησαν πως σημαντική αύξηση του βαθμού θραύσης σημειώθηκε μετά το 55% της ζωής του υλικού με σταδιακή αύξηση της αντίστασης μέχρι το τέλος ζωής του υλικού. Τέλος, σημείωσαν πως δεν παρουσιαζόταν σε κάθε κύκλο σημαντική μεταβολή της αντίστασης, παρά μόνον στο 99.9% της ζωής του υλικού.

Οι Prasse et al. [96] στη μελέτη τους διερεύνησαν την αλλαγή της αντίστασης σε σχέση με την εφαρμοζόμενη εφελκυστική τάσης CFRP με ακολουθία στοιβαξης  $[0_2, 90_2, 0_2, 90_2]$ , υπό ψεύδο-στατική κυκλική φόρτιση εφελκυσμού (αύξηση 0.2% σε κάθε μεταγενέστερο κύκλο). Παρατήρησαν πως κατά την φόρτιση, η ανηγμένη αντίσταση αυξανόταν ενώ κατά την αποφόρτιση μειωνόταν. Όμως με την εφαρμογή κάθε κύκλου, αντίσταση ακολουθούσε διαφορετικές καμπύλες, δίνοντας μια συμπεριφορά υστέρησης μεταξύ αντίστασης και εφαρμοζόμενης τάσης. Μετά από κάθε αύξηση, η κλίση της καμπύλης αντίστασης/ παραμόρφωσης αυξάνεται, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.6α. Εικόνα από οπτικό μικροσκόπιο (Σχήμα 3.6β) δείχνει ξεκάθαρα τις ρωγμές που έχουν δημιουργηθεί μετά την κόπωση κάθετα στην ενίσχυση στις  $0^\circ$ . Η συσσωρευμένες τάσεις στα άκρα των ινών στις  $90^\circ$ , μπορεί να λειτουργήσουν ως πυρήνες σχηματισμού νέων ρωγμών, προκαλώντας ρήξη της μεταφοράς τάσεων στις ίνες των  $0^\circ$ .



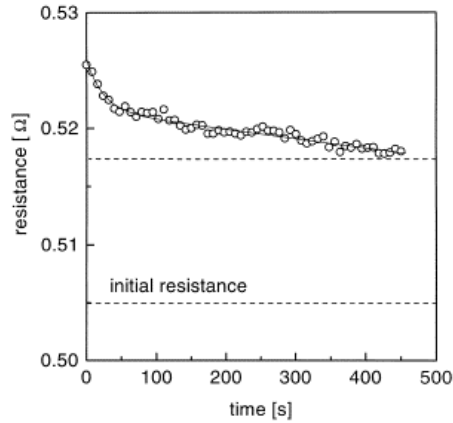
(α)



(β)

Σχήμα 3.6. (α) Διάγραμμα Ανηγμένης Αντίστασης – Παραμόρφωσης 5 κύκλων, (β) Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου της τομής δοκιμίου μετά τη δοκιμή κοπώσεως [96].

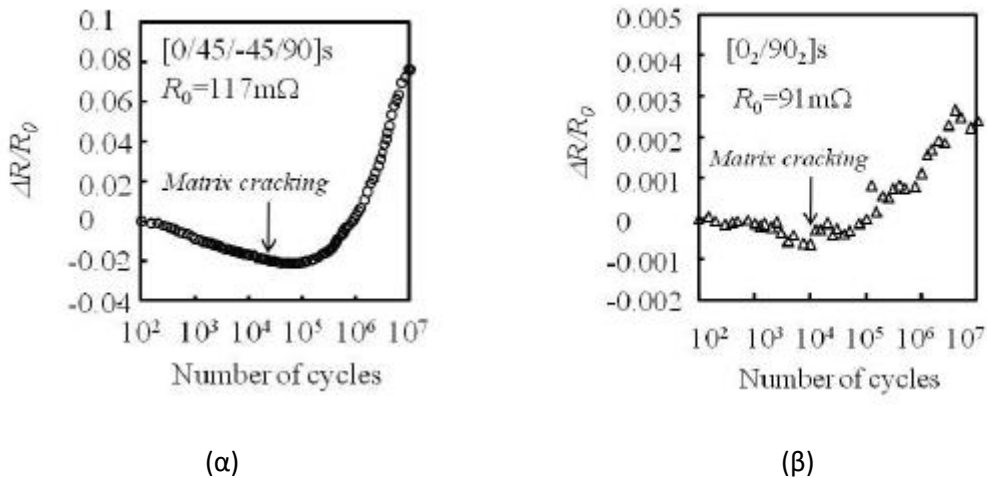
Παράλληλα, μελέτησαν την συσχέτιση της ηλεκτρικής αντίστασης και εξάρτησή αυτής με το χρόνο κατά την αποφόρτιση, και παρατήρησαν πως κατά την αποφόρτιση, η τιμή της διαμήκουσ αγωγιμότητας ήταν υψηλότερη από αρχική, όπως φαίνεται στον Σχήμα 3.7.



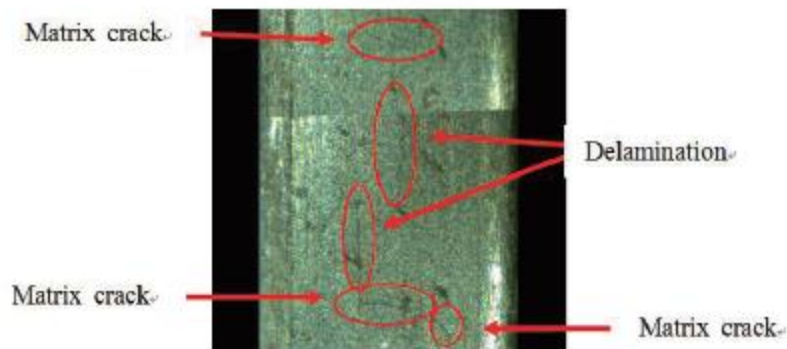
Σχήμα 3.7: Χρονική εξάρτηση της ηλεκτρικής αντίστασης κατά τη αποφόρτιση του δείγματος [96].

Η αυξημένη τιμή της αγωγιμότητας μετά την αποφόρτιση οφείλεται στην “επανένωση” των ινών άνθρακα που είχαν διαχωριστεί κατά την φόρτιση, αλλά λόγω των σχηματισμένων ρωγμών στη μήτρα, οι ίνες εφάπτονταν σε περισσότερα σημεία, δίνοντας έτσι μεγαλύτερες τιμές αγωγιμότητας. Μικροσκοπικά, η αύξηση της αντίστασης κατά την φόρτιση οφείλεται στη δημιουργία και το άνοιγμα των ρωγμών εντός της μήτρας σε συνδυασμό με αποκόλληση της μήτρας από τις ίνες.

Οι Todoroki et al. [82] πραγματοποίησαν μετρήσεις της αλλαγής της ηλεκτρικής αντίστασης σε quasi-isotropic και cross-ply CFRPs, με τη μέθοδο των τεσσάρων επαφών, όταν αυτά υπόκεινται σε μηχανική καταπόνηση. Παράλληλα, κατέγραφαν την πλευρική επιφάνεια των δοκιμίων με οπτική κάμερα σε σκόπο τη συσχέτιση του λαμβανόμενου ηλεκτρικού σήματος με την καταγεγραμμένη μακροσκοπική ζημιά. Αρχικά, από τη λήψη του ηλεκτρικού σήματος στα αρχικά στάδια της κόπωσης, παρατήρησαν πως στο quasi- σύνθετο υπήρχε μείωση της αντίστασης, ενώ στο cross -ply, δεν σημειώθηκε κάποια διαφορά, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.8α.



Σχήμα 3.8. Αλλαγή της ηλεκτρικής αντίστασης κατά τη διάρκεια μηχανικής κόπωσης. (α) Quasi-isotropic σύνθετο, (β) Cross-ply σύνθετο [82].



Εικόνα 3.5. Οπτική καταγραφή των ρωγμών στη μήτρα και διαστρωματική αποκόλληση στο quasi-isotropic σύνθετο [82].

Η εμφάνιση της μείωσης αυτής προκύπτει από την πλαστική διατμητική παραμόρφωση των  $\pm 45$  ινών κατά τον εφελκυσμό. Κατά την πορεία της κόπωσης, παρατηρήθηκε μείωση και αμέσως περαιτέρω αύξηση των τιμών της αγωγιμότητας στους  $10^4$  κύκλους καταπόνησης, στο δείγμα cross-ply. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στη ρωγμάτωση της μήτρας, αλλά δεν παρατηρήθηκε στο άλλο δείγμα δεδομένου, ότι δεν υπήρχε θραύση ινών και οι επαφές τους παρέμειναν άθικτες, με αποτέλεσμα να μην καταγραφεί αισθητή διαφορά στο σήμα. Κατέληξαν, πως είναι δυνατή η ανίχνευση των ρωγμών της μήτρας σε ένα cross-ply σύνθετο, αλλά για την ανίχνευση της διαστρωματικής αποκόλλησης, το λαμβανόμενο σήμα είναι αρκετά πιο ασθενές από αυτό του quasi-isotropic συνθέτου.

### 3.3 Ηλεκτρική Συμπεριφορά Νανοσύνθετων Υλικών ενισχυμένα με Νανοσωλήνες Άνθρακα

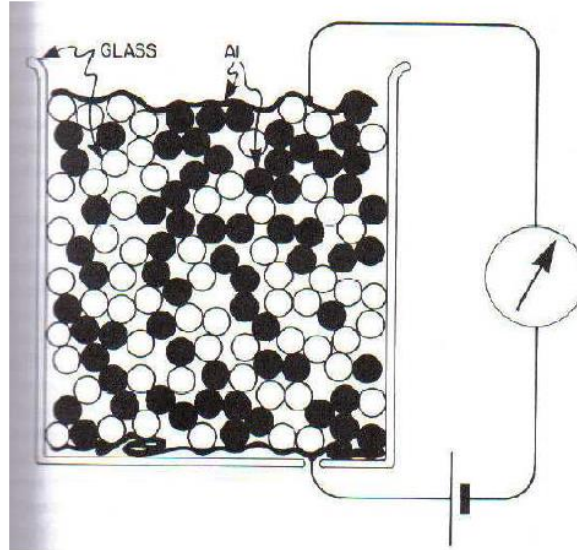
Όπως αναφέρθηκε, οι νανοσωλήνες άνθρακα, λόγω της κρυσταλλικής τους δομής και των απεντοπισμένων ηλεκτρονίων, παρουσιάζουν εξαιρετικές ηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητες.

#### 3.3.1 Θεωρία διαφυγής

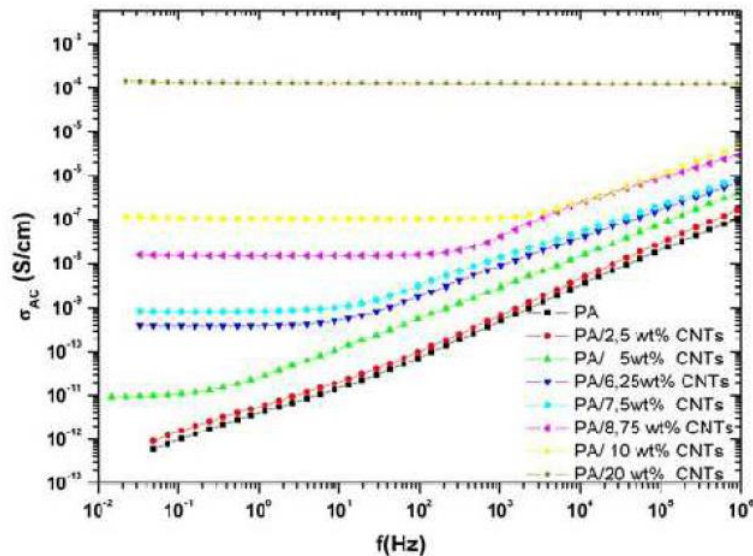
Η εισαγωγή των νανοσωλήνων σε μονωτικές μήτρες, σχηματίζει ένα αγωγίμο δίκτυο, το οποίο έπειτα από μια συγκεκριμένη περιεκτικότητα (ανάλογη του πολυμερούς), δημιουργεί έναν αγωγίμο δρόμο σύμφωνα με τη θεωρία διαφυγής, και το σύνθετο παρουσιάζει αγωγίμη συμπεριφορά. Όμως, η δημιουργία αγωγίμου δρόμου μπορεί να επιτευχθεί και με την εισαγωγή διαφόρων αγωγίμων εγκλεισμάτων, όπως carbon black. Η εισαγωγή νανοσωλήνων άνθρακα προσφέρει όχι μόνο ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων, αλλά και επίτευξη αγωγίμου δρόμου (κατόπλι αγωγιμότητας) σε πολύ μικρότερες περιεκτικότητες, εάν είναι επιτεύξιμη η διατήρηση του λόγου μήκους προς διάμετρο. Ο λόγος είναι πως η αγωγή δεν προκύπτει μόνον από τις επαφές των CNTs μεταξύ τους αλλά και από φαινόμενα σήραγγος όταν οι αποστάσεις μεταξύ των διεσπαρμένων CNTs είναι 3-10 nm [97].

Αυτός ο αγωγίμος δρόμος μπορεί να συγκριθεί με ένα σύστημα τυχαία αναμεμιγμένων αγωγίμων και μη αγωγίμων σφαιρών, στο οποίο εφαρμόζεται ηλεκτρική τάση και μετράτε τη ρεύμα του συστήματος, όπως φαίνεται στον Σχήμα 3.9. Οι μαύρες σφαίρες θεωρούμε ότι είναι αγωγίμες, όπως σφαίρες αλουμινίου και οι λευκές μονωτικές, όπως σφαίρες πυριτίας.

Συγκρίνοντας πειραματικές μετρήσεις και στατιστικά μοντέλα, έχει αποδειχθεί πως για σφαιρικής γεωμετρίας αγωγιμες σφαίρες, το κατώφλι αγωγιμότητας είναι 0.16. Δηλαδή, σε τρισδιάστατο χώρο, η περιεκτικότητα να είναι 16% κατ' όγκο. Στις δύο διαστάσεις, το όριο αυξάνεται στο 50%, ενώ σε μία διάσταση είναι 100%, καθώς πλέον μιλάμε για μία αγωγιμη γραμμή από σφαίρες.



Σχήμα 3.9. Θεωρία διαφυγής σε τρεις διαστάσεις [98]

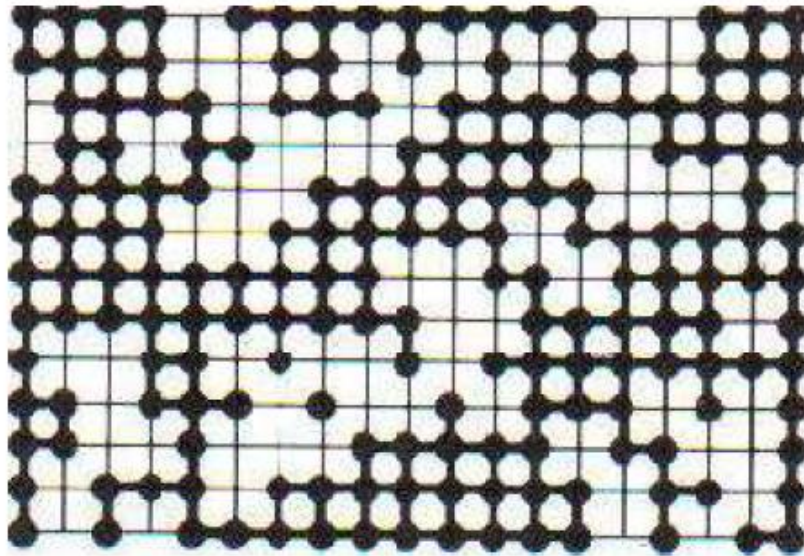


Σχήμα 3.10. Αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας σύνθετου υλικού ενισχυμένου με MWCNTs σε συνάρτηση της περιεκτικότητας αυτών [99]



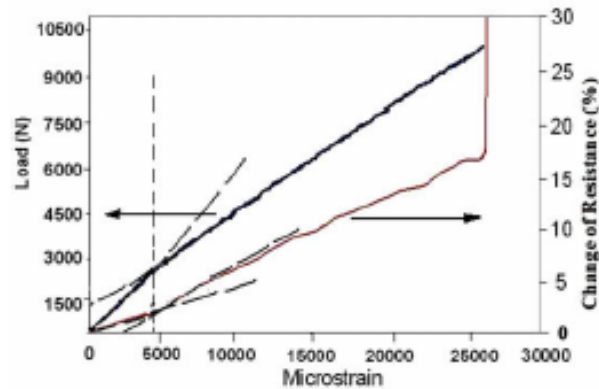
### 3.3.2 Ηλεκτρομηχανική Συμπεριφορά Νανοσύνθετων

Κατά τη διάρκεια μιας εφελκυστικής δοκιμής, σχηματίζονται/διαδίδονται ρωγμές στο εσωτερικό του νανοσύνθετου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μετατόπιση και αναδιάταξη των νανοσωλήνων, που οδηγεί σε αλλαγή ή ασυνέχεια των προηγούμενων αγώγιμων μονοπατιών, οδηγώντας σε αλλαγή της ηλεκτρικής αντίστασης του δοκιμίου. Τα αγώγιμα μονοπάτια φαίνονται σχηματικά στο Σχήμα 3.11. Θεωρούμε λοιπόν, πως το πλέγμα είναι η μονωτική μήτρα και οι μαύρες κουκίδες οι νανοσωλήνες άνθρακα. Κατά τον εφελκυσμό, κάποια σημεία στα οποία υπάρχει ένωση, διακόπτονται και στο σύνολο οι αγώγιμες επαφές μειώνονται, παρουσιάζοντας μείωση της αγωγιμότητας και αύξηση της αντίστασης.



Σχήμα 3.11. Σχηματική αναπαράσταση αγώγιμων μονοπατιών στις δύο διαστάσεις [100]

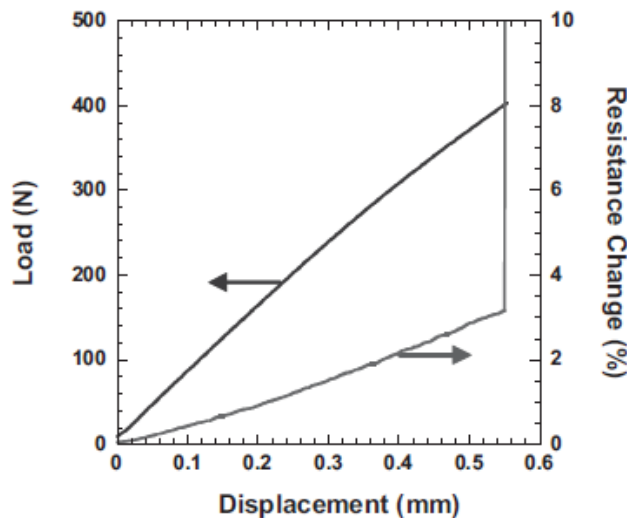
Οι Nofar et al. [101] μελέτησαν την αλλαγή της αντίστασης σε σύνθετα υλικά ενισχυμένα με ίνες γυαλιού και διασπορά 1 wt % MWCNTs στη ρητίνη, με τη μέθοδο των δύο επαφών. Παρατήρησαν, πως κατά τον εφελκυσμό, στο διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης, λαμβάνει χώρα αλλαγή της κλίσης όταν στο δοκίμιο έχει ασκηθεί φορτίο 2000-3000N. Από την καταγραφή της ανηγμένης αντίστασης συναρτήσει της επιμήκυνσης, παρουσιάζεται αλλαγή της κλίσης στην ίδια επιμήκυνση, όπως φαίνεται το Σχήμα 3.12. Η εξήγηση της αλλαγής αυτής έγκειται στο γεγονός πως το υλικό πέρασε από την ελαστική, στην πλαστική περιοχή και η μόνιμη παραμόρφωση επηρέασε το δίκτυο των CNTs με καταγραφή της αλλαγής του σήματος. Συμπερασματικά, η παραμόρφωση του δίκτυου των νανοσωλήνων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση σχηματισμού ρωγμών και παραμορφώσεων και η ύπαρξη CNTs με 1 wt% περιεκτικότητα είναι εν δυνάμει ικανή για την παρακολούθηση της ακεραιότητας των συνθέτων.



Σχήμα 3.12. Αλλαγή της αντίστασης κατά τον εφελκυσμό σε σύνθετο ενισχυμένο με ίνες γυαλιού και 1 wt% νανοςωλήνες άνθρακα [101]

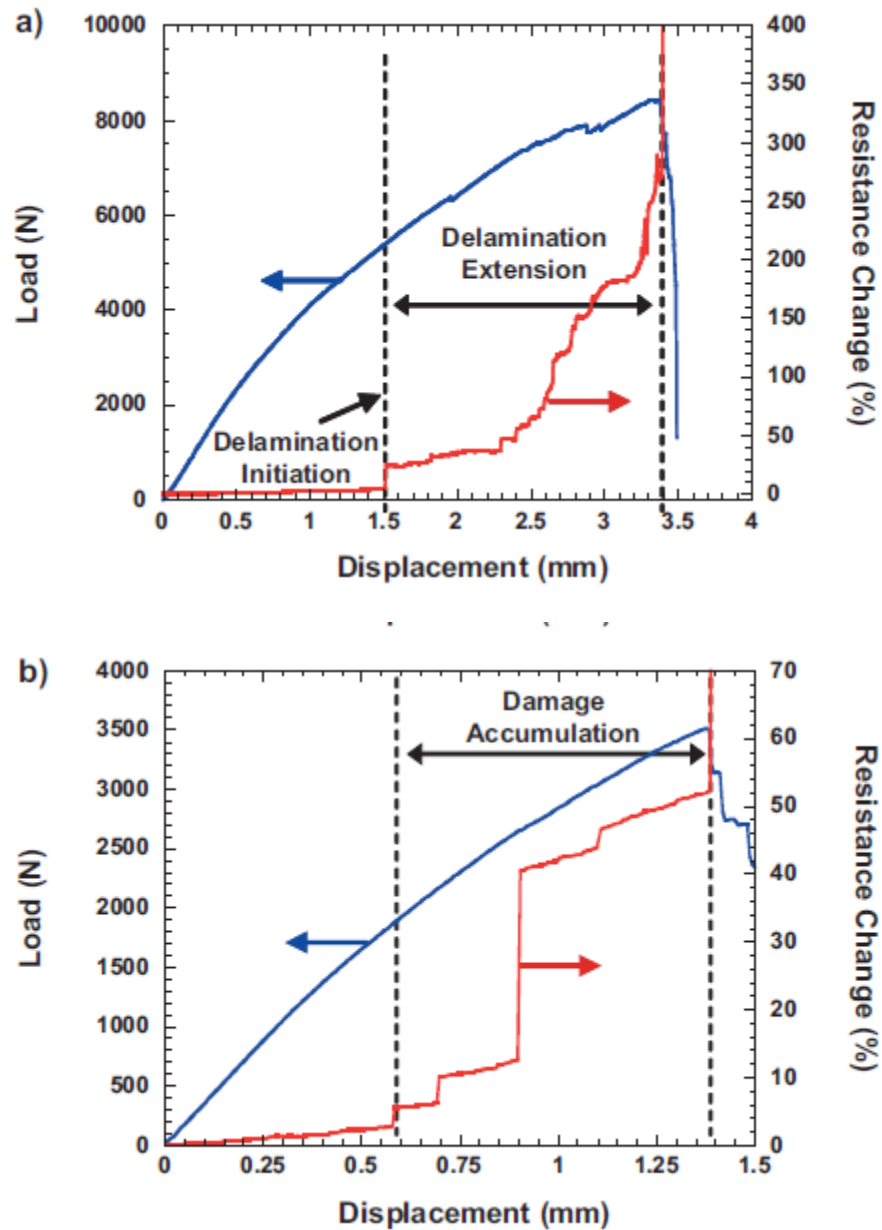
Στην διεθνή βιβλιογραφία έχει αναφερθεί η κατασκευή υβριδικών CFRPs με εισαγωγή CNTs στη μήτρα. Λόγω της διαφοράς στην κλίμακα της ενίσχυσης, μεταξύ των ινών που κατάσσονται στη μικρο- κλίμακα και των νανοςωλήνων που έχουν διαμέτρους στη νανο- κλίμακα, είναι υποσχόμενη η ενίσχυση με CNTs στα σημεία της καθαρής μήτρας ή και σε περιοχές μεταξύ των ινών, ως προς την βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων εκτός του άξονα ενίσχυσης και διαστρωματικής αποκόλλησης.

Οι Thostenson et al. [97] μορφοποίησαν σύνθετα υλικά ενισχυμένα με ίνες γυαλιού και διασπορά CNTs στη μήτρα, σε περιεκτικότητες λίγο πάνω από το κατώφλι διαφυγής, ώστε να μην υποβαθμιστούν οι μηχανικές ιδιότητες του συνθέτου και μελέτησαν την ηλεκτρική απόκριση του συστήματος κατά τη μηχανική καταπόνηση. Κατά τη διάρκεια παρασκευής των συνθέτων, πραγματοποίησαν τομή στο κέντρο των υφασμάτων, ώστε η αστοχία να ξεκινήσει από το σημείο αυτό. Αρχικά, πραγματοποίησαν δοκιμές εφελκυσμού σε νανοσύνθετο με 0.5% w/w σε CNTs και παρατήρησαν πως η αύξηση της αντίστασης κατά την εφελκυστική φόρτιση σε σχέση με την μετατόπιση, ακολουθεί γραμμική συμπεριφορά., όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.13.



Σχήμα 3.13 Διάγραμμα δύναμης-παραμόρφωσης-αντίστασης σύνθετου ενισχυμένου με ίνες γυαλιού και 0.5 % w/w CNTs [97]

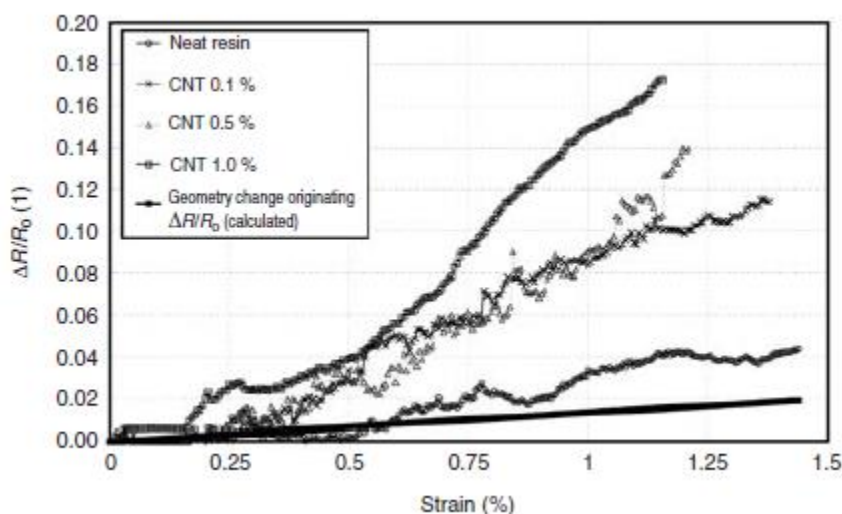
Η απότομη αύξηση της αντίστασης επισημαίνει τη αστοχία του συνθέτου. Στη συνέχεια, πραγματοποιήσαν μετρήσεις της ηλεκτρικής αντίστασης κατά τη διάρκεια εφελκυστικών δοκιμών των υβριδικών σύνθετων και τα αποτελέσματα δίνονται στο Σχήμα 3.14.



Σχήμα 3.14. Διάγραμμα φόρτισης και ηλεκτρικής αντίστασης συναρτήσει της μετατόπισης: (α) για UD ενίσχυση στις  $0^{\circ}$ , (β) για cross-ply ενίσχυση

Στην περίπτωση του UD συνθέτου (Σχήμα 3.14α), υφίσταται η αντίσταση αυξάνεται γραμμικά στις αρχικές παραμορφώσεις και ακολουθεί την ίδια συμπεριφορά με την καθαρή μήτρα με CNTs. Απότομη αύξηση της αντίστασης λαμβάνει χώρα κατά την έναρξη της διαστρωματικής αποκόλλησης και αυξάνεται προοδευτικά καθώς αυξάνεται ο βαθμός αποκόλλησης. Για τα cross-ply σύνθετα (Σχήμα 3.14β), τη στιγμή της έναρξης μικρορωγμών στη 90° διεύθυνση, παρατηρήθηκε απότομη αύξηση της αντίστασης. Ύστερα από την έναρξη των ρωγμών έως και την αστοχία του συνθέτου, η αντίσταση αυξανόταν με μορφή σκαλοπατιών, τα οποία δύναται να αντιστοιχούν στη συσσώρευση των μικρορωγμών.

Οι Kostopoulos et al. [102] πραγματοποίησαν ηλεκτρομηχανικές μετρήσεις εφελκυσμού σε UD σύνθετα ενισχυμένα με ίνες άνθρακα και διαφορετικές περιεκτικότητες CNTs στη μήτρα. Από τις μετρήσεις της αντίστασης στα δείγματα που περιείχαν μόνο CNTs στη μήτρα και παρατήρησαν πως η τιμή της διαμήκουσ αντίστασης δεν άλλαξε σημαντικά με την εισαγωγή των νανοσωλήνων. Στην περίπτωση όμως της δια μέσου του πλάτους και διαμέσου του πάχους αντίστασης, υπήρχαν διαφοροποιήσεις, ανάλογες, με την περιεκτικότητα κατά βάρος. Συγκεκριμένα, για τις μηχανικές δοκιμές των υβριδικών συνθέτων, μετρήθηκε η αντίσταση κατ' όγκο.



Σχήμα 3.14. Συγκριτικό διάγραμμα αλλαγής της ηλεκτρικής αντίστασης συναρτήσει της επιμήκυνσης για διαφορετικές περιεκτικότητες CNT [102]

Στο σχήμα 3.14, δίνεται το συγκριτικό διάγραμμα της αλλαγής της ηλεκτρικής αντίστασης συναρτήσει την επιμήκυνσης κατά τη διάρκεια εφελκυστικής δοκιμής των CFRP με διαφορετικές περιεκτικότητες CNTs στη μήτρα. Παρατηρείται, πως αυξάνοντας την περιεκτικότητα, αυξάνεται και η αλλαγή της της αντίστασης για τις ίδιες συνθήκες φόρτισης. Κάθε στιγμή που πραγματοποιούταν θραύση ίνας ή/και αποκόλληση της μήτρας από την ίνα, επηρέαζε το τοπικό επίπεδο παραμόρφωσης, και η αλλαγή αυτή καταγραφόταν μέσω της “αγώγιμης” μήτρας. Προκύπτει, λοιπόν, ενίσχυση της ικανότητας αυτοδιάγνωσης, παρέχοντας βελτιωμένη ευαισθησία για την ανίχνευση της φθοράς στο σύνθετο.

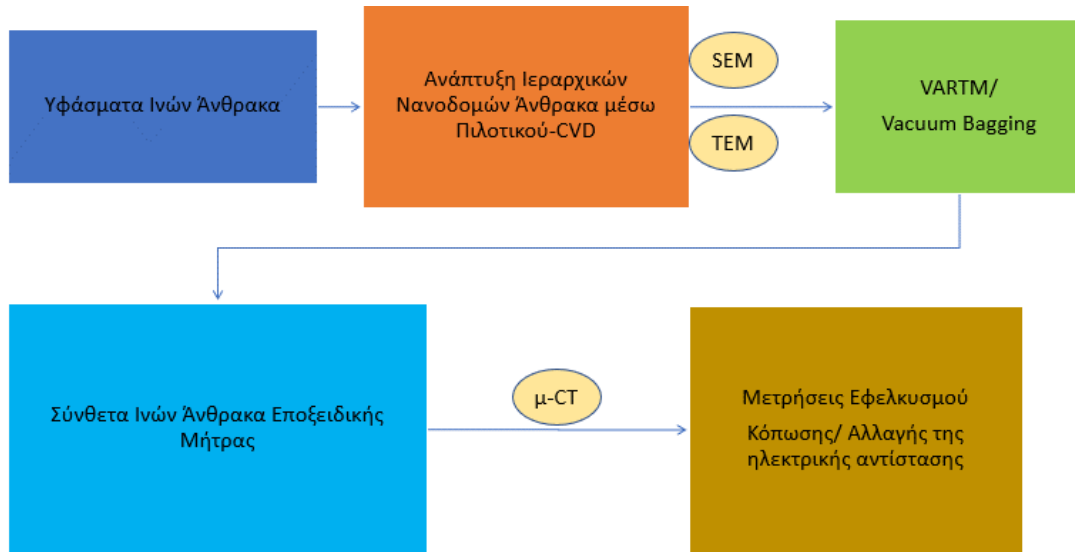
## Κεφάλαιο 4. Σκοπός της εργασίας

Η απόκριση/ λειτουργικότητα των συνθέτων υλικών πολυμερικής μήτρας εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την πρόσφυση μεταξύ του ενισχυτικού μέσου και της μήτρας, καθώς και των παραμενουσών τάσεων που προκύπτουν κατά τη μορφοποίηση. Κατά την εφαρμογή τους, υπόκεινται σε συνεχή καταπόνηση, η οποία οδηγεί σε δημιουργία ή διάδοση ήδη υπάρχοντων ρωγμών στο εσωτερικό της μήτρας, με αποτέλεσμα την αποδυνάμωση της πρόσφυσης και τελικά την αστοχία αυτών. Πιο συγκεκριμένα, αστοχία των ινωδών σύνθετων, μικροσκοπικά, μπορεί να προκύψει από την αποκόλληση του ενισχυτικού μέσου από την μήτρα (φαινόμενο Pull-out), είτε από διαχωρισμό των στρώσεων της ινώδους ενίσχυσης, όταν χρησιμοποιούνται υφάσματα (Delamination). Για τους λόγους αυτούς, είναι σημαντική η διερεύνηση των τεχνικών επιφανειακής τροποποίησης του μέσου ενίσχυσης, για την βελτίωση της πρόσφυσης μεταξύ ενισχυτικού μέσου και μήτρας.

Μέσω της τροποποίησης, επιτυγχάνεται βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων και επέκταση της ζωής του συνθέτου. Κατά την εφαρμογή τους σε τομείς όπως στην αυτοκινητοβιομηχανία και αεροδιαστημική, είναι αναγκαία η γνώση της κατάστασης της υγείας των υλικών. Δηλαδή, η ύπαρξη μη-καταστρεπτικής παρακολούθησης της φθοράς που έχει υποστεί (Health Monitoring). Για να εφαρμοστεί μια τέτοια μέθοδος, θα πρέπει το υλικό να παρουσιάζει ιδιότητες αυτό-διάγνωσης (Self-sensing).

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας, είναι η διερεύνηση των ιδιοτήτων αυτοδιάγνωσης σύνθετων υλικών εποξειδικής ρητίνης, ενισχυμένα με υλικά βασισμένα στον άνθρακα καθώς και η μελέτη της διεπιφανειακής φθοράς κατά την εφαρμογή φορτίων.

Η εργασία χωρίζεται σε τέσσερα διακριτά μέρη. Αρχικά, γίνεται διερεύνηση της ανάπτυξης ανθρακούχων ιεραρχικών δομών στην επιφάνεια υφασμάτων άνθρακα και αποτίμηση των ιδιοτήτων τους. Στο δεύτερο μέρος, πραγματοποιείται μορφοποίηση συνθέτων υλικών ινών άνθρακα με ενσωματωμένους νανοσωλήνες άνθρακα στην πολυμερική μήτρα και σύνθετα με τροποποιημένα υφάσματα, με τη μέθοδο της έγχυσης υπό κενό. Τα σύνθετα θα χαρακτηρισθούν με μη- καταστροφική τεχνική. Στο τρίτο μέρος,, πραγματοποιούνται δοκιμές εφελκυσμού, για την αποτίμηση των μηχανικών τους ιδιοτήτων και στη συνέχεια αξιολόγηση της επιφάνειας θραύσης για την διερεύνηση της διεπιφανειακής φθοράς μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Τέλος, κατά τη διάρκεια μηχανικών δοκιμών κόπωσης, αξιολογείται η ικανότητα αυτοδιάγνωσης των συνθέτων.



Σχήμα 4.1. Διάγραμμα ροής Πειραματικής Διαδικασίας

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## Κεφάλαιο 5. Διερεύνηση της ανάπτυξης ανθρακούχων ιεραρχικών δομών στην επιφάνεια των υφασμάτων άνθρακα

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε, για την ανάπτυξη ανθρακούχων νανοδομών (νανοσωλήνες, νανοϊνες, νανοσφαίρες άνθρακα) σε υφάσματα ινών άνθρακα με την μέθοδο της Χημικής Εναπόθεσης Ατμών (CVD-Chemical Vapor Deposition).

### 5.1. Πειραματική Διάταξη/Συνδεσμολογία

Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε είναι οριζόντιου τύπου και η θέρμανση επιτυγχάνεται μέσω κυλινδρικού φούρνου της Thermococoncept (Γερμανία) με δυνατότητα ανεξάρτητης θέρμανσης σε 3 ζώνες. Η μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας είναι 1200°C, παρέχοντας μια ενεργή ζώνη 50 εκατοστών στο κέντρο του φούρνου. Η θερμοκρασία λειτουργίας ελέγχεται από ρυθμιστή PID της Eurotherm. Ο θάλαμος αντίδρασης συνδέεται με σταθερήπαροχή αερίων (αδρανούς, αντιδρώντος, αναγωγικού, κτλ.) και η ροή τους ελέγχεται μέσω ψηφιακών ροόμετρων (OMEGA). Η έξοδος του θαλάμου καταλήγει σε “παγίδες” (πληντρίδες), οι οποίες χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση πιθανών διαρροών και για την παγίδευση μη αντιδρώντων ουσιών / παραγώγων της αντίδρασης ώστε να μην ελευθερωθούν στο περιβάλλον.

Σύμφωνα με τις ανάγκες της έκαστης συνδεσμολογίας, χρησιμοποιήθηκαν δύο τύποι σωλήνων αντίδρασης, μήκους 1,05 m και διαμέτρου 3,4 cm (εσωτερική) και 3,8 cm (εξωτερική). Στην πρώτη περίπτωση ο σωλήνας ήταν κατασκευασμένος από χαλαζία (Quartz), ενώ ο δεύτερος ήταν μεταλλικής κατασκευής (ανοξειδωτος χάλυβας). Η χρήση μεταλλικού σωλήνα αντίδρασης δίνει την δυνατότητα ανάπτυξης νανοδομών και σε υψηλότερες πιέσεις, για παράδειγμα κατακόρυφα ευθυγραμμισμένες συστοιχίες νανοσωλήνων, χωρίς να υπάρξει κίνδυνος ρωγμάτωσης, και κατ’ επέκταση διαρροής, ή/και θραύσεως του θαλάμου αντίδρασης.

Όλα τα πειράματα έγιναν μέσω της προσέγγισης αιωρούμενου καταλύτη. Ο καταλύτης μαζί με την πρόδρομη ένωση άνθρακα εισάγονται σε σφαιρική φιάλη, η οποία συνδέεται στην αρχή του αντιδραστήρα και τυλίγεται με θερμαντικό μανδύα υαλωνήματος, με μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας 200 °C, για να προθερμαίνει την είσοδο καθ’ όλη τη διάρκεια της αντίδρασης. Ως πρόδρομες ενώσεις χρησιμοποιήθηκαν υδρογονάνθρακες στερεής ή υγρής μορφής. Συγκεκριμένα, επιλέχθηκε ως στερεάς μορφής υδρογονάνθρακας η καμφορά, ενώ ως υγροί υδρογονάνθρακες δοκιμάστηκαν οι ακόλουθοι: αιθανόλη (αλκοόλη), τολουένιο (αρωματικός). Ο καταλύτης σε όλες τις περιπτώσεις ήταν το φερροκένιο (C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>Fe). Τα υφάσματα μήκους 13 cm και πλάτους 3cm, εισάγονται στο κέντρο της ενεργής ζώνης του αντιδραστήρα, και απομακρύνονται μετά το πέρας της αντίδρασης, όταν πλέον έχει ψυχθεί το σύστημα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Στην Εικόνα 5.1, φαίνεται η πειραματική διάταξη CVD, όπως είναι εγκατεστημένη στο Εργαστήριο Προηγμένων, Συνθέτων, Νανοϋλικών και Νανοτεχνολογίας (R-NanoLab).





Εικόνα 5.1. Φωτογραφία πειραματικής διάταξης CVD

## 5.2 Πειραματική διαδικασία ανάπτυξης νανοδομών άνθρακα σε ύφασμα CF

Η διαδικασία προετοιμασίας της διάταξης χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD apparatus) παρέμεινε όμοια για κάθε διαφορετικό σύστημα αντιδρώντων και εξεταζόμενων θερμοκρασιών.

Τα βήματα που ακολουθήθηκαν είναι τα παρακάτω:

1. Εισαγωγή του σωλήνα αντίδρασης εντός του φούρνου
2. Εισαγωγή του υφάσματος εντός του σωλήνα σε κατάλληλη απόσταση, ώστε να βρίσκεται στην ενεργή ζώνη
3. Συναρμολόγηση των κατάλληλων συνδέσμων για επίτευξη ομοιόμορφης ροής
4. Σύνδεση σφαιρικής φιάλης που περιέχει τα αντιδραστήρια
5. Έναρξη ροής αδρανούς αερίου (Ar (g)) για 30 λεπτά, με ροή 290 ml/min για απομάκρυνση (purging) του παραμένου οξυγόνου εντός του σωλήνα αντίδρασης και έλεγχος για πιθανές διαρροές
6. Ρύθμιση της εκάστοτε θερμοκρασίας αντίδρασης κοινή και στις 3 ζώνες θέρμανσης
7. Περιέλιξη του θερμαντικού μάντα γύρω από τη σφαιρική φιάλη και τους συνδέσμους
8. Θέρμανση της φιάλης σε θερμαινόμενο μαγνητικό αναδευτήρα στους 200°C και ενεργοποίηση του μάντα στο μέγιστο λειτουργίας του
9. Η διάρκεια αντίδρασης παρέμενε σταθερή, στα 35 λεπτά (έως ότου εξάντλησης του αντιδρώντος μίγματος)
10. Ψύξη του φούρνου έως τη θερμοκρασία δωματίου υπό αδρανή ατμόσφαιρα
11. Παραλαβή του υφάσματος με το εναποτιθέμενο ανθρακούχο υλικό στην επιφάνεια του

Η χρήση του θερμαντικού μανδύα είναι απαραίτητη, καθώς στο σύστημα καμφοράς/φερροκενίου, οι υδρατμοί στερεοποιούνται σε θερμοκρασία μικρότερη των 200°C με αποτέλεσμα την απώλεια μάζας των αντιδρώντων και τη διαταραχή της ροής από το στερεοποιημένο μίγμα εντός του σωλήνα. Παρατηρήθηκε επίσης, ότι λόγω διαφοράς θερμοκρασίας από την φιάλη έως τον σωλήνα, προκαλούνταν αναρροή με τα αέρια να επανυγροποιούνται και να επιστρέφουν εντός της φιάλης. Η χρήση μανδύα έγινε και στο σύστημα τολουενίου/φερροκενίου για διατήρηση της θερμοκρασίας εξάτμισης και την αποφυγή αναρροής, έως ότου εισαχθούν τα αέρια στην ενεργή ζώνη.

### 5.3 Παραμετρική Μελέτη

Για την σύνθεση ανθρακούχων δομών (σε μικρο- και νάνο- κλίμακα) μέσω της διαδικασίας χημικής εναπόθεσης ατμών είναι σημαντικός ο έλεγχος των παραμέτρων του συστήματος, όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 2. Για τον λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε παραμετροποίηση του συστήματος, με σκοπό να βρεθούν οι κατάλληλες συνθήκες για την βελτιστοποίηση της ανάπτυξης των νανοδομών στα υφάσματα. Στη μελέτη αυτή, ως καταλυτικό μέσο χρησιμοποιήθηκε το φερροκενίο και δοκιμάστηκαν 3 διαφορετικά αντιδραστήρια, ως πρόδρομη ουσία άνθρακα, σε διαφορετικές συνθήκες όπως η ροή του φέροντος αερίου και η θερμοκρασία αντίδρασης.

#### Πρώτες Ύλες

Το ύφασμα που χρησιμοποιήθηκε είναι το HexForce G0926 D 1304 TCT, απλής ύφανσης σε δύο διευθύνσεις 0°/90° της Hexcel Industries Inc. (Η.Π.Α.) με ονομαστικό βάρος (nominal weight) 357 g/m<sup>2</sup>. Η ίνα άνθρακα που χρησιμοποιήθηκε για την ύφανση είναι η HTA40 E13 6K της TENAX (Ιαπωνία). Η ίνα έχει ως πρώτη ύλη το πολυκαρβονιτρίλιο με πυκνότητα 1.77 g/cm<sup>3</sup>, χωρίς στρέψη. Στον Πίνακα 6.1, παρατίθενται τα βασικά χαρακτηριστικά της ίνας [103].

Πίνακας 6.1. Βασικά Χαρακτηριστικά της ίνας HTA40 E13 6K [103]

α/α	Αντοχή Εφελκυσμού (MPa)	Μέτρο Ελαστικότητας (GPa)	Επιμήκυνση Θραύσης (%)	Διάμετρος Ίνας (μm)	Ηλεκτρική Αντίσταση (Ω.m)
HTA40 E13	4100	240	1.7	7	16 x10 <sup>-6</sup>



Εικόνα 5.2. Ύφασμα G0926 D 1304 TCT απλής ύφανσης (Pristine)

Τα υφάσματα G0926 είναι συμβατά με μήτρες εποξειδικές, φαινολικές και πολυουρεθανικές. Είναι κατάλληλα για βιομηχανικές και αεροδιαστημικές εφαρμογές καθώς, πέρα από τις άριστες μηχανικές ιδιότητες, εμφανίζουν υψηλό λόγο αντοχής προς βάρος και ακαμψίας προς βάρος. Η εξαιρετική αντίσταση σε κόπωση και η χαμηλή αντίσταση που παρουσιάζουν, τα χρήζει εξαιρετικούς υποψήφιους

για ενίσχυση συνθέτων που αποσκοπούν στην μελέτη της ηλεκτρικής αντίστασης και διεπιφανειακής φθοράς κατά την καταπόνηση [104], [105].

### 5.3.1. Προετοιμασία Συστήματος Κάμφορας / Φεροκενίου (Camphor/ Ferrocene )

Για την παρασκευή του μίγματος Κάμφορας/ Φεροκενίου, λειοτριβήθηκαν 100 g κάμφορας στα οποία προστέθηκαν 5 g φεροκενίου, για την επίτευξη της αναλογίας 20:1 και κατ' επέκταση συγκέντρωσης 5% w/w φεροκενίου [106]. Έπειτα με μηχανική ανάδευση επιτεύχθηκε η ομογενοποίηση αυτών. Το μίγμα μεταφέρθηκε εντός της σφαιρικής φιάλης και θερμάνθηκε στους 200°C υπό ανάδευση. Το μίγμα αρχικά ήταν σε στερεή κατάσταση, στην συνέχεια μέσω θέρμανσης υγροποιήθηκε, φτάνοντας σε σημείο βρασμού, όπου οι ατμοί διέφευγαν της φιάλης και εισέρχονταν στον σωλήνα αντίδρασης.

### 5.3.2. Προετοιμασία συστήματος Τολουενίου / Φεροκενίου (Toluene/Ferrocene)

Για την παρασκευή του μίγματος Τολουενίου / Φεροκενίου ογκομετρήθηκαν 114.9 ml τολουενίου τα οποία αντιστοιχούν σε 100 g υγρού. Για την περιεκτικότητα 2.5 % w/w προστέθηκαν 2.5 g φεροκενίου, ενώ για το 1% w/w προστέθηκε 1g. Η ομογενοποίηση του μίγματος επιτεύχθηκε μέσω μαγνητικής ανάδευσης.

### 5.3.3. Προετοιμασία συστήματος Αιθανόλης/ Ακετυλενίου/ Φεροκενίου (Ethanol/ Acetylene/ Ferrocene)

Στο συγκεκριμένο σύστημα η αιθανόλη λειτουργεί ως μέσο για την εισαγωγή του καταλύτη στην αέρια φάση. Η κύρια πρόδρομη ουσία άνθρακα σε αυτή την περίπτωση είναι το ακετυλένιο. Ογκομετρήθηκαν 126 ml αιθανόλης, τα οποία αντιστοιχούν σε 100 g υγρού και προστέθηκαν 2.5 g φεροκενίου. Το σύστημα ομογενοποιήθηκε υπό ανάδευση και όταν πλέον έφτασε σε βρασμό, εισάχθηκε το αέριο ακετυλένιο εντός του αντιδραστήρα.

Στον Πίνακα 5.2 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά ο αριθμός των πειραμάτων που εκτελέστηκαν και οι παράμετροι αυτών.

Πίνακας 5.2 Συγκεντρωτικός Πίνακας Παραμετρικής μελέτης

A/A	Σύστημα Πρόδρομων Ουσιών	Ποσοστό Καταλύτη ( % w/w)	Ροή φέροντος αερίου (ml/min Ar)	Θερμοκρασία Φούρνου (°C)	Desizing (550°C για 30 min)	Σωλήνας Αντίδρασης	Παρατηρήσεις
S1	Ferrocene/ Camphor	5	159.5	830	Όχι	Μεταλλικός	Wafer Si, Carbon Fiber Cloth
S2	Ferrocene /Toluene	2.5	130.5	900	Ναι	Μεταλλικός	Wafer Si, Carbon Fiber Cloth
S3	Ferrocene/ Ethanol/ Acetylene	2.5	130.5 <u>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>:101.5</u>	830	Όχι	Μεταλλικός	Wafer Si, Carbon Fiber Cloth
S4	Ferrocene/ Toluene	1	87	900	Ναι	Μεταλλικός	Wafer Si, Carbon Fiber Cloth
S5	Ferrocene/ Toluene	1	87	830	Ναι	Μεταλλικός	Carbon Fiber Cloth

## 5.4 Κλιμάκωση της Ανάπτυξης σε Πιλοτικό CVD

Για την κατασκευή δοκιμών με διατάξεις κατάλληλες προτύπων ASTM, η ανάπτυξη στα υφάσματα θα πρέπει να πραγματοποιηθεί σε αντιδραστήρα μεγαλύτερης διαμέτρου, καθώς επιτρέπεται η εισαγωγή υφασμάτων μεγαλύτερων διαστάσεων από τα άνωθεν της παραμετρικής μελέτης ( $>13 \times 3 \text{ cm}^2$ ). Κατασκευάστηκε αντιδραστήρας πιλοτικής κλίμακας (βλ. Εικόνα 5.3) με εσωτερική διάμετρο 7 cm και μήκους ενεργής ζώνης 40 cm. Η διάμετρος του αντιδραστήρα επηρεάζει τη συγκέντρωση των αέριων πρόδρομων ενώσεων και τη ροή του φέροντος αερίου. Παράλληλα, το μέγεθος της επιφάνειας του υποστρώματος και η φύση αυτού (πλέξη ινών) είναι παράμετροι που επηρεάζουν την ανάπτυξη των CNTs, οπότε είναι απαραίτητο να διεξαχθούν κάποια αρχικά πειράματα για την επίτευξη αυτής. Στον Πίνακα 5.3 παρουσιάζονται οι συνθήκες που επιλέχθηκαν.



Εικόνα 5.3. Φωτογραφία πειραματικής διάταξης πιλοτικού CVD

Πίνακας 5.3 Συγκεντρωτικός Πίνακας Παραμετρικής μελέτης Πιλοτικής Διάταξης CVD

A/A	Μέθοδος Εισαγωγής Καταλύτη	Σύστημα Πρόδρομων Ουσιών	Ποσότητα Καταλύτη	Ροή φέροντος αερίου (ml/ min N <sub>2</sub> )	Θερμοκρασία Φούρνου (°C)	Είδος Υποστρώματος	Ανάπτυξη Υλικού
A1	Αιωρούμενος	Ferrocene/ Camphor	2.5% w/w	N.D.	830	Carbon Fiber Cloth	Ελάχιστο
A2	Υποστηριζόμενος	Ferrum /Zeolite/ Acetylene	20% w/w	N.D.	700	Wafer Si	8 gr
A3	Αιωρούμενος	Ferrocene/ Ethanol	2.5% w/w	N.D.	700	Wafer Si	Ναι
A4	Αιωρούμενος	Ferrocene/ Ethanol	2.5 % w/w	N.D.	850	Carbon Fiber Cloth	Ελάχιστο
A5	Αιωρούμενος	Ferrocene/ Ethanol	2 % w/w	>300	850	Carbon Fiber Cloth	Ναι
A6	Αιωρούμενος	Ferrocene/ Ethanol	2 % w/w	300	850	Carbon Fiber Cloth	Ναι

## Σχόλια

- Η μείωση της περιεκτικότητας σε καταλύτη από 2.5% w/w σε 2% w/w, βελτίωσε τη διαλυτότητα του καταλύτη στην αιθανόλη, δίνοντας ένα οπτικά ομοιογενές διάλυμα, χωρίς ίζημα.
- Για τα πειράματα A3, A4 και A5, ο τρόπος εισαγωγής του συστήματος είναι διαφορετικός από εκείνον που αναφέρθηκε παραπάνω. Με τη χρήση διαχωριστικής χοάνης, το διάλυμα εισέρχεται στάγδην. Οι σταγόνες που εξέρχονται του ακροφυσίου, με χρήση θερμαντικού μανδύα στη συνδεσμολογία, αεριοποιούνται και παρασύρονται εντός του αντιδραστήρα.

Οι συνθήκες που επιλέχθηκαν από την ανωτέρω παραμετρική μελέτη για την ανάπτυξη ομοιόμορφου δικτύου CNTs γύρω από τις ίνες είναι αυτές του πειράματος A5. Συνολικά εισήχθησαν προς τροποποίηση 24 κομμάτια υφάσματος άνθρακα. Οι διαστάσεις των υφασμάτων ήταν (a) 16.5x7.5 cm<sup>2</sup>, (b) 27x10 cm<sup>2</sup> και (c) 20x10 cm<sup>2</sup> (length x width).

### *5.4.1 Προετοιμασία Συστήματος Αιθανόλης / Φεροκενίου*

Αρχικά, σε ζυγό ακριβείας, ζυγίζονται σε ποτήρι ζέσεως 89 gr αιθανόλης. Στην συνέχεια, προστίθενται 1.89 gr φεροκενίου και γίνεται μηχανική ανάδευση προς διαλυτοποίηση του καταλύτη. Στη συνέχεια, το διάλυμα μεταφέρεται σε λουτρό υπερήχων για 10 λεπτά. Τέλος, μεταφέρεται στη διαχωριστική χοάνη έως ότου εισαχθεί στον αντιδραστήρα.

### *5.4.2 Πειραματική Διαδικασία ανάπτυξης CNTs/CNFs σε υφάσματα άνθρακα*

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η παρακάτω:

1. Εισαγωγή του μεταλλικού σωλήνα αντίδρασης (συνολικού μήκους 55 cm) εντός του φούρνου
2. Εισαγωγή του κατάλληλου υφάσματος εντός του σωλήνα σε απόσταση 10 cm από την αρχή του σωλήνα, ώστε να βρίσκεται στην ενεργή ζώνη
3. Συναρμολόγηση των κατάλληλων συνδέσμων για επίτευξη ομοιόμορφης ροής
4. Ενσωμάτωση διαχωριστικής χοάνης που περιέχει το διάλυμα αιθανόλης/φεροκενίου
5. Έναρξη ροής αδρανούς αερίου (N<sub>2</sub> (g)) για 30 λεπτά, για απομάκρυνση του παραμένου οξυγόνου εντός του σωλήνα αντίδρασης και έλεγχος για πιθανές διαρροές
6. Μετά το πέρας της μισής ώρας, θέρμανση του φούρνου έως τους 850°C.
7. Περιέλιξη του θερμαντικού μάντα γύρω τον σύνδεσμο με τη χοάνη
8. Στη θερμοκρασία των 850 °C, ενεργοποίηση του μάντα στους 180°C.
9. Άνοιγμα της βαλβίδας της χοάνης, σε σημείο όπου η ροή είναι η ελάχιστη δυνατή (στάγδην).
10. Η διάρκεια αντίδρασης παρέμενε σταθερή στα 25 λεπτά (έως ότου εξάντλησης του αντιδρώντος διαλύματος)
11. Ψύξη του φούρνου έως τη θερμοκρασία δωματίου υπό αδρανή ατμόσφαιρα
12. Παραλαβή του υφάσματος με το εναποτιθέμενο ανθρακούχο υλικό στην επιφάνεια του

Στην εικόνα 5.4, φαίνονται τα υφάσματα που τροποποιήθηκαν.



Εικόνα 5.4. Τροποποιημένα Υφάσματα με CNTs/CNFs για (a) δοκίμια κόπωσης, (b) δοκίμια εφελκυσμού και (γ) δοκίμια κάμψης/διάτμησης.

#### Σχόλιο

Μετά την ολοκλήρωση της τροποποίησης 24 υφασμάτων στο σύστημα αυξημένης κλίμακας, τροποποιήθηκαν άλλα 8 κομμάτια ( $20 \times 10 \text{ cm}^2$ ) με σκοπό την μορφοποίηση συνθέτων για επαναληπτικές δοκιμές εφελκυσμού.

### 5.4. Αξιολόγηση Αποτελεσμάτων Ανάπτυξης Νανοδομών στις Ίνες Άνθρακα

Στα δείγματα που παράχθηκαν έγινε αξιολόγηση της ποιότητας των νανοδομών με τις παρακάτω τεχνικές: (A) Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) , (B) Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM).

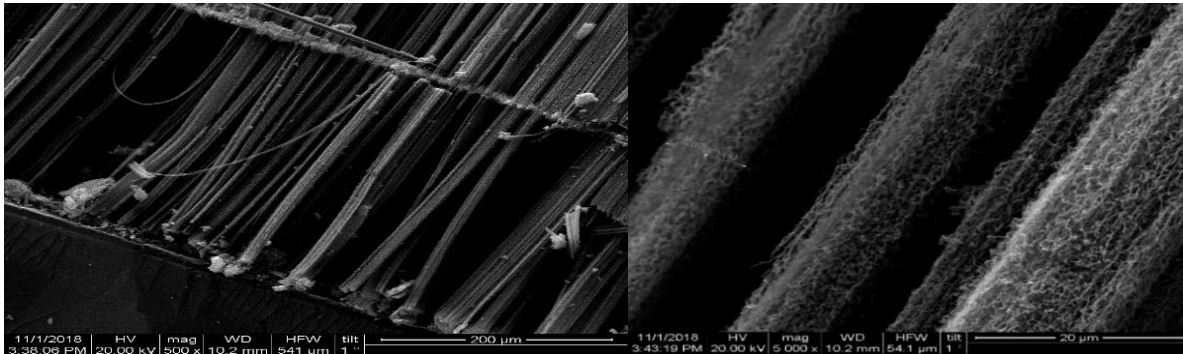
#### 5.4.1. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy- SEM)

#### ΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

##### Δείγμα S1

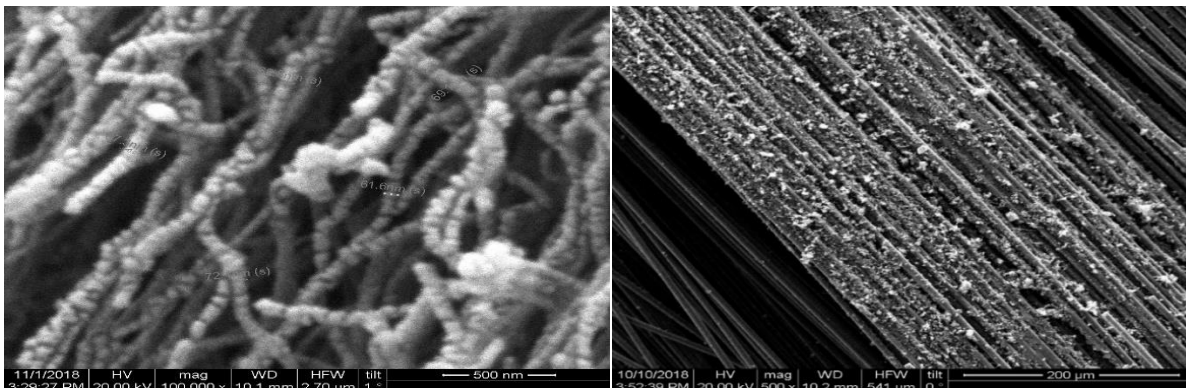
Στο πείραμα αυτό παρατηρήθηκε η επιτυχής ανάπτυξη ανθρακούχου υλικού στην επιφάνεια των ινών. Παράλληλα έλαβε χώρα πολυστρωματική ανάπτυξη κάθετα ευθυγραμμισμένων συστοιχιών νανοσωλήνων (δάσος νανοσωλήνων) και στις 2 πλευρές του υποστρώματος (Si wafer), όπου είχε τοποθετηθεί το ύφασμα. Το δάσος νανοσωλήνων αποτελείται από απομονωμένες δεσμίδες, όπου η κάθε

δεσμίδα απαρτίζεται από πεπλεγμένους νανοσωλήνες πάχους περίπου 9  $\mu\text{m}$ . Τα αποτελέσματα αυτά φαίνονται στις Εικόνες 5.6α,β. Οι δομές που αναπτύχθηκαν στο ύφασμα έχουν ινώδη μορφή, γεγονός που παραπέμπει σε σχηματισμένους νανοσωλήνες/νανοίνες. Οι διαμέτρου τους κυμαίνονται από 65 έως 137 nm όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.6γ. Στη Εικόνα 5.6δ είναι εμφανής η ανάπτυξη των νανοδομών στην άνω επιφάνεια του υφάσματος, με παρουσία άμορφου υλικού.



(α)

(β)



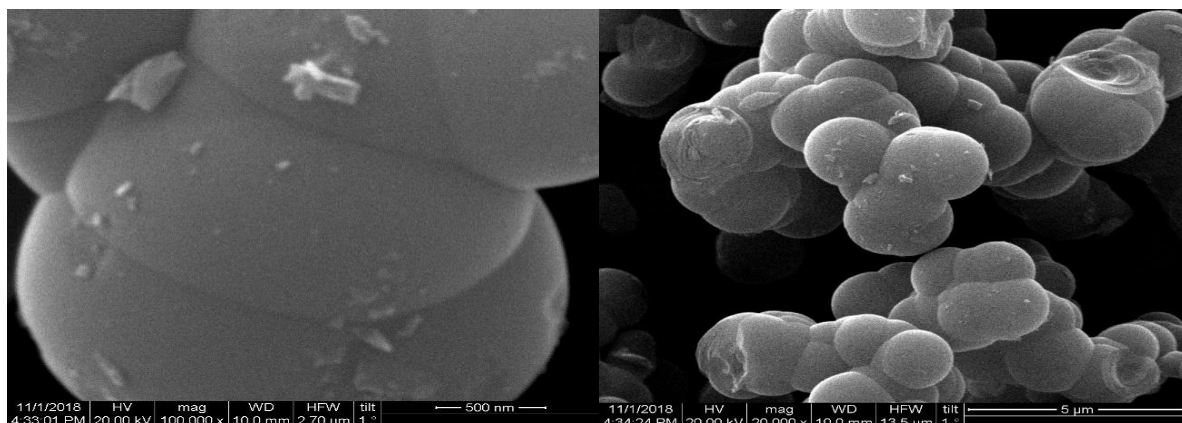
(γ)

(δ)

Εικόνα 5.6. Φωτογραφίες SEM δείματος S1: (α) Πολυστρωματικές δεσμίδες νανοσωλήνων άνθρακα (x500), (β) Μεγεθυμένη εικόνα των δεσμίδων (x5000), (γ) Μορφολογία και διαμέτρου των νανοσωλήνων πάνω στις ίνες (x100 000), (δ) Ανάπτυξη των νανοσωλήνων πάνω στα υφάσματα (x500)

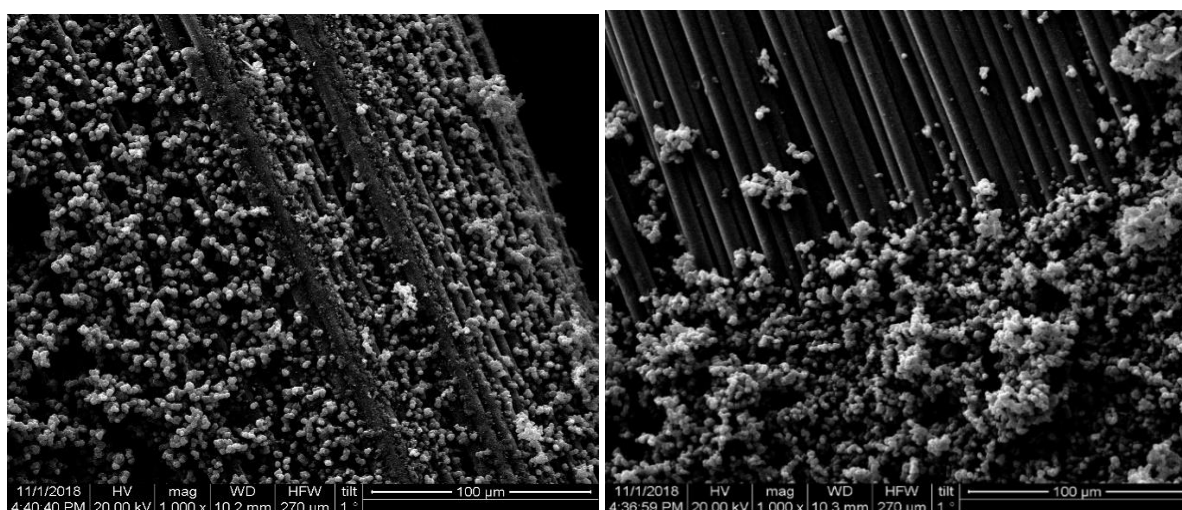
### Δείγμα S2

Παρατηρήθηκε ανάπτυξη ανθρακούχου υλικού πάνω στις ίνες, σφαιρικής δομής στη μικρο κλίμακα. Οι σφαίρες αυτές έχουν διάμετρο εύρους από 1.58 έως 3.1  $\mu\text{m}$ . Είναι εμφανές ότι η δομή αυτή είναι συμπαγής, όπως φαίνεται στην εικόνα 5.7α και αναπτύσσεται αλυσωτά, προκαλώντας απόκλιση απο μια τέλεια σφαίρα. Σε μικρότερη μεγέθυνση (20 000x) όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.7β δίνεται η εντύπωση “τσαμπιού” από σταφύλια. Η ανάπτυξη είναι αρκετά έντονη και έλαβε χώρα στην άνω επιφάνεια του υφάσματος. Το γεγονός αυτό επαληθεύεται καθώς υπάρχουν σημεία όπου δεν υπάρχει εναποτιθέμενο υλικό, και αντιστοιχούν σε αυτά της πλέξης (σημεία επαφής μεταξύ ινών), όπως φαίνεται στις Εικόνες 5.7γ,δ. Στα σημεία θραύσης υπάρχει ένδειξη πολυστρωματικής δομής, και σε σύγκριση με εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας στην βιβλιογραφία, πιθανώς να είναι γραφιτικές σφαίρες. Τέλος, μακροσκοπικά, το ύφασμα εμφάνισε αυξημένη δυσκαμψία σε σχέση με αυτή που είχε πριν εισαχθεί στον αντιδραστήρα. Φωτογραφίες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (TEM), καθώς και η περίθλαση ακτινών X μπορούν να επιβεβαιώσουν πραγματικά τη δομή του.



(α)

(β)



(γ)

(δ)

Εικόνα 5.7. Φωτογραφίες SEM δείματος S2: (α) Σφαίρες Άνθρακα (x100 000), (β) Αλυσωτή ανάπτυξη των σφαιρών άνθρακα (x20 000), (γ) Ανάπτυξη των σφαιρών στην επιφάνεια του υφάσματος (x1000) (δ) Σημείο πλέξης του υφάσματος (x1000)

### Δείγμα S3

Το διάλυμα αιθανόλης/φερροκενίου και η εισαγωγή ακετυλενίου, στις συγκεκριμένες συνθήκες που πραγματοποιήθηκε για το πείραμα αυτό, δεν επέφεραν κάποια ανάπτυξη στα ανθρακονήματα.

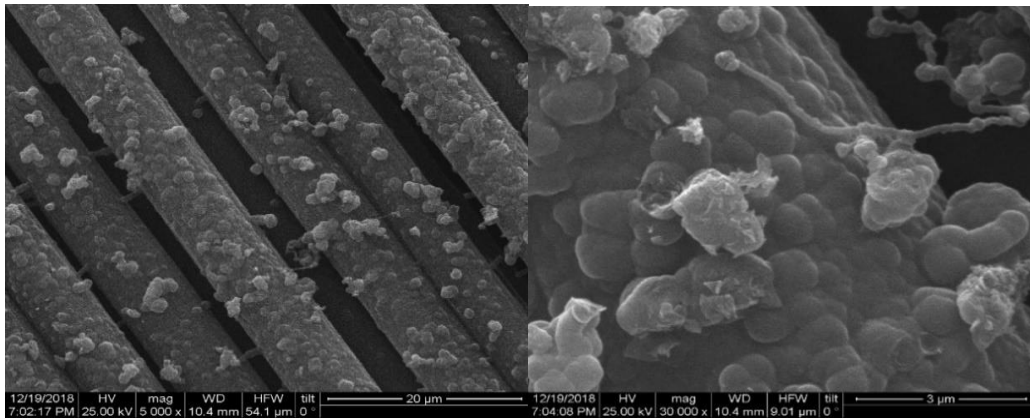
### Δείγμα S4

Στο πείραμα αυτό, η ροή του φέροντος αερίου ελαττώθηκε στα 87 ml/min, καθώς σύμφωνα με την βιβλιογραφία το τολουένιο αδυνατεί να διασπαστεί σε υψηλές ροές, παρά την θερμοκρασία των 900°C, λόγω μη επαρκούς χρόνου παραμονής. Μετά το πέρας της αντίδρασης, παρατηρήθηκε ανάπτυξη στην επιφάνεια του υφάσματος, σε μικρότερη ποσότητα σε σχέση με το δείγμα S2, όμως το ύφασμα παρουσίασε παρόμοια μηχανική δυσκαμψία. Οι φωτογραφίες που λήφθηκαν από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, αποδεικνύουν την ανάπτυξη νανοσφαιρών στην επιφάνεια των ινών [Εικόνα 5.8α]. Η βασική διαφορά με το δείγμα S3 είναι πως η ανάπτυξη των νανοσφαιρών, φαίνεται να έγινε με χημικό δεσμό στις επιφανειακές ατέλειες των ινών και ανάπτυξη αυτή παρατηρείται στην Εικόνα 5.8β.



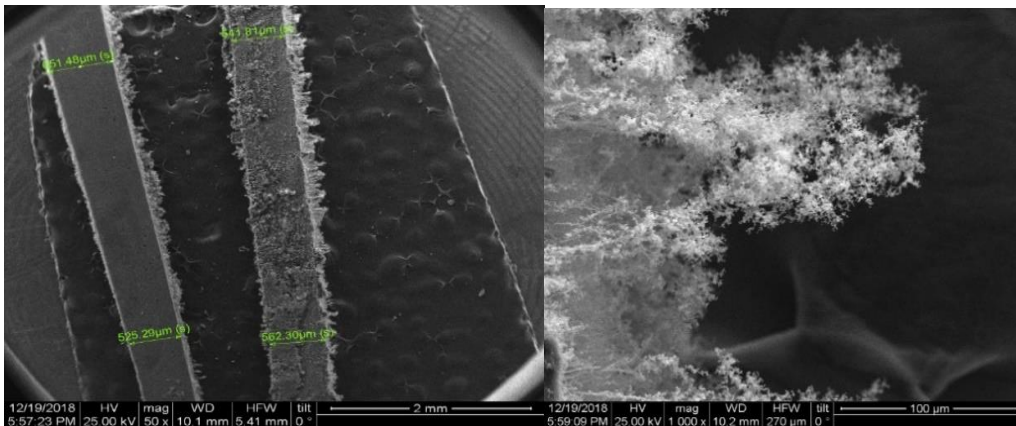
Παράλληλα, έλαβε χώρα ανάπτυξη και στο υπόστρωμα Si. Λήφθηκαν εικόνες από την επιφάνεια της εγκάρσιας διατομής του wafer καθώς και της επιφανείας του λόγω της κοκκώδους δομής του (μακροσκοπικά). Η Εικόνα 5.8γ αντιστοιχεί στη δομή που αναπτύχθηκε στην εγκάρσια διατομή, όπου το αριστερό δείγμα αφορά την έσω ανάπτυξη και το δεξιά την έξω (επιφανειακή). Το εσωτερικό μέρος είναι αρκετά συμπαγές ενώ εξωτερικά συντέθηκε ανθρακούχος νάνο-αφρός (carbon nanof foam), όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.8δ.

Τέλος, στην επιφάνεια του wafer, αναπτύχθηκε δομή η οποία παραπέμπει σε νανοϊνες (πάχους 183.9 nm – 520.3 nm), οι οποίες παρουσιάζουν προσανατολισμό. Η γεωμετρική διάταξη των δομών αυτών στην επιφάνεια του wafer όμως είναι μοναδική καθώς δεν βρέθηκαν πληροφορίες βιβλιογραφικά για τέτοιου είδους διαμόρφωση. Οι φωτογραφίες των δομών αυτών φαίνονται στις Εικόνα 5.8στ,ε, ζ, η.



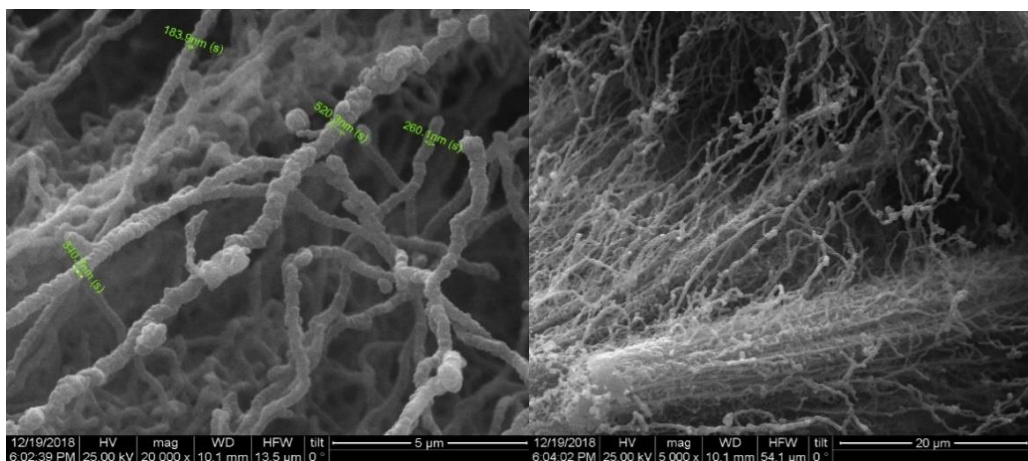
(α)

(β)



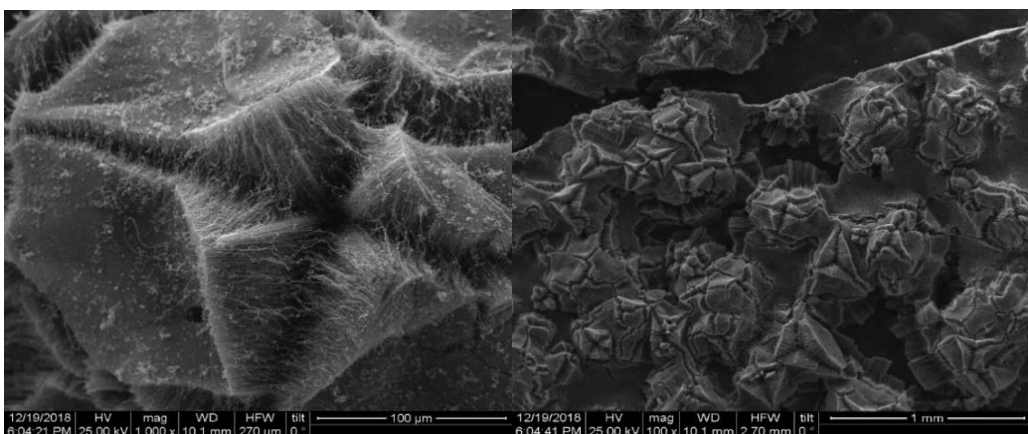
(γ)

(δ)



(στ)

(ε)



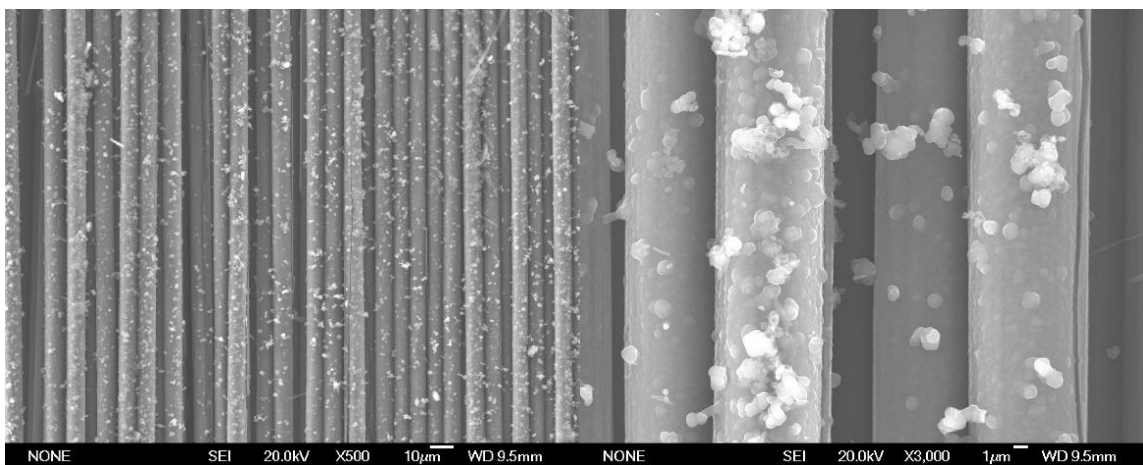
(ζ)

(η)

Εικόνα 5.8 Φωτογραφίες SEM δείματος S4: (α) Ανάπτυξη των σφαιρών στην επιφάνεια του υφάσματος (x5000) (β) Μεγενθυμένη φωτογραφία της ανάπτυξης (x30 000), (γ) Δείγμα από ανάπτυξη στην εγκάρσια διατομή: έσω ανάπτυξη (αριστερά), έξω ανάπτυξη (δεξιά) (x50), (δ) Δομή ανθρακούχου νανο αφρού (x1000), (στ) Νανοϊνες άνθρακα (x20 000) , (ε) Προσανατολισμένες Νανοϊνες (x5000), (ζ,η) Ανάπτυξη στην επιφάνεια του wafer x1000 και x100

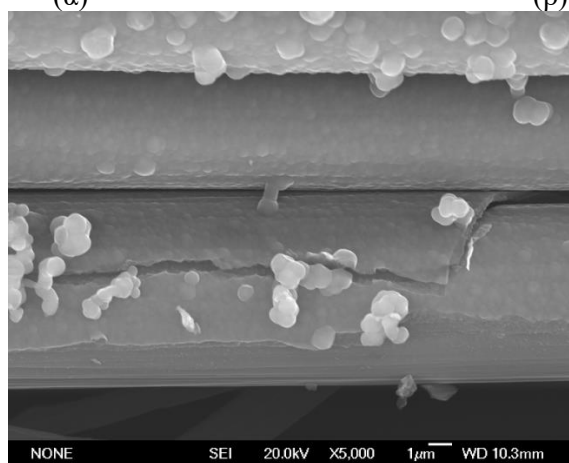
### Δείγμα S5

Στο πείραμα αυτό, ελαττώθηκε η θερμοκρασία ανάπτυξης από τους 850 στους 830°C. Μετά το πέρας της αντίδρασης, παρατηρήθηκε ανάπτυξη ανθρακούχου υλικού στην επιφάνεια του υφάσματος, με ελαφρώς γκριζα απόχρωση αντί μαύρης που αναμένετε. Από τις εικόνες μικροσκοπίας παρατηρείτε παρόμοια ανάπτυξη με αυτή του του δείγματος S4. Η ανάπτυξη των νανοσφαιρών είναι εμφανής στην επιφάνεια των ιών ακόμη και σε μικρές μεγεθύνσεις (Εικόνα 5.9α). Σε μεγαλύτερες μεγεθύνσεις (Εικόνα 5.9β), φαίνεται να έχει αναπτυχθεί ένα στρώμα ανθρακούχου υλικού που περιβάλλει τις ίνες. Αυτό μπορεί να επαληθευτεί από ψαθυρή θραύση του στρώματος αυτού, στην άνω επιφάνεια της ίνας. Η ύπαρξη του στρώματος και η ψαθυρή θραύση του, μπορεί να εξηγήσει την δυσκαμψία που παρουσιάζει το ύφασμα μετά την ανάπτυξη.



(α)

(β)



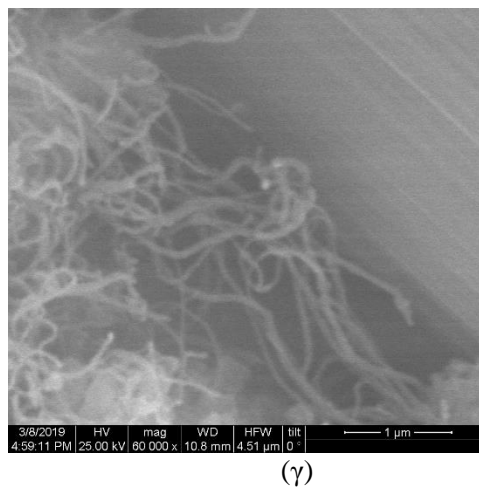
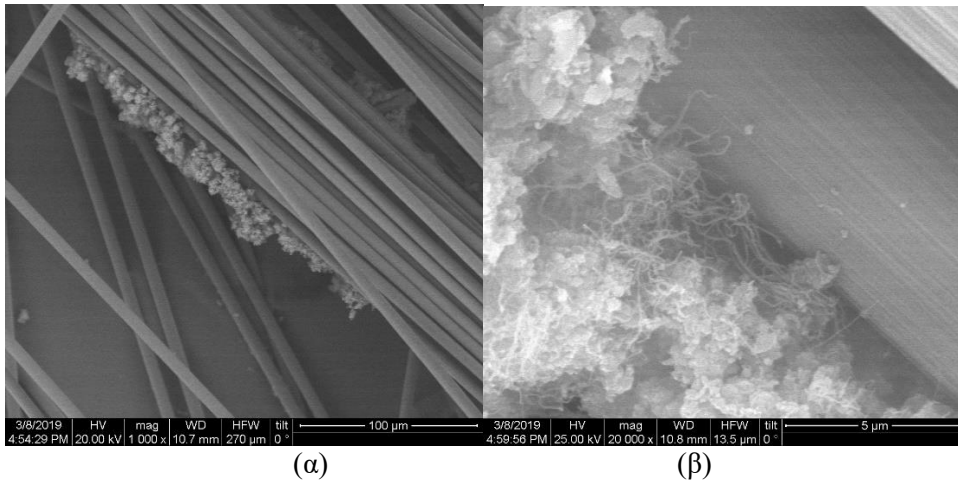
(γ)

Εικόνα 5.9 Φωτογραφίες SEM δείματος S5: (α) Ανάπτυξη των σφαιρών στην επιφάνεια του υφάσματος (x 500), (β) Μεγεθυμένη φωτογραφία της ανάπτυξης (x 5 000), (γ) Σημείο θραύσης ανθρακούχας επίστρωσης (x 5 000)

## ΑΥΞΗΜΕΝΗΣ ΚΛΙΜΑΚΑΣ CVD

### Δείγμα A1

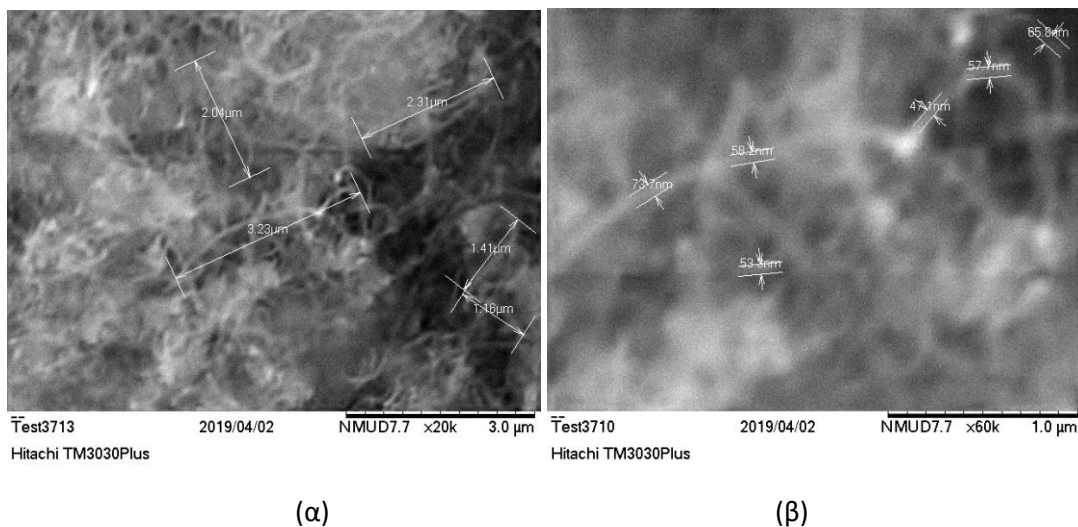
Παρατηρείται ανάπτυξη ανθρακούχου υλικού πάνω στις ίνες άνθρακα. Συγκεκριμένα, η ανάπτυξη, όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.10α, είναι ελάχιστη. Η ανάπτυξη εντοπίζεται σε ένα μικρό μέρος πάνω στις ίνες, ενώ το υπόλοιπο είναι καθαρή ίνα. Στις Εικόνες 5.10β,γ, μεγεθύνοντας x20000 και x60000, αντίστοιχα, παρατηρείται η χαρακτηριστική ινώδης/σωληνοειδής μορφή των νανοσωλήνων/νανοϊνών. Από άποψη απόδοσης, η παρουσία άμορφου άνθρακα είναι περισσότερη από αυτή των επιταξιακών δομών. Σαν αποτέλεσμα όμως, επιβεβαιώνει τη λειτουργικότητα του αντιδραστήρα ως προς την ανάπτυξη των δομών αυτών.



Εικόνα 5.10 Φωτογραφίες SEM δείματος A1: (α) Ανάπτυξη υλικού στην επιφάνεια του υφάσματος (x1000) (β) Μεγεθυμένη φωτογραφία της ανάπτυξης (x20 000), (γ) Μεγεθυμένη φωτογραφία της ανάπτυξης (x60 000)

### Δείγμα A2

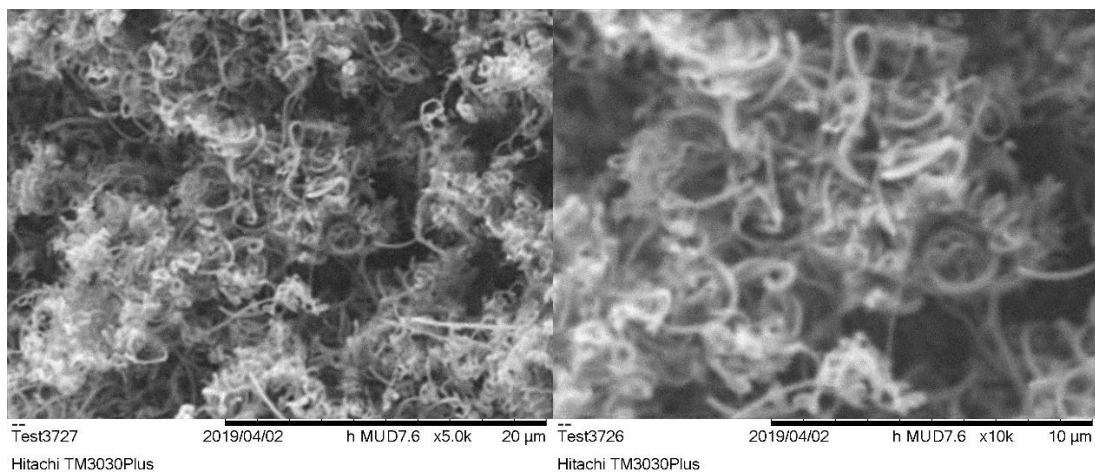
Από το πείραμα του υποστηριζόμενου καταλύτη με πρόδρομη ένωση το ακετυλένιο, παρατηρείται ανάπτυξη υλικού ινώδους μορφής και μήκους της τάξης των μικρομέτρων(1.16 -2.31 μm). Στην Εικόνα 5.11, φαίνονται οι μετρήσεις των διαμέτρων του ανεπτυγμένου υλικού, που κυμαίνονται από 47 nm έως 73.7 nm. Οι διάμετροι αυτοί παραπέμπουν σε νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος με αυξημένο λόγο διαμέτρου προς μήκος.



Εικόνα 5.11. Φωτογραφίες SEM δείματος A2: (α) Ανάπτυξη υλικού σωληνοειδούς μορφής (x20 000), (β) Μεγενθυμένη φωτογραφία της ανάπτυξης (x60 000)

### Δείγμα A3

Η ανάπτυξη που παρατηρήθηκε από το σύστημα αιθανόλης/φερροκενίου σε υπόστρωμα Si, είναι σωληνοειδούς μορφής και παρουσιάζει έντονο εναγκαλισμό. Το υλικό που παράχθηκε είναι νανοϊνες καθώς οι μετρούμενες διαμέτρου υπερβαίνουν τα 100 nm, και η πιο συνηθής μορφή νανοϊνας είναι η δομή σπιδάλ [107], όπως και παρουσιάζεται από τις εικόνες μικροσκοπίας.

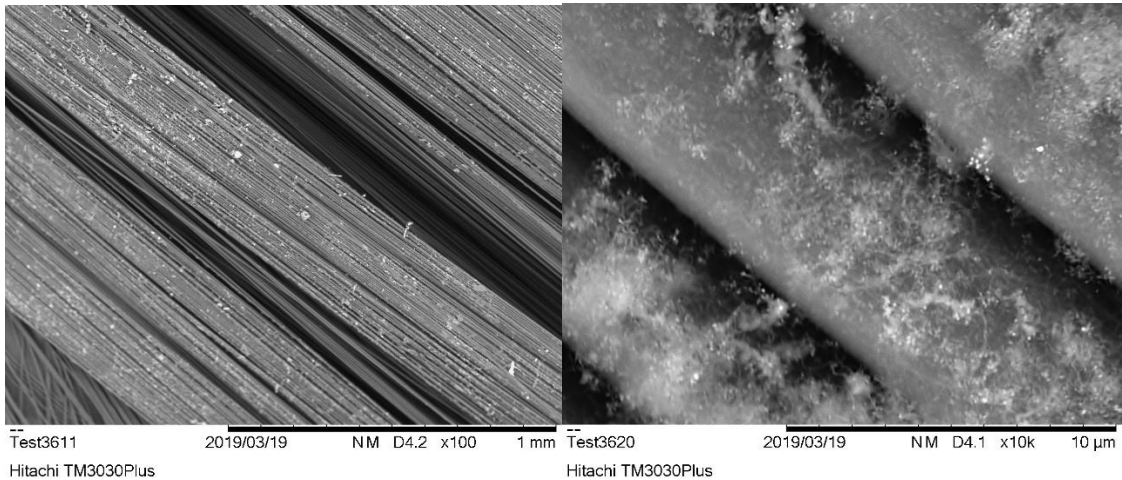


Εικόνα 5.12 Φωτογραφίες SEM δείματος A3: (α) Ανάπτυξη υλικού σωληνοειδούς μορφής (x5 000), (β) Μεγενθυμένη φωτογραφία της ανάπτυξης (x10 000)

### Δείγμα A4

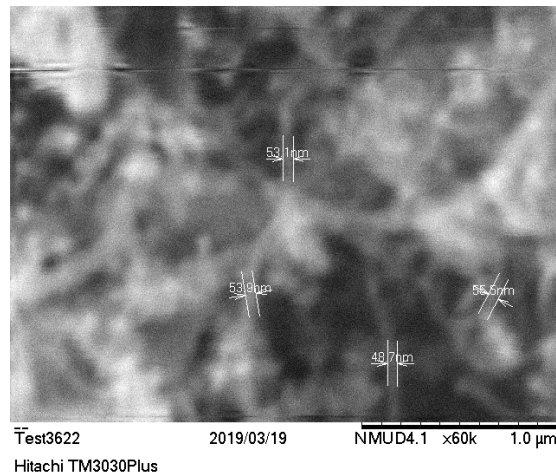
Από τις εικόνες SEM παρατηρείται επίτευξη ανάπτυξης ανθρακούχου υλικού στην επιφάνεια του υφάσματος άνθρακα (Εικόνα 5.13α). Στην εικόνα 5.13β, η λήψη έγινε σε μεγέθυνση x10000, όπου πλέον είναι ορατή η σωληνοειδής μορφή των νανοσωλήνων. Οι νανοσωλήνες δημιουργούν ένα “ νεφελώδες”

δίκτυο, (Fuzzy Network [72]), περιμετρικά των μονοϊνιδίων, χωρίς να παρατηρείται κάποια ατέλεια στην επιφάνεια των ινών. Σε μεγέθυνση  $\times 60000$ , έγινε η μέτρηση των διαμέτρων των νανοσωλήνων και βρέθηκε ένα εύρος από 57 έως 79 nm. Για τον λόγο αυτό, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το διάλυμα αιθανόλης/φερροκενίου (2% w/w) επιλέχθηκε για τα περαιτέρω πειράματα της ανάπτυξης νανοσωλήνων/νανοϊνών άνθρακα σε υφάσματα ινών άνθρακα.



(α)

(β)

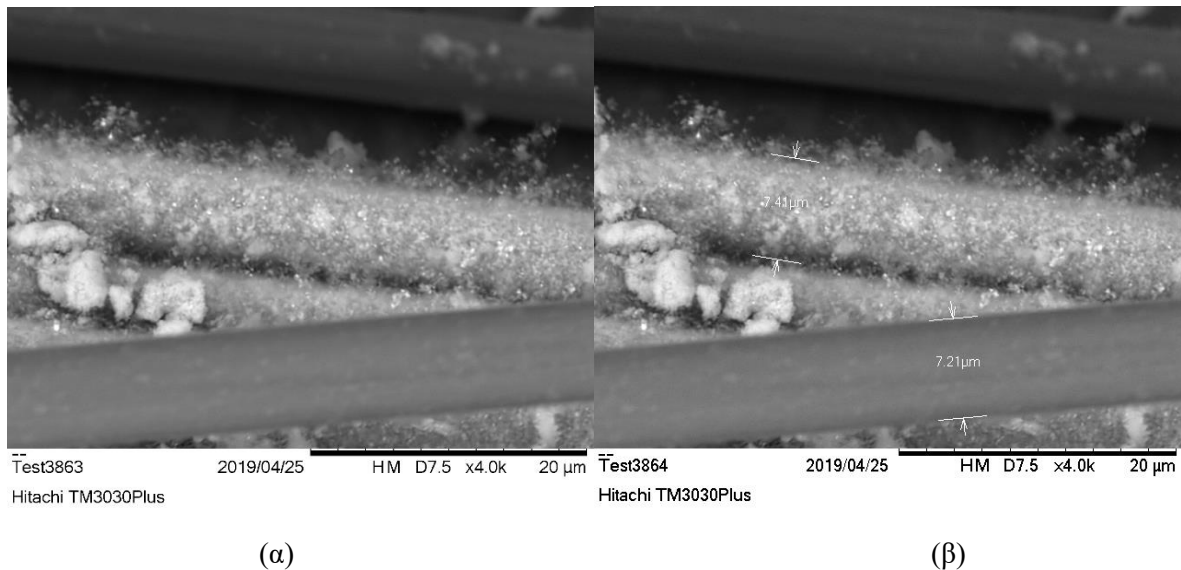


(γ)

Εικόνα 5.13. Φωτογραφίες SEM δείματος A4: (α) Ανάπτυξη υλικού στην επιφάνεια του υφάσματος, (β) Μεγενθυμένη φωτογραφία της ανάπτυξης νανοσωλήνων ( $\times 10\ 000$ ), (γ) Μέτρηση των διαμέτρων των ανεπτυγμένων νανοσωλήνων ( $\times 60\ 000$ )

### Δείγμα A5

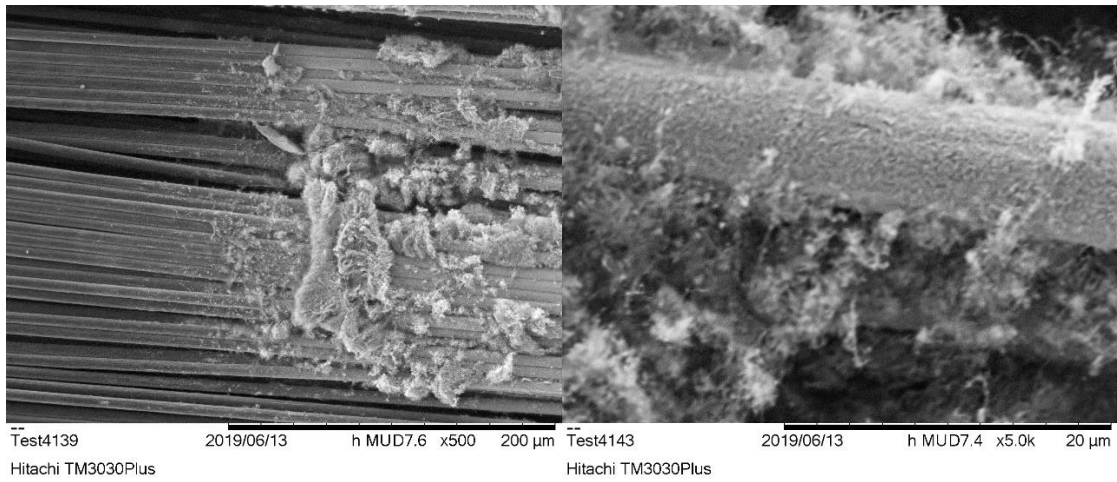
Με την μείωση της περιεκτικότητας σε φερροκένιο στα 2% w/w, μπορεί να παρατηρηθεί πως επιτευχθηκε ανάπτυξη νεφελώδους δικτύου εναγκαλισμένων νανοσωλήνων άνθρακα, το οποίο είναι πυκνότερο σε σχέση με αυτό του δείγματος A4, και παράλληλα επικαλύπτει όλη την επιφάνεια των ινών. Στην Εικόνα 6β, δίνονται οι υπολογισμοί του πάχους. Συγκεκριμένα, μετρήθηκε το πάχος μιας ίνας χωρίς ανάπτυξη και μιας ίνας επικαλυμμένη με CNTs, και υπολογίσθηκε πως το πάχος αυξήθηκε κατά 2,77%.



Εικόνα 5.14. Φωτογραφίες SEM δείγματος A5 : (α) Ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα στην επιφάνεια των ινών, (β) Μέτρηση των διαμέτρων de-sized ίνας και ίνας με ανάπτυξη CNTs στην ίδια μεγέθυνση

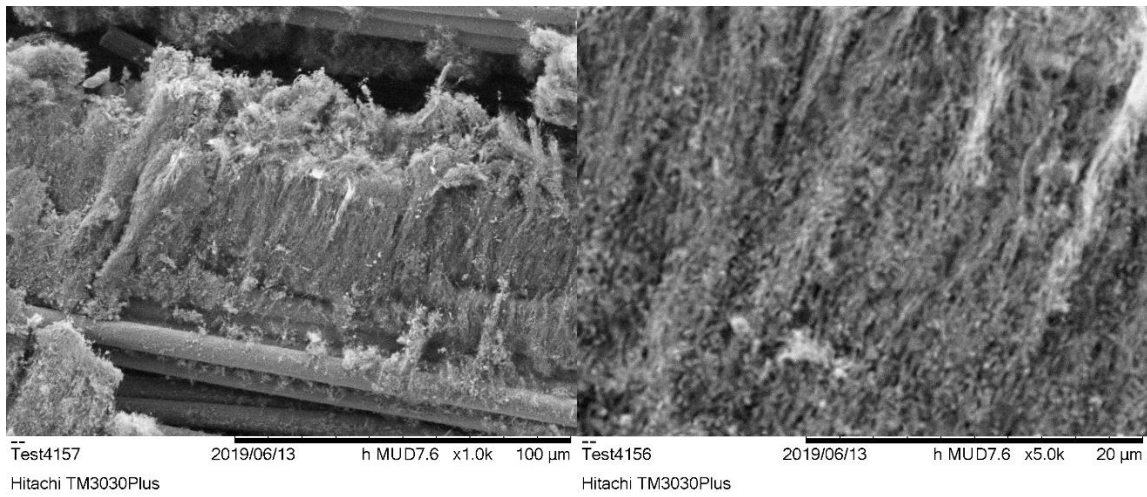
### Δείγμα A6

Στο δείγμα A6, το διάλυμα πρόδρομης ένωσης/καταλύτη και η θερμοκρασία ανάπτυξης παρέμειναν σταθερά αλλά εφαρμόστηκε ροή αδρανούς αερίου στα 300 ml/min. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.15β, η ανάπτυξη ανθρακούχου υλικού ήταν επιτυχής. Συγκεκριμένα, ο θύσανος ίνας άνθρακα που μελετήθηκε ήταν από σημείο της πλέξης και επιβεβαιώνεται πως η ανάπτυξη έλαβε χώρα στην άνω επιφάνεια του υφάσματος καθώς στο μέρος που βρισκόταν κάτω από την επιφάνεια των ινών της πλέξης, δεν αναπτύχθηκε υλικό. Σε μεγαλύτερη μεγέθυνση (Εικόνα 5.15β), επιβεβαιώνεται η ύπαρξη νανοσωλήνων/νανοϊνών άνθρακα. Επίσης, στην επιφάνεια της ίνας φαίνεται να έχει αναπτυχθεί μια επίστρωση ανθρακούχου υλικού, πάνω στην οποία έχει λάβει χώρα η ανάπτυξη των νανοσωλήνων. Στο σημείο αυτό, η ανάπτυξη είναι νεφελώδης, αλλά σε άλλα σημεία του υφάσματος η ανάπτυξη των CNTs είναι προσανατολισμένη (Εικόνα 5.15γ). Στην εικόνα 5δ, δίνεται η μεγέθυνση της ανεπτυγμένης προσανατολισμένης δομής, και επιβεβαιώνεται η ανάπτυξη κάθετα προσανατολισμένων δεσμίδων νανοσωλήνα άνθρακα, πάνω σε καμπύλη επιφάνεια, όπως αυτή των ινών.



(α)

(β)



(γ)

(δ)

Εικόνα 5.15. Φωτογραφίες SEM δείματος A6: α) Ανάπτυξη υλικού στην επιφάνεια του υφάσματος, (β) Μεγεθυμένη φωτογραφία της ανάπτυξης νανοσωλήνων (x5 000), (γ) Μέτρηση των διαμέτρων των ανεπτυγμένων νανοσωλήνων (x60 000)

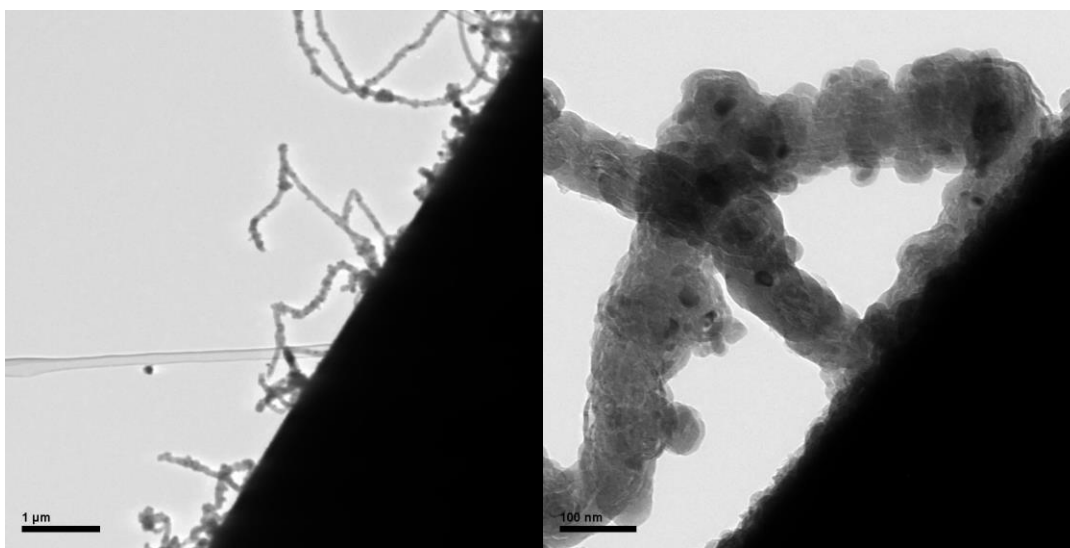


## 5.4.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (Tunneling Electron Microscopy- TEM)

Για τον χαρακτηρισμό μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης επιλέχθηκαν συγκεκριμένα δείγματα, με βάση την ειδοποιό διαφορά εκάστου.

### Δείγμα S1

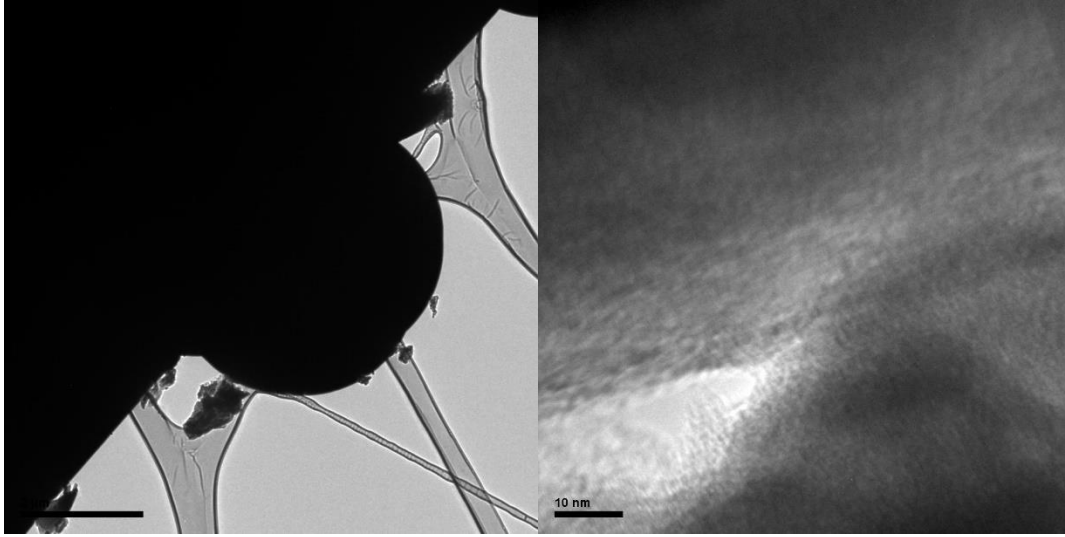
Στην Εικόνα 5.16, παρατηρείται η ανάπτυξη νανοϊνών άνθρακα στην επιφάνεια ίνας άνθρακα. Από την φωτογραφία με μεγέθυνση  $\times 320K$ , παρατηρείται πως η επιφάνεια της ίνας δεν είναι λεία αλλά επικαλυμμένη με υλικό, το οποίο φαίνεται να αποτελείται από γραφιτικά επίπεδα. Στην συνέχεια πάνω σε αυτή την επικάλυψη έχει λάβει χώρα η ανάπτυξη νανοϊνών, σε σπονδυλωτή διαμόρφωση. Σε μικρότερη μεγέθυνση ( $\times 2.5K$ ) φαίνεται η ανάπτυξη κατά μήκος της επιφάνειας της ίνας, και παρατηρείται πως οι νανοϊνες δεν έχουν αναπτυχθεί ομοιόμορφα αλλά κατά τόπους χωρίς να “αγκαλιάζουν” την ίνα.



Εικόνα 5.16 Φωτογραφίες TEM δείγματος S7. Αριστερά: Ανάπτυξη νανοϊνών άνθρακα στην επιφάνεια ινών άνθρακα ( $\times 2.5K$  tilt-15), Δεξιά: Μεγενθυμένη φωτογραφία της ανάπτυξης ( $\times 320K$ )

### Δείγμα S3

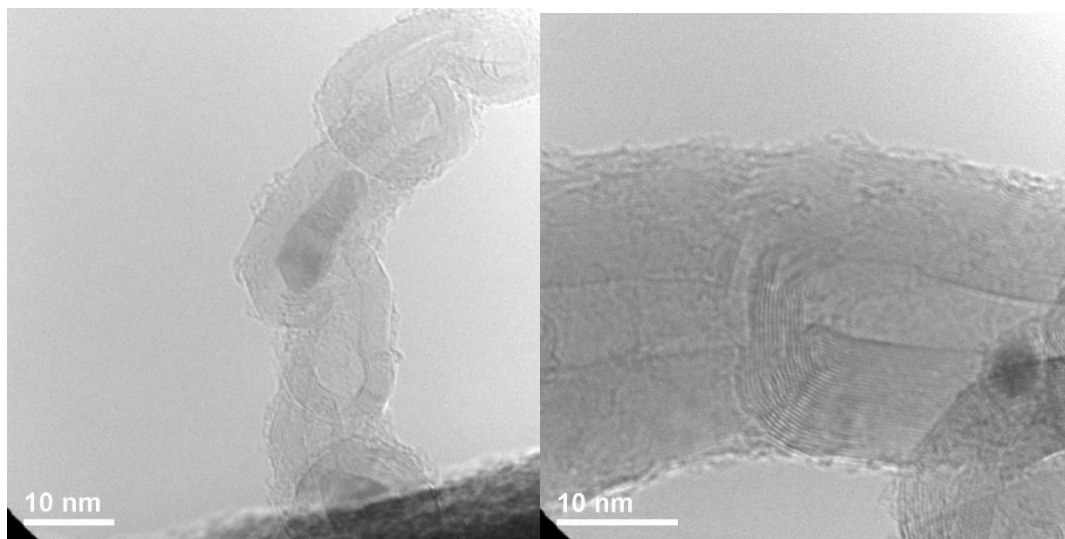
Στην εικόνα 5.17, δίνεται η ανάπτυξη των σφαιρών άνθρακα στην επιφάνεια της ίνας. Η ίνα εμφανίζεται μαύρη, καθώς τα ηλεκτρόνια που προσπίπτουν σε αυτή, δεν μπορούν να την διαπεράσουν. Παρατηρείται λοιπόν, πως ούτε η δομή των σφαιρών επιτρέπει την διέλευση των ηλεκτρονίων, καταλήγοντας στο συμπέρασμα πως είναι αρκετά συμπαγής εν αντιθέσει με τους νανοσωλήνες άνθρακα, που αποτελούνται από διακριτούς φλοιούς απόστασης  $\sim 3.4 \text{ \AA}$ . Η ανάπτυξη των δομών αυτών στην επιφάνεια της ίνας είναι αρκετά ισχυρή, αφού είναι εμφανής η σύνδεση των γραφιτικών επιπέδων της μικροσφαίρας με τα επιφανειακά στρώματα της ίνας. Η κλίμακα μέτρησης είναι στα  $2 \mu\text{m}$  επιβεβαιώνοντας το μέγεθος των σφαιρών αυτών στην μικροκλίμακα.



Εικόνα 5.17. Φωτογραφίες TEM δείγματος S3. Αριστερά: Ανάπτυξη μικροσφαιρών άνθρακα στην επιφάνεια ινών άνθρακα (x2.5K tilt-15), Δεξιά: Μεγενθυμένη φωτογραφία της ανάπτυξης (x320K)

#### Δείγμα A4

Στην Εικόνα 5.18, δίνεται η ανάπτυξη του νανοσωλήνα άνθρακα στην επιφάνεια της ίνας. Παρατηρείται πως στην επιφάνεια της ίνας έχει αναπτυχθεί ένα γραφικό στρώμα, στο οποίο έχει εισχωρήσει το καταλυτικό νανοσωματίδιο και η ανάπτυξη έχει λάβει χώρα με τον μηχανισμό ανάπτυξης βάσης. Η δομή, η οποία διακρίνεται περεταίρω στην Εικόνα 5.18 (Δεξιά), είναι σπονδυλωτή, στην οποία οι φλοιοί του νανοσωλήνα παρουσιάζουν παραμορφώσεις και αποκλίσεις από τη διεύθυνση ανάπτυξης, δηλαδή υφίστανται παραμορφώσεις πλέγματος και ατέλειες.



Εικόνα 5.18. Φωτογραφίες TEM δείγματος A4: Αριστερά: Ανάπτυξη νανοσωλήνα άνθρακα στην επιφάνεια ίνας άνθρακα (x2.5K tilt-15), Δεξιά: Δομή του ανεπτυγμένου νανοσωλήνα σε μεγαλύτερη μεγέθυνση (x580K)

## Κεφάλαιο 6. Μορφοποίηση Συνθέτων Υλικών

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται η διαδικασία μορφοποίησης και κατασκευής των συνθέτων υλικών ενισχυμένων με υλικά βασισμένα στον άνθρακα. Δύο διαφορετικές τεχνικές χρησιμοποιήθηκαν:

(α) η μέθοδος του Vacuum Bagging (με ασκό κενού) για τα CFRPs με CNTs διεσπαρμένα στην εποξειδική ρητίνη, και

(β) η μέθοδος της έγχυσης υπό κενό για τα σύνθετα με εμπορικά και τροποποιημένα υφάσματα.

Για λόγους ευκολίας, τα είδη των συνθέτων θα αναφέρονται ως Pristine (CFRPs με εμπορικά υφάσματα), CNTs@CFs (CFRPs με υφάσματα τροποποιημένα με CNTs) και CNTs@EP (CFRPs με CNTs στην ρητίνη).

### 6.1 Πρώτες Ύλες και Οργανολογία

#### 6.1.1 Πολυμερική Μήτρα

Ως πολυμερική μήτρα χρησιμοποιήθηκε ένα σύστημα θερμοσκληρυνόμενης ρητίνης (HUNTSMAN Industries, Η.Π.Α.) που απαρτίζεται από 3 συστατικά: την εποξική ρητίνη Araldite LY 556 (Συστατικό Α), τον άνυδρο σκληρυντή Aradur 917 (Συστατικό Β) και τον επιταχυντή μιναζόλης (imidazole) Accelerator DY 070 (Συστατικό Γ), σε αναλογία 100:90:0.5. Στον Πίνακα 6.2 δίνονται τα βασικά χαρακτηριστικά του συστήματος εποξειδικής ρητίνης που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή των συνθέτων υλικών.

Πίνακας 6.2 . Βασικές Ιδιότητες του συστήματος εποξειδικής μήτρας 3 συστατικών

Συστατικό	Ιξώδες (25°C) [mPa s]	Πυκνότητα (25°C) [g/cm <sup>3</sup> ]	Σημείο Ανάφλεξης (°C)
<b>Araldite LY 556 (A)</b>	10 000 – 12 000	1.15 - 1.20	>200
<b>Aradur 917 (B)</b>	50 - 100	1.20 – 1.25	195
<b>Accelerator DY 070 (B)</b>	≤ 50	0.95 – 1.05	92

#### 6.1.2 Ενισχυτικό μέσο

Για τα σύνθετα ενισχυμένα με ίνες άνθρακα χρησιμοποιήθηκε το ύφασμα ινών άνθρακα G0926 με τα χαρακτηριστικά που αναφέρθηκαν στο Κεφάλαιο 5, καθώς και τα τροποποιημένα υφάσματα G0926 με νανοσωλήνες/νανοϊνες άνθρακα.

Για τα νανοςύνθετα ενισχυμένα με νανοσωλήνες/νανοϊνες, και τα υβριδικά CFRP/CNTs, εμπορικά CNTs (Hongwu International Group LTD) χρησιμοποιήθηκαν και τα χαρακτηριστικά τους παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.1.

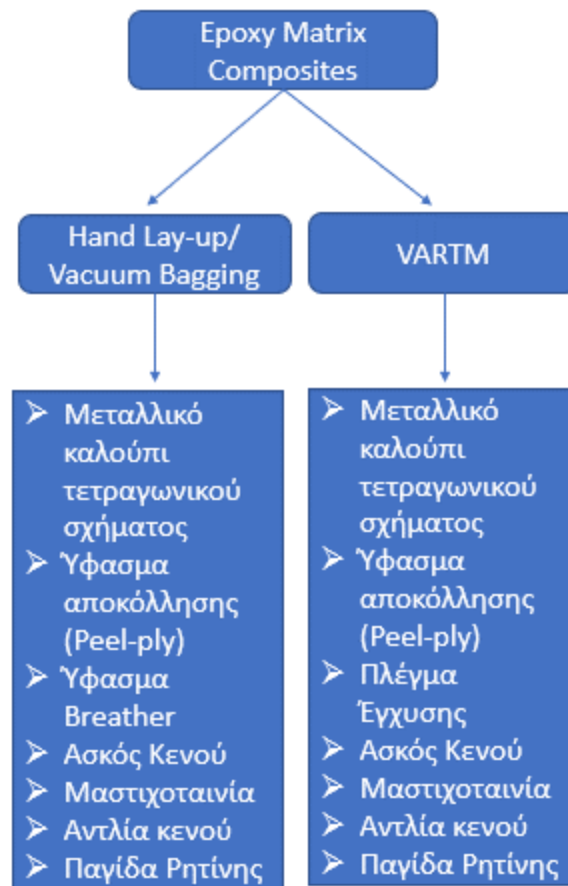
Πίνακας 6.1 . Βασικά Χαρακτηριστικά των εμπορικών τροποποιημένων CNTs

Εμπορικά CNTs	μήκος	διάμετρος	% τροποποίησης
COOH-MWCNTs Καθαρότητα: 99%	5-20μm	40-60nm	3% σε οξυγονούχες ομάδες (-OH, =O, -COOH)

Τα CNTs που επιλέχθηκαν έχουν υποστεί ήπια επιφανειακή τροποποίηση για πρόσδοση καρβοξυλομάδων στην επιφάνεια τους, τα οποία χρίζονται κατάλληλα για εισαγωγή σε πολυμερικές μήτρες, ειδικότερα όταν στόχος είναι η αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του συνθέτου. Σε περίπτωση που τα CNTs είχαν υψηλότερο βαθμό τροποποίησης, αυτό θα οδηγούσε σε αύξηση του αριθμού ατέλειών στη δομή τους, οι οποίες θα μείωναν την ηλεκτρική τους αγωγιμότητα.

## ΥΛΙΚΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

Στο Σχήμα 6.1 δίνεται το δενδρόγραμμα με τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ξεχωριστά για την κάθε μια τεχνική. Για όλες τις τεχνικές χρησιμοποιήθηκε αναλυτικός ζυγός για τη μέτρηση του συστήματος ρητίνης 3 συστατικών.



Σχήμα 6.1 Οργανολογία για την παρασκευή συνθέτων υλικών με βάση τον άνθρακα

Τα υλικά που εμφανίζονται στο Σχήμα 6.2 αποσκοπούν στις εξής λειτουργίες:

**Υφασμα Αποκόλλησης:** Εξυπηρετεί στην εύκολη απομάκρυνση των υπόλοιπων υλικών που τοποθετούνται πάνω από τα υφάσματα άνθρακα.

**Υφασμα Breather:** Το ύφασμα αυτό απορροφά την περίσσεια ρητίνης στην επιφάνεια των υφασμάτων.

**Infusion Mesh:** Διάτρητη μεμβράνη, η οποία αποσκοπεί στην επιτυχή διάχυση της ρητίνης κατά τη διαδικασία της έγχυσης.

Μαστιγοταινία: Τοποθετείται περιμετρικά των στρώσεων και πάνω σε αυτή εφαρμόζεται ο ασκός κενού, όπου σφραγίζεται και επιτυγχάνεται η επιθυμητή στεγανότητα.

Ασκός Κενού: Είναι η τελευταία στρώση που τοποθετείται άνωθεν των υφασμάτων και αποτελείται από μη πορώδες υλικό, εμποδίζοντας διαρροές και επιτυγχάνοντας κενό όταν αυτό εφαρμοστεί.

Αντλία Κενού: Χρησιμοποιήθηκε μηχανική αντλία κενού με μέγιστο κενό  $10^{-3}$  mmHg.

Παγίδα Ρητίνης: Τοποθετείται πριν από την μηχανική αντλία, ώστε να εγκλωβίσει την περίσσεια ρητίνης κατά την απομάκρυνσή της από το καλούπι.

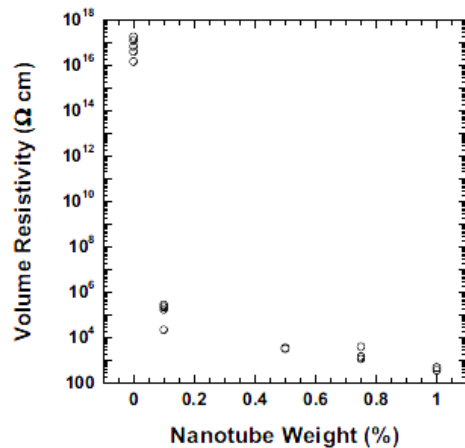
## 6.2 Μορφοποίηση Σύνθετων Υλικών

Τα σύνθετα που μορφοποιήθηκαν με τις παρακάτω τεχνικές, αποτελούνταν από 8 στρώσεις υφάσματος. Μέσω της πυκνότητας υφάσματος, που δίνεται από τον κατασκευαστή, μπορεί να υπολογιστεί ο κλασματικός όγκος σε ίνες στα σύνθετα. Οι 8 στρώσεις υφάσματος ζυγίζουν 34,01 g. Η πυκνότητα του υφάσματος (Nominal Weight) δίνεται  $3,75 \text{ g/cm}^2$ , άρα ο όγκος των υφασμάτων εντός του συνθέτου είναι  $9,07 \text{ cm}^3$ . Το δοκίμιο έχει συνολικό όγκο  $16,5 \text{ cm}^3$ . Μέσω του όγκου του δοκιμίου και τον όγκο του υφάσματος, μπορεί να υπολογιστεί η περιεκτικότητα κατ' όγκο σε ίνες, μέσω της σχέσης  $U_f = V_f/V_c$  [108]. Η περιεκτικότητα κατ' όγκο σε ίνες των συνθέτων που μορφοποιήθηκαν είναι 55%.

### 6.2.1 Μορφοποίηση με ασκό κενού (Vacuum Bagging Molding)

Η μέθοδος του Vacuum Bagging ακολουθήθηκε για την κατασκευή των υβριδικών CFRP/CNTs με 8 στρώσεις υφάσματος ενίσχυσης. Στην τεχνική αυτή χρησιμοποιείται τετραγωνικό καλούπι λείας επιφάνειας (panel-type mold), στην επιφάνεια του οποίου λαμβάνει χώρα η μορφοποίηση του συνθέτου. Το μίγμα ρητίνης με CNTs περιείχε 0.5% w/w CNTs και παρασκευάστηκε σύμφωνα με την παρακάτω διαδικασία.

Αρχικά, η διαδικασία προϋποθέτει την επιτυχή διασπορά των νανοδομών στη μήτρα, καθώς οι δομές αυτές δεδομένου του υψηλού λόγου επιφάνειας/μήκους, τείνουν να συσσωματώνονται, οδηγώντας σε μη ομογενή διασπορά όταν εισάγονται σε κάποιο μέσο, όπως είναι η εποξειδική ρητίνη. Η συγκέντρωση που επιλέχθηκε ήταν 0.5% w/w σε CNTs, καθώς σύμφωνα με τους Thostenson et al. [97], επιτυγχάνεται αισθητή μείωση της ηλεκτρικής αντίστασης κατ' όγκο όπως φαίνεται από το Σχήμα 6.2. Παρατηρείται επίσης, πως οι περιεκτικότητες 0.8 και 1% w/w σε νανοσωλήνες άνθρακα δίνουν τιμές ηλεκτρικής αντίστασης ακόμη χαμηλότερες του 0.5% w/w. Όμως στις περιεκτικότητες αυτές, οι μηχανικές ιδιότητες του συνθέτου πλέον υποβαθμίζονται και για τον λόγο αυτό αποφεύχθηκαν.

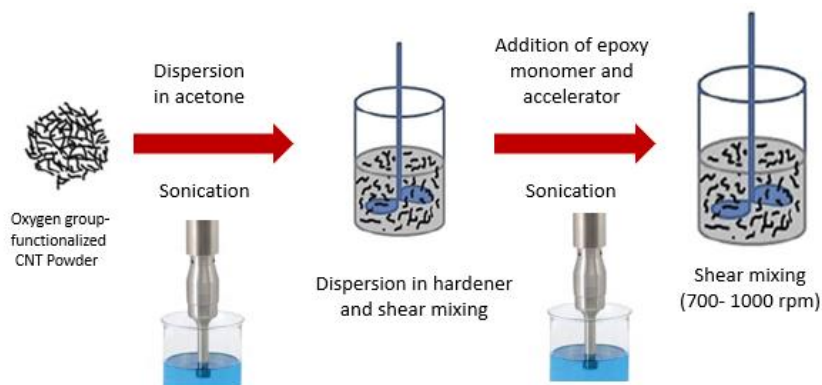


Σχήμα 6.2 Συμπεριφορά Ηλεκτρικής διαφυγής (Electrical Percolation) σε σύνθετα εποξειδικής ρητίνης- CNTs [97]

### 6.2.1.1 Παρασκευή Μίγματος Έγχυσης

Για την παρασκευή του μίγματος ρητίνης/CNTs είναι απαραίτητο να ακολουθηθεί μια σειρά ενεργειών, έτσι ώστε να επιτευχθεί ομοιόμορφη διασπορά των νανοδομών εντός της ρητίνης και αποφυγή συσσωματωμάτων κατά τη σκλήρυνση. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η παρακάτω:

- 1) Ανάμειξη υπολογισμένης ποσότητας νανοσωλήνων με ακετόνη για την παρασκευή πηχτής πάστας και μεταφορά του μίγματος σε λουτρό υπερήχων για 30 λεπτά. Για την αποφυγή κατακερματισμού των CNTs όταν αυξανόταν η θερμοκρασία στο λουτρό, γινόταν ανανέωση του λουτρού με απιονισμένο νερό [3].
- 2) Μεταφορά της πάστας στο συστατικό Β και ανάδευση σε αναδευτήρα υψηλής διάτμησης, με σταδιακή αύξηση της περιστροφής από 600rpm σε 1100 rpm για 1 ώρα.
- 3) Μεταφορά του μίγματος συστατικού Β με CNTs σε λουτρό υπερήχων για 15 λεπτά.
- 4) Προσθήκη των συστατικών Α και Γ στο άνωθεν μίγμα και ανάδευση στον αναδευτήρα για 30 λεπτά.



Σχήμα 6.3. Διάγραμμα ροής της διασποράς 0.5% w/w CNTs στο σύστημα εποξειδικής μήτρας

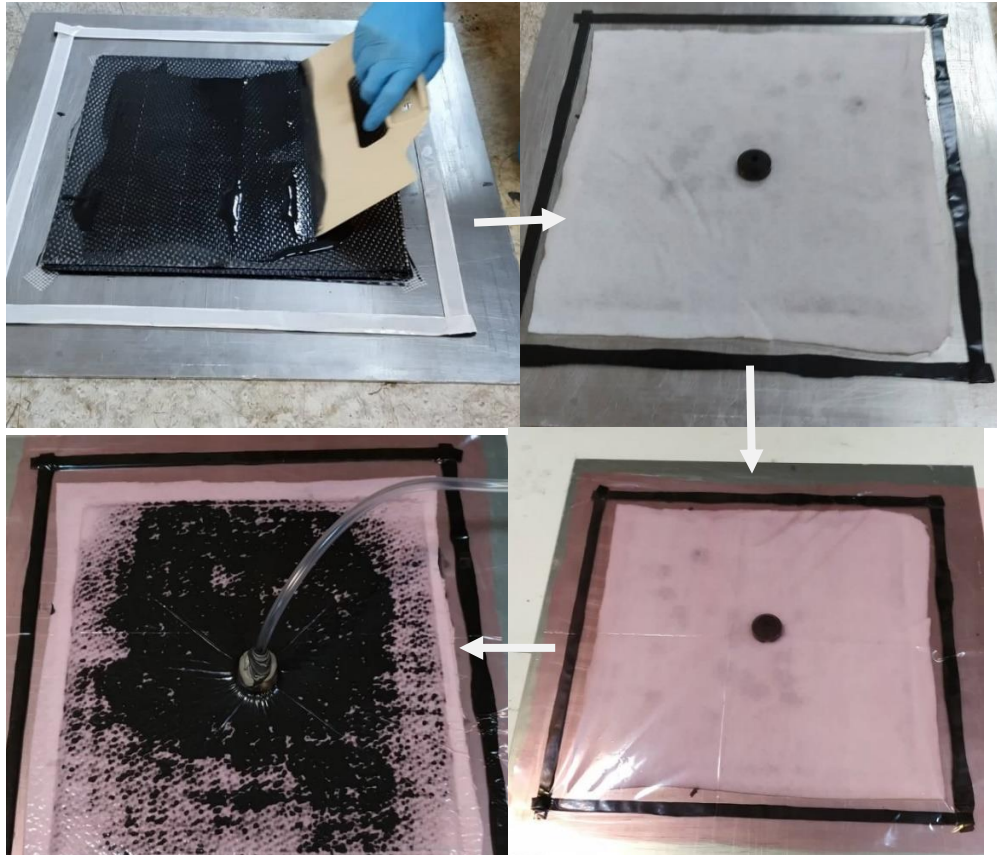
### 6.2.1.2 Μορφοποίηση Σύνθετων Υλικών

Για την μορφοποίηση των υβριδικών συνθέτων, η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η παρακάτω:

- 1) Κέρωμα της επιφανείας με αποκολλητικό κερί υψηλών θερμοκρασιών
- 2) Τοποθέτηση μαστιχοταινίας περιφερειακά του καλουπιού
- 3) Έγχυση του μίγματος ρητίνης-CNTs (η ποσότητα αυτή αντιστοιχεί στο βάρος μιας στρώσης υφάσματος άνθρακα, δηλαδή 53.12 g για επιφάνεια 25x25 cm<sup>2</sup>)
- 4) Τοποθέτηση του υφάσματος άνθρακα
- 5) Έγχυση ίδιας ποσότητας μίγματος και ομοιόμορφη στρώση αυτού σε όλη την επιφάνεια του υφάσματος για επιτυχή εμπότιση
- 6) Επανάληψη της διαδικασίας έως τις 8 στρώσεις υφάσματος
- 7) Τοποθέτηση υφάσματος αποκόλλησης
- 8) Στη συνέχεια, επικάλυψη με το Breather και πάνω από αυτό τοποθέτηση του connector
- 9) Τέλος, επικάλυψη όλου του καλουπιού με τον ασκό κενού

Για τη διεξαγωγή της μορφοποίησης υπό κενό, απαιτείται τομή στο σημείο όπου τοποθετήθηκε το connector και σύνδεση με σωλήνα που οδηγεί στην παγίδα ρητίνης. Αφού συνδεθεί ο σωλήνας στην παγίδα, εφαρμόζεται κενό και απομακρύνεται η περίσσεια ρητίνης. Μόλις απομακρυνθούν οι φυσαλίδες, κλείνει η παροχή προς την αντλία κενού και το καλούπι μεταφέρεται σε φούρνο στους 80°C για 4 ώρες. Αφού, το καλούπι έχει ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου, απομονώνεται το σύνθετο από το καλούπι και επανατοποθετείται στο φούρνο στους 120 °C για τη διαδικασία της μετα- σκλήρυνσης προς απομάκρυνση των παραμενουσών τάσεων.

Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 6.4), παρουσιάζεται συνοπτικά η προαναφερθείσα διαδικασία.



Σχήμα 6.4. Διαδικασία μορφοποίησης συνθέτων με τη μέθοδο Vacuum Bagging

### 6.2.2 Μορφοποίηση με Έγχυση Ρητίνης υπό Κενό (Vacuum-Assisted Resin Transfer Molding-VARTM)

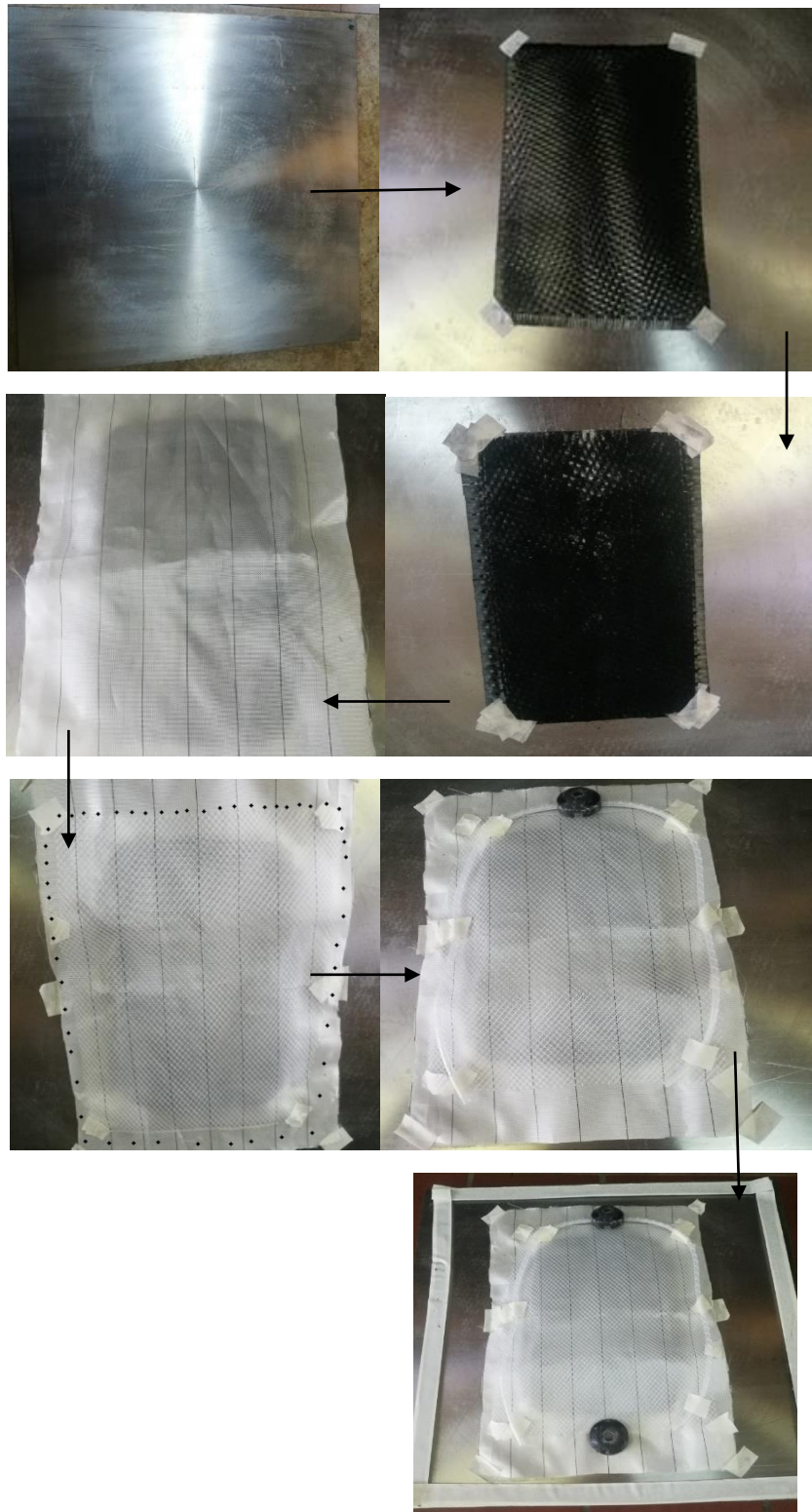
Για την παρασκευή σύνθετων υλικών με εμπορικά και τροποποιημένα υφάσματα μέσω CVD, όπως ήδη αναφέρθηκε, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της έγχυσης υπό κενό. Η διαδικασία μορφοποίησης είναι παρόμοια με αυτή της μορφοποίησης υπό κενό. Η βασική τους διαφορά είναι ο τρόπος με τον οποίο εισάγεται η ρητίνη στα υφάσματα για το ως προς κατασκευή σύνθετο.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η παρακάτω:

- 1) Επιλογή panel-type mold κατάλληλο για τις διαστάσεις του υφάσματος
- 2) Κέρωμα της επιφάνειας με αποκολλητικό κερί υψηλών θερμοκρασιών
- 3) Τοποθέτηση 8 στρώσεων των τροποποιημένων υφασμάτων χωρίς προσθήκη ρητίνης
- 4) Τοποθέτηση υφάσματος αποκόλλησης και πάνω από αυτό το infusion mesh
- 5) Τοποθέτηση μαστιχοταινίας περιφερειακά του καλουπιού
- 6) Στη συγκεκριμένη διαμόρφωση, τοποθετούνται 2 connectors, ένα για τη σύνδεση με την παροχή του συστήματος ρητίνης και ένα για σύνδεση με την παγίδα
- 7) Τέλος, επικάλυψη της διάταξης με τον ασκό κενού και συνδέσεις με τους αγωγούς

Στις παρακάτω εικόνες παρατίθενται τα παραπάνω βήματα για την κατασκευή του συνθέτου.

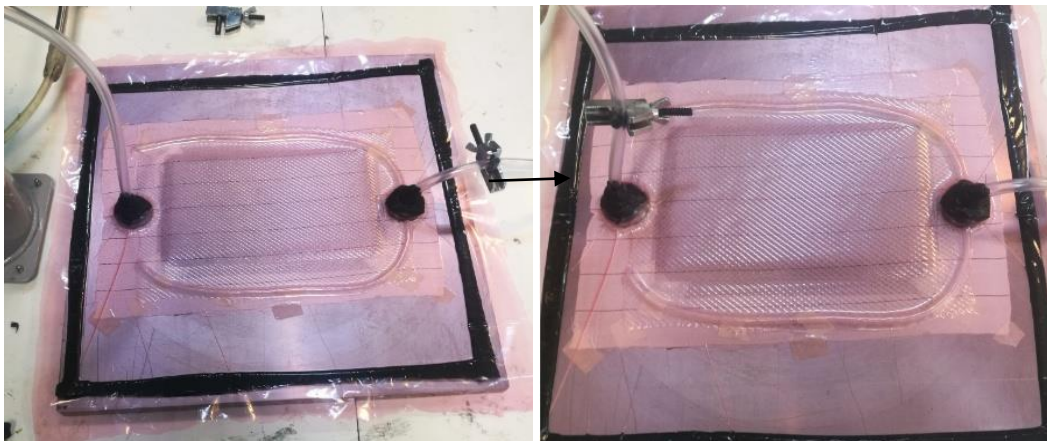




Εικόνα 6.4. Σχηματική απεικόνιση παρασκευής συνθέτου μέσω VARTM (με χρονολογική σειρά)

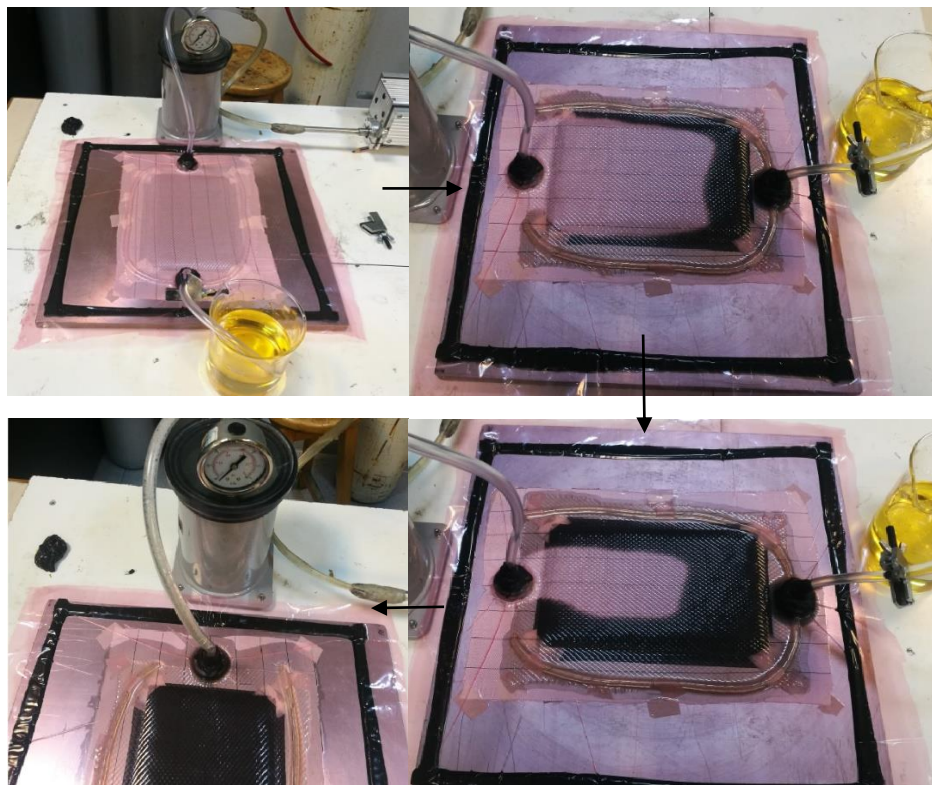
Πριν την έναρξη της έγχυσης, θα πρέπει να αφαιρεθεί ο αέρας από το εσωτερικό των υφασμάτων. Η παροχή της ρητίνης ασφαλίζει και το σύστημα τίθεται υπό κενό. Ο έλεγχος του κενού γίνεται μέσω

μανόμετρον, το οποίο είναι τοποθετημένο στην παγίδα. Όταν πλέον έχει αφαιρεθεί ο αέρας, κλείνει η παροχή του κενού και το σύστημα αφήνεται για 10 λεπτά, ώστε να ελεγχθούν τυχόν διαρροές.



Εικόνα 6.5 Αφαίρεση αέρα από τα υφάσματα και έλεγχος επίτευξης κενού

Όταν πλέον επιτευχθεί κενό, ανοίγει η παροχή της ρητίνης και πραγματοποιείται εξαναγκασμένη έγχυση. Η διαδικασία ολοκληρώνεται, μόλις η ρητίνη εξέλθει από την παγίδα και δεν παρατηρηθούν φυσαλίδων αέρα στα υφάσματα. Οι παροχές κλείνουν και το καλούπι μεταφέρεται στον φούρνο στους 80°C για 4 ώρες. Αφού, το καλούπι έχει ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου, απομονώνεται το σύνθετο από το καλούπι και επανατοποθετείται στο φούρνο στους 120 °C για τη διαδικασία της μετα-σκλήρυνσης.

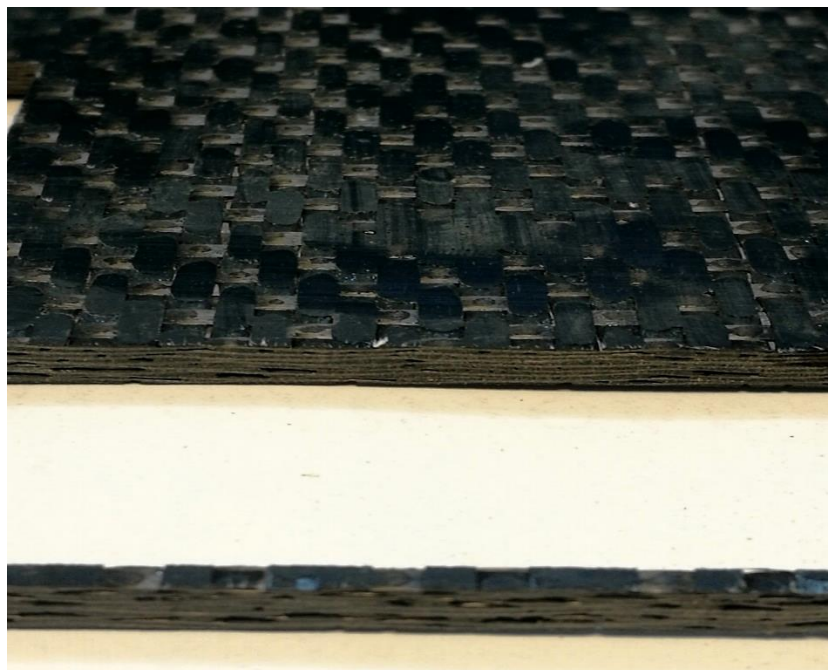


Εικόνα 6.6 Μεταφορά της ρητίνης υπό κενό, στα τροποποιημένα υφάσματα

### 6.2.3 ΣΧΟΛΙΑ & ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

Στη τεχνική μορφοποίησης Vacuum Bagging, δεν ήταν εφικτός ο έλεγχος του κενού, ενώ παράλληλα δεν υπάρχει η δυνατότητα αφαίρεσης του αέρα εσωτερικά των υφασμάτων, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μακροσκοπικών κενών, όπως παρατηρείται στην Εικόνα 6.7. Επίσης, η ποσότητα ρητίνης στην επιφάνεια του συνθέτου είναι ανεπαρκής, εκτείνοντας στις ίνες στο περιβάλλον, επιταχύνοντας την διάβρωση αυτών και υποβάθμιση των ιδιοτήτων του συνθέτου.

Για τον λόγο αυτό, τα σύνθετα με CNTs στη ρητίνη μορφοποιήθηκαν με την μέθοδο VARTM. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την προετοιμασία του δείγματος ρητίνης/CNTs είναι η ίδια που περιεγράφηκε στο 6.2.1.1. και η μορφοποίηση των συνθέτων παρέμεινε η ίδια με αυτή για την μορφοποίηση των τροποποιημένων υφασμάτων. Για την επιτυχή διοχέτευση του μίγματος, αυτό θερμάνθηκε στους 50°C για μισή ώρα, για τη μείωση του ιξώδους του, πριν την έγχυση.



Εικόνα 6.7. Άνω επιφάνεια και τομή σύνθετου που μορφοποιήθηκε με την τεχνική Vacuum Bagging

Τέλος, όσον αφορά το σύνθετο CNTs@CF, το τελικό πάχος του συνθέτου για 8 στρώσεις υφάσματος ήταν 4.3 mm, εν αντίθεση με τα σύνθετα Prsitne και CNTs@EP που ήταν 3.3 mm. Η επιφανειακή τροποποίηση των υφασμάτων συνέβαλε σε αύξηση 1 mm, στο συνολικό πάχος του συνθέτου.

### 6.3 Αποτίμηση Συνθέτων με Μη Καταστρεπτική Τεχνική (micro-CT)

Η τεχνική της υπολογιστικής μικρογραφίας σάρωσης, είναι μια μη καταστροφική τεχνική, η οποία δίνει την δυνατότητα αξιολόγησης της δομής ενός υλικού μέχρι και τη μικρο- κλίμακα, χρησιμοποιώντας την εκπομπή, μετάδοση και καταγραφή ακτίνων X. Μέσω του λαμβανόμενου σήματος και επεξεργασίας αυτού με κατάλληλο λογισμικό, μπορεί να απεικονισθεί το υπό μελέτη υλικό σε τρισδιάστατα μοντέλα [109]. Το σύστημα μέτρησης που χρησιμοποιήθηκε είναι το Bruker micro-CT, 3D, X-ray scan System, Sky Scan 1272.

Για τη μέτρηση των δοκιμίων στο σύστημα αυτό, απαιτείται συγκεκριμένη γεωμετρία δείγματος. Για τον λόγο αυτό τα δοκίμια κόπηκαν σε σταθερό τροχό στις παρακάτω διαστάσεις: 1 cm μήκος, 0,7 cm πλάτος και x πάχος του δοκιμίου, που x 3.3 mm για τα σύνθετα Pristine και CNTs@EP και 4.3 για το σύνθετο CNTs@CF. Στη συνέχεια, τα δοκίμια τοποθετήθηκαν στον δειγματοφορέα και επιλέχθηκαν οι συνθήκες σάρωσης (Πίνακας 7.3).

Πίνακας 7.3 Συνθήκες Σάρωσης CFRPs

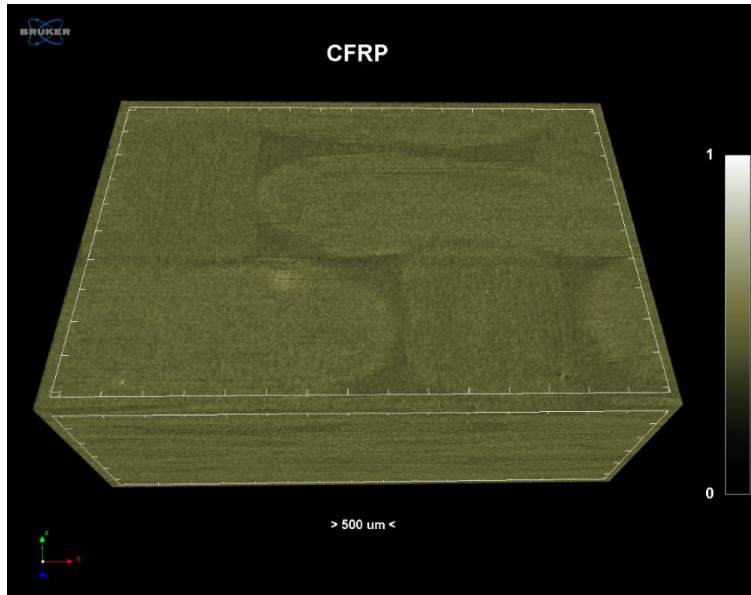
Ένταση (kV)	Τάση (μΑ)	Φίλτρο Al (mm)	Pixel (μm)	Ανάλυση
40	166	0,25	9	1344 x 896

#### 6.3.1 Τρισδιάστατη Απεικόνιση των Σύνθετων Υλικών

Τα τρισδιάστατα μοντέλα που σχηματίζονται μέσω της ανάλυσης των ακτίνων X, απεικονίζουν τον προσανατολισμό των ινών άνθρακα εντός του συνθέτου και παράλληλα μπορούν να δώσουν πληροφορίες για τον αριθμό των φάσεων που εμπεριέχονται, καθώς και την ύπαρξη μικρό-κενών. Οι πληροφορίες αυτές δίνονται μέσω μιας χρωματικού χάρτη, όπου το κάθε χρώμα αντιπροσωπεύει διαφορετικό υλικό.

##### A) Pristine CFRP

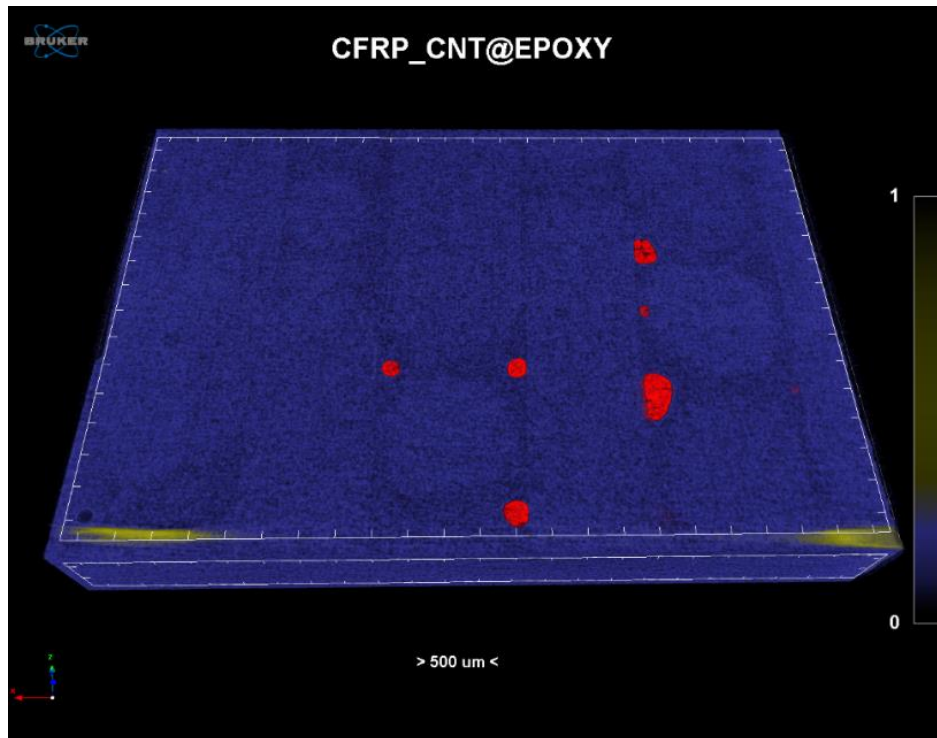
Η απεικόνιση για το pristine δείγμα, παρουσιάζει την ύπαρξη δύο διαφορετικών υλικών. Το ένα είναι οι ίνες άνθρακα και το δεύτερο αντιστοιχεί στην ίνα γυαλιού που συγκρατεί την πλέξη (δεν εμφανίζεται στην παρακάτω εικόνα). Παρατηρείται, λοιπόν, πως οι ίνες είναι ορθά προσανατολισμένες σε διεύθυνση 0°/90° και δεν αποκλίνουν αισθητά από τις διευθύνσεις x,y. Επιπρόσθετα, δεν παρατηρήθηκε η ύπαρξη κενών (έως και τη μικροκλίμακα), γεγονός που οφείλεται στη μορφοποίηση του συνθέτου με την τεχνική VARTM.



Σχήμα 6.5. Σύνθετο Υλικό ενισχυμένο με εμπορικά υφάσματα

### B) CNTs@Epoxy CFRP

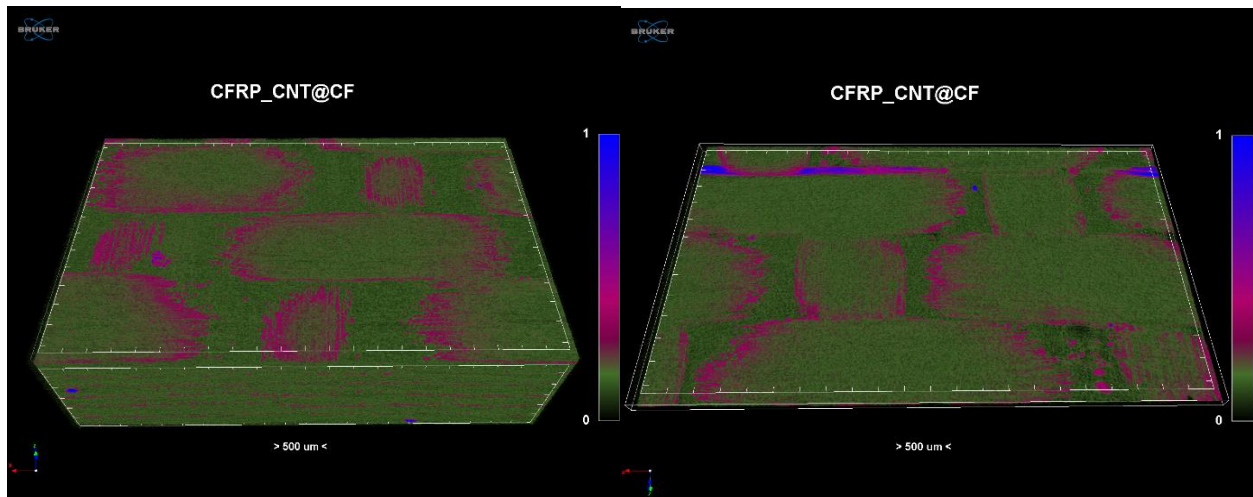
Στην απεικόνιση του CNTs@Epoxy, εντοπίζονται πάλι δύο διαφορετικά υλικά, όπως και στο μοντέλο του Pristine. Στην περίπτωση αυτή, η ίνα γυαλιού παρουσιάζεται στο κάτω μέρος του μοντέλου με κίτρινο χρώμα. Το μπλε αντιστοιχεί στις ίνες άνθρακα. Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι δυσδιάκριτοι, καθώς αποτελούνται και αυτοί από άνθρακα, και δεν ξεχωρίζουν από τις ίνες στην απεικόνιση. Στο δείγμα που μελετήθηκε, καταγράφηκε η παρουσία κενών στον όγκο του συνθέτου, τα οποία απεικονίζονται με κόκκινο χρώμα. Πιο συγκεκριμένα, τα κενά αυτά εντοπίζονται στις περιοχές της πλέξης των ινών. Στα σημεία αυτά, η διάχυση της ρητίνης είναι δυσκολότερη και πιθανώς, η ύπαρξη των CNTs στο πολυμερές να συνεισφέρει αρνητικά στη διαβροχή, καθώς αυτά αυξάνουν το ιξώδες της ρητίνης κατά την ενσωμάτωσή τους [110].



Σχήμα 6.6. Σύνθετο Υλικό ενισχυμένο με εμπορικά υφάσματα και διασπορά 0.5 % w/w CNTs στη ρητίνη

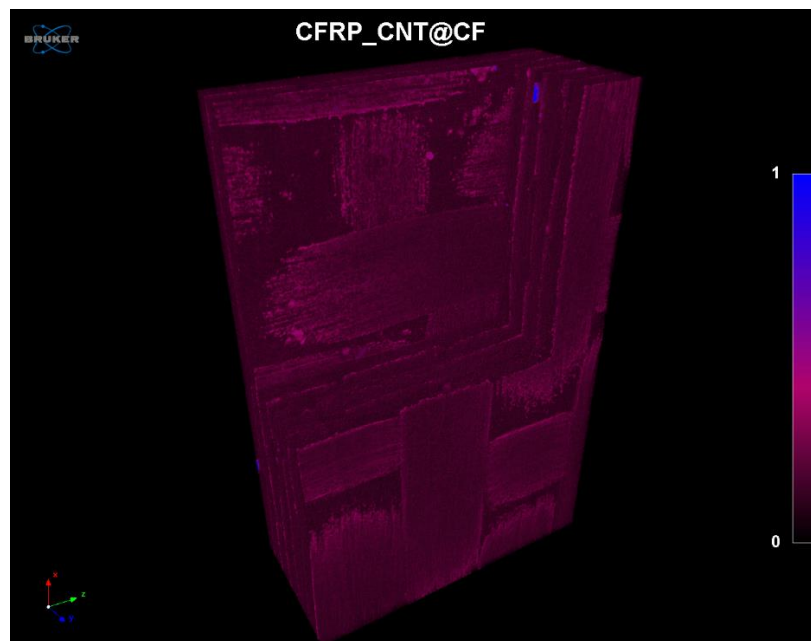
### Γ) CNTs@CF CFRP

Στην απεικόνιση του δοκιμίου CNTs@CF, εντοπίζονται τρία διαφορετικά υλικά. Το μπλε αντιστοιχεί στην ίνα γυαλιού, το πράσινο στις ίνες άνθρακα. Το τρίτο υλικό (ροζ), όπως φαίνεται στην απεικόνιση, εντοπίζεται μεταξύ των στρώσεων των ινών. Άρα, αντιστοιχεί στην επιφανειακή τροποποίηση, δηλαδή στην ύπαρξη των CNTs. Εντοπίζεται ως διαφορετικό υλικό, καθώς τα καταλυτικά μεταλλικά νανοσωματίδια είναι εγκλωβισμένα εντός των νανοσωλήνων. Παρατηρείται, λοιπόν, πως οι ίνες άνθρακα φέρουν ομοιόμορφη επιφανειακή τροποποίηση και πως τα CNTs δεν έχουν απομακρυνθεί κατά τη διάρκεια της μορφοποίησης. Πιο συγκεκριμένα, στο Σχήμα 7.4γ, είναι εμφανής η επικάλυψη των bundles του υφάσματος από τα CNTs και από το σημείο τομής επιβεβαιώνεται η ύπαρξη της τροποποίησης, καθώς παρουσιάζεται ως επίστρωση υλικού, μεταξύ των στρώσεων.



(α)

(β)



(γ)

Σχήμα 6.7 Σύνθετο Υλικό ενισχυμένο με τροποποιημένα υφάσματα : (α) 2<sup>η</sup> στρώση υφασμάτων, (β) 8<sup>η</sup> στρώση, (γ) τομή στον κύριο όγκο του συνθέτου.

## Κεφάλαιο 7. Ηλεκτρομηχανικές Μετρήσεις Σύνθετων Υλικών

### 7.1 Δοκιμές Εφελκυσμού

Οι δοκιμές εφελκυσμού των σύνθετων δοκιμίων πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D638-02. Οι δοκιμές έλαβαν χώρα στη μηχανή εφελκυσμού MTS Systems Co (USA) με μέγιστο επιβαλλόμενο φορτίο 100kN.

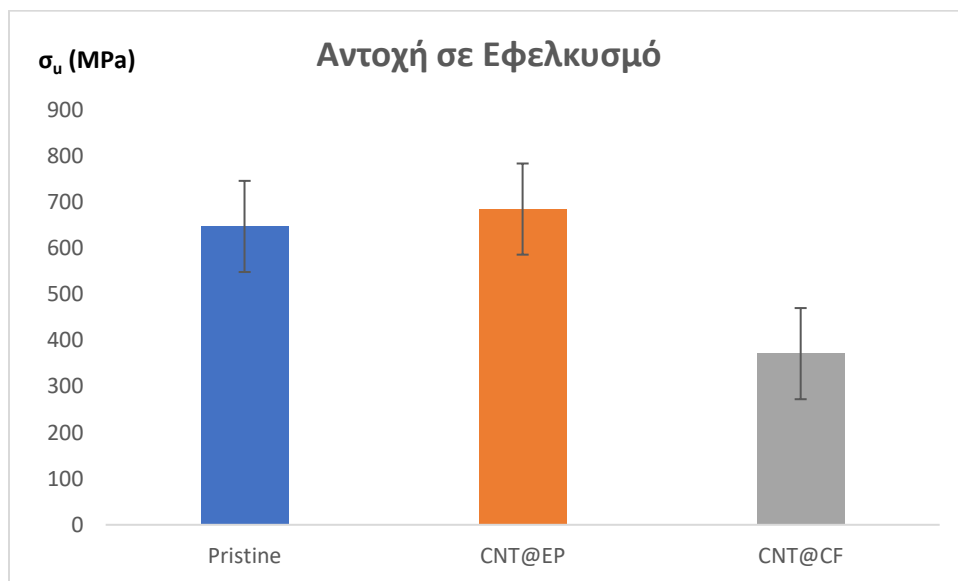
Η πειραματική διαδικασία που ακολουθείται, περιλαμβάνει την πάκτωση των δοκιμίων στις αρπάγες της μηχανής εφελκυσμού, με διαστάσεις που ορίζει το πρότυπο, και την εφαρμογή προοδευτικά αυξανόμενου μονοαξονικού φορτίου, με ρυθμό 5 mm/min, έως και την θραύση του δοκιμίου. Για την κάθε κατηγορία συνθέτων, υποβλήθηκαν σε εφελκυσμό τρία δοκίμια.

Η αντοχή σε εφελκυσμό (Ultimate Tensile Strength)  $\sigma_u$ , υπολογίζεται από τον τύπο:

$$\sigma_u = \frac{P_{max}}{A}$$

όπου,  $\sigma_u$  είναι η αντοχή σε εφελκυσμό (MPa),  $P_{max}$  το μέγιστο εφαρμοζόμενο φορτίο (N) και A το εμβαδόν διατομής (mm<sup>2</sup>).

Στο Σχήμα 7.1 παρουσιάζεται το συγκριτικό διάγραμμα των τιμών αντοχής εφελκυσμού για τα τρία δοκίμια υπό μελέτη, όπου το Pristine είναι το δείγμα αναφοράς, στο οποίο δεν περιέχονται νανοσωλήνες/νανοϊνες και τα ενισχυτικά υφάσματα φέρουν εμπορικό sizing.



Σχήμα 7.1 Συγκριτικό γράφημα αντοχής σε εφελκυσμό



Παρατηρείται πως τα σύνθετα υλικά στα οποία έχει λάβει χώρα η διασπορά 0.5% w/w νανοσωλήνων/νανοϊνών άνθρακα (CNT@EP), παρουσιάζουν βελτίωση στην αντοχή σε εφελκυσμό κατά 5.81% εν συγκρίσει με τα δείγματα αναφοράς. Στην περίπτωση της ανάπτυξης των νανοσωλήνων στην επιφάνεια των υφασμάτων (CNT@CF), τα σύνθετα αυτά παρουσιάζουν μείωση της αντοχής κατά 42.6%.

Από το γραμμικό μέρος των καμπυλών τάσης-παραμόρφωσης, υπολογίσθηκε το μέτρο ελαστικότητας E (Young's Modulus- GPa) για την κάθε κατηγορία συνθέτων και τα αποτελέσματα παρατίθενται στον Πίνακα 8.1. Παρατηρείται λοιπόν, πως και η ακαμψία των δοκιμίων ακολουθεί την ίδια συμπεριφορά με την αντοχή σε εφελκυσμό. Τα σύνθετα CNTs@EP φέρουν ενίσχυση κατά 1.58% σε σχέση με τα δοκίμια αναφοράς, ενώ στην περίπτωση των δοκιμίων CNTs@CF, εμφανίζεται μείωση κατά 23.3%.

Πίνακας 8.1: Μέτρο Ελαστικότητας και Παραμόρφωση.

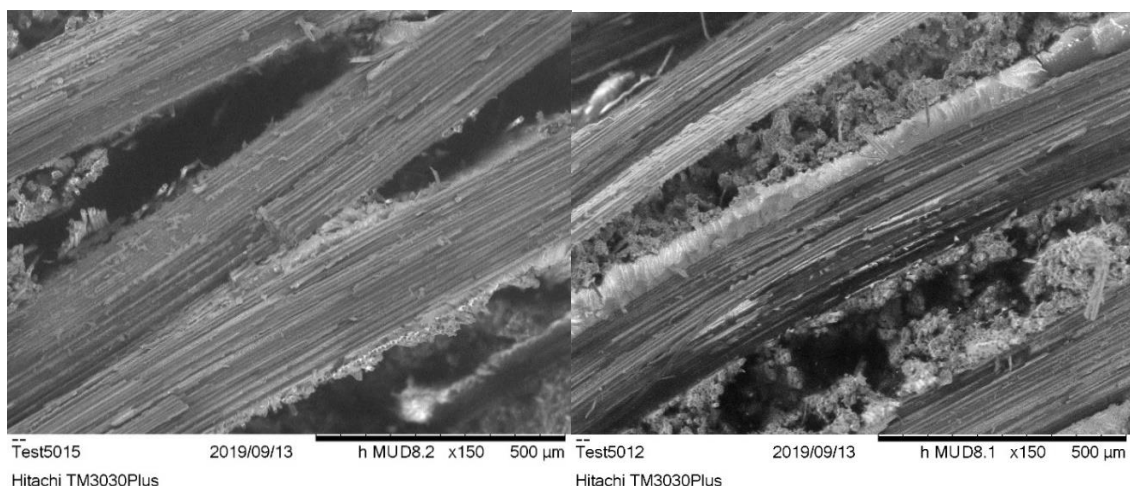
A/A	Μέτρο Ελαστικότητας (GPa)	Παραμόρφωση (%)
Pristine	63.1 ± 1.9	1.04 ± 0.05
CNTs@EP	64.1 ± 1.9	1.06 ± 0.10
CNTs@CF	48.4 ± 1.4	0.77 ± 0.10

### 7.1.2 SEM μετά τη Θραύση

Για την αξιολόγηση της διεπιφανειακής φθοράς και την αποτίμηση της πρόσφυσης μεταξύ ίνας και μήτρας, πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός SEM στα σύνθετα στο σημείο αστοχίας ύστερα από τη δοκιμή εφελκυσμού.

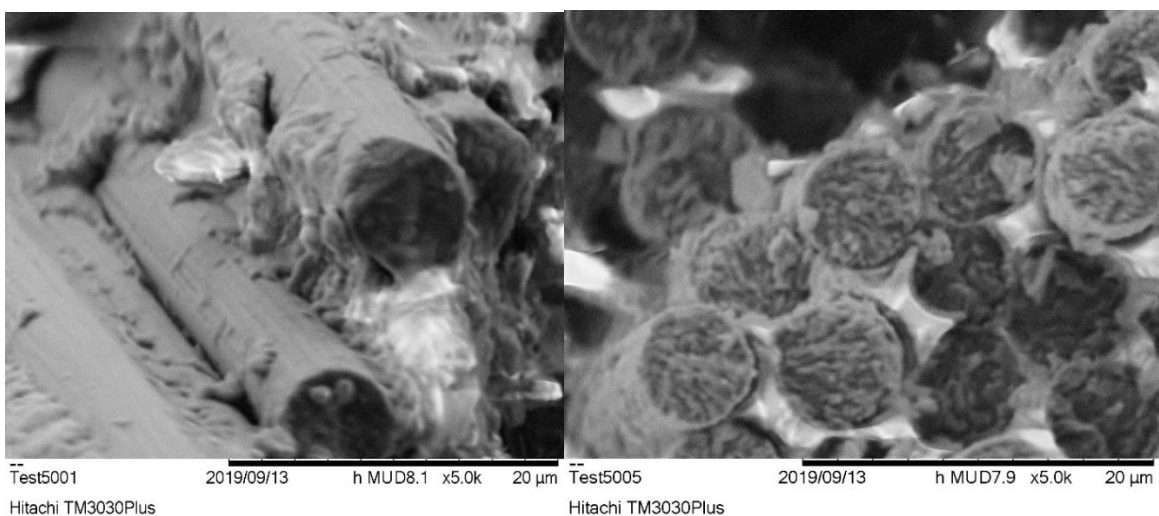
#### 7.1.2.1 *Pristine CFRP*

Στην Εικόνα 7.1, παρουσιάζονται οι εικόνες SEM για το δείγμα Pristine. Στην Εικόνα 7.1α, μπορεί να παρατηρηθεί πως έχει προκύψει διαχωρισμός των στρωμάτων της διεύθυνσης 0°, στο σημείο της πλέξης καθώς και ένας σημαντικός αριθμός θραυσμένων ινών. Σε μεγαλύτερη μεγέθυνση (Εικόνα 7.1β), παρατηρείται ξεκάθαρα φαινόμενο αποκόλλησης μεταξύ των ινών μιας δεσμίδας, υποδεικνύοντας ασθενή πρόσφυση μεταξύ των ίνας και μήτρας. Σε ακόμη μεγαλύτερες μεγεθύνσεις, φαίνεται απογύμνωση των ινών από τη μήτρα, εκτός κάποιων σημείων όπου έχει παραμείνει ρητίνη, υπό τη μορφή υπολείμματος (Εικόνα 7.1γ), και φαινόμενο pull-out, όπου οι ίνες έχουν 'γλιστρήσει' από τη μήτρα και πλέον δεν είναι αποδοτικές ως προς τη λήψη των εφαρμοζόμενων τάσεων.



(α)

(β)



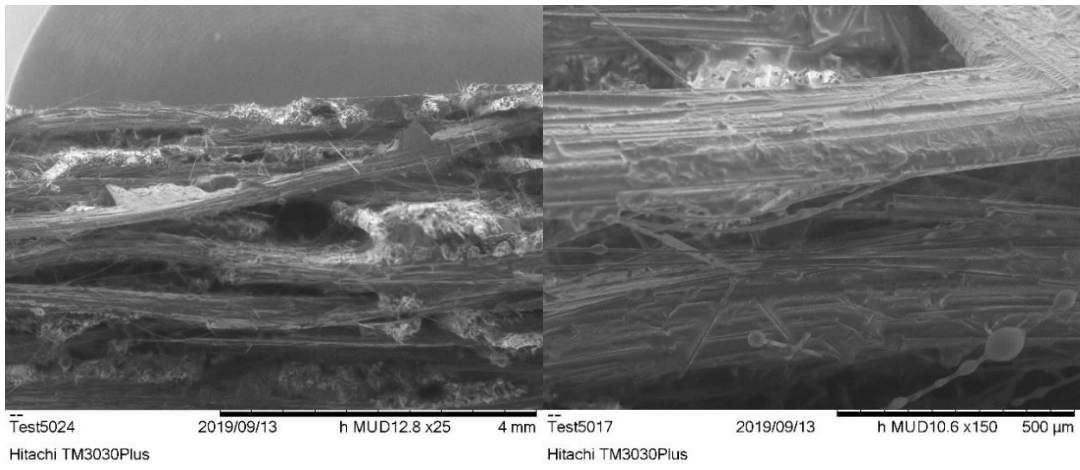
(γ)

(δ)

Εικόνα 7.1. Φωτογραφία SEM συνθέτου Pristine: (α) Επιφάνεια θραύσης όπου φαίνονται οι ίνες σε 0° διεύθυνση (x150), (β) Επιφάνεια θραύσης σε σημείο πλέξης (x150), (γ) μεγέθυνση ινών στη διεύθυνση 90° (x 5 000), (δ) μεγέθυνση σε σημείο αποκόλλησης ινών από τη μήτρα (x 5 000)

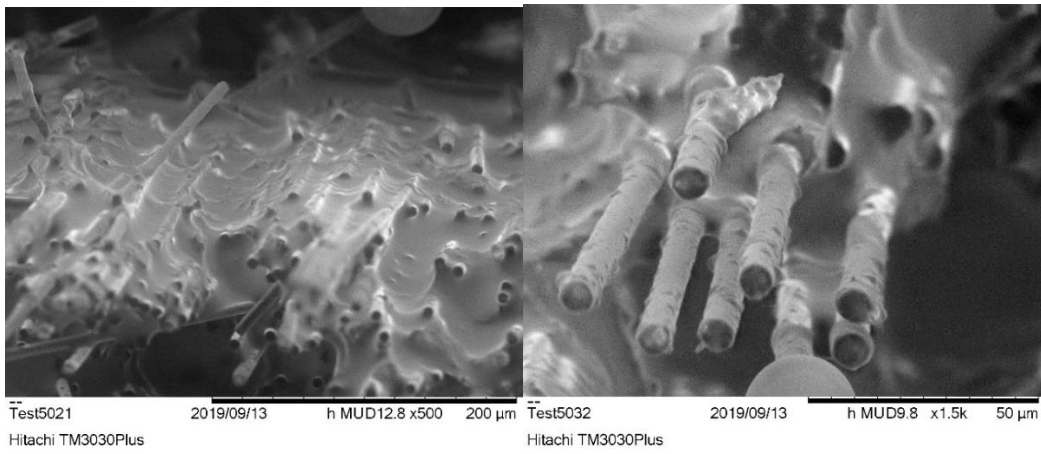
### 7.1.2.2 CNTs@CFs CFRP

Στην Εικόνα 7.2 παρουσιάζονται οι εικόνες SEM για το δείγμα CNTs@CFs. Από την παρατήρηση της επιφάνειας θραύσης, φαίνεται έντονα το φαινόμενο αποκόλλησης των στρώσεων. Σε μεγαλύτερη μεγέθυνση όμως (Εικόνα 7.2β), φαίνεται πως στο σημείο της πλέξης, οι ίνες έχουν ενοποιηθεί, δίνοντας μια εικόνα ενιαίου υλικού. Η συμπεριφορά αυτή είναι πιο εμφανής στις Εικόνες 7.2γ και 7.2δ. Η αλληλεπίδραση της ρητίνης με τις ίνες είναι ενισχυμένη. Η ρητίνη είναι πλήρως προσκολλημένη στις ίνες, επικαλύπτοντας τες εξολοκλήρου. Πιο συγκεκριμένα, στην Εικόνα 7.2δ και 7.2ε, μπορεί να παρατηρηθεί, πως η ρητίνη στα σημεία θραύσης της 0° διεύθυνσης, επικαλύπτει κάθε ίνα ξεχωριστά και δεν έχει απομακρυνθεί. Συμπερασματικά, η πρόσφυση μεταξύ ίνας και μήτρας είναι ενισχυμένη.



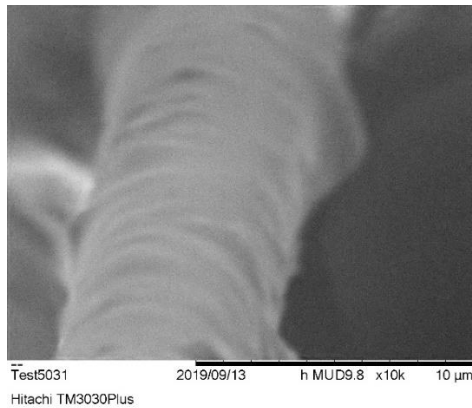
(α)

(β)



(γ)

(δ)

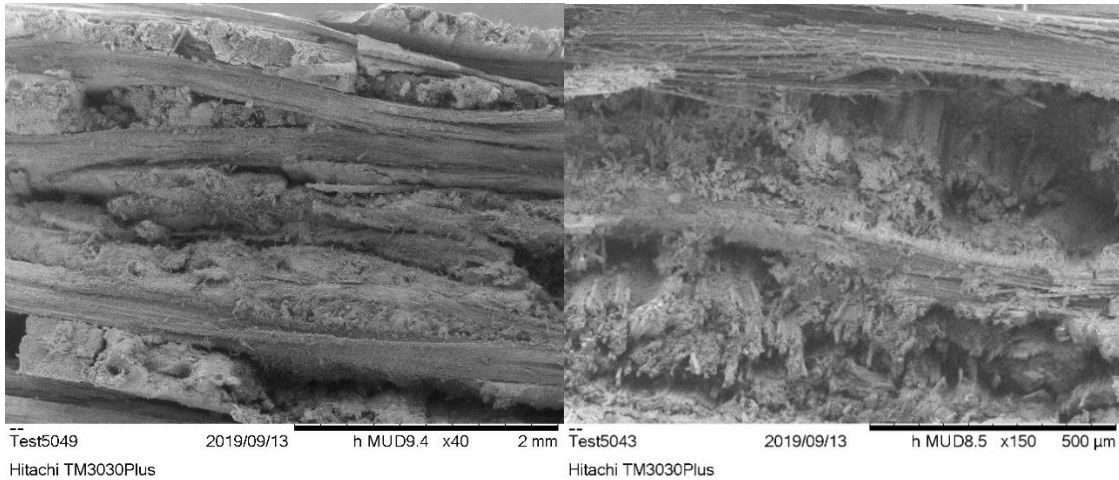


(ε)

Εικόνα 7.2. Φωτογραφία SEM συνθέτου CNTs@CF: (α) Επιφάνεια θραύσης (x25), (β) Μεγέθυνση της επιφάνειας θραύσης (x150), (γ) μεγέθυνση ιών στη διεύθυνση 90° (x 500), (δ) περεταίρω μεγέθυνση (x 1 500), (ε) μεγέθυνση μεμονωμένης ίνας (x 10 000)

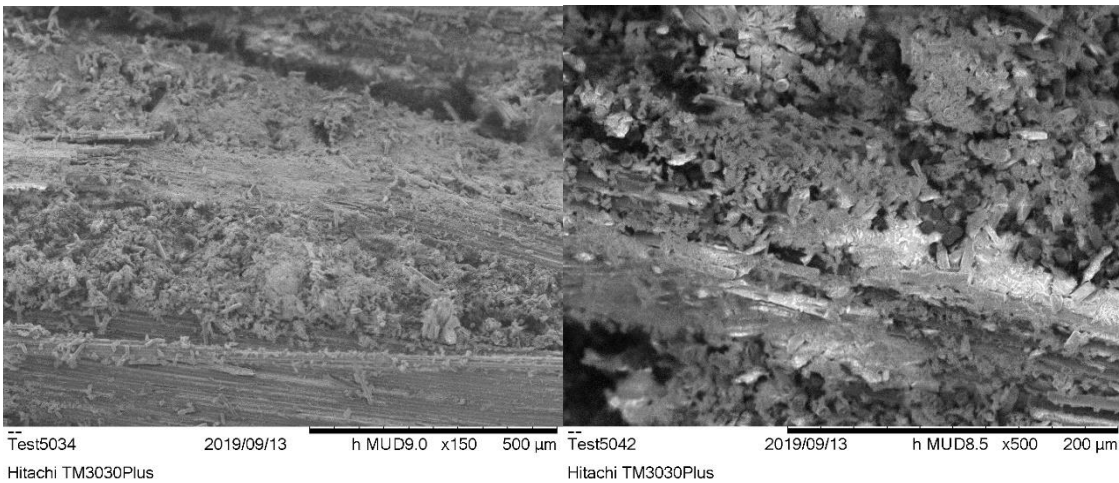
### 7.1.2.3 CNTs@EP CFRP

Στην εικόνα 7.3 παρουσιάζονται οι εικόνες SEM για το δείγμα CNTs@EP. Παρατηρείται πως η μορφολογία της επιφάνειας θραύσης είναι διαφορετική, σε σύγκρισή με το δείγμα αναφοράς. Αρχικά, η επιφάνεια της μήτρας είναι τραχιά και ακανόνιστη, ως αποτέλεσμα της διασποράς των νανοσωλήνων σε αυτή. Οι μηχανισμοί αστοχίας που εντοπίζονται είναι φαινόμενα ενδοστρωματικής αποκόλλησης, θραύση των ινών κατά τη 0° διεύθυνση, αποκόλληση των ινών από τη μήτρα καθώς και ύπαρξη κενών. Σε μεγαλύτερες μεγεθύνσεις (Εικόνα 7.3δ), μπορεί να παρατηρηθεί πως κατά τη θραύση, υπάρχουν διασκορπισμένα θραύσματα ινών άνθρακα.



(α)

(β)



(γ)

(δ)

Εικόνα 7.3. Φωτογραφία SEM συνθέτου Pristine: (α) Επιφάνεια θραύσης (x40), (β) Μεγέθυνση της επιφάνειας θραύσης (x150), (γ) Επιφάνεια θραύσης όπου φαίνονται οι ίνες σε 0° διεύθυνση (x150), (δ) Επιφάνεια θραύσης όπου φαίνονται οι ίνες σε 90° διεύθυνση (x150)

## 7.2 Ηλεκτρομηχανικές Μετρήσεις

Για τη μελέτη της ικανότητας αυτοδιάγνωσης των συνθέτων που μορφοποιήθηκαν, επιλέχθηκε να υποβληθούν τα δοκίμια σε δοκιμή κοπώσεως. Αρχικά, θα περιγράψει η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την τοποθέτηση των ηλεκτρικών επαφών στα δοκίμια και στη συνέχεια θα παρατεθούν οι συνθήκες της μηχανικής καταπόνησης.

### 7.2.1 Τοποθέτηση Ηλεκτρικών Επαφών και προετοιμασία δειγμάτων

Οι ηλεκτρικές επαφές τοποθετήθηκαν σε δοκίμια κοπώσεως, τα οποία είχαν διαστάσεις 25cm x 2,5cm x 3, όπως ορίζει το πρότυπο ASTM D3039-76.

Επιλέχθηκε η μέτρηση της της αντίστασης κατ' όγκο του συνθέτου. Δηλαδή, οι επαφές τοποθετήθηκαν περιμετρικά του δοκιμίου, έτσι ώστε να γίνεται διαρροή του ρεύματος σε συγκεκριμένο όγκο στο δοκίμιο, που αντιστοιχεί στην ως προς μελέτη περιοχή κατά την καταπόνηση. Η επιλογή της τοποθέτησης των επαφών περιμετρικά των δοκιμίων, αποσκοπεί στην αποτίμηση της ικανότητας λήψης σήματος που να υποδεικνύει αλλαγή ή/και φθορά στο εσωτερικό του συνθέτου, χωρίς την υποβάθμιση των δοκιμίων, όπως συνηθίζεται (αφαίρεση της μονωτικής μήτρας, ώστε να εκτεθούν οι αγώγιμες ίνες). Παράλληλα, επιδιώκεται με αυτόν τον τρόπο, η απόκριση των φθορών της μήτρας μέσω των νανοδομών άνθρακα, είτε είναι στην επιφάνεια των ινών είτε διεσπαρμένοι στη μήτρα.

Οι επαφές είχαν ορθογωνικό σχήμα, πλάτους 1 cm, και για την δημιουργία τους χρησιμοποιήθηκε αγώγιμη ασημόκολλα (735825-25G, Sigma-Aldrich, U.S.A). Η πειραματική διαδικασία έχει ως εξής:

1. Καθαρισμός της επιφάνειας των δοκιμίων με αιθανόλη, για απομάκρυνση ακαθαρσιών και σκόνης
2. Εφαρμογή λεπτής στρώσης της ασημόκολλας περιμετρικά των δοκιμίων σε τέσσερα σημεία
3. Μεταφορά των δοκιμίων σε φούρνο στους 60°C για 30 λεπτά, για την ξήρανση της κόλλας
4. Τοποθέτηση του γυμνού άκρου των καλωδίων στην επιφάνεια των επαφών και επικάλυψη αυτών με ασημόκολλα για την επίτευξη αγώγιμης επαφής
5. Μεταφορά των δοκιμίων στον φούρνο στους 60°C για 30 λεπτά
6. Επικάλυψη των επαφών με μονωτική εποξειδική κόλλα δύο συστατικών για την σταθεροποίηση των επαφών και διασφάλιση της ακεραιότητας τους κατά την μηχανική καταπόνηση.

Οι εσωτερικές επαφές απείχαν 10 cm μεταξύ τους, ενώ οι επαφές στην εξωτερική πλευρά είχαν απόσταση 1 cm. Στην Εικόνα 7.4, φαίνεται τη διαμόρφωση των επαφών στην επιφάνεια του δοκιμίου.

### ΣΧΟΛΙΑ

- Η τοποθέτηση της ασημόκολλας έγινε με μηχανικό τρόπο και λήφθηκε υπόψιν, η επίστρωση να έχει το λιγότερο δυνατό πάχος, ώστε να μην επηρεάζει το λαμβανόμενο σήμα κατά τη διάρκεια των μετρήσεων.
- Τα καλώδια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ηλεκτρικά μονωμένα, ώστε να μην δημιουργούν φαινόμενα διαρροής, στην περίπτωση που ακουμπήσουν σε αγώγιμη επιφάνεια κατά τη διάρκεια των μετρήσεων.

- Κατά την τοποθέτηση των καλωδίων, το ελεύθερο άκρο των καλωδίων ερχόταν σε πλήρη επαφή με την επιφάνεια των επαφών, για την εξασφάλιση της επιτυχούς μεταφοράς του ρεύματος, ακόμη και σε περίπτωση μετακίνησης των καλωδίων από κάποιο χτύπημα/τράβηγμα.

### **Προετοιμασία δοκιμών για τη κόπωση**

Για τη διασφάλιση της ηλεκτρικής μόνωσης από τις αρπάγες, τοποθετήθηκαν με ειδική κόλλα, μονωτικά tabs συνθέτων ενισχυμένα με υαλώνημα, στα άκρα των δοκιμών που θα έρχονταν σε επαφή με τις αρπάγες.



Εικόνα 7.4. Ηλεκτρικές επαφές σε δοκίμιο κόπωσης για την μέτρηση ηλεκτρικής αντίστασης κατ' όγκο

### 7.2.2 Δοκιμή σε κόπωση

Οι δοκιμές κόπωσης πραγματοποιήθηκαν στη μηχανή MTS Systems Co (USA) με μέγιστο επιβαλλόμενο φορτίο 100kN. Η περίπτωση καταπόνησης που επιλέχθηκε ήταν η ασύμμετρη μη αντιστρεπτή, η οποία ορίστηκε μέσω του λόγου των τάσεων  $R_{0.1} = \frac{\sigma_{min}}{\sigma_{max}}$ . Στη περίπτωση αυτή, η καταπόνηση είναι μη αντιστρεπτή, και γίνεται μόνο στην περιοχή του εφελκυσμού ( $\sigma_{min} > 0$ ), όπου το λόγος των τάσεων θα πρέπει να παραμένει σταθερός στην τιμή 0.1 [111]. Η επιλογή του  $\sigma_{max}$ , καθορίζεται από την τιμή της αντοχής εφελκυσμού και επιλέγεται φορτίο ποσοστιαίο της αντοχής. Οι συνθήκες που επιλέχθηκαν για την μέτρηση του κάθε δοκίμιου δίνονται στον Πίνακα 7.1.

Πίνακας 7.1. Συνθήκες κόπωσης για κάθε δοκίμιο CFRP

A/A	Ποσοστό της Αντοχής (%)	$\sigma_{max}$ (MPa)	Λόγος τάσεων $R_{0.1}$	Συχνότητα (Hz)
Pristine	80	517	4.3/43	1
CNTs@CFs	80	297	3.3/33	2
CNTs@EP	70	453	4.0/40	1

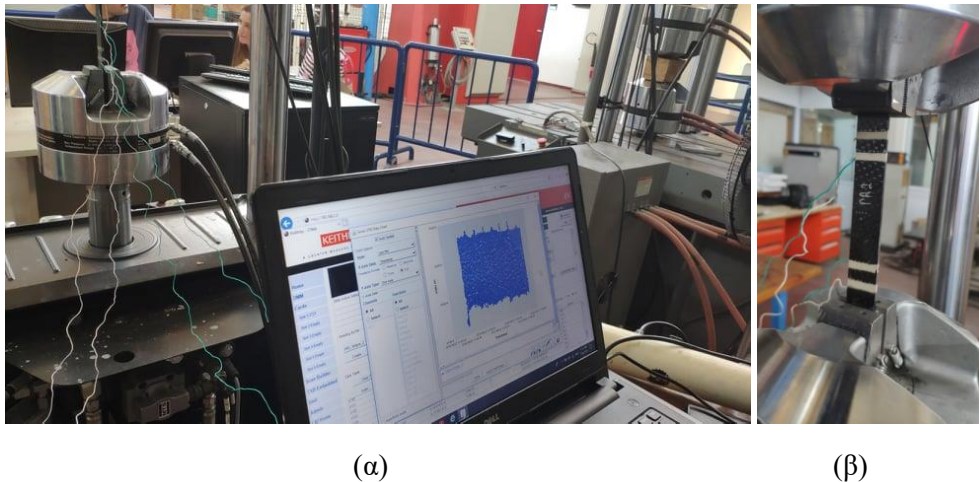
Διαφορετικές συνθήκες επιλέχθηκαν για κάθε είδος συνθέτου, με σκοπό την αποτίμηση της ικανότητας αυτοδιάγνωσης όταν το δοκίμια υπόκεινται σε διαφορετικές καταστάσεις καταπόνησης.

### 7.2.2.1 Συνδεσμολογία διάταξης

Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν στις αρπάγες της μηχανής εφελκυσμού και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η συνδεσμολογία των επαφών

Οι εξωτερικές επαφές (λευκά καλώδια) συνδέθηκαν σε σταθερή πηγή DC ρεύματος. Η πηγή που χρησιμοποιήθηκε είναι το Keithley 2400 SourceMeter. Οι εσωτερικές επαφές συνδέθηκαν με το καταγραφικό Keithley 3706A System Switch/Multimeter (Data Logger), το οποίο παρέχει τη δυνατότητα καταγραφής δεδομένων.

Η ένταση DC ρεύματος που εφαρμόστηκε ήταν 10mA. Η τιμή αυτή επιλέχθηκε, καθώς από προκαταρκτικές μετρήσεις, το ηλεκτρικό σήμα από τα CFRPs ήταν ανιχνεύσιμο, και λόγω της χαμηλής έντασης περιοριζόταν το φαινόμενο της αύξησης της θερμότητας εντός του συνθέτου από τη διαρροή υψηλότερων τιμών ρεύματα. Πριν από την έναρξη της μηχανικής καταπόνησης μετρήθηκε η ηλεκτρική αντίσταση  $R_0$ . Για το δείγμα Pristine, η τιμή που μετρήθηκε είναι 0,061  $\Omega$ , για το δείγμα CNTs@CFs ήταν 0,061  $\Omega$  και για το CNTs@EP ήταν 0.0609  $\Omega$ . Οι αρχικές τιμές ηλεκτρικής αντίστασης δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές, όμως, όπως θα συζητηθεί στα αποτελέσματα, τα σύνθετα CNTs@CFs και CNTs@EP παρουσιάζουν αυξημένη ευαισθησία. Η συνδεσμολογία δίνεται στην Εικόνα 7.5.



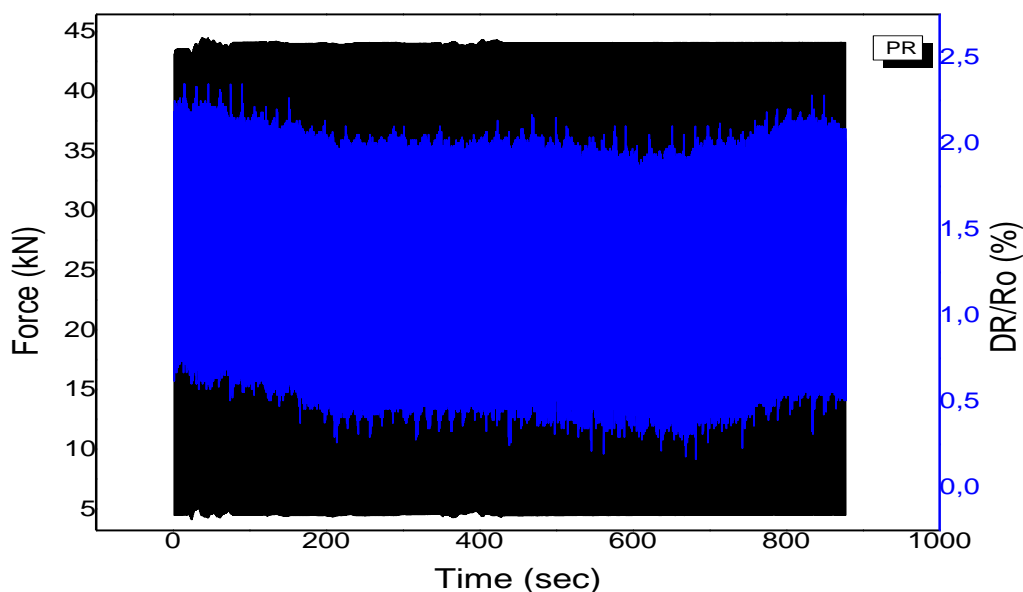
Εικόνα 7.5 Πειραματική διάταξη: (α) καταγραφή του σήματος κατά τη διάρκεια κοπώσεως, (β) Δοκίμιο κοπώσεως τοποθετημένο στη μηχανή εφελκυσμού

## 7.3 Αποτελέσματα μετρήσεων

### 7.3.1 Σύνθετο Pristine

Στο Σχήμα 7.2, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των ηλεκτρομηχανικών μετρήσεων για το δείγμα Pristine, για τους πρώτους 877 κύκλους κοπώσεως σε συχνότητα 1Hz και  $R_{0.1} = \frac{4.3}{43}$ . Οι μαύρες γραμμές αντιστοιχούν στην εφαρμοζόμενη δύναμη και οι μπλέ στο λαμβανόμενο ηλεκτρικό σήμα. Το καταγεγραμμένο σήμα αντιστοιχεί στην ποσοστιαία κλασματική αλλαγή της αντίστασης ( $\Delta R/R_0 \times 100\%$ ) [ανηγμένη αντίσταση]. Η αύξηση της ανηγμένης αντίστασης αντιστοιχεί σε αύξηση της αντίστασης ( $R'$ ) σε σχέση με την αρχική αντίσταση  $R_0$ . Η μείωση της καταγεγραμμένης τιμής αντιστοιχεί σε μείωση της  $R'$ . Στην περίπτωση λήψης θετικών τιμών της ανηγμένης, η μετρούμενη αντίσταση είναι πάντα υψηλότερη από την  $R_0$ . Η αύξηση της αντίστασης μπορεί να αποδοθεί σε μηχανισμούς που οδηγούν στη μείωση αγώγιμων επαφών εντός του συνθέτου, όπως έχει προαναφερθεί.

Για το δείγμα αναφοράς, οι τιμές της ανηγμένης αντίστασης είναι θετικές και δεν μηδενίζονται κατά την αποφόρτιση. Το εύρος των τιμών κυμαίνεται μεταξύ 2,33% μέγιστη αύξηση ( $\Delta R/R_0 \max$ ) και 0,15% ελάχιστη αύξηση ( $\Delta R/R_0 \min$ ). Δεν παρατηρείται έντονη αλλαγή στις τιμές στις αντίστασης, γεγονός που υποδεικνύει πως το σύνθετο δεν έχει υποστεί εκτεταμένη φθορά για στους 877 κύκλους. Για λεπτομερή ανάλυση του σήματος συναρτήσε του αριθμού των κύκλων, επιλέχθηκαν 3 περιοχές. Στους αρχικούς κύκλους (1-10), σε μεσαίους (500) και τελικούς κύκλους (800).



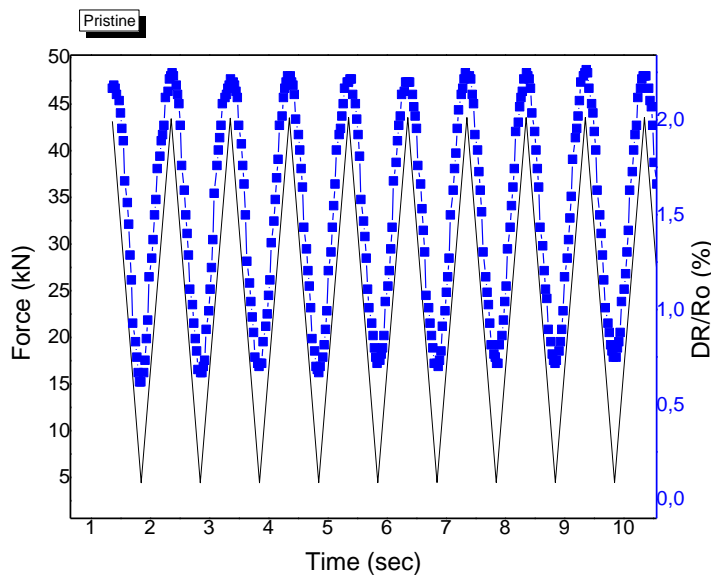
Σχήμα 7.2. Διάγραμμα ανηγμένης αντίστασης-δύναμης συνάρτησή του χρόνου για το δείγμα Pristine, έως και 877 κύκλους.



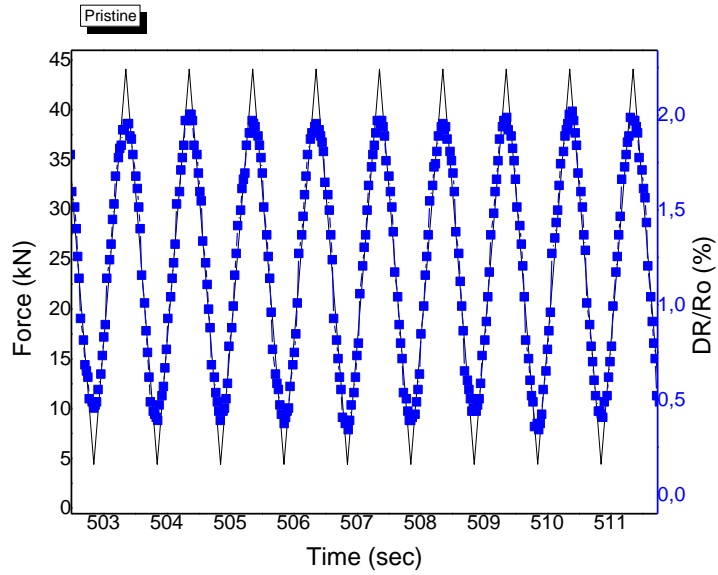
Στο Σχήμα 7.3α, δίνονται τα αποτελέσματα για τους πρώτους 10 κύκλους. Παρατηρείται πως κατά την φόρτιση η κλασματική αντίσταση αυξάνει, ενώ κατά την αποφόρτιση μειώνεται. Η ακολουθία ηλεκτρικού σήματος και φόρτισης/αποφόρτισης, επιβεβαιώνει πως η διαμόρφωση των ηλεκτρικών επαφών, είναι ικανή να ακολουθήσει το εφαρμοζόμενο φορτίο. Δεν εμφανίζονται αποκλίσεις της κλασματικής αντίστασης στους πρώτους 10 κύκλους. Οι ελάχιστες αποκλίσεις μεταξύ  $\Delta R/R_o \max$  και  $\Delta R/R_o \min$ , μπορούν να αποδοθούν σε παραμένουσες τάσεις, που έχουν προκληθεί από την σκλήρυνση της εποξειδικής ρητίνης.

Στο Διάγραμμα 7.3β, δίνονται τα αποτελέσματα για τα ενδιάμεσα στάδια. Ενδεικτικά, δίνεται το γράφημα από 503 έως 511 κύκλων. Η καταγραφή του σήματος έχει παρόμοια συμπεριφορά με αυτή των αρχικών κύκλων, με τη διαφορά πως το εύρος της μέγιστης και ελάχιστης κλασματικής αντίστασης, έχει μετατοπιστεί προς χαμηλότερες τιμές. Η αλλαγή αυτή, συνεπάγεται σε αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του υπο μελέτη συστήματος. Η μείωση της κλασματικής αντίστασης, στα αρχικά στάδια τη καταπόνησης, συνδέεται με τη δημιουργία μικρορωγμών της μήτρας που περιβάλλει τις ίνες που βρίσκονται κάθετα της εφαρμοζόμενης τάσης [112].

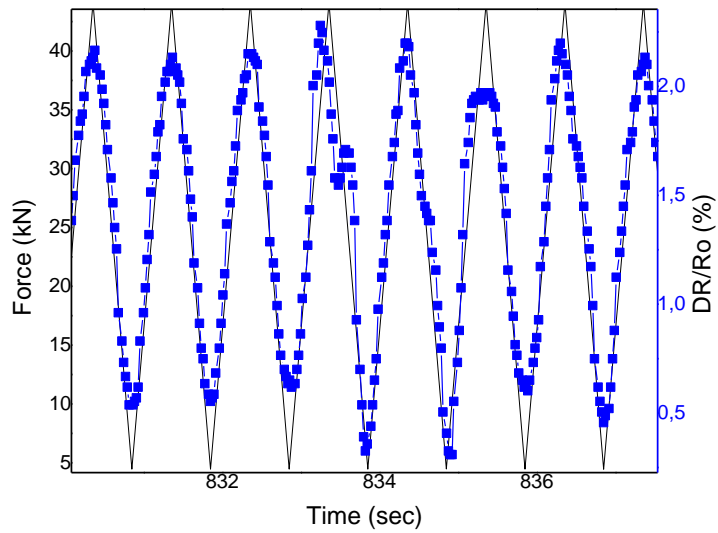
Στο Διάγραμμα 7.3γ, δίνονται τα αποτελέσματα για τα τελικά στάδια της μέτρησης. Να σημειωθεί πως ο όρος τελικά στάδια σχετίζεται με την μέτρηση και όχι με τα τελικά στάδια ζωής του υλικού και θραύσης αυτού. Παρατηρείται πως σε μεγαλύτερους κύκλους, το σήμα αδυνατεί να ακολουθήσει πλήρως την εφαρμοζόμενη τάση. Παράλληλα, η κλασματική αντίσταση έχει αυξηθεί. Η συμπεριφορά αυτή παραπέμπει σε θραύση των ινών άνθρακα [87].



(α)



(β)

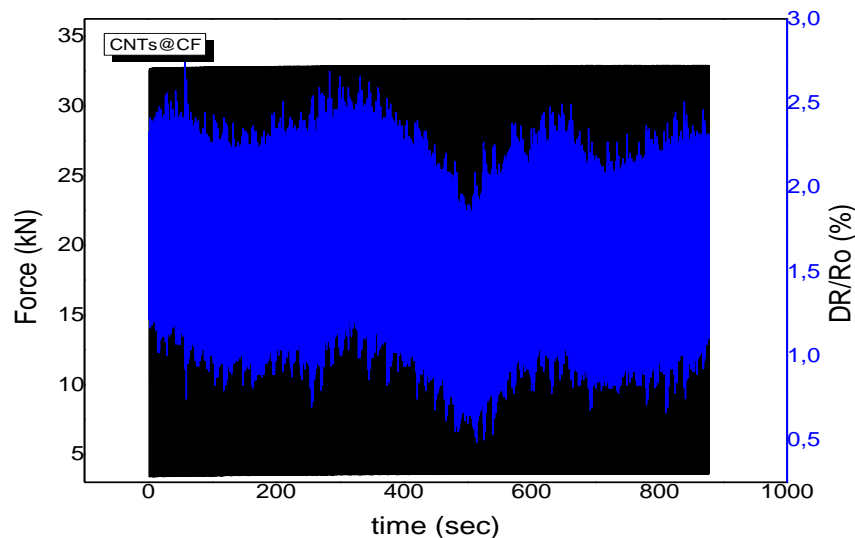


(γ)

Διάγραμμα 7.3. Διάγραμμα ανηγμένης αντίστασης-δύναμης συνάρτησή του χρόνου για το δείγμα Pristine για : (α) 1-10 sec, (β) 503-511 sec, (γ) 831-837 sec

### 7.3.2 Σύνθετο CNTs@CFs

Στο διάγραμμα 7.4, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των ηλεκτρομηχανικών μετρήσεων για το δείγμα CNTs@CFs, για τους πρώτους 440 κύκλους κοπώσεως σε συχνότητα 2 Hz και  $R_{0.1} = \frac{3.3}{33}$  (80% της αντοχής εφελκυσμού). Αρχικά, μπορεί να παρατηρηθεί η διαφορετική συμπεριφορά του ηλεκτρικού σήματος από εκείνη του δοκιμίου αναφοράς. Και στην περίπτωση αυτή, οι τιμές της ανηγμένης αντίστασης είναι θετικές και δεν μηδενίζονται κατά την αποφόρτιση. Το εύρος των τιμών κυμαίνεται μεταξύ 2,76% μέγιστη αύξηση ( $\Delta R/R_o \max$ ) και 0,49% ελάχιστη αύξηση ( $\Delta R/R_o \min$ ). Παρατηρείται λοιπόν, πως οι λαμβανόμενες τιμές της κλασματικής αντίστασης είναι αυξημένες σε σχέση με εκείνες του δείγματος αναφοράς. Η αύξηση αυτή είναι αναμενόμενη για την επιλεγμένη διαμόρφωση επαφών. Οι επαφές τοποθετήθηκαν περιμετρικά του δοκιμίου, οπότε λάμβαναν το ηλεκτρικό σήμα, κυρίως, των ίνών της 90° διεύθυνσης. Παράλληλα, καθώς η μονωτική ρητίνη έχει προσφύθει πλήρως πάνω στις ίνες (όπως παρατηρήθηκε από την αξιολόγηση της επιφάνειας θραύσης μέσω SEM), το αγωγίμο δίκτυο είναι περιορισμένο σε σχέση με εκείνο του δείγματος αναφοράς [112]. Για λεπτομερή ανάλυση του σήματος συναρτήσει του αριθμού των κύκλων, επιλέχθηκαν 3 περιοχές. Στους αρχικούς κύκλους (1-10), σε μεσαίους (500) και τελικούς κύκλους (800).



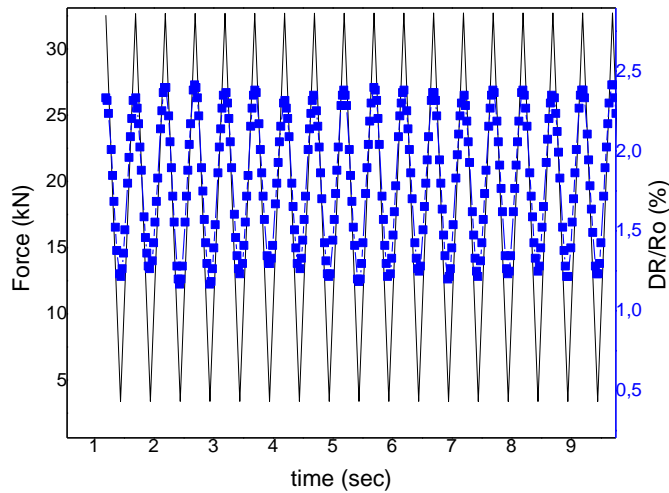
Σχήμα 7.4 Διάγραμμα ανηγμένης αντίστασης-δύναμης συνάρτησή του χρόνου για το δείγμα CNTs@CFs, έως και τους 1754 κύκλους.

Στο Σχήμα 7.5α, δίνονται τα αποτελέσματα για τους πρώτους 20 κύκλους (10 sec). Μπορεί να παρατηρηθεί πως το ηλεκτρικό σήμα είναι ικανό να ακολουθήσει την εφαρμοζόμενη τάση σε συχνότητα 2 Hz. Στα αρχικά στάδια, οι τιμές των  $\Delta R/R_o \max$  και  $\Delta R/R_o \min$ , παραμένουν σταθερές χωρίς αισθητές διακυμάνσεις, γεγονός που επιβεβαιώνει πως δεν υπάρχει κάποια φθορά στο υλικό.

Στο Σχήμα 7.5β, δίνονται τα αποτελέσματα για τα ενδιάμεσα στάδια. Η μείωση των τιμών της κλασματικής αντίστασης είναι εμφανής. Η εικόνα του σήματος είναι παρόμοια με εκείνη του δείγματος αναφοράς, όμως οι τιμές είναι υψηλότερες από τις τιμές του δείγματος αναφοράς. Δεδομένου του μηχανισμού που αναφέρθηκε, μπορεί να ειπωθεί πως υφίσταται ρωγμάτωση της μήτρας, πιθανώς τα σημεία της πλέξης, όπου εν δυνάμει μπορεί να υπάρξουν νέες επαφές μεταξύ των ινών.

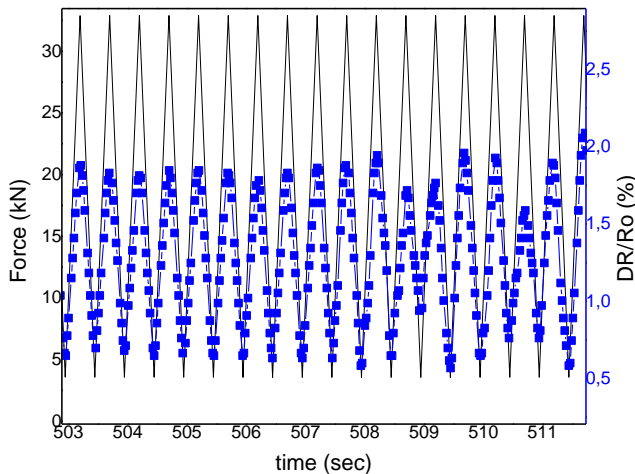
Στο σχήμα 7.5γ, δίνονται τα αποτελέσματα για τα τελικά στάδια της μέτρησης. Παρατηρείται αύξηση των τιμών της κλασματικής αντίστασης, όμως το σήμα ακολουθεί την εφαρμοζόμενη τάση χωρίς να παρουσιάζει ασυνέχειες. Η συμπεριφορά αυτή, μπορεί να αποδοθεί σε φαινόμενα θραύσης της μήτρας μεταξύ των στρώσεων, χωρίς την απογύμνωση των ινών, οδηγώντας σε παραμόρφωση των ινών και κατ' επέκταση μείωση της αγωγιμότητας [113].

CNTs@CF

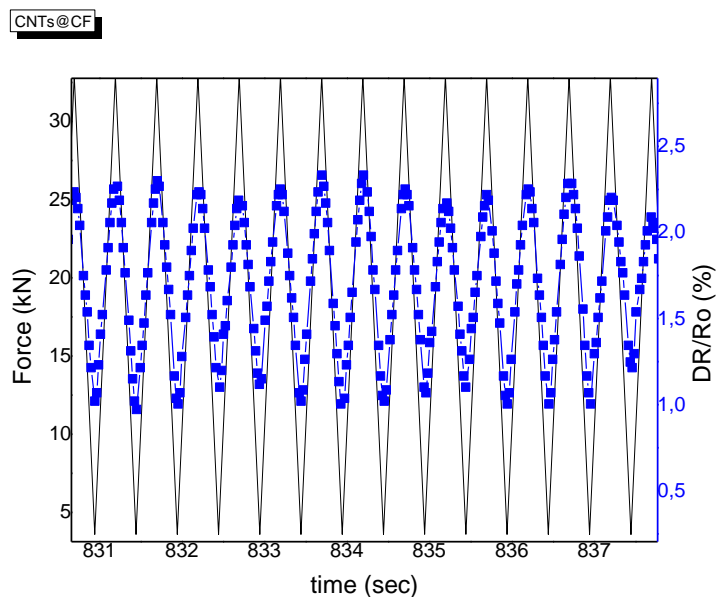


(α)

CNTs@CF



(β)

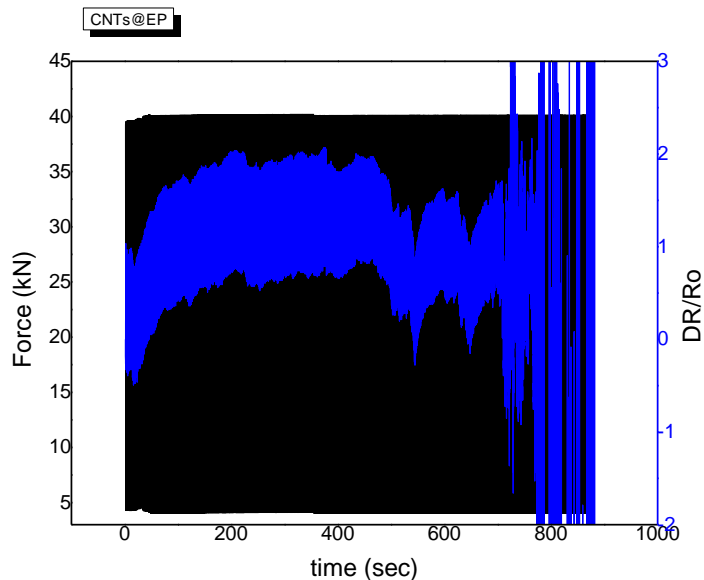


(γ)

Σχήμα 7.5. Διάγραμμα ανηγμένης αντίστασης-δύναμης συνάρτησή του χρόνου για το δείγμα CNTs@CF για : (α) 1-10 sec, (β) 503-511 sec, (γ) 831-837 sec

### 7.3.3 Σύνθετο CNTs@EP

Στο διάγραμμα 7.6, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των ηλεκτρομηχανικών μετρήσεων για το δείγμα CNTs@EP, για τους πρώτους 877 κύκλους κοπώσεως σε συχνότητα 1Hz και  $R_{0.1} = \frac{4}{40}$  (70% της αντοχής εφελκυσμού). Στην περίπτωση αυτή, το λαμβανόμενο ηλεκτρικό σήμα είναι διαφορετικό εν σύγκρισή των δύο προηγούμενων σύνθετων. Ακόμη και από την περίπτωση του CNTs@CF, όπου υφίσταται ύπαρξη CNTs. Παρατηρείται λοιπόν διαφορετική ηλεκτρική συμπεριφορά, η οποία είναι ανάλογη της διαμόρφωσης των CNTs εντός του συνθέτου. Πιο συγκεκριμένα, η ύπαρξη των CNTs εντός μιας πολυμερικής μήτρας, οδηγεί σε διαφορετική απόκριση στο λαμβανόμενο ηλεκτρικό σήμα, η οποία σχετίζεται με διαφορετικούς μηχανισμούς που υφίστανται κατά τη διάρκεια μιας καταπόνησης. Τέτοιοι μηχανισμοί μπορεί να είναι : (i) η ύπαρξη μεμονωμένων αγωγικών δικτύων, που προκύπτουν από την απομάκρυνση των CNTs (παύση επαφής) κατά την παραμόρφωση, (ii) αλλαγή της ηλεκτρικής αντίστασης σήραγγος από την απομάκρυνση των κοντινών CNTs, (iii) αλλαγή της πιεζοαντίστασης των CNTs λόγω παραμορφώσεων [114]. Παρατηρείται λοιπόν, πως σε αρχικούς κύκλους, η κλασματική αντίσταση λαμβάνει αρνητικές τιμές, όπου με την πάροδο την καταπόνησης, οι τιμές αυξάνονται. Ακολουθεί ανάλυση του ηλεκτρικού σήματος, σε συγκεκριμένο αριθμό κύκλων. Τέλος, διακρίνεται πως η κλασματική αντίσταση, στους τελευταίους κύκλους, λαμβάνει ακραίες τιμές, οι οποίες δεν μπορούν να αποδοθούν σε κάποιο μηχανισμό φθοράς, καθ' ότι τέτοιες τιμές αποδίδονται σε στάδια πρίν την θραύση των δοκιμίων. Η απόκριση αυτή μπορεί να αποδοθεί σε σφάλμα της μέτρησης, είτε του μετρητικού είτε μετακίνησης των καλωδίων από κραδασμούς.

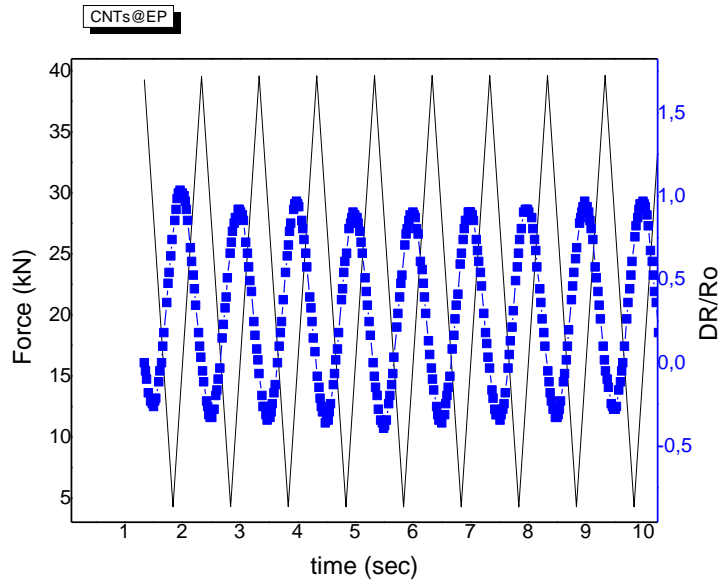


Σχήμα 7.6 Διάγραμμα ανηγμένης αντίστασης-δύναμης συνάρτησή του χρόνου για το δείγμα CNTs@EP, έως και τους 877 κύκλους.

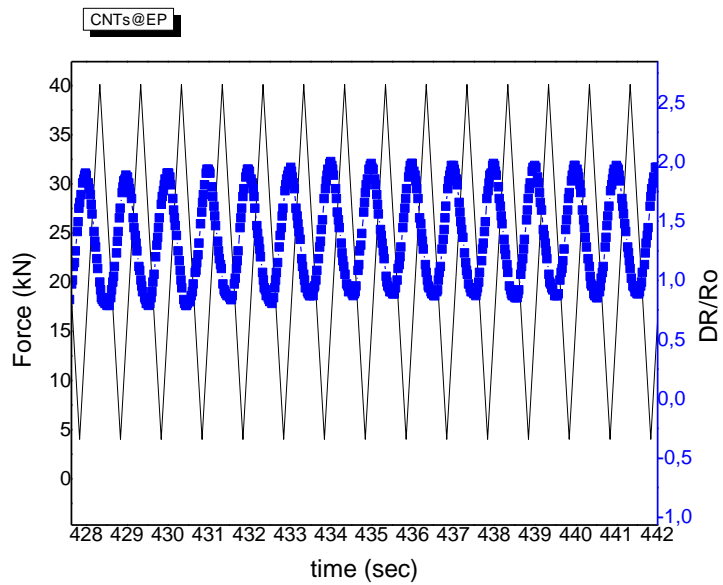
Στο Σχήμα 7.5α, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τους πρώτους 10 κύκλους. Αρχικά, μπορεί να παρατηρηθεί πως το λαμβανόμενο ηλεκτρικό σήμα δεν ακολουθεί την εφελκυστική φόρτιση/ αποφόρτιση αλλά παρουσιάζει διαφορά φάσης. Βιβλιογραφικά, η αλλαγή φάσης έχει καταγραφεί κατά τη διάρκεια συμπίεσης των CFRPs [115], [116]. Θα μπορούσαμε να υποθέσουμε πως, πάρα την συνολική φόρτιση / αποφόρτιση, εντός του όγκου το δοκιμίου λαμβάνουν χώρα φαινόμενα συμπίεσης του αγωγίμου δικτύου. Παράλληλα, κατά τη φόρτιση, το δίκτυο των CNTs εντός της μήτρας παραμορφώνεται και επιπλέον αγωγίμες επαφές δημιουργούνται στον όγκο του δοκιμίου. Η αγωγιμότητα του συστήματος δεν εξαρτάται πλέον από τις επαφές μεταξύ των ινών αλλά και από το αγωγίμο δίκτυο των CNTs. Καθώς το δοκίμιο παραμορφώνεται, πέρα από την τάνυση και τοπική παραμόρφωση των ινών, παραμορφώνεται και το δίκτυο των CNTs εντός της μήτρας, οδηγώντας, ανάλογα με τον μηχανισμό παραμόρφωσης, σε αύξηση ή μείωση της αγωγιμότητας. Οπότε η συνολική ανηγμένη αντίσταση κατά την τάνυση μειώνεται. Στον αντίποδα, κατά την αποφόρτιση, εφόσον δεν υπάρχει κάποια φθορά στο σύστημα, η αύξηση της ανηγμένης αντίστασης μπορεί να αποδοθεί στη συσσώρευση των παραμένων τάσεων του συνθέτου [116].

Στο Σχήμα 7.6β, δίνονται τα αποτελέσματα για τα ενδιάμεσα στάδια, σε χρόνους από 428-442 sec. Δεν παρατηρείται κάποια αλλαγή στη μορφή του σήματος, όμως υφίσταται αύξηση των τιμών κλασματικής αντίστασης, με το  $\Delta R/R_o$  max και  $\Delta R/R_o$  max, να δίνουν πλέον θετικές τιμές. Η απόκριση αυτή, αντιστοιχεί σε αύξηση της αντίστασης του συστήματος. Η συμπεριφορά αυτή πιθανώς να οφείλεται στην δημιουργία ρωγμών της αγωγίμης, πλέον, μήτρας, μειώνοντας τον αριθμό των αγωγίμων επαφών [101].

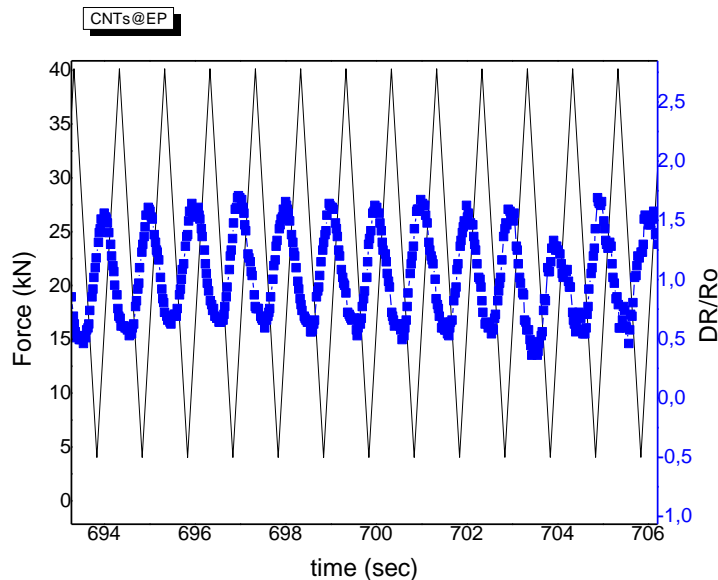
Στο Σχήμα 7.6γ, δίνονται τα αποτελέσματα του ηλεκτρικού σήματος για 700-712 sec. Παρατηρείται πως η κλασματική αντίσταση έχει πάλι μειωθεί, αλλά παραμένει στις θετικές τιμές, υποδεικνύοντας μηχανισμό φθοράς που σχετίζεται με την ένωση αγωγίμων δρόμων. Πιθανώς, να υφίσταται διάδοση των σχηματισμένων ρωγμών σε σημεία, όπου κατά την αποφόρτιση, οι ίνες έρχονται σε περεταίρω επαφή.



(α)



(β)



(γ)

Σχήμα 7.6. Διάγραμμα ανηγμένης αντίστασης-δύναμης συνάρτησή του χρόνου για το δείγμα CNTs@CF για : (α) 1-10 sec, (β) 428-442 sec, (γ) 694-706 sec

#### 7.4 Συμπεράσματα Ηλεκτρομηχανικών Μετρήσεων

Συγκρίνοντας το λαμβανόμενο ηλεκτρικό σήμα, παρατηρείται πως διαφέρει για κάθε δείγμα. Όσον αφορά τη συμπεριφορά, για τα δείγματα Pristine και CNTs@CFs, ακολουθεί το εφαρμοζόμενο φορτίο, ενώ για το δείγμα CNTs@EP παρουσιάζει μια μία διαφορά φάσης. Η ύπαρξη των CNTs, ενισχύει την παρακολούθηση φθοράς του υλικού σε πραγματικό χρόνο, καθώς οι αυξημένες αλλαγές στο ηλεκτρικό σήμα μπορούν να αποδοθούν στη μεγαλύτερη ευαισθησία του συστήματος να αισθάνεται στη φθορά του. Στην περίπτωση του δείγματος CNTs@CFs, η έντονη πρόσφυση της μήτρας στις ίνες, έδωσε υψηλότερες τιμές κλασματικής αντίστασης, όμως στην πορεία της καταπόνησης παρατηρούνται σχετικά αυξημένες αλλαγές στο ηλεκτρικό σήμα, άρα μπορούμε να μιλάμε για βελτιωμένη ευαισθησία σε σύγκριση με το δείγμα αναφοράς.

Από τις παραπάνω μετρήσεις, επιβεβαιώνεται πως η επιλεγμένη διαμόρφωση ηλεκτρικών επαφών δίνει την δυνατότητα παρακολούθησης των αλλαγών που προκύπτουν σε CFRPs. Μπορούμε να πούμε, λοιπόν, πως η μέτρηση δια μέσου του όγκου του συνθέτου, παρέχει τη δυνατότητα δυναμικής παρακολούθησης της κατάστασης υγείας του υλικού σε πραγματικό χρόνο. Καθώς όμως, το λαμβανόμενο σήμα εξαρτάται από το είδος της ενίσχυσης, τον κλασματικό όγκο της ενίσχυσης, την τεχνική μορφοποίησης των συνθέτων, την πρόσφυση ίνας/μήτρας, το είδος της διαμόρφωσης των επαφών και των μηχανισμών φθοράς, περαιτέρω διερεύνηση πρέπει να πραγματοποιηθεί για τα υλικά αυτά.



## Κεφάλαιο 8. Συμπεράσματα και Μελλοντικές Προτάσεις

Στα πλαίσια της μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας επιτεύχθηκαν:

1. Σύνθεση νανοδομών άνθρακα, όπως νανοσωλήνες, νανοϊνες, σφαίρες άνθρακα, καθώς και πληθώρα διαμορφώσεων όπως κάθετα προσανατολισμένες στο υπόστρωμα δεσμίδες νανοσωλήνων άνθρακα, τετραεδρική διαμόρφωση νανοϊνών και εναγκαλισμένοι νανοσωλήνες, μέσω Θερμικής Χημικής Εναπόθεσης Ατμών.
2. Ανάπτυξη και σχεδιασμός αντιδραστήρα χημικής εναπόθεσης ατμών πιλοτικής διάταξης, με σκοπό την ανάπτυξη ανθρακούχων νανοδομών σε υφάσματα άνθρακα, μεγαλύτερων διαστάσεων, που προορίζονται για την κατασκευή συνθέτων με βάση πρότυπα ASTM.
3. Ανάπτυξη ανθρακούχων νανοδομών, όπως νανοσωλήνες, νανοϊνες και νανοσφαίρες άνθρακα στην επιφάνεια υφασμάτων άνθρακα, καθώς και διαφορετικές διαμορφώσεις των νανοδομών αυτών στην επιφάνεια των ινών.
4. Ως προς την ανάπτυξη νεφελώδους δικτύου νανοσωλήνων άνθρακα σε μεγαλύτερων διαστάσεων υφάσματα, πραγματοποιήθηκαν συνολικά 30 αποθέσεις.
5. Μορφοποίηση CFRPs με δύο διαφορετικές τεχνικές: (1) Μορφοποίηση με ασκό κενού και (2) μορφοποίηση με έγχυση υπο κενό. Σύγκριση της αποτελεσματικότητας των δύο τεχνικών και επιλογή της τελευταίας για την κατασκευή των συνθέτων ενισχυμένων με υλικά άνθρακα.
6. Τρία διαφορετικά CFRPs μορφοποιήθηκαν. Τα σύνθετα ενισχυμένα με ίνες άνθρακα συμβατικού sizing, σύνθετα με ίνες άνθρακα τροποποιημένες με CNTs και τέλος σύνθετα ενισχυμένα με ίνες άνθρακα συμβατικού sizing και διασπορά 0.5% w/w σε CNTs.
7. Μη-καταστρεπτικός χαρακτηρισμός των συνθέτων με τη μέθοδο υπολογιστικής μικροτομογραφίας
8. Δοκιμές εφελκυσμού ως προς την αποτίμηση των μηχανικών ιδιοτήτων των συνθέτων
9. Δοκιμές κοπώσεως με παράλληλη μέτρηση ηλεκτρικού σήματος για την αξιολόγηση της ικανότητας αυτοδιάγνωσης των μορφοποιημένων συνθέτων

### 8.1 Συμπεράσματα για την επιφανειακή τροποποίηση μέσω CVD

Η ανάπτυξη CNTs στην επιφάνεια των ινών συνδέεται άμεσα με την επιλεγμένη πρόδρομη ένωση υδρογονάνθρακα, την διάμετρο του σωλήνα αντίδρασης, την ροή του φέροντος αερίου και την περιεκτικότητα του καταλύτη. Παρατηρήθηκε πως η χρήση τολουενίου, δεν επέφερε ανάπτυξη νανοσωλήνων αλλά νανοσφαιρών άνθρακα. Η χρήση καμφοράς έδωσε ανάπτυξη CNTs, όμως δεν ήταν ομοιόμορφη στην επιφάνεια του υφάσματος και υπήρχε αρκετή ποσότητα άμορφου άνθρακα. Με την χρήση αιθανόλης, το ποσοστό άμορφου μειώθηκε και παράλληλα η ανάπτυξη ήταν ομοιόμορφη σε όλη την επιφάνεια του υφάσματος. Από τις εικόνες μικροσκοπίας δεν παρατηρήθηκαν ατέλειες στην επιφάνεια των ινών, οδηγώντας στο συμπέρασμα πως η επιφάνεια των ινών δεν έχει υποβαθμιστεί από την έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες ή την ύπαρξη των καταλυτικών σωματιδίων. Η χρήση φούρνου ημι-πιλοτικής διάταξης, δεν επιτρέπει την εισαγωγή υποστρωμάτων με διαστάσεις μεγαλύτερες των 3 cm σε πλάτος, ενώ η διαμόρφωση πιλοτικής διάταξης CVD επιτρέπει την εισαγωγή μεγαλύτερων διαστάσεων υφασμάτων, με παράλληλη επίτευξη ομοιόμορφης ανάπτυξης δικτύου νανοσωλήνων στις επιφανειακές ίνες. Συγκεκριμένα, η εξάρτηση από τη ροή του φέροντος αερίου, επιβεβαιώθηκε, καθώς αλλάζοντας την ροή και κρατώντας σταθερή την συγκέντρωση και ποσότητα του διαλύματος πρόδρομης ένωσης-καταλύτη, η διαμόρφωση των CNTs που αναπτύσσεται είναι διαφορετική.

## 8.2 Συμπεράσματα από τις δύο τεχνικές μορφοποίησης

Τα σύνθετα υλικά που μορφοποιήθηκαν με την έγχυση υπό κενό αξιολογήθηκαν με τη μη-καταστρεπτική μέθοδο υπολογιστικής μικροτομογραφίας και δεν εντοπίστηκε πορώδες στη μικρο κλίμακα, εκτός του συνθέτου με τα CNTs ενσωματωμένα στη μήτρα. Η ύπαρξη πορώδους συμβάλει στην υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων των συνθέτων, καθώς αποτελεί κέντρο έναρξης και διάδοσης ρωγμών στη μήτρα. Για το λόγο αυτό είναι σημαντικό, τα σύνθετα πολυμερικής μήτρας να εμφανίζουν το ελάχιστο, κατά δύναμη, πορώδες. Η τεχνική μορφοποίησης με ασκό κενού αποδείχθηκε αναποτελεσματική, καθώς το πορώδες ήταν αυξημένο και οι ίνες μετά τη μορφοποίηση παρέμειναν εκτεθειμένες.

## 8.3 Συμπεράσματα των συνθέτων ως προς τις μηχανικές τους ιδιότητες και την διεπιφανειακή φθορά

Από τα δύο νανοσύνθετα CFRPs, τις βέλτιστες μηχανικές ιδιότητες παρουσίασαν τα σύνθετα με 0.5% w/w περιεκτικότητα σε CNTs στη μήτρα, σε σχέση με το σύνθετο αναφοράς. Συγκεκριμένα, παρουσίασαν αύξηση της αντοχής εφελκυσμού κατά 5.81%, της επιμήκυνσης κατά 26% και μέτρο ελαστικότητας κατά 23.3%. Παρ' όλα αυτά, η εικόνα θραύσης παρουσιάζει φαινόμενα αποκόλλησης των ινών από τη μήτρα και θραύσματα κοντών ινών άνθρακα. Συμπερασματικά, η αύξηση της αντοχής και του μέτρου ελαστικότητας του συνθέτου σχετίζεται με την συμβολή των CNTs ως προς την μεταφορά των επιβαλλόμενων τάσεων, όμως φαίνεται να συμβάλλουν καταστρεπτικά ως προς τις ίνες. Στον αντίποδα, οι μηχανικές ιδιότητες του συνθέτου με ανάπτυξη CNTs στα υφάσματα, έδωσε μειωμένες μηχανικές ιδιότητες. Αυτό έρχεται σε αντίθεση με τις εικόνες θραύσης μέσω SEM, καθώς είναι εμφανής η έντονη πρόσφυση και η διεπιφανειακή φθορά είναι σχεδόν αμελητέα. Η υπόθεση που θα μπορούσε να γίνει σε αυτή την περίπτωση είναι πως η πρόσφυση είναι αρκετά έντονη, με αποτέλεσμα η θραύση να λαμβάνει χώρα στη μήτρα και το σύνθετο να παρουσιάζει πιο ψαθυρή συμπεριφορά, παρόμοια με αυτή της μήτρας.

## 8.4 Συμπεράσματα των συνθέτων ως προς την ικανότητα αυτοδιάγνωσης

Η επιλεγμένη διαμόρφωση επιτρέπει την παρακολούθηση της αλλαγής του ηλεκτρικού σήματος κατά την καταπόνηση, σε όλες τις επιλεγμένες συνθήκες και για τα τρία είδη συνθέτου. Καθώς, η συγκεκριμένη διαμόρφωση έχει χρησιμοποιηθεί βιβλιογραφικά μόνο για UD υφάσματα [80], η συσχέτιση των μηχανισμών φθοράς δεν είναι δυνατή και μόνο υποθέσεις μπορούν να γίνουν που σχετίζονται με την υπάρχουσα βιβλιογραφία. Για την ανίχνευση του είδους φθοράς των συνθέτων θα πρέπει να μελετηθούν διαφορετικές διαμορφώσεις επαφών (δια μέσου του πάχους, διαμήκης και διαμέσου του πλάτους) με παράλληλη ταυτοποίηση της κατάστασης του υλικού μέσω μικροσκοπίας.

## 8.5 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

- Διερεύνηση της συμβολής στην πρόσφυση μεταξύ πολυμερικής μήτρας και αναπτυγμένων νανοσφαιρών άνθρακα στην επιφάνεια υφασμάτων άνθρακα.
- Επανάληψη της ανάπτυξης δείγματος A6 (ανάπτυξη προσανατολισμένων δεσμίδων σε ίνες άνθρακα) και εισαγωγή του υφάσματος σε πολυμερική μήτρα για την αποτίμηση πρόσφυσης μεταξύ ίνας/μήτρας και διεπιφανειακής φθοράς.
- Κλιμάκωση της ανάπτυξης CNTs σε ίνα άνθρακα ως προς την ανάπτυξη συνεχούς διεργασίας.
- Διερεύνηση των δυνατοτήτων του πιλοτικού αντιδραστήρα ως προς την ανάπτυξη νανοδομών άνθρακα
- Μορφοποίηση CFRPs ενσωματώνοντας διαφορετικές περιεκτικότητες CNTs και αποτίμηση των μηχανικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων.
- Μορφοποίηση υβριδικού CFRP με CNT- τροποποιημένα υφάσματα και εισαγωγή CNTs στη μήτρα και αποτίμηση των μηχανικών ιδιοτήτων.
- Πραγματοποίηση δοκιμών εφελκυσμού και κοπώσεων με διαφορετικές διαμορφώσεις ηλεκτρικών επαφών για την αποτίμηση της ικανότητας αυτοδιάγνωσης και ταυτοποίησης του λαμβανόμενου ηλεκτρικού σήματος με μηχανισμούς φθοράς σε πραγματικό χρόνο.

## Βιβλιογραφία

- [1] Emmanouil.C, «Mechanical Properties of Carbon Nanotubes and other Grafitic-Based Materials,» University of Patras, Patras, 2007.
- [2] E. Thostenson, «Carbon nanotube/carbon fiber hybrid multiscale composites,» *Journal of Applied Physics*, τόμ. 91, αρ. 9, p. 6043, 2002.
- [3] P. Ma και J. Kim, «Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review,» *Composites: Part A* , τόμ. 41, pp. 1345-1367, 2010.
- [4] A. Melechko, «Vertically aligned carbon nanofibers and related structures: Controlled synthesis and directed assembly,» *Journal of Applied Physics* , 041301, τόμ. 97, 2005.
- [5] E. Wong, P. Sheenan και C. Lieber, «Nanobeam mechanics: elasticity, strength and toughness of nanorods and nanotubes,» *Science*, τόμ. 277, pp. 1971-1975, 1977.
- [6] M. Yu, O. Lourie και R. Ruoff, «Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load,» *Science*, τόμ. 287, pp. 637-640, 2000.
- [7] T. Durkop και M. Fuhrer, «Properties and applications of high-mobility semiconducting nanotubes,» *Journal of Physics: Condensed Matter* , τόμ. 16, pp. R553-R580, 2004.
- [8] M. Dragoman, «THz Devices based on Carbon Nanomaterials, Nanostructures and Thin Films for Multifunctional Applications,» *Springer*, pp. 533-549, 2016.
- [9] Frank.S, Poncharal.P, Wang.Z.L. και H. De.W.A, «Carbon nanotube quantum resistors,» *Science* , τόμ. 280, pp. 1744-1746, 1998.
- [10] Obitayo.W και Liu.T, «A review: Carbon Nanotube-Based Piezoresistive Strain Sensors,» *Journal of Sensors*, τόμ. 2012, pp. 1-15, 2012.
- [11] Z. Han και A. Fina, «Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review,» *Progress in Polymer Science*, τόμ. 36, pp. 914-944, 2011.
- [12] P. Kim και P. McEuen, «Thermal transport measurements of individual multiwalled carbon nanotubes,» *Physical Review Letters*, τόμ. 87, αρ. 21, p. 215502, 2001.
- [13] C. Yu και A. Majumdar, «Thermal Conductance and Thermopower of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube,» *Nano Letters*, τόμ. 5, αρ. 9, pp. 1842-1846, 2005.
- [14] J. Small και G. Chen, «Mesooscopic thermal and thermoelectric measurements of individual carbon nanotubes,» *Solid State Communications*, τόμ. 127, pp. 181-186, 2003.
- [15] Huang.Y, Duan.F.X., Cui.Y, L. L. J., Kim.H.K. και Lieber.M.C., *Science* , τόμ. 249, p. 1313, 2001.
- [16] B. A. S. Duncan Kushnir, «Energy Requirements of Carbon Nanoparticle Production,» *Journal of Industrial Ecology*, Vol 12, Issue 3, pp. 360-375, 2008.

- [17] M. Kumar και Y. Ando, «Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A review on Growth Mechanism and Mass Production,» *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, τόμ. 10, αρ. 6, pp. 3739-3758, 2010.
- [18] A. Gohier και M. Djouadi, «Carbon Nanotube growth mechanism switches from tip-to-base growth with decreasing catalyst particle size,» *Carbon*, τόμ. 46, αρ. 10, pp. 1331-1338, 2008.
- [19] S. Porro, S. Musso, M. Giorcelli, A. Chiodoni και A. Tagliaferro, «Optimization of Thermal-CVD system for carbon nanotube growth,» *Physica E*, τόμ. 37, pp. 16-20, 2007.
- [20] J. ZHANG, «Différents traitements de surface des fibres de carbone at leur influence sur les propriétés a l'interface dans les composites fibres de carbone/resine epoxyde,» Ecole centale des arts et manufactures <<Ecole Centrale Paris>>, Paris, 2012.
- [21] P. Soo-Jin, *Carbon Fibers : Second Edition*, Incheon: Springer Nature Singapore, 2018.
- [22] Δ. Σεμιτέκολος, «Παρασκευή Σύνθετων Υλικών Πολυμερικής Μήτρας με Τροποποιημένες Ίνες Άνθρακα,» Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνίο, Αθήνα, 2018.
- [23] Ι. Χ. Σιμιτζής, *Επιστήμη και τεχνική πολυμερών και σύνθετων υλικών*, Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνίο, 2017.
- [24] Vidotto.G και Crosato-Arnaldi.A, «Polymerization of acrylonitrile in the presence of different solvents,» *Macromolecular Chemistry and Physics*, τόμ. 122, αρ. 1, pp. 91-104, 1969.
- [25] L. H. G. RUBIO, «BULK POLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE,» Univesidad Nacional Autonoma de Mexico, Mexico, 1976.
- [26] [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://www.eng.uc.edu/~beaucag/Classes/IntrotoPolySci/Lab2IstanbulAquSolPolym.html>.
- [27] K. Harish, «Temperature: Stabilization in Oxidation stage during Carbon Fibre production,» *International Journal of Engineering Science Invention*, τόμ. 3, αρ. 8, pp. 23-27, 2014.
- [28] Γ. Ελισάβετ, «Σύνθετα Υλικά Εποξειδικής Ρητίνης-Ινών Άνθρακα-Μεταλλικών Κόνεων Ψευδαργύρου: Κατασκευή, Μηχανικές Ιδιότητες και Ηλεκτρικές Ιδιότητες,» NTUA, Αθήνα, 2011.
- [29] Saha.B και Schatz.G.C., «Carbonization in Polyacrylonitrile (PAN) Based Carbon Fibers Studied by ReaxFF Molecular Dynamics Simulations,» *The journal of Physical Chemistry B*, τόμ. 116, αρ. 15, pp. 4684-4692, 2012.
- [30] Johnson.J.W, Marjoram.j.R. και Rose.P.G., «Velocity Measurments by combining the Doppler Principle with the Schlieren Method,» *Nature*, τόμ. 221, αρ. 5178, pp. 357-358, 1969.
- [31] [Ηλεκτρονικό]. Available: [http://web.mit.edu/3.082/www/team2\\_f01/chemistry.html](http://web.mit.edu/3.082/www/team2_f01/chemistry.html).
- [32] Mlnus.M και Kumar.S, «The processing, propeties and properties od carbon fibers,» *Journal of Minerals*, τόμ. 67, αρ. 2, pp. 52-58, 2005.

- [33] Σμιτζής,Ι, σε *Τεχνολογία προημένων πολυμερών και συνθετων υλικών* , Αθήνα , Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2002, pp. 16-24.
- [34] Peebles.H.L, *Carbon Fibres : Formation, structure and properties*, CRC Press, 2017.
- [35] C. Plummer, «Polymer Matrix Composites: Matrices and Processing,» σε *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition)*, 2001, pp. 7388-7396.
- [36] Γ. Παπανικολάου και Γ. Τσαγκαράκης, *Σύνθετα Υλικά*, Αθήνα: Κλειδάριθμος, 2007.
- [37] S. Chang, T. Xie και G. Yang, «Morphology and Mechanical Properties of High-Impact of High Impact Polystyrene/Elastomer/Magnesium Hydroxide Composites,» *Applied Polymer Science*, τόμ. 102, αρ. 6, pp. 5184-5190, 2006.
- [38] M. Manchado, L. Valentini και J. Kenny, «Thermal and mechanical properties of single-walled carbon nanotubes-polypropylene composites prepared by melt processing,» *Carbon* , τόμ. 43, αρ. 7, pp. 1499-1505, 2005.
- [39] H. He και D. Xiao, «Carbon nanotubes:Applications in Pharmacy and Medicine,» *BioMed Research International*, τόμ. 2013, p. 12, 2013,578290.
- [40] D. Tasis και M. Prato, «Chemistry of carbon nanotubes,» *Chemical Reviews* , τόμ. 106, pp. 1105-1136, 2006.
- [41] B. Sussan, «Chemical Functionalization of Carbon Nanotubes,» *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, τόμ. 2, αρ. 2, pp. 113-123, 2002.
- [42] A. Tarawneh και H. Ahmad, «Characterization and Morphology of Modified Multi-Walled Carbon Nanotubes Filled Thermoplastic Natural Rubber (TPNR) Composite,» *IntechOpen*, 2013.
- [43] Wagner.H.D, Lourie.O, Feldman.Y και Tenne.R, «Stress-induced fragmentation of multiwall carbon nanotubes in a polymer matrix,» *Applied Physics Letters*, τόμ. 72, pp. 188-190, 1998.
- [44] O. Lourie, D. Cox και H. Wagner, «Bulking and Collapse of Embedded Carbon Nanotubes,» *Physical Review Letters*, τόμ. 81, 1998.
- [45] Allaoui.A, Bai.S, Cheng.H.M και Bai.J.B, «Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite,» *Composites Science and Technology*, τόμ. 62, pp. 1993-1998, 2002.
- [46] Ashrafi.B, «Enhancement of mechanical performance of epoxy/carbon fiber laminate composites using single-walled carbon nanotubes,» *Composite Science Technology*, τόμ. 71, pp. 1569-1578, 2011.
- [47] L. Shan, «A review of extending performance of epoxy resins using carbon nanomaterials,» *Composites Part B*, τόμ. 136, pp. 197-214, 2018.
- [48] Zhao.Y, «Assymmetric diamino functionalization of nanotubes assisted by BOC protection and their epoxy nanocomposites,» *Adv Funct Mater*, τόμ. 20, pp. 3099-3044, 2010.

- [49] R. Ladani, «Multifunctional Properties of epoxy nanocomposites reinforced by aligned nanoscale carbon,» *Materials & Design*, τόμ. 94, pp. 554-564, 2016.
- [50] R. Ladani, «Improving the toughness and electrical conductivity of epoxy nanocomposites by using aligned carbon nanofibers,» *Composite Science & Technology*, τόμ. 117, pp. 146-158, 2015.
- [51] M. Sharma, «Carbon fiber surfaces and composite interphases,» *Composites Science and Technology*, τόμ. 102, pp. 35-50, 2014.
- [52] P. HERRERA-FRANCO και L. T. DRZAL, «Comparison of methods for the measurement of fibre/matrix adhesion in composites,» *Composites*, τόμ. 23, αρ. 1, pp. 2-27, 1992.
- [53] J. Moosburger-Will και M. Bauer, «Interaction between carbon fibers apo polymer sizing : Influence of fiber surface chemistry and sizing reactivity,» *Applied Surface Science*, τόμ. 439, pp. 305-312, 2018.
- [54] T. A. Langston και R. D. Granata, «Influence of nitric acid treatment time on the mechanical and surface properties of high-strength carbon fibers,» *Journal of Composite Materials*, τόμ. 48, αρ. 3, p. 259–276, 2013.
- [55] C. U. PITTMAN, «CHEMICAL MODIFICATION OF CARBON FIBER SURFACES BY NITRIC ACID OXIDATION FOLLOWED BY REACTION WITH TETRAETHYLENEMPENTAMINE,» *Carbon*, τόμ. 35, αρ. 3, pp. 317-331, 1997.
- [56] S. Tiwari, «Influence of cold remote nitrogen oxygen plasma treatment on carbon fabric and its composites with speciality polymers,» *Journal of Materials Science*, τόμ. 46, αρ. 4, pp. 964-974, 2010.
- [57] J. Gulyás, «Electrochemical oxidation of carbon fibres: surface chemistry and adhesion,» *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, τόμ. 32, αρ. 3-4, pp. 353-360, 2001.
- [58] Shkolnik.S, «Electrocoating of carbon fibres with polymer :2. Electropolymerization of monofunctional monomers,» *Polymer*, τόμ. 33, αρ. 8, pp. 1669-1675, 1992.
- [59] P. Kainourgios, «Electrochemical surface functionalization of carbon fibers for chemical affinity improvement with epoxy resins,» *Applied Surface Science*, τόμ. 416, pp. 593-604, 2017.
- [60] B. Harris, «Study of carbon fibre surface treatments by dynamic mechanical analysis,» *Journal of materials science*, τόμ. 28, pp. 3353-3366, 1993.
- [61] D. Semitekolos, «Advanced carbon fibre composites via poly methacrylic surface treatment : surface analysis and mechanical properties investigation,» *Composites Part B : Engineering*, τόμ. 155, pp. 237-243, 2018.
- [62] Y. Tong, «Oxidation Kinetics of polyacrylonitrile-based carbon fibers in air and the effect on their tensile properties,» *Corrosion Science*, τόμ. 53, αρ. 8, pp. 2484-2488, 2011.
- [63] S. Ereden, «Continuous Atmospheric Plasma Oxidation of Carbon Fibres : Influence on the Fibre Surface and Bulk Properties and Adhesion to Polyamide 12,» *Plasma Chemistry and Plasma*

*Processing*, τόμ. 30, αρ. 4, pp. 471-487, 2010.

- [64] S. Wicks, «Interlaminar and Intralaminar reinforcement of composite laminates with aligned carbon nanotubes,» *Composites Science and Technology*, τόμ. 70, pp. 20-28, 2009.
- [65] K. J. Kim, «Improved tensile strength of carbon fibers undergoing catalytic growth of carbon nanotubes on their surface,» *Carbon*, τόμ. 54, pp. 258-267, 2013.
- [66] S. A. Steiner, «Carbon Nanotube Growth on Challenging Substrates : Applications for Carbon Fiber Composites,» Massachusetts Institute of Technology, Massachusetts, 2004.
- [67] C. Castro, «The role of hydrogen in the aerosol-assisted chemical vapor deposition process in producing thin and densely packed vertically aligned carbon nanotubes,» *Carbon*, τόμ. 61, pp. 585-594, 2013.
- [68] M. S. Z. Abidin, «Enhanced fracture toughness of hierarchical carbon nanotube reinforced,» *Composites Science and Technology*, τόμ. 170, pp. 85-92, 2019.
- [69] V. Lutz, «Ex-PAN carbon fibers vs carbon nanotubes fibers: From conventional epoxy based composites to multiscale composites,» *European Polymer Journal*, τόμ. 106, pp. 9-18, 2018.
- [70] S. Patel, «Development and optimization of a secure injection CVD process to grow aligned carbon nanotubes on large substrates,» *Journal of Physics: Conference Series*, τόμ. 429, 2013.
- [71] B. P. Singh, «Growth of carbon nanotube filaments on carbon fiber cloth by catalytic chemical vapor deposition,» *Applied Nanoscience*, τόμ. 4, αρ. 8, pp. 997-1003, 2014.
- [72] T. Pozegic, «Low Temperature Growth of Carbon Nanotubes on Carbon Fibre to Create a Highly Fuzzy Fibre Reinforced Composite With Superior Electrical Conductivity,» *Carbon*, τόμ. 74, pp. 319-328, 2014.
- [73] K. Kepple, «Improved fracture toughness of carbon fiber composite functionalized with multi walled carbon nanotubes,» *CARBON*, τόμ. 46, pp. 2026-2033, 2008.
- [74] V. Koissin, «Delamination in carbon-fibre composites improved with in situ grown nanofibres,» *Engineering Fracture Mechanics*, τόμ. 101, pp. 140-148, 2013.
- [75] Salvado.R, Lopes.C και Krzywon.R, «Carbon Fiber Epoxy Composites for Both Strengthening and Health Monitoring of Structures,» *Sensors*, τόμ. 15, pp. 10753-10770, 2015.
- [76] J. C. Abry, «In situ detection of damage in CFRP laminates by electrical resistance measurements,» *Composites Science and Technology*, τόμ. 59, pp. 925-935, 1999.
- [77] Serway.A.R, *Physics for Scientists & Engineers*, James Madison University, 1990.
- [78] M. B. Heaney, «Electrical Conductivity and Resistivity,» σε *Electrical Measurement, Signal Processing, and Displays*, CRC Press, 2004, pp. 7.1-7.14.
- [79] L. Shen, «Modeling and analysis of the electrical resistance measurement of carbon fiber polymer-matrix composites,» *Composites Science and Technology*, τόμ. 67, pp. 2513-2520, 2007.



- [80] X. Wang, «Real-time monitoring of fatigue damage and dynamic strain in carbon fiber polymer-matrix composite by electrical resistance measurement,» *Smart Materials and Structures*, τόμ. 6, pp. 504-508, 1997.
- [81] X. Wang, «Sensing damage in carbon fiber and its polymer-matrix and carbon matrix composites by electrical resistance measurement,» *Journal of Material Science*, τόμ. 34, αρ. 11, pp. 2703-2714, 1999.
- [82] Todoroki.A. και Masahito.U., «Strain and Damage Monitoring of CFRP Laminates by Means of Electrical Resistance Measurement,» *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*, τόμ. 1, αρ. 8, pp. 947-974, 2007.
- [83] K. Almuhammadi, «Electrical impedance spectroscopy for measuring the impedance response of carbon-fiber-reinforced polymer composite laminates,» *Composite Structures*, τόμ. 168, pp. 510-521, 2017.
- [84] J. Wen, «Damage detection of carbon fiber reinforced polymer composites via electrical resistance measurement,» *Composites : Part B*, τόμ. 42, pp. 77-86, 2011.
- [85] K. J. Lodge, «The electrical properties of joints in carbon fibre composites,» *Composites*, τόμ. 13, αρ. 3, pp. 305-310, 1982.
- [86] Z. Xia, T. Okabe και N. Takeda, «Quantitative damage detection in CFRP composites: coupled mechanical and electrical models,» *Composite Science Technology*, τόμ. 63, pp. 1411-1422, 2003.
- [87] J. Park, «Electromechanical modeling of unidirectional CFRP composites under tensile loading condition,» *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, τόμ. 33, αρ. 2, pp. 267-275, 2002.
- [88] L. Shen, «Modeling and analysis of the electrical resistance measurement of carbon fiber polymer-matrix composites,» *Composites Science and Technology*, τόμ. 67, pp. 2513-2520, 2007.
- [89] E. Sevkat, «A statistical model of electrical resistance of carbon fiber reinforced composites under tensile loading,» *Composites Science and Technology*, τόμ. 68, αρ. 1-011, pp. 2214-2219, 2008.
- [90] N. Ueda, «Prediction of the electrical conductivity of two-dimensionally misoriented short fiber composites by a percolation model,» *Journal of Applied Physics*, τόμ. 60, p. 459, 1986.
- [91] P. E. Irving και C. Thiagarajan, «Fatigue damage characterization in carbon fibre composite materials using an electrical potential technique,» *Smart Mater. Struct.*, τόμ. 7, p. 456, 1998.
- [92] K. Naito, «Tensile properties of ultrahigh strength PAN-based, ultrahigh modulus pitch-based and high ductility pitch-based carbon fibers,» *Carbon*, τόμ. 46, αρ. 2, pp. 189-195, 2008.
- [93] A. Kaddour, «Electrical resistance measurement technique for detecting failure in CFRP materials at high strain rates,» *Composites resistance measurement technique for detecting failure in CFRP materials at high strain rates*, τόμ. 51, αρ. 3, pp. 377-385, 1994.
- [94] S. Wang, «Mechanical damage in carbon fiber polymer-matrix composite, studied by electrical

- resistance measurement,» *Composite Interfaces*, τόμ. 9, αρ. 1, pp. 51-60, 2002.
- [95] X. Wang και Chung, «Real-time monitoring of fatigue damage and dynamic strain in carbon fiber polymer-matrix composite by electrical resistance measurement,» *Smart Material Structures*, τόμ. 6, pp. 504-508, 1997.
- [96] P. T και Bauhofer.W, «A comparative investigation of electrical resistance and acoustic emission during cyclic loading of CFRP laminates,» *Composites Science and Technology*, τόμ. 61, pp. 831-835, 2001.
- [97] E. Thostenson και T. Chu, «Carbon Nanotube Networks : Sensing of Distributed Strain and Damage for Life Prediction and Self Healing,» *ADVANCED MATERIALS*, τόμ. 18, pp. 2837-2841, 2006.
- [98] Zallen.R, *The Physics of Amorphous Solids*, New York, 1983.
- [99] Jonscher.A.K., *Dielectric Relaxation in Solids*, London: Chelsea Dielectric Press, 1983.
- [100] Stauffer.D και Aharony.A, *Introduction to Percolation Theory*, London: Taylor & Francis, 1992.
- [101] M. Nofar, S. Hoa και M. Pugh, «Failyre detection and monitoring in polymer matrix composites subjected to static and dynamic loading using carbon nanotube network,» *Composite Science and Technology*, τόμ. 69, pp. 1599-1606, 2009.
- [102] V. Kostopoulos, A. Vavouliotis και A. Paipetis, «Damage Monitoring of Carbon Fibre Reinforced Laminates Using Resistance Measurements. Improving Sensitivity Using Carbon Nanotube Doped Epoxy Matrix System,» *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, τόμ. 20, αρ. 9, pp. 1025-1034, 2015.
- [103] [Ηλεκτρονικό]. Available: [https://www.900gpa.com/en/product/fiber/CF\\_0007B62F4C?u=metric](https://www.900gpa.com/en/product/fiber/CF_0007B62F4C?u=metric).
- [104] [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.hexcel.com/Products/Fabrics-Reinforcements/Carbon-Fiber-Reinforcements>.
- [105] [Ηλεκτρονικό]. Available: [https://www.hexcel.com/user\\_area/content\\_media/raw/HexTowSelectorGuide.pdf](https://www.hexcel.com/user_area/content_media/raw/HexTowSelectorGuide.pdf).
- [106] Trompeta.A.F, Koklioti.A.M, Perivoliotis.K.D, Lynch.I και Charitidis.A.C., «Towards a holistic environmental impact assessment of carbon nanotube growth through chemical vapour deposition,» *J. Clean. Prod.*, τόμ. 129, pp. 384-394, 2016.
- [107] Hughes.T.W., «Development and Commercialization of Vapor Grown Carbon Nanofibers : A review,» *Key Engineering Materials*, τόμ. 380, pp. 193-206, 2008.
- [108] [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://core.ac.uk/download/pdf/45649251.pdf>.
- [109] Garcia.S.C, «X-ray computed tomography of polymer composites,» *Composites Science and Technology*, τόμ. 156, pp. 305-319, 2018.

- [110] Song.Y.S και Youn.J.R, «Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites,» *Carbon*, τόμ. 43, αρ. 7, pp. 1378-1385, 2005.
- [111] [Ηλεκτρονικό]. Available: [http://www.fme.aegean.gr/sites/default/files/cf/simeioseis\\_kai\\_askiseis\\_stin\\_koposi.pdf](http://www.fme.aegean.gr/sites/default/files/cf/simeioseis_kai_askiseis_stin_koposi.pdf).
- [112] Vavouliotis.A, «On the fatigue life prediction of CFRPs laminates using the Electrical Resistance Change method,» *Composites Science and Technology*, τόμ. 71, pp. 630-642, 2011.
- [113] Wang.S και Chung.D.D.L., «Early fatigue damage in carbon-fibre composites observed by electrical resistance measurment,» *Journal of material science*, τόμ. 33, pp. 3875-3884, 1998.
- [114] Alamusi, Hu.N και Li.J, «Piezoresistive Strain Sensors Made from Carbon Nanotubes Based Polymer Nanocomposites,» *Sensors*, τόμ. 11, pp. 10691-10723, 2011.
- [115] Gadomski.J και Pyrzanowski.P, «Experimental investigation of fatigue destruction of CFRP using the electrical resistance change method,» *Measurment* , τόμ. 87, pp. 236-245, 2016.
- [116] Todoroki.A και Mizutani.Y, «Electrical Resistance Change of Thick CFRP Laminate for Self-Sensing,» *Joyrnal of Solid Mechanics and Materials Engineering*, τόμ. 4, αρ. 6, pp. 658-668, 2010.
- [117] P. Kainourgios, «Electrochemical surface functionalization of carbon fibers for chemical affinity improvment with epoxy resins,» *Applied Surface Science*, τόμ. 416, pp. 593-604, 2017.
- [118] S.-J. Park, *Carbon Fibers : Second Edition*, Incheon: Springer Nature Singapore, 2018.
- [119] S. Tiwari, «Influence of cold remote nitrogen oxygen plasma treatment on carbon fabric and its composites with speciality polymers,» *Journal of Materials Science*, τόμ. 46, αρ. 4, pp. 964-974, 2010.
- [120] T. Kamae, «Carbon fiber/epoxy composite property enhancement through incorporation of carbon nanotubes at the fiber–matrix interphase-Part I: The development of carbon nanotube coated carbon fibers and the evaluation of their adhesion,» *Composites: Part A*, τόμ. 43, pp. 1569-1577, 2012.
- [121] [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://modcomp-project.eu/>.
- [122] Q. Zhang, «Hierarchical composites of carbon nanotubes on carbon fiber: Influence of growth condition on fiber tensile properties,» *Composites Science and Technology*, τόμ. 69, p. 594–601, 2009.
- [123] N. D. Greef, «Direct growth of carbon nanotubes on carbon fibers: Effect of the CVD parameters on the degradation of mechanical properties of carbon fibers,» *Diamond & Related Materials*, τόμ. 51, pp. 39-48, 2015.
- [124] T. Prasse και W. Bauhofer, «A comparative investigation of electrical resistance and acoustic emission during cyclic loading of CFRP laminates,» *Composites Science and Technology* , τόμ. 61, pp. 831-835, 2001.
- [125] J. C. Abry, «In situ detection of damage in CFRP laminates by electrical resistance measurments,»

- Composites Science and Technology*, τόμ. 59, pp. 925-935, 1999.
- [126] A. B., «Enhancement of mechanical performance of epoxy/carbon fiber laminate composites using single-walled carbon nanotubes,» *Composite Science Technology*, τόμ. 71, pp. 1569-1578, 2011.
- [127] V. G. και C.-A. A., «Polymerization of acrylonitrile in the presence of different solvents,» *Macromolecular Chemistry and Physics*, τόμ. 122, αρ. 1, pp. 91-104, 1969.
- [128] S. B. και S. G.C., «Carbonization in Polyacrylonitrile (PAN) Based Carbon Fibers Studied by ReaxFF Molecular Dynamics Simulations,» *The journal of Physical Chemistry B*, τόμ. 116, αρ. 15, pp. 4684-4692, 2012.
- [129] S. H. Garder, « “ Pure carbon isotropic alloy of allotropic forms of carbon including single-walled carbon nanotubes and diamond-like carbon “,» *US 7,097.906 B2*,, 2006.
- [130] I. C. Simitzis, *Thermoanalytical Methods and Material Thermal Properties*, Athens: NTUA, 2004.
- [131] Rajesh Kumar, «"Review on Functionalized Graphenes and Their Applications",» *Smart Nanosystems in Engineering and Medicine*, pp. Volume 1, Issue 1, 2012.
- [132] E. C., «Mechanical Properties of Carbon Nanotubes and other Graphitic-Based Materials,» University of Patras, Patras, 2007.
- [133] S. Iijima, «Helical microtubules of graphitic carbon,» *Nature* 354, 56., 1991.
- [134] J. Selvetat και K. Metenier, «Elastic Modulus of ordered and disordered multiwalled carbon nanotubes,» *Advanced Materials*, τόμ. 82, αρ. 5, pp. 944-947, 1999.
- [135] R. Munoz, «Review of CVD Synthesis of Graphene,» *Chem. Vap. Deposition* , 19, pp. 297-322, 2013.
- [136] M. Kumar, «Carbon Nanotube Synthesis and Growth Mechanism,» σε DOI: 10.5772/19331, 2011.
- [137] Johnson.J.W., Marjoram.J.R. και Rose.P.G., «Velocity Measurements by combining the Doppler Principle with the Schlieren Method,» *Nature*, τόμ. 221, αρ. 5178, pp. 357-358, 1969.
- [138] Kroto.H.W., «The Fullerenes,» *Elsevier*, 978-0-08-042152-0, 1993.
- [139] DeJONG.P.K και GEUS.W.J, «Carbon Nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications,» *Catalysis Reviews*, τόμ. 42, αρ. 4, pp. 481-510, 2007.
- [140] Z.-G. Zhao, «The growth of multi-walled carbon nanotubes with different morphologies on carbon fibers,» *Carbon*, τόμ. 43, pp. 651-673, 2005.

# Βιογραφικό Σημείωμα

## ΤΕΡΜΙΝΕ ΣΤΕΦΑΝΙΑ

Διεύθυνση Κατοικίας : Ούλφ Πάλμε 17, 15771, Ζωγράφου, Αθήνα  
Τηλέφωνο Επικοινωνίας : 213-0388661, 6983468394  
E-mail: [stefaniatermine@gmail.com](mailto:stefaniatermine@gmail.com)

**Θέση:** Τελειόφοιτη φοιτήτρια, Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών, «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών», Χημικοί Μηχανικοί, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

### Εκπαίδευση :

09/2010-07/2016 : **Πτυχίο Επιστήμης των Υλικών** (Βαθμός Πτυχίου : **6,94/10**)  
Τμήμα Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών

*Διπλωματική Εργασία:* Εργαστήριο SmatLab, με θέμα: "Σύνθετα Διηλεκτρικά Πολυμερικής Μήτρας/Σωματιδίων Βολφραμικού Βαρίου: Ανάπτυξη, Χαρακτηρισμός και Λειτουργικότητα", Επιβλέπων Καθηγητής κ. Γεώργιος Χ. Ψαρράς

09/2007-05/2010 : **Απολυτήριο Λυκείου** (Βαθμός : **17,9/20**)  
Λύκειο Αμπελακίων

### Επαγγελματική Εμπειρία :

01/04-30/06/2016 : Εκπόνηση Πρακτικής Άσκησης στην εταιρία TITAN A.E. Πατρών, Εργαστήριο Ελέγχου Ποιότητας, υπό την επίβλεψη του Υπεύθυνου Χημείου Ιωάννη Μπασκούτα

### Ξένες Γλώσσες :

Αγγλικά:

- First Certificate in English (FCE), *University of Cambridge*, Ιούνιος 2008
- IELTS Academic, *University of Cambridge*, Level B2 (Score: 6,5), Ιούνιος 2016

Ιταλικά: Καλή γνώση

### Γνώση Η/Υ :

- Windows (XP, Vista, 7,10)
- Microsoft Office
- Origin '98
- Fortran '95
- MATLAB

### Συνέδρια-Σεμινάρια :

- 13<sup>ο</sup> Συμπόσιο Χρωμάτων, « Έρευνα και Τεχνολογία των Χρωμάτων», “Χρώματα-Βερνίκια-Μελάνια», Επιστημονικό Τμήμα της Ένωσης Ελλήνων Χημικών, Μάρτιος 2018
- 10<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συνέδριο της εταιρίας πολυμερών με διεθνή συμμετοχή, Συνεδριακό Κέντρο του Πανεπιστημίου Πατρών, Πάτρα, Δεκέμβριος 2014
- Διημερίδα με θέμα «Υγεία και Ασφάλεια στην Εργασία κατά την κατασκευή, λειτουργία και συντήρηση βιομηχανικών εγκαταστάσεων, από τη θεωρία στην πράξη», TITAN Α.Ε Πάτρας, Νοέμβριος 2012

#### Ομιλίες σε Συνέδριο:

- S. Termine, A.F. Trompeta, D.A. Dragatogiannis, C.A. Charitidis, “Novel Carbon Nanotube grafting on Carbon Fibres through Chemical Vapor Deposition: Investigation of epoxy matrix/fibre interface via nanoindentation test”, 9th EASN International Conference, Athens, 3-6 September 2019

#### Δημοσιεύσεις σε Συνέδριο:

- Σ. Τέρμινε, Α.Φ. Τρομπέτα, Κ. Χαριτίδης, “Ανάπτυξη Εξωτικών Νανοδομών Άνθρακα σε απαιτητικά υποστρώματα μέσω Χημικής Εναπόθεσης Ατμών”, 12<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Αθήνα, 29-31 Μαΐου 2019
- S. Termine, S. G. Stavropoulos, E. C. Senis, O. Vryonis, G. C. Psarras, “Development and characterization of epoxy resin- barium tungstate composites”, XXXI Panhellenic Conference on Solid State Physics & Materials Science, Thessaloniki, 20-23 September 2015 (Poster Presentation), Book of abstracts, P072 Pg.235

#### Συμμετοχή σε Ομάδες/Οργανισμούς :

Μέλος του φοιτητικού μη κερδοσκοπικού οργανισμού BEST Patras (Board of European Students of Technology), 2012-2015

- Μέλος Προεδρείου στη θέση γραμματέα στον BEST, 2013-2014
- Κύρια Διοργανώτρια διήμερου εκπαιδευτικού project , Κλεπά Αιτωλοακαρνανίας, 16-19/05/2014
- Υπεύθυνη Εύρεσης Θεμάτων Εθνικού Διαγωνισμού Μηχανικής EBEC (European BEST Engineering Competition) GREECE, 8-10/5/2015