



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ «ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ
ΥΛΙΚΩΝ»**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΜΟΝΑΔΑ «ΠΡΟΗΓΜΕΝΑ ΚΑΙ
ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ»**

**«ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗΣ
ΡΗΤΙΝΗΣ ΜΕ ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΠΥΡΙΤΙΟΥ ΑΠΟ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ
ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ ΠΛΑΚΩΝ»**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΑΜΑΛΙΑ ΡΟΖΑ ΧΡΙΣΤΟΥΛΑ**

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Λ. ΖΟΥΜΠΟΥΛΑΚΗΣ

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2021



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ**

**ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗΣ
ΡΗΤΙΝΗΣ ΜΕ ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΠΥΡΙΤΙΟΥ ΑΠΟ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ
ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ ΠΛΑΚΩΝ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΜΑΛΙΑ ΡΟΖΑ ΧΡΙΣΤΟΥΛΑ

Προπτυχιακή Φοιτήτρια Τμήματος Χημικών Μηχανικών Εθνικού
Μετσόβιου Πολυτεχνείου

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή:

Λ. ΖΟΥΜΠΟΥΛΑΚΗΣ

Γ. ΛΥΜΠΕΡΑΤΟΣ

Φ. ΤΣΟΠΕΛΑΣ

ΑΘΗΝΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2021

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στην Ερευνητική Μονάδα Προηγμένων Σύνθετων, Νάνο-Υλικών και Νανοτεχνολογίας καθώς και στο εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου στα πλαίσια της ολοκλήρωσης του κύκλου των σπουδών μου στη σχολή. Με την ολοκλήρωση της θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν για την αποπεράτωση της.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. και επιβλέποντα της πτυχιακής εργασίας μου **κ. Λ. Ζουμπουλάκη** για την ανάθεση ενός τόσο ενδιαφέροντος επιστημονικού θέματος καθώς και της πολύτιμης βοήθειας και καθοδήγησης του σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης αυτού. Είναι αξιοθαύμαστο το ενδιαφέρον του κ. Λ. Ζουμπουλάκη να αναζητά καινοτόμα θέματα τα οποία συνδυάζουν διαφορετικές όψεις της επιστήμης και να μεταδίδει γνώσεις για το πεδίο των Υλικών και των εφαρμογών τους κατά τη διδασκαλία των μαθημάτων του.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή **κ. Γ. Λυμπεράτο** του Τομέα Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. για την βοήθεια που μου πρόσφερε τόσο από επιστημονικής όσο και από υλικοτεχνικής πλευράς (εργαστηριακή μονάδα «Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας»). Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Επιστήμης των Υλικών της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Πατρών **κ. Γ.Χ. Ψαρρά** για την διάθεση της διάταξης BDS (Broadband Dielectric Spectroscopy).

Επιπρόσθετα οφείλω τις ευχαριστίες μου στους υποψήφιους διδάκτορες του Ε.Μ.Π. Διονύση Σεμιτέκολο και Χαράλαμπο Παυλόπουλο, καθώς επίσης τον Κ. Σ. Σούλη μέλος του Εργαστηριακού Διδακτικού Προσωπικού του Τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών για τη συνεργασία μας και τη συνεχή καθοδήγηση τους σε όλη τη πορεία της διπλωματικής μου εργασίας. Η συμβολή τους ήταν σημαντική τόσο κατά την πειραματική διαδικασία όσο και κατά τη συγγραφή της εργασίας, όπου τα σχόλια και οι παρατηρήσεις του συνέβαλαν στον να βελτιωθεί το τελικό αποτέλεσμα. Πέρα από την μετάδοση γνώσεων και τεχνικών, τους ευχαριστώ ιδιαίτερα για την υπομονή, την ενθάρρυνση και την γενικότερη υποστήριξη τους από την αρχή της συνεργασίας μας.

Τέλος ένα μεγάλο ευχαριστώ ανήκει στην οικογένεια μου και στους φίλους μου για τη διαρκή στήριξη τους σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Αμαλία,
Φεβρουάριος 2021

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η δυνατότητα χρήσης των ηλιακών κελιών από φωτοβολταϊκά πάνελ τέλους ζωής για την παραγωγή σύνθετων υλικών με διηλεκτρικές ιδιότητες κατάλληλες για χρήση σε πυκνωτές. Ως μήτρα για το σύνθετο υλικό χρησιμοποιήθηκε διγλυκιδυλοαιθέρας της διφαινόλης Α (DGEBA), ο οποίος αποτελεί θερμοσκληρυνόμενη εποξειδική ρητίνη. Τα συστήματα εποξειδικής ρητίνης που χρησιμοποιήθηκαν προμηθεύτηκαν από δύο διαφορετικούς κατασκευαστές (Resoltech & Araldite), οι οποίοι χρησιμοποιούν διαφορετικούς σκληρυντές στα συστήματά τους. Η εγκλεισμένη φάση στα σύνθετα υλικά αποτελείται από κόκκους πυριτίου, οι οποίοι παρήχθησαν εργαστηριακά από τα ηλιακά κελιά φωτοβολταϊκού πάνελ πολυκρυσταλλικού πυριτίου (Si). Για τη συγκεκριμένη εργασία παρασκευάστηκαν 5 δοκίμια για κάθε είδος εποξειδικής ρητίνης με κόκκους πυριτίου, με μεταβαλλόμενη συγκέντρωση της εγκλεισμένης φάσης, έτσι ώστε να εξεταστεί εμπειριστωμένα η σχέση συγκέντρωσης εγκλεισμένης φάσης και ηλεκτρικών ιδιοτήτων. Οι συγκεντρώσεις που εξετάστηκαν ήταν 0%, 2.5%, 5%, 7.5% και 10% w/w σε πυρίτιο. Για τον διηλεκτρικό χαρακτηρισμό των δοκιμών χρησιμοποιήθηκε διάταξη Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας (Broadband Dielectric Spectroscopy) με μεταβαλλόμενη θερμοκρασία στον χώρο των μετρήσεων. Το εύρος συχνοτήτων που έλαβε χώρα το πείραμα ήταν 10^{-1} - 10^7 Hz και το θερμοκρασιακό εύρος 30 °C -120 °C. Τα αποτελέσματα του ηλεκτρικού χαρακτηρισμού υποδηλώνουν την ύπαρξη τριών διεργασιών στο εξεταζόμενο φάσμα συχνοτήτων. Στις χαμηλές συχνότητες παρατηρήθηκε το φαινόμενο Maxwell-Wagner-Sillars, το οποίο σχετίζεται με την διεπιφανειακή πόλωση, στις μεσαίες συχνότητες φανερώθηκε η α -χαλάρωση που σχετίζεται με την μετάπτωση από την υαλώδη στην ελαστομερική φάση της μήτρας και τέλος στις υψηλές συχνότητες εμφανίστηκε η β -χαλάρωση, η οποία σχετίζεται με τον επαναπροσανατολισμό των πλευρικών ομάδων της πολυμερικής αλυσίδας. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε υπολογισμός της ικανότητας αποθήκευσης ενέργειας όλων των παρασκευασθέντων δοκιμών και σύγκριση μεταξύ τους, ώστε να αποκτηθούν χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με την εφαρμογή των συγκεκριμένων σύνθετων υλικών στους πυκνωτές. Η εναλλασσόμενη αγωγιμότητα, που επέδειξαν τα σύνθετα υλικά, κυμαίνεται από 10^{-12} μέχρι 10^{-5} , με αποτέλεσμα τα σύνθετα υλικά να χαρακτηρίζονται ως μονωτές σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών και των συχνοτήτων.

Επιπρόσθετα πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις των μηχανικών αντοχών κάθε δοκιμίου για να εξεταστεί η ανθεκτικότητα των σύνθετων υλικών σε εφαρμοζόμενες τάσεις και η επιρροή της περιεκτικότητας σε πυρίτιο στην ιδιότητα αυτή. Τελικά τα δοκίμια της Araldite, που εμφάνισαν τις πιο έντονα υποβαθμισμένες ιδιότητες σε αντοχή σε κάμψη και διάτμηση, αναλύθηκαν μέσω διάταξης SEM-EDAX για να χαρακτηριστεί η μορφή της θραύσης.

Abstract

In this bachelor thesis, we studied the prospect of using solar cells from end-of-life photovoltaic panels to produce composite materials with dielectric properties suitable for capacitors. As a matrix for the composite material, we used thermoset epoxy resins systems of diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) from two different manufacturers (Resoltech & Araldite) and as a reinforcement silicon dust in five concentrations, namely 0%, 2.5%, 5%, 7.5% and 10% w/w in Silicon. The difference between the epoxy systems is that the manufacturers provide different hardeners for their epoxy systems. The granules were manufactured in the laboratory from the solar cells of polycrystalline silicon (Si) photovoltaic panels. For this paper, 5 silicon loaded epoxy resin composites were prepared for each type of epoxy and for each concentration to examine in detail the relations between the concentration of the filler particles and the dielectric properties. For the dielectric characterization of the loaded composites, we used Broadband Dielectric Spectroscopy, while increasing the temperature and frequency of the external field in the measurement area. The frequency range of the experiment was 10^{-1} - 10^7 Hz and the temperature range $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. The results of the electrical characterization indicate the existence of three processes in the examined frequency range. At low frequencies, the Maxwell-Wagner-Sillars phenomenon was observed associated with inter-surface polarization, at medium frequencies α -relaxation was observed, which is associated with the transition from vitreous to elastomeric phase of the matrix, and finally at high frequencies β -relaxation was detected, which is associated with the reorientation of the lateral groups of the polymer chain. The energy storage capacity of all the prepared composite materials was calculated and cross-compared, in order to obtain useful information on the application of these composite materials in capacitors. Moreover, the alternating current conductivity demonstrated by the composite materials, which ranges from 10^{-12} to 10^{-5} , led to the conclusion that the composite materials can be classified as insulators throughout the range of temperatures and frequencies.

In addition, the composite materials' mechanical strength was examined, seeking a correlation between the concentration of the silicon and the breaking force on each specimen. Finally, the composite materials constructed with the Araldite resin showed the most strongly degraded properties in bending and shear resistance, therefore, were analyzed via a SEM-EDAX appliance to characterize the form of the breakage.

Περιεχόμενα

Πρόλογος	I
Περίληψη	II
Abstract.....	III
Κεφάλαιο 1 «Πυρίτιο»	1
1.1. Η χημεία του πυριτίου (Si).....	1
1.2. Παραγωγή και χρήσεις του πυριτίου.....	1
1.3. Το πυρίτιο ως ημιαγωγός	1
1.4. Το γυαλί	2
Κεφάλαιο 2 «Φωτοβολταϊκά Συστήματα»	4
2.1. Ορισμός.....	4
2.2. Τρόπος λειτουργίας	4
2.3. Γενιές φωτοβολταϊκών συστημάτων	5
Πρώτης γενιάς : Κρυσταλλικό Πυρίτιο (c-Si)	5
Δεύτερης γενιάς: Λεπτού φιλμ	6
Τρίτης γενιάς.....	6
2.4. Δομή φωτοβολταϊκού πλαισίου	7
2.5. Ανακύκλωση φωτοβολταϊκών πάνελ	8
Κεφάλαιο 3 «Σύνθετα Υλικά»	10
3.1. Γενικά	10
3.2. Ιδιότητες σύνθετων υλικών	10
3.3. Κατηγορίες σύνθετων υλικών.....	12
3.3.1. Ταξινόμηση με βάση το ενισχυτικό μέσο	12
i. Σωματιδιακά Σύνθετα Υλικά	12
ii. Ινώδη Σύνθετα Υλικά	12
iii. Πολύστρωτα Σύνθετα Υλικά	13
3.3.2. Ταξινόμηση με βάση το υλικό της μήτρας	14
i. Σύνθετα Υλικά Μεταλλικής Μήτρας.....	14
ii. Σύνθετα Υλικά Κεραμικής Μήτρας	14
iii. Σύνθετα Υλικά Πολυμερικής Μήτρας.....	15
3.4. Εποξειδική Ρητίνη	17

Κεφάλαιο 4 «Διηλεκτρική Θεωρία»	21
4.1. Διηλεκτρικά Υλικά.....	21
4.2. Ηλεκτρικά Μεγέθη.....	21
4.2.1. Νόμος του Gauss.....	21
4.2.2. Διπολική ροπή και πόλωση	23
4.2.3. Πολωσιμότητα	24
4.2.4. Επίδραση συχνότητας και θερμοκρασίας στην πολωσιμότητα.....	25
4.3. Απόκριση Διηλεκτρικών σε εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο.....	27
4.4. Θεώρηση Debye και χρόνοι χαλάρωσης.....	29
4.5. Ηλεκτρική συμπεριφορά σύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας	31
4.6. Αποθήκευση ενέργειας σε διηλεκτρικά	36
Κεφάλαιο 5 «Σκοπός της εργασίας».....	38
Κεφάλαιο 6 «Παρασκευή Πρόσθετου Πυριτίου και Σύνθετων Υλικών».....	41
6.1. Εισαγωγή.....	41
6.2. Ανάκτηση Πρώτης Ύλης	41
6.3. Κατασκευή σύνθετου υλικού.....	44
Κεφάλαιο 7 «Μηχανικές Ιδιότητες Σύνθετων Υλικών»	52
7.1. Γενικά	52
7.2. Δοκιμή σε κάμψη	52
7.3. Δοκιμή σε διάτμηση.....	55
7.4. Παρουσίαση αποτελεσμάτων.....	56
7.5. Συζήτηση Αποτελεσμάτων.....	58
7.6. Ανάλυση SEM-EDAX (Scanning Electron Microscope with Energy Dispersive X-Ray Spectrometer) Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης με Φασματομέτρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτινών Χ	61
7.6.1. Θεωρητικό Υπόβαθρο.....	61
7.6.2. Εικόνες SEM - Μετρήσεις EDAX.....	63
7.6.3. Σχολιασμός - Συμπεράσματα.....	66
Κεφάλαιο 8. «Μετρήσεις Διηλεκτρικών Ιδιοτήτων»	68
8.1. Ευρυζωνική διηλεκτρική φασματοσκοπία- Broadband Dielectric Spectroscopy.....	68
8.2. Πειραματική διαδικασία.....	69
8.3. Βασικά διαγράμματα BDS-Σχολιασμός	70

8.4.	Συγκριτικά διαγράμματα BDS.....	92
8.5.	Σχολιασμός συγκριτικών διαγραμμάτων BDS-Συμπεράσματα	94
8.6.	Ενεργειακά διαγράμματα BDS.....	96
8.6.1.	Διαγράμματα αποθηκευτικής ικανότητας.....	96
8.6.2.	Διαγράμματα Κανονικοποιημένης αποθηκευτικής ικανότητας.....	98
8.7.	Σχολιασμός ενεργειακών διαγραμμάτων BDS-Συμπεράσματα	100
Κεφάλαιο 9.	«Συμπεράσματα».....	105
Βιβλιογραφία		108
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α.....		114
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β.....		118
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ.....		120

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 1 «Πυρίτιο»

1.1. Η χημεία του πυριτίου (Si)

Το πυρίτιο είναι το όγδοο κατά μάζα σε αφθονία χημικό στοιχείο στο σύμπαν, ενώ αποτελεί περίπου το 28% w/w του στερεού φλοιού της γης. Ωστόσο σπάνια βρίσκεται σε χημικά καθαρή στοιχειακή μορφή αλλά απαντά σε ενώσεις που περιέχουν ως επί το πλείστον δεσμούς Si-O. Πρόκειται για ένα κρυσταλλικό στερεό, σκούρου φαιού χρώματος με εμφάνιση μετάλλου (π.χ. μεταλλική λάμψη) και με κυβική κρυσταλλική δομή, όμοια αυτής του διαμαντιού. Σε καθαρή μορφή είναι ψαθυρό υλικό και έχει αρκετά μικρή ηλεκτρική αγωγιμότητα, ιδιότητα που το διαχωρίζει από τα μεταλλικά στοιχεία, παρά τις υπόλοιπες ομοιότητες, όπως η υψηλή αγωγιμότητα της θερμότητας. Στην στερεή του κατάσταση αποτελεί ένα χημικά αδρανές στοιχείο, καθώς δεν αντιδρά με το οξυγόνο, με το νερό, ή τα υδατικά διαλύματα. Αντιθέτως σε κατάσταση τήξης το πυρίτιο είναι αρκετά δραστικό, αφού αντιδρά με τα περισσότερα μέταλλα και ανάγει τα περισσότερα οξείδια των μετάλλων. [1]

1.2. Παραγωγή και χρήσεις του πυριτίου

Η παραγωγή του στοιχειακού πυριτίου είναι περίπου 0,5 εκατομμύρια τόνοι το χρόνο. Η κύρια χρήση του στοιχειακού πυριτίου είναι στην κατασκευή κραμάτων. Προστιθέμενο στους χάλυβες, χυτοσιδήρους και σε ορισμένα ελαφρά κράματα βελτιώνει τις μηχανικές τους ιδιότητες και κυρίως την αντοχή τους στην οξειδωση. Όμως το πυρίτιο είναι κυρίως γνωστό για τις εφαρμογές του στην κατασκευή ημιαγωγών για τις ανάγκες της ηλεκτρονικής βιομηχανίας και των ηλιακών κυψελίδων. Η καθαρότητα του πυριτίου για τις ανάγκες της βιομηχανίας ηλεκτρονικών προϊόντων πρέπει να είναι εξαιρετικά υψηλή. Για παράδειγμα η παρουσία 1 ppb φωσφόρου είναι αρκετή, ώστε να μειωθεί η ειδική αντίσταση του πυριτίου από 150 σε 0,1 $\text{k}\Omega\text{cm}$. Η διαδικασία καθαρισμού του πυριτίου ανεβάζει πολύ το κόστος παραγωγής. Το υπερκαθαρό πυρίτιο είναι τουλάχιστον 1000 φορές ακριβότερο από το μεταλλουργικό πυρίτιο (καθαρότητας 99%). Αυτό το είδος πυριτίου, κατόπιν, νοθεύεται με επιλεγμένα στοιχεία, τα οποία δημιουργούν αφενός μεν πλεόνασμα ηλεκτρονίων και συνεπώς σπές που οφείλονται σε έλλειψη ηλεκτρονίων για εξειδικευμένες εφαρμογές. Μια χρήση του νοθευμένου πυριτίου είναι στα φωτοβολταϊκά κύτταρα. [1]

1.3. Το πυρίτιο ως ημιαγωγός

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες του πυριτίου είναι απαραίτητες για την κατανόηση του πυριτίου ως υλικό για ημιαγωγούς. Αρχικά ημιαγωγός ονομάζεται κάθε υλικό που επιτρέπει τη διέλευση ηλεκτρικού φορτίου υπό κάποιες προϋποθέσεις, όπως είναι αύξηση της θερμοκρασίας ή η πρόσπτωση φωτός. Διακρίνονται στους ενδογενείς και τους εξωγενείς ημιαγωγούς. Το πυρίτιο ανήκει στη κατηγορία που η αγωγιμότητα του εξαρτάται από την θερμοκρασία.

Το στοιχείο του πυριτίου είναι ένα τετρασθενές μόριο με ατομικό αριθμό 14. Τα ηλεκτρόνια του ατόμου κατανέμονται στις στοιβάδες ως K:2, L:8 και M:4. Οι υποστιβάδες 1s, 2s, 2p και 3s είναι συμπληρωμένες, ενώ η υποστιβάδα 3p έχει πληρότητα 2/6. Επομένως κάθε άτομο του πυριτίου μπορεί να σχηματίσει τέσσερις ομοιοπολικούς δεσμούς με γειτονικά άτομα, λόγω των τεσσάρων ηλεκτρονίων σθένους που είναι διαθέσιμα.

Σε θερμοκρασία $T=0\text{ K}^\circ$ και γενικά σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες τα ηλεκτρόνια σθένους είναι δεσμευμένα στους ομοιοπολικούς δεσμούς, επομένως η ζώνη αγωγιμότητας (CB) είναι εντελώς κενή και

η ζώνη σθένους (VB) πλήρως κατειλημμένη. Αυτό σημαίνει πρακτικά ότι το πυρίτιο συμπεριφέρεται σαν μονωτής. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες το πυρίτιο παρουσιάζει αγωγιμότητα, διότι ένας αριθμός ηλεκτρονίων διεγείρεται θερμικά και αποκτά την απαιτούμενη ενέργεια, ώστε να υπερπηδήσει το ενεργειακό χάσμα και να μεταφερθεί από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Η μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από την κορυφή της ζώνης σθένους στο κάτω μέρος της ζώνης αγωγιμότητας αλλάζει την ενέργειά του και τη δυναμική του. Η διεργασία αυτή στην πραγματικότητα σημαίνει ότι έχουμε μερική διάσπαση ορισμένων δεσμών του υλικού και πλήρη αποδέσμευση των ηλεκτρονίων από τις θέσεις που κατείχαν αρχικά. Το ενεργειακό χάσμα μεταξύ της ζώνης αγωγιμότητας και της ζώνης σθένους στο πυρίτιο είναι 1.11 eV, το οποίο περιορίζει την ανώτερη θερμοκρασία λειτουργίας για τις συσκευές πυριτίου στους περίπου 200 °C.

Λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης προσμείξεων στην παραγωγή του πυριτίου μπορεί να πραγματοποιηθεί επιτηδευμένη νοθεία ώστε να βελτιωθούν οι ιδιότητες του ως ημιαγωγός. Όταν προστεθεί ως πρόσμιξη στο πυρίτιο μικρή ποσότητα στοιχείου που ανήκει στην V ομάδα του Περιοδικού Πίνακα π.χ. As (Αρσενικό), με ηλεκτρονιακή απεικόνιση $ns^2 np^3$, με τη δημιουργία των τεσσάρων ομοιοπολικών δεσμών με τα γειτονικά άτομα πυριτίου, παραμένει αδέσμευτο το 5^ο ηλεκτρόνιο του ατόμου της πρόσμιξης. Αυτό το ηλεκτρόνιο δεν συνδέεται με τίποτα στον κρύσταλλο και επομένως μπορεί με ευκολία να μετακινηθεί και να δώσει φορείς ρεύματος ακόμη και σε χαμηλή θερμοκρασία. Το άτομο της πρόσμιξης αποτελεί τον δότη ηλεκτρονίων. Επομένως αυξάνοντας τη συγκέντρωση του αριθμού των δοτών σε έναν ημιαγωγό πυριτίου αυξάνεται ο αριθμός των ελεύθερων ηλεκτρονίων, που θα δημιουργήσουν δυναμικά ρεύματα. Εφόσον τα ηλεκτρόνια έχουν αρνητικό φορτίο, το υλικό χαρακτηρίζεται ως ημιαγωγός τύπου - n όπου το n σημαίνει αρνητικό (negative).

Η νοθεία μπορεί να επιτευχθεί με διάφορα υλικά. Το πυρίτιο μπορεί να εμπλουτισθεί με στοιχείο της III ομάδας του Περιοδικού Συστήματος, π.χ. B ή Al (Βόριο ή Αργίλιο) με ηλεκτρονιακή απεικόνιση $ns^2 np^1$. Λόγω των τριών ηλεκτρονίων σθένους η πρόσμιξη μπορεί να σχηματίσει μόνο τρεις δεσμούς με τα γειτονικά άτομα του πυριτίου. Η θέση του ηλεκτρονίου, που θα χρησίμευε για να συμπληρωθεί ο τέταρτος ομοιοπολικός δεσμός, είναι μια οπή στο πλέγμα. Έτσι σε κάθε άτομο προσμίξεως υπάρχει έλλειμμα ηλεκτρονίων και συνεπώς υπάρχουν άδειες ζώνες που μπορούν να δεχτούν ηλεκτρόνια. Οι ζώνες αυτές αποτελούν το επίπεδο του δέκτη και βρίσκονται συνήθως κοντά στη ζώνη σθένους του μονωτή ή του ημιαγωγού μικρής αγωγιμότητας που δέχεται την πρόσμιξη. Με μικρή αύξηση της θερμοκρασίας τα ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους του ημιαγωγού μεταπηδούν στο επίπεδο δέκτη, όπου υπάρχει κενό ηλεκτρονίων για να τα δεχτεί. Με τη μεταπήδηση αυτή σχηματίζονται κενές θετικές οπές στη ζώνη σθένους του ημιαγωγού, που δέχεται την πρόσμιξη. Εξαιτίας της δημιουργίας ηλεκτρικού ρεύματος μέσω θετικών φορτίων, που κινούνται στο πλέγμα, οι ημιαγωγοί αυτοί ονομάζονται ημιαγωγοί p-τύπου (positive). [8] [2] [3]

1.4. Το γυαλί

Ο όρος ύαλος αναφέρεται σε μια κατάσταση της ύλης, που δημιουργείται κατά τη ψύξη ενός υγρού, ώστε να γίνει τόσο παχύρρευστο που μοιάζει με στερεό. Το κοινό γυαλί είναι πυριτικό άλας που περιέχει νάτριο και ασβέστιο με χημικό τύπο $Na_2O \cdot CaO \cdot nSiO_2$ (I). Δομικά πρόκειται για ένα τρισδιάστατο πλέγμα από τετραεδρικές μονάδες SiO_4 μεταξύ των οποίων υπάρχουν ιόντα Na^+ και Ca^{2+} . Το πλέγμα έχει άμορφη και τυχαία διάταξη η οποία είναι χαρακτηριστική των υγρών. Λόγω της δομής αυτής το γυαλί

είναι εύθραυστο σε θερμοκρασία δωματίου, είναι διαφανές, είναι κακός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Σε γενικές γραμμές είναι ένα χημικά αδρανές υλικό αφού δεν προσβάλλεται από τα περισσότερα χημικά αντιδραστήρια με εξαίρεση το υδροφθόριο, το φωσφορικό οξύ και τα πυκνά αλκάλια. Πρέπει να επισημανθεί ότι οι μηχανικές, θερμικές και χημικές ιδιότητες του γυαλιού εξαρτώνται από τη ποιοτική και ποσοτική σύσταση του γυαλιού.

Το γυαλί αποτελεί μονωτή του ηλεκτρισμού. Αυτό συμβαίνει επειδή η ζώνη σθένους, που περιέχει τα ηλεκτρόνια υψηλότερης ενέργειας, είναι πλήρης και υπάρχει μεγάλο ενεργειακό κενό ανάμεσα στη ζώνη σθένους και τη ζώνη αγωγιμότητας. Υπάρχει πάντα κάποια τάση (αποκαλούμενη τάση διακοπής) που δίνει στα ηλεκτρόνια αρκετή ενέργεια ώστε αυτά να μεταπηδήσουν στην ζώνη αγωγιμότητας. Μόλις ξεπεραστεί αυτή η τάση το υλικό παύει να είναι μονωτής και επιτρέπει τη διέλευση ηλεκτρικού φορτίου. Ωστόσο αυτή η κατάσταση συνοδεύεται συνήθως από φυσικές ή χημικές αλλαγές οι οποίες υποβαθμίζουν μόνιμα τις ιδιότητες του υλικού. [1]

Κεφάλαιο 2 «Φωτοβολταϊκά Συστήματα»

2.1. Ορισμός

Με τον όρο φωτοβολταϊκό φαινόμενο αναφερόμαστε στην άμεση μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική τάση. Η πρώτη παρατήρηση του φαινομένου αποδίδεται στον Εντμόντ Μπεκερέλ το 1839. Τα φωτοβολταϊκά πλαίσια ή γεννήτριες αποτελούν μια βιομηχανική διάταξη πολλών φωτοβολταϊκών κελιών ή ηλιακών στοιχείων σε μια σειρά. Ένα ηλιακό στοιχείο αποτελείται από τεχνητούς ημιαγωγούς οι οποίοι απορροφούν φωτόνια από την ηλιακή ακτινοβολία με αποτέλεσμα την απόδραση ηλεκτρονίων από τις κανονικές θέσεις τους και την δημιουργία ηλεκτρικής τάσης. [4]

2.2. Τρόπος λειτουργίας

Φωτοβολταϊκά κελιά καλούνται οι ηλεκτρονικές διατάξεις, που παράγουν ενέργεια όταν δέχονται ακτινοβολία. Πρόκειται για τεχνητούς ημιαγωγούς, οι οποίοι συνδέονται ώστε να δημιουργήσουν ένα ηλεκτρικό κύκλωμα σε σειρά. Οι ημιαγωγοί αυτοί είναι φτιαγμένοι από υλικά τα οποία φέρουν την ιδιότητα της φωτοαγωγιμότητας (να μπορούν δηλαδή να απορροφούν φωτόνια και στην συνέχεια να είναι σε θέση να μεταδίδουν ποσοστό της ενέργειας αυτής σε χωριστά ηλεκτρόνια).

Στους ημιαγωγούς πολύ σημαντική απορρόφηση του φωτός μπορεί να γίνει από τα ηλεκτρόνια σθένους του υλικού. Η απορρόφηση αυτή καθορίζεται από το μέγεθος της διαφοράς της ενέργειας των φωτονίων σε σχέση με το ενεργειακό χάσμα ανάμεσα στις στιβάδες σθένους και αγωγιμότητας του ημιαγωγού (E_{gap}). Αν η ενέργεια του φωτονίου είναι μικρότερη του ενεργειακού χάσματος, το φωτόνιο δεν απορροφάται και κατά συνέπεια το υλικό είναι διαφανές σε αυτό το μήκος κύματος. Στην περίπτωση που η ενέργεια του φωτονίου είναι μεγαλύτερη ή ίση του E_{gap} , τότε αυτή απορροφάται από ηλεκτρόνιο σθένους, το οποίο καθίσταται "ελεύθερο" μέσα στον ημιαγωγό, αφήνοντας ακάλυπτο ένα δεσμό, την οπή. Το ηλεκτρόνιο "ανεβαίνει" ενεργειακά στη ζώνη αγωγιμότητας. Εάν η ενέργεια των φωτονίων είναι μεγαλύτερη της ενέργειας του ενεργειακού χάσματος, η γένεση του ζεύγους ηλεκτρονίου - οπής, συνοδεύεται από θέρμανση του υλικού στην περίπτωση του πυριτίου.

Τα φωτοβολταϊκά κύτταρα πυριτίου αποτελούνται από ένα λεπτό στρώμα αυτού, το οποίο είναι ενισχυμένο με μια πρόσμιξη από την V ομάδα του περιοδικού πίνακα (συνήθως φώσφορο) σε επαφή με ένα στρώμα, το οποίο είναι ενισχυμένο από ένα στοιχείο της III ομάδας του περιοδικού πίνακα (συνήθως βόριο). Καθώς το φωτοβολταϊκό κύτταρο δέχεται την ηλιακή ακτινοβολία, μέρος αυτής διεγείρει τα ηλεκτρόνια των δεσμών του φωσφόρου με το πυρίτιο, τα οποία κινούνται ελεύθερα στον χώρο του ημιαγωγού τύπου-n και είναι φορείς του ηλεκτρικού ρεύματος. Στο στρώμα, που στο κρυσταλλικό πυρίτιο έχει προστεθεί βόριο, υπάρχουν ελεύθερες θέσεις ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα να δημιουργούνται θετικά φορτισμένες οπές. Η κάλυψη αυτή των οπών από πλήθος ηλεκτρονίων των γειτονικών ατόμων αποτελεί τη διαδικασία της μεταφοράς των θετικών φορτίων στην κρυσταλλική δομή του ημιαγωγού τύπου-p. Όταν αυτοί οι δύο τύποι ημιαγωγών n και p έρθουν σε επαφή εμφανίζεται ένα ηλεκτροστατικό φράγμα δυναμικού.

Αναλυτικότερα το πλήθος των ηλεκτρονίων του πυριτίου τύπου n θα κινηθούν προς την κάθε κενή θέση του πυριτίου τύπου p έχοντας ως σκοπό να τις καλύψουν. Τα ηλεκτρόνια και οι οπές ανασυνδυάζονται στη διεπαφή, αλλά οι θετικοί δότες και οι αρνητικά φορτισμένοι αποδέκτες παραμένουν στο αρχικό πλέγμα τους. Επομένως σχηματίζεται ένα στρώμα εξάντλησης όπου δεν

υπάρχουν ελεύθερα φορτία και είναι ηλεκτρικά ουδέτερο. Σε ένα ορισμένο πάχος του στρώματος εξάντλησης, η ανάπτυξη σταματά, επειδή τα ηλεκτρόνια από την πλευρά n και οι οπές από την πλευρά p δεν μπορούν να ανασυνδυαστούν άλλο, λόγω της μεγάλης φόρτισης που έχει δημιουργηθεί σε αυτό το στρώμα. Το αποτέλεσμα είναι η αποκατάσταση ενός εσωτερικού ηλεκτροστατικού φράγματος δυναμικού. Αυτό το φράγμα δυναμικού έχει το ρόλο του ηλεκτροδίου, που επιτρέπει την διέλευση των ηλεκτρονίων από το πυρίτιο p στο n εμποδίζοντας την αντίστροφη διαδρομή. Η διέλευση συγκεκριμένων ηλεκτρονίων μέσω του φράγματος σχετίζεται με την ταχύτητα, που αυτά αποκτούν εντός των στρωμάτων τύπου n και p . Στο στρώμα n , λόγω της μεγάλης συγκέντρωσης ηλεκτρονίων, η ταχύτητα τους είναι μικρή και επομένως απωθούνται από το φράγμα δυναμικού. Αντιθέτως η ελευθερία κίνησης των ηλεκτρονίων στο στρώμα p , όπου η συγκέντρωση τους είναι χαμηλή, οδηγεί στην ανάπτυξη μεγαλύτερων ταχυτήτων κίνησης, που επιτρέπουν στα ηλεκτρόνια να διαπεράσουν το φράγμα δυναμικού. Για αυτό το λόγο η μετακίνηση των ηλεκτρονίων διαμέσου του φράγματος είναι μονόδρομη.

Συνολικά, με την πρόσπτωση των φωτονίων απελευθερώνονται ηλεκτρόνια από τους δεσμούς με την δημιουργία των αντίστοιχων οπών στο κρυσταλλικό πλέγμα. Αν αυτό το φαινόμενο διεκπεραιωθεί κοντά στο χώρο του ηλεκτροστατικού φράγματος δυναμικού ή αν κάποιο ζεύγος ελεύθερο ηλεκτρόνιο-οπή βρεθεί μέσω διάχυσης κοντά σε αυτό το χώρο της ένωσης P-N ημιαγωγών, η διαφορά δυναμικού αναγκάζει το εκάστοτε ηλεκτρόνιο να μεταφερθεί στον ημιαγωγό τύπου n και οδηγεί την οπή στο ημιαγωγό τύπου p . Αυτός ο διαχωρισμός πραγματοποιείται ώστε να ελαχιστοποιηθεί η δυναμική ενέργεια των ηλεκτρονίων και των οπών. Η όλη αυτή διαδικασία επιφέρει ακόμη πιο μεγάλη ανισορροπία στην ηλεκτρική ουδετερότητα, καθώς συσσωρεύονται φορτία στις δύο αντικρινές επιφάνειες και δημιουργείται μια διαφορά δυναμικού ανάμεσα στους ακροδέκτες των δύο τμημάτων του ηλιακού στοιχείου. Στην περίπτωση που συνδεθεί εξωτερικά μια αντίσταση με την εξωτερική επιφάνεια του στρώματος τύπου p και την εξωτερική επιφάνεια του στρώματος τύπου n , τότε τα ηλεκτρόνια θα διαπεράσουν στο εσωτερικό της οδού, ώστε να κατευθυνθούν στην επιφάνεια τύπου p , από όπου θα διαπεράσουν το φράγμα δυναμικού, για να επανέλθουν στην αρχική τους θέση. Η όλη αυτή ροή έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία του ηλεκτρικού ρεύματος, χωρίς να αλλοιώνεται η δομή του ημιαγωγού, ενώ το ηλεκτρικό ρεύμα των ηλεκτρονίων δίνει όλη την ενέργεια του στην αντίσταση, πριν επιστρέψει στην άλλη πλευρά του φωτοβολταϊκού στοιχείου για να επαναληφθεί η διαδικασία. Το ηλεκτροστατικό φράγμα δυναμικού ευθύνεται για την τάση του ρεύματος, ενώ η ένταση εξαρτάται από την ένταση της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας και το εμβαδόν του φωτοβολταϊκού στοιχείου. [5] [6]

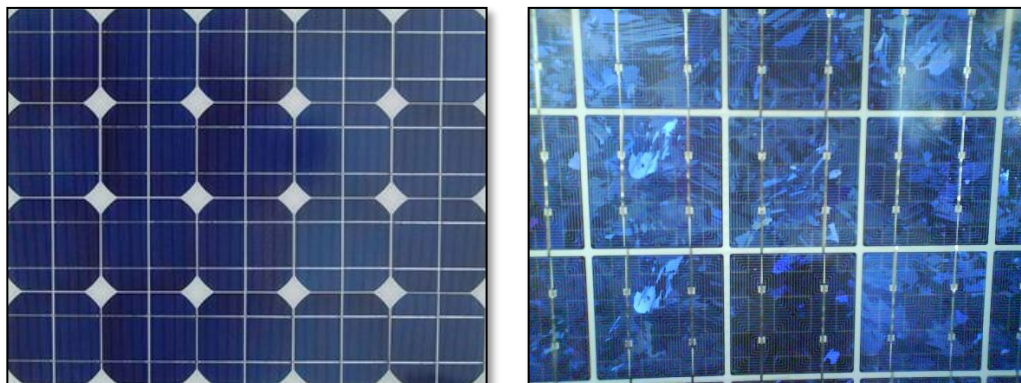
2.3. Γενιές φωτοβολταϊκών συστημάτων

Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία μπορούν να κατασκευαστούν με πολλούς τρόπους καθώς και με διάφορα υλικά.

Πρώτης γενιάς : Κρυσταλλικό Πυρίτιο (c-Si)

Τα φωτοβολταϊκά πλαίσια πρώτης γενιάς έχουν κρυσταλλική δομή και τα κύτταρα που συνδυάζονται για να σχηματιστούν τα πλαίσια κατασκευάζονται από πυρίτιο. Η τεχνολογία αυτή χρησιμοποιείται για περίπου το 90% των εγκαταστάσεων λόγω της αξιοπιστίας τους. Διακρίνονται σε δύο κατηγορίες.

Η πρώτη είναι τα μονοκρυσταλλικά κύτταρα πυριτίου, με ομοιόμορφη μοριακή δομή, τα οποία είναι τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα και αποτελούν το 80% της αγοράς. Για την κατασκευή τους χρησιμοποιείται κυρίως η κρυσταλλική επαφή p-n πυριτίου. Το πάχος των υλικών αυτών είναι σχετικά μεγάλο, περίπου 300 μm. Η απόδοση των φωτοβολταϊκών μονοκρυσταλλικού πυριτίου με τη μορφή πλαισίων κυμαίνεται από 13 – 18 % και χαρακτηρίζεται από το υψηλό κόστος κατασκευής τους.



Σχήμα 1: Πλαίσιο μονοκρυσταλλικού πυριτίου (αριστερά) και πολυκρυσταλλικού πυριτίου (δεξιά)

Η δεύτερη κατηγορία είναι τα φωτοβολταϊκά κύτταρα πολύ-κρυσταλλικού πυριτίου. Αποτελούν αποτέλεσμα των ερευνών για τη μείωση του κόστους παρασκευής και την αύξηση της απόδοσης. Τελικά τα πολυκρυσταλλικά κύτταρα έχουν αποδόσεις από 10 – 14 % υπό την μορφή πλαισίου και αποτελούνται από λεπτά στρώματα πάχους 10 έως 50 μm. Κατά την κατασκευή τους οι κρύσταλλοι που δημιουργούνται προσανατολίζονται ως προς μια κατεύθυνση καθώς όσο μεγαλύτερες είναι οι διαστάσεις των μονοκρυσταλλικών περιοχών τόσο υψηλότερη είναι η απόδοση του πλαισίου αλλά συνολικά αποτελείται από πολύπλευρους κρυστάλλους πυριτίου.

Δεύτερης γενιάς: Λεπτού φιλμ

Τα φωτοβολταϊκά συστήματα αυτής της κατηγορίας βασίζονται σε τεχνολογίες άμορφου και λεπτού υμενίου, που μπορεί να αποτελείται από πυρίτιο, αρσενιούχο γάλλιο (GaAs), τελουριούχο κάδμιο (CdTe) και ινδιοσεληνιούχο χαλκό (CIGS). Η διαδικασία παραγωγής τους απαιτεί σύνθετες διαδικασίες με βάση το κενό για την επεξεργασία των πρώτων υλών σε υψηλές θερμοκρασίες. Λόγω του υψηλού κόστους των παραπάνω διεργασιών, καθώς και την διαθεσιμότητα των υλικών, τα συστήματα αυτά προτιμώνται σε εξειδικευμένη αγορά και όχι σε παραγωγή μεγάλης κλίμακας. Ο λόγος που θεωρούνται εξέλιξη ως προς της πρώτης γενιάς είναι η συγκριτικά μεγαλύτερη απορρόφηση (ως 99%) του ηλιακού φάσματος με αποτέλεσμα να χρησιμοποιείται πολύ μικρή ποσότητα ενεργού υλικού.

Ένα παράδειγμα είναι τα φωτοβολταϊκά που αποτελούνται από άμορφο πυρίτιο. Κατασκευαστικά πρόκειται για ταινίες λεπτών επιστρώσεων πάχους 10-4mm οι οποίες παράγονται με την εναπόθεση πυριτίου πάνω σε ένα υπόστρωμα χαμηλού κόστους όπως γυαλί ή αλουμίνιο πάχους 1-3mm. Η απόδοση των φωτοβολταϊκών άμορφου πυριτίου κυμαίνεται από 6 – 8 %.

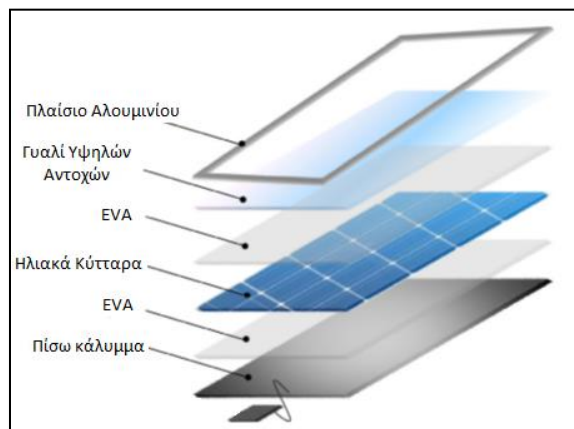
Τρίτης γενιάς

Τα συστήματα τρίτης γενιάς βασίζονται σε νανοδομημένα υλικά από τεχνικές κατασκευής χαμηλού κόστους. Τα ηλιακά στοιχεία τρίτης γενιάς αποτελούνται από διαφορετικούς τύπους συσκευών, όπως τα ηλιακά στοιχεία ευαισθητοποιημένα χρωστικής (DSSCs), οργανικά ηλιακά στοιχεία,

συμπεριλαμβανομένων πολυμερών συσκευών, ευαισθητοποιημένα ηλιακά στοιχεία κβαντικών ακίδων (DSSCs), περοβσκίτες και συσκευές πολλαπλών διαδοχικών στρώσεων με στοιχεία άμορφου πυριτίου ή αρσενιούχου γάλλιου GaAs. [7] [8] [9]

2.4. Δομή φωτοβολταϊκού πλαισίου

Ένα φωτοβολταϊκό πλαίσιο αποδίδει συνεχές ρεύμα και συνεχή τάση, που τροφοδοτεί τυπικά ένα συσσωρευτή τάσης 12V. Το πλαίσιο αποτελείται από πολλαπλές στρώσεις υλικών, η κάθε μια των οποίων έχει εξειδικευμένη σκοπιμότητα. Αρχικά στην επιφάνεια του ηλιακού κελιού, η οποία είναι στραμμένη προς τον ήλιο, τοποθετείται ένα γυάλινο κάλυμμα πάχους 3-4mm υψηλής αντοχής. Ο σκοπός του είναι η προστασία των ηλεκτρικών κυττάρων και των επαφών από τη διάβρωση, που μπορεί να προκληθεί από τις καιρικές συνθήκες (βροχή, χιόνι κτλ.), τις ακραίες μεταβολές θερμοκρασίας, τα μηχανικά φορτία, τα αερομεταφερόμενα συντρίμια και την υπεριώδη ακτινοβολία. Για τη βελτίωση της αποτελεσματικότητας και των επιδόσεων χρησιμοποιείται υψηλής μετάδοσης γυαλί, το οποίο έχει πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε σίδηρο και αντί-ανακλαστική επίστρωση στην πίσω πλευρά για τη μείωση των απωλειών και τη βελτίωση της μετάδοσης του φωτός. Έπειτα εκατέρωθεν του ηλιακού κυττάρου εφαρμόζεται ένα στρώμα ειδικά σχεδιασμένου, εξαιρετικά διαφανούς πολυμερούς, το EVA (Ethylene Vinyl Acetate) για την συνένωση του κυττάρου με την επιφάνεια του γυαλιού καθώς και του υποστρώματος. Ο εγκλεισμός των κυττάρων στο EVA πραγματοποιείται σε ένα θάλαμο κενού με την εφαρμογή αρνητικής και θετικής πίεσεως σε θερμοκρασίες μέχρι 150°C. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας το EVA τήκεται με αποτέλεσμα να περιβάλλει τα ηλιακά κύτταρα σε όλες τις πλευρές. Το πολυμερές διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην μακροπρόθεσμη απόδοση του συστήματος με την παρεμπόδιση της εισόδου της υγρασίας και ρύπων. Επίσης πάνω και κάτω από την επιφάνεια του πυριτίου υπάρχουν ηλεκτρικές επαφές από υλικό μικρής θερμικής αντίστασης, που το συνδέουν με το εξωτερικό κύκλωμα. Το τελευταίο στρώμα των κοινών ηλιακών πλαισίων αποτελείται από διάφορα πολυμερή ή πλαστικά, όπως το PP, το PET και το PVF, που προσφέρουν διαφορετικά επίπεδα προστασίας, θερμική σταθερότητα και μακροπρόθεσμη UV αντίσταση. Τελικά υπάρχει ένα πλαίσιο αλουμινίου, που προστατεύει τις άκρες του πλαστικού τμήματος, το οποίο στεγάζει τα κύτταρα και παρέχει μια σταθερή δομή για την τοποθέτηση του ηλιακού πάνελ στη θέση του. Τα τμήματα αλουμινίου είναι σχεδιασμένα ώστε να είναι εξαιρετικά ελαφριά, άκαμπτα και ικανά να αντέχουν στα φορτία που επιβάλλονται από τους ισχυρούς ανέμους και τις εξωτερικές δυνάμεις. [7]



Σχήμα 2: Δομή φωτοβολταϊκού πλαισίου [10]

2.5. Ανακύκλωση φωτοβολταϊκών πάνελ

Η ανακύκλωση των φωτοβολταϊκών πάνελ αποτελεί σημαντική πτυχή για τον χαρακτηρισμό της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, χρησιμοποιώντας ηλιακή ακτινοβολία ως πράσινη διαδικασία. Επί του παρόντος, μόνο η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει θεσπίσει ειδικούς κανονισμούς για τα φωτοβολταϊκά πάνελ, τα οποία ταξινομούνται ως ηλεκτρονικά απόβλητα και ακολουθούν την ανάλογη διαχείριση με τα απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ). Στις υπόλοιπες χώρες, σε όλο τον κόσμο, ταξινομούνται ως γενικά ή βιομηχανικά απόβλητα.

Οι κανονισμοί για τον ηλεκτρονικό εξοπλισμό θεσπίζουν νόμους, ώστε όλοι οι παραγωγοί, που προμηθεύουν με φωτοβολταϊκά πάνελ την αγορά της Ευρωπαϊκής Ένωσης, να χρηματοδοτούν το κόστος της συλλογής και ανακύκλωσης του προϊόντος στο τέλος του κύκλου ζωής του. Η διαχείριση στο τέλος του κύκλου ζωής θα μπορούσε να αποτελέσει σημαντική συνιστώσα στην αλυσίδα της αξίας των φωτοβολταϊκών πάνελ σε σύγκριση με την απλή απόθεση τους. Η ανακύκλωση τους μπορεί να οδηγήσει στην ανάκτηση μεγάλου αποθέματος πρώτων υλών και πολύτιμων συστατικών. Το ανακτημένο υλικό μπορεί στη συνέχεια να επανενταχθεί στην βιομηχανία για την παραγωγή νέων πάνελ ή να πουληθεί σε αγορές βασικών εμπορευμάτων. Η υφιστάμενη βιομηχανία ανακύκλωσης πάνελ αντιμετωπίζει τα φωτοβολταϊκά πάνελ τέλους ζωής μέσω ξεχωριστών παρτίδων στις προϋπάρχουσες μονάδες γενικής ανακύκλωσης. Με αυτό το τρόπο πραγματοποιείται υλική ανάκτηση των μεγαλύτερων τμημάτων. Τον Ιούλιο του 2018 εγκαινιάστηκε η πρώτη εγκατάσταση αποκλειστικά για την ανακύκλωση φωτοβολταϊκών πάνελ στην Γαλλία.

Δεδομένου ότι στην αγορά κυριαρχεί η χρήση φωτοβολταϊκών πάνελ με βάση το πυρίτιο, η ανακύκλωση αυτού του τύπου είναι πιο συχνή, χωρίς να υποβαθμίζεται η αξία των πρώτων υλών που υπάρχουν στα πάνελ λεπτού φιλμ. Ο κάθε τύπος ηλιακού συλλέκτη απαιτεί διαφορετική προσέγγιση ανακύκλωσης. Οι ερευνητικές μελέτες, που διεξήχθησαν σχετικά με το θέμα της ανακύκλωσης ηλιακών συλλεκτών, έχουν οδηγήσει σε πολλές τεχνολογίες, μερικές από αυτές φθάνουν σε αποδοτικότητα ανακύκλωσης 96%. Σε γενικές γραμμές:

- το ανακτώμενο γυαλί χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη στη βιομηχανία γυαλιού
- το πλαίσιο οδηγείται στα διυλιστήρια αργιλίου
- το πυρίτιο εισάγεται πίσω στα κανάλια πολύτιμων μετάλλων
- τα καλώδια και οι σύνδεσμοι συνθλίβονται και πωλούνται με τη μορφή ενός μίγματος κόκκων, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή νέων καλωδίων και ηλεκτρονικών εξαρτημάτων.

Αναλυτικότερα η διαδικασία ανακύκλωσης των φωτοβολταϊκών πάνελ με βάση το πυρίτιο ξεκινά με την αποσυναρμολόγηση του πλαισίου, για να διαχωριστούν τα μέρη αλουμινίου και γυαλιού. Όλα τα εξωτερικά μέρη μετάλλων χρησιμοποιούνται για την εκ νέου πλασίωση φωτοβολταϊκών πάνελ, ενώ το 95% του γυαλιού μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί. Τα υπόλοιπα υλικά υποβάλλονται σε επεξεργασία στους 500°C σε μονάδα θερμικής επεξεργασίας, προκειμένου να διευκολυνθεί η αποσυναρμολόγηση των στοιχείων των κυττάρων. Λόγω της ακραίας θερμότητας, το πλαστικό (EVA) εξατμίζεται αφήνοντας τα κύτταρα πυριτίου έτοιμα για περαιτέρω επεξεργασία. Με τη χρήση υποστηρικτικής τεχνολογίας το πλαστικό επαναχρησιμοποιείται ως πηγή θερμότητας για περαιτέρω θερμική επεξεργασία. Μετά τη θερμική επεξεργασία το πράσινο υλικό είναι φυσικά διαχωρισμένο. Το 80% αυτών μπορεί εύκολα να

επαναχρησιμοποιηθεί. Τα σωματίδια πυριτίου -που ονομάζονται γκοφρέτες- επεξεργάζονται με οξύ και τήκονται, με αποτέλεσμα το ποσοστό ανακύκλωσης του υλικού πυριτίου να ανέρχεται στο 85%.

Από την άλλη η ανακύκλωση φωτοβολταϊκών πάνελ λεπτού φιλμ απαιτεί διαφορετικά βήματα. Αρχικά τα πάνελ εισάγονται σε ένα μηχανισμό τεμαχισμού έως ότου όλα τα τμήματα να μην είναι μεγαλύτερα από 4-5mm. Σε αυτό το μέγεθος η συγκόλληση των διαφόρων στρωμάτων αποτυγχάνει να τα διατηρήσει ενωμένα με αποτέλεσμα να μπορεί να απομακρυνθεί. Η υπόλοιπη μάζα αποτελείται από στερεό και υγρό υλικό, αυτά διαχωρίζονται μέσω μιας περιστρεφόμενης διατομής όπου το υγρό στάζει σε ένα δοχείο ενώ τα στερεά μέρη περιστρέφονται μέσα σε ένα σωλήνα. Τα υγρά περνούν από μια διαδικασία καθίζησης και αποξήρανσης για να εξασφαλιστεί η καθαρότητα τους. Η προκύπτουσα ουσία περνά από επεξεργασία μετάλλων, για να χωριστούν τα διαφορετικά υλικά των ημιαγωγών. Κατά μέσο όρο το 95% του υλικού των ημιαγωγών επαναχρησιμοποιείται. Τα στερεά αποθέματα είναι μολυσμένα με τα λεγόμενα υλικά ενδιάμεσου στρώματος, τα οποία είναι ελαφρύτερα σε μάζα και μπορούν να αφαιρεθούν μέσω μιας δονούμενης επιφάνειας. Στο τελικό υλικό πραγματοποιείται ξέπλυμα, με αποτέλεσμα να παραμένει καθαρό γυαλί. Με αυτό το τρόπο εξοικονομούνται το 90% των γυάλινων στοιχείων. [11] [12] [13]

Κεφάλαιο 3 «Σύνθετα Υλικά»

3.1. Γενικά

Οι αυξανόμενες απαιτήσεις για την εξοικονόμηση ενέργειας στους κατασκευαστικούς κλάδους της βιομηχανίας συντέλεσε στην ανάπτυξη του τομέα των συνθέτων υλικών. Οι βελτιωμένες ιδιότητες που παρουσιάζουν ως προς την αντοχή τους σε σχέση με το βάρος τους καθώς και το κόστος παραγωγής τους οδήγησε στη χρήση τους σε πολλαπλούς τομείς.

Η χρήση των σύνθετων υλικών δεν αποτελεί καινοτομία της σύγχρονης εποχής αλλά πηγάζει από την αρχαιότητα. Θεωρείται ότι τα σύνθετα υλικά εμφανίστηκαν το 5000 π.Χ. με την παραγωγή του πηλού, ενώ είναι γνωστό ότι το 3000 π.Χ. στην Αίγυπτο κατασκεύαζαν σχεδίες από καλάμια παπύρου που προηγουμένως είχαν εμβαπτιστεί σε πίσσα. Επίσης στην Αρχαιοελληνική πραγματικότητα οι ασπίδες που χρησιμοποιούσαν αποτελούνταν από διαφορετικές στρώσεις ξύλου, δέρματος ζώων και μετέπειτα μεταλλικών υλικών. [14]

Γενικά ως σύνθετο υλικό χαρακτηρίζεται το υλικό που προκύπτει από την φυσική ανάμειξη σε μακροσκοπική κλίμακα δύο ή περισσότερων υλικών. Αυτά διαφέρουν ως προς τη σύνθεση, τη μορφή και τις ιδιότητες τους με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός νέου υλικού με τελικές ιδιότητες διαφορετικές από τις αντίστοιχες των υλικών που το αποτελούν. Επίσημα ο ορισμός είναι (Agarwal 1990):

«Σύνθετα είναι τα υλικά, τα οποία μακροσκοπικά αποτελούνται από δύο ή περισσότερα χημικά ευδιάκριτα συστατικά μέρη που έχουν μια συγκεκριμένη διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ τους» [15]

Ένα τυπικό σύνθετο αποτελείται από μια συνεχή μήτρα του ενός συστατικού μέσα στην οποία είναι διεσπαρμένο το δεύτερο συστατικό με τη μορφή σωματιδίων ή ινών. Η μήτρα κατέχει το υψηλότερο ποσοστό του όγκου του υλικού με σκοπό την προστασία του μέσου ενίσχυσης από την τριβή και τις επιδράσεις του εξωτερικού περιβάλλοντος. Επίσης ο ρόλος της συνίσταται στην μεταφορά των δυνάμεων που ασκούνται στο σύνθετο προς το μέσο ενίσχυσης και στην διατήρηση της γεωμετρικής θέσης των προσθέτων και της εξωτερικής μορφής του κατασκευαστικού αντικειμένου. Ο ρόλος του μέσου ενίσχυσης είναι η βελτίωση της συμπεριφοράς του υλικού ως προς μια επιθυμητή ιδιότητα όπως θερμική αγωγιμότητα, η αντοχή σε καταπονήσεις και άλλα. [14]

3.2. Ιδιότητες σύνθετων υλικών

Οι ιδιότητες των σύνθετων υλικών αποτελούν έναν συνδυασμό των ιδιοτήτων των υλικών που τα αποτελούν αλλά εμφανίζουν και τελείως καινούριες. Οι βελτιωμένες ιδιότητες των σύνθετων υλικών είναι συνοπτικά οι ακόλουθες:

- **Μηχανικές ιδιότητες:** Παρουσιάζουν μεγάλη αντοχή, ακαμψία, σκληρότητα αλλά και καλύτερη συμπεριφορά απέναντι στον ερπυσμό.
- **Αντίσταση στη διάβρωση:** Αντιστέκονται σθεναρά στην ηλεκτροχημική διάβρωση σε αντίθεση με τα μέταλλα. Ωστόσο, η υπεριώδης ακτινοβολία του ήλιου επηρεάζει αρνητικά τις ιδιότητες των υλικών, γεγονός που μπορεί να αντιμετωπιστεί με κατάλληλη προστασία του υλικού.
- **Ανάληψη φορτίου μετά την αστοχία:** Τα σύνθετα υλικά, ακόμα και όταν υπάρξει αστοχία, μπορούν να αναλαμβάνουν μεγάλα φορτία της τάξης του 85% έως και 150% του ορίου

διαρροής. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στον διασκορπισμό των φορτίων μέσα στην ενισχυτική φάση προς διάφορες κατευθύνσεις.

- **Μικρή ευαισθησία σε εγκοπές:** Ενδεχόμενες ατέλειες που μπορούν να προκύψουν στην επιφάνεια των σύνθετων υλικών δεν μπορούν να εκκινήσουν ρωγμές εκτεταμένου μήκους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, τα σύνθετα υλικά να είναι πολύ ανθεκτικά στην κόπωση και παράλληλα να λειτουργούν σωστά για μεγάλο χρονικό διάστημα.
- **Απόσβεση σε ταλαντώσεις:** Απορροφούν σε ικανοποιητικό βαθμό την ενέργεια που προκαλείται από μηχανικές ταλαντώσεις, με αποτέλεσμα να μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως ηχομονωτικά υλικά.
- **Αντοχή σε κρούσεις υψηλής ενέργειας:** Έχουν υψηλή αντοχή σε κρουστικά φορτία υψηλής ενέργειας, ενώ ταυτόχρονα περιορίζουν την καταστροφή γύρω από το σημείο εκδήλωσης τους.
- **Μικρότερο βάρος κατασκευών:** Λόγω της σύνθεσης τους έχουν μικρότερο βάρος από τα συμβατικά υλικά, με αποτέλεσμα να εξοικονομούν συνήθως από 20% έως 80% του συνολικού βάρους των κατασκευών. Κατ' επέκταση μειώνεται σημαντικά ο απαιτούμενος αριθμός των τμημάτων για τις κατασκευές. [14]

Ορισμένοι παράγοντες που επηρεάζουν σημαντικά αυτές τις ιδιότητες είναι οι εξής:

- **Θερμοκρασία:** Η θερμοκρασία έχει επίδραση στις μηχανικές ιδιότητες των σύνθετων υλικών προκαλώντας χαρακτηριστική μείωση αυτών όσων αφορά τις μήτρες. Οι ιδιότητες που αποδίδονται στις ίνες επηρεάζονται κάπως από τις χαμηλές θερμοκρασίες, αλλά οι επιπτώσεις δεν είναι τόσο σοβαρές όσο εκείνες από την αυξημένη θερμοκρασία στις ιδιότητες που αποδίδονται στη μήτρα.
- **Υγρασία:** Γενικά, η υγρασία αποτελεί έναν ανεπιθύμητο παράγοντα για όλα τα υλικά. Η πρόσληψη υγρασίας εξαρτάται από το υλικό της μήτρας και τη σχετική υγρασία του περιβάλλοντος. Όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία, τόσο περισσότερη υγρασία απορροφάται από τη μήτρα με αποτέλεσμα αυτή να διογκώνεται. Επίσης η προσροφούμενη υγρασία μπορεί σε χαμηλές θερμοκρασίες να πάρει στερεή μορφή (πάγος), ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες να μετατραπεί σε ατμό, γεγονός πολύ επικίνδυνο για τη δομή και τις ιδιότητες της μήτρας.
- **Διαχωρισμός στρωμάτων:** Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να αποδίδεται στη μεταχείριση των ελασμάτων των πολυστρωματικών σύνθετων υλικών κατά την παραγωγή, τη συναρμολόγηση και τη χρήση τους. Ατέλειες στην επιφάνεια που μπορούν να προκύψουν σε κάποια από τα ανώτερα στάδια και μπορεί να δείχνουν αμελητέες, αλλά στη πραγματικότητα δρουν συσσωρευτικά και ενδέχεται να οδηγήσουν σε αστοχία λόγω των συνεχών καταπονήσεων.
- **Υπεριώδης ακτινοβολία:** Η υπεριώδης ηλιακή ακτινοβολία υποβαθμίζει τις ιδιότητες των υλικών και ιδιαίτερος των πολυμερών που βρίσκονται σε ανοιχτό περιβάλλον. [14] [16]

3.3. Κατηγορίες σύνθετων υλικών

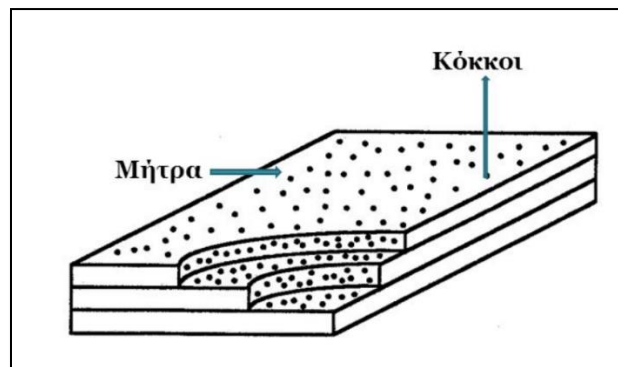
Τα σύνθετα υλικά μπορούν να ενταχθούν σε κατηγορίες βάση πολλών διαφορετικών χαρακτηριστικών τους. Ο πιο σύνηθες τρόπος είναι η κατηγοριοποίηση τους ανάλογα με το υλικό της μήτρας και το υλικό της φάσης ενίσχυσης.

3.3.1. Ταξινόμηση με βάση το ενισχυτικό μέσο

Με βάση την φύση του ενισχυτικού μέσου μπορεί να πραγματοποιηθεί ο ακόλουθος διαχωρισμός των συνθέτων υλικών.

i. Σωματιδιακά Σύνθετα Υλικά

Το ενισχυτικό μέσο που προστίθεται στην μήτρα βρίσκεται στη μορφή σωματιδίων τα οποία μπορούν να είναι οργανικά ή ανόργανα. Τα σωματίδια ποικίλουν ως προς το σχήμα τους, μπορούν να είναι επίπεδα, σφαιρικά, κοίλα ή μη συγκεκριμένου σχήματος. Στην περίπτωση που έχουν το σχήμα κόκκου το σύνθετο ονομάζεται κοκκώδες. Τα σύνθετα υλικά με ενίσχυση κόκκου διακρίνονται σε αυτά ενίσχυσης μεγάλων κόκκων και εκείνα της ενίσχυσης με διασπορά. Στην πρώτη υποδιαίρεση ο όρος μεγάλος υποδεικνύει ότι το υλικό πρέπει να μελετηθεί με τη μηχανική συνεχούς μέσου, ενώ ο βαθμός ενίσχυσης ή η βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων εξαρτάται από την διεπιφάνεια μεταξύ της μήτρας και του κόκκου. Στην δεύτερη υποδιαίρεση οι κόκκοι έχουν διαμέτρους μεταξύ 0.01 και 0.1 μm και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ μήτρας και κόκκου πραγματοποιούνται στο μοριακό επίπεδο. Η κατανομή των κόκκων μέσα στην μήτρα μπορεί να είναι ομοιόμορφη ή με μεγάλη διασπορά, με αποτέλεσμα να διαφοροποιούνται σημαντικά οι τελικές ιδιότητες του σύνθετου υλικού. Το πλεονέκτημα τους είναι η χαμηλή, συνήθως, πυκνότητα σε σωματίδια που απαιτείται για να επιτευχθούν αρκετά καλές ιδιότητες στο τελικό υλικό. Ωστόσο έχουν υποδεέστερες μηχανικές ιδιότητες σε σύγκριση με τα ινώδη σύνθετα και επομένως χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές χαμηλών απαιτήσεων όπως αντικείμενα καθημερινής χρήσης. [12]

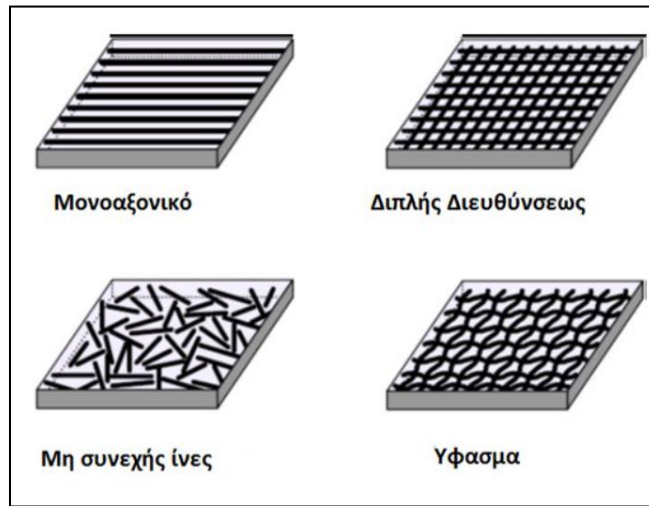


Σχήμα 3: Κοκκώδες σύνθετο υλικό [17]

ii. Ινώδη Σύνθετα Υλικά

Τα ινώδη σύνθετα υλικά αποτελούνται από έγκλεισμα υπό τη μορφή ινών μέσα σε μια συνεχή μήτρα. Οι ίνες μπορούν να είναι κεραμικές, μεταλλικές ή πολυμερικές και παρουσιάζουν υψηλό ειδικό μέτρο ελαστικότητας και υψηλή ειδική αντοχή. Σε γενικότερο πλαίσιο οι ίνες είναι περισσότερο ανθεκτικές από το υλικό κατασκευής τους στη κλασική μορφή. Η διάταξη των ινών μέσα στο υλικό είναι αποφασιστικής σημασίας για τις τελικές ιδιότητες. Μπορούν να είναι ευθυγραμμισμένες ή να έχουν

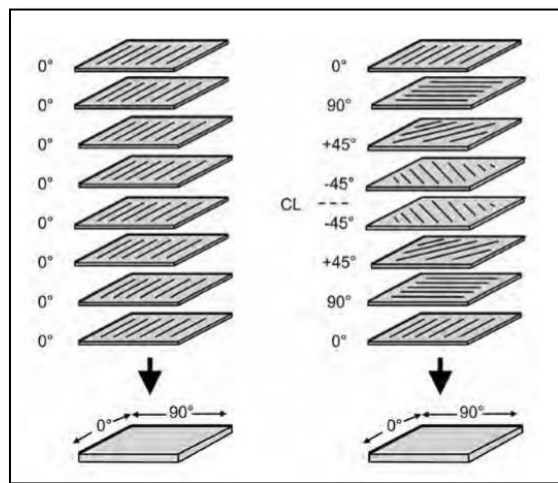
τυχαίο προσανατολισμό (πλέγμα ύφανσης, τρισσορθογώνια πλέξη), να είναι συνεχείς ή ασυνεχείς με αποτέλεσμα ένας κατασκευαστής να μπορεί να επιτύχει επιθυμητές ιδιότητες με σχετική ευκολία ανάλογα με την εφαρμογή για την οποία προορίζει το υλικό. [14]



Σχήμα 4: Διαφορετικοί τύποι και προσανατολισμοί ινών σε σύνθετο υλικό [17]

iii. Πολύστρωτα Σύνθετα Υλικά

Σε αυτή τη κατηγορία η μήτρα καθώς και το έγκλεισμα έχουν τη μορφή φύλλων ή στρωμάτων ομοιογενών ή ινωδών σύνθετων υλικών, τα οποία διευθετούνται το ένα πάνω στο άλλο. Τα ινώδη φύλλα μπορούν να έχουν τον ίδιο προσανατολισμό (ελάσματα) ή να μεταβάλλονται οι διευθύνσεις τους (πολυστρωματικά). Ανάλογα με τη διεύθυνση άσκησης του φορτίου το υλικό συμπεριφέρεται διαφορετικά. Στα ελάσματα, για παράδειγμα στις 0° το έλασμα έχει πολύ μεγάλη αντοχή και ακαμψία, ενώ στις 90° τα φορτία περνάνε διαμέσου της μήτρας με αποτέλεσμα να μην επιτυγχάνεται κάποια μορφή ενίσχυσης. Αντιθέτως στα πολυστρωματικά υλικά οι διαφορετικές κατευθύνσεις των φύλλων εξασφαλίζουν ομοιόμορφη αντοχή του συνθέτου σε όλες τις κατευθύνσεις εφαρμογής φορτίου. [13] [18]

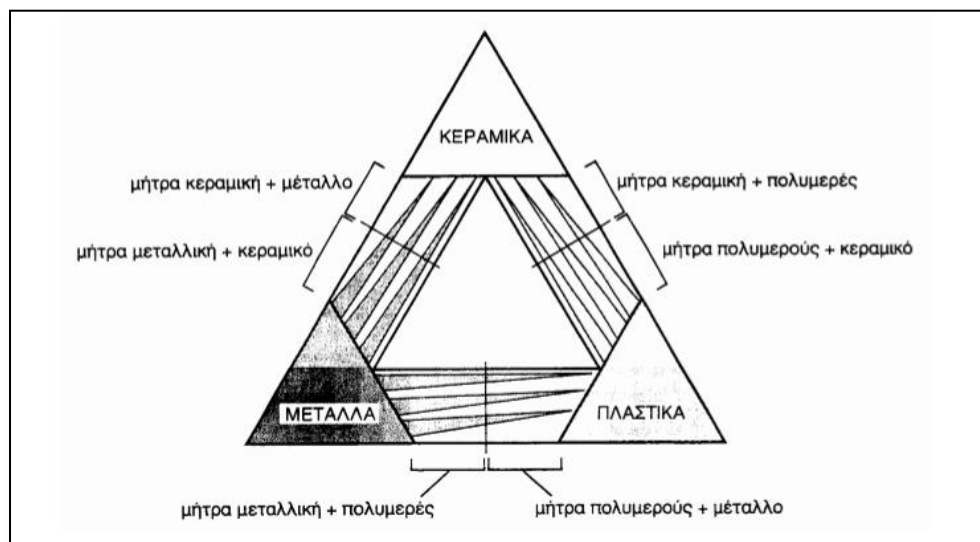


Σχήμα 5: Έλασμα και πολυστρωματικό σύνθετο υλικό [16]

Σε γενικότερο πλαίσιο σύνθετα αυτής της μορφής παρουσιάζουν εξαιρετικές ιδιότητες ως προς την αντοχή, την ακαμψία, την αντίσταση στη διάβρωση και φθορά, την ακουστική και θερμική μόνωση. Τα πολύστρωτα υλικά κατηγοριοποιούνται περαιτέρω στα διμέταλλα, τα επιμεταλλωμένα μέταλλα, την ύαλο ασφαλείας, τα υλικά με επίστρωση πλαστικού και τα υλικά τύπου sandwich. [14]

3.3.2. Ταξινόμηση με βάση το υλικό της μήτρας

Η μητρική φάση των σύνθετων υλικών μπορεί να είναι μεταλλική, πολυμερής ή κεραμική. Η χρήση μεταλλικής ή πολυμερικής μήτρας πραγματοποιείται όταν είναι επιθυμητός ένας βαθμός ολκιμότητας στο σύνθετο, ενώ στις κεραμικές μήτρες το ενισχυτικό συστατικό συμβάλλει στην αύξηση του βαθμού δυσθραυστότητας.



Σχήμα 6: Κατηγορίες σύνθετων υλικών ανάλογα με το υλικό της μήτρας [15]

Σύμφωνα με το υλικό της μήτρας τα σύνθετα υλικά διακρίνονται στις εξής κατηγορίες.

i. Σύνθετα Υλικά Μεταλλικής Μήτρας

Η μήτρα αποτελείται από ένα μέταλλο ή ένα κράμα μετάλλων τα οποία είναι ιστροπικά και ελατά υλικά. Συνήθως τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται είναι το αργίλιο, το τιτάνιο, το νικέλιο, το μαγνήσιο και ο χαλκός καθώς έχουν χαμηλή πυκνότητα. Οι τύποι ενίσχυσης για μεταλλικές μήτρες περιορίζονται κυρίως σε κεραμικά υλικά μορφής κόκκων ή ινών. Σημαντικό πλεονέκτημα των μεταλλικών μητρών είναι η χρήση τους σε υψηλές θερμοκρασίες όπου άλλου τύπου μήτρες αποτυγχάνουν. Για παράδειγμα οι οργανικές μήτρες οξειδώνονται στους 300°C και οι ανθρακούχες στους 500°C. Άλλα πλεονεκτήματα αποτελούν η υψηλή αντοχή σε φθορά, η υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, η μεγάλη ολκιμότητα καθώς και η εύκολη συγκόλληση των μερών του σύνθετου υλικού. Ωστόσο η παραγωγή του σύνθετου συνήθως αποτελεί μια δύσκολη και ακριβή διαδικασία. [15]

ii. Σύνθετα Υλικά Κεραμικής Μήτρας

Τα κεραμικά υλικά είναι ανόργανα στερεά που προκύπτουν από αντιδράσεις μεταξύ μεταλλικών και αμέταλλων στοιχείων. Συνήθως αποτελούνται από οξείδια, καρβίδια και νιτρίδια. Χαρακτηριστική

ιδιότητα των κεραμικών υλικών είναι η αντοχή τους σε υψηλές θερμοκρασίες λόγω των ισχυρών ατομικών δεσμών τους και η σταθερότητα που επιδεικνύουν ενάντια στη διάβρωση. Επίσης παρουσιάζουν χαμηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα λόγω της απουσίας ηλεκτρονίων αγωγιμότητας με συνέπεια να χρησιμοποιούνται κυρίως ως μονωτικά υλικά σε πολλές εφαρμογές. Ως προς τις μηχανικές ιδιότητες τους πρόκειται για σκληρά και ελαφριά υλικά τα οποία όμως είναι εύθραυστα. Σε αυτή την περίπτωση η προσθήκη ενισχυτικού μέσου στη μορφή ινών αποβλέπει στην βελτίωση της αντοχής στους θερμικούς αιφνιδιασμούς καθώς και την αύξηση της μηχανικής αντοχής. Το μεγαλύτερο πρόβλημα εμφανίζεται στην επίτευξη ικανοποιητικής συνάφειας μεταξύ της μήτρας και του πρόσθετου μέσου λόγω φαινομένων ολίσθησης. [16] [19]

iii. Σύνθετα Υλικά Πολυμερικής Μήτρας

Τα πολυμερή είναι μόρια πιο περίπλοκα από τα μέταλλα και τα κεραμικά καθώς αποτελούνται από πολλές επαναλαμβανόμενες δομικές ομάδες. Τα κύρια στοιχεία που τα αποτελούν είναι ο άνθρακας, το οξυγόνο, το υδρογόνο, το άζωτο, το χλώριο, το φθόριο και το θείο. Τα μονομερή των πολυμερών συγκατατούνται μεταξύ τους, συνήθως, με ομοιοπολικούς δεσμούς επομένως τα άτομα μοιράζονται μεταξύ τους ένα ζεύγος ηλεκτρονίων. Αυτός ο τύπος δεσμού είναι πολύ ισχυρός και επηρεάζει άμεσα την συμπεριφορά του πολυμερούς σε σχέση με τη θερμοκρασία. Τα κοινά ηλεκτρόνια κινούνται συνεχώς ανάμεσα στα άτομα επομένως εμφανίζονται στιγμιαία δίπολα ανάλογα με τη θέση των ηλεκτρονίων και ανάλογα την ηλεκτραρνητικότητα των ατόμων που σχηματίζουν τον δεσμό. Όταν ένα άτομο φορτιστεί στιγμιαία θετικά και κάποιο άλλο αρνητικά αναπτύσσονται ασθενείς ελκτικές δυνάμεις μέσα στο μόριο που ονομάζονται δευτερεύουσες δυνάμεις, όπως είναι οι τύπου van der Waals. Ένας άλλος τύπος δευτερευουσών δυνάμεων που δημιουργούνται είναι οι δεσμοί υδρογόνου που λειτουργούν ως συνδετικοί κρίκοι μεταξύ διαφορετικών μακρομορίων. Οι δευτερεύουσες δυνάμεις καθορίζουν τις φυσικές ιδιότητες του πολυμερούς όπως είναι η διαλυτότητα, η τήξη, η διάχυση και η ροή των πολυμερών. Τα παραπάνω συμβαίνουν με τη δημιουργία και καταστροφή αυτών των δεσμών ώστε τα μακρομόρια να μπορούν να κινηθούν ολισθαίνοντας το ένα σε σχέση με το άλλο. [14]

Τα σύνθετα πολυμερικής μήτρας αποτελούν το μεγαλύτερο ποσοστό των σύνθετων υλικών λόγω των προτερημάτων των πολυμερών. Αρχικά βρίσκονται συνήθως σε υγρή μορφή, έχουν χαμηλή πυκνότητα, η πλειοψηφία τους κινείται στο 1.1 gr/mol, είναι οικονομικά και η επεξεργασία τους είναι εύκολη. Παρουσιάζουν μεγάλη ανθεκτικότητα στη διάβρωση από χημικά σε σχέση με τα μέταλλα ενώ δεν άγουν τον ηλεκτρισμό και τη θερμότητα. Όμως τα πολυμερή παρουσιάζουν την μικρότερη αντοχή στις υψηλές θερμοκρασίες και οι μηχανικές ιδιότητες τους είναι κατώτερες των μεταλλικών και κεραμικών μητρών. [20]

Τα πολυμερή σπάνια χρησιμοποιούνται στις μήτρες στην καθαρή μορφή τους αλλά στη μορφή πλαστικών ή ρητινών. Η ρητίνη είναι ένας γενικός όρος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του πολυμερούς, πολυμερούς-πρόδρομου υλικού ή του μείγματος του με διάφορα πρόσθετα ή χημικά αντιδραστικά συστατικά. Η χημική σύνθεση της ρητίνης και οι φυσικές της ιδιότητες, επηρεάζουν ουσιαστικά την επεξεργασία, την παρασκευή και τις τελικές ιδιότητες των σύνθετων υλικών. Οι διακυμάνσεις στη σύνθεση, στη φυσική κατάσταση ή τη μορφολογία της ρητίνης και η παρουσία προσμείξεων μπορούν να επηρεάσουν τη χρηστικότητα και τη δυνατότητα επεξεργασίας, τις ιδιότητες του φύλλου ρητίνης, την απόδοση του σύνθετου υλικού και τη μακροπρόθεσμη ανθεκτικότητα του.

Όπως τα πολυμερή, έτσι και οι ρητίνες διακρίνονται σε κατηγορίες οι οποίες είναι οι θερμοπλαστικές και οι θερμοσκληρυνόμενες. [14][17]

A. Θερμοπλαστικές Ρητίνες

Τα θερμοπλαστικά πολυμερή χαρακτηρίζονται από γραμμικά μακρομόρια που σχηματίζουν μόνο γραμμικές ή διακλαδωμένες αλυσίδες μέσω ασθενών δευτερευουσών δυνάμεων. Πρόκειται για μακρομόρια μεγάλου μοριακού βάρους, τα οποία ολοκληρώνουν όλες τις αντιδράσεις πολυμερισμού πριν τη χρήση τους σε ένα σύνθετο υλικό. Με την αύξηση της θερμοκρασίας η μέση απόσταση ανάμεσα σε παρακείμενες αλυσίδες αυξάνεται. Επομένως η ένταση των διαμοριακών δυνάμεων μειώνεται καθώς και ο βαθμός φυσικών διασταυρώσεων, με αποτέλεσμα το υλικό να γίνεται μαλακό και εύκαμπτο. Σε ένα εύρος 15-20°C υψηλών θερμοκρασιών το υλικό μετατρέπεται σε ιξώδες ρευστό στη μακροσκοπική κλίμακα (10^4 - 10^7 roise) καθώς οι αλυσίδες μπορούν να γλιστρήσουν ελεύθερα η μία πάνω στην άλλη. Στη συνέχεια με ψύξη το υλικό επανέρχεται σε στερεή κατάσταση, καθώς αναιρούνται όλοι οι ενεργειακοί παράγοντες που προσδίδονται μέσω της θερμότητας. Μέσω του κύκλου, ρευστοποίησης με θέρμανση και στερεοποίησης με ψύξη, τα θερμοπλαστικά μπορούν να μορφοποιηθούν πολλές φορές. Όμως η εναλλαγή στη φυσική κατάσταση των θερμοπλαστικών μπορεί να έχει αρνητικές επιπτώσεις υποβάθμισης των ιδιοτήτων τους καθώς οι θερμοκρασίες που πραγματοποιούνται οι διαδικασίες μορφοποίησης είναι κοντά στις θερμοκρασίες αποδόμησης των πολυμερών. Επιπρόσθετα λόγω της απουσίας σταυροδεσμών ανάμεσα στις μακροαλυσίδες οι θερμοπλαστικές ρητίνες είναι ανθεκτικότερες από τις θερμοσκληρυνόμενες, δεν απορροφούν υγρασία και είναι διαλυτές σε κατάλληλους διαλύτες. Συνηθέστερα παραδείγματα θερμοπλαστικών ρητινών είναι το πολυαιθυλένιο(PE), το nylon, ο πολυμεθρακρυλικός μεθυλεστέρας (PMMA), το πολυπροπυλένιο (PP) και το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC). [14] [16] [18]

B. Θερμοσκληρυνόμενες Ρητίνες

Οι θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες αποτελούνται από μονομερή που έχουν χαμηλό μοριακό βάρος. Η βασική διαφορά τους από τις θερμοπλαστικές ρητίνες είναι η αλλαγή φάσης που παρουσιάζουν κατά τη μορφοποίηση. Οι θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες μεταβαίνουν από την υαλώδη στην στερεή μορφή λόγω των σταυροειδών δεσμών που αναπτύσσονται μεταξύ των μακρομορίων όταν υπάρχει παροχή θερμότητας. Η θερμότητα μπορεί να επιβάλλεται εξωτερικά είτε να προέρχεται από τις εξώθερμες χημικές αντιδράσεις των μορίων που σχηματίζουν τη ρητίνη. Η ανάπτυξη των σταυροειδών δεσμών δεν επιτρέπει την μεγάλη κίνηση των μορίων, όπως δύναται στα θερμοπλαστικά, αλλά προσφέρει στην ρητίνη ακαμψία και μεγάλη αντίσταση στη παραμόρφωση. Αν μια θερμοσκληρυνόμενη ρητίνη θερμανθεί, παρουσιάζει μείωση στην ακαμψία, καθώς αυξάνεται η μέση απόσταση ανάμεσα στις αλυσίδες του πλέγματος, ωστόσο οι διασταυρούμενες συνδέσεις δεν επιτρέπουν την επ' αόριστόν σχετική κίνηση μεταξύ των τμημάτων και τελικά περιορίζουν τη μοριακή κίνηση. Ως εκ τούτου, ένα διασταυρωμένο πολυμερές δεν μπορεί να λιώσει.

Τελικά τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή παρουσιάζουν τρισδιάστατη δομή πλέγματος από πρωτογενείς ισχυρούς δεσμούς μεταξύ των μοριακών αλυσίδων. Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει το πλήθος αυτών των δεσμών καθιστώντας αυτά τα υλικά σκληρότερα και πιο ψαθυρά. Με την ολοκλήρωση της διαδικασίας της σκλήρυνσης το πλέγμα μακρομορίων δεν μπορεί να διαλυθεί με την αύξηση της θερμοκρασίας ούτε με την παρουσία κάποιου διαλύτη πάρα μόνο αν η επίδραση αυτών των

παραγόντων οδηγεί στην αποικοδόμηση των μακρομορίων. Ωστόσο ανάλογα με τον βαθμό διασταυρώσεων οι ρητίνες μπορούν να διαποτιστούν από έναν διαλύτη περισσότερο ή λιγότερο.

Υπάρχουν τρεις περισσότερο ή λιγότερο διακριτές φάσεις που αναγνωρίζονται κατά τον πολυμερισμό ενός θερμοσκληρυνόμενου πολυμερούς. Η αρχική ρητίνη ή ολιγομερές είναι συνήθως ένα χαμηλού ιξώδους και χαμηλού μοριακού βάρους υγρό, που περιέχει αλυσίδες με 2 έως 10 επαναλαμβανόμενες μονάδες. Σε αυτή τη μορφή η ρητίνη θεωρείται ότι είναι στο Α-στάδιο. Η εκκίνηση της διαδικασίας του πολυμερισμού βασίζεται στην εισαγωγή ενός καταλύτη, είτε την αύξηση της θερμοκρασίας είτε την εφαρμογή της πίεσης είτε με κάποιο συνδυασμό αυτών με αποτέλεσμα το μοριακό βάρος και το ιξώδες να αυξάνονται γρήγορα. Εάν η διαδικασία πολυμερισμού διακοπεί (ή επιβραδυνθεί δραματικά) με κάποιο τρόπο όπως με την ξαφνική μείωση της θερμοκρασίας, το πολυμερές παύει να αναπτύσσεται σε ένα ενδιάμεσο στάδιο που ονομάζεται Β-στάδιο. Στη συνέχεια με επανεκκίνηση του πολυμερισμού, με αναθέρμανση, οι αντιδράσεις προχωράνε μέχρι να επιτευχθεί το μέγιστο δυνατό μοριακό βάρος. Με την ολοκλήρωση του πολυμερισμού το υλικό είναι στο Γ-στάδιο.

Προμηθευτές θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών πωλούν το προϊόν στη μορφή του Β-σταδίου. Αυτό απαιτεί η ρητίνη να αποθηκεύεται από τους πελάτες σε χαμηλές θερμοκρασίες (συνήθως σε θερμοκρασίες κάτω από περίπου 15°C). Συχνά απαιτείται ψύξη έτσι ώστε η ρητίνη να μην πολυμερίζεται πέρα από το Β-στάδιο κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης. Η διαδικασία πολυμερισμού εκκινείται και ολοκληρώνεται έως το σύνθετο να είναι Γ-οργανωμένο κατά τη διάρκεια της τελικής κατασκευής. [18]

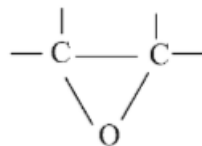
Οι κατηγορίες των θερμοσκληρυνόμενων ρητινών είναι οι πολυεστέρες, οι εποξειδικές, οι βινυλεστέρες, τα δισμαλεϊμίδια, οι κυανικοί εστέρες, οι φαινόλες και τα πολυιμίδια. Η επιλογή ρητίνης βασίζεται κυρίως στο εύρος θερμοκρασιών που θα χρησιμοποιηθεί το σύνθετο υλικό. Οι κυρίαρχες ρητίνες, αυτή τη στιγμή, είναι οι εποξειδικές, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν έως τους 135°C όπως και οι πολυεστέρες και οι βινυλεστέρες. Τα δισμαλεϊμίδια χρησιμοποιούνται στους 135°C με 175°C ενώ για εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών επιλέγονται τα πολυιμίδια (290-315°C). Οι κυανικοί εστέρες θεωρούνται μια καινούργια κατηγορία ρητινών που παρουσιάζουν πλεονεκτήματα λόγω της χαμηλής απορρόφησης υγρασίας και τις ηλεκτρικές ιδιότητες του όμως η αξία τους είναι πολύ υψηλή. Τέλος οι φαινολικές ρητίνες χρησιμοποιούνται σε συστήματα προστασίας από φωτιά και καπνό.

Μια ακόμα βασική διαφορά ανάμεσα στις κατηγορίες των θερμοσκληρυνόμενων ρητινών είναι ο μηχανισμός πολυμερισμού που ακολουθείται κατά τη δημιουργία των σταυροδεσμών. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν οι πολυεστέρες, οι εποξειδικές, τα δισμαλεϊμίδια και οι κυανικοί εστέρες που χαρακτηρίζονται ως πολυμερή προσθήκης οι αντιδράσεις των οποίων δεν δημιουργούν παραπροϊόντα ενώ οι φαινόλες και τα πολυιμίδια δημιουργούν νερό ή αλκοόλη ως παραπροϊόν. Βάση της μεθόδου πολυμερισμού κρίνεται απαραίτητο να απομακρύνονται τα πιθανά παραπροϊόντα, ώστε να μην επηρεάσουν τις ιδιότητες του σύνθετου υλικού ως μη επιθυμητές προσμείξεις. [16] [21] [15] [18]

3.4. Εποξειδική Ρητίνη

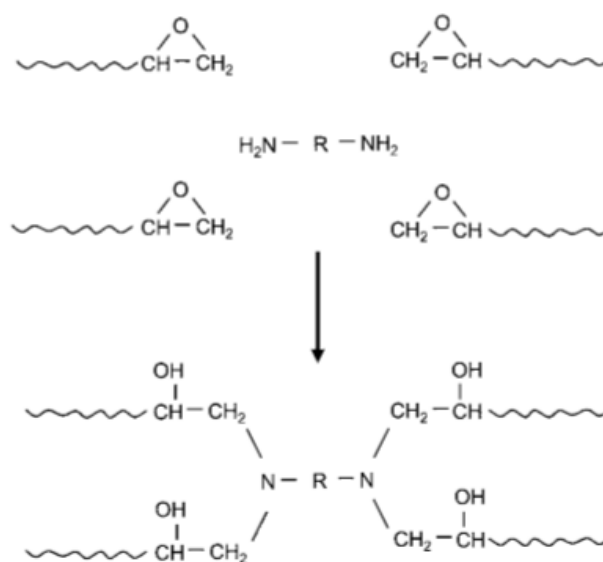
Η εποξειδική ρητίνη είναι το πιο συνηθισμένο υλικό πολυμερικής μήτρας καθώς παρουσιάζει έναν άριστο συνδυασμό προτερημάτων όπως είναι η εύκολη επεξεργασία, η χαμηλή συρρίκνωση στη σκλήρυνση, η εξαιρετική πρόσφυση, τα χαμηλά επίπεδα πτητικών ουσιών, η ηλεκτρική μόνωση και η αντοχή σε χημικά διαβρωτικά περιβάλλοντα.

Ο όρος εποξειδική είναι μια γενική περιγραφή μιας οικογένειας πολυμερών που βασίζονται σε μόρια που περιέχουν ομάδες εποξειδίου. Χαρακτηριστικό γνώρισμα της δομής της είναι η παρουσία στα άκρα των μορίων της μιας εποξιομάδας ή οξιρανικού δακτύλιου, οποίος αποτελείται από ένα τριμελές δακτυλίδι με ένα άτομο οξυγόνου και δύο άτομα άνθρακα.



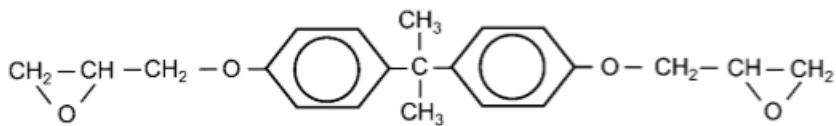
Σχήμα 7: Εποξιομάδα ή Οξιρανικός δακτύλιος [16]

Η εποξειδική ρητίνη σχηματίζεται από ένα κύριο εποξειδικό μονομερές, μέχρι τρία εναλλάσσοντα εποξειδικά μονομερή και μέχρι δύο παράγοντες σκλήρυνσης. Τα μονομερή είναι αμινικές φαινόλες, νεολάκες ή κυκλοαλειφατικά τα οποία τροποποιούν κάποιες ιδιότητες της ρητίνης, όπως μείωση του ιξώδους, της απορρόφησης υγρασίας και την αύξηση της αντοχής στη θερμοκρασία. Οι παράγοντες σκλήρυνσης είναι οργανικές ενώσεις όπως αμίνες, οξέα, αμίδια, αλκοόλες, φαινόλες, ανυδρίτες οργανικών οξέων και άλλα. Η έκταση της διασύνδεσης εξαρτάται άμεσα από την ποσότητα του σκληρυντή που προστίθεται, γενικά χρησιμοποιείται σε ποσοστό 10-15% κατά βάρος. Επίσης η ποσότητα του σκληρυντή ελέγχει τη διάρκεια ζωής της ρητίνης. Χαρακτηριστικά όπως η ακαμψία, η αντοχή και η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης αυξάνονται με τον αυξανόμενο βαθμό διασταυρώσεων, όμως η σκληρότητα ακολουθεί την αντίθετη πορεία. Από χημική άποψη η εποξιομάδα αντιδρά, αρχικά, με τα εναλλάσσοντα μονομερή προς τον σχηματισμό ενός προπολυμερούς με μικρό μοριακό βάρος και μεγάλο ιξώδες. Στη συνέχεια με την επίδραση του σκληρυντή δημιουργούνται διασταυρώσεις πλέγματος ανάμεσα στις παρακείμενες αλυσίδες του προπολυμερούς δίνοντας στη ρητίνη τη στερεή μορφή της. [16] [20] [22]

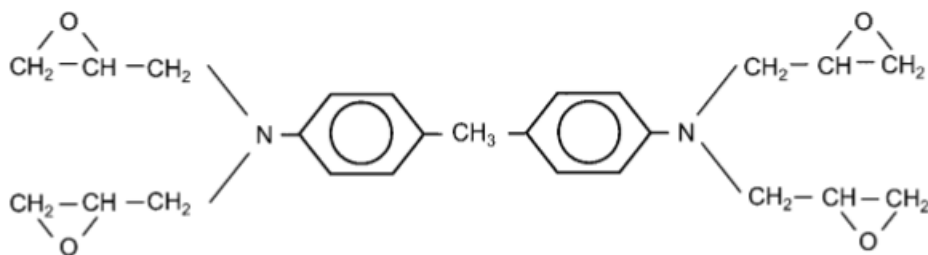


Σχήμα 8: Αντίδραση εποξειδικής ρητίνης με σκληρυντή αμίνης [16]

Οι κύριοι τύποι εποξειδικών ρητίνων είναι ο διγλυκιδυλο-αιθέρας της διφαινόλης Α (DGEBA) και ο τετραγλυκιδυλικός αιθέρας της διανυλίνης (TGMDA). Η DGEBA περιέχει δύο εποξιομάδες και σχηματίζεται από την αντίδραση της διφαινόλης-Α με επιχλωρυδίνη παρουσία αλκαλίων. Είναι χαμηλού μοριακού βάρους και μπορεί να βρίσκεται σε στερεή ή υγρή κατάσταση. Η TGMDA περιέχει τέσσερις εποξιομάδες οπότε μπορεί να αναπτύξει εκτεταμένο πλέγμα, το οποίο προσφέρει μεγάλη μηχανική αντοχή, ακαμψία και αυξημένη αντοχή στη θερμοκρασία. [16]



Σχήμα 9: Διγλυκιδυλικός αιθέρας διφαινόλης Α (DGEBA) [16]



Σχήμα 10: Τετραγλυκιδυλικός αιθέρας (TGMDA) [16]

Οι κυριότερες ιδιότητες των υγρών εποξειδικών ρητινών είναι οι παρακάτω:

- Χαμηλή υδροσκοπικότητα, καλή διαστατική σταθερότητα και ικανοποιητική αντοχή στην επίδραση ύδατος, οξέων, βάσεων και πολλών οργανικών διαλυτών.
- Είναι ρευστά με χαμηλό ιξώδες, όπως και τα μίγματά τους με πρόσθετα (πλαστικοποιητές, σκληρυντές), με αποτέλεσμα την εύκολη κατεργασία τους.
- Η επεξεργασία των ρητινών είναι εύκολη και γρήγορη και εξαρτάται από την επιλογή του πρόσθετου.
- Υψηλές μηχανικές ιδιότητες.
- Άριστη ηλεκτρική μόνωση.
- Υψηλή αντοχή σε διάτμηση (στην σύγχρονη τεχνολογία πλαστικών είναι από τις μεγαλύτερες που έχουν παρατηρηθεί).
- Ποικιλία εφαρμογών. Οι βασικές τους ιδιότητες μπορούν να τροποποιούνται κάθε φορά ανάλογα με τις απαιτήσεις της συγκεκριμένης εφαρμογής.
- Καλή χημική αντίσταση που εξαρτάται από το πρόσθετο που χρησιμοποιείται. Συνολικά οι εποξειδικές ρητίνες έχουν πολύ υψηλή αντίσταση στα καυστικά και καλή μέχρι άριστη στα οξέα.
- Μικρή συστολή κατά τον πολυμερισμό και κατά την διάρκεια της επεξεργασίας τους.

Τα μειονεκτήματά τους είναι τα ακόλουθα:

- Η σχετικά μικρή θερμική αντοχή (αποσύνθεση στους 200°C)
- Η δυσχέρεια απομάκρυνσής τους από τα καλούπια κατεργασίας

- Το μέσο έως υψηλό κόστος
- Σε αντίθεση με τους πολυεστέρες όπου τα αντιδρώντα υπάρχουν ήδη και ο καταλύτης επιταχύνει τη διαδικασία, στην περίπτωση της εποξειδικής ρητίνης, τα συστατικά A και B είναι τα αντιδρώντα και γι' αυτό είναι απαραίτητη η ακριβής ανάμειξή τους κατά βάρος. Αν δεν αναμειχθούν με τη σωστή αναλογία, κάποιο θα βρίσκεται σε περίσσεια και το σύνθετο υλικό που θα προκύψει θα έχει κατώτερες από τις αναμενόμενες μηχανικές ιδιότητες. [23]

Κεφάλαιο 4 «Διηλεκτρική Θεωρία»

4.1. Διηλεκτρικά Υλικά

Με βάση την ικανότητα τους να επιτρέπουν τη ροή ηλεκτρικού φορτίου τα υλικά κατατάσσονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες, τους αγωγούς, τους ημιαγωγούς και τους μονωτές. Σε πολλές περιπτώσεις ο όρος μονωτής με τον όρο διηλεκτρικό υλικό συμπίπτει.

Διηλεκτρικά ονομάζονται τα υλικά που η βασική ηλεκτρική ιδιότητα τους είναι η ικανότητα τους να πολώνονται υπό την επίδραση ενός εξωτερικά επιβαλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Ως μονωτές χαρακτηρίζονται τα υλικά τα οποία παρεμποδίζουν την ροή ηλεκτρικών φορτίων καθώς αυτά δεν μπορούν να μεταναστεύουν. Η διαφορά ανάμεσα στις δύο περιπτώσεις είναι η τιμή που λαμβάνει η διηλεκτρική σταθερά. Στους μονωτές η διηλεκτρική σταθερά δεν ξεπερνάει το 10 ενώ σε διηλεκτρικά η τιμή μπορεί να είναι αρκετά υψηλότερη. Κάθε μονωτής είναι διηλεκτρικό. Η απόκλιση στη συμπεριφορά οφείλεται στις τοπικές μετακινήσεις που υφίστανται σε μοριακό επίπεδο οι οποίες οδηγούν στο φαινόμενο της πόλωσης. Η πόλωση τροποποιεί το ηλεκτρικό πεδίο στο εσωτερικό του υλικού σε σχέση με το εξωτερικά επιβαλλόμενο. Τα διηλεκτρικά υλικά κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες.

- Τα **πολικά διηλεκτρικά**, τα μόρια των οποίων εμφανίζουν μόνιμη ηλεκτρική διπολική ροπή λόγω ασυμμετρίας στα κέντρα βάρους κατανομής των θετικών και αρνητικών φορτίων. Παράδειγμα αποτελούν τα μόρια HCl, CO.
- Τα **μη πολικά διηλεκτρικά**, στα οποία τα κέντρα βάρους κατανομής των φορτίων συμπίπτουν με αποτέλεσμα να μην παρουσιάζουν μόνιμη ηλεκτρική διπολική ροπή. Αυτή η συμπεριφορά παρατηρείται σε μόρια συμμετρικά διευθετημένα στο χώρο που παρουσιάζουν γεωμετρικό κέντρο συμμετρίας όπως το CH₄ και όλα τα διατομικά αέρια. [24]

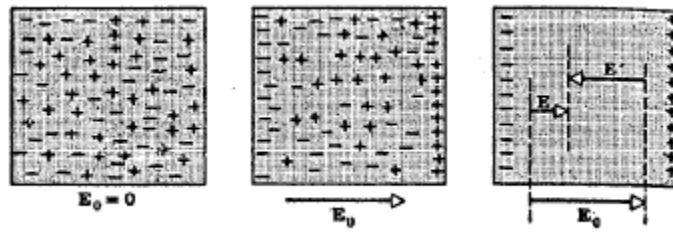
4.2. Ηλεκτρικά Μεγέθη

Στην παράγραφο αυτή γίνεται μια αναφορά σε ορισμένα βασικά ηλεκτρικά μεγέθη, που είναι χρήσιμα για το αντικείμενο της παρούσας εργασίας, καθώς επίσης, και στη συμπεριφορά ενός διηλεκτρικού υλικού σε ομογενές ηλεκτρικό πεδίο.

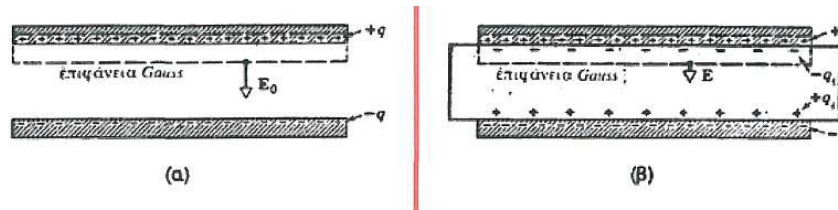
4.2.1. Νόμος του Gauss

Έστω πυκνωτής ο οποίος δεν είναι συνδεδεμένος με ηλεκτρική πηγή με φορτίο q στους οπλισμούς του και στον οποίο επικρατεί ομογενές πεδίο εντάσεως E_0 . Όταν τοποθετηθεί πλάκα διηλεκτρικού υλικού ανάμεσα στους οπλισμούς, λόγω του προσανατολισμού των μορίων κατά τη διεύθυνση του πεδίου, τα μόνιμα και επαγόμενα δίπολα (διαχωρισμός των θετικών από το κέντρο των αρνητικών φορτίων) ακολουθούν το πεδίο και παρατηρείται το φαινόμενο της πόλωσης. Ωστόσο η πλάκα παραμένει ηλεκτρικά ουδέτερη σε αντίθεση με τη συμπεριφορά ενός αγωγού κατά τη ροή ρεύματος. Κατά συνέπεια εμφανίζεται μια επιφανειακή συσσώρευση θετικού φορτίου προς την πλευρά του αρνητικού οπλισμού η οποία είναι ίση με τη επιφανειακή συσσώρευση αρνητικού φορτίου προς την πλευρά του θετικού οπλισμού. Επίσης σημειώνεται ότι σε αυτή τη διαδικασία τα ηλεκτρόνια του διηλεκτρικού μετακινούνται από τις θεμελιώδεις θέσεις τους κατά αποστάσεις μικρότερες των ατομικών διαμέτρων. Τα επαγόμενα ηλεκτρικά επιφανειακά φορτία εμφανίζονται κατά τέτοιο τρόπο ώστε το ηλεκτρικό πεδίο E' που αναπτύσσεται από αυτά να αντιτίθεται στο εξωτερικά επιβαλλόμενο E_0 . Το

συνιστάμενο πεδίο E , εντός του διηλεκτρικού, είναι το ανυσματικό άθροισμα των πεδίων E_0 και E' με μικρότερο μέτρο και ίδια διεύθυνση με το E_0 . Δηλαδή το επαγόμενο πεδίο εξασθενεί το αρχικό. [25] [24]



Σχήμα 11: Η εμφάνιση των επιφανειακών φορτίων δημιουργεί το επιφανειακό φορτίο E' που τροποποιεί το εξωτερικό E_0 [25]



Σχήμα 12: Πυκνωτής με επίπεδους και παράλληλους οπλισμούς (α) απουσία (β) παρουσία διηλεκτρικού [25]

Για την περίπτωση πυκνωτή χωρίς διηλεκτρικό ο νόμος Gauss είναι:

$$\epsilon_0 \oint E \cdot dS = \epsilon_0 \cdot E_0 \cdot S = q \rightarrow E_0 = \frac{q}{\epsilon_0 \cdot S} \quad 4.1$$

Όπου ϵ_0 η διηλεκτρική σταθερά του κενού, S το εμβαδόν της επιφάνειας κάθε οπλισμού και q είναι τα ελεύθερα φορτία. Παρουσία πλάκας διηλεκτρικού με διηλεκτρική σταθερά ϵ , θα είναι αντίστοιχα:

$$\epsilon_0 \oint E \cdot dS = \epsilon_0 \cdot E \cdot S = q - q_1 \rightarrow E = \frac{(q - q_1)}{\epsilon_0 \cdot S} \quad 4.2$$

Το $-q_1$ είναι το επαγόμενο επιφανειακό φορτίο αντίθετου πρόσημου από το q και βρίσκεται εντός της επιφάνειας Gauss. Το συνολικό φορτίο είναι η διαφορά αυτών.

Η διηλεκτρική σταθερά ϵ (ή στατική τιμή ηλεκτρικής διαπερατότητας του μέσου) είναι ο λόγος των δύο τιμών του πεδίου (ή των χωρητικοτήτων του πυκνωτή) με και χωρίς διηλεκτρικό αντίστοιχα. Πρόκειται για ένα αδιάστατο μέγεθος το οποίο είναι μεγαλύτερο της μονάδας όταν υπάρχει πόλωση.

$$\epsilon = \frac{E_0}{E} = \frac{V}{V_0} = \frac{C}{C_0} \quad 4.3$$

Η διαφορά δυναμικού των οπλισμών με απόσταση d , είναι σε κάθε περίπτωση:

$$V_0 = E_0 \cdot d = \frac{q \cdot d}{\epsilon_0 \cdot S}, \quad V = E \cdot d = \frac{(q - q_1) \cdot d}{\epsilon_0 \cdot S} \quad 4.4$$

Ενώ η χωρητικότητα είναι:

$$C_0 = \frac{q}{V_0} = \epsilon_0 \cdot \frac{S}{d}, \quad C = \frac{q}{V} = \epsilon_0 \frac{q}{(q - q_1)} \cdot \frac{S}{d} \quad 4.5$$

Η αύξηση του αποθηκευμένου φορτίου σε ένα πυκνωτή ή της διηλεκτρικής σταθεράς οφείλεται στην εξουδετέρωση των φορτίων του οπλισμού από το διηλεκτρικό. Δεδομένου ότι η επιβαλλόμενη τάση στα άκρα των οπλισμών διατηρείται στην τιμή του κενού, προκαλείται αύξηση του φορτίου στους οπλισμούς

καθώς ηλεκτρόνια αναγκάζονται να ρέουν από τον θετικό στον αρνητικό οπλισμό από την εξωτερική πηγή τάσης ώστε να επαναφέρεται η σωστή τιμή τάσης. Επομένως το φορτίο των οπλισμών αυξάνεται κατά ένα ποσό q' αντίστοιχα. Ο νόμος του Gauss σε κάθε περίπτωση μπορεί να γραφεί ως:

$$\epsilon_0 \oint \epsilon \cdot E \cdot dS = q \quad 4.6$$

Επίσης ισχύει ότι τα επιφανειακά φορτία q_1 είναι λιγότερα από τα ελεύθερα φορτία q , ενώ είναι μηδέν όταν δεν υπάρχει διηλεκτρικό, δηλαδή όταν $\epsilon=1$.

$$q_1 = q \cdot \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \quad 4.7$$

4.2.2. Διπολική ροπή και πόλωση

Δύο από τις βασικότερες έννοιες στην ηλεκτροστατική αποτελούν η ηλεκτρική διπολική ροπή και η πόλωση. Η ηλεκτρική διπολική ροπή μ ορίζεται ως το διάνυσμα που κατευθύνεται από το κέντρο κατανομής του αρνητικού φορτίου προς το κέντρο του θετικού φορτίου. Για οποιαδήποτε ηλεκτρικό φορτίο q_i στο χώρο με θέση r_i η διπολική ροπή είναι ίση με:

$$\vec{\mu} = q_i \cdot \vec{r}_i \quad 4.8$$

Με την εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου, τα θετικά φορτία προσανατολίζονται προς την κατεύθυνση του πεδίου ενώ τα αρνητικά φορτία προς την αντίθετη. Έτσι σε κάθε στοιχειώδη όγκο του υλικού εμφανίζεται διαχωρισμός των φορτίων και κατά συνέπεια διπολική ροπή. Όταν το φαινόμενο αυτό αφορά την ολική ηλεκτρική διπολική ροπή (M) ανά μονάδα όγκου του υλικού (V) τότε καλείται πόλωση P του υλικού. Η πόλωση είναι διανυσματικό μέγεθος με μονάδες μέτρησης Cb^2/m^2 . Με απομάκρυνση του εξωτερικά επιβαλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου αίρεται η συμπεριφορά αυτή.

$$\vec{M} = \sum_i q_i \cdot \vec{r}_i \quad \vec{P} = \frac{\vec{M}}{V} \quad 4.9$$

Η πόλωση έχει τις ίδιες διαστάσεις και στην πραγματικότητα είναι ισοδύναμη με την επιφανειακή πυκνότητα φορτίου σ . Η πόλωση είναι μια εντατική ποσότητα ενώ η ολική διπολική ροπή είναι μια εκτατική ποσότητα. Για ένα διηλεκτρικό διηλεκτρικής διαπερατότητας ϵ και παρουσία ηλεκτρικού πεδίου E , η πόλωση ως συνάρτηση των φορτίων πόλωσης, εκφράζεται ως:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \cdot (\epsilon - 1) \cdot \vec{E} \quad 4.10$$

Όπου ϵ_0 η διηλεκτρική σταθερά του κενού ίση με $8.854 \cdot 10^{-12} Cb^2/m^2 \cdot N$. Η παραπάνω σχέση δείχνει ότι η πόλωση στο κενό είναι μηδέν. Το ηλεκτρικό πεδίο E , σε ένα τυχαίο σημείο του χώρου, είναι ίσο με το πηλίκο της δύναμης F η οποία ασκείται σε ένα θετικό φορτίο q , που βρίσκεται στο σημείο αυτό, δια του φορτίου αυτού.

$$\vec{E} = \frac{F}{q} \quad 4.11$$

Η ηλεκτρική μετατόπιση, που αφορά μόνο τα ελεύθερα ηλεκτρόνια στους οπλισμούς ενός πυκνωτή, συναρτήσει του ηλεκτρικού πεδίου και της πόλωσης είναι: [25]

$$\vec{D} = \epsilon_0 \cdot \vec{E} + \vec{P} \quad 4.12$$

Βάσει των παραπάνω μεγεθών η διηλεκτρική σταθερά μπορεί να εκφραστεί ως:

$$\varepsilon = \frac{D}{\varepsilon_0 \cdot E} = 1 + \frac{1}{\varepsilon_0} \cdot \frac{P}{E} = 1 + \chi \quad 4.13$$

Στην παραπάνω έκφραση, το χ είναι η ηλεκτρική επιδεκτικότητα και εκφράζει το ποσό της πόλωσης που παράγει ένα ορισμένο πεδίο. [24]

4.2.3. Πολωσιμότητα

Πραγματοποιείται η υπόθεση ότι υπάρχουν n δίπολα ανά μονάδα όγκου του διηλεκτρικού και ότι το εκάστοτε έχει διπολική ροπή μ . Τότε η πόλωση, ως το ανυσματικό μέσο άθροισμα των διπολικών ροπών θα είναι:

$$\vec{P} = \sum_{i=1}^n \vec{\mu}_i \quad 4.14$$

Απουσία εξωτερικού πεδίου, ένα ισότροπο διηλεκτρικό δεν είναι πολωμένο διότι τα δίπολα είναι τυχαία διευθετημένα. Με την εφαρμογή όμως ηλεκτρικού πεδίου τα δίπολα τείνουν να ευθυγραμμιστούν επομένως εμφανίζεται πόλωση. Το πεδίο επάγει επιπρόσθετη ροπή $m_{\varepsilon\pi\alpha\gamma}$ στην υπάρχουσα με αποτέλεσμα το κάθε μόριο να έχει συνιστάμενη διπολική ροπή m_i .

$$m_i = \mu_i + m_{\varepsilon\pi\alpha\gamma} \quad 4.15$$

Το πεδίο που δρα σε κάθε μόριο διαφέρει από το εφαρμοζόμενο καθώς τα μόρια αλληλεπιδρούν και η επιρροή των περιβαλλόντων μορίων είναι σημαντική στη τροποποίηση του τοπικού πεδίου που τελικά θα πολώσει το μόριο. Τελικά η μέση ροπή συνάρτησή του τοπικού πεδίου E_{loc} εκφράζεται ως:

$$m = a \cdot E_{loc} \quad 4.16$$

Όπου a (cm^{-3}) είναι η ολική πολωσιμότητα των μορίων ή συντελεστής πόλωσης. Πρόκειται για μια ηλεκτρική παράμετρο που εκφράζει την ικανότητα πόλωσης των ατόμων ή μορίων του διηλεκτρικού. Αποτελεί το άθροισμα τριών πολωσιμοτήτων.

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_{\pi\rho} \quad 4.17$$

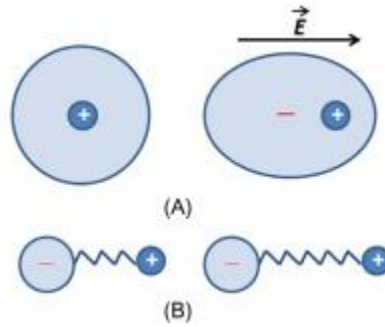
Η πολωσιμότητα διαχωρίζεται σε δύο βασικές κατηγορίες με βάση την προέλευση της. Ο κάθε τύπος πολωσιμότητας είναι συνάρτηση της συχνότητας του τοπικού πεδίου.

➤ Πολωσιμότητα Παραμόρφωσης

Η οποία διακρίνεται στην:

❖ Ηλεκτρονική (α_e)

Περιγράφει την συνεισφορά στην διπολική ροπή από την παραμόρφωση των ηλεκτρονικών νεφών λόγω του πεδίου. Δηλαδή την μετατόπιση του κέντρου του αρνητικά φορτισμένου ηλεκτρονιακού νέφους σε σχέση με τον θετικό πυρήνα του ατόμου. Χρειάζεται χρόνους της τάξεως 10^{-15} s για να αναπτυχθεί επομένως εμφανίζεται μέχρι συχνότητες της υπεριώδους περιοχής (10^{15} Hz).



Σχήμα 13: Παραμόρφωση (Α) ηλεκτρονικών νεφών (Β) ατόμων/ιόντων με εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου [24]

❖ Ατομική (α_a) ή ιοντική (α_i)

Αποτελεί την συνεισφορά στην διπολική ροπή που προσδίδεται από την μετατόπιση των ατόμων ή ιόντων από τις θέσεις ισορροπίας τους λόγω του εξωτερικού πεδίου. Δεν μπορεί να παρακολουθήσει μεταβολές του ηλεκτρικού πεδίου για συχνότητες μεγαλύτερες από 10^{13} Hz (υπέρυθρη και άπω υπέρυθρη περιοχή).

➤ Πολωσιμότητα Προσανατολισμού ($\alpha_{\pi\rho}$)

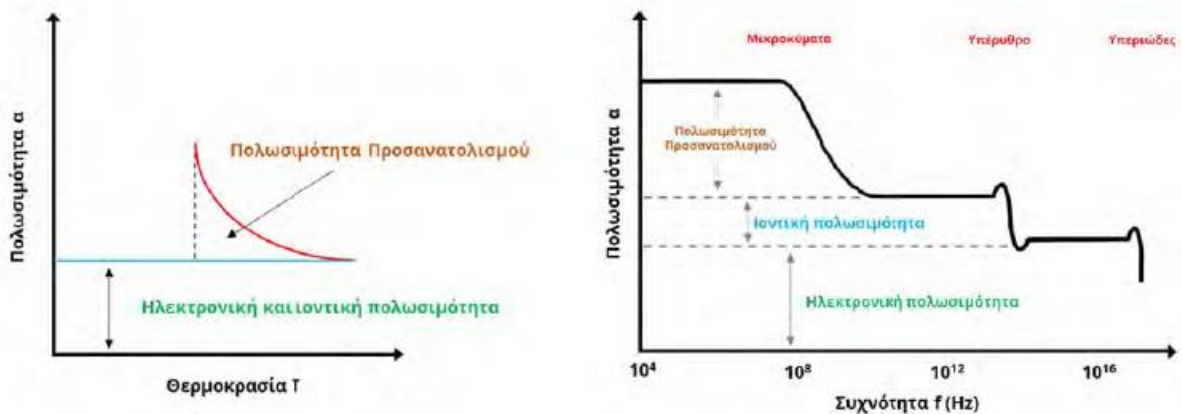
Το μέγεθος αντιπροσωπεύει την συνεισφορά στην ολική διπολική ροπή που προκύπτει από την περιστροφή των μόνιμων δίπολων στην κατεύθυνση του εφαρμοζόμενου πεδίου. Παρουσία εξωτερικού πεδίου τα δίπολα τείνουν να ευθυγραμμιστούν με το πεδίο μεταβάλλοντας τον τυχαίο προσανατολισμό τους. Σε υαλοποιήσιμα υλικά, όπως τα άμορφα πολυμερή, οι χρόνοι χαλάρωσης προσανατολισμού γίνονται εξαιρετικά μεγάλοι σε συνήθεις θερμοκρασίες. Αυτός ο τύπος πόλωσης αδυνατεί να παρακολουθήσει τις ταλαντώσεις του ηλεκτρικού πεδίου για συχνότητες άνω των 10^{10} Hz.

➤ Πολωσιμότητα από φορτία χώρου ή διεπιφανειακή πολωσιμότητα (α_s)

Η διεπιφανειακή πόλωση αποτελεί περίπτωση της πόλωσης προσανατολισμού και είναι γνωστή ως το φαινόμενο Maxwell-Wagner-Sillars. Εμφανίζεται σε ετερογενή μέσα λόγω συσσώρευσης ευκίνητων φορτίων μεταξύ δύο επιφανειών με διαφορετικές ηλεκτρικές ιδιότητες. Η απόκριση των σχηματιζόμενων δίπολων στις διεπιφάνειες κατά την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου είναι μια τάση να προσανατολιστούν παράλληλα με αυτό. Το συγκεκριμένο φαινόμενο θα αναλυθεί περαιτέρω στη συνέχεια. [24]

4.2.4. Επίδραση συχνότητας και θερμοκρασίας στην πολωσιμότητα

Η απόκριση ενός διηλεκτρικού υλικού που βρίσκεται μέσα σε ένα εναλλασσόμενο πεδίο εξαρτάται από το πλάτος και τη συχνότητα του πεδίου καθώς και από τη θερμοκρασία και τη μοριακή δομή του υλικού. Η εξάρτηση της πολωσιμότητας α από την συχνότητα f του πεδίου είναι πολύπλοκη ενώ η θερμοκρασία αποτελεί το μέτρο της αταξίας στην κίνηση των μόνιμων δίπολων. Επιπλέον η μοριακή δομή καθορίζει την αλληλεπίδραση των μορίων ως αποτέλεσμα της πυκνής δόμησης των στερεών.



Σχήμα 14: Πολωσιμότητα ως συνάρτηση α) της θερμοκρασίας β) της συχνότητας του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου [26]

Στην περίπτωση που στο διηλεκτρικό υλικό εφαρμόζεται εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο η απόκριση κάθε τύπου πολωσιμότητας είναι συνάρτηση αυτού. Όταν η συχνότητα του πεδίου είναι μικρή (περιοχή μικροκυμάτων) όλοι οι τύποι προσανατολισμού προλαβαίνουν να αποκτήσουν την τιμή που θα είχαν αν το πεδίο ήταν συνεχές, με τιμή ίση με τη στιγμιαία τιμή του εναλλασσόμενου πεδίου. Καθώς όμως η συχνότητα εναλλαγής του πεδίου αυξάνεται η πολωσιμότητα δεν προφταίνει να αποκτήσει τη μέγιστη τιμή της.

Μέχρι την περιοχή των μικροκυμάτων η πολωσιμότητα αποτελεί το άθροισμα των τριών τύπων πολωσιμότητας. Σε αυτήν την τιμή της πόλωσης αντιστοιχεί η μέγιστη τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς που καλείται στατική διηλεκτρική σταθερά ή στατική τιμή της διαπερατότητας ϵ_s . Την τιμή ϵ_s λαμβάνει η διηλεκτρική σταθερά σε περίπτωση συνεχές πεδίου.

Με περαιτέρω αύξηση της συχνότητας η συνεισφορά της πολωσιμότητας προσανατολισμού στην ολική πόλωση φθίνει καθώς τα δίπολα δεν προφταίνουν να προσανατολιστούν στη διεύθυνση του πεδίου. Τότε η πόλωση οφείλεται αποκλειστικά σε φαινόμενα παραμόρφωσης. Για συχνότητες εφαρμοζόμενου πεδίου έως το υπέρυθρο φάσμα δεν παρατηρείται ουσιώδης μεταβολή. Όταν το πεδίο αποκτήσει συχνότητες συγκρινόμενες με τις φυσικές συχνότητες ταλάντωσης των ατόμων στα μόρια η α_a δεν μπορεί να αποκτήσει την τιμή ισορροπίας της και δημιουργείται μια νέα περιοχή χαλάρωσής. Τότε η διηλεκτρική σταθερά λαμβάνει μια χαμηλότερη τιμή που αναφέρεται ως ϵ_∞ και οφείλεται μόνο σε φαινόμενα παραμόρφωσης των ηλεκτρονιακών νεφών. Τέλος η ηλεκτρονική πολωσιμότητα παραμένει σταθερή για συχνότητες από το ορατό έως το υπεριώδες και δεν παρατηρείται καμία καθυστέρηση στην εμφάνιση της σε συχνότητες μέχρι τα 10^{17} Hz.

Η επίδραση της θερμοκρασίας διαφέρει για κάθε τύπο πολωσιμότητας. Η πολωσιμότητα προσανατολισμού εξαρτάται έντονα από τη θερμοκρασία καθώς αποτελεί παράγοντα κίνησης των μόνιμων δίπολων. Η τάση για ευθυγράμμιση εξουδετερώνεται από τις θερμικές δονήσεις των ατόμων. Αντιθέτως η ηλεκτρονική και ατομική πολωσιμότητα δεν επηρεάζονται από τις μεταβολές της θερμοκρασίας καθώς είναι ενδομοριακά φαινόμενα. [27]

4.3. Απόκριση Διηλεκτρικών σε εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο

Η απόκριση των διηλεκτρικών βασίζεται στο είδος του εφαρμοζόμενου πεδίου, υπάρχει η απόκριση σε στατικό (DC) και σε εναλλασσόμενο (AC) ηλεκτρικό πεδίο. Στην παρούσα εργασία πραγματοποιείται εστίαση στο δεύτερο είδος.

Η πόλωση που παράγεται σε συνθήκες εναλλασσόμενου πεδίου εναλλάσσει την κατεύθυνση της σύμφωνα με αυτό. Όταν η συχνότητα είναι αρκετά υψηλή λόγω της αδράνειας των δίπολων η πόλωση θα εμφανίζει καθυστέρηση στον προσανατολισμό της προς τη διεύθυνση του πεδίου. Επομένως το διάνυσμα της ηλεκτρικής μετατόπισης D θα εμφανίζει μια γωνιακή διαφορά φάσεως δ σε σχέση με το E . Τα διανύσματα της D και του E στη μιγαδική τους μορφή δίνονται από τις σχέσεις:

$$\vec{D} = D_0 \cdot e^{i(\omega t - \delta)} \text{ και } \vec{E} = E_0 \cdot e^{i(\omega t)} \quad 4.18$$

Όπου D_0 και E_0 τα πλάτη των διανυσμάτων D και E αντίστοιχα. Με ω συμβολίζεται η κυκλική συχνότητα του πεδίου και t ο χρόνος. Τα παραπάνω μεγέθη συσχετίζονται μεταξύ τους με την σχέση:

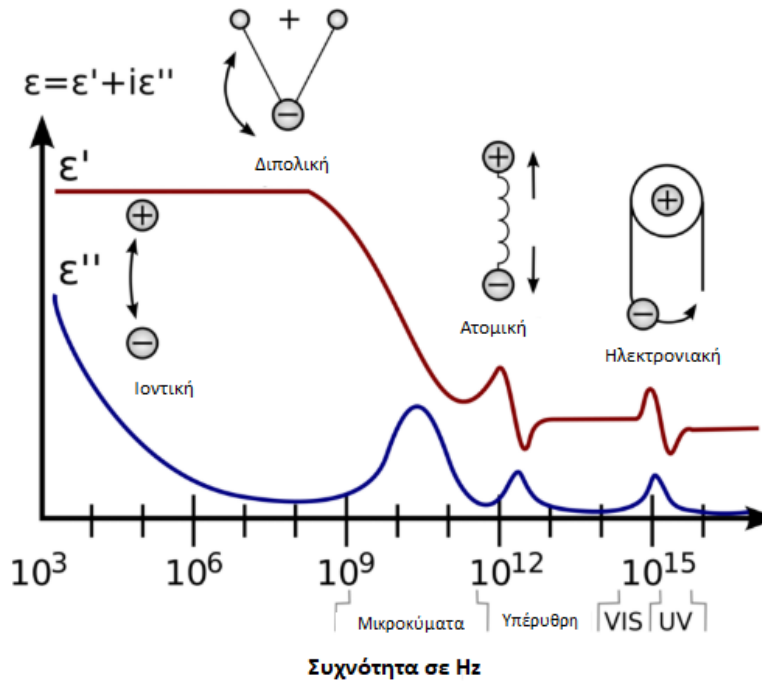
$$D_0 \cdot e^{i(\omega t - \delta)} = \epsilon_0 \cdot \epsilon^* \cdot E_0 e^{i(\omega t)} \quad 4.19$$

Η ποσότητα ϵ^* είναι η μιγαδική ηλεκτρική διαπερατότητα η οποία ορίζεται ως:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad 4.20$$

Στην παραπάνω έκφραση το ϵ' είναι το **πραγματικό μέρος της ηλεκτρικής διαπερατότητας** το οποίο ονομάζεται και σχετική ηλεκτρική διαπερατότητα. Η ϵ' περιγράφει το μέρος της απόκρισης που βρίσκεται εν φάση με το χρονοεξαρτώμενο πεδίο και εκφράζει την ικανότητα του διηλεκτρικού να πολώνεται και σχετίζεται με τη χωρητικότητα. Με άλλα λόγια εκφράζει την αύξηση της ηλεκτρικής ενέργειας που αποθηκεύεται στην διάταξη και μπορεί να αποδοθεί αιρουμένου του πεδίου. Η ϵ'' είναι το φανταστικό μέρος που ονομάζεται **παράγοντας απωλειών** ή **δείκτης απωλειών** που παρουσιάζει υστέρηση κατά 90° με το χρονοεξαρτώμενο πεδίο. Αντιστοιχεί σε διεργασίες τριβής που απορροφούν ενέργεια, η οποία τελικά μετατρέπεται σε θερμότητα και εκφράζει την κατανάλωση ενέργειας στο διηλεκτρικό.

Παρόμοια συμπεριφορά με την πολωσιμότητα παρουσιάζουν το πραγματικό και φανταστικό μέρος της ηλεκτρικής διαπερατότητας σε όλο το φάσμα συχνοτήτων. Η διαφορά στη συμπεριφορά τους είναι ότι το πραγματικό μέρος παρουσιάζει χαρακτηριστικού τύπου «σκαλοπάτια» (σημεία καμπής) ενώ το φανταστικό μέρος χαρακτηριστικού τύπου κορυφές-μέγιστα. Σε κάθε χαρακτηριστικό σημείο φαίνεται η αιτία της πολωσιμότητας. Κάθε μηχανισμός πόλωσης έχει μια περιοχή συχνοτήτων στην οποία εμφανίζει συντονισμό με το πεδίο και μέγιστο στην απορρόφηση ενέργειας ενώ τα πλατό χαρακτηρίζουν τις περιοχές που δεν υπάρχουν τέτοιοι μηχανισμοί.



Σχήμα 15: Πραγματικό και φανταστικό μέρος ηλεκτρικής διαπερατότητας συνάρτηση της συχνότητας σε λογαριθμική κλίμακα [28]

Με βάση τις παραπάνω εξισώσεις προκύπτει το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της μιγαδικής ηλεκτρικής διαπερατότητας:

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{D_o}{\varepsilon_o \cdot E_o} \cos\delta \quad 4.21$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{D_o}{\varepsilon_o \cdot E_o} \sin\delta \quad 4.22$$

Προκύπτει ότι:

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} \quad 4.23$$

Η σχέση αυτή ορίζει το συντελεστή διασποράς ή παράγων ισχύος ή απώλεια εφαπτομένης ή εφαπτομένη των απωλειών του διηλεκτρικού. Η φυσική σημασία του παραπάνω όρου μπορεί να αποδοθεί ως ο λόγος της δαπανούμενης ενέργειας προς την ενέργεια που αποθηκεύεται ανά κύκλο φόρτισης.

Αναλυτικότερα αν η μιγαδική διηλεκτρική σταθερά σχεδιασθεί σε διανυσματική μορφή (όπου $\varepsilon^* = \varepsilon$), τότε η πραγματική και η φανταστική συνιστώσα για το εξεταζόμενο ισοδύναμο κύκλωμα πρέπει να εμφανίζουν τη διαφορά φάσης 90° που αναφέρθηκε παραπάνω. Το διανυσματικό άθροισμα σχηματίζει γωνία δ με τον πραγματικό άξονα ε' .

Η γωνία απωλειών αποτελεί έναν δείκτη για την επιλογή ενός διηλεκτρικού υλικού. Για τα ισχυρά μονωτικά υλικά το διάνυσμα $\varepsilon(\omega)^*$ προσεγγίζει αυτό του ε' , ενώ το $\tan\delta$ τείνει στο μηδέν. Όσο μικρότερη είναι η τιμή της γωνίας απωλειών τόσο περισσότερο διηλεκτρική συμπεριφορά έχει το υλικό. [29]

4.4. Θεώρηση Debye και χρόνοι χαλάρωσης

Ο Debye ήταν ένας από τους επιστήμονες που ασχολήθηκαν εκτενώς με την απόκριση των διηλεκτρικών υλικών σε εναλλασσόμενο πεδίο και διαμόρφωσε τη βασική θεωρία της διηλεκτρικής χαλάρωσης εξετάζοντας την εξάρτηση της διαπερατότητας από τη συχνότητα. Ο όρος χαλάρωση αναφέρεται στην καθυστέρηση ενός φυσικού συστήματος να ακολουθήσει μια εξωτερικά εφαρμοζόμενη διέγερση. Στην περίπτωση των διηλεκτρικών υλικών, ο χρόνος που απαιτείται για να προσανατολιστούν τα δίπολα σε ένα επιβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο ονομάζεται χρόνο χαλάρωσης τ . Αν το πεδίο μεταβάλλεται σε χρόνους μικρότερους από το χρόνο χαλάρωσης τότε τα δίπολα αδυνατούν να ακολουθήσουν τη μεταβολή. Επομένως ο χρόνος χαλάρωσης τ μπορεί να θεωρηθεί ως το μέτρο της έντασης της αλληλεπίδρασης μεταξύ δίπολων και συστήματος.

Η εξάρτηση της ηλεκτρικής μετατόπισης D και του ηλεκτρικού πεδίου E από το χρόνο, σε ένα διηλεκτρικό μέσο, περιγράφεται από την παρακάτω διαφορική εξίσωση:

$$\tau \frac{d\vec{D}(t)}{dt} + \vec{D}(t) = \tau \epsilon_0 \epsilon_\infty \frac{d\vec{E}(t)}{dt} + \epsilon_0 \epsilon_s \vec{E}(t) \quad 4.24$$

Όπου τ ο χρόνος χαλάρωσης και $\epsilon_s, \epsilon_\infty$ οι τιμές της διηλεκτρικής διαπερατότητας όταν $t \rightarrow 0$ και όταν $t \rightarrow \infty$ αντίστοιχα. Η εξίσωση αυτή χρησιμοποιείται στην μελέτη της προσέγγισης κατάστασης ισορροπίας σε ένα πυκνωτή με διηλεκτρικό όταν:

1. Το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο διατηρείται σταθερό ή μεταβάλλεται με πάρα πολύ αργό ρυθμό ώστε να επιτυγχάνεται ισορροπία όλων των ειδών πόλωσης.
2. Η ηλεκτρική μετατόπιση διατηρείται σταθερή.
3. Η μιγαδική ηλεκτρική διαπερατότητα μεταβάλλεται με την συχνότητα εξ αιτίας εξωτερικής εναλλασσόμενης τάσης.
4. Οι άξονες των δίπολων μπορούν να επιτύχουν οποιοδήποτε πιθανό προσανατολισμό
5. Η κατανομή των μόνιμων στιγμιαίων δίπολων γύρω από τη διεύθυνση του εφαρμοσμένου πεδίου ακολουθούν κατανομή Boltzmann.
6. Η διηλεκτρική ουσία θεωρείται ισοτροπική. [30] [24]

Αντικαθιστώντας στην 4.24 τις εκφράσεις για το ηλεκτρικό πεδίο και την ηλεκτρική μετατόπιση (4.18) προκύπτει ότι:

$$\frac{D(t)}{\epsilon_0 E(t)} = \frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty(i\omega t)}{1 + i\omega t} \quad 4.25$$

Με αναδιάταξη των όρων και χρήση της εξίσωσης:

$$\epsilon^* = \frac{D(t)}{\epsilon_0 E(t)} \quad 4.26$$

Προκύπτει η εξίσωση διασποράς Debye.

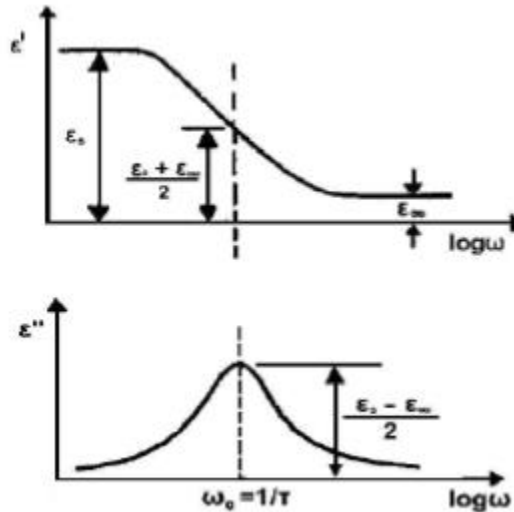
$$\epsilon^* = \epsilon_\infty \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{i\omega\tau} \quad 4.27$$

Βάση αυτής το πραγματικό και φανταστικό μέρος της μιγαδικής ηλεκτρικής διαπερατότητας εκφράζονται ως:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2\tau^2} \quad 4.28$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad 4.29$$

Στο ακόλουθο σχήμα παρουσιάζονται οι αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις.



Σχήμα 16: Οι καμπύλες των ε' και ε'' συναρτήσεως του $\log(\omega)$ [24]

Από την γραφική παράσταση του φανταστικού μέρους γίνεται εμφανές ότι το μέγιστο των διηλεκτρικών απωλειών εμφανίζεται στη συχνότητα $\omega_0=1/\tau$ και είναι ίσο με:

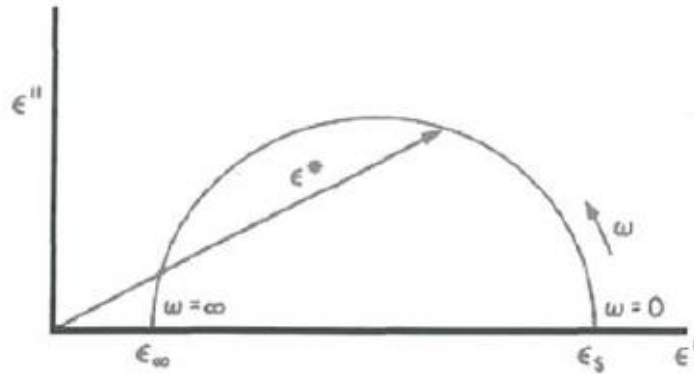
$$\varepsilon''_{\omega_0} = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{2} \quad 4.30$$

Ενώ στην ίδια συχνότητα το ε' είναι:

$$\varepsilon'_{\omega_0} = \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_{\infty}}{2} \quad 4.31$$

Η θεωρία Debye περιγράφει μια διεργασία χαλάρωσης που χαρακτηρίζεται από ένα μόνο χρόνο χαλάρωσης και πολλά πολικά υγρά είναι σε συμφωνία με τις θεωρητικές καμπύλες. Ωστόσο σε ένα στερεό διηλεκτρικό μέσο μπορούν να υφίστανται περισσότερα του ενός είδη χαλάρωσης που προκύπτουν από τα διάφορα μόνιμα ή επαγόμενα δίπολα. Οι εξισώσεις Debye περιγράφουν ξεχωριστά κάθε μια από αυτές τις διεργασίες και οι ποσότητες ε_s , ε_{∞} , τ και ω_0 διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους. [24]

Μια άλλη μέθοδος αναπαράστασης των καμπύλων ε' και ε'' , συναρτήσεως της συχνότητας, δίνεται από τη γραφική παράσταση του δεύτερου συναρτήσεως του πρώτου, δηλαδή $\varepsilon''=f(\varepsilon')$ γνωστό ως Γράφημα Cole-Cole:



Σχήμα 17: Διάγραμμα Cole-Cole [25]

Όπου από την εξίσωση Debye προκύπτει η χαρακτηριστική εξίσωση ημικυκλίου:

$$(\varepsilon^* - \varepsilon_{\infty}) + i(\varepsilon^* - \varepsilon_{\infty}) = \varepsilon_s - \varepsilon_{\infty} \quad 4.32$$

4.5. Ηλεκτρική συμπεριφορά σύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας

Τα πολυμερή συμπεριφέρονται διαφορετικά στα ηλεκτρικά πεδία από τη συνήθη περίπτωση των μετάλλων. Τα πολυμερή και τα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας είναι κατά βάση ηλεκτρικοί μονωτές λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης σε ελεύθερα φορτία. Η ηλεκτρική απόκριση αυτών των υλικών είναι κυρίως διηλεκτρική.

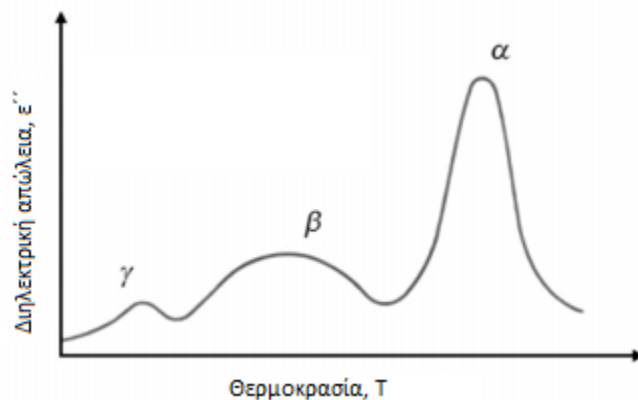
Τα πολυμερή αποτελούνται από μόρια που έχουν την μορφή αλυσίδας. Τα άτομα που συμμετέχουν είναι τακτικά διευθετημένα στο χώρο και συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς ή ιοντικούς δεσμούς. Τα ηλεκτρόνια είναι ισχυρά συνδεδεμένα με τον πυρήνα του ατόμου τους ενώ τα ζεύγη ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στους δεσμούς κατανέμονται στο χώρο γύρω από τα κέντρα θετικών φορτίων βάση την ηλεκτραρνητικότητα που χαρακτηρίζει τα άτομα. Αντιθέτως οι δευτερεύοντες δεσμοί μεταξύ των αλυσίδων είναι ασθενέστεροι, όπως για παράδειγμα αλληλεπιδράσεις τύπου Van der Waals. Με την εφαρμογή πεδίου η ηλεκτρική απόκριση σχετίζεται κυρίως με φαινόμενα χαλάρωσης που προκαλούνται από το εξωτερικό εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Οι παρατηρούμενες διεργασίες χαλάρωσης σχετίζονται με τα μόνιμα δίπολα που προσανατολίζονται στη διεύθυνση του πεδίου, ενώ σε ορισμένες ομάδες τα ηλεκτρόνια μετακινούνται από τις θέσεις ισορροπίας τους και δημιουργούνται δίπολα εξ'επαγωγής. Ο αριθμός των πιθανών διαμορφώσεων στο χώρο των μορίων του πολυμερούς, των τμημάτων της αλυσίδας, των διακλαδώσεων καθώς και των πλευρικών ομάδων εξαρτάται από την κάμψη της πολυμερικής αλυσίδας, από την στρέψη των δεσμών C-C, από την περιστροφή των πλευρικών ομάδων κ.α. Επίσης η φάση στην οποία βρίσκεται το πολυμερές (άμορφη ή κρυσταλλική) επηρεάζει την ικανότητα των πολυμερών να πολώνονται. Στα πολικά πολυμερή, ο προσανατολισμός των πολικών ομάδων εξαρτάται από το τοπικό περιβάλλον τους. Η πολικότητα προσδιορίζεται με δυσκολία με κάποια άμεση μέθοδο για αυτό χρησιμοποιούνται οι πυκνωτές και συγκρίνονται οι χωρητικότητες σε κάθε περίπτωση με βάση αυτή του κενού. Η τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς είναι χαμηλή για μη πολικά πολυμερή (πχ. Πολυαιθυλένιο) και αυξάνεται για πολυμερή με ομάδες που μπορούν να υποστούν πολικότητα (πχ. Πολυστυρένιο) ενώ είναι ακόμα υψηλότερη για πολικά πολυμερή (πχ. Πολυαμίδια ξηρά). [24]

Με αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρούνται διαφορετικές μεταβολές της διηλεκτρικής σταθεράς στις διαφορετικές κατηγορίες πολυμερών. Αρχικά στα μη πολικά πολυμερή η διαστολή όγκου που προκαλεί η αυξημένη θερμοκρασία οδηγεί σε πτώση των δυνάμεων διασποράς και επομένως μείωση της διηλεκτρικής σταθεράς. Αντιθέτως σε πολικά πολυμερή η διόγκωση επιτρέπει μεγαλύτερη κινητικότητα στα δίπολα, ιδιαίτερα άνω της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης, με αποτέλεσμα να αυξάνει η διαπερατότητα. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες οι πλευρικές ομάδες συμβάλλουν στην ηλεκτρική απόδοση του συστήματος. Επίσης είναι γνωστό ότι η πλαστικοποίηση οδηγεί σε αύξηση της κινητικότητας των δίπολων ενώ η διηλεκτρική σταθερά μεγαλώνει αυξανόμενης της κινητικότητας των τμημάτων της αλυσίδας του μακρομορίου. [31]

Στην περίπτωση εφαρμογής ηλεκτρικού πεδίου μικρής εντάσεως προκαλείται προσανατολισμός των δίπολων του διηλεκτρικού υλικού που τοποθετείται ανάμεσα στις πλάκες του πυκνωτή. Υψηλότερης εντάσεως πεδία απομακρύνουν ηλεκτρόνια από μερικά άτομα και έτσι προκύπτουν ιόντα. Αυτά τα ιόντα είναι που άγουν ηλεκτρικά στα διηλεκτρικά πολυμερή και όχι τα ηλεκτρόνια που απομακρύνονται. Εξωτερικοί παράγοντες όπως πρόσθετες ουσίες που υπάρχουν στη μορφοποιημένη μάζα του πολυμερούς επηρεάζουν τις διηλεκτρικές ιδιότητες. Έχει αποδειχθεί ότι η συγκέντρωση αγώγιμων εγκλεισμάτων αποτελεί κρίσιμη παράμετρο που διέπει την ηλεκτρική συμπεριφορά των σύνθετων υλικών. Όταν η περιεκτικότητα είναι χαμηλή, η μέση απόσταση μεταξύ σωματιδίων είναι επαρκής και η αγωγιμότητα περιορίζεται από την παρουσία της διηλεκτρικής μήτρας. Ωστόσο, αυξάνοντας το αγωγιμο περιεχόμενο, τα αγωγιμα εγκλείσματα πλησιάζουν μεταξύ τους ώσπου να σχηματιστεί μια φυσική διαδρομή μέσω της οποίας μπορεί να ρέει το ρεύμα μέσω όλου του συστήματος. [32]

Τα πολυμερή με χαμηλό παράγοντα απωλειών αποτελούν εξαιρετικούς μονωτές για ρεύματα υψηλών συχνοτήτων. Το φανταστικό τμήμα της διηλεκτρικής σταθεράς στα πολυμερή προέρχεται από την διάσταση πολικών ομάδων που είναι στο ίδιο πολυμερές ή στις ακαθαρσίες που έχουν εισαχθεί. Μεταπτώσεις και χαλαρώσεις που θα αναλυθούν στη συνέχεια καταναλώνουν ενέργεια και έτσι παρατηρούνται σημεία καμπής και μέγιστα στα διαγράμματα ϵ' και ϵ'' συναρτήσεως της συχνότητας.

Όπως αναφέρθηκε η διηλεκτρική απόκριση των στερεών πολυμερών είναι πολύπλοκη λόγω της συνύπαρξης μόνιμων και επαγομένων δίπολων. Αυτή η πολυπλοκότητα συνήθως περιγράφεται σε διαγράμματα του φανταστικού μέρους της ηλεκτρικής διαπερατότητας συναρτήσεως της θερμοκρασίας υπό σταθερή συχνότητα του εφαρμοζόμενου πεδίου. Στο διάγραμμα εμφανίζονται κορυφές η κάθε μια από τις οποίες αντιστοιχεί σε μια διεργασία χαλάρωσης η οποία σχετίζεται με τον εκάστοτε τύπο των δίπολων. Κατά κανόνα, οι διεργασίες διηλεκτρικών χαλαρώσεων συμβολίζονται με τα αρχικά (μικρά) γράμματα του Ελληνικού αλφαβήτου (α , β , γ κτλ.) ξεκινώντας από το α για τη διεργασία που καταγράφηκε στις υψηλότερες θερμοκρασίες.



Σχήμα 18: Σχηματική απεικόνιση της διακύμανσης της διηλεκτρικής απώλειας με τη θερμοκρασία, σε σταθερή συχνότητα, πολυμερικού διηλεκτρικού [24]

Το φαινόμενο της α-χαλάρωσης συσχετίζεται με τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και στα διαγράμματα διηλεκτρικών μετρήσεων εμφανίζεται σε τιμές χαμηλών συχνοτήτων. Αφορά την αλλαγή του διηλεκτρικού χρόνου χαλάρωσης λόγω της τμηματικής κίνησης και τις περιστροφικές διακυμάνσεις ενός δίπολου γύρω από την κύρια αλυσίδα. Είναι γνωστό ότι σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από την T_g οι πολυμερικές αλυσίδες είναι δύσκαμπτες ενώ όσο η θερμοκρασία πλησιάζει την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης τα μεγάλα τμήματα της πολυμερικής αλυσίδας αποκτούν επαρκή ενέργεια για να χαλαρώσουν με συνεργατικό τρόπο. Ο ρυθμός για την α-χαλάρωση εξαρτάται από τη θερμοκρασία και σε περιοχές πολύ κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση Vogel/Fulcher/Tammann/Hess (VFT):

$$\log(f_{p\alpha}) = \log(f_{\infty\alpha}) - \frac{A}{T - T_o} \quad 4.33$$

Όπου $\log(f_{\infty\alpha})(f_{\infty\alpha})=(10^{10}-10^{12} \text{ Hz})$ και A σταθερές. Το T_o είναι η λεγόμενη ιδανική υαλώδης μετάβαση ή θερμοκρασία Vogel, η οποία βρέθηκε να κυμαίνεται 30-70 K^o από την T_g . Εμπειρικά έχει δειχθεί ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης αντιστοιχεί στον ρυθμό χαλάρωσης από 10^{12} μέχρι 10^{13} Hz. [33],[34]

Στις δευτερεύουσες χαλαρώσεις ανήκουν η β και γ χαλάρωση και χαρακτηρίζονται από μικρότερες τιμές ενεργειών ενεργοποίησης και μικρότερους χρόνους χαλάρωσης σε σχέση με την α-χαλάρωση. Η διηλεκτρική β -χαλάρωση των άμορφων πολυμερών προκύπτει από τις εντοπισμένες περιστροφικές διακυμάνσεις των διανυσμάτων του διπόλου ή με άλλα λόγια προκύπτει από τις κινήσεις των πολικών πλευρικών ομάδων και των μικρών πολικών τμημάτων της μακρομοριακής αλυσίδας. Τέτοιες πολικές ομάδες είναι τα υδροξύλια και οι διπλοί δεσμοί άνθρακα οξυγόνου (C=O). Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του ρυθμού χαλάρωσης, $f_{p\beta}$ της β -χαλάρωσης μπορεί να περιγραφεί γενικά από τη σχέση του Arrhenius:

$$f_{p\beta} = f_{\infty\beta} \cdot \exp \left[-\frac{E_a}{k_B \cdot T} \right] \quad 4.34$$

Όπου $f_{\infty\beta}$ ο προεκθετικός συντελεστής. Για εντοπισμένες κινητικές διεργασίες το $f_{\infty\beta}$ λαμβάνει τιμές μεταξύ 10^{12} με 10^{13} Hz. Επίσης η ενέργεια ενεργοποίησης εξαρτάται από τα εσωτερικά

περιστροφικά φράγματα και από το περιβάλλον της κινούμενης μονάδας. Σημαντική είναι η επιρροή του μοριακού περιβάλλοντος όπως η ακαμψία μια πολυμερικής μήτρας. Τυπικές τιμές για την E_a είναι 20 έως 50 kJ. Υφίσταται η περίπτωση αυτές οι δύο χαλαρώσεις να συγχωνεύονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες διότι το $\log(f_{\rho\alpha})$ αυξάνει πιο γρήγορα με τη θερμοκρασία από το $\log(f_{\rho\beta})$ με αποτέλεσμα να σχηματίζεται η αποκαλούμενη $\alpha\beta$ -χαλάρωση. Ο ρυθμός των δύο χαρακτηριστικών συμπεριφορών είναι διαφορετικός διότι τα φαινόμενα που σχετίζονται με την κάθε περίπτωση, χαρακτηρίζονται από διαφορετική δυναμική (διαφορετικός μηχανισμός). [35] [36] [37]

Τέλος η διηλεκτρική γ -χαλάρωση οφείλεται στην περιστροφή του στροφαλοφόρου άξονα των μονάδων μεθυλενίου στο εύκαμπτο τμήμα της πολυμερικής αλυσίδας όπου στην περίπτωση των διηλεκτρικών μετρήσεων περιλαμβάνονται τα μόρια υδρογόνου H. [38]

Η περιγραφή των διηλεκτρικών φαινομένων χαλάρωσης γίνεται μέσω της ηλεκτρικής διαπερατότητας ϵ^* , του ηλεκτρικού μέτρου M^* και της ειδικής αγωγιμότητας εναλλασσόμενου πεδίου σ_{ac} .

Φορμαλισμός Ηλεκτρικής Διαπερατότητας

Κατά την εφαρμογή τάσης $V^*(t)$ στα άκρα ενός πυκνωτή χωρίς δείγμα (ιδανικός πυκνωτής χωρητικότητας C_o) θα διέλθει μέσω αυτού ρεύμα έντασης $I^*(t)$ τέτοιο ώστε:

$$Q^* = C_o \cdot V^*(t) \quad 4.35$$

$$I^*(t) = \frac{dQ^*(t)}{dt} \quad 4.36$$

Για αρμονικά μεταβαλλόμενη τάση $V^*(\omega) = \text{Re}[V_m \cdot \exp(i\omega t)]$, όπου $\text{Re}[\]$ δηλώνει το πραγματικό μέρος, το ρεύμα θα προηγείται της τάσης κατά $\pi/2$: $I^*(\omega) = \text{Re}[i\omega t \cdot V_m \cdot \exp(i\omega t)]$ όπου ω είναι η κυκλική συχνότητα, $\omega=2\pi f$. Η σύνθετη αντίσταση (εμπέδηση) είναι:

$$Z^* = \frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)} = \frac{1}{i\omega C_o} = \frac{1}{Y^*(\omega)} \quad 4.37$$

Όπου $Y^*(\omega)$ είναι η σύνθετη αγωγιμότητα:

$$Y^*(\omega) = G(\omega) - i \cdot X'(\omega) \quad 4.38$$

Και η επιδεκτικότητα ισούται:

$$X'(\omega) = \omega \cdot C = \frac{1}{\chi} \quad 4.39$$

Αν υπάρχει διηλεκτρικό ανάμεσα στους οπλισμούς, τότε υπάρχει απόκλιση από τον παραπάνω τύπο καθώς εμφανίζονται απώλειες ενέργειας. Η απόκλιση δίνεται από το μέγεθος:

$$\tan\delta = \frac{C''(\omega)}{C'(\omega)} \quad 4.40$$

Για ομογενές διηλεκτρικό ισχύουν:

$$C^*(\omega) = \epsilon^*(\omega) \cdot C_o \quad 4.41$$

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad (4.20)$$

Από τον ορισμό της σύνθετης αγωγιμότητας (4.36) προκύπτει ότι:

$$C^*(\omega) = \frac{Y^*(\omega)}{i\omega} = \frac{1}{i\omega Z^*(\omega)} \quad 4.42$$

Άρα,

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{1}{i\omega \cdot C_o \cdot Z^*(\omega)} = \frac{C}{C_o} - i \cdot \frac{G}{\omega \cdot C_o} \quad 4.43$$

Από την παραπάνω εξίσωση φαίνεται ότι η μέτρηση του $Z^*(\omega)$ επιτρέπει τον προσδιορισμό της διηλεκτρικής συνάρτησης του υλικού. Έτσι σε όλα τα πειράματα η μετρούμενη ποσότητα είναι η σύνθετη αντίσταση. [39]

Η σύνθετη αντίσταση του πυκνωτή με το δείγμα προκύπτει από τη μέτρηση είτε στην περιοχή του χρόνου, είτε στην περιοχή της συχνότητας. Για μέτρηση στο πεδίο του χρόνου εφαρμόζεται στο δείγμα μικρής χρονικής διάρκειας παλμός τάσης και καταγράφεται το ρεύμα απόκρισης συναρτήσει του χρόνου. [38]

Φορμαλισμός Ηλεκτρικού Μέτρου

Το ηλεκτρικό μέτρο ορίζεται ως η αντίστροφη ποσότητα της μιγαδικής ηλεκτρικής διαπερατότητας, σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση:

$$M^* = \frac{1}{\varepsilon^*} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + i \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} = M' + iM'' \quad 4.44$$

Όπου ε' , ε'' και M' , M'' το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της ηλεκτρικής διαπερατότητας και του ηλεκτρικού μέτρου αντίστοιχα. Ο φορμαλισμός τους ηλεκτρικού μέτρου προτάθηκε αρχικά από τον McCrum ενώ χρησιμοποιήθηκε εκτενώς για την μελέτη φαινομένων χαλάρωσης σε υαλώδεις ιοντικούς αγωγούς από τον Makedo. Έχει αποδειχθεί ότι αποτελεί μια πολύ χρήσιμη μέθοδος για την ανάλυση της διηλεκτρικής συμπεριφοράς σύνθετων συστημάτων με αγωγή ή ημιαγωγή στοιχεία καθώς απαλείφει την συνεισφορά της πόλωσης ηλεκτροδίων. [40]

Διηλεκτρική ειδική αγωγιμότητα

Η διηλεκτρική ειδική αγωγιμότητα ή ειδική αγωγιμότητα ενός εναλλασσόμενου πεδίου εκφράζεται από τη σχέση:

$$\sigma_{AC} = \omega \cdot \varepsilon_o \cdot \varepsilon'' \quad 4.45$$

Η ειδική αγωγιμότητα αυτή σε αντίθεση με την αγωγιμότητα συνεχούς, εξαρτάται από τη συχνότητα και περιέχει όλες τις διεργασίες κατανάλωσης ενέργειας συμπεριλαμβανομένων όσων σχετίζονται με ωμικά χαρακτηριστικά και τον προσανατολισμό δίπολων. Σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας η ειδική αγωγιμότητα εναλλασσόμενου πεδίου εκφράζεται ως εξής:

$$\sigma_{AC}(\omega) = \sigma_{DC} + A(\omega)^s \quad 4.46$$

Όπου σ_{DC} η ειδική αγωγιμότητα συνεχούς πεδίου η οποία ισούται με την οριακή τιμή της $\sigma(\omega)$ όταν η κυκλική συχνότητα τείνει στο μηδέν ($\omega \rightarrow 0$) και A , s παράμετροι εξαρτώμενοι από τη θερμοκρασία και την περιεκτικότητα σε εγκλείσματα. [41]

Διεπιφανειακή πόλωση

Τα σύνθετα πολυμερή μπορούν να θεωρηθούν ετερογενή μείγματα με δύο ή περισσότερα συστατικά. Η διεπιφανειακή πόλωση που εμφανίζεται σε ετερογενή συστήματα ευνοείται όταν οι ηλεκτρικές ιδιότητες (η διαπερατότητα και η αγωγιμότητα) των συστατικών ποικίλουν σημαντικά. Ένα εξωτερικά επιβαλλόμενο πεδίο εξαναγκάζει τα μη δέσμια φορτία, που υπάρχουν από το στάδιο κατασκευής του σύνθετου υλικού, να μεταναστεύσουν στην διεπιφάνεια των φάσεων σχηματίζοντας μεγάλα δίπολα. Αυτά τα επαγόμενα δίπολα παρουσιάζουν αυξημένη αδράνεια και απαιτούν επαρκή χρόνο (χαμηλή συχνότητα πεδίου) και θερμική διέγερση (υψηλές θερμοκρασίες) για να ακολουθήσουν τις εναλλαγές του εφαρμοσμένου πεδίου. Η διεπιφανειακή πόλωση παρατηρείται στα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας, ιδιαίτερα στην περίπτωση μιας αγώγιμης ενισχυτικής φάσης, σε ημικρυσταλλικά πολυμερή λόγω της ύπαρξης άμορφων και κρυσταλλικών περιοχών αλλά και σε πολυμερή που έχουν προστεθεί πλαστικοποιητές. Η θεωρητική ανάλυση του φαινομένου οδηγεί στην προσθήκη ενός ακόμα όρου στην διηλεκτρική σταθερά η οποία περιγράφεται από τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad 4.47$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\sigma}{\varepsilon_0\omega} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad 4.48$$

Όπου ε_s , ε_{∞} οι τιμές του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς σε χαμηλές και υψηλές συχνότητες, σ η αγωγιμότητα του πρόσθετου, τ ο χρόνος χαλάρωσης, ω η κυκλική συχνότητα του πεδίου και ε_0 η διηλεκτρική σταθερά του κενού. Οι ποσότητες ε_s , ε_{∞} , σ είναι συναρτήσεις της διαπερατότητας, της αγωγιμότητας και του κλάσμα όγκου των συστατικών. Υπολογίζονται βάση των παρακάτω εξισώσεων: [24]

$$\varepsilon_s = \frac{\sum_i v_i \varepsilon'_i / \sigma_i^2}{\left(\sum_i \frac{v_i}{\sigma_i}\right)^2} \quad 4.49$$

$$\varepsilon_{\infty} = \frac{1}{\sum_i v_i / \varepsilon'_i} \quad 4.50$$

$$\sigma = \frac{1}{\sum_i v_i / \sigma_i} \quad 4.51$$

4.6. Αποθήκευση ενέργειας σε διηλεκτρικά

Στην σημερινή εποχή η ενέργεια αποτελεί πολύ σημαντικό θέμα σε παγκόσμια κλίμακα. Η αποθήκευση, η μετατροπή, η παραγωγή και μετάδοση ενέργειας είναι θέματα υψηλής σημασίας. Τα διηλεκτρικά υλικά είναι κατάλληλα για την αποθήκευση ενέργειας λόγω της ικανότητας να πολωθούν και να αυξήσουν τη χωρητικότητα ενός συστήματος με αποτέλεσμα την αποθήκευση φόρτισης. Η πυκνότητα ενέργειας ή ενέργεια ανά μονάδα όγκου διηλεκτρικού προσδιορίζεται από την σχέση:

$$U = \int_{D_{max}}^0 E dD \quad 4.52$$

Όπου E η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου, D η ηλεκτρική μετατόπιση και D_{max} η μέγιστη τιμή της που αντιστοιχεί στην υψηλότερη τιμή του πεδίου. Για γραμμικά διηλεκτρικά υλικά παίρνει την ακόλουθη μορφή:

$$U = \frac{1}{2}DE = \frac{1}{2}\epsilon_0\epsilon'E^2 \quad 4.53$$

Από την εξίσωση διεξάγεται το συμπέρασμα ότι η αποθηκευμένη ενέργεια είναι συνάρτηση του εφαρμοζόμενου πεδίου και αυξάνει δραστικά με αύξηση του E . Ωστόσο το ηλεκτρικό πεδίο αντιπροσωπεύει τις συνθήκες που επιβάλλονται στο σύστημα και δεν σχετίζεται με το διηλεκτρικό υλικό. Επομένως υπό τις ίδιες συνθήκες, τη βέλτιστη ικανότητα αποθήκευσης ενέργειας έχει το υλικό με την υψηλότερη διηλεκτρική σταθερά. Από την άλλη η μέγιστη αποθηκευμένη ενέργεια που καθορίζεται από το ηλεκτρικό πεδίο περιορίζεται από την διηλεκτρική κατάρρευση του υλικού. Η διηλεκτρική κατάρρευση περιγράφει το φαινόμενο κατά το οποίο η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου προσδίδει επαρκή κινητική ενέργεια σε ένα ηλεκτρόνιο ώστε αυτό να είναι ικανό, κατά τη σύγκρουση του με άλλα ηλεκτρόνια, να τα παρασύρει από τη θέση τους. Με αυτόν τον τρόπο δημιουργείται ένα φαινόμενο χιονοστιβάδας που είναι αρκετά βίαιο ώστε να προκαλέσει μόνιμη βλάβη στο υλικό. [24]

Η σχέση 4.42 μπορεί να κανονικοποιηθεί ως προς τις διαστάσεις του εκάστοτε δοκιμίου (d =πάχος δοκιμίου) και της εφαρμοζόμενης τάσης V_0 . [38]

$$\langle u \rangle = \frac{1}{2}\epsilon_0 \cdot \epsilon' \cdot \left(\frac{V_0}{d}\right)^2 \quad 4.54$$

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 5 «Σκοπός της εργασίας»

Τα τελευταία έτη, με την εξέλιξη της τεχνολογίας, η παραγωγή ενέργειας μέσω ανανεώσιμων πηγών γίνεται όλο και πιο ανταγωνιστική, ως προς το κόστος, σε σύγκριση με τους συμβατικούς σταθμούς παραγωγής ενέργειας. Σε ορισμένες χώρες είναι οικονομικά αποδοτικότερη η κατασκευή νέων αιολικών και φωτοβολταϊκών πάρκων από τη συντήρηση υπαρχόντων εγκαταστάσεων που βασίζονται στα ορυκτά καύσιμα. Επομένως ένα μεγάλο ποσοστό των επενδυτών στρέφεται προς την κατασκευή νέων πράσινων εγκαταστάσεων. Υπολογίζεται ότι το 33% της συνολικά εγκατεστημένης ισχύος στον κόσμο στηρίζεται σε πράσινες τεχνολογίες. Ωστόσο έχουν τεθεί σε λειτουργία, σε παγκόσμια κλίμακα, προγράμματα με σκοπό την περαιτέρω αύξηση της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με βάση τα φωτοβολταϊκά πάνελ. [42]

Δεδομένου ότι τα φωτοβολταϊκά πάνελ έχουν ένα χρόνο ζωής που ανέρχεται στα 25 χρόνια, αναμένεται ότι την επόμενη δεκαετία θα αποσυρθούν από τις υπάρχουσες εγκαταστάσεις χιλιάδες τόνοι φωτοβολταϊκών ως απόβλητα. Ο ακατάλληλος χειρισμός των αποβλήτων (c-Si PV) μπορεί να προκαλέσει περιβαλλοντικά προβλήματα. Λόγω της περιεκτικότητας του μόλυβδου στα πάνελ, η οποία υπερβαίνει τα επιτρεπτά όρια για την διάθεση τους σε χώρους υγειονομικής ταφής αδρανών αποβλήτων, ενώ η απόθεση τους σε συνήθεις χώρους υγειονομικής ταφής θα οδηγήσει στην απώλεια πολύτιμων υλικών που μπορούν δυνητικά να επαναχρησιμοποιηθούν. Επομένως είναι σημαντική η διερεύνηση μεθόδων ανακύκλωσης των πρώτων υλών των φωτοβολταϊκών πάνελ για την επαναχρησιμοποίηση τους ώστε η βιομηχανία να είναι προετοιμασμένη για τον χειρισμό τους. [43]

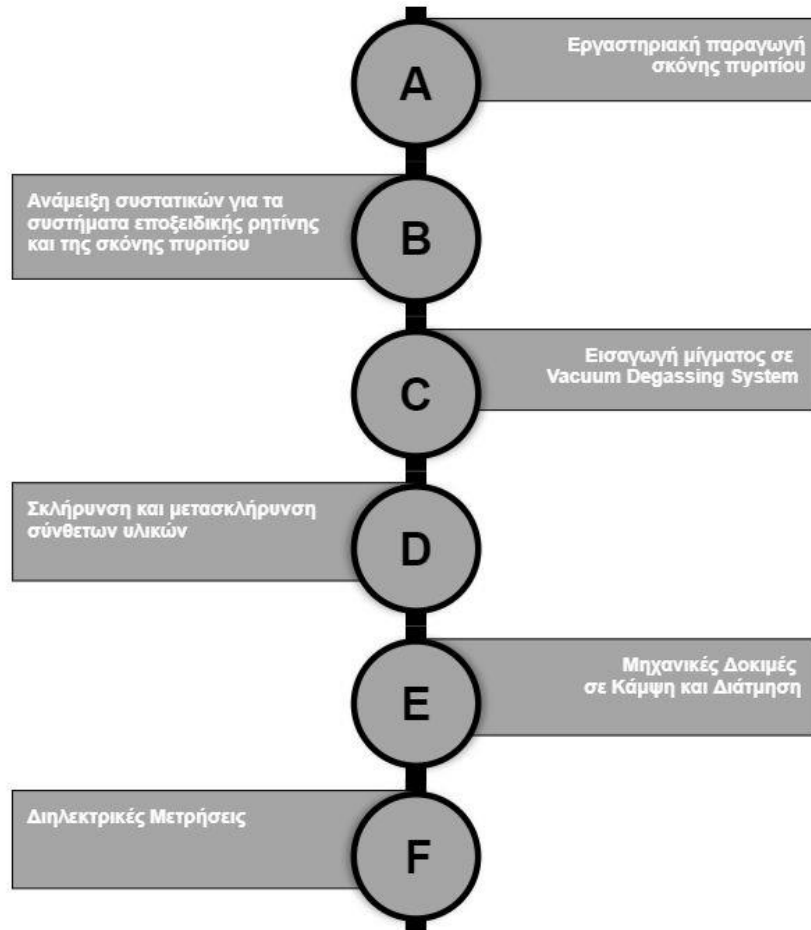
Σκοπός της εργασίας είναι να μελετηθεί η δυνατότητα χρήσης του πυριτίου που περιέχεται στα ηλιακά κύτταρα των φωτοβολταϊκών πάνελ τέλους ζωής για την αύξηση της διηλεκτρικής σταθεράς πολυμερικών υλικών μέσω της κατασκευής σύνθετων υλικών. Επιπλέον θα εξεταστεί η επίδραση της συγκέντρωσης του πυριτίου σε συνάρτηση με την μεταβολή της διηλεκτρικής σταθεράς στο σύνθετο υλικό.

Ως μήτρα θα χρησιμοποιηθούν δύο διαφορετικές εμπορικές εποξειδικές ρητίνες, δύο (ρητίνη-σκληρυντής) ή τριών (ρητίνη-σκληρυντής-επιταχυντής) συστατικών κι ως μέσο ενίσχυσης εργαστηριακά παραγόμενο άμορφο πρόσθετο πυριτίου. Τα δύο συστήματα εποξειδικών ρητινών που εξετάζονται διαφέρουν ως προς τις ιδιότητες τους λόγω του διαφορετικού πολυμερούς που σχηματίζουν μετά την ολοκλήρωση της σκλήρυνσης. Λόγω της χημικής δομής οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης διαφέρουν για τα δύο συστήματα ενώ απαιτούνται διαφορετικές συνθήκες για την ολοκλήρωση της σκλήρυνσης των ρητινών. Συγκεκριμένα το πρώτο σύστημα σκληραίνει σε θερμοκρασία δωματίου ενώ το δεύτερο σύστημα, κατά αντιστοιχία, απαιτεί υψηλότερες θερμοκρασίες καθώς και μια διαδικασία μετασκήρυνσης. Οι συγκεντρώσεις που θα εξεταστούν είναι 2.5%, 5%, 7.5% και 10% w/w πρόσθετο πυριτίου σε ρητίνη. Οι περιεκτικότητες επιλέχθηκαν βάσει προηγούμενων ερευνών σε σύνθετα υλικά με εγκλείσματα που είχαν παρεμφερή ιδιότητες με το πυρίτιο.

Η επιτυχία των σύνθετων υλικών θα ερευνηθεί μέσω Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας Ευρέως Φάσματος (BDS) ενώ θα μελετηθεί η αντοχή τους σε κάμψη και σε διάτμηση. Ακολουθούν τα Σχήματα 19 και 20 όπου παρουσιάζονται το διάγραμμα ροής για την επεξεργασία της πρώτης ύλης και για την κατασκευή και τις δοκιμές των σύνθετων υλικών.



Σχήμα 19: Διάγραμμα ροής για την επεξεργασία της πρώτης ύλης



Σχήμα 20: Διάγραμμα ροής για την κατασκευή των σύνθετων υλικών για τις μηχανικές και διηλεκτρικές μετρήσεις

Κεφάλαιο 6 «Παρασκευή Πρόσθετου Πυριτίου και Σύνθετων Υλικών»

6.1. Εισαγωγή

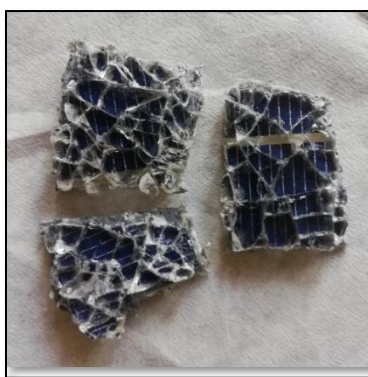
Σκοπός αυτού του κεφαλαίου είναι η περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε, ώστε να κατασκευαστούν τα δοκίμια εποξειδικής ρητίνης με εγκλεισμένο πυρίτιο. Το πρώτο στάδιο αφορά την ανάκτηση της πρώτης ύλης από τα φωτοβολταϊκά πάνελ μέσω διαχωρισμού αυτής από τα υπόλοιπα στρώματα. Το δεύτερο στάδιο αποτελεί την μορφοποίηση της πρώτης ύλης στην επιθυμητή κοκκομετρία, ενώ τελευταίο στάδιο αφορά την κατασκευή του σύνθετου υλικού. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε σύνθεση δοκιμών με περιεκτικότητες σε πυρίτιο 2.5%, 5%, 7.5% και 10% w/w.

6.2. Ανάκτηση Πρώτης Ύλης

Την πρώτη ύλη για την ανάκτηση του πυριτίου, αποτελούν τα φωτοβολταϊκά πάνελ πρώτης γενιάς πολυκρυσταλλικού πυριτίου. Τα πάνελ παραλαμβάνονται όπως απεγκαταστάθηκαν από τα φωτοβολταϊκά πάρκα, αποτελούμενα από γυαλί, κόλλα, αντί-ανακλαστική επιφάνεια, φύλλο αλουμινίου, οπισθόφυλλο Tedlar, ηλεκτρόδια και πλακίδια πυριτίου. Η ανάκτηση και μορφοποίηση της πρώτης ύλης πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.

Τεμαχισμός δείγματος

Το επιθυμητό συστατικό (πυρίτιο) βρίσκεται στα ηλιακά κύτταρα του φωτοβολταϊκού πάνελ. Όπως αναφέρθηκε είναι σημαντική η διερεύνηση μεθόδων ανακύκλωσης των πρώτων υλών των φωτοβολταϊκών πάνελ για την επαναχρησιμοποίηση τους σε χρήσιμες εφαρμογές. Λόγω των μεγάλων διαστάσεων του πάνελ, για να είναι ευκολότερη η διαχείριση του, τεμαχίζεται με τη χρήση ψαλιδιού λαμαρίνας σε μικρότερα παραλληλόγραμμα τμήματα διαστάσεων περίπου 3cm·5cm. Κατά τη διαδικασία αυτή, το γυαλί και τα υπόλοιπα στρώματα παρουσιάζουν ακανόνιστη θραύση γεγονός το οποίο δεν μεταβάλλει τη δομή τους.



Σχήμα 21: Τεμαχισμένο φωτοβολταϊκό πάνελ

Διαχωρισμός στρωμάτων

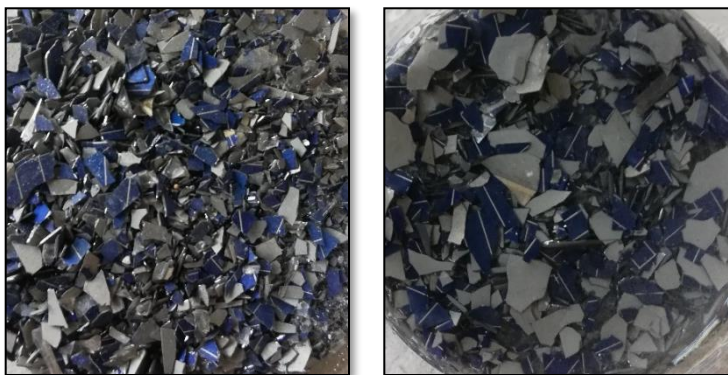
Στη συνέχεια τα τεμάχια που έχουν συλλεχθεί υποβάλλονται σε θερμική κατεργασία ώστε να επιτευχθεί ο διαχωρισμός των στρωμάτων που αποτελούν το πάνελ. Σε προηγούμενο κεφάλαιο εξηγήθηκε η δομή ενός φωτοβολταϊκού πάνελ. Όπως είναι γνωστό, το ηλιακό κελί είναι πολύ καλά

συνδεδεμένο με τις διαφορετικές στρώσεις υλικών που το αποτελούν με αποτέλεσμα ο χειρωνακτικός διαχωρισμός να είναι αδύνατος. Προκειμένου να απομονωθεί το ηλικιακό κύτταρο, τα κομμάτια του πάνελ εισάγονται σε φούρνο ο οποίος λειτουργεί στους 550 °C με τη χρήση πορσελάνινων καψών για 18 λεπτά. Στο χρόνο αυτό πραγματοποιούνται αντιδράσεις καύσης που απομακρύνουν το συγκολλητικό στρώμα EVA, ενώ παράλληλα εξατμίζεται η περιέχουσα υγρασία και όλες οι πτητικές ουσίες. Το τελικό μίγμα αποτελείται από γυαλί, πυρίτιο, ηλεκτροδία και στάχτη που προέκυψε από την καύση του πολυμερούς.

Διαλογή επιμέρους υλικών

Αφού ολοκληρωθεί ο διαχωρισμός των στρωμάτων ακολουθεί διαλογή των επιμέρους υλικών. Σε πρώτο στάδιο χρησιμοποιείται ένα περιστρεφόμενο κόσκινο Trommel το οποίο αποδίδει 3 διαφορετικά κλάσματα. Το πρώτο λεπτό κλάσμα περιέχει το πιο λεπτόκοκκο πυρίτιο, γυαλί και την περισσότερη στάχτη. Στο δεύτερο κλάσμα απομονώνονται τα μεγαλύτερα σωματίδια πυριτίου, γυαλιού και των ηλεκτροδίων ενώ το τρίτο αποτελείται κυρίως από μεγάλα μεγέθους κομμάτια γυαλιού και ηλεκτροδίων.

Στη συνέχεια πραγματοποιείται μια διαλογή μέσω οπτικής παρατήρησης, ώστε από τα τρία κλάσματα να απομονωθεί το πυρίτιο ενώ απομακρύνονται τμήματα γυαλιού και ηλεκτροδίων που συμπαρασύρθηκαν. Τη διαλογή ακολουθεί καθαρισμός του συλλεχθέντος πυριτίου με άφθονο απιονισμένο νερό, για να απομακρυνθούν υπολείμματα στάχτης. Επιπλέον οι νιφάδες πυριτίου εκπλένονται με ακετόνη για την απομάκρυνση τυχόν εναπομεινάντων οργανικών ακαθαρσιών. Η μορφή των δύο κλασμάτων είναι η παρακάτω:



Σχήμα 22: Αριστερά το πρώτο κλάσμα και δεξιά το δεύτερο κλάσμα μίγματος πυριτίου-γυαλιού μετά τον καθαρισμό

Τελική μορφοποίηση πυριτίου

Το πυρίτιο από τη μορφή που λαμβάνεται στο Σχήμα 22 απαιτείται να αποκτήσει μορφή σκόνης ώστε να προστεθεί στη πολυμερική μήτρα και να κατανεμηθεί ομοιόμορφα. Για να πραγματοποιηθεί αυτή η μορφοποίηση, μικρές ποσότητες του πυριτίου λειοτριβούνται με τη χρήση πορσελάνινου ιγδίου. Πριν την λειοτρίβηση, εκτελείται ένα τελευταίο στάδιο χειρωνακτικής απομάκρυνσης τμημάτων υάλου που παραμένουν στα δύο κλάσματα και πραγματοποιείται συγχώνευση αυτών. Η διαδικασία εκτελείται με προσοχή ώστε όλη η μάζα των νιφάδων πυριτίου να γίνουν σκόνη. Η λειοτρίβηση εκτελείται για όλη τη μάζα πυριτίου που ανακτήθηκε στα προηγούμενα βήματα. Επομένως η τελική μορφή του πρόσθετου, όπως αυτό θα χρησιμοποιηθεί για τη παρασκευή δοκιμών είναι η ακόλουθη:

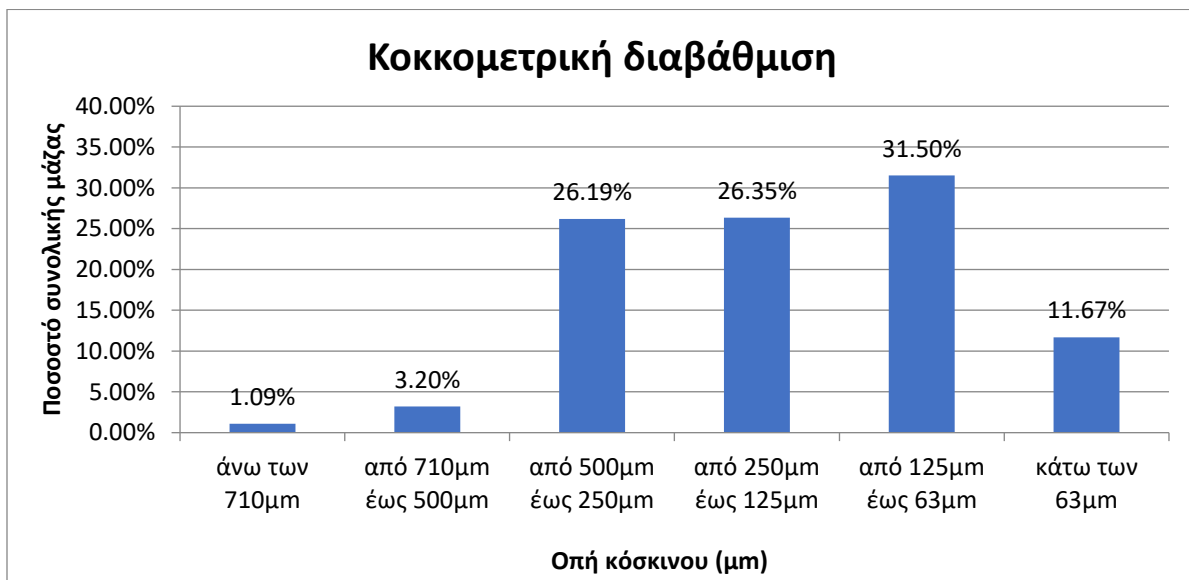


Σχήμα 23: Τελική μορφή σκόνης πυριτίου με προσμίξεις

Στόχος της εργασίας αποτελεί η αξιοποίηση το πυριτίου από τα φωτοβολταϊκά πάνελ με τη χρήση απλών διεργασιών οι οποίες δεν περιλαμβάνουν στάδια με επικίνδυνα απόβλητα, ή τα οποία ανεβάζουν το συνολικό κόστος της διεργασίας. Επομένως δεν πραγματοποιήθηκε κάποια χημική τροποποίηση των νιφάδων πυριτίου που παρασκευάστηκαν στο προηγούμενο στάδιο ή της σκόνης αυτού του σταδίου.

Ανάλυση διαμέτρου σωματιδίων

Οι ιδιότητες των σύνθετων υλικών επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από την μορφή του πρόσθετου που χρησιμοποιείται επομένως πραγματοποιείται μέτρηση της κατανομής του μεγέθους των σωματιδίων πυριτίου που παρήχθησαν σε προηγούμενα βήματα. Για την ανάλυση αυτή χρησιμοποιήθηκαν κόσκινα διαφορετικών διαμέτρων. Συγκεκριμένα εξετάστηκαν τα ποσοστά του δείγματος που ανήκουν σε διαμέτρους μεγαλύτερες από 710 μm , 500 μm , 250 μm , 125 μm , 63 μm και κάτω από την τελική διάμετρο. Τα αποτελέσματα είναι τα ακόλουθα:



Σχήμα 24: Διάγραμμα διερχόμενου ποσοστού σε σχέση με την οπή του κόσκινου

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα στο Σχήμα 14, το 95.71% της μάζας έχει διάμετρο μικρότερη από 500μm ενώ το 11.67% διάμετρο μικρότερη από 63μm. Η ανάλυση αυτή υποδεικνύει ότι υπάρχει μια κατανομή μεγεθών η οποία θα επηρεάσει τις ιδιότητες του σύνθετου υλικού ανάλογα με τη διασπορά τους στη μήτρα.



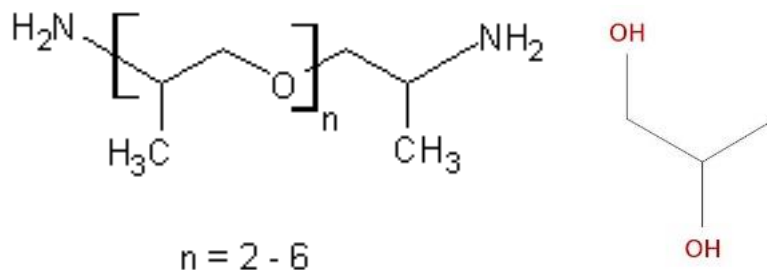
Σχήμα 25: Επιμέρους ποσοστά μάζας πυριτίου με φθίνουσα διάμετρο

6.3. Κατασκευή σύνθετου υλικού

Η παρασκευή των δοκιμών πραγματοποιήθηκε στην Ερευνητική Μονάδα Προηγμένων Σύνθετων, Νάνο-Υλικών και Νανοτεχνολογίας της σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. . Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα εξής:

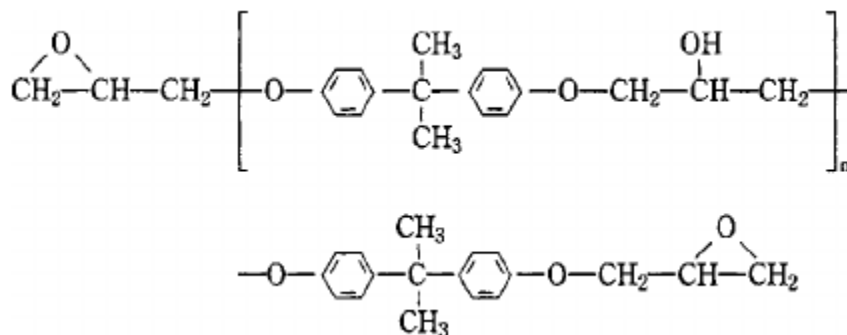
- Εμπορικά διαθέσιμη ρητίνη (Resoltech advanced technology resins, 1050), δομικό εποξειδικό σύστημα πλαστικοποίησης (συμβολισμός: resA). Η σκλήρυνση της πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες 18-25°C με χρόνο ζελαρίσματος τις 4 ώρες και 30 λεπτά. Πρόκειται για παχύρευστο ιριδίζον υγρό.
- Σκληρυντή βραδείας λειτουργίας (Resoltech advanced technology resins, 1054S) σε αναλογία βάρους 100 : 35 (συμβολισμός: resB). Οπτικά αποτελεί ένα λεπτόρρευστο αδιαφανές υγρό.
- Εμπορικά διαθέσιμη ρητίνη (Araldite LY 556,) θερμοσκληρυνόμενο σύστημα εποξειδικής μήτρας (συμβολισμός: arA). Η σκλήρυνση επιτυγχάνεται με θέρμανση στους 80 °C για 4 ώρες μετά την ανάμειξη όλων των συστατικών σε αναλογία κατά βάρος 100:90:0.5 και απαιτείται διαδικασία μετασκλήρυνσης στους 120 °C για άλλες 4 ώρες. Πρόκειται για ένα αυξημένου ιξώδους, ελαφρώς κίτρινο υγρό.
- Ανιδρύτες σκληρυντής (Aradur 917, Huntsman, συμβολισμός: arB). Αποτελεί ένα αδιαφανές, λεπτόρρευστο υγρό.
- Επιταχυντής ιμιδαζόλης (Accelerator DY 070, Huntsman, συμβολισμός: arC).
- Πυρίτιο με προσμίξεις αλουμινίου, γυαλιού και στάχτης σε μορφή σκόνης όπως παράχθηκε εργαστηριακά

Λόγω της χρησιμότητας του στις διερευνήσεις των διηλεκτρικών ιδιοτήτων παρατίθενται οι χημικές ενώσεις των παραπάνω συστατικών.

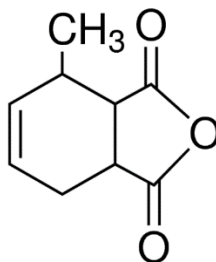


Σχήμα 26: Resoltech advanced technology resins, 1054S, Reaction products of di-, tri- and tetra-propoxyated propane-1,2-diol with ammonia (αριστερά) και propane-1,2-diol (δεξιά) [44]

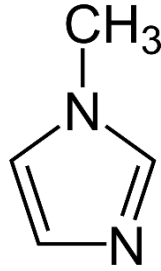
Βάσει του Δελτίου Δεδομένων Ασφαλείας προσδιορίζεται ότι η παραπάνω χημική ένωση αποτελεί το 40-80% του μίγματος στην εμπορική συσκευασία. Βάσει αυτού του ποσοστού καθώς και των υπόλοιπων χημικών ουσιών που αναγράφονται οι οποίες επίσης φέρουν υδροξύλια, εκτιμάται ότι στο τελικό πολυμερές της εποξειδικής ρητίνης Resoltech θα υπάρχουν πολικά μόρια υδροξυλίου (-OH). Αυτά θα μπορούν να ακολουθήσουν τις εναλλαγές του εξωτερικά επιβαλλόμενου πεδίου. [45]



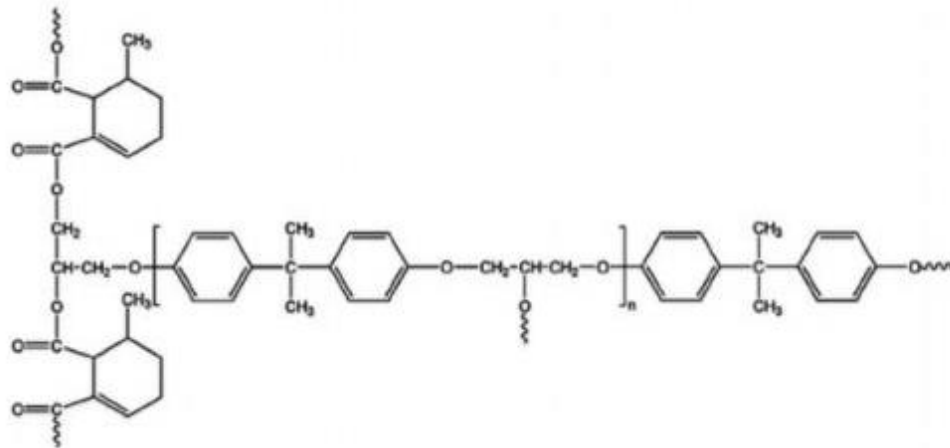
Σχήμα 27: Araldite LY 556 και Resoltech advanced technology resins, 1050 [46]



Σχήμα 28: Aradur 917, Huntsman: Methyl-tetrahydrophthalic anhydride [47]



Σχήμα 29: Accelerator DY 070, Huntsman: 1-methylimidazole [48]



Σχήμα 30: Θερμοσκληρυμένη εποξειδική ρητίνη [49]

Για την πραγματοποίηση των μηχανικών και διηλεκτρικών μετρήσεων κατασκευάζονται δοκίμια με διαφορετικές περιεκτικότητες ώστε να γίνει έλεγχος της επιρροής της συγκέντρωσης του πυριτίου σε δύο τύπους εμπορικής εποξειδικής ρητίνης. Συγκεκριμένα οι περιεκτικότητες που θα εξεταστούν είναι 2.5%, 5%, 7.5% και 10% w/w γραμμάρια πυριτίου σε γραμμάρια ρητίνης. Οι ρητίνες που εξετάζονται θα αποκαλούνται Resoltech και Araldite ανάλογα με τον κατασκευαστή τους ή το όνομα της κύριου συστατικού.

Αρχικά προετοιμάστηκαν τα δοκίμια που θα χρησιμοποιηθούν για τις μετρήσεις των διηλεκτρικών ιδιοτήτων. Τα καλούπια που χρησιμοποιήθηκαν (STRUERS [50]) ήταν κυλινδρικής μορφής με διάμετρο 25mm. Το εσωτερικό του καλουπιού επικαλυπτόταν με ελάχιστη ποσότητα κεριού (Spacewax 300, JostChemicals), ώστε να είναι εύκολη η αφαίρεση του δοκιμίου όταν είναι έτοιμο, και συμπληρωνόταν με το μίγμα περίπου ως το ύψος των 4mm. Οι απαραίτητες ποσότητες πρώτων υλών για την παρασκευή των δοκιμίων Resoltech υπολογίζονται με βάση τα 30 γραμμάρια εποξειδικής ρητίνης. Λαμβάνοντας υπόψη την αναλογία ρητίνης και σκληρυντή που υπαγορεύει ο κατασκευαστής (100:35), για 30g εποξειδικής απαιτούνται 22.22g resA και 7.78g resB. Ομοίως στην περίπτωση της Araldite (100:90:0.5) με βάση τα 10 γραμμάρια εποξειδικής ρητίνης απαιτούνται 5.25gr arA, 4.72gr arB και 0.02gr arC. Για την παρασκευή του δοκιμίου με 2.5% περιεκτικότητα σε πυρίτιο προστίθενται 0.75gr της σκόνης στην Resoltech και 0.25gr στην Araldite.

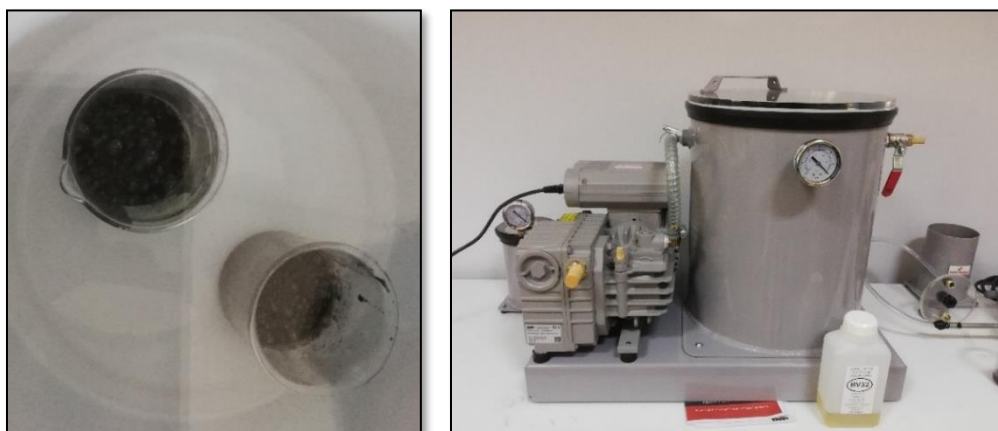
Στη συνέχεια σε διαφορετικά ποτήρια ζέσεως αποχύνονται τα συστατικά για την κάθε εποξειδική ρητίνη και προστίθεται η σκόνη πυριτίου. Το μίγμα αναδεύεται μέχρι να ομοιογενοποιηθεί και να

διασπαρθεί σε όλο τον όγκο το πυρίτιο χρησιμοποιώντας μια σπάτουλα. Σημειώνεται ότι με την ανάδευση γίνεται αισθητή η πτώση του ιξώδους του μίγματος καθώς το συστατικό Α είναι πιο παχύρευστο, αρχικά, από το συστατικό Β για τις δύο ρητίνες.



Σχήμα 31: (α) Μίγμα Resoltech 2.5% (β) Μίγμα Resoltech 10%

Έπειτα το ποτήρι ζέσεως τοποθετείται στην κλίση ενός Vacuum Degassing System (EASYCOMPOSITES.UK). Το σύστημα εφαρμόζει χαμηλό κενό αέρος (10^{-4} Pascal) με αποτέλεσμα οι φυσαλίδες αέρα οι οποίες έχουν εγκλωβιστεί στο μίγμα (λόγω της ανάδευσης) να απομακρύνονται από το δοκίμιο μέσω της διαφοράς πίεσης. Ο εγκλωβισμένος αέρας που τείνει να διαφύγει από το μίγμα προκαλεί σημαντική διόγκωση υπό τη μορφή φυσαλίδων οπότε είναι απαραίτητο να υπάρχει επαρκές περιθώριο ώστε να μην υπερχειλίσει το μίγμα. Η απαέρωση έχει ολοκληρωθεί όταν παύσουν να αναβλύζουν φυσαλίδες από το δείγμα.

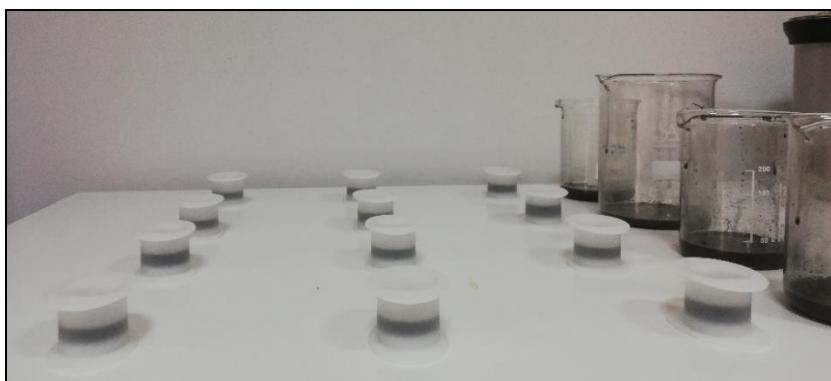


Σχήμα 32: (α) Φωτογραφία μιγμάτων κατά την απαέρωση (β) Vacuum Degassing System

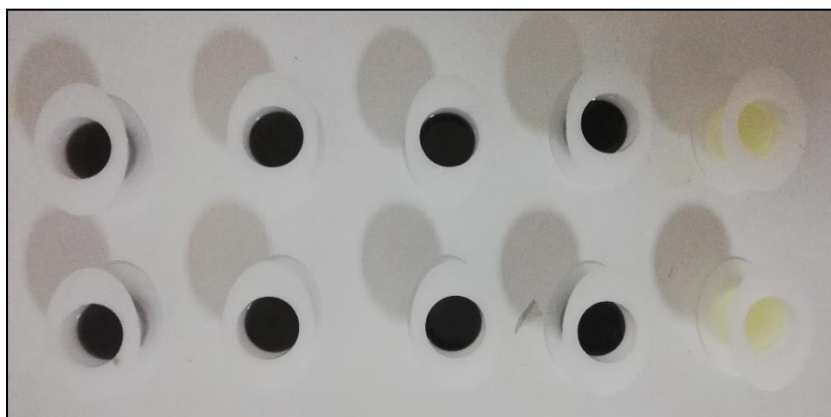
Τέλος τα μίγματα αναδεύονται δυο φορές με τη σπάτουλα προσεκτικά ώστε να μη εισαχθεί αέρας και τα καλούπια συμπληρώνονται με το μίγμα ως το κατάλληλο ύψος. Ο σκοπός της ανάδευσης μετά την απαέρωση είναι η διασπορά του πυριτίου μέσα στο μίγμα καθώς καθιζάνει λόγω διαφοράς στην πυκνότητα. Η διαδικασία επαναλήφθηκε για όλες τις συγκεντρώσεις πυριτίου για τους δύο τύπους ρητίνης.

Πίνακας 1: Ποσότητες πυριτίου για κάθε μίγμα διηλεκτρικών δοκιμών

Διηλεκτρικά Δοκίμια	Resoltech	Araldite
Περιεκτικότητα	Πυρίτιο (gr) για 30gr ρητίνης	Πυρίτιο (gr) για 10gr ρητίνης
2.50%	0.75	0.25
5%	1.5	0.5
7.50%	2.25	0.75
10%	3	1



Σχήμα 33: Φωτογραφία δοκιμών Resoltech για διηλεκτρικές μετρήσεις



Σχήμα 34: Φωτογραφία δοκιμών Araldite για διηλεκτρικές μετρήσεις

Τα μίγματα της Resoltech παραμένουν στα καλούπια για μια εβδομάδα προκειμένου να ολοκληρωθεί η διαδικασία της σκλήρυνσης και της μετάσκληρυνσης σε θερμοκρασία δωματίου (25 °C). Η σκλήρυνση της ρητίνης Araldite γίνεται σε φούρνο στους 80 °C για 4 ώρες. Με την ολοκλήρωση της διαδικασίας της σκλήρυνσης τα δείγματα αφαιρούνται από τα καλούπια. Στη συνέχεια πραγματοποιείται μια διαδικασία μετασκλήρυνσης όπου τα δείγματα εισάγονται στους 120°C για άλλες 4 ώρες. Λόγω επιφανειακής τάσης τα δοκίμια παρουσιάζουν μια καμπυλότητα στην ελεύθερη επιφάνεια. Επομένως κάθε δοκίμιο λειοτριβείται με τη χρήση γυαλόχαρτων, ώστε οι δύο όψεις να είναι επίπεδες (όπως απαιτείται από την διάταξη που θα χρησιμοποιηθεί για τις μετρήσεις των διηλεκτρικών ιδιοτήτων).



Σχήμα 35: Αρχική και τελική μορφή δοκιμίων διηλεκτρικών μετρήσεων

Από το Σχήμα 34 είναι εμφανής η οπτική διαφορά στην διαύγεια που έχουν τα δοκίμια πριν και μετά την λειοτρίβιση. Η ιδιότητα περιγράφει την αντανάκλαση του φωτός σε μια κατοπτρική διεύθυνση. Οι παράγοντες που την επηρεάζουν είναι ο δείκτης διάθλασης του υλικού, η γωνία πρόσπτωσης του φωτός και η επιφανειακή τοπογραφία. Επικεντρώνοντας την μελέτη στην επιφανειακή τοπογραφία, καταλήγει κανείς στο συμπέρασμα ότι κατά τη σκλήρυνση το πυρίτιο συγκεντρώνεται στα κατώτερα στρώματα του σύνθετου υλικού (λόγω διαφοράς πυκνότητας), με αποτέλεσμα η επιφάνεια να αποτελείται κυρίως από τη ρητίνη. Δεδομένου ότι υπάρχουν λιγότερα μόρια πυριτίου που απορροφούν το φως στη αρχική επιφάνεια είναι λογικό να παρατηρηθεί αυτή η διαφορά. [51]

Η παρασκευή των μιγμάτων για τα δοκίμια που θα χρησιμοποιηθούν για την μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων των σύνθετων υλικών βασίστηκε σε παρόμοιες διαδικασίες. Η διαφορά ήταν ότι η συνολική ποσότητα ρητίνης που παρασκευαζόταν σε κάθε περίπτωση ανερχόταν στα 45gr. Η πρώτη δοκιμή με βάση την εποξειδική ρητίνη Resoltech για περιεκτικότητα 2.5% στα 60gr ρητίνης απέδωσε μεγάλη περίσσεια μίγματος οπότε η ποσότητα μειώθηκε στα 45gr για όλα τα υπόλοιπα δοκίμια. Αναλυτικότερα οι ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι ακόλουθες:

Πίνακας 2: Ποσότητες πυριτίου για κάθε μίγμα μηχανικών δοκιμίων

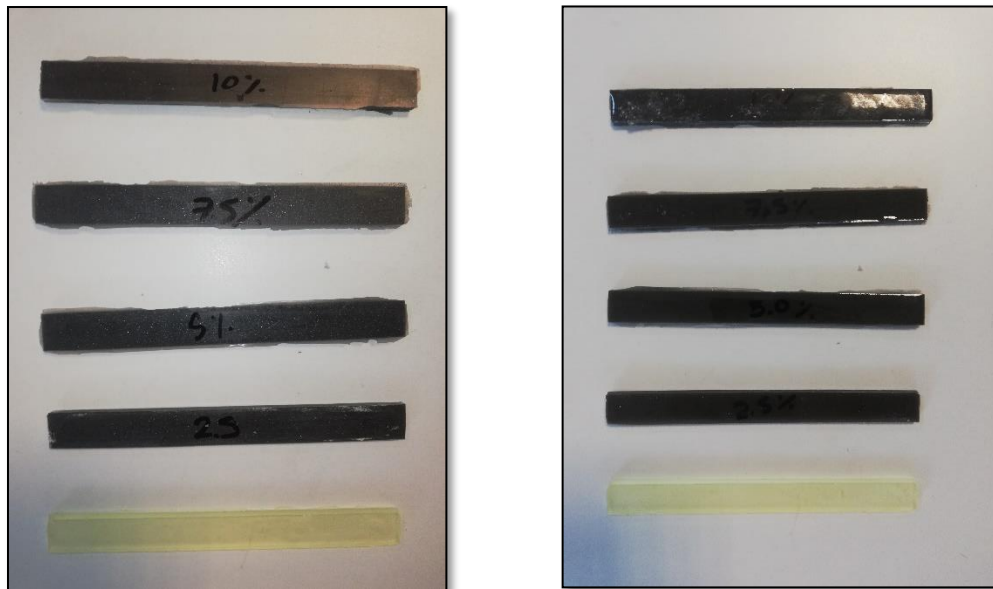
Μηχανικά Δοκίμια	Resoltech	Resoltech / Araldite
Περιεκτικότητα	Πυρίτιο (gr) για 60gr ρητίνης	Πυρίτιο (gr) για 45gr ρητίνης
2.50%	1.5	1.125
5%	-	2.25
7.50%	-	3.375
10%	-	4.5

Επίσης, για τα δοκίμια για τις μηχανικές δοκιμές χρησιμοποιήθηκε καλούπι, με διαστάσεις: μήκος 127mm, πλάτος 12,7mm και πάχος 3mm. Οι συγκεκριμένες διαστάσεις βασίζονται στα πρότυπα ASTM D790 και ASTM D2344 [52], [53].



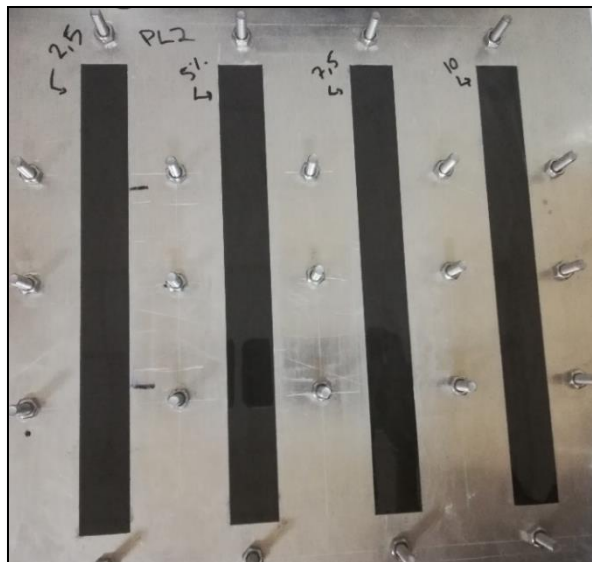
Σχήμα 36: Φωτογραφία καλούπιου για μηχανικές μετρήσεις με Araldite 7.5%

Επίσης τα δοκίμια παρουσιάζουν την ίδια διαύγεια στην όψη της ελεύθερης επιφάνειας. Η τελική μορφή των δοκιμίων είναι όπως φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 36:



Σχήμα 37: (α) Πίσω όψη δοκιμίων Resoltech (β) Όψη ελεύθερης επιφάνειας δοκιμίων Resoltech

Αξίζει να σημειωθεί ότι διαπιστώθηκαν διαφορετικές συμπεριφορές ανάμεσα στις δύο ρητίνες κατά τη διάρκεια της απαέρωσης, καθώς και με βάση την περιεκτικότητά τους σε πυρίτιο. Η ρητίνη Resoltech παρουσίασε εντονότερα φαινόμενα διόγκωσης από ότι η ρητίνη Araldite, διότι το μίγμα ήταν μεγαλύτερου ιξώδους. Εντονότερη διόγκωση όμως διακρίθηκε στη συμπεριφορά και των δύο ρητινών, όσο αυξανόταν η περιεκτικότητα σε πυρίτιο, διότι σχηματιζόντουσαν περισσότερα και μεγαλύτερα κενά αέρα λόγω των επιφανειών του πρόσθετου. Μετά την ανάδευση και την απόχυση των ρητινών στα καλούπια δεν παρατηρήθηκε ευδιάκριτη διαφορά στον χρωματισμό τους.



Σχήμα 38: Φωτογραφία που αποσκοπεί στην ανάδειξη του χρώματος των δοκιμών

Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι το πυρίτιο κατά την διαδικασία της απαέρωσης κατακάθεται στον πυθμένα του υποδοχέα. Παρά την ανάδευση, αναμένεται ότι θα υπάρχει διαφορά στην περιεκτικότητα πυριτίου ανάμεσα στο πρώτο δοκίμιο και στο πέμπτο, επειδή μεγαλύτερη ποσότητα του πυριτίου καθιζάνει στον πυθμένα του υποδοχέα και συνεπώς μεγαλύτερη ποσότητα θα συμπαρασυρθεί κατά την δημιουργία του τετάρτου και του πέμπτου δείγματος .

Πίνακας 3: Ονοματολογία δοκιμών

A/A	Μήτρα	Αναλογία Βάρους Ανάμειξης	% w/w πυριτίου
ResREF	Resoltech	100: 35	0%
Res2.5			2.50%
Res5			5%
Res.7.5			7.50%
Res10			10%
AralREF	Araldite	100: 90: 0.5	0%
Aral2.5			2.50%
Aral5			5%
Aral7.5			7.50%
Aral10			10%

Κεφάλαιο 7 «Μηχανικές Ιδιότητες Σύνθετων Υλικών»

7.1. Γενικά

Οι μηχανικές ιδιότητες των σύνθετων υλικών εξαρτώνται άμεσα από τη δομή και τη σύσταση αυτού. Γενικά τα σύνθετα υλικά που αποτελούνται από πολυμερή με σωματιδιακή ενίσχυση κατασκευάζονται στη βιομηχανία για λόγους κόστους ή για τη σταθερότητα κάποιων χαρακτηριστικών. Τα σωματίδια που είναι διαθέσιμα στο εμπόριο καλύπτουν εύρος μεγεθών και σχημάτων τα οποία μπορούν να διαφέρουν σημαντικά, όπως αναλύθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο.

Η αντοχή ενός σύνθετου υλικού της παραπάνω κατηγορίας εξαρτάται από την κοκκομετρία και τη μορφή της σωματιδιακής ενίσχυσης και της μήτρας, την σκληρότητα του υλικού της μήτρας και, σε ορισμένες περιπτώσεις, την σκληρότητα του ίδιου του ενισχυτικού μέσου. Ωστόσο η γενική ιδέα είναι ότι οι μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών δεν επηρεάζονται από τη σωματιδιακή ενίσχυση παρά μόνο σε κάποιες ιδιαίτερες περιπτώσεις. Επομένως η μελέτη της συμπεριφοράς του σύνθετου υλικού επικεντρώνεται στα χαρακτηριστικά του πολυμερούς όπως η ψαθυροτήτα του.

Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν ψαθυρά εύθραυστα πολυμερή όπως οι εποξειδικές ρητίνες και οι ακόρεστοι πολυεστέρες που παρουσιάζουν σχετικά μικρές επιμηκύνσεις θραύσης η οποία επιτυγχάνεται με χαμηλές ενέργειες, για τις εποξειδικές το μέτρο θραύσης κυμαίνεται στα 25 με 85 MPa. Στην περίπτωση τους, οι εφελκυστικές και καμπτικές τάσεις προκαλούν πολύ μικρές παραμορφώσεις πριν την εμφάνιση θραύσης. Με την προσθήκη σωματιδίων ενίσχυσης συνήθως μειώνεται η τάση θραύσης σε εφελκυσμό και σε κάμψη, ενώ αυξάνεται η τάση διαρροής σε θλίψη και βελτιώνεται το μέτρο ελαστικότητας.

Στην δεύτερη κατηγορία συνθέτων ανήκουν ημικρυσταλλικά πολυμερή τα οποία έχουν την εγγενή ικανότητα να απορροφούν μεγάλα ποσά ενέργειας κατά τη θραύση, ενώ η προσθήκη σωματιδίων οδηγεί στην μείωση της δυσκαμψίας τους. [54]

Παρατίθενται κάποια παραδείγματα αντοχής σε κάμψη, ευρέως χρησιμοποιούμενων υλικών ώστε να γίνει αντιληπτή η κατάταξη των εποξειδικών ρητινών.

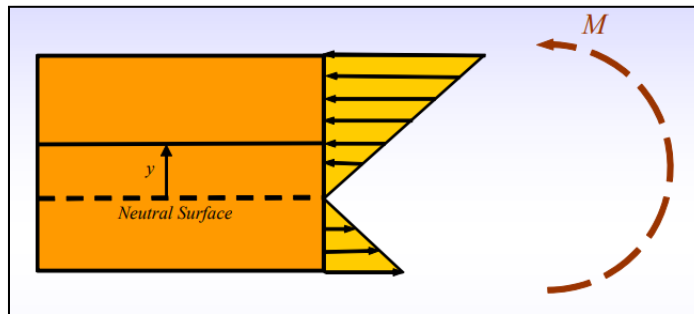
Πίνακας 4: Αντοχή σε κάμψη κοινών υλικών [55]

Υλικό	σ (MPa)
Εποξειδικές Ρητίνες	25-85
Γυαλί	50
Ξύλο Πεύκου	40
Σκληρός Ορείχαλκος	400

7.2. Δοκιμή σε κάμψη

Η δοκιμασία κάμψεως αποτελεί μια στατική δοκιμασία. Προέρχεται από την επίδραση ροπής κάμψης πάνω σε ένα στερεό σώμα, η οποία μπορεί να δημιουργείται είτε από την δράση μιας διατμητικής δύναμης είτε από την επενέργεια μια συγκεντρωμένης ροπής κάμψης. Οι δυνάμεις ασκούνται κάθετα στον οριζόντιο άξονα του δοκιμίου και προκαλούν καμπύλωση αυτού. Συγκεκριμένα

οι αξονικές γραμμές κάπτονται σε κυκλικά τόξα, ενώ οι εγκάρσιες γραμμές παραμένουν ευθείες. Κατά την κάμψη υπάρχουν αξονικές γραμμές που ούτε εφελκύνονται ούτε θλίβονται. Οι γραμμές αυτές αποτελούν την ουδέτερη επιφάνεια ή ουδέτερο άξονα, ενώ εκατέρωθεν αυτής, η δοκός καταπονείται σε εφελκυσμό ή θλίψη. Ο ουδέτερος άξονας προσδιορίζεται βάσει του τρίτου νόμου του Νεύτωνα, ο οποίος προβλέπει ότι για να υπάρχει ισορροπία σε ένα σώμα πρέπει οι δυνάμεις που του ασκούνται να αλληλοεξουδετερώνονται. Σε κάθε σημείο του καμπτόμενου σώματος οι εξωτερικές δυνάμεις εξουδετερώνονται από εσωτερικές ορθές τάσεις. Η γραμμή όπου μηδενίζονται οι ορθές τάσεις είναι ο ουδέτερος άξονας που χωρίζει τη διατομή σε εφελκυσόμενη και θλιβόμενη περιοχή. Οι μέγιστες τάσεις κατά απόλυτη τιμή εμφανίζονται στις εξωτερικές επιφάνειες ή τις επιφάνειες που απέχουν μέγιστα από την ουδέτερη επιφάνεια. [56] [57] [58]



Σχήμα 39: Κατανομή αξονικών τάσεων με βάση την ουδέτερη επιφάνεια κατά τη δοκιμασία κάμψης [58]

Η μέθοδος που επιλέχθηκε για τον υπολογισμό της αντοχής των δοκιμών σε κάμψη ακολουθεί τα πρότυπα κατά ASTM D790. Κατασκευάστηκαν 5 δοκίμια, όπως θέτει το πρότυπο, με διαστάσεις: μήκος 127mm, πλάτος 12,7mm και πάχος 3mm. Για την διεξαγωγή των μηχανικών δοκιμών χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος τριών σημείων στην οποία το κάθε δοκίμιο στερεοποιείται όπως φαίνεται στα Σχήματα 40 & 41. Το συγκεντρωμένο φορτίο P, που προκαλεί την κάμψη, ασκείται στο μέσο της απόστασης των σημείων στήριξης L_s η οποία είναι ίση με 10cm. Σε κάθε δοκιμή ο υπολογισμός του βέλους κάμψης (x) πραγματοποιήθηκε μέσω ειδικού αναλογικού βελόμετρου, ακριβείας εκατοστού του mm, έως το σημείο όπου παρατηρείται αστοχία του υλικού. Βέλος κάμψης ονομάζεται η μέγιστη βύθιση του φορέα. Από τους κατασκευαστές του οργάνου έχει δοθεί πίνακας βαθμονόμησης με βάση τον οποίο υπολογίζονται οι τιμές ασκούμενης δύναμης (P σε Newton) καθώς και το αντίστοιχο βέλος κάμψης κατά τη θλίψη (δεδομένου ότι ο αισθητήρας του βελόμετρου εφάπτεται με την άνω επιφάνεια που θλίβεται). Με βάση τον πίνακα προκύπτει η σχέση υπολογισμού του φορτίου αστοχίας τόσο για τη δοκιμή σε διάτμηση όσο και την αντοχή σε κάμψη (Σχέση 6.1). [52] [38]

$$P_{max} = 500 + \frac{(1000 - 500) \cdot (x - 31.1)}{62.6 - 31.1} \quad 6.1$$

Όπου x είναι η τιμή του βέλους κάμψης που καταγράφεται στο αναλογικό βελόμετρο κατά τη θραύση του δείγματος.

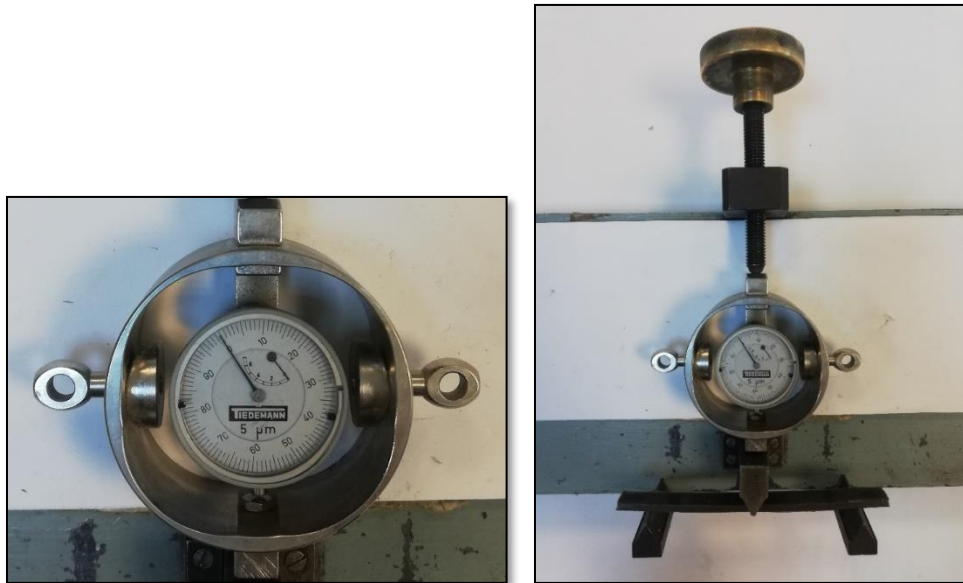
Σύμφωνα με το πρότυπο η αντοχή σε κάμψη, σ_b (MPa), δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\sigma_b = \frac{3 \cdot P_{max} \cdot L_s}{2 \cdot b \cdot d^2} \quad 6.2$$

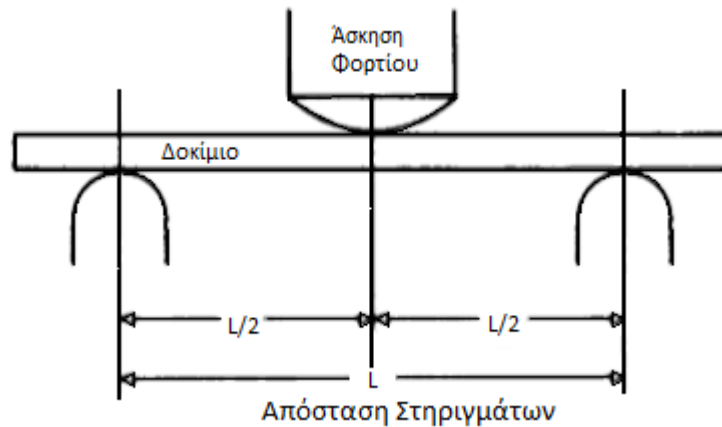
όπου:

- σ_b : αντοχή σε κάμψη (MPa)
- P_{max} : μέγιστο εφαρμοζόμενο φορτίο που αντέχει το δοκίμιο (N)
- L_s : απόσταση σημείων στήριξης (mm)
- b : πλάτος δοκιμίου (mm)
- d : πάχος δοκιμίου (mm)

Οι διαστάσεις που πρέπει να έχουν τα δοκίμια για την εφαρμογή της μεθόδου τριών σημείων ήταν ήδη γνωστή εκ των προτέρων μέσω του πρότυπου ASTM D790. Ωστόσο πραγματοποιήθηκε μέτρηση του πάχους και του πλάτους κάθε δοκιμίου με τη χρήση ειδικού παχύμετρου NSK Digital (Japan) με ακρίβεια 0.001mm διότι παρουσιάστηκαν αποκλίσεις από τις διαστάσεις του καλουπιού που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή τους. Οι ακριβείς διαστάσεις κάθε δοκιμίου είναι διαθέσιμες στο παράρτημα Β.



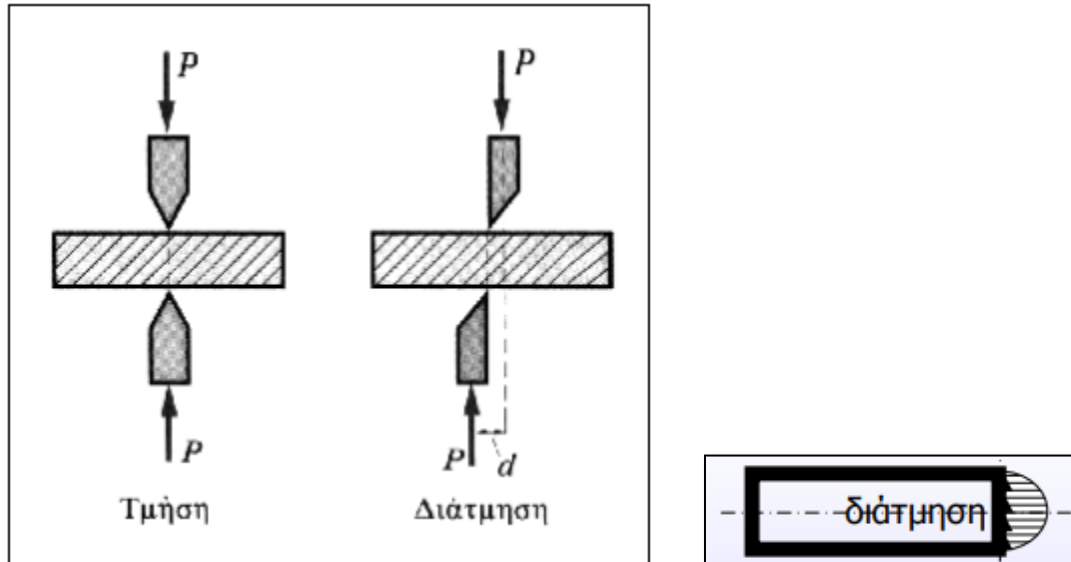
Σχήμα 40: (Αριστερά) Συσκευή μέτρησης του βέλους κάμψης (βελόμετρο Tiedemann), Σχήμα 41: (Δεξιά) Διάταξη μέτρησης του φορτίου αστοχίας



Σχήμα 42: Σχηματική απεικόνιση μεθόδου τριών σημείων [52]

7.3. Δοκιμή σε διάτμηση

Δοκιμή σε διάτμηση ονομάζεται η καταπόνηση ενός δοκιμίου μέσω της εφαρμογής μιας τέμνουσας δύναμης η οποία λόγω της απόστασης d μεταξύ των φορέων της δύναμης και της αντίδρασης αναπτύσσεται μια ροπή κάμψης. Η διατμητική τάση εκφράζει το πηλίκο της εφαπτομενικής δύναμης που εφαρμόζεται σε μια διατομή προς την επιφάνεια της διατομής. Στις ακόλουθες μετρήσεις, τα φαινόμενα καμπτικής ροπής που εμφανίζονται θεωρούνται αμελητέα και εξετάζεται η διάτμηση ως απλή τμήση.



Σχήμα 43: (α) Διαφορά τμήσης ($d=0$) και διάτμησης ($d \neq 0$) [59] (β) Κατανομή τάσεων στη διάτμηση [58]

Για τον υπολογισμό της εντατικής κατάστασης ενός ραβδόμορφου δοκιμίου γίνεται αναγωγή των φορτίων στο κέντρο της τέμνουσας δύναμης. Η θέση του κέντρου διάτμησης εξαρτάται αποκλειστικά από το γεωμετρικό σχήμα της διατομής. Σε διατομές με έναν άξονα συμμετρίας το κέντρο διάτμησης βρίσκεται επί αυτού του άξονα ενώ σε διατομές διπλής συμμετρίας το κέντρο διάτμησης συμπίπτει με το κέντρο βάρους. [60] [58]

Η μέθοδος που επιλέχθηκε για τον υπολογισμό της αντοχής των δοκιμίων σε διατμητικά φορτία ακολουθεί τα πρότυπα κατά ASTM D2344. Κατασκευάστηκαν 5 δοκίμια με μήκος 127mm, πλάτος 12,7mm και πάχος 3mm. Για τον υπολογισμό της διατμητικής αντοχής χρησιμοποιήθηκε η ίδια μεθοδολογία με την δοκιμή σε κάμψη, με την διαφορά πως η απόσταση των σημείων στήριξης μειώθηκε στα 10mm. Η αντοχή σε διάτμηση, τ_b (MPa), σύμφωνα με το πρότυπο δίνεται από την παρακάτω εξίσωση: [61] [53]

$$\tau_b = 0,75 \cdot \frac{P_{max}}{b \cdot d} \quad 6.3$$

Στις δοκιμές κάμψεις και διάτμησης υπάρχει δυσκολία στην ερμηνεία των αποτελεσμάτων ιδιαίτερα στα σύνθετα υλικά καθώς οι μηχανικές ιδιότητες τους δεν είναι πάντα ισότροπες. Αντιθέτως η διαφορετική διαστρωμάτωση επηρεάζει τα αποτελέσματα λόγω τάσεων που αναπτύσσονται μεταξύ των στρώσεων. Επίσης η δοκιμή δοκού μικρού μήκους μπορεί να αποδώσει παραπλανητικά αποτελέσματα διότι η γεωμετρία του δοκιμίου καθορίζει την αστοχία και όχι οι ιδιότητες του υλικού. [58]

7.4. Παρουσίαση αποτελεσμάτων

Για κάθε περιεκτικότητα πρόσθετου στα δοκίμια εποξειδικών ρητινών υπολογίστηκε η αντοχή σε κάμψη και σε διάτμηση. Στη συνέχεια διεξάχθηκε ο μέσος όρος των μετρήσεων και η τυπική απόκλιση αυτών. Οι μετρήσεις με την τυπική απόκλιση που παρουσιάζουν συγκεντρώθηκαν στους παρακάτω πίνακες.

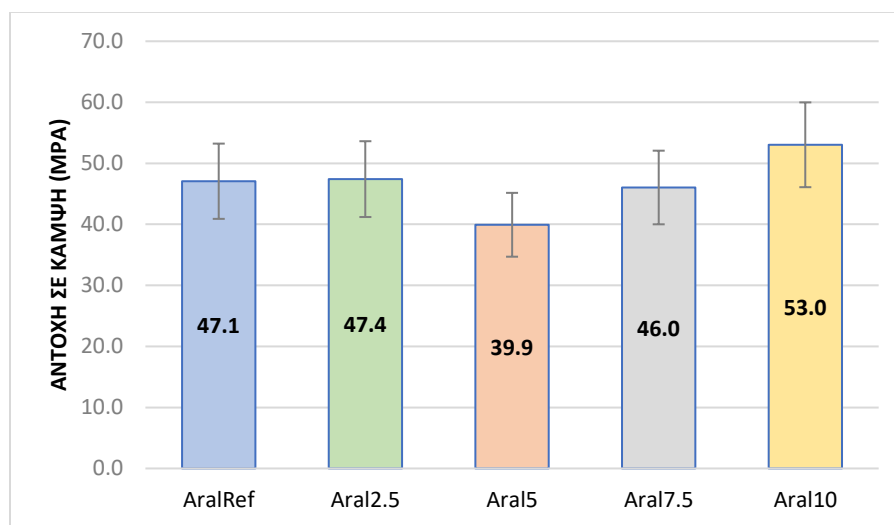
Πίνακας 5: Μέσος όρος αντοχής σε κάμψη με την αντίστοιχη τυπική απόκλιση

	Reference	2.50%	5%	7.50%	10%
Araldite	47.1 ± 14.9	47.4 ± 15	39.9 ± 1.4	46.0 ± 3.5	53 ± 3.1
Resoltech	70.1 ± 6.3	83.9 ± 10.2	65.4 ± 4.5	61.6 ± 7.7	60.7 ± 4.2

Πίνακας 6: Μέσος όρος αντοχής σε διάτμηση με την αντίστοιχη τυπική απόκλιση

	Reference	2.50%	5%	7.50%	10%
Araldite	10.0 ± 5.4	4.8 ± 0.6	5.1 ± 0.6	5.0 ± 0.3	4.9 ± 0.9
Resoltech	13.5 ± 2.4	8.1 ± 1.1	10.8 ± 1.4	9.3 ± 0.3	10.0 ± 0.8

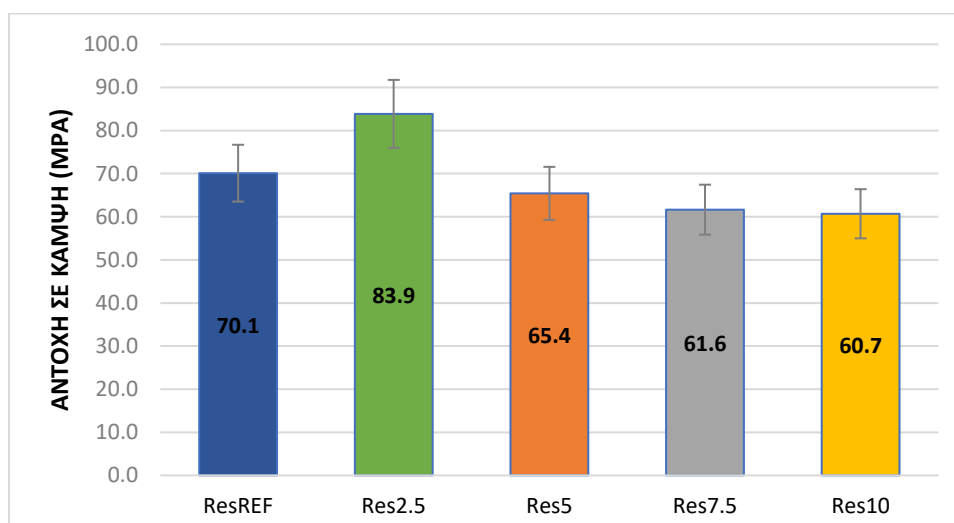
A) Αντοχή σε κάμψη με μήτρα την εποξειδική ρητίνη Araldite



Σχήμα 44: Μέσος όρος αντοχής σε κάμψη (MPa) (Araldite)

Από το διάγραμμα στο Σχήμα 43 διαπιστώνεται ότι το δείγμα με περιεκτικότητα 10% στο κοκκώδες πρόσθετο παρουσιάζει την μεγαλύτερη αντοχή σε κάμψη, η οποία είναι 11.3% μεγαλύτερη από αυτή που μετρήθηκε για το δείγμα αναφοράς (χωρίς πρόσθετο). Αντίστοιχα το δοκίμιο με περιεκτικότητα 5% παρουσίασε την μικρότερη αντοχή η οποία είναι 17.9% μικρότερη από της απλής ρητίνης.

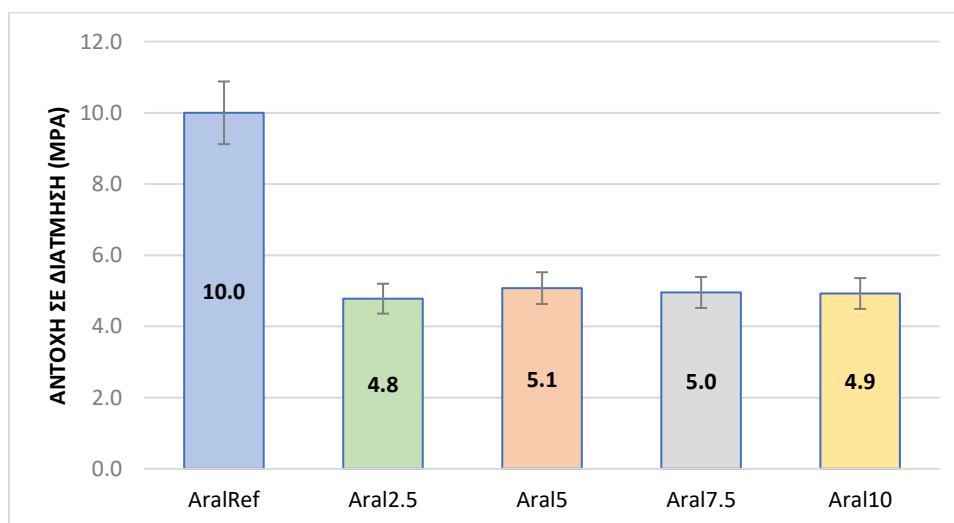
Β) Αντοχή σε κάμψη με μήτρα την εποξειδική ρητίνη Resoltech



Σχήμα 45: Μέσος όρος αντοχής σε κάμψη (MPa) (Resoltech)

Οι τιμές που προκύπτουν για την αντοχή σε κάμψη παρουσιάζουν αυξομειώσεις βάσει της περιεκτικότητας στο πρόσθετο. Η μικρότερη περιεκτικότητα παρουσίασε βελτίωση κατά 20% στην αντοχή σε κάμψη ενώ η αύξηση της περιεκτικότητας του πρόσθετου οδήγησε σε σχετική πτώση αυτής έως 13% για το δοκίμιο Ref10.

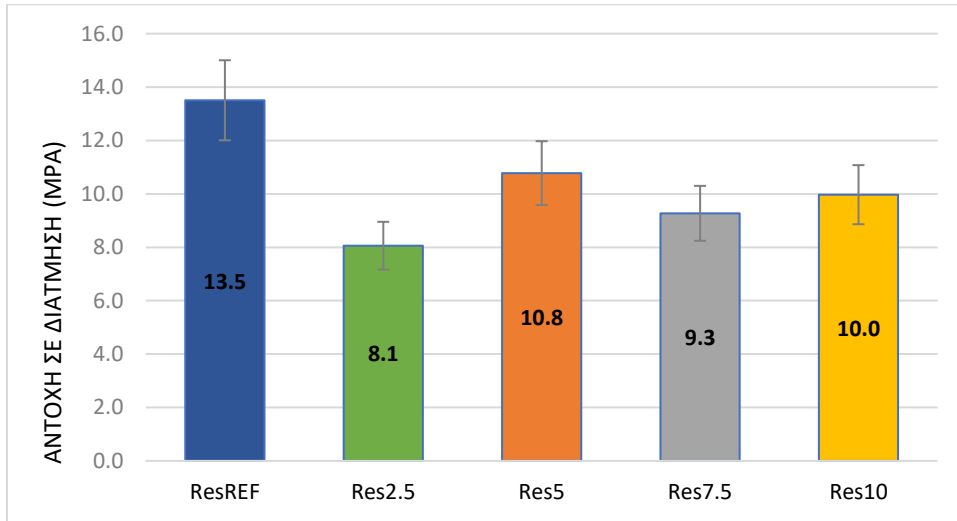
Γ) Αντοχή σε διάτμηση με μήτρα την εποξειδική ρητίνη Araldite



Σχήμα 46: Μέσος όρος αντοχής σε διάτμηση (MPa) (Araldite)

Το παραπάνω διάγραμμα τονίζει την πτώση της αντοχής σε διάτμηση της εποξειδικής ρητίνης Araldite με τη προσθήκη του κοκκώδους πυριτίου. Ανεξαρτήτως περιεκτικότητας εμφανίζεται πτώση με μείωση που ανέρχεται στο 50% της αρχικής αντοχής.

Δ) Αντοχή σε διάτμηση με μήτρα την εποξειδική ρητίνη Resoltech

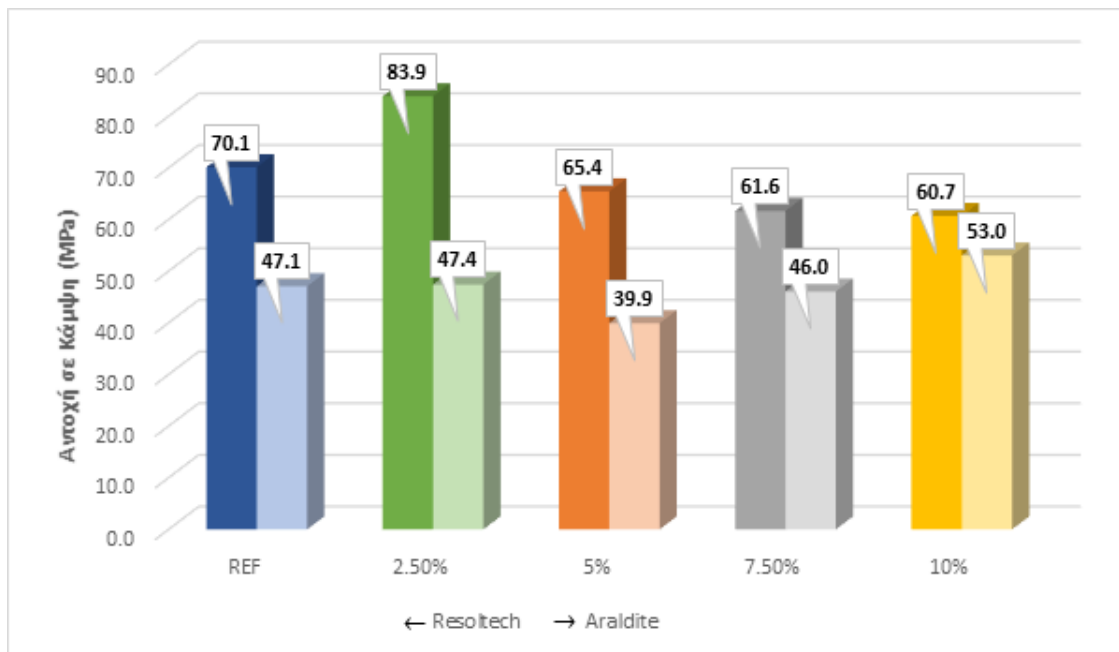


Σχήμα 47: Μέσος όρος αντοχής σε διάτμηση (MPa) (Resoltech)

Παρατηρώντας τις τιμές στο διάγραμμα του Σχήματος 47 σε κάθε περίπτωση η προσθήκη του πυριτίου προκαλεί υποβάθμιση της αντοχής της ρητίνης σε διατμητικές τάσεις. Τα αντίστοιχα ποσοστά πτώσης είναι 40%, 20%, 31% και 26% για τις περιεκτικότητες σε αύξουσα τιμή.

7.5. Συζήτηση Αποτελεσμάτων

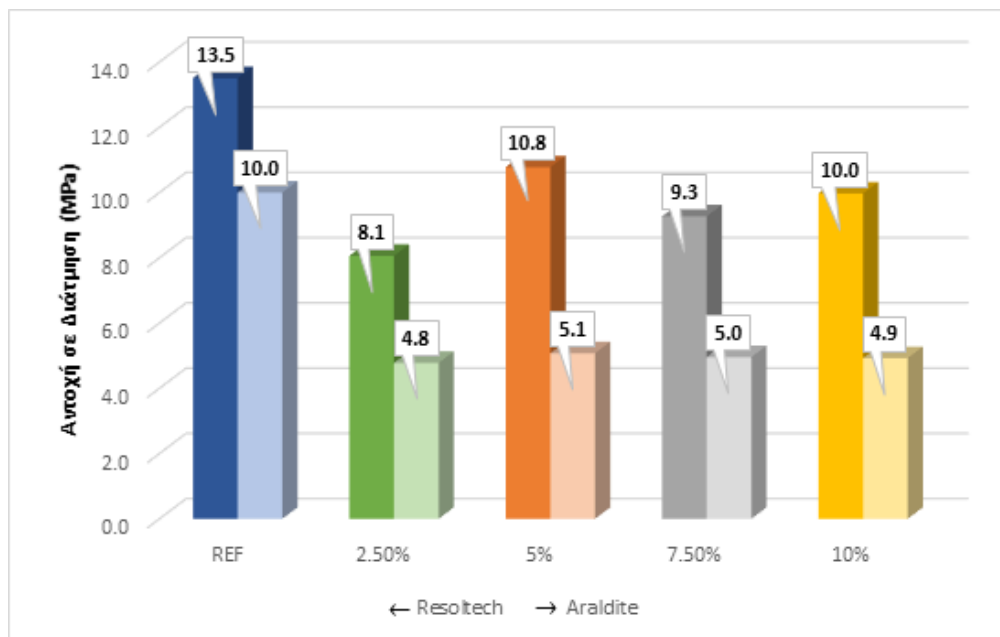
Κατασκευάζονται συγκριτικά διαγράμματα των αντοχών των δύο εποξειδικών ρητινών σε κάμψη και διάτμηση, τα οποία φαίνονται στα Σχήματα 47 και 48.



Σχήμα 48: Συγκριτικό διάγραμμα αντοχής σε κάμψη

Μελετώντας τα αποτελέσματα είναι εμφανές ότι τα δοκίμια με μήτρα την εποξειδική ρητίνη Resoltech παρουσιάζουν υψηλότερη αντοχή σε κάμψη από ότι τα δοκίμια με μήτρα την εποξειδική ρητίνη Araldite. Επίσης, και για τις δύο ρητίνες η αντοχή σε κάμψη εμφανίζει ένα βέλτιστο ποσοστό περιεκτικότητας σε πυρίτιο. Στην περίπτωση της Resoltech είναι το δοκίμιο με 2.5% πρόσθετο ενώ για την Araldite το δοκίμιο με 10% πρόσθετο. Ωστόσο οι μέσοι όροι που υπολογίστηκαν, χαρακτηρίζονται από υψηλές τιμές για τη τυπική απόκλιση, επομένως υπάρχει υψηλός βαθμός διασποράς. Οι μεγάλες διαφορές που εμφανίζονται στην απαιτούμενη ενέργεια για θραύση οφείλονται στην διαφορετική κατανομή των κόκκων πυριτίου εντός των δοκιμίων. Λαμβάνοντας υπόψη και το πειραματικό σφάλμα, μπορεί να θεωρηθεί ότι η προσθήκη σκόνης πυριτίου δεν επιφέρει κάποια σημαντική διαφορά (είτε θετική, είτε αρνητική) στην αντοχή σε κάμψη των εποξειδικών ρητινών.

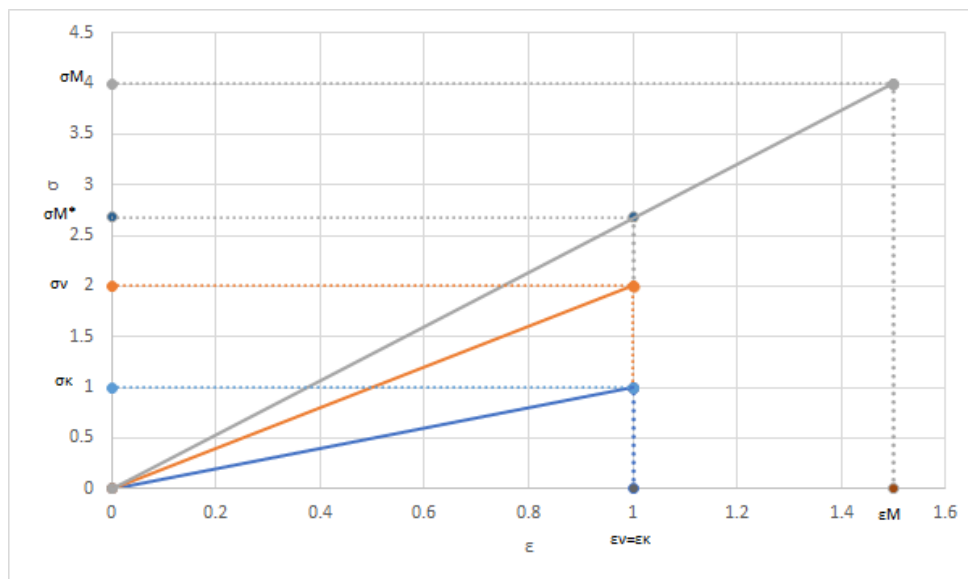
Το παραπάνω συμπέρασμα στηρίζεται σε παραδοχές που έγιναν για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Αρχικά θεωρείται ότι πραγματοποιείται μέτρηση καθαρής κάμψης χωρίς την παρουσία διατμητικών τάσεων. Ύστερα η θέση του ουδέτερου άξονα δεν είναι γνωστή σε κάθε δοκίμιο καθώς επίσης είναι άγνωστο αν ο ουδέτερος άξονας είναι ευθύγραμμος όταν η δοκός είναι αφόρτιστη. Δεδομένου ότι διέρχεται από τα κέντρα βάρους των διατομών, το πιθανότερο είναι ότι έχει καμπύλη μορφή (βάσει της κατανομής του πρόσθετου διαμήκους του δοκιμίου). Επομένως, η σχέση (6.2) για τον υπολογισμό της αντοχής σε κάμψη, βάσει των τάσεων που αναπτύσσονται κατά Euler-Bernoulli, μπορεί να θεωρηθεί ως προσεγγιστική. Έπειτα, οι μηχανικές ιδιότητες του σύνθετου υλικού μπορεί να διαφέρουν στον εφελκυσμό και στη θλίψη, με αποτέλεσμα μια από τις δύο πλευρές να αστοχεί πρώτη και στη συνέχεια με αυξημένο φορτίο να αστοχεί και η δεύτερη. Επίσης, σημαντική παραδοχή αφορά το υλικό της δοκού που πρέπει να είναι ομογενές και ισότροπο, χαρακτηριστικά που δεν είναι σίγουρο ότι ισχύουν στο συγκεκριμένο σύνθετο υλικό. [60]



Σχήμα 49: Συγκριτικό διάγραμμα αντοχής σε διάτμηση

Βάσει του παραπάνω διαγράμματος προκύπτει το συμπέρασμα ότι η εποξειδική ρητίνη Resoltech παρουσιάζει καλύτερες αντοχές στη διάτμηση από ότι η ρητίνη Araldite με πρόσθετα πυριτίου. Η καλύτερη συμπεριφορά εμφανίζεται στο δοκίμιο της Resoltech με 5% περιεκτικότητα στο πρόσθετο. Ωστόσο, όπως προβλέπεται από την θεωρία, τα δοκίμια παρουσίασαν μειωμένες αντοχές σε σύγκριση με τα κενά δείγματα των εποξειδικών ρητινών. Τα δοκίμια της Resoltech παρουσίασαν πτώση αντοχών κατά 30% ενώ της Araldite κατά 50%. Τα αποτελέσματα θεωρούνται λογικά καθώς είναι πολύ μεγάλη η πιθανότητα να υπάρχει κόκκος πρόσθετου στον κάθετο άξονα που ασκείται η διατμητική δύναμη. Επομένως οι τάσεις συγκεντρώνονται στα όρια του κόκκου και οδηγούν σε θραύση.

Συμπερασματικά οι αντοχές των σύνθετων υλικών με μήτρα εποξειδικής ρητίνης και πρόσθετα πυριτίου εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις ιδιότητες της ρητίνης. Βάσει αυτού του ισχυρισμού μπορεί να πραγματοποιηθεί εκτίμηση άλλων χαρακτηριστικών χρησιμοποιώντας τον νόμο των μιγμάτων για τα σύνθετα υλικά. [14]



Σχήμα 50: Ποιοτικό διάγραμμα τάσεων-επιμηκύνσεων

Το παραπάνω σχήμα αποτελεί ένα ποιοτικό διάγραμμα τάσεων-επιμηκύνσεων που περιγράφει την συμπεριφορά του σύνθετου υλικού βάσει του νόμου των μιγμάτων. Αναλυτικότερα τα χαρακτηριστικά του σύνθετου αποτελούν έναν ποσοστιαίο συνδυασμό των ιδιοτήτων της μήτρας και του πρόσθετου. Στη συγκεκριμένη περίπτωση η μήτρα (γκρι σημεία) παρουσιάζει μεγαλύτερη αντοχή σε θραύση, βάσει των μετρήσεων, και δεδομένου ότι είναι ένα πολυμερές, αναμένεται να έχει τη δυνατότητα μεγαλύτερης επιμήκυνσης από ότι οι κόκκοι πυριτίου. Αντίστοιχα οι παραπάνω ιδιότητες θεωρούνται μικρές για το πυρίτιο (μπλε σημεία). Τελικά η συμπεριφορά του σύνθετου (πορτοκαλί σημεία) αποτελεί ένα συνδυασμό αυτών με βάση τον όγκο του πρόσθετου και του φέροντος υλικού. Για τα δύο συστατικά η συσχέτιση τάσης και επιμήκυνσης θεωρείται γραμμική, καθώς είναι γνωστό ότι η μήτρα και το πρόσθετο έχουν ψαθυρή συμπεριφορά. Η θραύση παρατηρείται στο σημείο αντοχής του πιο ψαθυρού συστατικού. [62]

Στη συνέχεια τα δοκίμια εξετάστηκαν ως προς τη θραύση τους. Όλα τα δοκίμια παρουσίασαν ψαθυρή θραύση χωρίς καμία αισθητή παραμόρφωση και με γρήγορη διάδοση της ρωγμής. Η διεύθυνση της ρωγμής είναι σχεδόν κάθετη στη διεύθυνση της εφαρμοζόμενης καμπτικής ή διατμητικής τάσης και

επιφέρει μια σχετικά επίπεδη επιφάνεια θραύσης. Βάσει της θεωρίας, η θραύση μπορεί να χαρακτηριστεί ως ενδοκοκκώδης διότι οι ρωγμές θραύσης διέρχονται δια μέσου των κόκκων του σύνθετου υλικού, ή περικρυσταλλική διότι η διάδοση των ρωγμών γίνεται κατά μήκος των ορίων των κόκκων. Μακροσκοπικά οι επιφάνειες θραύσης μπορεί να έχουν σπειρωτή όψη ή όψη ύφανσης ως αποτέλεσμα των αλλαγών στον προσανατολισμό των επιπέδων σχισμού από κόκκο σε κόκκο. Η εφαρμοζόμενη τάση μπορεί να ενισχυθεί ή να συγκεντρωθεί στο άκρο της ατέλειας. Γενικά τα πολυμερή παρουσιάζουν ψαθυρή θραύση καθώς σχηματίζονται ρωγμές σε περιοχές με εντοπισμένες συγκεντρώσεις τάσεων και οι ομοιοπολικοί ή διασταυρούμενοι δεσμοί σπάνε κατά τη διάδοση της θραύσης. [27].

7.6. Ανάλυση SEM-EDAX (Scanning Electron Microscope with Energy Dispersive X-Ray Spectrometer) Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης με Φασματομέτρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτινών Χ

7.6.1. Θεωρητικό Υπόβαθρο

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) αποτελεί ένα από τα πιο ευέλικτα όργανα ανάλυσης της μικροδομής μεγάλης ποικιλίας στερεών υλικών. Η αρχή της λειτουργίας της μεθόδου βασίζεται στη χρήση μια δέσμης ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας για την εξέταση αντικειμένων σε λεπτομερή κλίμακα. Λόγω της κυματικής φύσης των ηλεκτρονίων είναι εφικτή η εστίαση σε πολύ μικρές επιφάνειες, όπως οι κόκκοι ενός υλικού, σε αντίθεση με τα φωτεινά κύματα που χρησιμοποιούνται στα συμβατικά μικροσκόπια. Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος, με το οποίο αλληλοεπιδρά, αποδίδοντας κατά αυτό τρόπο πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό και τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Ένα πλεονέκτημα του SEM σε σύγκριση με άλλες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής είναι η αίσθηση τρισδιάστατης παρουσίασης της εικόνας που είναι αποτέλεσμα του μεγάλου βάθους πεδίου που παρέχει η μέθοδος. Επομένως το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως τη μορφολογία και τη σύσταση της επιφάνειας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των παραγόμενων ακτινών Χ που δημιουργούνται στην επιφάνεια από τη προσπίπτουσα δέσμη μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης αποτελείται από τα ακόλουθα συστήματα-οργανολογία:

- Σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων
- Σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης ηλεκτρονίων που επιτρέπει την δημιουργία συνεκτικής δέσμης και σάρωσης της πάνω στο δείγμα
- Σύστημα πληροφοριών το οποίο περιλαμβάνει τους ανιχνευτές που δέχονται τα διάφορα σήματα που εκλύονται σαν αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα, καθώς και το σύστημα παρουσίασης (μεγέθυνση-παρουσίαση-καταγραφή)
- Σύστημα κενού που διατηρεί τα διάφορα υποσυστήματα της στήλης στο αντίστοιχο κενό

Όπως αναφέρθηκε, όταν η δέσμη ηλεκτρονίων του SEM έρχεται σε επαφή με το δείγμα λαμβάνει χώρα μια σειρά αλληλεπιδράσεων. Τα αποτελέσματα αυτών των αλληλεπιδράσεων είναι που αποκαλύπτουν

πληροφορίες όσον αφορά τη σύσταση, την τοπογραφία, το ηλεκτρικό δυναμικό και τυχόν σχηματιζόμενα τοπικά μαγνητικά πεδία στο δείγμα. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις μπορούν να καταταχθούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

- Αυτές που οφείλονται σε ελαστικές σκεδάσεις
- Αυτές που οφείλονται σε μη ελαστικές σκεδάσεις

Ελαστική Σκέδαση

Στις ελαστικές σκεδάσεις τα προσπίπτοντα ηλεκτρόνια αλλάζουν την τροχιά κίνησης τους χωρίς να μεταβάλλεται η κινητική τους ενέργεια. Το αποτέλεσμα αυτού του φυσικοχημικού φαινομένου είναι η παραγωγή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (backscattered electrons, BSE) τα οποία είναι πολύ σημαντικά για την παραγωγή της εικόνας SEM. Τα BSE παράγονται όταν ένα ηλεκτρόνιο προσπέσει απευθείας σε ένα άτομο του δείγματος που βρίσκεται στην πορεία του με αποτέλεσμα την αλλαγή της τροχιάς του κατά γωνία 180°. Το βάθος που φτάνουν τα ηλεκτρόνια της δέσμης εξαρτάται από την ενέργεια τους και τον ατομικό αριθμό των ατόμων του δείγματος. Το ποσοστό των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται οπισθοσκεδαζόμενα διαφέρει ανάμεσα σε ελαφρά (~6%) και βαρύτερα στοιχεία (~50%). Επομένως η αλλαγή του ποσοστού των BSE προκαλεί διαφοροποιήσεις στην εικόνα ανάλογα με τον ατομικό αριθμό, όπου οι βαρύτερες φάσεις φαίνονται φωτεινότερες από τις ελαφρύτερες. Με αυτόν τον τρόπο λαμβάνονται πληροφορίες για τη σύσταση του δείγματος.

Μη ελαστική σκέδαση

Κατά τις μη ελαστικές σκεδάσεις μέρος της κινητικής ενέργειας των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων μεταφέρεται στα άτομα του δείγματος προκαλώντας

- Παραγωγή δευτερογενών ηλεκτρονίων
- Παραγωγή ηλεκτρονίων Auger
- Παραγωγή ακτίνων Χ χαρακτηριστικού μήκους κύματος
- Παραγωγή φωτονίων υπό μορφή ακτινοβολίας UV, IR, ορατού φωτός
- Δημιουργία ζευγών ελευθέρων ηλεκτρονίων-οπών σε ημιαγωγούς και μονωτές
- Ταλάντωση κρυσταλλικών πλεγμάτων, παραγωγή φωνονίων
- Ηλεκτρονικές ταλαντώσεις σε μέταλλα, παραγωγή πλασμονίων

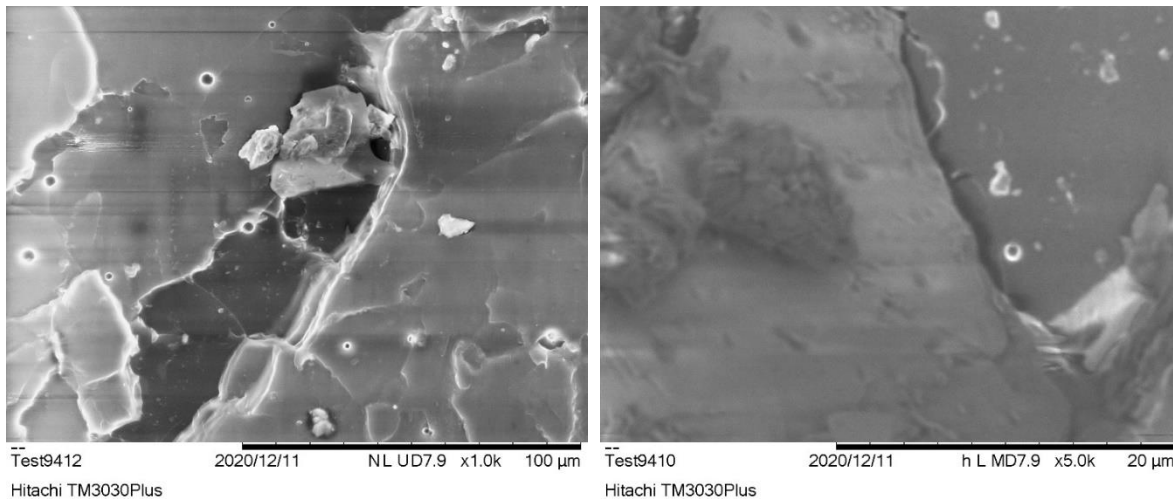
Κατά την σύγκρουση των ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας της δέσμης με τα ηλεκτρόνια του ατόμου υπάρχει η πιθανότητα μερικά από τα πιο χαλαρά συγκρατούμενα ηλεκτρόνια του ατόμου να διαφύγουν με αποτέλεσμα την παραγωγή δευτερογενών ηλεκτρονίων. Κάθε προσπίπτον ηλεκτρόνιο έχει την ικανότητα να παράγει αρκετά δευτερογενή ηλεκτρόνια τα οποία είναι χαμηλής ενέργειας και εκπέμπονται κοντά στην επιφάνεια του δείγματος. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια που παράγονται σε μεγαλύτερο βάθος απορροφούνται εύκολα από τη μάζα του δείγματος με αποτέλεσμα να μην καταγράφονται στην μέτρηση. Επομένως τα δευτερογενή ηλεκτρόνια χρησιμοποιούνται για την απεικόνιση της επιφάνειας του δείγματος και παράγονται από δύο κύριους μηχανισμούς. Ο πρώτος είναι η καθώς η δέσμη εισέρχεται στην επιφάνεια ενώ ο δεύτερος είναι καθώς η οπισθοσκεδαζόμενη δέσμη εξέρχεται από την επιφάνεια ο οποίος αποδίδει το μεγαλύτερο ποσοστό δευτερογενών ηλεκτρονίων.

Στην διπλωματική εργασία το SEM πραγματοποιείται για να εξεταστούν οι επιφάνειες θραύσης των δοκιμών κατασκευασμένα με εποξειδική ρητίνη Araldite που υπέδειξαν χαμηλότερες μηχανικές αντοχές σε σύγκριση με την εποξειδική ρητίνη Resoltech. Επομένως επιλέχθηκαν κατάλληλα τμήματα μετά τη

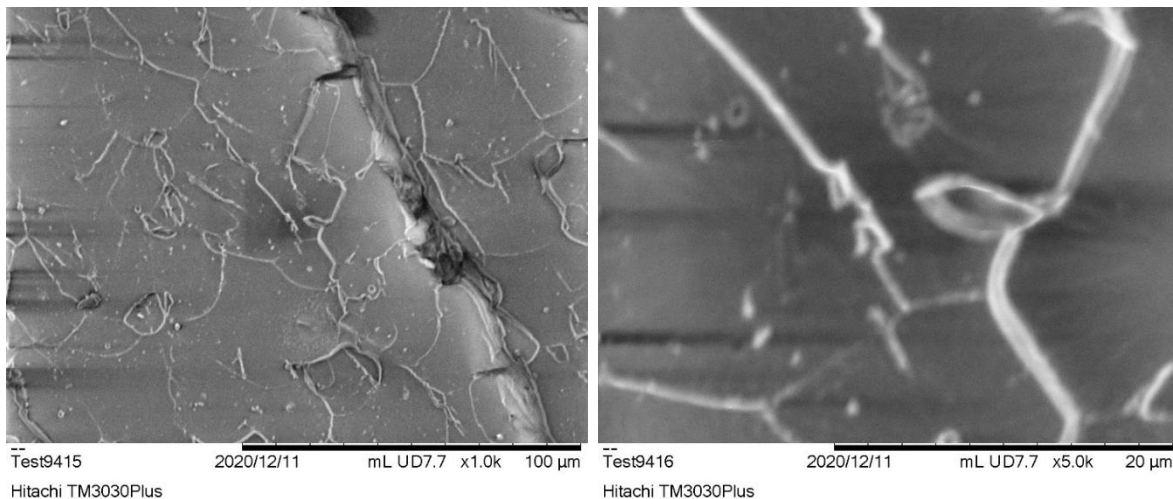
θραύση που χωράγανε στην υποδοχή στα οποία τοποθετήθηκε αγωγή μονωτική ταινία στην μία μεριά για την στερεοποίηση στον υποδοχέα. Στην συνέχεια ο υποδοχέας τοποθετήθηκε στα εξαρτήματα της βάσης και βιδώθηκε γερά. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε διάταξη SEM Hitachi TM3030Plus

7.6.2. Εικόνες SEM - Μετρήσεις EDAX

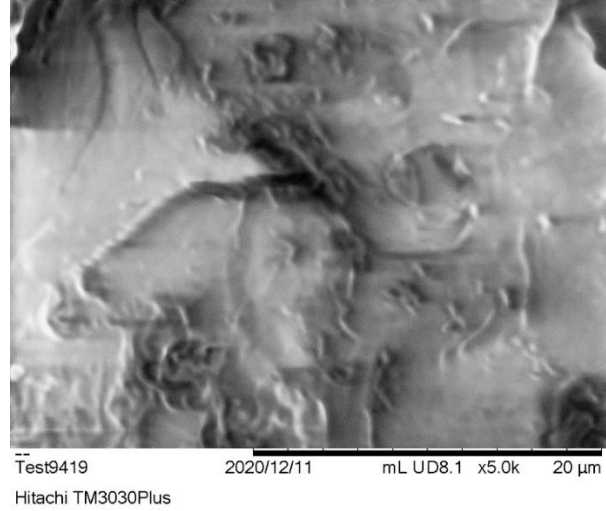
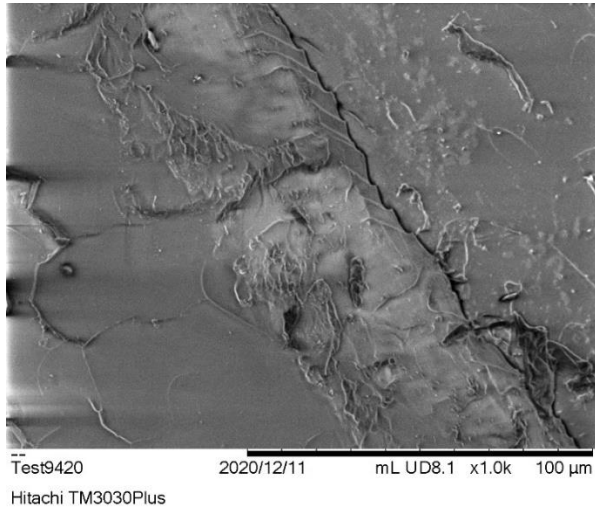
Στη συνέχεια παρατίθενται οι εικόνες SEM (εικόνες XXX) από τα δοκίμια σύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας Araldite για περιεκτικότητες 2.5%, 5%, 7.5% και 10% σε σκόνη πυριτίου. Από τις επιφάνειες που μελετήθηκαν, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις EDAX από τη μελέτη σύστασης συγκεκριμένου σημείου (spot analysis) και όχι από σάρωση επιφάνειας (map scanning analysis) στην εκάστοτε εικόνα με μεγέθυνση x1000.



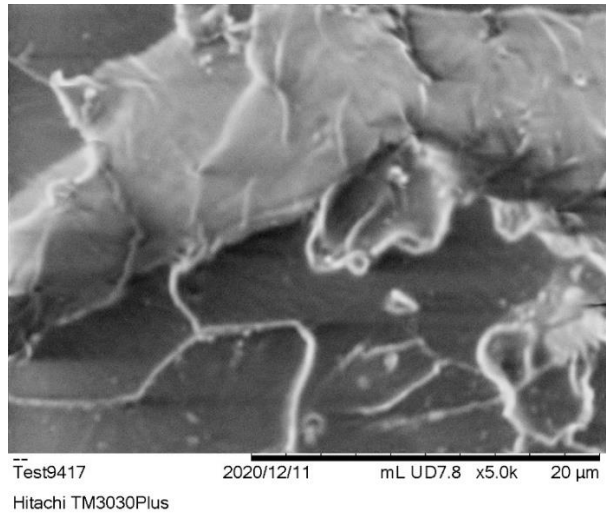
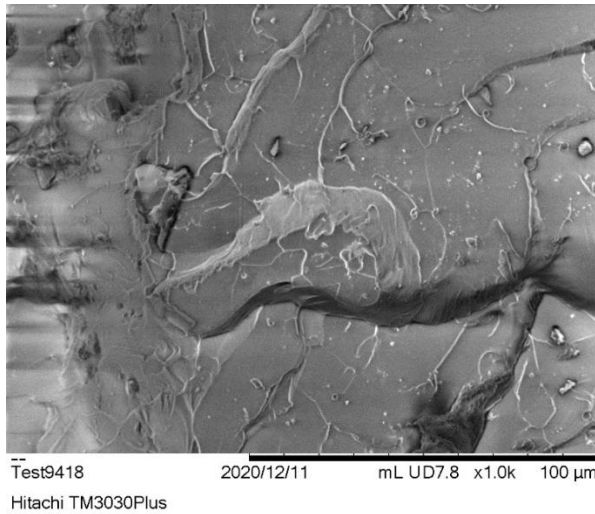
Σχήμα 51: Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) σε μεγεθύνσεις x1000 και x5000 για δοκίμιο ΣΥΜΠ Araldite με περιεκτικότητα σε σκόνη πυριτίου 2.5%



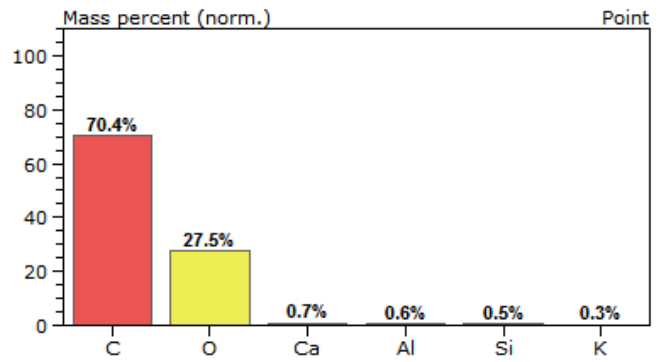
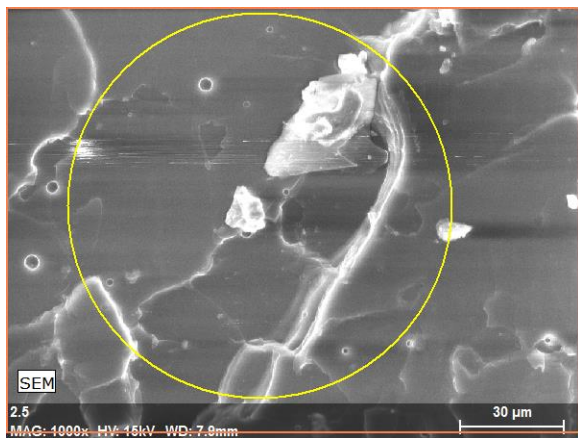
Σχήμα 52: Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) σε μεγεθύνσεις x1000 και x5000 για δοκίμιο ΣΥΜΠ Araldite με περιεκτικότητα σε σκόνη πυριτίου 5%



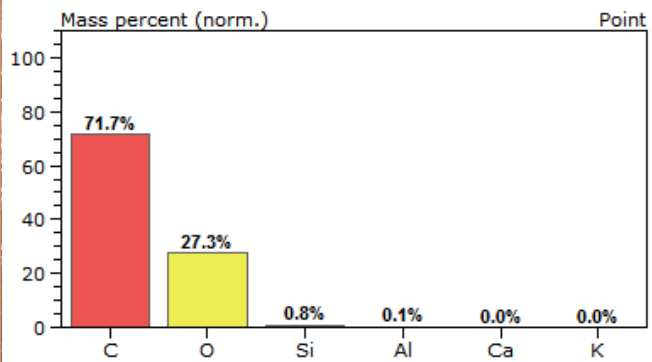
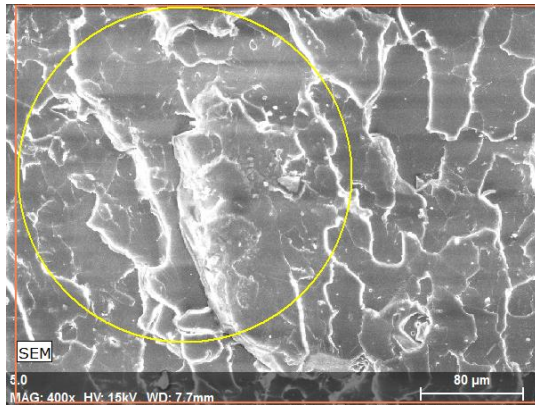
Σχήμα 53: Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) σε μεγεθύνσεις x1000 και x5000 για δοκίμιο SYMP Araldite με περιεκτικότητα σε σκόνη πυριτίου 7.5%



Σχήμα 54: Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) σε μεγεθύνσεις x1000 και x5000 για δοκίμιο SYMP Araldite με περιεκτικότητα σε σκόνη πυριτίου 10%



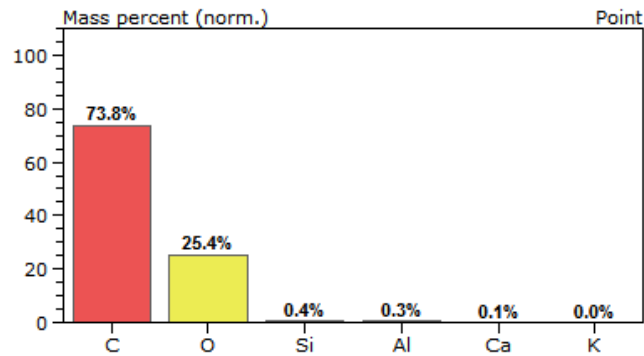
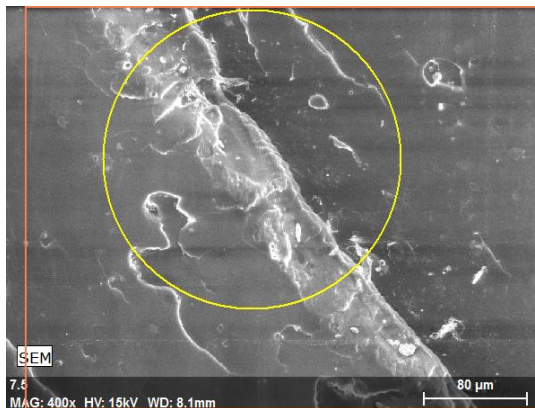
Σχήμα 55: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) σε μεγέθυνση x1000 για δοκίμιο SYMP Araldite με περιεκτικότητα σε σκόνη πυριτίου 2.5% και διάγραμμα EDAX για το υποδεικνύων σημείο



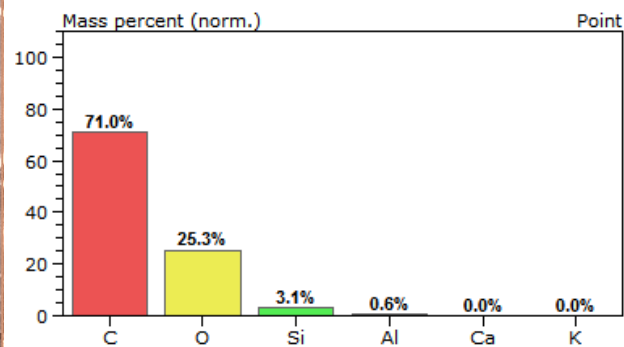
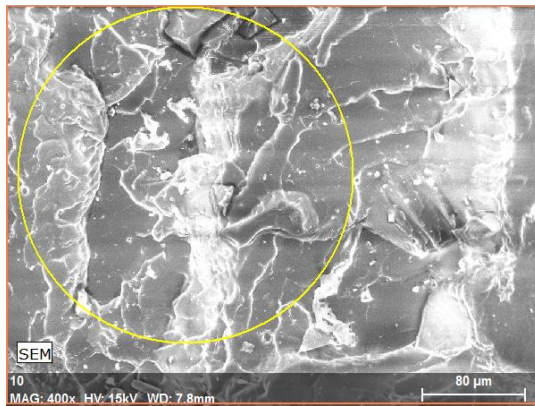
Σχήμα 56: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) σε μεγέθυνση x400 για δοκίμιο ΣΥΜΠ Araldite με περιεκτικότητα σε σκόνη πυριτίου 5% και διάγραμμα EDAX για το υποδεικνύων σημείο

Πίνακας 7: Μετρήσεις δοκιμών ΣΥΜΠ Araldite με περιεκτικότητες 2.5% και 5% w/w Si

Είδος Δοκιμίου	Ποσοστό Χημικού Στοιχείου επί τοις % w/w					Σύνολο
	C	O	Si	Al	Ca	
2.5% w/w Si	70.4	27.5	0.5	0.6	0.7	100.00
5% w/w Si	71.7	27.3	0.8	0.1	0.0	100.00



Σχήμα 57: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) σε μεγέθυνση x400 για δοκίμιο ΣΥΜΠ Araldite με περιεκτικότητα σε σκόνη πυριτίου 7.5% και διάγραμμα EDAX για το υποδεικνύων σημείο



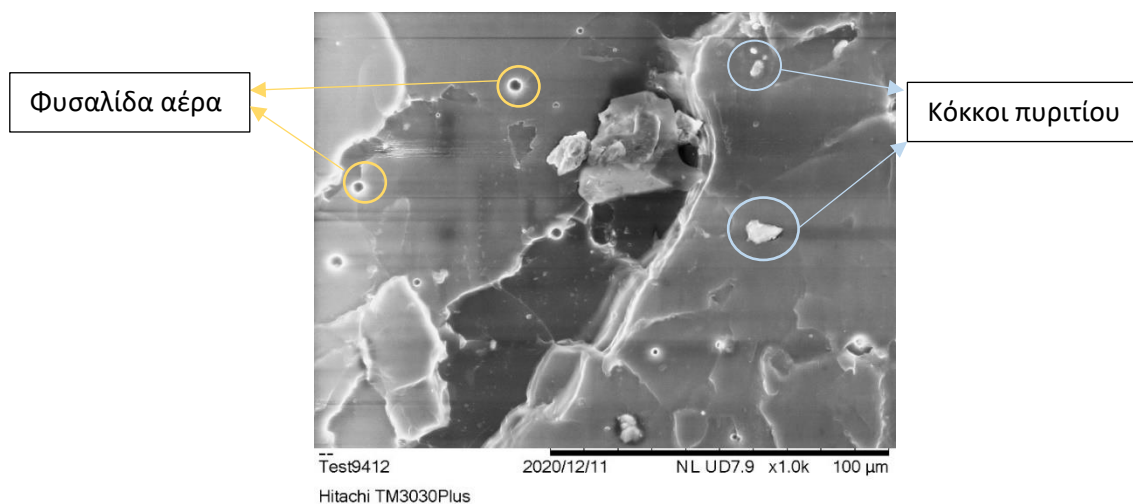
Σχήμα 58: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) σε μεγέθυνση x1000 για δοκίμιο ΣΥΜΠ Araldite με περιεκτικότητα σε σκόνη πυριτίου 10% και διάγραμμα EDAX για το υποδεικνύων σημείο

Πίνακας 8: Μετρήσεις δοκιμών ΣΥΠΜ Araldite με περιεκτικότητες 7.5% και 10% w/w Si

Είδος Δοκιμίου	Ποσοστό Χημικού Στοιχείου επί τοις % w/w					Σύνολο
	C	O	Si	Al	Ca	
7.5% w/w Si	73.8	25.4	0.4	0.3	0.1	100.00
10% w/w Si	71.0	25.3	3.1	0.6	0.0	100.00

7.6.3. Σχολιασμός - Συμπεράσματα

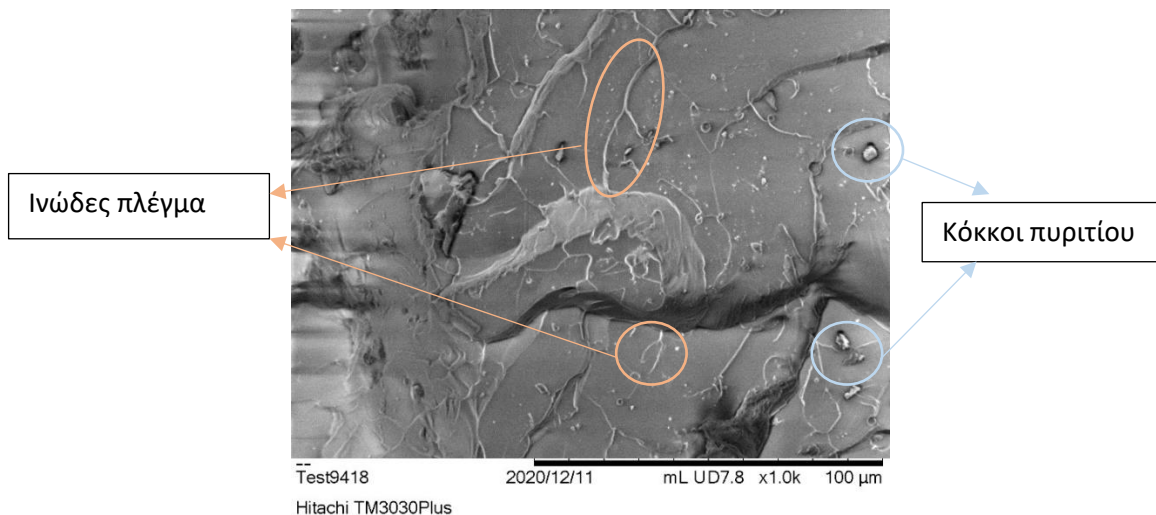
Σκοπός της μελέτης μέσω λήψης εικόνων SEM από τα θραύσματα των κατασκευασμένων δοκιμών σύνθετων υλικών, είναι η μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειας των δοκιμών και η μελέτη του βαθμού διασποράς των σωματιδίων της σκόνης πυριτίου στην πολυμερική μήτρα. Απαιτούμενη είναι η ύπαρξη μιας ομοιομορφίας στην διασπορά, ενώ αναμένεται να βρεθεί αυξημένη παρουσία σωματιδίων στις πλευρές οι οποίες κατά τη διαδικασία του ζελαρίσματος αποτελούσαν την κάτω επιφάνεια. Επίσης, σε σχέση με την επιφανειακή μορφολογία, μελετώνται οι πορείες των ρωγμών οι οποίες οδήγησαν στη θραύση του δοκιμίου. Τέλος γίνεται στοιχειακή μελέτη EDAX με σκοπό την ταυτοποίηση των περιοχών της εκάστοτε επιφάνειας.



Σχήμα 59: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) σε μεγέθυνση x1000 για δοκίμιο ΣΥΠΜ Araldite με περιεκτικότητα σε σκόνη πυριτίου 2.5% όπου αναδεικνύονται με κίτρινο περίγραμμα οι φυσαλίδες αέρα και με γαλάζιο οι κόκκοι πυριτίου

Αρχικά από την μελέτη των εικόνων προκύπτει το συμπέρασμα ότι μέσα στα δοκίμια υπάρχουν παγιδευμένες μικρές φυσαλίδες. Αυτές αναγνωρίζονται από την χαρακτηριστική σφαιρικότητά τους και τη μεταβολή του χρώματός τους. Αναλυτικότερα στις εικόνες SEM εμφανίζονται ως σφαίρες με σκούρο πυρήνα και λευκή περίμετρο. Ωστόσο η παρουσία τους δεν είναι έντονη μέσα στα δοκίμια. Μέσω των εστιασμένων αναλύσεων, συμπεραίνεται ότι τα ανοιχτόχρωμα μικρά σημεία που φαίνονται σε όλες τις εικόνες αποτελούν τους κόκκους ή τις νιφάδες του πυριτίου που προστέθηκαν στην εποξειδική ρητίνη. Με βάση τις φωτογραφίες με μεγέθυνση x1000 φαίνεται ότι υπάρχει καλή διασπορά προσθέτου στον κυρίως όγκο της ρητίνης αν και μέσω οπτικής παρατήρησης φαίνεται ότι στο κατώτερο στρώμα του συνθέτου φαίνεται ότι υπάρχει περισσότερη ποσότητα σε σχέση με την υπόλοιπη μάζα (λόγω της διαφοράς πυκνότητας προσθέτου/ρητίνης). Το αποτέλεσμα είναι αναμενόμενο, δεδομένου ότι δεν

πραγματοποιήθηκε κάποια χημική τροποποίηση στην σκόνη του πυριτίου ώστε αυτό να σχηματίζει ασθενείς δεσμούς με το πολυμερές και να παραμένει σε διασπορά μέχρι να ολοκληρωθεί η σκλήρυνση του σύνθετου υλικού. Επιπρόσθετα οι εικόνες για τα δοκίμια με περιεκτικότητα 10% w/w σε πυρίτιο υποδεικνύουν ότι οι κόκκοι πυριτίου δεν δημιουργούν κάποιο αγώγιμο μονοπάτι διαμέσου της μήτρας, ώστε να είναι εφικτή η διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος μέσω αυτού. Αντιθέτως, οι κόκκοι περιβάλλονται σχεδόν αποκλειστικά από το μονωτικό υλικό της πολυμερικής μήτρας.



Σχήμα 60: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) σε μεγέθυνση x1000 για δοκίμιο ΣΥΜΠ Araldite με περιεκτικότητα σε σκόνη πυριτίου 10% όπου αναδεικνύονται με πορτοκαλί οι κλωστές μετάδοσης του φορτίου και με γαλάζιο οι κόκκοι πυριτίου

Στη συνέχεια εξετάζεται ο κύριος όγκος του πολυμερούς στον οποίο εμφανίζονται πλέγματα ανοιχτόχρωμων κλωστών. Αυτές ερμηνεύονται ως επιφάνειες στο πολυμερές οι οποίες είναι ανισοεπίπεδες σε σύγκριση με τον κυρίως όγκο του πολυμερούς ή ρωγμές στον κύριο όγκο και οι οποίες αποτέλεσαν τους φορείς μετάδοσης της εφαρμοζόμενης τάσης κατά τη διάρκεια των μηχανικών μετρήσεων. Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη παράγραφο οι ομοιοπολικοί ή διασταυρούμενοι δεσμοί σπάνε κατά τη διάδοση της θραύσης επομένως αποτυπώνονται με διαφορετικό χρώμα στην εικόνα SEM. Επίσης φαίνεται ότι η τελική θραύση δημιουργεί πολλαπλά επίπεδα, τα οποία φαίνεται να ακολουθούν τη διασπορά των κόκκων στο πολυμερές στις μεγαλύτερες περιεκτικότητες. Σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα στο Κεφάλαιο 7, όπου η εποξειδική ρητίνη Araldite δεν παρουσίασε έντονη μεταβολή των ιδιοτήτων της σε αντοχή σε κάμψη και υπήρξε υποδιπλασιασμός της αντοχής σε διάτμηση συμπεραίνεται ότι το πρόσθετο δεν διαταράσσει την γενική δομή του πλέγματος της εποξειδικής ρητίνης. Ωστόσο οι κόκκοι δημιουργούν επιφάνειες συσσώρευσης φορτίου, με αποτέλεσμα το υλικό να αποτυγχάνει πρώτα στις επιφάνειες αυτές.

Με βάση τους πίνακες 7 και 8 προκύπτει το συμπέρασμα ότι στη σκόνη του πυριτίου, που χρησιμοποιήθηκε ως το πρόσθετο στο σύνθετο υλικό, υπάρχουν υψηλές περιεκτικότητες σε αλουμίνιο και γυαλί. Δεδομένου ότι έγινε στοιχειακή ανάλυση σημείου, η διασπορά της σκόνης μπορεί να έχει διαφορετική κατανομή στον υπόλοιπο όγκο. Ωστόσο η παρουσία των παραπάνω στοιχείων δεν είναι αμελητέα και επομένως επηρεάζουν τις διηλεκτρικές και μηχανικές ιδιότητες του σύνθετου υλικού.

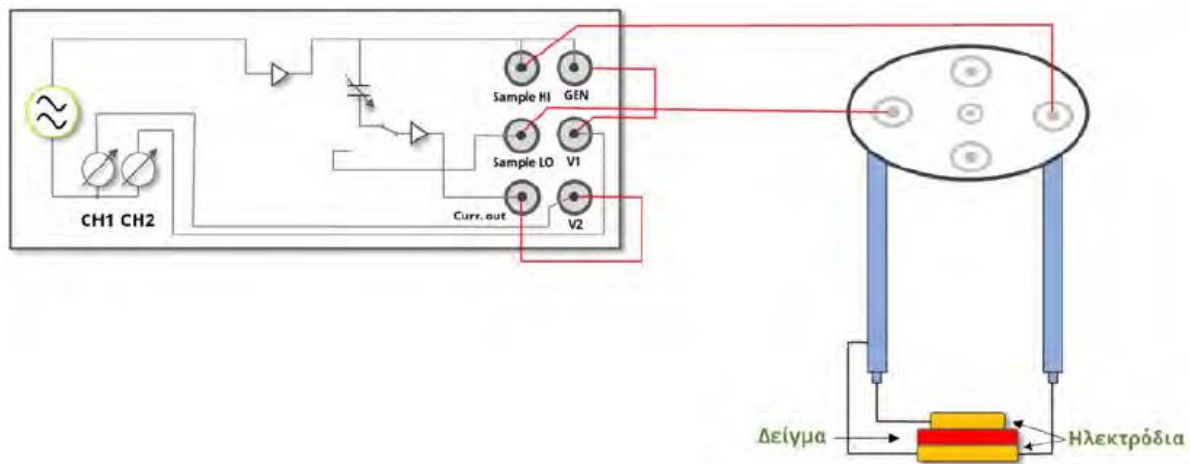
Κεφάλαιο 8. «Μετρήσεις Διηλεκτρικών Ιδιοτήτων»

8.1. Ευρυζωνική διηλεκτρική φασματοσκοπία- Broadband Dielectric Spectroscopy

Η μέθοδος της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας επιτρέπει την μελέτη της εξάρτησης του πραγματικού (ϵ') και του φανταστικού (ϵ'') μέρους της διηλεκτρικής διαπερατότητας, της ειδικής αγωγιμότητας και του ηλεκτρικού μέτρου από τη συχνότητα του εφαρμοζόμενου πεδίου και τη θερμοκρασία. Η μέθοδος οδηγεί στην εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικών με διαδικασίες χαλάρωσης που πραγματοποιούνται στα υλικά.

Η διηλεκτρική φασματοσκοπία αποτελεί πολύτιμο εργαλείο για τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό μη αγώγιμων ή ημιαγώγιμων υλικών, καθώς είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη στην ανίχνευση της ηλεκτρικής συμπεριφοράς διπόλων και εντοπισμένων φορτίων μέσα σε ένα υλικό και προσδιορίζει την κινητική τους και τις αλληλεπιδράσεις τους. Χρησιμοποιείται για τον ποιοτικό έλεγχο φαρμάκων και το χαρακτηρισμό βιολογικών συστημάτων, διεπιφανειών, τροφών κ.ά.

Όσον αφορά τη διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στην εν λόγω εργασία, τα υπό εξέταση δείγματα τοποθετήθηκαν ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια χρυσού σχηματίζοντας έναν πυκνωτή με το δείγμα σε ρόλο διηλεκτρικού. Στον πυκνωτή εφαρμόζεται αρνητική τάση V_0 συχνότητας ω , η οποία προκαλεί την εμφάνιση στο δείγμα ρεύματος I_0 της ίδιας συχνότητας. Για τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων με χρήση διηλεκτρικής φασματοσκοπίας χρησιμοποιήθηκε γέφυρα εναλλασσόμενου Alpha-N (Alpha-N frequency response analyzer) της εταιρίας Novocontrol σε συχνότητες από 10^{-1} μέχρι 10^7 Hz.



Σχήμα 61: Ηλεκτρική συνδεσμολογία κυψελίδας με ηλεκτρική γέφυρα Alpha-N Analyzer [38]

Όλα τα δείγματα υποβλήθηκαν σε ισόθερμες σαρώσεις συχνοτήτων. Τα δοκίμια εξετάστηκαν σε θερμοκρασιακό εύρος από 30°C έως 120°C με θερμοκρασιακό βήμα 5°C . Η θερμοκρασία ελέγχεται είτε από το σύστημα Novotherm με ακρίβεια $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Ο έλεγχος και η αποθήκευση των δεδομένων έγινε με ηλεκτρονικό υπολογιστή που είναι συνδεδεμένος με τη διάταξη, με χρήση του προγράμματος WinDeta.

Ακολουθεί ανάλυση των κύριων μερών της πειραματικής διάταξης. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται καλείται BDS (Broadband Dielectric Spectroscopy).

➤ Γέφυρα Εναλλασσόμενου Alpha-N (Alpha-N frequency response analyzer)

Η γέφυρα εναλλασσόμενου Alpha-N της Novocontrol επιτρέπει την μελέτη της διηλεκτρικής συμπεριφοράς υλικών στις συχνότητες από $3 \cdot 10^{-5}$ μέχρι $4 \cdot 10^7$ Hz. Η χρήση της συνιστάται για υλικά με μικρές διηλεκτρικές απώλειες σε μεγάλο εύρος συχνοτήτων. Οι πρωτογενείς μετρήσεις του Alpha-N είναι η εφαρμοζόμενη τάση V_0 , το ρεύμα I_0 και η μεταξύ τους διαφορά φάσης. Από τις πρωτογενείς μετρήσεις υπολογίζονται το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της εμπέδησης, της διηλεκτρικής σταθεράς, του ηλεκτρικού μέτρου και η αγωγιμότητα.

Συγκεκριμένα ο Alpha-N αποτελείται από μια γεννήτρια εναλλασσόμενης τάσης και δύο κανάλια. Η γεννήτρια παρέχει τάση μεταξύ 0 έως 3 V_{rms} (στις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν το V_{rms} είναι ίσο με 1V). Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 59 οι υποδοχές sample Hi και sample Lo είναι συνδεδεμένες με τη γεννήτρια και χρησιμοποιούνται για την εφαρμογή τάσης στα πάνω και κάτω ηλεκτρόδια, ανάμεσα στα οποία τοποθετείται το δείγμα. Στην υποδοχή V_1 μετριέται η τάση που εφαρμόζεται στο δείγμα. Στην υποδοχή V_2 μετριέται η απόκριση του δείγματος. Τέλος, όλες οι συνδέσεις πραγματοποιούνται με ομοαξονικά καλώδια BNC τα οποία δεν επηρεάζουν τη χωρητική συμπεριφορά του υπό εξέταση δείγματος και είναι ελεύθερα ηλεκτρομαγνητικών παρεμβολών.

➤ Κυψελίδα διηλεκτρικών μετρήσεων

Η κυψελίδα διηλεκτρικών μετρήσεων απεικονίζεται στο σχήμα 4.3 και είναι τοποθετημένη μέσα σε θάλαμο για τον άμεσο έλεγχο της θερμοκρασίας του δείγματος. Ο αισθητήρας της θερμοκρασίας βρίσκεται στο κάτω ηλεκτρόδιο της κυψελίδας. Μέσα στην κυψελίδα είναι τοποθετημένος ο πυκνωτής, ο οποίος αποτελείται από μία διάταξη με το δείγμα τοποθετημένο ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια χρυσού. Η διάταξη αυτή είναι σε δομή sandwich (μέταλλο-διηλεκτρικό-μέταλλο). Τα ηλεκτρόδια ποικίλουν σε ένα εύρος διαμέτρων από 10 mm έως 40 mm. Για τη βέλτιστη ακρίβεια των διηλεκτρικών μετρήσεων, οι επιφάνειες των δειγμάτων θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο επίπεδες.

➤ Σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας

Μια από τις βασικότερες παραμέτρους στις μετρήσεις της ευρυζωνικής διηλεκτρικής φασματοσκοπίας είναι η θερμοκρασία. Η επιλογή διαφορετικών τιμών θερμοκρασίας δίνει τη δυνατότητα καταγραφής και ανίχνευσης διάφορων διεργασιών χαλάρωσης, υπολογισμού ενεργειών ενεργοποίησης και άλλων φαινομένων. Μεγάλο πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι η δυνατότητα ελέγχου της θερμοκρασίας με ακρίβεια $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό στις περιοχές θερμοκρασιών που εμφανίζεται μετατροπή φάσης στο δείγμα, καθώς το φαινόμενο μπορεί να καταγραφεί λεπτομερώς. Στην πειραματική διάταξη που ακολουθήθηκε σε αυτή την εργασία, ο έλεγχος της θερμοκρασίας γινόταν μέσω του συστήματος Novotherm της Novocontrol. Το συγκεκριμένο σύστημα μπορεί να ελέγξει θερμοκρασίες από 25°C έως 400°C . [38]

8.2. Πειραματική διαδικασία

Η διαδικασία λήψης των μετρήσεων απαρτίζεται από τα ακόλουθα βήματα. Αρχικά πραγματοποιήθηκε μέτρηση του πάχους των δοκιμίων που κατασκευάστηκαν για τις διηλεκτρικές μετρήσεις.

Τα πάχη παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 9: Πάχος δοκιμών για διηλεκτρικές μετρήσεις

A/A	Πάχος (cm)	A/A	Πάχος (cm)
Res2.5 (1)	5.74	Aral2.5 (1)	5.18
Res2.5 (2)	6.02	Aral2.5 (2)	5.58
Res2.5 (3)	4.68		
Res5 (1)	4.93	Aral5 (1)	5.44
Res5 (2)	6.12	Aral5 (2)	5.14
Res5 (3)	7.83		
Res.7.5 (1)	6.06	Aral7.5 (1)	5.34
Res.7.5 (2)	5.55	Aral7.5 (2)	5.62
Res.7.5 (3)	4.94		
Res10 (1)	5.01	Aral10 (1)	5.76
Res10 (2)	6.45	Aral10 (2)	5.09
Res10 (3)	4.83		
ResREF (1)	6.09	AralREF (1)	6.7
ResREF (2)	6.11	AralREF (2)	4.64
ResREF (3)	5.68	AralREF (3)	6.47

Στη συνέχεια κάθε δοκίμιο τοποθετήθηκε σε κελί διηλεκτρικών μετρήσεων, με προσοχή ώστε να υπάρχει η καλύτερη δυνατή επαφή ηλεκτροδίων με το δείγμα για την αποφυγή φαινομένων θορύβου. Το κελί εισάγεται μέσα στον κρυστάλλο της συσκευής και τίθεται σε λειτουργία. Τέλος ενεργοποιείται το λογισμικό WinDeta μέσω του οποίου καθορίζονται τα εύρη συχνοτήτων και θερμοκρασίας που θα εξετασθούν και πραγματοποιείται καταγραφή του φάσματος των μετρήσεων.

8.3. Βασικά διαγράμματα BDS-Σχολιασμός

Στη συνέχεια παρουσιάζεται η διηλεκτρική απόκριση όλων των συστημάτων που μελετήθηκαν, με όρους των φορμαλισμών διηλεκτρικής διαπερατότητάς, ηλεκτρικού μέτρου και αγωγιμότητας εναλλασσόμενου πεδίου.

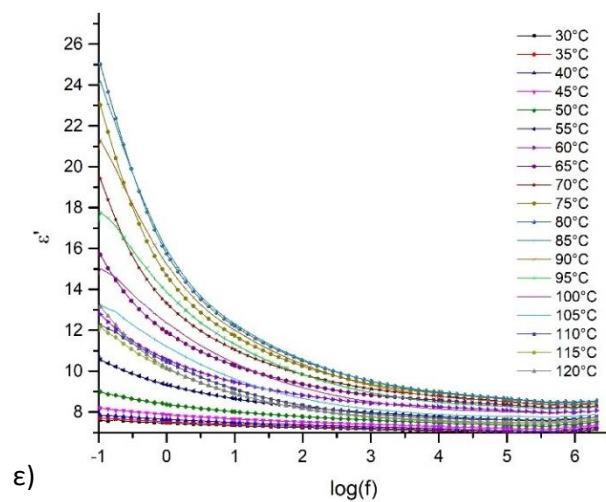
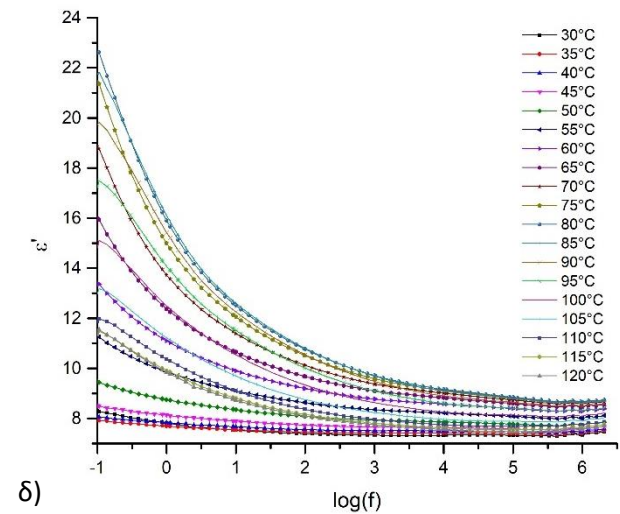
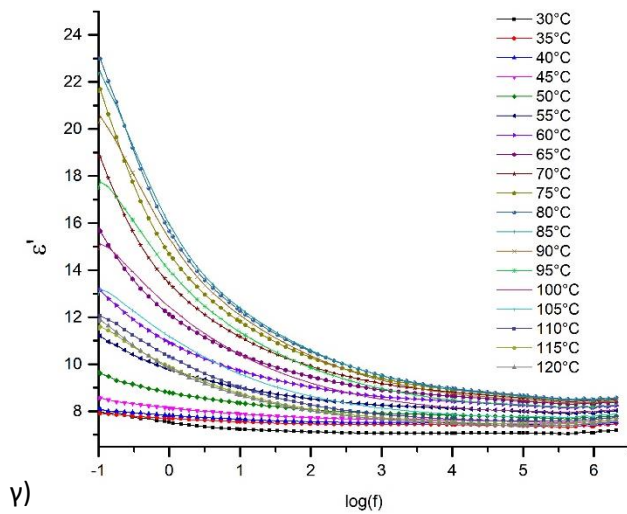
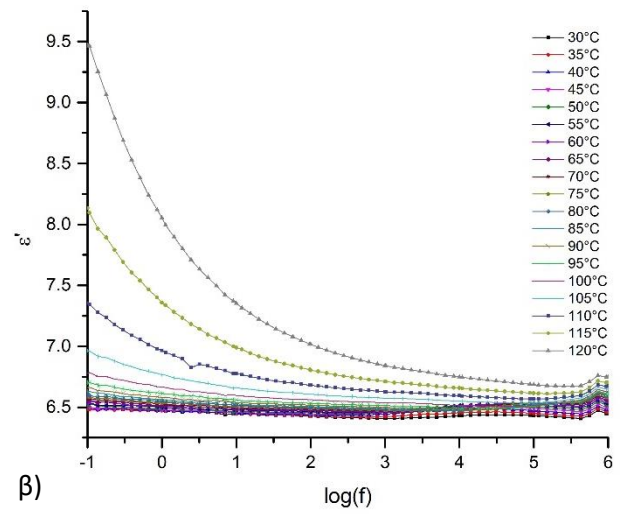
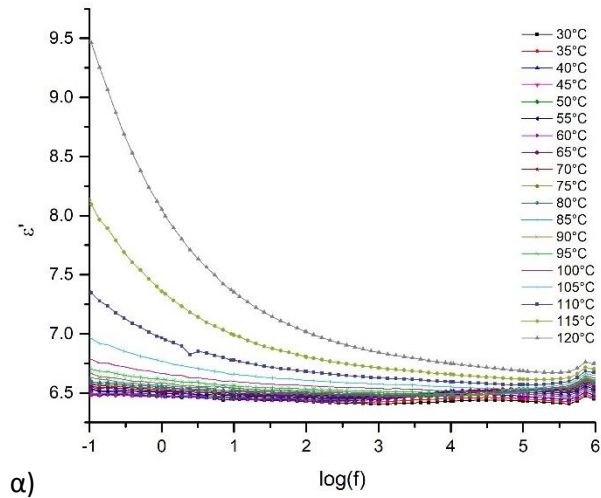
Πιο συγκεκριμένα για κάθε είδος εποξειδικής ρητίνης και περιεκτικότητας παρατίθενται τα διαγράμματα $\epsilon' = f(\log(f))$, $\epsilon'' = f(\log(f))$, $M' = f(\log(f))$, $M'' = f(\log(f))$, $\sigma_{ac} = f(\log(f))$ και $\tan(\delta) = f(\log(f))$ για τα αντιπροσωπευτικά δοκίμια με 0%, 2.5%, 5%, 7.5% και 10% w/w περιεκτικότητας σε πυρίτιο για όλα τα κατασκευασμένα δοκίμια. Το εύρος της θερμοκρασίας που έχουν πραγματοποιηθεί οι διηλεκτρικές μετρήσεις παραμένει σταθερό, από τους 30 °C έως τους 120 °C με σύστημα ελέγχου της θερμοκρασίας το Nonoccontrol.

Σκοπός των μετρήσεων της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας και συγκεκριμένα της μεθόδου BDS είναι να μελετηθεί ο τρόπος εξάρτησης του πραγματικού (ϵ') και φανταστικού (ϵ'') μέρους της

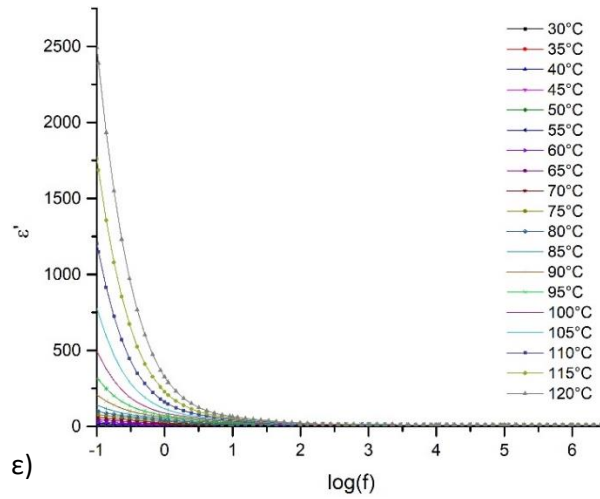
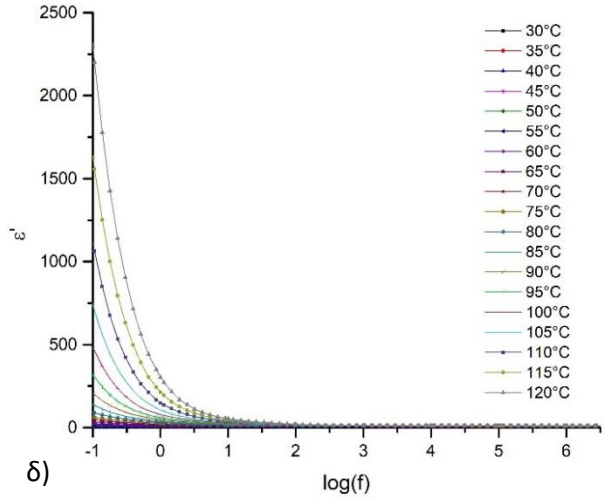
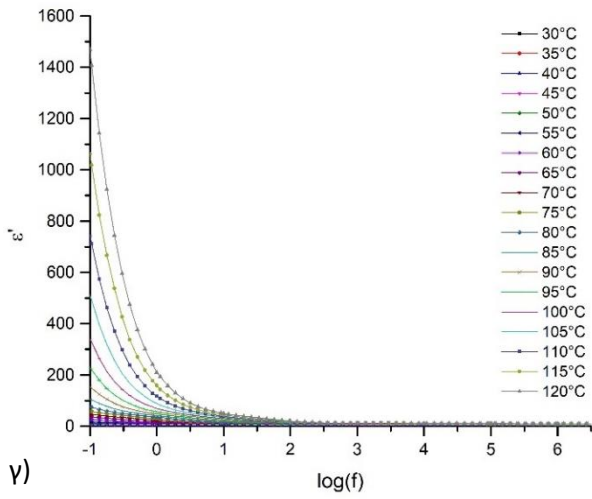
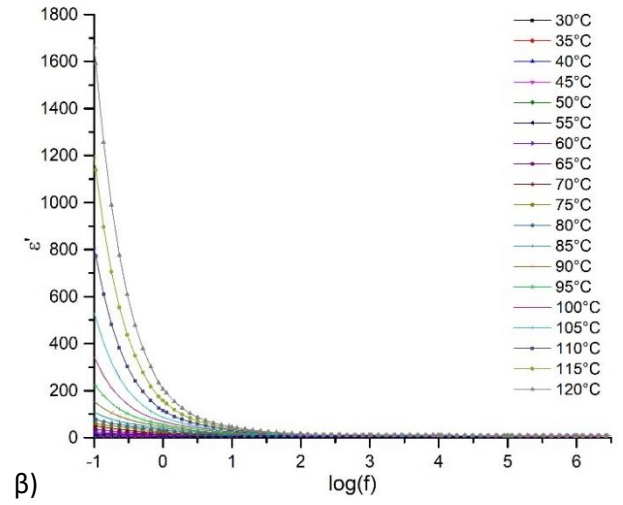
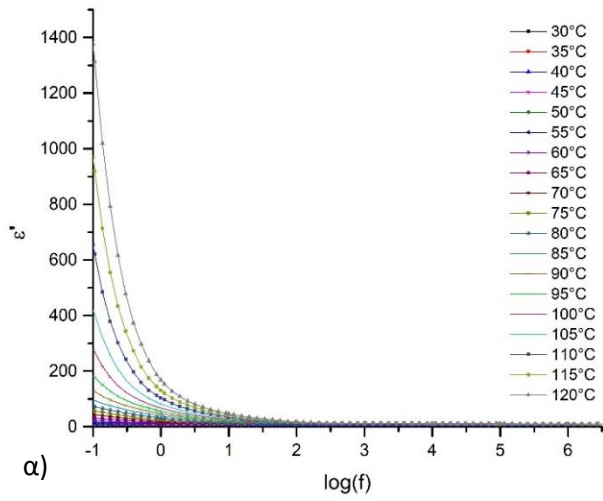
διηλεκτρικής διαπερατότητας καθώς και των μεγεθών που προκύπτουν από τα μεγέθη αυτά, όπως το πραγματικό και φανταστικό μέρος του ηλεκτρικού μέτρου M^* , από τρεις μεταβλητές: α) την συχνότητα του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου, β) από την θερμοκρασία και γ) την περιεκτικότητα της ενισχυτικής φάσης

Από αυτή τη μελέτη θα προκύψουν συμπεράσματα για τις διαδικασίες χαλάρωσης στα επιμέρους δοκίμια, με αποτέλεσμα να χαρακτηριστούν τα ημιαγώγιμα υλικά που κατασκευάστηκαν αφού έχει ανιχνευθεί και καταγραφεί η ηλεκτρική συμπεριφορά των διπόλων και των εντοπισμένων φορτίων μέσα στα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας (ΣΥΠΜ). Επομένως μπορεί να προσδιοριστεί το είδος των αλληλεπιδράσεων των φορτίων σε αυτά. Όσο για τη χρήση του φορμαλισμού του ηλεκτρικού μέτρου, αποτελεί βοηθητικό μέγεθος, καθώς έχει αποδειχθεί ότι αποτελεί μια χρήσιμη μέθοδος ανάλυσης της διηλεκτρικής συμπεριφοράς σύνθετων συστημάτων με αγώγιμα ή ημιαγώγιμα στοιχεία. Μέσου αυτού απαλείφεται η συνεισφορά της πόλωσης ηλεκτροδίων και η διεξαγωγή συμπερασμάτων για το σύνθετο υλικό είναι πιο ακριβής.

Τα διαγράμματα BDS εμφανίζουν κοινά βασικά χαρακτηριστικά σε όλα τα κατασκευασμένα ΣΥΠΜ τα οποία σχολιάζονται σε πρώτη φάση ενώ στη συνέχεια ακολουθούν επιμέρους ιδιαίτεροι σχολιασμοί για την κάθε κατηγορία με βάση το πολυμερές της μήτρας, την περιεκτικότητα της εγκλεισμένης φάσης και ανάλογα το είδος του διαγράμματος που εξετάζεται στην κάθε περίπτωση.



Σχήμα 62: Καμπύλες ϵ'' συναρτήσει του λογάριθμου της συχνότητας f σε διάφορες θερμοκρασία για την εποξειδική ρητίνη Araldite με περιεκτικότητα α) 0%, β) 2.5%, γ) 5%, δ) 7.5% και ε) 10% w/w σε πυρίτιο



Σχήμα 63: Καμπύλες ϵ' συναρτήσει του λογάριθμου της συχνότητας f σε διάφορες θερμοκρασία για την εποξειδική ρητίνη Resoltech με περιεκτικότητα α) 0%, β) 2.5%, γ) 5%, δ) 7.5% και ε) 10% w/w σε πυρίτιο

Διαγράμματα $\epsilon' = \log(f)$

Η πρώτη βασική παρατήρηση που ισχύει για την συμπεριφορά του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής διαπερατότητας όλων των σύνθετων υλικών σε σχέση με τη συχνότητα του εξωτερικά επιβαλλόμενου εναλλασσόμενου πεδίου είναι ότι για χαμηλές τιμές συχνοτήτων το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής διαπερατότητας αποκτάει τις μέγιστες τιμές του ενώ για μεσαίου και υψηλού μεγέθους συχνότητες έχει πολύ χαμηλότερες τιμές σε σύγκριση με τις χαμηλές συχνότητες. Το γεγονός ότι το ϵ' λαμβάνει υψηλές τιμές υποδεικνύει ότι τα δίπολα που υπάρχουν εντός του εκάστοτε δοκιμίου είναι ικανά να παρακολουθήσουν τις εναλλαγές της πολικότητας του πεδίου και να επαναπροσανατολιστούν σύμφωνα με αυτό. Όμως με αύξηση της συχνότητας εναλλαγής του πεδίου τα δίπολα αδυνατούν να επαναπροσανατολιστούν εγκαίρως, με αποτέλεσμα την απότομη μείωση των τιμών του ϵ' . Επίσης στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων παρατηρούνται πολύ υψηλές τιμές του ϵ' οι οποίες πιθανών να περιλαμβάνουν συνεισφορές από την αύξηση της ειδικής αγωγιμότητας των συνθέτων υλικών αλλά και του ανεπιθύμητου φαινομένου της πόλωσης των ηλεκτροδίων.

Ωστόσο παρουσιάζονται διαφορές στην εξάρτηση του ϵ' των σύνθετων υλικών σε σχέση με τη θερμοκρασία. Αρχικά θα αναλυθεί η συμπεριφορά της εποξειδικής ρητίνης Resoltech, η οποία παρουσιάζει την αναμενόμενη συμπεριφορά ενώ στη συνέχεια θα διερευνηθεί η συμπεριφορά της Araldite.

Παρατηρείται για την εποξειδική ρητίνη Resoltech ότι όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία τόσο μεγαλύτερες είναι οι τιμές του ϵ' συγκριτικά με τις χαμηλότερες θερμοκρασίες. Αυτή η συμπεριφορά οφείλεται στο γεγονός ότι όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία τόσο υψηλότερο ποσό ενέργειας με τη μορφή θερμότητας προσφέρεται στο εκάστοτε δοκίμιο, οπότε περισσότερα δίπολα προσανατολίζονται σύμφωνα με το εξωτερικά επιβαλλόμενο πεδίο. Λόγω αυτού, παρατηρείται μεγαλύτερη τιμή πόλωσης του υλικού άρα και υψηλότερες τιμές ϵ' . Σε αυτές τις πολύ υψηλές θερμοκρασίες (άνω των 105°C) εξαιτίας της επιπλέον ενέργειας τα δίπολα είναι ικανά να παρακολουθήσουν το εξωτερικό πεδίο για μεγαλύτερο εύρος συχνοτήτων (ως $\log(f)=1$ δηλαδή 10Hz). Παρόλη την παροχή ενέργειας (θερμότητα) τα δίπολα παύουν να ακολουθούν τις εναλλαγές του εξωτερικού πεδίου σε μεσαίου και υψηλού μεγέθους συχνότητες.

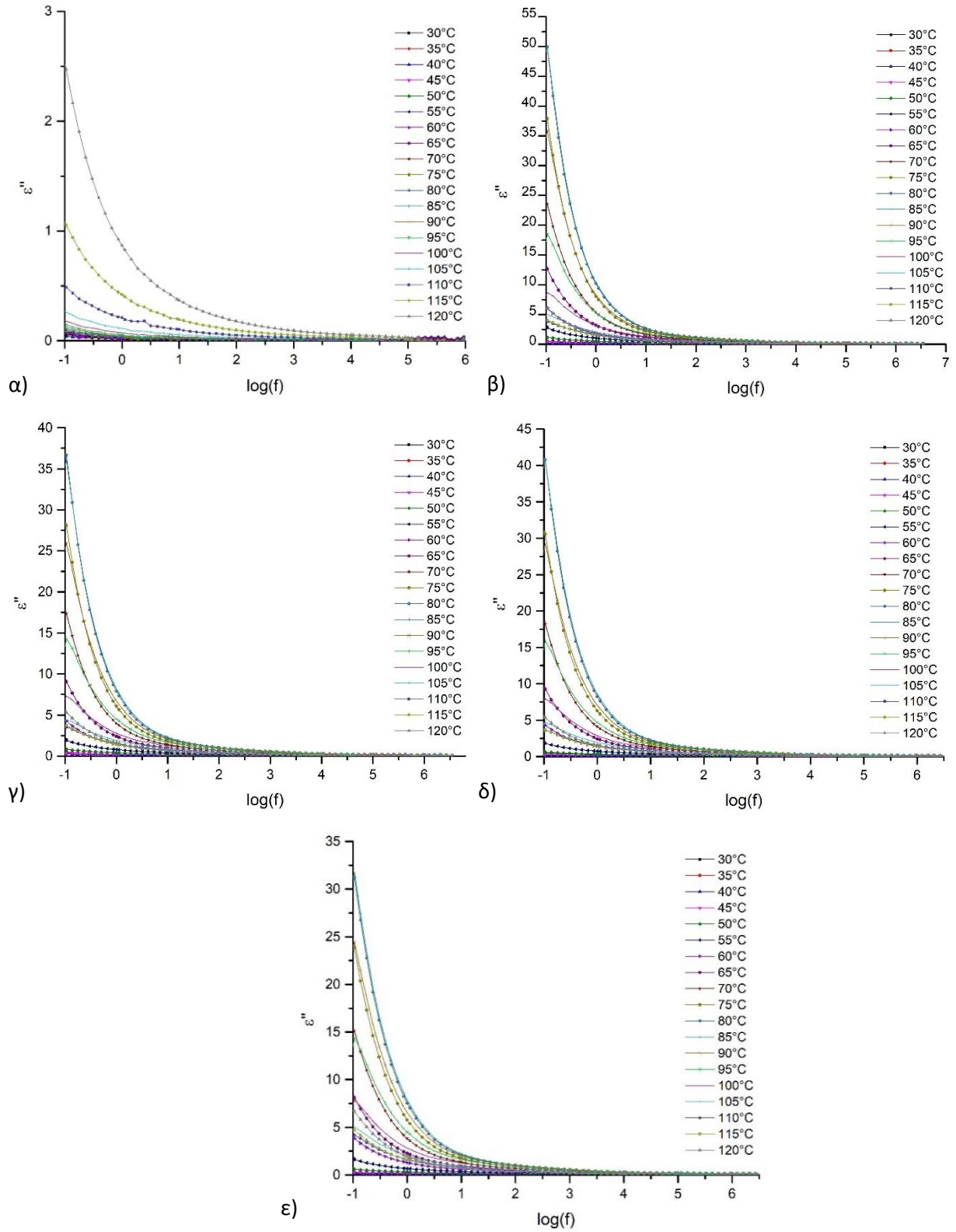
Όσο για τα ΣΥΠΜ από εποξειδική ρητίνη Araldite, τα μέγιστα της τιμής του ϵ' παρουσιάζονται σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες σε αντίθεση με την αυξητική πορεία που ακολουθείται στην Resoltech. Αναλυτικότερα η μέγιστη τιμή για το ϵ' αντιστοιχεί σε θερμοκρασία 80°C ενώ οι αμέσως κοντινότερες τιμές είναι για τις παρεμφερείς θερμοκρασίες 75°C και 85°C, με την τελευταία να είναι πιο κοντά στο γενικό μέγιστο. Στη συγκεκριμένη περίπτωση η προσφερόμενη ενέργεια μέσω θερμότητας, πέρα ενός ορίου που είναι οι 80°C, προκαλεί πτώση της τιμής του ϵ' καθώς η θερμική κίνηση των μορίων αρχίζει να αντιτίθεται στον προσανατολισμό των μορίων με το εξωτερικά επιβαλλόμενο πεδίο. Επομένως η αύξηση της θερμοκρασίας έως του ορίου συνεισφέρει στην αύξηση του ϵ' ενώ στην συνέχεια προκαλεί την μείωση του. Ωστόσο η προσφερόμενη θερμότητα επιτρέπει στα δίπολα σε υψηλές θερμοκρασίες να παρακολουθήσουν τις εναλλαγές του εξωτερικά επιβαλλόμενου πεδίου για τις πρώτες τιμές των μεσαίου μεγέθους συχνοτήτων (για $\log(f)=2$ και 3 δηλαδή 100Hz και 1000Hz αντίστοιχα).

Ακολουθεί συγκριτική μελέτη της συμπεριφοράς των δοκιμίων με βάση την περιεκτικότητα τους σε πυρίτιο. Σε αυτήν την περίπτωση εξετάζεται το κενό δείγμα κάθε εποξειδικής ρητίνης και αναλύονται

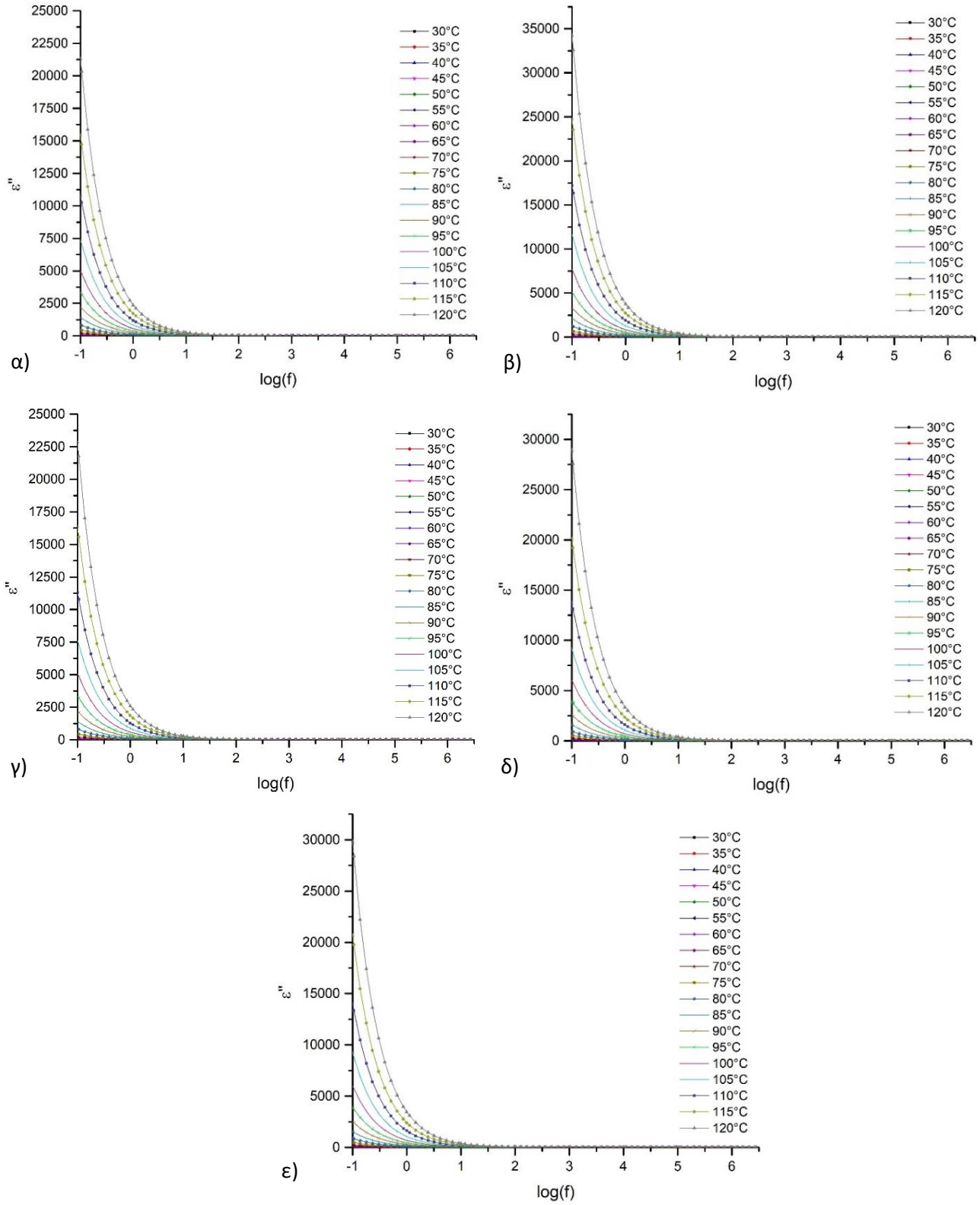
οι διαφορές που εμφανίζονται λόγω της πρόσμιξης του ημιαγώγιμου υλικού. Παρατηρήθηκε ότι τα δοκίμια της Resoltech, καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε πυρίτιο τα δοκίμια εμφανίζουν μεγαλύτερες τιμές του ϵ' με διακριτά скалоπάτια. Η σύγκριση βασίζεται στην ϵ'_{max} για την υψηλότερη θερμοκρασία. Συγκεκριμένα το ζεύγος δοκιμών με περιεκτικότητα 2.5% και 5% w/w πυρίτιο συμπεριφέρονται όμοια και κινείται περίπου κατά 300 άνω του κενού, άρα εμφανίζουν ελαφρά βελτιωμένα αποτελέσματα. Στη συνέχεια τα δοκίμια με 7.5% και 10% w/w πυρίτιο παρουσιάζουν περαιτέρω αύξηση της τιμής του ϵ' (έως κατά 1000 σε σύγκριση με το κενό) ενώ οι μεταξύ τους τιμές παραμένουν κοντά. Επομένως η αύξηση της εγκλεισμένης φάσης οδηγεί σε μεγαλύτερες τιμές της ϵ' μέχρι την εξεταζόμενη περιεκτικότητα. Αναμένεται ότι σε κάποια περιεκτικότητα το σύνθετο υλικό θα κορεστεί, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η περαιτέρω αύξηση του ϵ' .

Τα δοκίμια κατασκευασμένα με εποξειδική ρητίνη Araldite εμφανίζουν διαφορετική συμπεριφορά. Η σύγκριση βασίζεται στην ϵ'_{max} για τη θερμοκρασία που ορίστηκε ως το όριο (80°C), ενώ για το κενό δείγμα το ϵ'_{max} αφορά την υψηλότερη εξεταζόμενη θερμοκρασία (120°C). Συγκεκριμένα η συνεισφορά του πυριτίου είναι ευδιάκριτη μέσω του τριπλασιασμού της τιμής του ϵ' στα δοκίμια με εγκλεισμένη φάση σε σύγκριση με το κενό δείγμα. Ωστόσο δεν παρατηρείται κάποια ουσιαστική διαφορά ανάμεσα στα δοκίμια με διαφορετική περιεκτικότητα σε πυρίτιο, άρα το ϵ' φαίνεται να είναι ανεξάρτητο αυτής αρκεί να υπερβαίνει το 2.5% w/w πυρίτιο.

Τέλος συγκρίνονται τα αποτελέσματα για τους δύο τύπους σύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας. Με βάση τις καμπύλες που παρουσιάστηκαν, είναι εμφανές ότι η εποξειδική ρητίνη Resoltech έχει υψηλότερες τιμές ϵ' σε κάθε περίπτωση σε σύγκριση με την ρητίνη Araldite. Παρόλα αυτά η προσθήκη του πυριτίου στην τελευταία υπέδειξε την ικανότητα του να τριπλασιάσει το αποθηκευμένο φορτίο. Επιπρόσθετα στην εποξειδική ρητίνη Araldite τα φαινόμενα πόλωσης προσανατολισμού προλαβαίνουν να παρακολουθήσουν τις εναλλαγές του πεδίου μέχρι υψηλότερες συχνότητες επομένως υπάρχει συνεισφορά σε σχεδόν όλο το εύρος συχνοτήτων. Αντίθετα στην Resoltech η πολωσιμότητα προσανατολισμού αποτυγχάνει να παρακολουθήσει τις εναλλαγές του πεδίου σε μικρότερες τιμές. Όπως προβλέπει η θεωρία, οι ρητίνες αποκτούν τελικά μια σταθερή τιμή ϵ' για όλες τις θερμοκρασίες η οποία οφείλεται σε φαινόμενα ιοντικής και ηλεκτρονιακής πολωσιμότητας.



Σχήμα 64: Καμπύλες ϵ'' συναρτήσει του λογάριθμου της συχνότητας f σε διάφορες θερμοκρασία για την εποξειδική ρητίνη Araldite με περιεκτικότητα α) 0%, β) 2.5%, γ) 5%, δ) 7.5% και ε) 10% w/w σε πυρίτιο



Σχήμα 65: Καμπύλες ϵ'' συναρτήσει του λογάριθμου της συχνότητας f σε διάφορες θερμοκρασίες για την εποξειδική ρητίνη Resoltech με περιεκτικότητα α) 0%, β) 2.5%, γ) 5%, δ) 7.5% και ε) 10% w/w σε πυρίτιο

Διαγράμματα $\varepsilon'' = \log(f)$

Στις παραπάνω καμπύλες του φανταστικού μέρους της ηλεκτρικής διαπερατότητας ε'' συναρτήσει της συχνότητας, παρατηρείται ότι σε χαμηλές τιμές συχνότητας καταγράφονται πολύ υψηλές τιμές διηλεκτρικών απωλειών. Επιπρόσθετα συμπεριφέρονται με όμοιο τρόπο με το πραγματικό μέρος της ηλεκτρικής διαπερατότητα, ε' , με αύξηση της θερμοκρασίας στην εκάστοτε εποξειδική ρητίνη. Η περιεκτικότητα της εγκλεισμένης φάσης παρόλο που προκαλεί μεταβολές, δεν εμφανίζει κάποιο σταθερό μοτίβο στον τρόπο που επηρεάζει. Οι ιδιαίτερα υψηλές τιμές που καταγράφονται αποτελούν ισχυρή ένδειξη για την παρουσία ενός παρασιτικού φαινομένου το οποίο καλείται «Πόλωση ηλεκτροδίων». Αυτή είναι η αιτία, σε συνδυασμό με την διεπιφανειακή πόλωση, που προκαλεί αρκετά υψηλές τιμές τόσο στις τιμές του ε' αλλά κυρίως στις τιμές του ε'' .

Γενικά ισχύει ότι οι υψηλές τιμές των ε' και ε'' στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων και υψηλών θερμοκρασιών, οφείλονται σε έναν ή περισσότερους από τους παρακάτω λόγους:

- Αυξημένη ειδική αγωγιμότητα του δοκιμίου
- Διεπιφανειακή Πόλωση (τέλος παραγράφου 4.5)

Η διεπιφανειακή πόλωση ή το φαινόμενο Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) εμφανίζεται σε ετερογενή συστήματα όπως τα κατασκευασμένα ΣΥΠΜ με ημιαγωγική εγκλεισμένη φάση. Το φαινόμενο MWS οφείλεται στη συσσώρευση ευκίνητων φορτίων από τον κύριο όγκο του υλικού στις διεπιφάνειες με την εγκλεισμένη φάση και ευνοείται όταν οι ηλεκτρικές ιδιότητες (η διαπερατότητα και η αγωγιμότητα) των συστατικών διαφέρουν σημαντικά. Η κατανομή των φορτίων εξαρτάται από την γεωμετρία του ενισχυτικού μέσου. Κατά τη συσσώρευση τους στη διεπιφάνεια σχηματίζουν μεγάλα ηλεκτρικά δίπολα που ακολουθούν την κίνηση του εξωτερικά επιβαλλόμενου πεδίου. Το φαινόμενο γίνεται αντιληπτό όταν σε ετερογενή συστήματα στα οποία παρατηρούνται διηλεκτρικές απώλειες, οι οποίες δεν οφείλονται σε φαινόμενα πόλωσης προσανατολισμού μόνιμων διπόλων, αλλά ούτε και σε πόλωση παραμόρφωσης. Η εμφάνιση του φαινομένου MWS σχετίζεται αρχικά με τις συνθήκες που επικρατούν στο υλικό, δηλαδή την συχνότητα του εφαρμοζόμενου πεδίου και τη θερμοκρασία, έπειτα με το σχήμα και το μέγεθος του πληρωτικού μέσου και τέλος με το είδος της μήτρας. [63] [64]

- Πόλωση Ηλεκτροδίων

Η συσσώρευση φορτίων χώρου στην περιοχή των ηλεκτροδίων αποτελεί ένα σοβαρό πρόβλημα στις διηλεκτρικές μετρήσεις. Αυτή η συσσώρευση στην διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-διηλεκτρικού έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία διπόλων, τα οποία συνεισφέρουν στην πόλωση του διηλεκτρικού εμποδίζοντας την καταγραφή άλλων διεργασιών χαλάρωσης. [64]

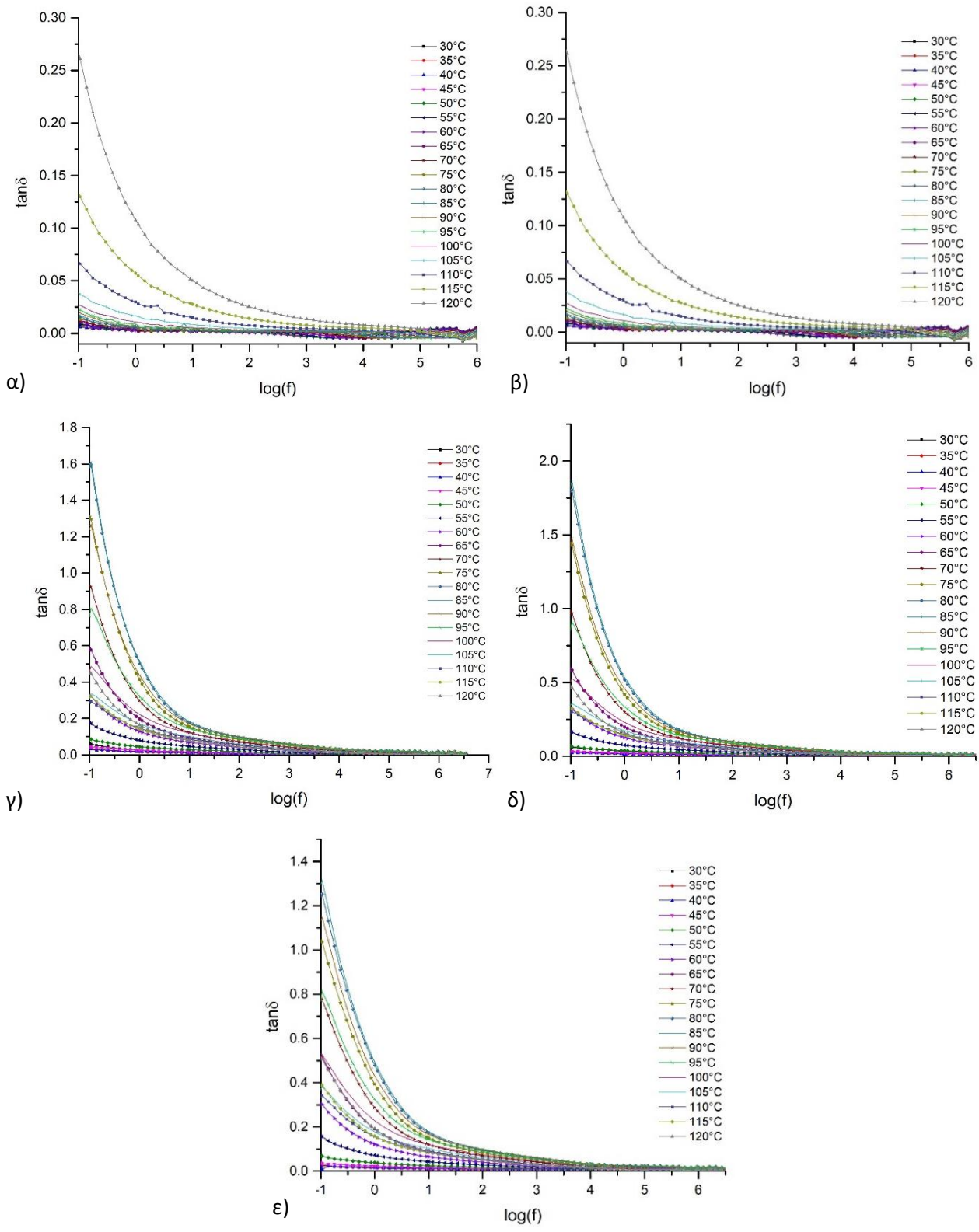
Βάσει των διαγραμμάτων της ειδικής αγωγιμότητας (Σχήμα 72-73) παρατηρείται ότι τα δοκίμια δεν χαρακτηρίζονται από υψηλές τιμές αγωγιμότητας επομένως η πρώτη αιτία απορρίπτεται. Η δεύτερη αιτία θεωρείται ότι συμμετέχει καθώς είναι χαρακτηριστική όλων των ετερογενών συστημάτων, περίπτωση των οποίων είναι τα εξεταζόμενα δοκίμια. Πιο εξειδικευμένα στα συγκεκριμένα σύνθετα η ύπαρξη της μπορεί να οφείλεται στις επιπλέον προσμίξεις που υπάρχουν στην σκόνη πυριτίου δεδομένου ότι εξ αρχής ήταν γνωστό ότι η σκόνη δεν είναι καθαρό πυρίτιο. Επίσης είναι γνωστό ότι υπάρχουν πλαστικοποιητές στο σύστημα παρασκευής των ρητινών και μπορεί να υπάρχουν περεταίρω προσμίξεις από το εργαστηριακό περιβάλλον στο οποίο τα δοκίμια ολοκλήρωσαν τη διαδικασία της

σκλήρυνσης. Τέλος υπάρχει η βέβαια ετερογένεια μεταξύ κόκκων πυριτίου και της εκάστοτε πολυμερικής μήτρας.

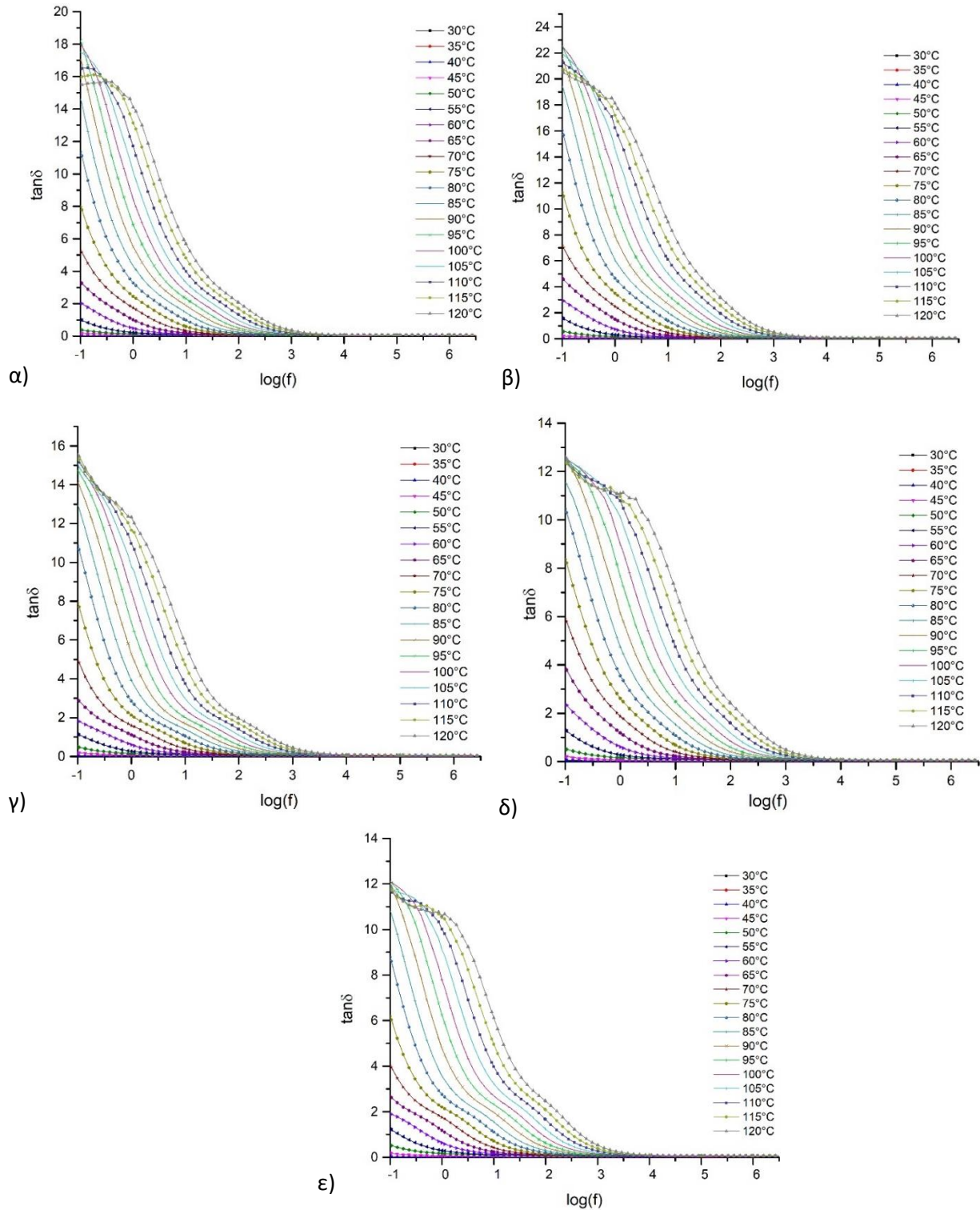
Σχετικά με την τρίτη αιτία, η ύπαρξη της υποδεικνύεται από των φαινομενικά διογκωμένων και μη αναμενόμενων τιμών του ϵ'' . Για αυτό το λόγο δημιουργούνται τα διαγράμματα του φανταστικού μέρους του ηλεκτρικού μέτρου στα οποία απαλείφεται η συνεισφορά της πόλωσης των ηλεκτροδίων.

Συμπερασματικά, στα διαγράμματα ϵ' και ϵ'' των κατασκευασμένων σύνθετων υλικών λαμβάνουν χώρα τόσο το φαινόμενο της διεπιφανειακής πόλωσης, όσο και το φαινόμενο της πόλωσης των ηλεκτροδίων.

Μεταξύ των διαγραμμάτων ϵ' και ϵ'' θα έπρεπε να γίνεται εμφανής κάποια διεργασία χαλάρωσης σχετιζόμενη με τη συχνότητα εναλλαγής του εξωτερικά επιβαλλόμενου πεδίου και της θερμοκρασίας. Γενικά οι διευρυμένες κορυφές των μεγίστων που εμφανίζονται, αποτελούν στοιχείο που υποδεικνύουν αυτά τα φαινόμενα αλλά έχει ήδη επιβεβαιωθεί ότι αυτά επικαλύπτονται από τα παρασιτικά φαινόμενα με αποτέλεσμα να μην μπορεί να διεξαχθεί κάποιο έγκυρο συμπέρασμα ακόμα. Αυτό που είναι βέβαιο, είναι ότι υπάρχει αύξηση του αποθηκευμένου φορτίου στα σύνθετα υλικά. Οι ακριβείς τιμές αυτής της αποθηκευμένης ενέργειας θα αναλυθούν στο κάθε δοκίμιο ξεχωριστά μέσω του μεγέθους πυκνότητα ενέργειας, $\langle u \rangle$, σε επόμενη παράγραφο. Παρόλα αυτά σε πρώτη φάση στα περισσότερα δοκίμια φαίνεται πως με αύξηση του ποσοστού του πυριτίου αυξάνεται το μέτρο του πραγματικού μέρους της ηλεκτρικής διαπερατότητας.



Σχήμα 66: Καμπύλες $\tan\delta$ συναρτήσει του λογάριθμου της συχνότητας f σε διάφορες θερμοκρασία για την εποξειδική ρητίνη Araldite με περιεκτικότητα α) 0%, β) 2.5%, γ) 5%, δ) 7.5% και ε) 10% w/w σε πυρίτιο



Σχήμα 67: Καμπύλες $\tan \delta$ συναρτήσει του λογάριθμου της συχνότητας f σε διάφορες θερμοκρασία για την εποξειδική ρητίνη Resoltech με περιεκτικότητα α) 0%, β) 2.5%, γ) 5%, δ) 7.5% και ε) 10% w/w σε πυρίτιο

Διαγράμματα $\tan\delta=\log(f)$

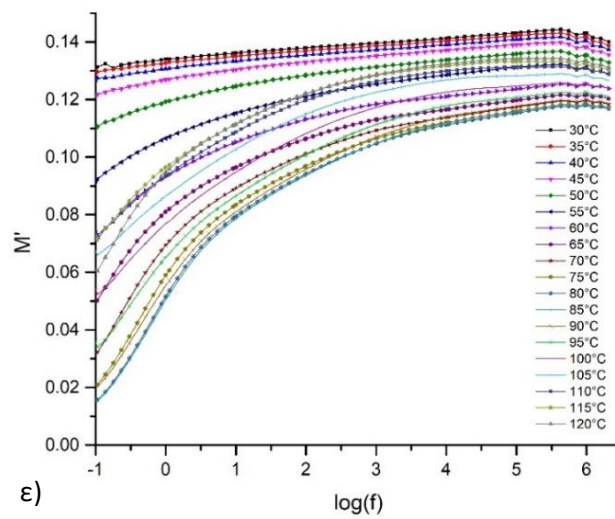
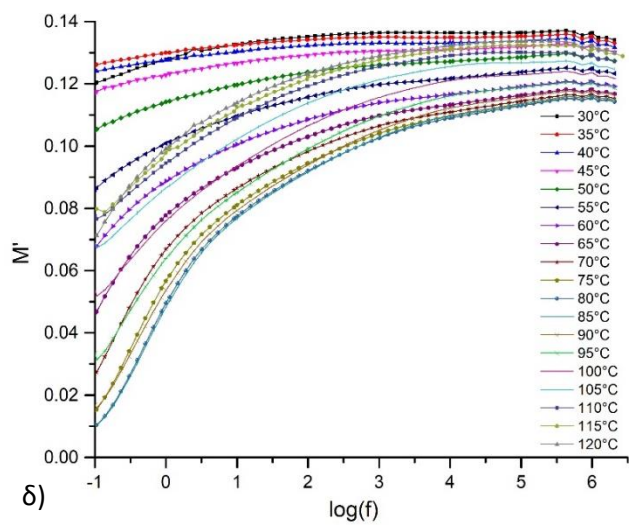
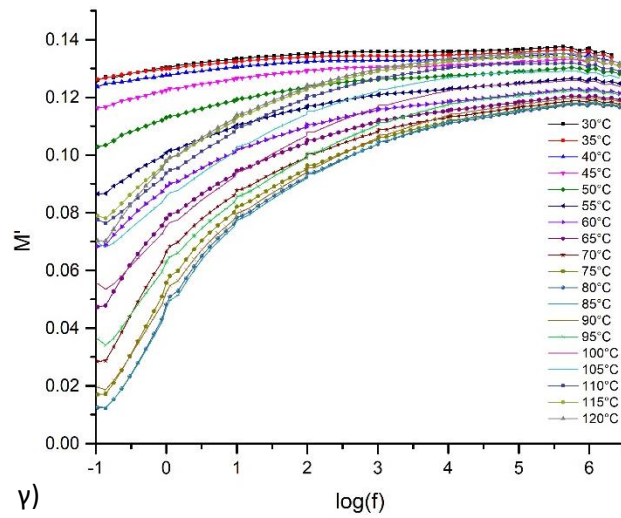
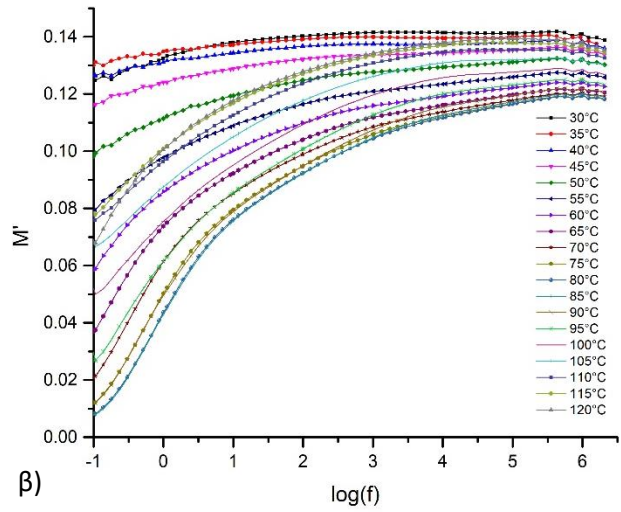
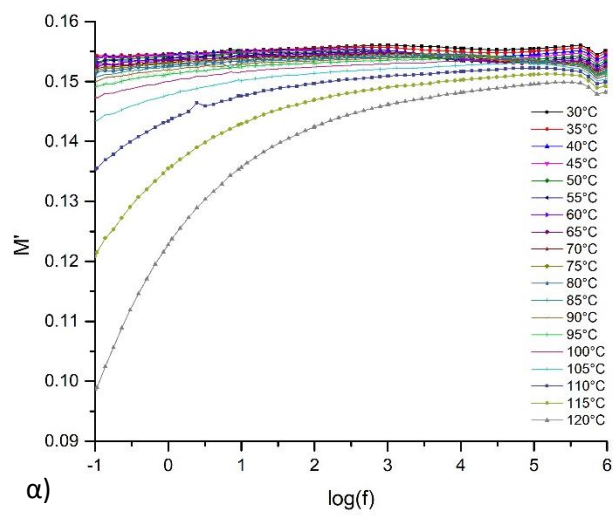
Η εφαπτομένη απωλειών αποτελεί μια ποσοτικοποίηση των απωλειών πόλωσης που αποκτάει κάποιο υλικό και τις περισσότερες φορές ταυτίζεται με αυτή του ϵ'' . Σε συνδυασμό με τις διευρυμένες κορυφές που παρατηρούνται στα διαγράμματα ϵ' και ϵ'' συμπεραίνεται ότι υπάρχει φαινόμενο α-χαλάρωσης με υπέρθεση φαινομένων διεπιφανειακής πόλωσης για την εποξειδική ρητίνη Araldite. Για τα ΣΥΠΜ Resoltech τα διαγράμματα $\tan\delta$ αποτελούν απόδειξη της ύπαρξης των παραπάνω φαινομένων καθώς σχηματίζεται ξεκάθαρα μια ευρεία κορυφή η οποία οφείλεται στην συνύπαρξη των δύο φαινομένων.

Η επικάλυψη της διεπιφανειακής πόλωσης με το φαινόμενο της α-χαλάρωσης φαίνεται από την κορυφή και το σκαλοπάτι που εμφανίζονται στα διαγράμματα για τα αντίστοιχα φαινόμενα. Η διεπιφανειακή πόλωση, δεδομένου ότι χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερους χρόνους χαλάρωσης (πιο αργή διαδικασία) σε σχέση με τον χρόνο χαλάρωσης που απαιτεί η α-χαλάρωση, καταγράφεται σε χαμηλές συχνότητες και υψηλές θερμοκρασίες ενώ η α-χαλάρωση καταγράφεται σε υψηλότερες συχνότητες και υψηλές θερμοκρασίες. Η α-χαλάρωση, που θα αναλυθεί περαιτέρω στη συνέχεια, οφείλεται σε διεργασίες που σχετίζονται με την κίνηση μεγάλων τμημάτων της πολυμερικής αλυσίδας του κάθε πολυμερούς. Η κίνηση αυτή οφείλεται όχι μόνο στην μετατροπή φάσης του πολυμερούς από την υαλώδη κατάσταση στην ελαστομερική, αλλά επίσης και στο εξωτερικά εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο.

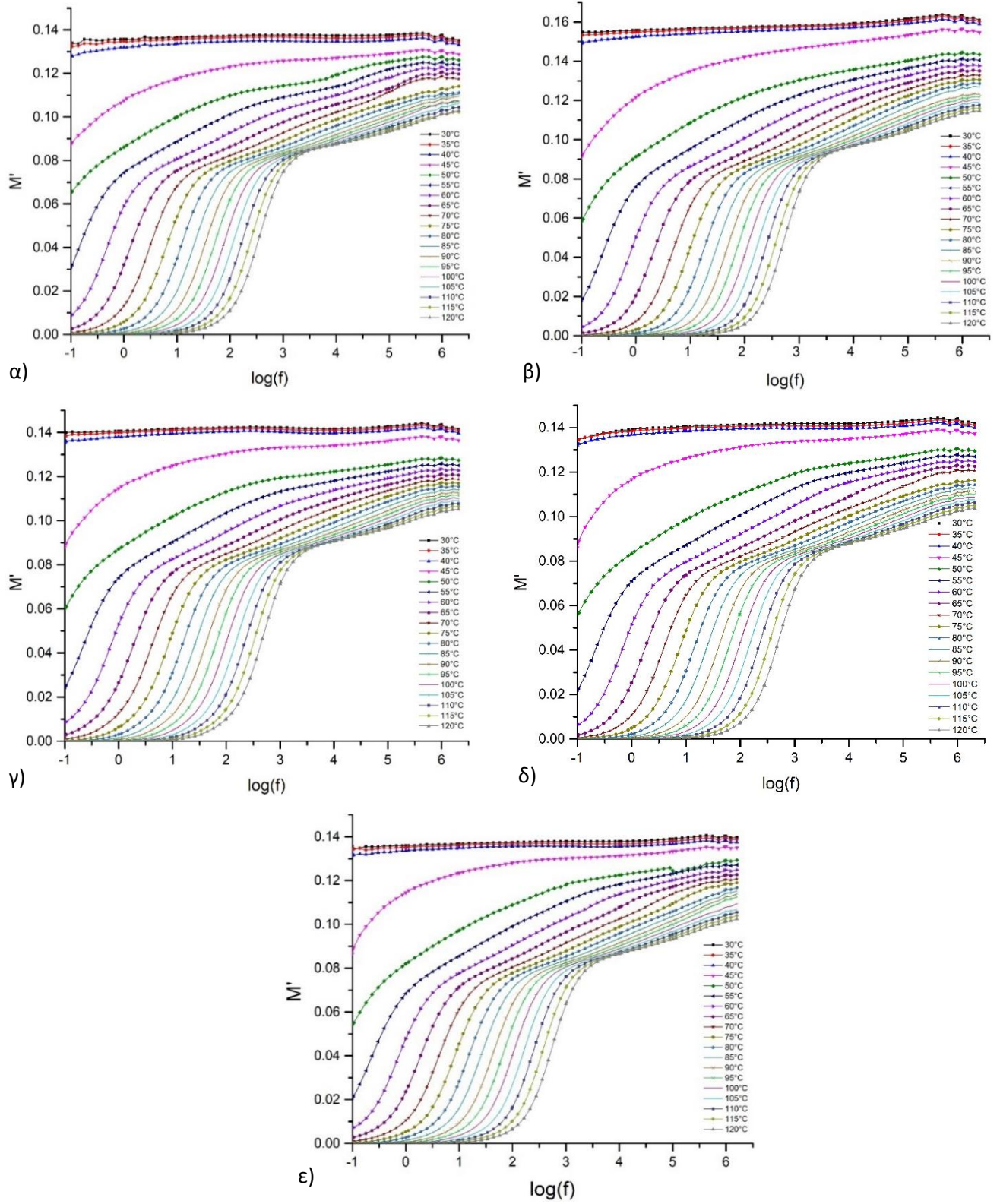
Παρατηρείται μια σημαντική διαφορά ανάμεσα στις τιμές του ϵ'' με το $\tan\delta$. Οι τιμές του τελευταίου μοιάζουν να είναι πιο αληθοφανής και αντικειμενικές, καθώς πάντοτε αναμένεται οι απώλειες οποιουδήποτε μεγέθους να ισοδυναμούν με ένα μέρος της πραγματικής τιμής του. Επομένως το βασικό πλεονέκτημα των διαγραμμάτων $\tan\delta$ είναι ότι απαλείφεται σε ένα βαθμό η συνεισφορά του παρασιτικού φαινομένου της πόλωσης των ηλεκτροδίων, χωρίς όμως να εξαλείφεται.

Σε αντιστοιχία με προηγούμενες συγκρίσεις ανάμεσα στα δοκίμια με διαφορετικές περιεκτικότητες εγκλεισμένης φάσης παρατηρείται παρεμφερής διακύμανση στις τιμές του $\tan\delta$ με το ϵ'' . Επίσης, όπως οι απώλειες για την Resoltech ήταν πολύ μεγαλύτερες σε σύγκριση με την Araldite, ομοίως το $\tan\delta$ λαμβάνει υψηλότερες τιμές όσον αναφορά την Resoltech. Αναλυτικότερα, τις υψηλότερες τιμές για την εφαπτομένη απωλειών παρουσίασε το δοκίμιο Resoltech με περιεκτικότητα 2.5% w/w σε πυρίτιο ενώ τα δοκίμια με περιεκτικότητα άνω των 7.5% w/w σε πυρίτιο εμφανίζουν μειωμένα μέγιστα σε σύγκριση με το δοκίμιο καθαρής εποξειδικής ρητίνης. Στις παραπάνω καμπύλες παρατηρούμε πως οι κορυφές που εμφανίζονται μετακινούνται σε μεγαλύτερες συχνότητες με αύξηση της θερμοκρασίας ενώ σε υψηλές συχνότητες μηδενίζεται ο συντελεστής διασποράς. Η κορυφή στις ενδιάμεσες συχνότητες σχετίζεται με την υαλώδη μετάπτωση της πολυμερικής μήτρας.

Στην Araldite, με αύξηση της περιεκτικότητας σε πυρίτιο παρατηρούνται δυο μεταβολές. Αρχικά παρατηρούμε ότι υπάρχει αύξηση της εφαπτομένης απωλειών με τη προσθήκη του πυριτίου στην εποξειδική ρητίνη. Συγκεκριμένα υπάρχει ένα διακριτό βήμα αύξησης μετά το 5% w/w σε πυρίτιο. Η δεύτερη μεταβολή είναι ότι με αύξηση της περιεκτικότητας η εφαπτομένη απωλειών λαμβάνει μη μηδενικές τιμές σε περισσότερες θερμοκρασίες. Δηλαδή στο δοκίμιο 0% w/w σε πυρίτιο και 2.5% w/w σε πυρίτιο μόνο 3 θερμοκρασίες δίνουν ευανάγνωστο αποτέλεσμα ενώ στις μεγαλύτερες περιεκτικότητες περισσότερες θερμοκρασίες οδηγούν σε μη μηδενικές τιμές.



Σχήμα 68: Καμπύλες M' συναρτήσει του λογάριθμου της συχνότητας f σε διάφορες θερμοκρασία για την εποξειδική ρητίνη Araldite με περιεκτικότητα α) 0%, β) 2.5%, γ) 5%, δ) 7.5% και ε) 10% w/w σε πυρίτιο



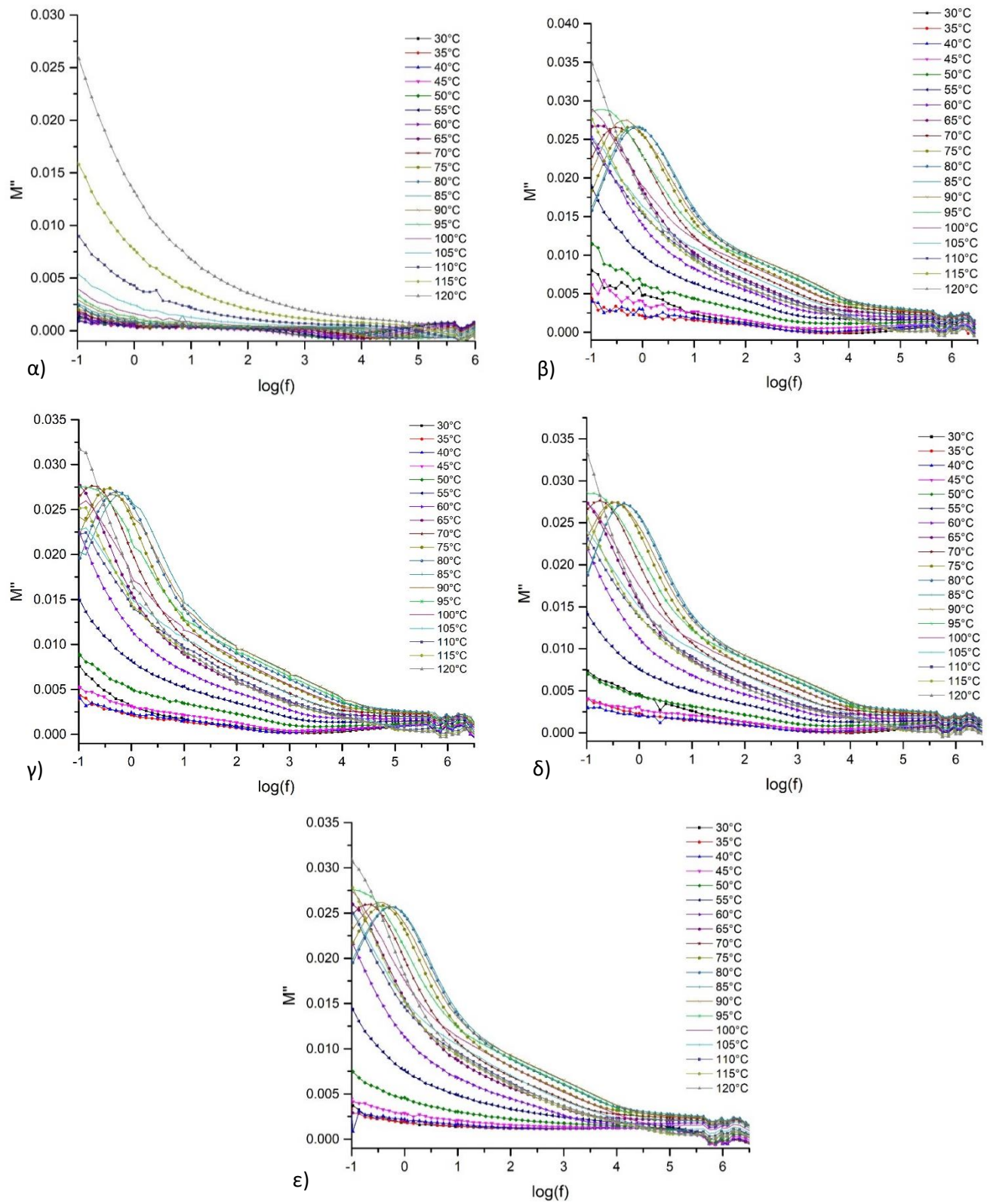
Σχήμα 69: Καμπύλες M' συναρτήσει του λογάριθμου της συχνότητας f σε διάφορες θερμοκρασία για την εποξειδική ρητίνη Resoltech με περιεκτικότητα α) 0%, β) 2.5%, γ) 5%, δ) 7.5% και ε) 10% w/w σε πυρίτιο

Διαγράμματα $M' = \log(f)$

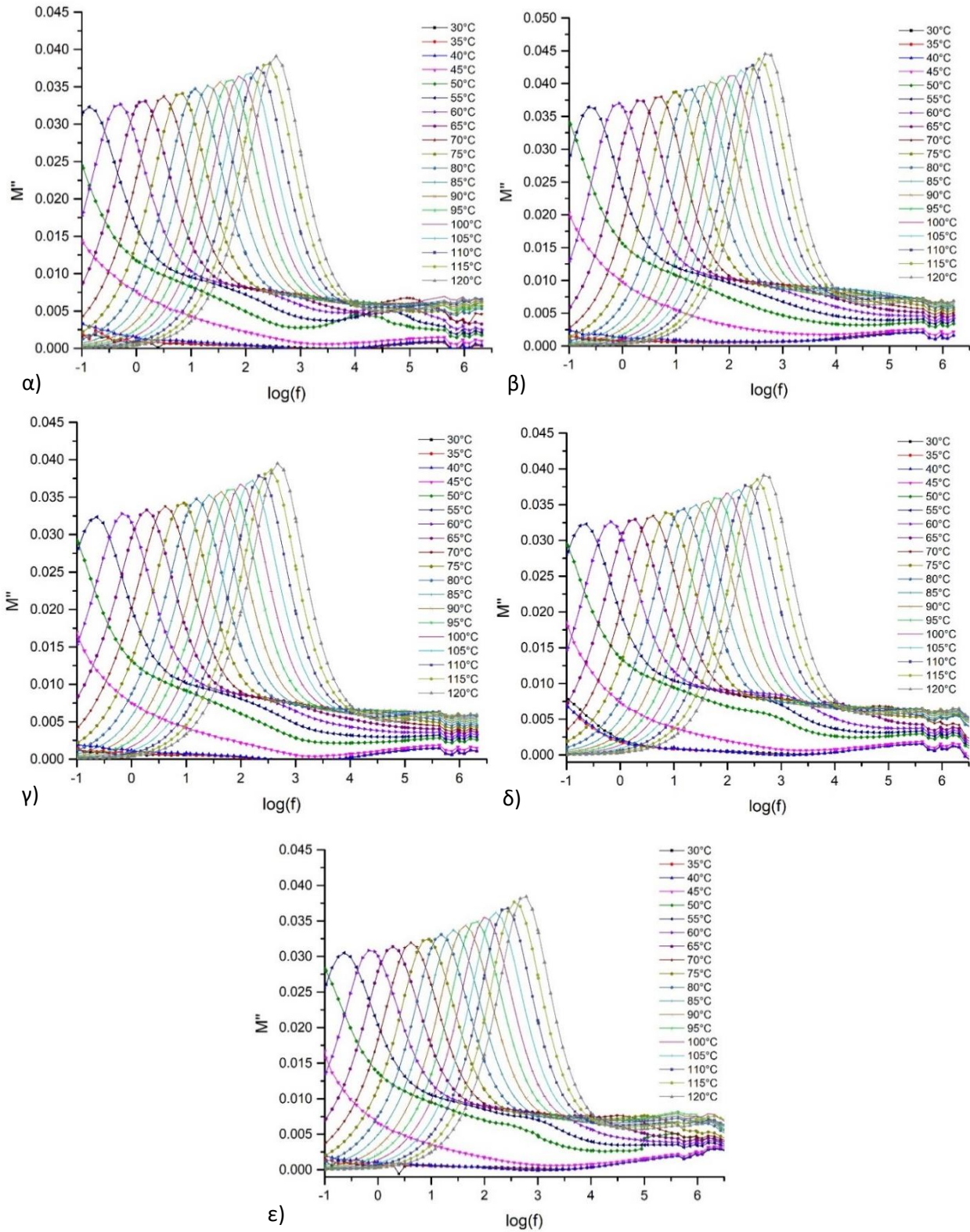
Στις παραπάνω καμπύλες μεταβολής του πραγματικού μέρους του ηλεκτρικού μέτρου συναρτήσει της συχνότητας εμφανίζεται η χαρακτηριστική μορφή «τύπου σκαλοπατιού-γονάτου» στην Resoltech ενώ δεν είναι τόσο εμφανής αυτή η μορφή στην Araldite. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, σε αυτά τα διαγράμματα δεν συμβάλει το παρασιτικό φαινόμενο της πόλωσης των ηλεκτροδίων στην αύξηση των τιμών, επομένως οδηγούν σε πιο ασφαλή συμπεράσματα. Επιπρόσθετα παρατηρείται μετακίνηση του «σκαλοπατιού-γονάτου» σε υψηλότερες συχνότητες με αύξηση της θερμοκρασίας για κάθε ένα δοκίμιο της Resoltech ενώ στην Araldite οι μετακινήσεις προς υψηλότερες συχνότητες σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία είναι ίδιες με αυτές στα διαγράμματα ϵ' και ϵ'' . Όπως στις προηγούμενες περιπτώσεις, οι μεταβολές οφείλονται στην προσφερόμενη ενέργεια σε μορφή θερμότητας στα μόνιμα και επαγόμενα δίπολα. Για αυτό το λόγο σε χαμηλές θερμοκρασίες (κάτω των 50°C) δεν υπάρχει ουσιαστική μεταβολή του M' σε κανένα δοκίμιο επομένως η πολυμερική μήτρα είναι υπερβολικά άκαμπτη για να επιτρέψει την μετακίνηση των μακροαλυσίδων.

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι ο ρυθμός με τον οποίο πραγματοποιείται η μετακίνηση των καμπύλων είναι μειούμενος και όχι σταθερός σε συνάρτηση με την αυξανόμενη θερμοκρασία. Όσο πραγματοποιείται μετακίνηση προς θερμοκρασίες οι οποίες αυξάνουν την αποθήκευση φορτίου, το βήμα μικραίνει ενώ σε πιο μακρινές συνθήκες το βήμα είναι συγκριτικά μεγάλο. Αυτός ο συνδυασμός οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το γόνατο αυτό οφείλεται σε α -χαλάρωση και είναι ένδειξη ότι ακολουθείται συμπεριφορά VFT (σχέση 4.33). Αν ο ρυθμός μετακίνησης του γονάτου προς μεγαλύτερες συχνότητες ήταν σταθερός, αυτό θα ήταν ένδειξη β ή γ -χαλάρωσης, οι οποίες εκφράζονται από την σχέση του Arrhenius (4.34) ή πιο πιθανώς σε διεπιφανειακή πόλωση-φαινόμενο Maxwell-Wagner-Sillars.

Σε συνδυασμό με τα συμπεράσματα από τα διαγράμματα ϵ' και $\tan\delta$, δηλαδή ότι υπάρχει υπέρθεση α -χαλάρωσης με διεπιφανειακή πόλωση, στα διαγράμματα M' και M'' , το γόνατο και η κορυφή αντίστοιχα οφείλονται στα ίδια φαινόμενα. Στις περιοχές συχνοτήτων που παρατηρούνται μεταβάσεις στις τιμές του M' αναμένεται να σχηματίζονται κορυφές απωλειών στα αντίστοιχα διαγράμματα του φανταστικού μέρους του ηλεκτρικού μέτρου. Όσον αφορά τις τιμές του M' , κινούνται στο ίδιο διάστημα τιμών για τις δύο εποξειδικές ρητίνες, παρόλο που οι τιμές των ϵ' διαφέρουν σημαντικά. Αυτή η διαφορά αποτελεί άλλη μια απόδειξη ότι οι τιμές ϵ' είναι διογκωμένες από παρασιτικά φαινόμενα τα οποία απαλείφονται στο M' και παρουσιάζονται πιο αξιόπιστες τιμές για το φορτίου που αποθηκεύει η κάθε ρητίνη. Μέσω αυτών των διαγραμμάτων δεν διαφαίνεται κάποια συσχέτιση ανάμεσα στο M' και την περιεκτικότητα σε πυρίτιο σε κανέναν από τους δυο τύπους εποξειδικής ρητίνης. Μόνο στην περίπτωση της εποξειδικής ρητίνης Araldite η ύπαρξη του πρόσθετου οδηγεί στην αποθήκευση φορτίου σε περισσότερες θερμοκρασίες σε σύγκριση με το κενό δοκίμιο.



Σχήμα 70: Καμπύλες M'' συναρτήσει του λογάριθμου της συχνότητας f σε διάφορες θερμοκρασία για την εποξειδική ρητίνη Araldite με περιεκτικότητα α) 0%, β) 2.5%, γ) 5%, δ) 7.5% και ε) 10% w/w σε πυρίτιο



Σχήμα 71: Καμπύλες M'' συναρτήσει του λογάριθμου της συχνότητας f σε διάφορες θερμοκρασία για την εποξειδική ρητίνη Resoltech με περιεκτικότητα α) 0%, β) 2.5%, γ) 5%, δ) 7.5% και ε) 10% w/w σε πυρίτιο

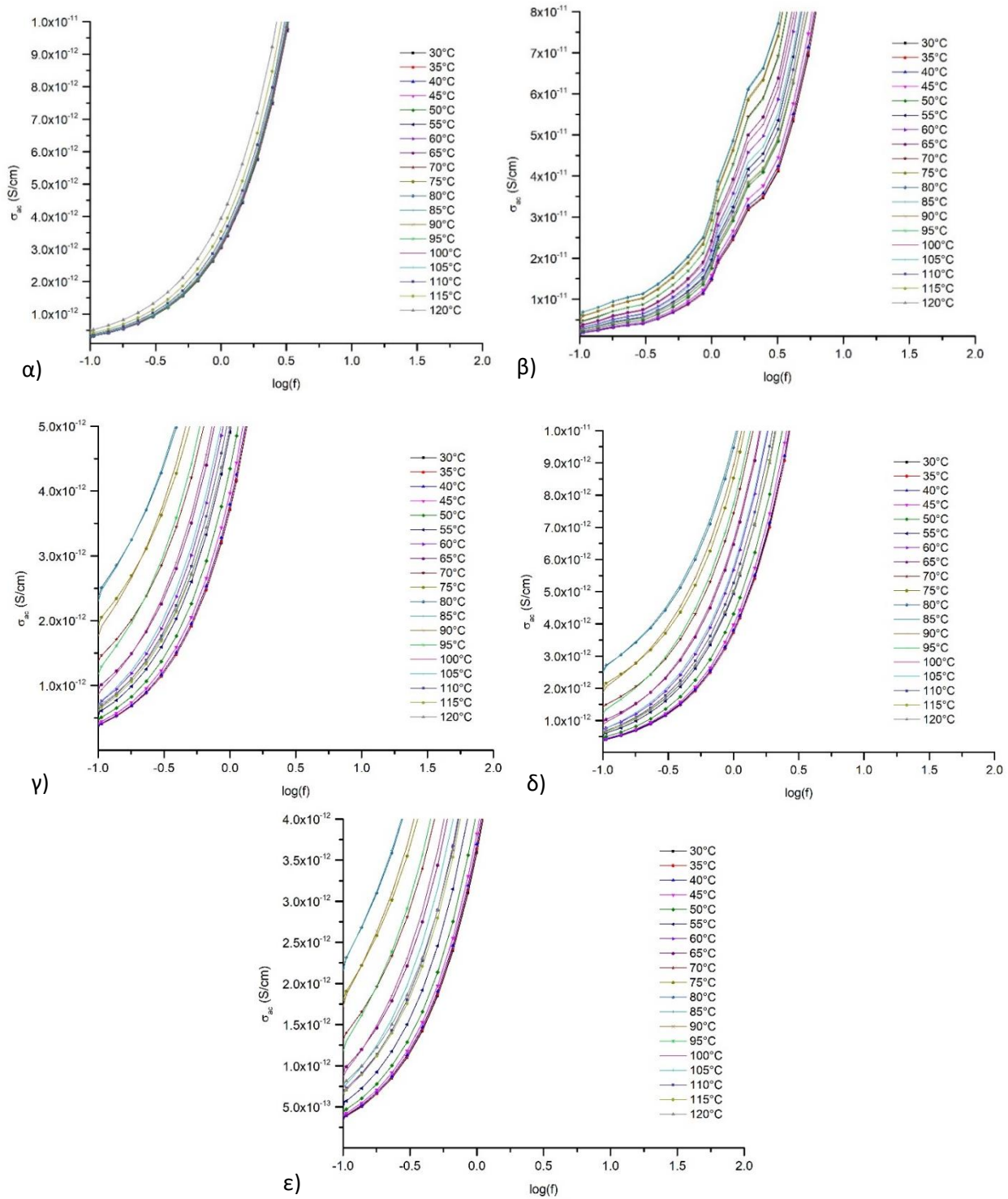
Διαγράμματα $M''=\log(f)$

Τα διαγράμματα του φανταστικού μέρους του ηλεκτρικού μέτρου συναρτήσει του λογαρίθμου της συχνότητας είναι πολύ σημαντικά διότι, συνήθως, η διεργασία της α-χαλάρωσης είναι πιο ευδιάκριτη σε αυτά. Στην συγκεκριμένη περίπτωση η α-χαλάρωση εμφανίζεται ως «κορυφή», η οποία αντιστοιχεί στο μέσον του εύρους θερμοκρασιών που ορίζουν την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g). Επίσης επιβεβαιώνουν με ευκολία τον ισχυρισμό ότι η κορυφή και ο αντίστοιχος ρυθμός μετακίνησης της προς υψηλότερες συχνότητες ακολουθεί συμπεριφορά VFT. Για αυτό το σκοπό δημιουργήθηκαν τα κατάλληλα διαγράμματα με άξονα y τον λόγο $\log(f)/\log(f_0)$ και άξονα x το $1/(T-T_0)$. Η συχνότητα f_0 και θερμοκρασία T_0 αφορούν μια συχνότητα και θερμοκρασία αναφοράς. Για την λήψη των τιμών, στην θερμοκρασία T που εξετάζεται κάθε φορά εμφανίζεται μια μέγιστη τιμή για το M'' η οποία αντιστοιχεί σε μια συγκεκριμένη συχνότητα f . Με την εύρεση των ζευγών για τις θερμοκρασίες που παρουσιάζονται μέγιστα εντός του παραθύρου μετρήσεων κατασκευάζεται το διάγραμμα.

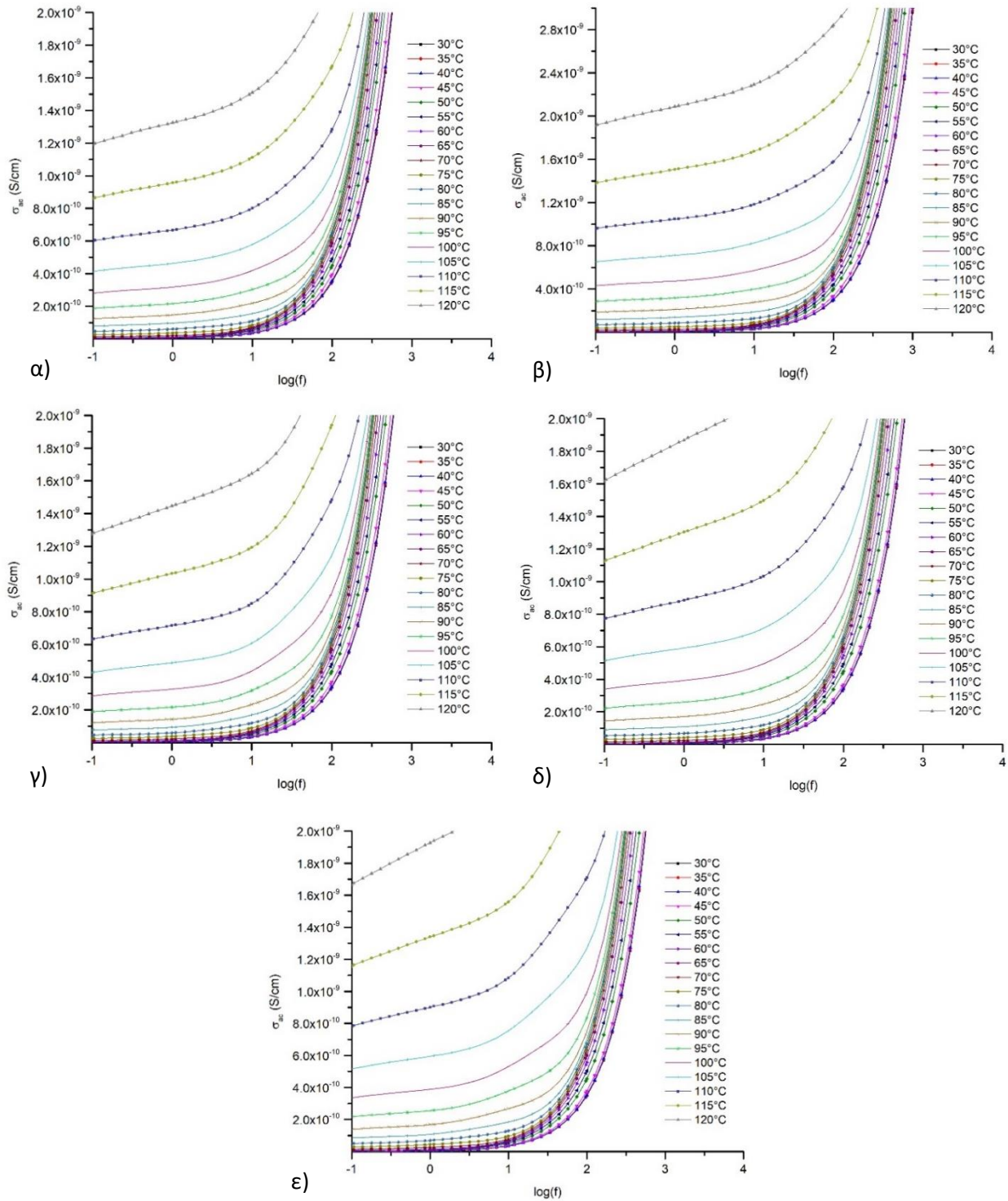
Η διεργασία της α- χαλάρωσης σχετίζεται με την μετάβαση της πολυμερικής μήτρας από την υαλώδη στην ελαστομερική κατάσταση στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g). Σε θερμοκρασίες μικρότερες από την θερμοκρασία T_g η πολυμερική μήτρα βρίσκεται στην υαλώδη κατάσταση, ενώ για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από την θερμοκρασία T_g η πολυμερική μήτρα μεταβαίνει στην ελαστομερική- ιξωδοελαστική κατάσταση. Κατά την διεργασία της α- χαλάρωσης μεγάλα τμήματα της κύριας πολυμερικής αλυσίδας επαναδιευθετούνται στον χώρο ακολουθώντας την νέα κατάσταση ισορροπίας. Στα παραπάνω διαγράμματα η α- χαλάρωση ανιχνεύεται στην περιοχή των σχετικά χαμηλών συχνοτήτων και υψηλών θερμοκρασιών, και είναι εξαρτώμενη από την θερμοκρασία. Εκτός από την αργή διαδικασία της α-χαλάρωσης (χαμηλές συχνότητες) υπάρχουν και πιο γρήγορες διεργασίες που εντοπίζονται στη περιοχή μεσαίων και υψηλών συχνοτήτων που αποδίδονται στην κίνηση πλευρικών ομάδων της κύριας αλυσίδας (β-χαλάρωση) ή μικρών ελαφριών μορίων τα οποία είναι συνδεδεμένα με την κύρια πολυμερική αλυσίδα (γ-χαλάρωση). Η γ-χαλάρωση απαιτεί μικρότερα ποσά ενέργειας για να ενεργοποιηθεί, επομένως αποτελεί πιο γρήγορη διεργασία. Στα εποξειδικά πολυμερή συνήθως γίνεται εμφανής σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες ((-30 – (-)50°C) Η β και γ χαλάρωση χαρακτηρίζονται ως τοπικές κινήσεις, μεγαλύτερων ή μικρότερων πλευρικών μορίων του μακρομορίου αντίστοιχα. [Gedde, 1995], [Runt,1997], [Ασημακόπουλος, 2015]

Το βασικό συμπέρασμα που προκύπτει από τα διαγράμματα $M''=\log(f)$ είναι πως οι ευρείες κορυφές που σχηματίζονται σε όλα τα σύνθετα υλικά εμπεριέχουν τόσο την α-χαλάρωση όσο και την διεπιφανειακή πόλωσης. Η τελευταία, στην περίπτωση που δεν υπήρχε υπέρθεση, θα εμφανιζόταν ως μια αυτοτελή κορυφή για χαμηλότερες συχνότητες και θερμοκρασίες από αυτή της α-χαλάρωσης. Για την ευκρινή εμφάνιση του κάθε τύπου χαλάρωσης θα ακολουθήσει σε επόμενη παράγραφο διαγράμματα των σύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας σε ένα φάσμα θερμοκρασιών για συγκεκριμένες συχνότητες. Στα διαγράμματα $M''=\log(T)$ η κάθε τύπου χαλάρωση θα αποδίδει μια ξεχωριστή κορυφή σε διαφορετική θερμοκρασία.

Σε αυτά τα διαγράμματα εμφανίζεται ξανά η διαφορά στις απώλειες ενέργειας ανάμεσα στις δύο εποξειδικές ρητίνης. Γενικά η Araldite χαρακτηρίζεται από χαμηλότερες τιμές του M'' από ότι η Resoltech σε αντιστοιχία με τα διαγράμματα $\tan\delta$ και ϵ'' . Με βάση την περιεκτικότητα σε πυρίτιο δεν παρατηρείται κάποια συσχέτιση με τις απώλειες σε αυτά τα διαγράμματα.



Σχήμα 72: Καμπύλες σ_{ac} συναρτήσει του λογάριθμου της συχνότητας f σε διάφορες θερμοκρασία για την εποξειδική ρητίνη Araldite με περιεκτικότητα α) 0%, β) 2.5%, γ) 5%, δ) 7.5% και ε) 10% w/w σε πυρίτιο



Σχήμα 73: Καμπύλες σ_{oc} συναρτήσει του λογάριθμου της συχνότητας f σε διάφορες θερμοκρασία για την εποξειδική ρητίνη Resoltech με περιεκτικότητα α) 0%, β) 2.5%, γ) 5%, δ) 7.5% και ε) 10% w/w σε πυρίτιο

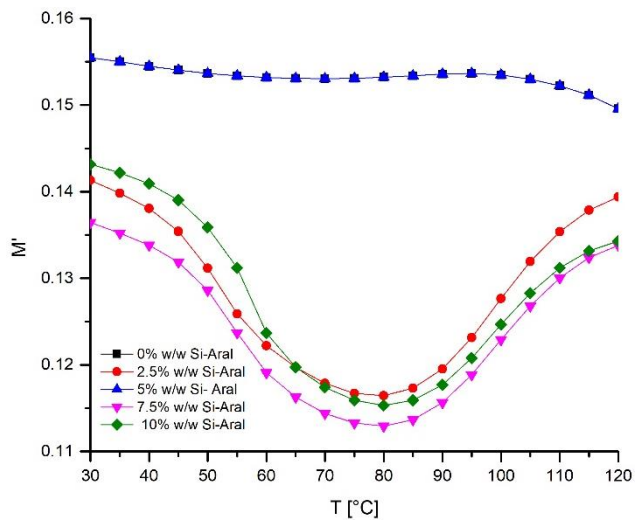
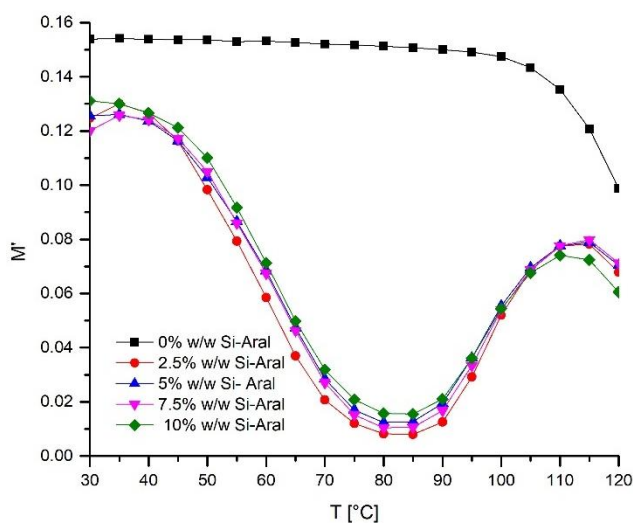
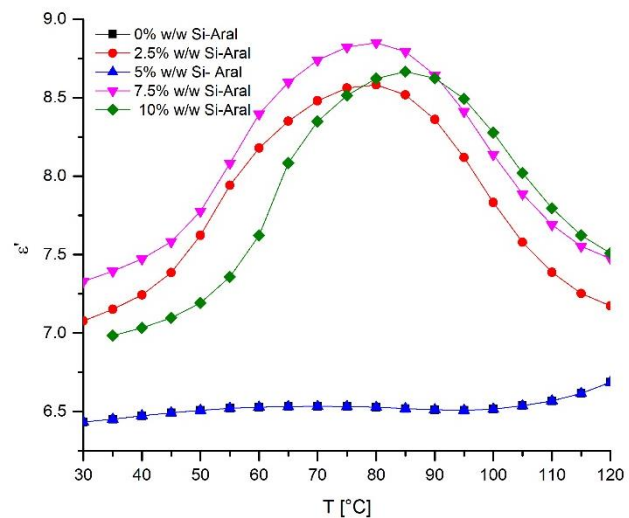
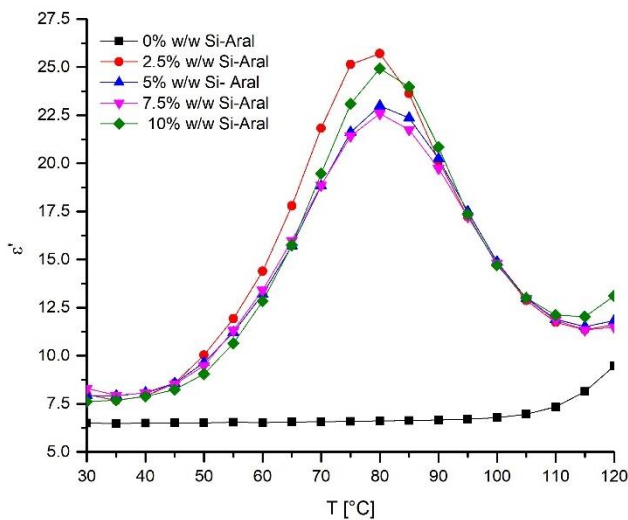
Διαγράμματα $\sigma_{ac}=\log(f)$

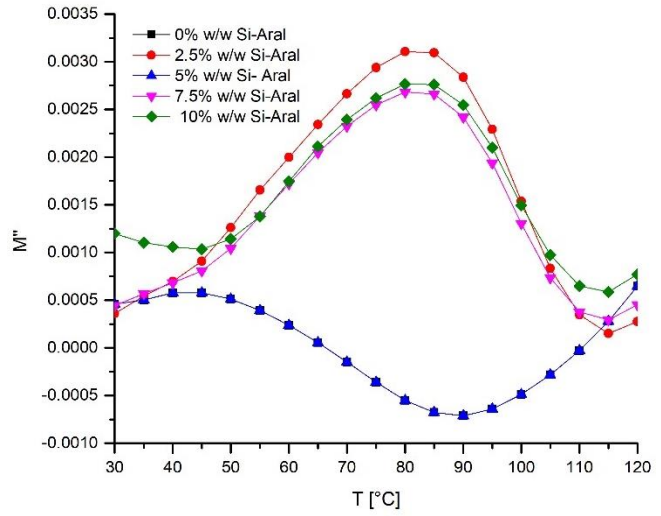
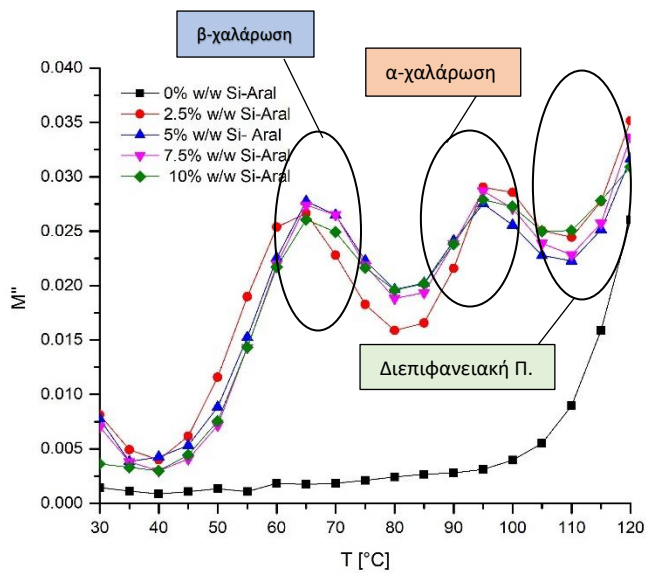
Βασικό χαρακτηριστικό των διαγραμμάτων της αγωγιμότητας εναλλασσόμενου ρεύματος συναρτήσει του λογάριθμου της συχνότητας όλων των κατασκευασμένων δοκιμών είναι η εξάρτηση στη θερμοκρασία που εμφανίζεται σε πολύ χαμηλές συχνότητες, ανεξαρτήτως της περιεκτικότητας σε πυρίτιο. Είναι γνωστό ότι η αγωγιμότητα σε ΣΥΠΜ προέρχεται από τα ιόντα της εκάστοτε πολυμερικής μήτρας. Υπάρχουν δυο ενδεδειγμένοι μηχανισμοί για τη μελέτη της αγωγιμότητας, ο πρώτος είναι ο μηχανισμός VRH (Variable Range Hopping Model), στον οποίο ο φορέας του φορτίου είναι τα φωνόνια. Ο φορέας φορτίου μεταπηδάει από την τοπική του θέση σε μια κοντινή θέση διαφορετικής ενέργειας, ή σε μια τοπική κατάσταση παρόμοιας ενέργειας με την αρχική. Σε χαμηλές θερμοκρασίες η μεταπήδηση πραγματοποιείται προς ενεργειακά ευνοϊκότερες θέσεις. Ο δεύτερος μηχανισμός είναι το μοντέλο φραγμού ελεύθερης ενέργειας (random free-energy barrier model) και περιγράφει την εξαρτώμενη από την συχνότητα αγωγιμότητα σε ένα ευρύ φάσμα συχνοτήτων, σε σταθερή θερμοκρασία. Αυτό το μοντέλο βασίζεται στην θεώρηση ότι η αγωγιμότητα συνεχούς ρεύματος ενεργοποιείται με παροχή θερμότητας ενώ η αγωγιμότητα εναλλασσόμενου ρεύματος έχει μικρότερη εξάρτηση από τη θερμοκρασία. Βάσει του μοντέλου, οι φορείς φορτίου παραμένουν σε θέσεις ελάχιστης ενέργειας και περιστασιακά, ένας φορέας φορτίου αποκτά από το περιβάλλον, επαρκή ενέργεια για να ξεπεράσει το ενεργειακό φράγμα και να μεταπηδήσει στον πλησιέστερο γείτονα. Το παραπάνω πραγματοποιείται συμμετρικά, δηλαδή το ποσοστό αλμάτων μπρος τα εμπρός είναι ίσο με το ποσοστό αλμάτων προς τα πίσω σε ένα δεδομένο χώρο. Επιπρόσθετα, οι τιμές της αγωγιμότητας αυξάνονται με τη συχνότητα, καθώς η αγωγιμότητα εναλλασσόμενου ρεύματος αθροίζει όλες τις επιδράσεις, συμπεριλαμβανομένης μιας πραγματικής ωμικής αγωγιμότητας, που προκαλείται από τη μετανάστευση φορτίων σε απομονωμένα μεταλλικά συσσωματώματα. Είναι προφανές ότι η αγωγιμότητα σ_{ac} εξαρτάται τόσο από τη συχνότητα όσο και από τη θερμοκρασία. Ωστόσο, η επιρροή της θερμοκρασίας είναι εντονότερη στο εύρος χαμηλών συχνοτήτων, ενώ στις υψηλές συχνότητες οι τιμές εμφανίζουν εγγύτητα. Στις χαμηλές συχνότητες το εξωτερικά επιβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο αναγκάζει τους φορείς φορτίου να διανύουν μεγάλες αποστάσεις, ενώ με την αύξηση της θερμοκρασίας καταγράφεται μια τάση διατήρησης σχεδόν σταθερών τιμών. Όταν αυξάνεται η συχνότητα, η μέση μετατόπιση των φορέων μειώνεται και το πραγματικό μέρος της αγωγιμότητας ακολουθεί τον νόμο των «Τυχαίων Αλμάτων». [65]

Παρατηρώντας τα διαγράμματα για όλο το εύρος συχνοτήτων που εξετάστηκαν (Παράρτημα Β) η ειδική αγωγιμότητα διατηρεί μια σχεδόν μηδενική τιμή στις χαμηλές και μεσαίες συχνότητες ενώ παρουσιάζει εκθετική αύξηση στις υψηλές συχνότητες. Η συμπεριφορά της εναλλασσόμενης αγωγιμότητας εκφράζεται σε όλο το φάσμα των συχνοτήτων από τον «Παγκόσμιο νόμο Χαλάρωσης» (a.c. Universal Relaxation Law). Από τις τιμές που διαφαίνονται στα εστιασμένα διαγράμματα είναι φανερό ότι τα κατασκευασμένα σύνθετα υλικά κινούνται σε τιμές κάτω του 10^{-7} S/cm, επομένως εντάσσονται στην κατηγορία των μονωτών που οριοθετείτε από την παραπάνω τιμή. Επίσης δεν παρατηρείται κάποια επίδραση της περιεκτικότητας του πυριτίου στην αγωγιμότητα. Η μόνη διαφορά έγκειται στις τιμές που κυμαίνονται οι δύο διαφορετικές εποξειδικές ρητίνες πριν την έναρξη της εκθετικής αύξησης της τιμής σ_{ac} . σύμφωνα με τον νόμο που διατυπώθηκε. Συγκεκριμένα η εποξειδική ρητίνη Araldite κυμαίνεται στα 10^{-12} - 10^{-11} S/cm ενώ η εποξειδική ρητίνη Resoltech στα 10^{-10} - 10^{-9} S/cm. Δηλαδή η Araldite είναι καλύτερος μονωτής από την Resoltech. [66]

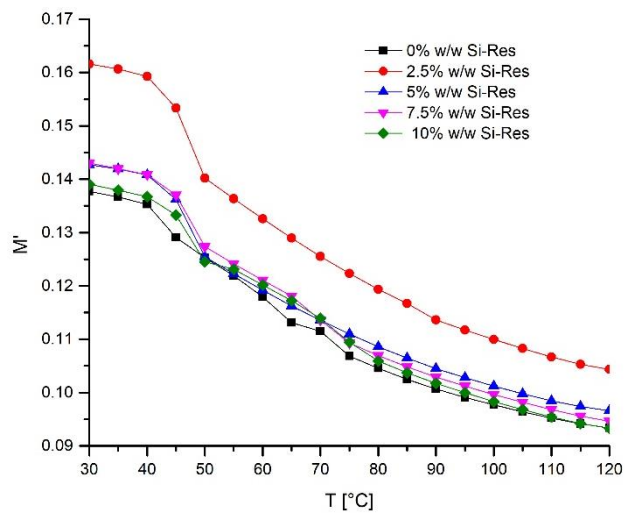
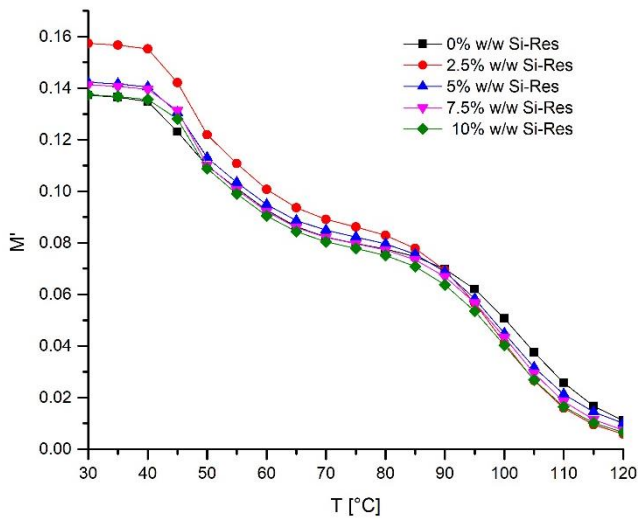
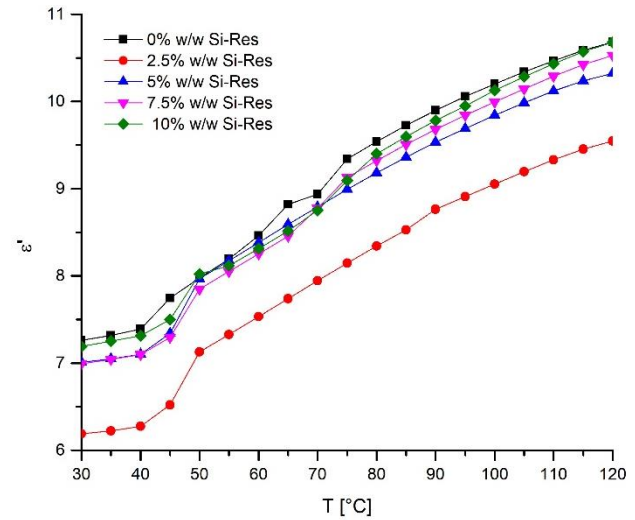
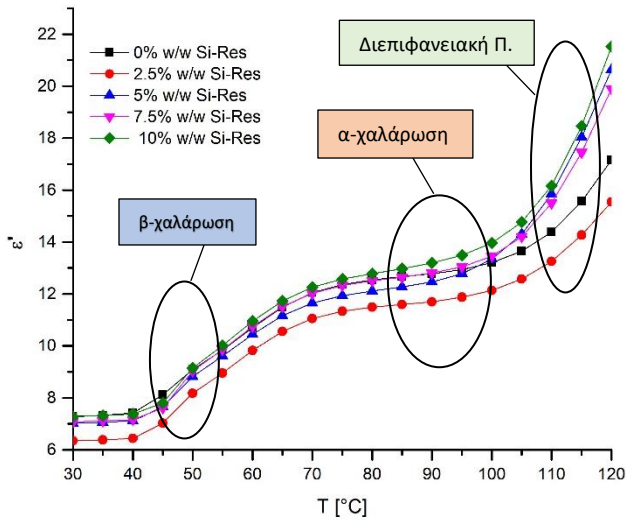
8.4. Συγκριτικά διαγράμματα BDS

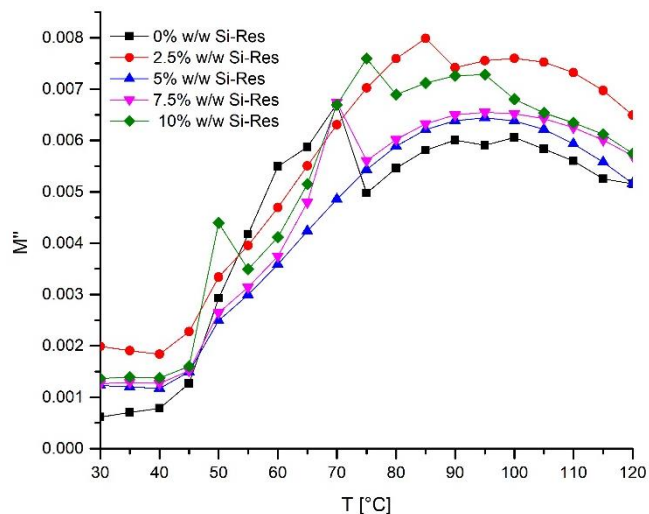
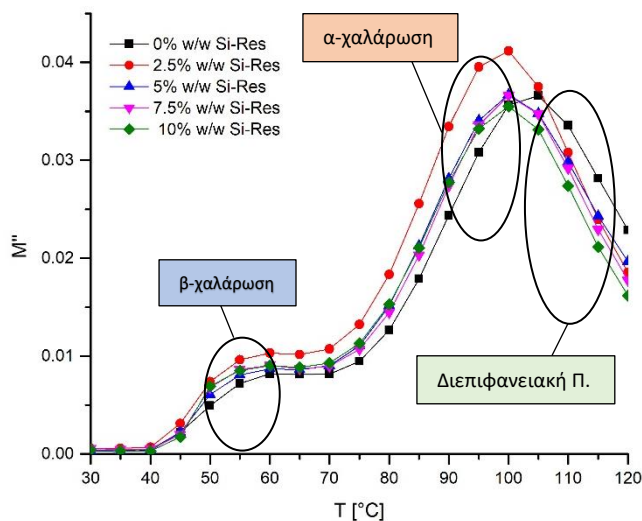
Σε αυτή τη παράγραφο θα σχολιαστούν συγκριτικά διαγράμματα που κατασκευάστηκαν για τα σύνθετα υλικά για την ανάλυση της συμπεριφοράς τους. Συγκεκριμένα κατασκευάστηκαν διαγράμματα του πραγματικού μέρους της ηλεκτρικής διαπερατότητας (ϵ'), του πραγματικού μέρους του ηλεκτρικού μέτρου (M') καθώς και του φανταστικού (M'') συνάρτησή της θερμοκρασίας για τα πέντε δοκίμια κάθε είδους σύνθετου υλικού (0%, 2.5%, 5%, 7.5% και 10% w/w σε πυρίτιο) σε σταθερή τιμή συχνότητας. Οι συχνότητες επιλέγονται για κάθε δοκίμιο ανάλογα με τη πολυμερική μήτρα, ώστε να εμφανίζονται οι κορυφές των βασικών χαλαρώσεων που εμφανίζει ο κάθε τύπος. Έτσι λοιπόν η συχνότητα που εμφανίζονται τα διαφορετικά είδη χαλαρώσεων για τα ΣΥΠΜ Araldite είναι τα 10^{-1} Hz και ενώ για την Resoltech είναι τα 10^2 Hz. Για τις δύο πολυμερικές μήτρες παρατίθενται διαγράμματα των παραπάνω μεγεθών και σε μια υψηλή συχνότητα, συγκεκριμένα στα 10^5 Hz.





Σχήμα 74: Συγκριτικά διαγράμματα ϵ' , M' , M'' για συχνότητα 10^{-1} (στα αριστερά) και 10^5 (στα δεξιά) συναρτήσει της θερμοκρασίας για ΣΥΠΜ Araldite με πυρίτιο





Σχήμα 75: Συγκριτικά διαγράμματα ϵ' , M' , M'' για συχνότητα 10^2 (στα αριστερά) και 10^5 (στα δεξιά) συναρτήσει της θερμοκρασίας για ΣΥΠΜ Resoltech με πυρίτιο

8.5. Σχολιασμός συγκριτικών διαγραμμάτων BDS-Συμπεράσματα

Τα παραπάνω διαγράμματα αναδεικνύουν με ευκρίνεια την εξάρτηση του πραγματικού μέρους της ηλεκτρικής διαπερατότητας από την θερμοκρασία σε συγκεκριμένες τιμές συχνότητας. Επίσης επιτρέπουν την ταυτοποίηση των επιμέρους διεργασιών χαλάρωσης που εμφανίζονται καθώς και την σύγκριση των δοκιμών ίδιας πολυμερικής μήτρας με διαφορετική περιεκτικότητα σε πυρίτιο. Επιπρόσθετα είναι εφικτή η σύγκριση της αποτελεσματικότητας των διαφορετικών πολυμερικών μητρών. Οι διεργασίες χαλάρωσης είναι εμφανέστερες στα διαγράμματα του φανταστικού μέρους του ηλεκτρικού μέτρου μέσω των κορυφών που σχηματίζονται.

Σύνθετα Υλικά Πολυμερικής Μήτρας Araldite

Τα σύνθετα υλικά με πολυμερική μήτρα την εποξειδική ρητίνη Araldite και με πρόσθετο κόκκους πυριτίου εμφανίζουν, βάση των διαγραμμάτων, τα ακόλουθα χαρακτηριστικά.

Αρχικά, αναφορικά με το ϵ' , το δοκίμιο με περιεκτικότητα 2.5 % w/w σε πυρίτιο εμφανίζει τις μέγιστες τιμές σχεδόν σε όλο το φάσμα των επιβαλλόμενων θερμοκρασιών για αυτόν τον τύπο εποξειδικής ρητίνης. Η συμπεριφορά αυτή διασταυρώνεται με τα διαγράμματα μεταβαλλόμενης συχνότητας σε σταθερές θερμοκρασίες (Σχήμα ,όπου φαίνεται ότι το ίδιο δοκίμιο επιτυγχάνει την μεγαλύτερη τιμή ϵ' . Ωστόσο η διαφορές που εντοπίζονται ανάμεσα στα δοκίμια διαφορετικής περιεκτικότητας σε πυρίτιο είναι μικρές. Αξιοσημείωτο αποτελεί το γεγονός ότι μέχρι 10%w/w σε πυρίτιο η δομή του υλικού δεν επηρεάζεται από το μέγεθος των κόκκων παρόλο που κατά την κατασκευή των δοκιμών εγκλείεται αέρας στην διεπιφάνεια τους, ο οποίος μειώνει την τελική τιμή του ϵ' .

Τα διαγράμματα του φανταστικού μέρους του ηλεκτρικού μέτρου (M'') δείχνουν ότι σε χαμηλές συχνότητες (συγκεκριμένα σε 0.1Hz) εμφανίζονται καθαρά δύο κορυφές. Η πρώτη κορυφή που εντοπίζεται στους 95°C αποδίδεται στην α-χαλάρωση, η οποία όπως έχει αναφερθεί πραγματοποιείται όταν το σύνθετο υλικό προσλαμβάνει επαρκή ενέργεια σε μορφή θερμότητας για να μεταβεί από την

υαλώδη στην ελαστοπλαστική κατάσταση. Η αύξηση που καταγράφεται σε ακόμη μεγαλύτερες θερμοκρασίες οφείλεται σε φαινόμενα διεπιφανειακής πόλωσης (η οποία είναι μια πιο αργή διεργασία από ότι η α -χαλάρωση). Το συμπέρασμα αυτό επιβεβαιώνεται από τη συμπεριφορά του κενού δοκιμίου. Σε όλες τις θερμοκρασίες παραμένουν οριακά αμετάβλητες οι τιμές του σε όλα τα υλικά με πρόσθετο ενώ στις πολύ υψηλές θερμοκρασίες παρατηρείται αύξηση. Επομένως εντός των δοκιμών, πέρα του προσθέτου, υπάρχουν προσμίξεις, όπως αυτές που αναφέρθηκαν παραπάνω οι οποίες δημιουργούν διεπιφάνειες όπου συσσωρεύεται φορτίο. Η δεύτερη κορυφή του M'' εμφανίζεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία (65 °C), χαρακτηρίζεται από μικρότερους χρόνους χαλάρωσης σε σύγκριση με τις άλλες δύο χαλαρώσεις και είναι ελαφρά πιο ασθενής. Αυτή μπορεί να οφείλεται σε β -χαλάρωση, η οποία όπως έχει αναφερθεί, περιγράφει τις δονήσεις των πολικών πλευρικών ομάδων της πολυμερικής αλυσίδας. Για την περίπτωση της Araldite αυτές οι πλευρικές ομάδες είναι τα οξυγόνα (=O) που έχουν την ικανότητα να πραγματοποιήσουν περιορισμένης έκτασης δονήσεις (Σχήμα 29). Ωστόσο η διαφορά έντασης ανάμεσα στις δυο κορυφές δεν είναι μεγάλη επομένως μπορεί να περιγράφουν μόνο την α -χαλάρωση, η οποία πραγματοποιείται σε διαφορετικές θερμοκρασίες για τα επιμέρους τμήματα των δειγμάτων. Σε ενδιάμεσες συχνότητες οι δύο κορυφές συνδυάζονται σε μια ευρεία κορυφή η οποία κινείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες με αύξηση της συχνότητας. Αυτή η κορυφή μπορεί να είναι η $\alpha\beta$ -χαλάρωση ή μόνο η α -χαλάρωση.

Στις πολύ υψηλές συχνότητες (η μέγιστη που επιβλήθηκε ήταν τα 10^6 Hz) οι μόνες κορυφές που εμφανίζονται είναι από τις πιο γρήγορες διεργασίες, οι οποίες απαιτούν χαμηλότερη ενέργεια για να εμφανιστούν. Στη συγκεκριμένη ρητίνη είτε εμφανίζεται η β -χαλάρωση που αναγνωρίστηκε και στη χαμηλότερη συχνότητα είτε είναι η $\alpha\beta$ -χαλάρωση ή α -χαλάρωση η οποία έχει μικρότερη ένταση κατά μία τάξη μεγέθους.

Πρέπει να αναφερθεί ότι η προσθήκη του πυριτίου σε αυτή την εποξειδική ρητίνη διαφοροποιεί σημαντικά τις διηλεκτρικές ιδιότητες της. Η ρητίνη χωρίς πρόσθετο δεν ανταποκρίνεται στο εναλλασσόμενο πεδίο ενώ με προσθήκη του πυριτίου εμφανίζονται οι δύο κορυφές. Μια ερμηνεία για αυτήν την αλλαγή είναι ότι πραγματοποιείται κάποια αλλαγή στον μηχανισμό πολυμερισμού της ρητίνης γύρω από τους κόκκους πυριτίου. Αυτό το διαφοροποιημένο πλέγμα επιτρέπει την μετακίνηση των αλυσίδων σύμφωνα με το πεδίο σε αντίθεση με το αυστηρά διασταυρωμένο πλέγμα στον υπόλοιπο όγκο του υλικού.

Συνολικά, σε συνδυασμό με τα συμπεράσματα από τα βασικά διαγράμματα BDS, μπορεί να θεωρηθεί ότι στην εποξειδική ρητίνη Araldite η προσθήκη πυριτίου μεταβάλλει τις ιδιότητες της σε σημαντικό βαθμό. Δεδομένου ότι χαρακτηρίστηκε ως ισχυρότερο μονωτικό υλικό από την Resoltech το πυρίτιο οφείλεται αποκλειστικά για την αποθήκευση φορτίου.

Σύνθετα Υλικά Πολυμερικής Μήτρας Resoltech

Όπως στα παραπάνω σύνθετα υλικά, τα ίδια φαινόμενα παρατηρούνται και στα δοκίμια πολυμερικής μήτρας Resoltech. Η εξάρτηση του πραγματικού μέρους της ηλεκτρικής διαπερατότητας ϵ' από την θερμοκρασία είναι εμφανής, ωστόσο οι διαφορετικοί τύποι χαλάρωσης είναι λιγότερο έντονοι σε σύγκριση με την προηγούμενη εποξειδική ρητίνη. Στα διαγράμματα του ϵ' στις δυο διαφορετικές συχνότητες, σχηματίζονται διευρυμένες κορυφές που μοιάζουν περισσότερο με σκαλοπάτια ενώ είναι

ευδιάκριτη η εξάρτηση του ϵ' από την συχνότητα του εξωτερικά επιβαλλόμενου πεδίου. Στα 10^5 Hz εμφανίζεται ένα σκαλοπάτι σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και στη συνέχεια υπάρχει μια εκθετική αύξηση του ϵ' συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Στα διαγράμματα $M''=f(T)$ οι διεργασίες χαλάρωσης είναι πιο εμφανείς. Στη χαμηλή συχνότητα των 100 Hz εμφανίζονται πιο ευδιάκριτα οι πιο αργές διεργασίες της α -χαλάρωσης και της διηλεκτρικής πόλωσης. Συγκεκριμένα το πρώτο σκαλοπάτι σε θερμοκρασία 55°C αποδίδεται σε β -χαλάρωση από τον αναπροσανατολισμό των πλευρικών ομάδων υδροξυλίου του πολυμερούς ενώ σε θερμοκρασία 100°C πραγματοποιείται η α -χαλάρωση (σε συνδυασμό με τη διεπιφανειακή πόλωση). Αναλυτικότερα: Στη συγκεκριμένη ρητίνη θεωρείται ότι τα δυο φαινόμενα επικαλύπτονται και αποδίδουν την ευρεία κορυφή στις υψηλές θερμοκρασίες με την διεπιφανειακή πόλωση να εμφανίζεται στις υψηλότερες. Η β -χαλάρωση επιβεβαιώνεται από τις κορυφές στα διαγράμματα σε υψηλή συχνότητα, καθώς είναι το μόνο φαινόμενο που απαιτεί μικρά ποσά ενέργειας για να εκδηλωθεί και να προλαβαίνει να ακολουθήσει τις εναλλαγές του εφαρμοζόμενου πεδίου. Με βάση τα διαγράμματα για ενδιάμεσες συχνότητες, οι κορυφές της α και β -χαλάρωσης μετακινούνται προς υψηλότερες συχνότητες με αποτέλεσμα η α -χαλάρωση να βγαίνει εκτός του παραθύρου μετρήσεων ενώ παραμένει η β -χαλάρωση με χαμηλότερη ένταση από ότι αρχικά.

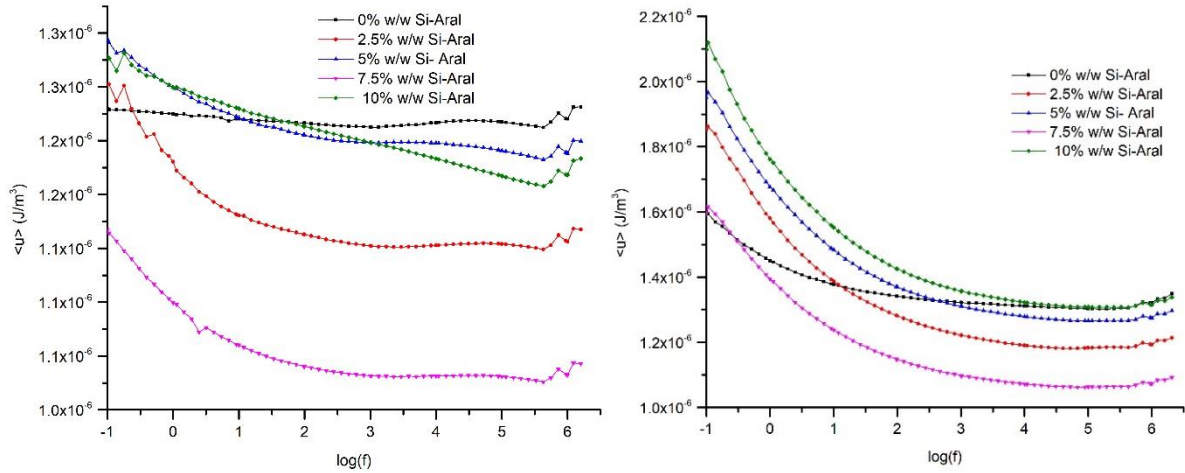
Η προσθήκη του πυριτίου δεν επηρεάζει τις ιδιότητες της εποξειδικής ρητίνης σε χαμηλές συχνότητες, δεδομένου ότι τα δοκίμια με πρόσθετο έχουν ακριβώς την ίδια συμπεριφορά όπως το δοκίμιο σκέτης ρητίνης. Επίσης στις υψηλές συχνότητες φαίνεται ότι η προσθήκη του πυριτίου οδηγεί σε μια μείωση στην ικανότητα αποθήκευσης φορτίου. Ωστόσο αυτό το συμπέρασμα θα αναλυθεί περαιτέρω στην ακόλουθη παράγραφο μέσω των ενεργειακών διαγραμμάτων.

Συνολικά, σε συνδυασμό με τα συμπεράσματα από τα βασικά διαγράμματα BDS, μπορεί να θεωρηθεί ότι στην εποξειδική ρητίνη Resoltech η προσθήκη πυριτίου δεν μεταβάλλει τις ιδιότητες της σε σημαντικό βαθμό.

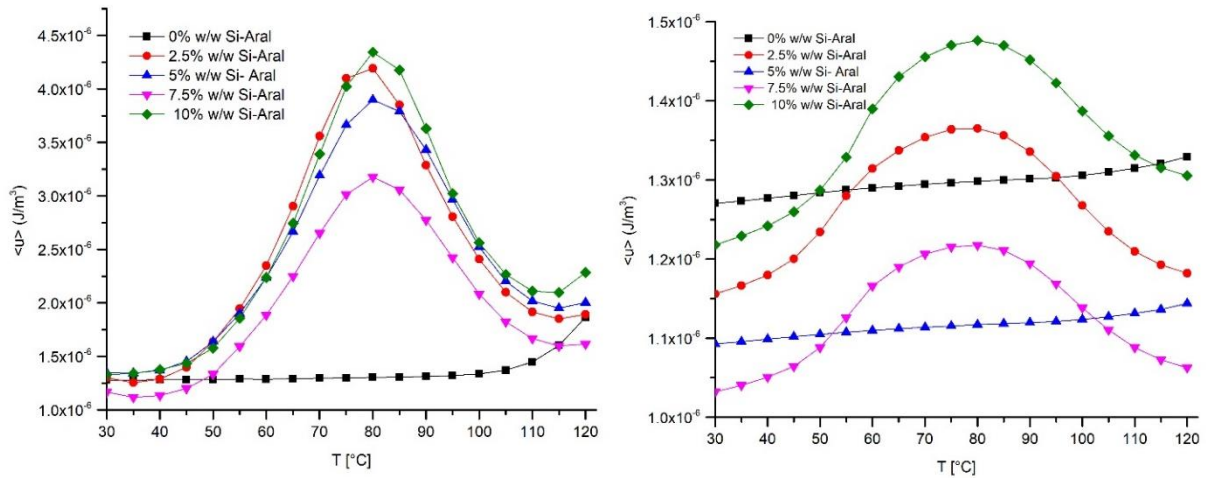
8.6. Ενεργειακά διαγράμματα BDS

8.6.1. Διαγράμματα αποθηκευτικής ικανότητας

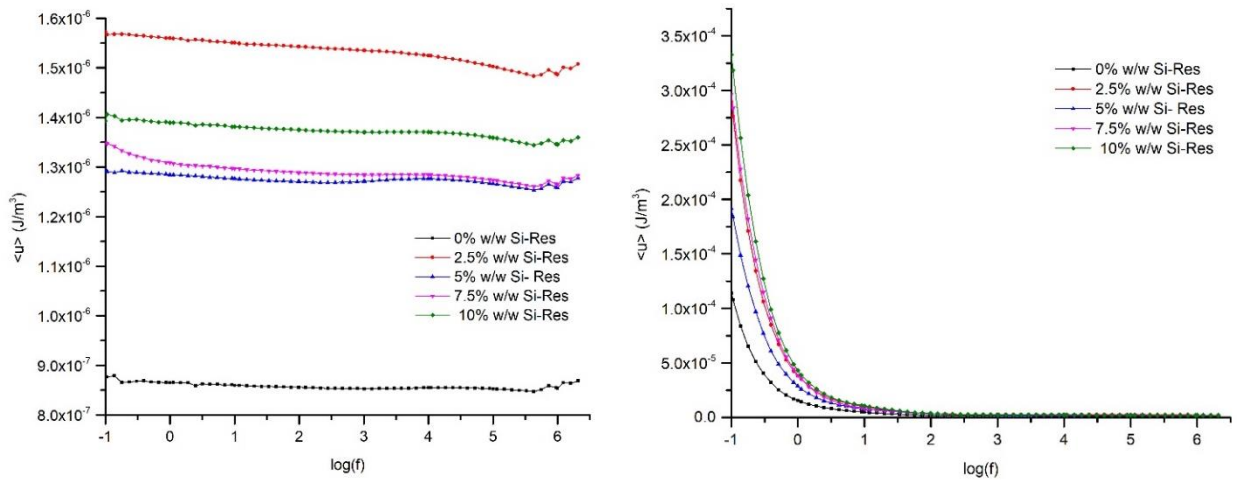
Ένα από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά της διηλεκτρικής συμπεριφοράς των υλικών που μελετώνται στα πλαίσια αυτής της εργασίας είναι η μεταβολή της πυκνότητας της ενέργειας (energy density $\langle u \rangle$, σε μονάδες J/m^3) συναρτήσει του λογάριθμου της συχνότητας και της θερμοκρασίας. Στα διαγράμματα $\langle u \rangle$ συναρτήσει του λογάριθμου της συχνότητας συγκρίνεται η συμπεριφορά των δοκιμίων με διαφορετική περιεκτικότητα σε πυρίτιο ενώ εξετάζεται σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες, μια χαμηλή και μια υψηλή. Ομοίως στα διαγράμματα $\langle u \rangle$ συναρτήσει της θερμοκρασίας παρουσιάζεται η συγκριτική συμπεριφορά της $\langle u \rangle$ των εκάστοτε δοκιμίων σε μία χαμηλή και μια υψηλή συχνότητα.



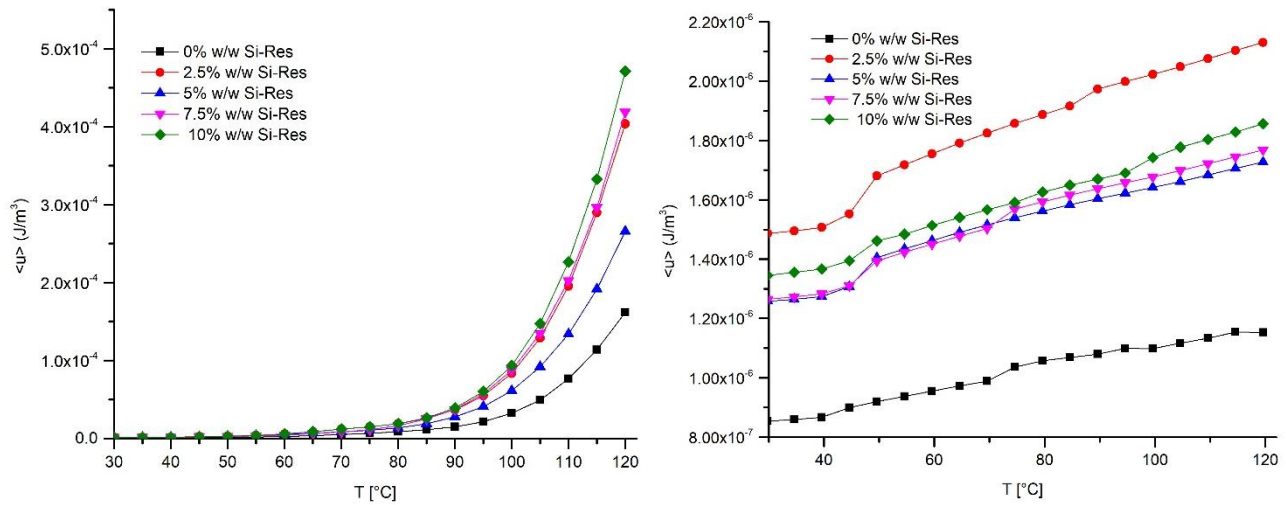
Σχήμα 76: Συγκριτικά διαγράμματα της πυκνότητας ενέργειας $\langle u \rangle$ για τα SYPM Araldite συναρτήσει του λογάριθμου της συχνότητας στους 30 °C (αριστερά) και 115 °C (δεξιά)



Σχήμα 77: Συγκριτικά διαγράμματα της πυκνότητας ενέργειας $\langle u \rangle$ για τα SYPM Araldite συναρτήσει της θερμοκρασίας με σταθερή συχνότητα στα 0.1 Hz (αριστερά) και 10⁶ (δεξιά)



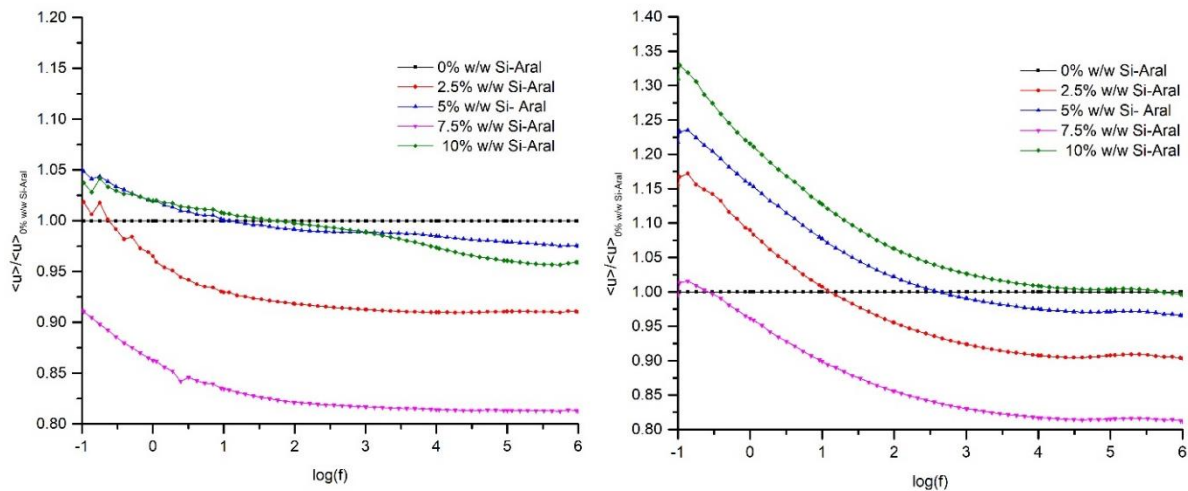
Σχήμα 78: Συγκριτικά διαγράμματα της πυκνότητας ενέργειας $\langle u \rangle$ για τα SYPM Resoltech συναρτήσει του λογάριθμου της συχνότητας στους 30 °C (αριστερά) και 115 °C (δεξιά)



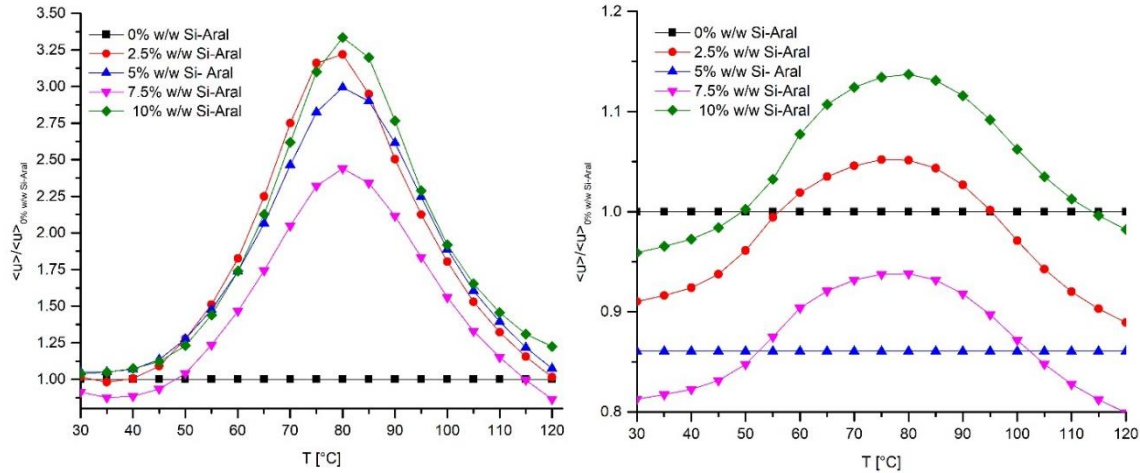
Σχήμα 79: Συγκριτικά διαγράμματα της πυκνότητας ενέργειας $\langle u \rangle$ για τα ΣΥΠΜ Resoltech συναρτήσει της θερμοκρασίας με σταθερή συχνότητα στα 0.1 HZ (αριστερά) και 10^6 (δεξιά)

8.6.2. Διαγράμματα Κανονικοποιημένης αποθηκευτικής ικανότητας

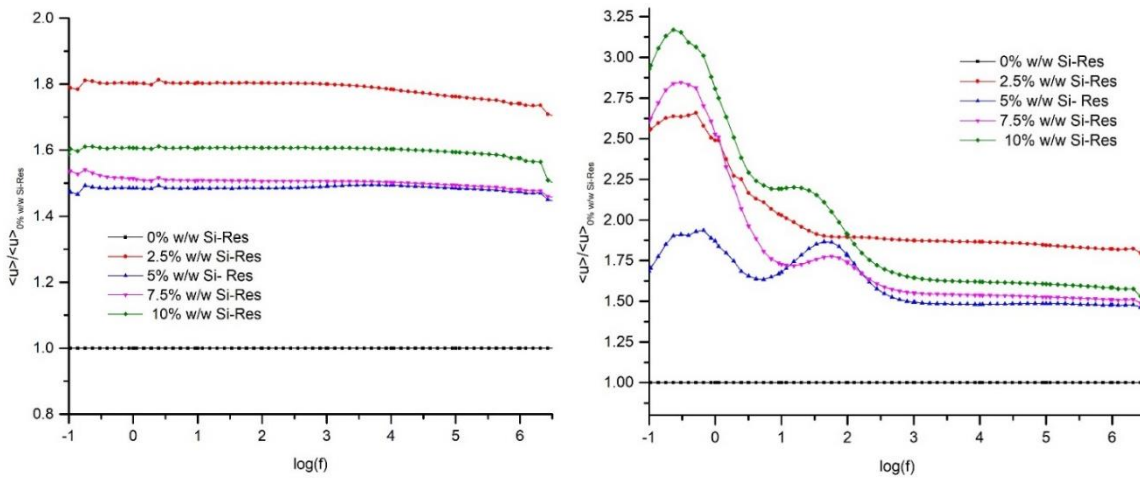
Εκτός των άλλων, μελετήθηκε και η μεταβολή της κανονικοποιημένης πυκνότητας ενέργειας (ΚΠΕ) (normalized energy density) του κάθε δοκιμίου με την αντίστοιχη πυκνότητα ενέργειας $\langle u \rangle_{0\%w/w Si}$ του καθαρού πολυμερούς, πάλι ως συνάρτηση της συχνότητας και της θερμοκρασίας. Η κανονικοποιημένη πυκνότητα ενέργειας είναι ένα αδιάστατο μέγεθος και αποτελεί ένα σημαντικό μέτρο σύγκρισης, τόσο μεταξύ των δοκιμών της ίδιας πολυμερικής μήτρας σε σχέση με το δοκίμιο χωρίς πρόσθετο, όσο και μεταξύ των δοκιμών με διαφορετική πολυμερική μήτρα. Όπως στην προηγούμενη σειρά διαγραμμάτων, ομοίως παρατίθενται διαγράμματα σε χαμηλή και υψηλή θερμοκρασία καθώς και σε χαμηλή και υψηλή συχνότητα.



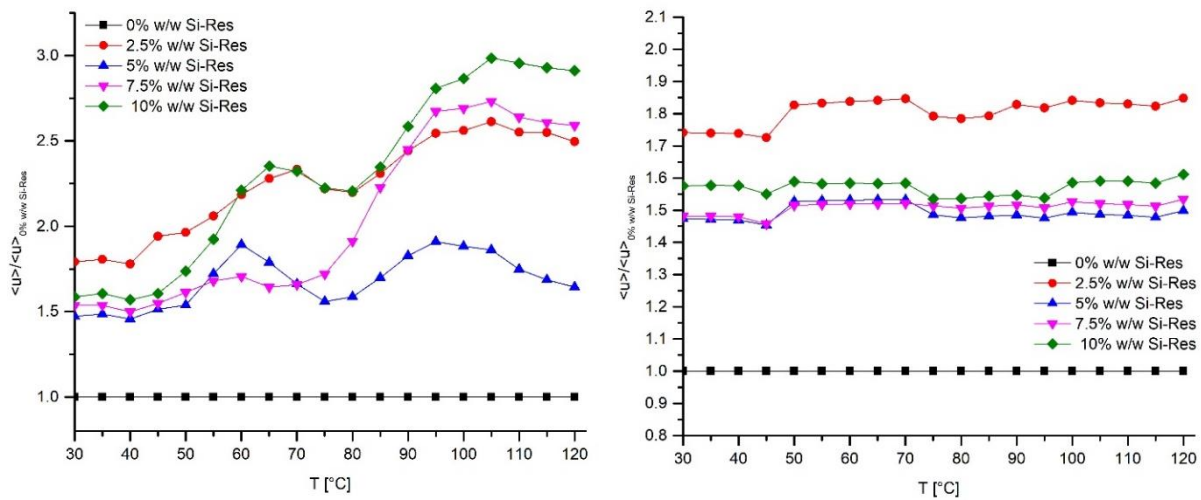
Σχήμα 80: Συγκριτικά διαγράμματα της ΚΠΕ $\langle u \rangle_{0\%w/w Si-Aral}$ με την πυκνότητα ενέργειας σκέτης πολυμερικής μήτρας $\langle u \rangle_{0\%w/w Si}$ για τα ΣΥΠΜ Araldite συναρτήσει του λογάριθμου της συχνότητας στους 30 °C (αριστερά) και 115 °C (δεξιά)



Σχήμα 81: Συγκριτικά διαγράμματα της ΚΠΕ $\langle u \rangle$ με την πυκνότητα ενέργειας σκέτης πολυμερικής μήτρας $\langle u \rangle_{0\%w/w Si}$ για τα ΣΥΠΜ Araldite συναρτήσει της θερμοκρασίας με σταθερή συχνότητα στα 0.1 HZ (αριστερά) και 10^6 (δεξιά)



Σχήμα 82: Συγκριτικά διαγράμματα της ΚΠΕ $\langle u \rangle$ με την πυκνότητα ενέργειας σκέτης πολυμερικής μήτρας $\langle u \rangle_{0\%w/w Si}$ για τα ΣΥΠΜ Resoltech συναρτήσει του λογάριθμου της συχνότητας στους 30 °C (αριστερά) και 115 °C (δεξιά)



Σχήμα 83: Συγκριτικά διαγράμματα της ΚΠΕ $\langle u \rangle$ με την πυκνότητα ενέργειας σκέτης πολυμερικής μήτρας $\langle u \rangle_{0\%w/w Si}$ για τα ΣΥΠΜ Resoltech συναρτήσει της θερμοκρασίας με σταθερή συχνότητα στα 0.1 Hz (αριστερά) και 10^6 (δεξιά)

8.7. Σχολιασμός ενεργειακών διαγραμμάτων BDS-Συμπεράσματα

Τα διαγράμματα της πυκνότητας ενέργειας και της κανονικοποιημένης πυκνότητας ενέργειας αποτελούν τα σημαντικότερα διαγράμματα αυτής της πτυχιακής εργασίας καθώς αποδίδουν πληροφορίες για τις δυνατές χρήσεις του σύνθετου υλικού. Η πιο σημαντική ιδιότητα των κατασκευασμένων σύνθετων υλικών είναι η ικανότητα αποθήκευσης ενέργειας που επιδεικνύουν σε διαφορετικές θερμοκρασίες και συχνότητες, η οποία ποσοτικοποιείται μέσω του μεγέθους πυκνότητα ενέργειας $\langle u \rangle$. Η πρώτη σειρά διαγραμμάτων αποδίδει πιο ακριβείς τιμές για τη πυκνότητα ενέργειας, οι οποίες είναι απαραίτητες σε περίπτωση εφαρμογής των συγκεκριμένων υλικών ως διηλεκτρικών υλικών για πυκνωτές. Η δεύτερη κατηγορία διαγραμμάτων, δηλαδή τα διαγράμματα της κανονικοποιημένης πυκνότητας ενέργειας με την τιμή της πυκνότητας ενέργειας του εκάστοτε κενού πολυμερούς, φανερώνουν την βελτίωση της ικανότητας αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας στα δοκίμια μέσω της προσθήκης σε αυτά πρόσθετου πυριτίου.

Σε κάθε κατηγορία διαγραμμάτων, επιλέχθηκε να παρουσιαστούν εκείνα τα διαγράμματα της πυκνότητας ενέργειας και της κανονικοποιημένης πυκνότητας στους 30°C και 115°C. Η επιλογή μια χαμηλής τιμής και μιας υψηλής τιμής της θερμοκρασίας έγινε με σκοπό να φανεί η τάση μεταβολής των παραπάνω τιμών σε όλο το φάσμα συχνοτήτων. Η θερμοκρασία 30°C αναφέρεται σε θερμοκρασία δωματίου ενώ οι 115°C είναι κοντά στο όριο υποβάθμισης των πολυμερικών μητρών, επομένως δεν είναι τυχαίες επιλογές. Ομοίως, στα διαγράμματα συναρτήσεως της θερμοκρασίας, αν και κατασκευάστηκαν διαγράμματα για όλες τις συχνότητες επιλέχθηκαν να παρουσιαστούν εκείνα τα διαγράμματα της πυκνότητας ενέργειας και της κανονικοποιημένης πυκνότητας ενέργειας στα 0.1 Hz και στα 10⁶ Hz προκειμένου να φανεί η τάση μεταβολής των παραπάνω χαρακτηριστικών τιμών σε χαμηλές και υψηλές συχνότητες για όλο το φάσμα θερμοκρασιών που πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις. Επιπρόσθετα η τιμή των 0.1 Hz προσεγγίζει την τιμή της συχνότητας του συνεχούς ρεύματος (d.c.), στην οποία λειτουργούν οι περισσότερες ηλεκτρικές συσκευές.

Στους πίνακες που ακολουθούν αποτυπώνονται οι μέγιστες τιμές αποθήκευσης ενέργειας για κάθε δοκίμιο εποξειδικής ρητίνης στις διαφορετικές συνθήκες, όπου εμφανίζονται αυτά τα μέγιστα. Ως *h* έχει οριστεί το κλάσμα που δείχνει πόσες φορές μεγαλύτερη είναι η τιμή της πυκνότητας ενέργειας του εκάστοτε δοκίμιου σε σχέση με την τιμή της πυκνότητας ενέργειας του αντίστοιχου πολυμερούς χωρίς πρόσθετο.

Πίνακας 10: Μέγιστες τιμές πυκνότητας ενέργειας $\langle u \rangle_{max}$ και της παραμέτρου h , συναρτήσει του λογάριθμου της συχνότητας στους 30 °C και 115 °C ανάλογα με την περιεκτικότητα σε για τις δύο κατηγορίες σύνθετων υλικών

Είδος ΣΥΜΠ	Διαγράμματα συναρτήσει του λογάριθμου της συχνότητας $\log f$ στους 30 °C			Διαγράμματα συναρτήσει του λογάριθμου της συχνότητας $\log f$ στους 115 °C		
	% w/w Si	$\langle u \rangle_{max}$ (J/m ³)	h	% w/w Si	$\langle u \rangle_{max}$ (J/m ³)	h
Araldite	0	$1,39 \cdot 10^{-6}$	1	0	$1,60 \cdot 10^{-6}$	1
	2.5	$1,30 \cdot 10^{-6}$	1,02	2.5	$1,86 \cdot 10^{-6}$	1,17
	5	$1,38 \cdot 10^{-6}$	1,05	5	$1,97 \cdot 10^{-6}$	1,24
	7.5	$1,17 \cdot 10^{-6}$	0,91	7.5	$1,62 \cdot 10^{-6}$	1,02
	10	$1,36 \cdot 10^{-6}$	1,04	10	$2,12 \cdot 10^{-6}$	1,33
Resoltech	0	$0,97 \cdot 10^{-6}$	1	0	$1,14 \cdot 10^{-4}$	1
	2.5	$1,66 \cdot 10^{-6}$	1,81	2.5	$2,90 \cdot 10^{-4}$	2,66
	5	$1,40 \cdot 10^{-6}$	1,49	5	$1,92 \cdot 10^{-4}$	1,94
	7.5	$1,42 \cdot 10^{-6}$	1,54	7.5	$2,96 \cdot 10^{-4}$	2,85
	10	$1,46 \cdot 10^{-6}$	1,61	10	$3,33 \cdot 10^{-4}$	3,17

Πίνακας 11: Μέγιστες τιμές πυκνότητας ενέργειας $\langle u \rangle_{max}$ και της παραμέτρου h , συναρτήσει της θερμοκρασίας στα 10⁻¹ Hz και 10⁵ Hz ανάλογα με την περιεκτικότητα σε για τις δύο κατηγορίες σύνθετων υλικών

Είδος ΣΥΜΠ	Διαγράμματα συναρτήσει της θερμοκρασίας T στα 10 ⁻¹ Hz			Διαγράμματα συναρτήσει της θερμοκρασίας T στα 10 ⁶ Hz		
	% w/w Si	$\langle u \rangle_{max}$ (J/m ³)	h	% w/w Si	$\langle u \rangle_{max}$ (J/m ³)	h
Araldite	0	$1,87 \cdot 10^{-6}$	1	0	$1,33 \cdot 10^{-6}$	1
	2.5	$4,19 \cdot 10^{-6}$	3,22	2.5	$1,37 \cdot 10^{-6}$	1,05
	5	$3,90 \cdot 10^{-6}$	2,99	5	$1,14 \cdot 10^{-6}$	0,86
	7.5	$3,18 \cdot 10^{-6}$	2,44	7.5	$1,22 \cdot 10^{-6}$	0,94
	10	$4,34 \cdot 10^{-6}$	3,33	10	$1,48 \cdot 10^{-6}$	1,14
Resoltech	0	$1,62 \cdot 10^{-4}$	1	0	$1,15 \cdot 10^{-6}$	1
	2.5	$4,04 \cdot 10^{-4}$	2,61	2.5	$2,13 \cdot 10^{-6}$	1,85
	5	$2,66 \cdot 10^{-4}$	1,91	5	$1,73 \cdot 10^{-6}$	1,53
	7.5	$4,19 \cdot 10^{-4}$	2,73	7.5	$1,77 \cdot 10^{-6}$	1,53
	10	$4,71 \cdot 10^{-4}$	2,98	10	$1,86 \cdot 10^{-6}$	1,61

Επομένως, από τα διαγράμματα της πυκνότητας ενέργειας (Σχήματα 76-79, η τιμή της πυκνότητας ενέργειας υπολογίζεται μέσω της σχέσης 4.54) καθώς και τα διαγράμματα κανονικοποιημένης ενέργειας συναρτήσει του λογάριθμου της συχνότητας (Σχήματα 80-83), προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα για την κάθε μήτρα:

Εποξειδική ρητίνη Araldite

Με βάση τα διαγράμματα $\langle u \rangle = f(\log f)$

Παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της ικανότητας αποθήκευσης ενέργειας σε όλα τα δοκίμια. Από τα υλικά που κατασκευάστηκαν με βάση την εποξειδική ρητίνη της Araldite, την μέγιστη αποθηκευτική ικανότητα ηλεκτρικής ενέργειας εμφανίζει το δοκίμιο με 5% w/w Si στις **χαμηλές θερμοκρασίες** ($1,38 \cdot 10^{-6} \text{ J/m}^3$), η οποία είναι 1,05 φορές μεγαλύτερη από την τιμή της απλής εποξειδικής και ισχύει μέχρι το μεσαίο πεδίο συχνοτήτων. Αντίστοιχα, το δείγμα με 10% w/w Si εμφάνισε μέγιστη τιμή $2,12 \cdot 10^{-6} \text{ J/m}^3$ στις **υψηλές θερμοκρασίες** η οποία είναι βελτιωμένη σε σύγκριση με το κενό δοκίμιο εποξειδικής κατά 1,33 φορές, μέχρι τις μέσες συχνότητες. Σε υψηλές συχνότητες, όλα τα δοκίμια εμφανίζουν μικρότερη ή ίδια αποθηκευτική ικανότητα με το δείγμα σκληρυμένης εποξειδικής ρητίνης χωρίς πρόσθετο. Το δοκίμιο με τη μέγιστη περιεκτικότητα σε πυρίτιο, αναμενόταν να εμφανίσει την μέγιστη αποθήκευση ενέργειας, όμως δεν φαίνεται να υπάρχει κάποια αυξητική (ή ακόμη και καθοδική) συσχέτιση μεταξύ της αποθηκευμένης ενέργειας βάση του πυριτίου. Αντιθέτως, οι ενδιάμεσες περιεκτικότητες των 2.5% και 7.5% w/w Si έχουν αισθητά μειωμένη ικανότητα αποθήκευσης ενέργειας. Χαρακτηριστική είναι η συμπεριφορά του τελευταίου, το οποίο παρουσιάζει σε όλες τις συχνότητες, ανεξαρτήτως θερμοκρασίας, κάτω από 0,9 της ικανότητας αποθήκευσης ενέργειας σε σύγκριση με την σκληρυμένη εποξειδική ρητίνη χωρίς πρόσθετο.

Με βάση τα διαγράμματα $\langle u \rangle = f(T)$

Στα 0.1 Hz όλα τα δοκίμια παρουσιάζουν βελτιωμένα αποτελέσματα ενώ τις μέγιστες τιμές τους τις λαμβάνουν στο εύρος θερμοκρασιών που η εποξειδική ρητίνη Araldite γενικά απέδωσε μέγιστα (δηλαδή στους 80°C). Το δοκίμιο με 10% w/w Si εμφάνισε τη μέγιστη τιμή ($4,34 \cdot 10^{-6} \text{ J/m}^3$), η οποία είναι 3,33 φορές η τιμή του αντίστοιχου δείγματος εποξειδικής χωρίς πρόσθετο, ενώ η χαμηλότερη τιμή προέρχεται από το δοκίμιο με 7.5% w/w Si ($3,18 \cdot 10^{-6} \text{ J/m}^3$), η οποία είναι μόνο 2,44 φορές η τιμή του δοκιμίου σκέτης εποξειδικής. Όλες οι μελετημένες περιεκτικότητες παρουσιάζουν αύξηση του αποθηκευμένου φορτίου στις βέλτιστες συνθήκες άνω των 2.5 φορές. Στα 10^6 Hz η αποθηκευμένη ενέργεια είναι αισθητά μικρότερη, με την μεγαλύτερη τιμή $\langle u \rangle$ ($1,48 \cdot 10^{-6} \text{ J/m}^3$) να την λαμβάνει το δοκίμιο με 10% w/w Si στους 80°C, τιμή 1,14 φορές αυτής του κενού δοκιμίου. Σε αυτή τη συχνότητα το δοκίμιο με 5% w/w Si φαίνεται να μην επηρεάζεται από τις μεταβολές της θερμοκρασίας, ενώ το 7.5% w/w Si παρουσιάζει σε υψηλές και χαμηλές θερμοκρασίες τις μικρότερες τιμές.

Το γενικό συμπέρασμα που εξάγεται είναι ότι η μεγαλύτερη εξεταζόμενη περιεκτικότητα σε πυρίτιο απέδωσε τις καλύτερες τιμές, ωστόσο, με βάση τα αποτελέσματα, δεν μπορεί να εξαχθεί κάποια συσχέτιση μεταξύ της ικανότητας αποθήκευσης ενέργειας με την περιεκτικότητα του πολυμερούς σε πυρίτιο. Το συμπέρασμα αυτό υποστηρίζεται από το γεγονός ότι την μικρότερη ικανότητα αποθήκευσης ενέργειας σε όλες τις μελετημένες παραμέτρους εμφάνισαν τα δείγματα με ενδιάμεση περιεκτικότητα. Ωστόσο από τα παραπάνω διαγράμματα είναι εμφανής η έντονη εξάρτηση της ικανότητας αποθήκευσης ενέργειας από την θερμοκρασία, από την συχνότητα του εξωτερικά επιβαλλομένου πεδίου καθώς και από τις ιδιότητες της εποξειδικής ρητίνης. Σε υψηλές συχνότητες οι μηχανισμοί που οδηγούν στην αποθήκευση ενέργειας δεν προλαβαίνουν να ακολουθήσουν τις εναλλαγές του πεδίου επομένως η τελευταία λαμβάνει χαμηλότερες τιμές. Επίσης σε συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασιών, στη συγκεκριμένη ρητίνη στο γνωστό όριο των 80°C, η προσφερόμενη ενέργεια σε μορφή θερμότητας οδηγεί στην βελτίωση της ικανότητας αποθήκευσης ενέργειας.

Εποξειδική ρητίνη Resoltech

Με βάση τα διαγράμματα $\langle u \rangle = f(\log f)$

Από τα δοκίμια με πολυμερική μήτρα Resoltech την μέγιστη αποθηκευτική ικανότητα ηλεκτρικής ενέργειας εμφανίζει το δοκίμιο με 2.5% w/w Si στη χαμηλή θερμοκρασία των 30 °C ($1,56 \cdot 10^{-6} \text{ J/m}^3$), η οποία είναι 1,8 φορές αυτή της απλής εποξειδικής, και που ισχύει για όλο το εύρος συχνοτήτων. Ομοίως, το δοκίμιο με 10% w/w Si εμφάνισε τη δεύτερη μεγαλύτερη τιμή ($1,4 \cdot 10^{-6} \text{ J/m}^3$), η οποία είναι μεγαλύτερη κατά 1,6 φορές με την αντίστοιχη του δείγματος σκέτης εποξειδικής. Οι ενδιάμεσες περιεκτικότητες των 2.5% και 7.5% w/w Si έχουν μειωμένη ικανότητα αποθήκευσης ενέργειας σε σύγκριση με τα άλλα δοκίμια, η οποία ανέρχεται στις 1,5 φορές της αντίστοιχης του δείγματος σκέτης εποξειδικής. Χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι η ικανότητα αποθήκευσης ενέργειας δεν επηρεάζεται από την συχνότητα του εξωτερικά επιβαλλόμενου πεδίου σε αυτή τη θερμοκρασία και παραμένει σταθερή.

Αντιθέτως στους 115°C υπάρχει κατακόρυφη πτώση στην ικανότητα αποθήκευσης ενέργειας με την αύξηση της συχνότητας. Παρατηρείται ότι τα δείγματα λαμβάνουν μια οριακή τιμή που παραμένει σταθερή μετά τα 10 Hz. Την μεγαλύτερη οριακή τιμή της αποθηκευτικής ικανότητας παρουσιάζει το δοκίμιο με 10% w/w Si η οποία στα 0.1 Hz είναι ίση με $3,3 \cdot 10^{-4} \text{ J/m}^3$ και είναι 3,15 φορές μεγαλύτερη από αυτή της σκέτης εποξειδικής, ενώ στις υψηλές τιμές συχνοτήτων λαμβάνει μικρότερη οριακή τιμή από το δοκίμιο με 2.5% w/w Si. Πρέπει να διευκρινιστεί ότι η διαφορά στην τάξη μεγέθους των τιμών της μεταβλητής $\langle u \rangle$, συναρτήσεως της θερμοκρασίας, είναι κατά 2 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη στους 115°C από ότι στους 30°C. Γενικά, ανεξαρτήτως θερμοκρασίας και συχνότητας, τα δοκίμια με πρόσθετο πυρίτιο έχουν τιμές τουλάχιστον 1,4 φορές μεγαλύτερες της αποθηκευτικής ικανότητας του δείγματος σκέτης ρητίνης.

Με βάση τα διαγράμματα $\langle u \rangle = f(T)$

Στα 0.1 Hz όλα τα δοκίμια παρουσιάζουν βελτιωμένα αποτελέσματα ενώ τις μέγιστες τιμές τους τις λαμβάνουν στο εύρος θερμοκρασιών που η εποξειδική ρητίνη Resoltech γενικά απέδωσε μέγιστα δηλαδή στις υψηλές θερμοκρασίες. Το δοκίμιο με 10% w/w Si εμφάνισε τις μέγιστες τιμές, οι οποίες είναι βελτιωμένες σε σύγκριση με το κενό δοκίμιο εποξειδικής έως 3 φορές. Σε όλα τα δοκίμια περίπου από τους 80°C και πάνω εμφανίζεται μια εκθετική αύξηση της αποθηκευτικής ικανότητας, ενώ στις χαμηλότερες θερμοκρασίες παρατηρείται μια διακύμανση. Ωστόσο, σε κάθε περίπτωση τα δοκίμια αποθηκεύουν άνω της 1,5 φορές την ενέργεια του κενού δοκιμίου με τιμές που κυμαίνονται στα $2 \cdot 10^{-4} \text{ J/m}^3$.

Στα 10^6 Hz η αποθηκευμένη ενέργεια είναι μικρότερη από ότι στα 0.1 Hz, με την υψηλότερη τιμή να την λαμβάνει το δοκίμιο με 2.5% w/w Si και στη συνέχεια το δοκίμιο με 10% w/w Si. Σε αυτή τη συχνότητα τα δοκίμια παρουσιάζουν μια μικρή κλίση, με αύξηση των τιμών της ικανότητας αποθήκευσης ενέργειας συναρτήσεως της θερμοκρασίας. Υπάρχει ευδιάκριτη βελτίωση της συμπεριφοράς καθώς όλα τα δοκίμια έχουν ικανότητα αποθηκευμένης ενέργειας τουλάχιστον 1,4 φορές αυτή της ρητίνης χωρίς πρόσθετο. Την μεγαλύτερη τιμή την έχει το δοκίμιο με 2.5% w/w Si, το οποίο είναι 1,9 φορές την ενέργεια του κενού δοκιμίου στην μεγαλύτερη θερμοκρασία των μετρήσεων.

Το γενικό συμπέρασμα για την εποξειδική ρητίνη Resoltech είναι ότι η προσθήκη του πυριτίου αυξάνει σε κάθε περιεκτικότητα το αποθηκευμένο φορτίο, χωρίς όμως να υπάρχει άμεση συσχέτιση

μεταξύ της περιεκτικότητας πυριτίου και το αποθηκευμένο φορτίο. Επίσης στη συγκεκριμένη ρητίνη εμφανίζεται έντονη μεταβολή των ηλεκτρικών ιδιοτήτων με την αύξηση της θερμοκρασίας οδηγώντας σε γενική αύξηση των τιμών, ενώ μικρότερες συχνότητες του επιβαλλόμενου πεδίου επιτρέπουν την αποθήκευση μεγαλύτερων φορτίων.

Σύγκριση εποξειδικής ρητίνης Araldite και Resoltech

Στις συνθήκες όπου η κάθε ρητίνη παρουσιάζει τα βέλτιστα αποτελέσματα (δηλαδή για την Araldite στα 0.1 Hz και περίπου στους 80°C και για την Resoltech στα 0.1 Hz πάνω από τους 100°C) η εποξειδική ρητίνη Resoltech έχει μεγαλύτερη πυκνότητα ενέργειας κατά δύο τάξεις μεγέθους, ενώ έχει τριπλάσια ικανότητα αποθήκευσης φορτίου. Επίσης διατηρεί σχετικά σταθερές τις ιδιότητες της σε ένα μεγάλο εύρος συχνοτήτων και θερμοκρασιών. Αντιθέτως, η εποξειδική ρητίνη Araldite έχει πιο έντονες μεταβολές και υπό ορισμένες συνθήκες η πυκνότητα ενέργεια μπορεί μέχρι και να τριπλασιαστεί σε σχέση με την δείγμα εποξειδικής ρητίνης χωρίς πρόσθετο. Όμως, στο μεγαλύτερο εύρος συνθηκών δεν παρατηρείται σημαντική βελτίωση της ικανότητας αποθήκευσης ενέργειας σε σύγκριση με το κενό δοκίμιο.

Επομένως, μπορεί να θεωρηθεί ότι η εποξειδική ρητίνη Resoltech με εγκλείσματα πυριτίου αποτελεί ένα πιο κατάλληλο υλικό για ηλεκτρονικές εφαρμογές, καθώς έχει υψηλή λειτουργικότητα σε μεγάλο εύρος συνθηκών, παρουσιάζει ήπιες μεταβολές των ιδιοτήτων της και μπορεί να αποθηκεύσει μεγαλύτερα ποσά ενέργειας.

Κεφάλαιο 9. «Συμπεράσματα»

Στο πλαίσιο αυτής της διπλωματικής εργασίας κατασκευάστηκαν σύνθετα υλικά εποξειδικής ρητίνης με πρόσθετο πυριτίου σε περιεκτικότητες 0%, 2.5%, 5%, 7.5% και 10% w/w σε πυρίτιο. Οι εποξειδικές ρητίνες που χρησιμοποιήθηκαν προέρχονταν από τους προμηθευτές Resoltech Advanced Technologies και Araldite. Τα σύνθετα υλικά κατασκευάστηκαν με σκοπό να αξιοποιηθεί το πυρίτιο που περιέχεται στα ηλιακά κελιά των φωτοβολταϊκών πάνελ τέλους ζωής σε νέες ηλεκτρικές εφαρμογές.

Κατά την διαδικασία παραγωγής των δειγμάτων σύνθετων υλικών αντιμετωπίστηκε το πρόβλημα της βύθισης των σωματιδίων πυριτίου στις πλευρές, οι οποίες κατά τη διαδικασία του ζελαρίσματος αποτελούσαν την κάτω επιφάνεια (λόγω της διαφοράς πυκνότητας προσθέτου/ρητίνης). Αυτό το φαινόμενο αποτελεί ένα μειονέκτημα στην παραγωγική διαδικασία, καθώς εμποδίζει την ομοιόμορφη διασπορά του προσθέτου εντός των δειγμάτων. Η αυξημένη συγκέντρωση του πυριτίου στις κάτω επιφάνειες επηρεάζει τόσο τις διηλεκτρικές ιδιότητες των σύνθετων υλικών όσο και τις μηχανικές. Επομένως σε μελλοντικές μελέτες προτείνεται να ενταχθεί μια μέθοδος ανάδευσης του μίγματος μέχρι να ξεκινήσουν να δημιουργούνται σταυροδεσμοί στο σύστημα, οι οποίοι θα εμποδίζουν την βύθιση του πυριτίου.

Εξετάστηκαν οι μηχανικές αντοχές των σύνθετων υλικών, τα οποία παρουσίασαν διαφορετικές συμπεριφορές. Η εποξειδική ρητίνη Resoltech ανέδειξε τα καλύτερα αποτελέσματα στις μηχανικές δοκιμασίες, καθώς απαιτήθηκαν μεγαλύτερα ποσά ενέργειας για να οδηγηθεί σε θραύση το υλικό. Ωστόσο και τα δύο είδη σύνθετων υλικών κατηγοριοποιούνται ως ψαθυρά, βάση του τρόπου της θραύσης που παρατηρήθηκε στο εργαστήριο, και σχετικά ανθεκτικά για απλές εφαρμογές, δεδομένου ότι απαιτούνται έως 90 MPa για την θραύση τους σε κάμψη και διάτμηση. Επίσης η προσθήκη πυριτίου στα πολυμερή μείωσε σημαντικά την αντοχή σε διάτμηση, η οποία σε κάποιες περιπτώσεις μειώθηκε στο μισό του πολυμερούς χωρίς πρόσθετο. Από την μελέτη των επιφανειών θραύσης των δοκιμών της Araldite, οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι η τάση που εφαρμόζεται στη διατομή του δοκιμίου οδηγεί στη συγκέντρωση φορτίων στις διεπιφάνειες των κόκκων-μήτρας, με αποτέλεσμα η διάδοση της ρωγμής να γίνεται μέσω αυτών. Επίσης, δεν βρέθηκε κάποια συσχέτιση μεταξύ της περιεκτικότητας σε πυρίτιο και της μείωσης των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών.

Στη συνέχεια, μετρήθηκαν οι διηλεκτρικές ιδιότητες πολυμερών με πρόσθετο πυριτίου. Οι μετρήσεις έδειξαν ότι η εποξειδική ρητίνη Araldite παρουσιάζει τη μέγιστη αποθηκευτική ικανότητα στους 80°C και σε συχνότητα 10⁶ Hz. Σε αυτές τις συνθήκες το φορτίο που αποθηκεύει το υλικό με πυρίτιο μπορεί να είναι μέχρι και τρεις φορές εκείνο της εποξειδικής χωρίς πρόσθετο. Όμως στο υπόλοιπο εύρος συνθηκών δεν παρατηρείται έντονη βελτίωση της ικανότητας αποθήκευσης ενέργειας, η οποία έχει σταθερά τάξη μεγέθους 10⁻⁶ J/m³. Συμπερασματικά, παρόλο που η μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε πυρίτιο που μελετήθηκε απέδωσε τις καλύτερες τιμές, ωστόσο δεν βρέθηκε κάποια άμεση συσχέτιση μεταξύ της ικανότητας αποθήκευσης ενέργειας και της περιεκτικότητας σε πυρίτιο.

Η εποξειδική ρητίνη Resoltech σε θερμοκρασίες άνω των 100°C και σε συχνότητα 0.1 Hz έχει πυκνότητα ενέργειας δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη της ρητίνης Araldite (στην τάξη μεγέθους 10⁻⁴ J/m³). Σε σχέση με την ρητίνη χωρίς πρόσθετο, η προσθήκη πυριτίου μπορεί να αυξήσει το αποθηκευμένο φορτίο μέχρι και τρεις φορές. Επιπρόσθετα, η συγκεκριμένη ρητίνη διατηρεί τις ιδιότητες της σταθερές

σε ένα μεγάλο εύρος συχνοτήτων και θερμοκρασιών. Συνολικά πραγματοποιείται μεγαλύτερη αποθήκευση φορτίου με αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ η αύξηση της συχνότητας οδηγεί σε μείωση αυτού. Ομοίως με την εποξειδική ρητίνη Araldite, δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί κάποια άμεση συσχέτιση της περιεκτικότητας του πυριτίου με την ενέργεια που αποθηκεύεται.

Επομένως μπορεί να θεωρηθεί ότι η εποξειδική ρητίνη Resoltech με εγκλείσματα πυριτίου αποτελεί ένα εύχρηστο υλικό, συνδυάζοντας καλή λειτουργικότητα σε μεγάλο εύρος συνθηκών με ήπιες μεταβολές των ιδιοτήτων της και αποθήκευση μεγάλων ποσών ενέργειας.

Μέσω του φανταστικού και του πραγματικού μέτρου της διηλεκτρικής σταθεράς υπολογίστηκε το μέτρο της διηλεκτρικής σταθεράς για τα σύνθετα υλικά. Αυτό που επιβεβαιώθηκε είναι ότι ανεξαρτήτως συχνότητας, θερμοκρασίας και υπό τον όρο ότι το σύνθετο υλικό περιέχει άνω των 2.5% w/w σε πυρίτιο, όλα τα δοκίμια έχουν τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς άνω του 3.3. Επομένως η χρήση των δοκιμών μπορεί να ποικίλει. (Στο Παράρτημα Γ παρατίθενται τα διαγράμματα)

Εάν οι συνθήκες λειτουργίας είναι σε υψηλές συχνότητες εναλλασσόμενου πεδίου, οπότε η τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς είναι κάτω των 3.9, τότε το σύνθετο υλικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ολοκληρωμένα κυκλώματα (chips) για τη μόνωση των εφαπτόμενων αγωγών για τη μείωση των απωλειών λειτουργίας. Επίσης μπορεί να λειτουργήσει ως φράγμα μεταξύ μεταλλικών αγωγών για να εμποδίσει την φθορά τους. Ωστόσο η εφαρμογή του σε αυτή τη κατηγορία ως οργανικό υλικό με χαμηλή θερμική αγωγιμότητα μπορεί να αποδειχθεί προβληματική. Ωστόσο απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση για αυτή την ιδιότητα του σύνθετου υλικού λόγω της επιρροής του εγκλεισμένου πυριτίου.

Εάν οι συνθήκες λειτουργίας είναι σε χαμηλές συχνότητες εναλλασσόμενου πεδίου, άρα η τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς είναι αισθητά ανώτερη των 7, τότε το σύνθετο υλικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί στο πεδίο της μικροηλεκτρονικής για την κατασκευή διατάξεων αυξημένης χωρητικότητας. Η χωρητικότητα επηρεάζει τόσο την αποθήκευση και την κατανάλωση ενέργειας, όσο και την ταχύτητα απόκρισης των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων.

Ο διηλεκτρικός μονωτής είναι ένα βασικό στοιχείο σε μικροηλεκτρονικές συσκευές όπως η κεντρική μονάδα επεξεργασίας (CPU), η δυναμική μνήμη τυχαίας προσπέλασης (DRAM) και η μνήμη flash. Η βασική λειτουργία του διηλεκτρικού υλικού είναι η ενίσχυση της χωρητικής σύζευξης μεταξύ παρακείμενων μετάλλων και ημιαγωγών, ενώ ταυτόχρονα πρέπει να περιορίζει το ρεύμα διαρροής μεταξύ των ηλεκτροδίων, γεγονός που υπονομεύει την κατανάλωση ενέργειας (σε CPU και DRAM) ή τη μακροπρόθεσμη αξιοπιστία (στη μνήμη flash). Τις τελευταίες δεκαετίες, το διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2) χρησιμοποιείται ως το βασικό διηλεκτρικό υλικό επειδή επιτρέπει την ανάπτυξη λεπτών φιλμ υψηλής ποιότητας και χωρίς ελαττώματα. Καθώς η τεχνολογία των μικροηλεκτρονικών συσκευών εξελίσσεται εκθετικά, απαιτείται συνεχής μείωση του πάχους του SiO_2 για να διατηρηθεί η απόδοση των συσκευών. Ωστόσο, εάν το στρώμα SiO_2 γίνει λεπτότερο από το 1 nm, το ρεύμα διαρροής λόγω της κβαντικής επίδρασης διοχέτευσης αρχίζει να κυριαρχεί και προκαλεί σοβαρά προβλήματα στην κατανάλωση ενέργειας και την απόδοση της συσκευής. Αυτό το τεχνικό εμπόδιο έχει ξεπεραστεί με την αντικατάσταση του SiO_2 με μονωτές που διαθέτουν υψηλές διηλεκτρικές σταθερές. Με τα διηλεκτρικά υψηλής ϵ , μπορεί να αυξηθεί η πυκνότητα ολοκλήρωσης και έτσι να συνεχιστεί η μείωση του μεγέθους και η αύξηση της ταχύτητας των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων με στόχο την εξέλιξη των επιτευγμάτων της μικροηλεκτρονικής. Επιπρόσθετα το σύνθετο υλικό θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως το διηλεκτρικό υλικό των πυκνωτών που περιλαμβάνονται στα κυκλώματα των ηλεκτρικών φίλτρων. Τα ηλεκτρικά

φίλτρα είναι κυκλώματα τα οποία μπορούν να εξασθενίσουν το πλάτος σημάτων σε ανεπιθύμητες συχνότητες, τα οποία συνήθως οφείλονται σε ηλεκτρικό θόρυβο ή παρεμβολές. [67] [68] [69]

Όσον αφορά τη περαιτέρω διερεύνηση, θα αποτελούσε ενδιαφέρουσα η μελέτη δοκιμών με μεγαλύτερες περιεκτικότητες πυριτίου, ώστε να βρεθεί μια ακριβής συσχέτιση μεταξύ της περιεκτικότητας σε πυρίτιο και των τιμών των διηλεκτρικών ιδιοτήτων, η οποία δεν έγινε εμφανής σε αυτή τη διπλωματική εργασία. Επίσης θα μπορούσε να εξεταστεί η απόδοση των σύνθετων υλικών με μεγαλύτερη περιεκτικότητα υάλου στη σκόνη πυριτίου, η οποία οδηγεί σε απλούστερες διαδικασίες παραγωγής της σκόνης.

Βιβλιογραφία

- [1] Σ. Λιοδάκης, Ανόργανη Χημεία, Αθήνα : Επιστημονικές Εκδόσεις ΠΑΡΙΣΙΑΝΟΥ Α.Ε., 2003.
- [2] Θ. Ανδριτσόπουλου, Ανάλυση φωτοβολταϊκών παραμέτρων άμορφου πυριτίου, Πανεπιστήμιο Πατρών Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Τεχνολογίας Υπολογιστών, 2013.
- [3] M. OpenCourseWare. [Ηλεκτρονικό]. Available: https://ocw.mit.edu/courses/electrical-engineering-and-computer-science/6-007-electromagnetic-energy-from-motors-to-lasers-spring-2011/lecture-notes/MIT6_007S11_lec45.pdf.
- [4] «How the solar cell found the spotlight,» *Aspo*, 19 02 2019.
- [5] Ε. Τ. Ε. Αντωνίου, Φωτοβολταϊκά Συστήματα, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Καβάλας.
- [6] C. H. A. O. Carp, «Photoinduced reactivity of titanium dioxide,» *Progress in Solid State Chemistry*, pp. 33-177, 2004.
- [7] Β. ΠΗΛΙΧΟΣ, Μέθοδοι επεξεργασίας και ανακύκλωσης φωτοβολταϊκών πλαισίων, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, 2013.
- [8] Κ. Ζήρας, Σχεδίαση αυτόνομου υβριδικού φωτοβολταϊκού συστήματος, Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών, 2017.
- [9] Ρ. Κίμων, Παραγωγή φωτοκαταλύτη απο φωτοβολταϊκά τέλους κύκλου ζωής, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο Σχολή Χημικών Μηχανικών, 2019.
- [10] P. A. F. P. Flavia C.S.M. Padoan*, «Recycling of end of life photovoltaic panels: A chemical prospective on process development,» *Solar Energy*, pp. 746-761, 2019.
- [11] A. T. Vekony, «GreenMatch,» 10 Μάρτιος 2020. [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.greenmatch.co.uk/blog/2017/10/the-opportunities-of-solar-panel-recycling>.
- [12] I. a. IEA-PVPS, «End-of-Life Management: Solar Photovoltaic Panels,» σε *International Renewable Energy Agency and International Energy Agency Photovoltaic Power Systems*, 2016.
- [13] «#LivingCircular,» Veolia, 26 March 2019. [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.livingcircular.veolia.com/en/industry/first-recycling-plant-europe-solar-panels>.
- [14] Δ. Γ. Παπανικολάου, Σύνθετα Υλικά, Κλειδάριθμος, 2007.
- [15] Ε. Μ. Π. Σχολή Μηχ. Μεταλλείων-Μεταλλουργών, «Σύνθετα Υλικά (Composites),» [Ηλεκτρονικό]. Available: http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/C1_Sintheta_ilika.pdf.

- [16 F.C.Campbell, Structural Composite Materials, ASM International, 2010.
]
- [17 Α. Ξεπαπαδάκη, Τεχνολογία Αμαξωμάτων.
]
- [18 M. E. Tuttle, Structural Analysis of Polymeric Composite Materials, Marcel Dekker, 2004.
]
- [19 Κ. Π. Πίσσης, Κεραμικά- Διηλεκτρικά, Αθήνα: Εκδόσεις ΕΜΠ, 2003.
]
- [20 Κ. Κ. Chawla, Composite Materials-Science and Engineering, Verlag New York: Springer, 2012.
]
- [21 Εργαστηριακές Ασκήσεις Σύνθετα Υλικά 9του εξαμήνου, Αθήνα: 2019.
]
- [22 Composite Materials Handbook- Polymer Matrix Composites Materials Usage, Design and Analysis,
] United States Department of Defence.
- [23 I. W. M. K. R. a. S. R. Sh. Ammar, «Polymers-based nanocomposite coatings,» σε *Nanomaterials-
] Based Coatings*, Elsevier, 2019, pp. Pages 9-39.
- [24 Psarras, «Fundamentals of Dielectric Theories,» σε *Dielectric Polymer Materials for High-Density
] Energy Storage*, Elsevier Inc., 2018, pp. 11-57.
- [25 Γ.Μ.ΤΣΑΓΚΑΡΗΣ, ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ, ΑΘΗΝΑ, 2001.
]
- [26 Ζ.Μ.ΤΣΙΚΡΙΤΕΑΣ, ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ: ΠΟΛΥΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΝΑΝΟΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΑ
] ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗΣ ΡΗΤΙΝΗΣ / BaTiO₃ / BaZrO₃ : ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ, ΠΑΤΡΑ, 2019.
- [27 D. G. R. William D. Callister Jr, Material Science and Engineering (SI Version) 9th edition, Τζιόλα,
] 2013.
- [28 S. Khillar, «www.whysdifference.com.,» Difference Between Dielectric Constant and Permittivity,
] 10 June 2019. [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://whysdifference.com/science/physics-science/difference-between-dielectric-constant-and-permittivity.html>.
- [29 Δ.Θεοδώρου, Σημειώσεις μαθήματος Σχέσεις Δομής-Ιδιοτήτων των Υλικών.
]
- [30 Γ. Χ. Ψαρράς, Εισαγωγή στην Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Ευρέως Φάσματος, Τμήμα Επιστήμης
] των Υλικών Πανεπιστήμιο Πατρών.

- [31 R. E.Hummel, *Electronic Properties of Materials*, Springer, 2001.
]
- [32 G. Psarras, «Hopping conductivity in polymer matrix–metal particles composites,» *Elsevier*, p.
] Composites: Part A 37 (2006) 1545–1553, 2005.
- [33 L. S. a. d. C. L. F. a. G. P. Garca-Coln, «Theoretical basis for the Vogel-Fulcher-Tammann equation,»
] *Phys. Rev. B*, p. 10.1103/PhysRevB.40.7040, Oct 1989.
- [34 Y. Y. A. J. E. P. K. G. a. D. C. A. John C. Mauro, «Viscosity of glass-forming liquids,» *Proceedings of
] the National Academy of Sciences*, pp. 106 (47) 19780-19784, Nov 2009.
- [35 S. K. M. K. a. A. L. P. Lunkenheimer, «Temperature development of glassy α -relaxation dynamics
] determined by broadband dielectric spectroscopy,» *Experimental Physics V*, Center for Electronic Correlations and Magnetism, University of Augsburg.
- [36 P.Hedvig, *Dielectric Spectroscopy of Polymers*, Bristol: Adam Hilger Ltd, 1977.
]
- [37 S. S. Wolfgang Grellmann, *Polymer Testing*, Hanser Publications, Cincinnati, 2013.
]
- [38 I. A. Ασημακόπουλος, *Κατασκευή, Χαρακτηρισμός και Ιδιότητες Σύνθετων Διηλεκτρικών Υλικών
] Πολυμερικής Μήτρας*, Αθήνα, 2015.
- [39 [Ηλεκτρονικό]. Available:
] http://www.physics.ntua.gr/ergasthria/askhseis_ergasthriou/dihlektikh_fasmatoskopia.pdf.
- [40 E. M. G. T. G.C. Psarrasa, «Dielectric dispersion and ac conductivity in—Iron particles loaded—
] polymer composites,» *ELSEVIER*, p. Composites: Part A 34 (2003) 1187–1198, 2003.
- [41 Α. Πασιίδης, *Υβριδικά Νανο-διηλεκτρικά Πολυμερικής Μήτρας /Λειτουργικών Εγκλεισμάτων:
] Ανάπτυξη, Χαρακτηρισμός και Λειτουργικότητα*, 2014.
- [42 REN21, «Renewables 2019 Global Status Report,» 2019.
]
- [43 L. M. G. A. B. F. A. D. P. Cynthia E. L. Latunussa, «Analysis of Material Recovery from Silicon
] Photovoltaic Panels,» *JRC TECHNICAL REPORTS*, European Commission, 2016.
- [44 «echa.europa.eu,» 06 08 2020. [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://echa.europa.eu/registration-dossier/-/registered-dossier/14276>.
]
- [45 R. A. T. Resins, «1054 S Δελτίο Δεδομένων Ασφαλείας,» [Ηλεκτρονικό]. Available:
] <http://www.alfakem.com/wp-content/uploads/2019/05/MSDS-1054S-GR-11112015.pdf>.

- [46 M. & R. C. & G. J. & P. Paluch, «Pressure and temperature dependence of structural relaxation in diglycidylether of bisphenol A,» *Chemical Physics*, p. 118. 10.1063/1.1538597., 2003.
- [47 «Sigma Aldrich Catalog,» [Ηλεκτρονικό]. Available:
] <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/cds010573?lang=en®ion=GR>.
- [48 [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.wikiwand.com/en/1-Methylimidazole>.
]
- [49 «Thermal Aging of an Anhydride-cured Epoxy Resin,» [Ηλεκτρονικό]. Available:
] https://www.researchgate.net/figure/Chemical-structure-of-DGEBA-MeTHPA-DMP30-and-cured-epoxy_fig1_276540764.
- [50 [Ηλεκτρονικό]. Available: [https://e-shop.struers.com/US/EN/products/Mounting/Mounting_cups/SeriForm_25_mm_dia_10_pcs\(40300007\).aspx](https://e-shop.struers.com/US/EN/products/Mounting/Mounting_cups/SeriForm_25_mm_dia_10_pcs(40300007).aspx).
- [51 A. Pfund, «The measurement of Gloss,» *Journal of the Optical Society of America*, p. 20(1) 23, 1930.
]
- [52 «ASTM International D790:2003. Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Material,» [Ηλεκτρονικό].
- [53 ASTM International D2344:2016. Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates, 2000.
- [54 Ε. Γκέρου, Σύνθετα υλικά εποξειδικής ρητίνης-ινών άνθρακα-μεταλλικών κονέων ψευδαργύρου: κατασκευή, μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες, Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο Σχολή Χημικών Μηχανικών, 2011.
- [55 «MACHINEMFG,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.machinemfg.com/metal-mechanical-properties-chart/>.
- [56 Δ. Φ. Γ.Λόκκα, Αρχές και Μέθοδοι στην Αντοχή των Υλικών, Λάρισα: ΤΕΙ Λάρισας, 2003.
]
- [57 Δ. Κ. Ι.Γιαννακόπουλος, Σημειώσεις Πειραματικής Αντοχής Υλικών, Αθήνα, 2011.
]
- [58 Ά. Παϊπέτης, «Κάμψη και Διάτμηση,» σε *Μηχανικές ιδιότητες σύνθετων υλικών*.
]
- [59 Γ. Κ. Μπαράκος, «Διάτμηση,» ΤΕΙ ΠΑΤΡΑΣ Τμήμα Μηχανολογίας Εργαστήριο Αντοχής Υλικών.
]
- [60 Σ. Ευάγγελος, ΘΕΩΡΙΕΣ ΚΑΜΨΗΣ, ΔΙΑΤΜΗΣΗΣ ΚΑΙ ΣΤΡΕΨΗΣ ΔΟΚΟΥ, 2002.
]

- [61 Δ. ΣΕΜΙΤΕΚΟΛΟΥ, Παρασκευή σύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας με τροποποιημένες ίνες άνθρακα, Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο Σχολή Χημικών Μηχανικών, 2018.
- [62 Ι. Σιμιτζής, Πολυμερή.
]
- [63 V. L. G. B. G. S. A. K. a. A. S. M. Samet, «Electrode polarization vs. Maxwell-Wagner-Sillars interfacial polarization in dielectric spectra of materials: Characteristic frequencies and scaling laws,» *The Journal of Chemical Physics*, pp. 142, 194703, 2015.
- [64 A. S. F. Kremer, *Broadband dielectric spectroscopy*, Verlag Berlin Heidelberg: Springer, 2003.
]
- [65 G.C.Psarras, «Hopping conductivity in polymer matrix–metal particles composites,» *ScienceDirect*, pp. Composites: Part A 37 1545-1553, 2006.
- [66 A. K. Jonscher, *Universal Relaxation Law*, London : Chelsea Dielectrics Press , 1996 .
]
- [67 R. K. U. R. Singh, «High and Low Dielectric Constant Materials,» *The Electrochemical Society* , 1999.
]
- [68 K. Abhishek, LEAKAGE CURRENT CONTROLLING MECHANISM USING HIGH K DIELECTRIC + METAL GATE, 2021.
- [69 Γ. Τσιατούχας, Βασικές αρχές κυκλωμάτων, Φίλτρα, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων .
]
- [70 D. Hull, *An introduction to composite materials*, Cambridge University Press, 1981.
]
- [71 Ν. Ντρίβας, «Μελέτη Ημιαγωγών,» [Ηλεκτρονικό]. Available:
] <http://physics.teiath.gr/physics/pdf/H2.pdf>.
- [72 V. Lehmann, *Electrochemistry of Silicon*, Wiley-VCH, 2002.
]
- [73 Δ. Ε. Καπετανάκης, Προσδιορισμός της Αγωγιμότητας Συνεχούς Ρεύματος Λεπτών-Στρωμάτων Ιοντικών Αγωγών μέσω Ανάλυσης των Μετρήσεων Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας στο Πεδίο του Χρόνου και της Συχνότητας, Τμήμα Ηλεκτρονικών Μηχανικών Τ.Ε. Σχολή Εφαρμοσμένων Επιστημών.
- [74 <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/cds010573?lang=en®ion=GR>.
] [Ηλεκτρονικό].
- [75 Η. Ι. & Μ. S. Ayesha Kausar, «Current Research Status and Application of Polymer/Carbon Nanofiller Buckypaper: A Review,» *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2017.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

Πίνακες με αναλυτικές διαστάσεις των δοκιμών των μηχανικών δοκιμών

Πίνακας Α.1 Δοκίμια για κάμψη Resoltech

A/A	Πλάτος	Πάχος	Τιμή Βελόμετρου	Μρα	Γρα	Συντεταγμένη
Res2.5 (1)	13.13	2.58	2.1	68.11	0.06811	39.7
Res2.5 (2)	13.07	2.49	2.5	85.21	0.08521	46.0
Res2.5 (3)	13.17	2.36	2.1	81.15	0.08115	39.7
Res2.5 (4)	12.91	2.86	3.8	94.70	0.09470	66.7
Res2.5 (5)	13.06	2.66	3.1	90.18	0.09018	55.6
Res5 (1)	12.92	3.29	3.5	66.40	0.06640	61.9
Res5 (2)	12.87	3.49	3.8	63.79	0.06379	66.7
Res5 (3)	13.04	3.73	4.2	60.37	0.06037	73.0
Res5 (4)	12.84	3.02	3.1	71.16	0.07116	55.6
Res5 (5)	13.12	2.87	3.8	92.53	0.09253	66.7
					0.00000	
Res.7.5 (1)	12.94	2.86	2.8	71.98	0.07198	50.8
Res.7.5 (2)	13.08	3.44	3.4	58.45	0.05845	60.3
Res.7.5 (3)	12.87	3.37	2.9	53.76	0.05376	52.4
Res.7.5 (4)	12.81	3.32	3.3	62.39	0.06239	58.7
Res10 (1)	13.07	4.08	5.1	60.19	0.06019	87.3
Res10 (2)	12.86	3.73	4	58.55	0.05855	69.8
Res10 (3)	13.36	3.17	4.8	92.22	0.09222	82.5
Res10 (4)	13.13	3.76	4.8	66.70	0.06670	82.5
Res10 (5)	13.45	3.89	4.5	57.32	0.05732	77.8
ResREF (1)	12.05	3.3	3.8	76.21	0.07621	66.7
ResREF (2)	13.03	3.18	3.5	70.47	0.07047	61.9
ResREF (3)	13.06	3.59	4.1	63.65	0.06365	71.4

Πίνακας Α.2 Δοκίμια για διάτμηση Resoltech

A/A	Πλάτος	Πάχος	Τιμή Βελόμετρου	Μρα	Γρα	Συντεταγμένη
Res2.5 (1)	13.11	2.53	25	9.12	0.009	403.2
Res2.5 (2)	13.09	2.44	19	7.23	0.007	307.9
Res2.5 (3)	12.84	2.33	23	9.31	0.009	371.4
Res2.5 (4)	12.8	2.84	22	7.34	0.007	355.6
Res2.5 (5)	13.16	2.65	21	7.31	0.007	339.7
Res5 (1)	12.94	3.28	45	12.73	0.013	720.6
Res5 (2)	12.96	3.43	41	11.09	0.011	657.1
Res5 (3)	13.02	3.74	38	9.39	0.009	609.5
Res5 (4)	12.69	3.01	36	11.34	0.011	577.8
Res5 (5)	12.85	2.82	28	9.33	0.009	450.8
Res.7.5 (1)	12.81	2.84	27	8.97	0.009	434.9
Res.7.5 (2)	12.91	3.41	35	9.57	0.010	561.9
Res.7.5 (3)	12.75	3.35	33	9.31	0.009	530.2
Res.7.5 (4)	12.7	3.27	31	9.00	0.009	498.4
Res.7.5 (5)	12.94	3.91	40	9.51	0.010	641.3
Res10 (1)	13.18	4.14	42	9.25	0.009	673.0
Res10 (2)	13.01	3.62	36	9.20	0.009	577.8
Res10 (3)	12.91	3.04	33	10.13	0.010	530.2
Res10 (4)	13.19	3.78	46	11.08	0.011	736.5
Res10 (5)	13.5	3.93	45	10.19	0.010	720.6
ResREF (1)	12.8	3.29	35	10.01	0.010	561.9
ResREF (2)	12.89	3.21	49	14.21	0.014	784.1
ResREF (3)	12.99	3.12	37	10.99	0.011	593.7
ResREF (4.1)	12.93	3.22	54	15.55	0.016	863.5
ResREF (5.1)	13.11	3.23	61	17.26	0.017	974.6
ResREF (4.2)	12.93	3.22	51	14.70	0.015	815.9
ResREF (5.2)	13.11	3.23	55	15.57	0.016	879.4

Πίνακας Α.3 Δοκίμια για κάμψη Araldite

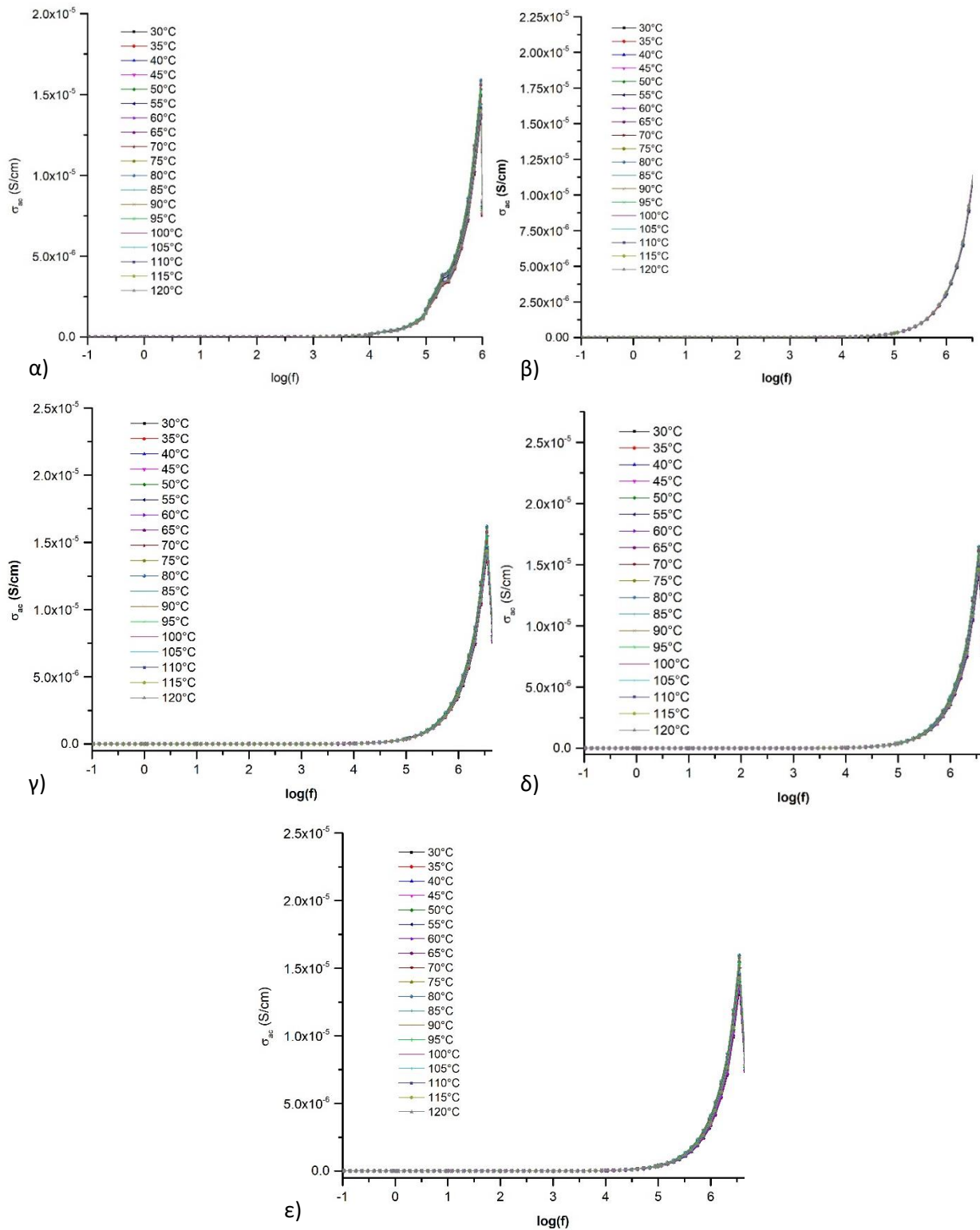
A/A	Πλάτος	Πάχος	Τιμή Βελόμετρου	Μρα	Γρα	Συντεταγμένη
Aral2.5 (1)	13	2.58	1.9	63.28	0.06328	36.5
Aral2.5 (2)	13.27	2.49	1.85	65.11	0.06511	35.7
Aral2.5 (3)	13.03	2.36	2.1	82.02	0.08202	39.7
Aral5 (1)	12.99	2	3.5	178.71	0.17871	61.9
Aral5 (2)	12.77	2.1	3.8	177.57	0.17757	66.7
Aral5 (3)	12.82	2	4.2	213.58	0.21358	73.0
Aral7.5 (1)	12.8	3.08	1.9	45.10	0.04510	36.5
Aral7.5 (2)	12.87	3.14	2.1	46.91	0.04691	39.7
Aral7.5 (3)	13.24	3.17	1.9	41.16	0.04116	36.5
Aral7.5 (4)	13.45	2.7	1.5	46.14	0.04614	30.2
Aral7.5 (5)	12.73	2.97	2	50.89	0.05089	38.1
Aral10 (1)	12.8	3.11	2.2	50.00	0.05000	41.3
Aral10 (2)	12.91	2.81	1.9	53.72	0.05372	36.5
Aral10 (3)	12.97	2.86	2	53.86	0.05386	38.1
Aral10 (4)	12.83	2.92	1.9	50.06	0.05006	36.5
Aral10 (5)	12.84	2.95	2.3	57.53	0.05753	42.9
AralREF (1)	12.9	3.27	2.3	46.60	0.04660	42.9
AralREF (2)	12.9	3.06	1.3	33.51	0.03351	27.0
AralREF (3)	12.83	3.04	3.2	72.29	0.07229	57.1
AralREF (4)	12.76	3.37	2	39.43	0.03943	38.10
AralREF (5)	12.96	3.25	2.1	43.48	0.04348	39.68

Πίνακας Α.4 Δοκίμια για διάτμηση Araldite

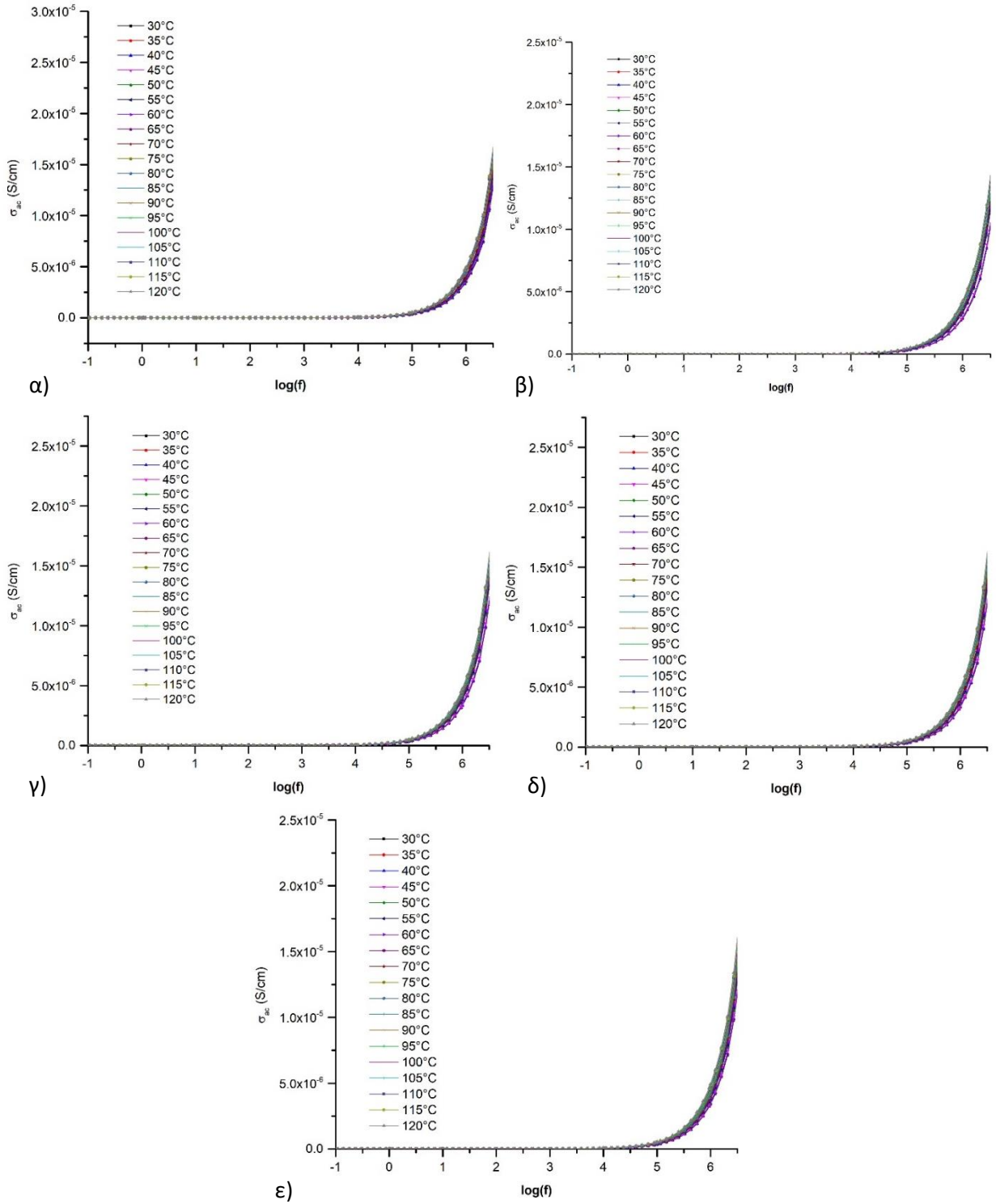
A/A	Πλάτος	Πάχος	Τιμή Βελόμετρου	Μρα	Γρα	Συντεταγμένη
Aral2.5 (1)	12.96	3.03	14	4.37	0.004	228.6
Aral2.5 (2)	13.34	3.27	15	4.20	0.004	244.4
Aral2.5 (3)	13.76	2.73	14	4.56	0.005	228.6
Aral2.5 (4)	12.97	3.12	17	5.12	0.005	276.2
Aral2.5 (5)	12.9	3.5	21	5.64	0.006	339.7
Aral5 (1)	13.49	3.11	14	4.09	0.004	228.6
Aral5 (2)	12.84	3.17	17	5.09	0.005	276.2
Aral5 (3)	13.11	3.51	21	5.54	0.006	339.7
Aral5 (4)	12.93	3.25	18	5.21	0.005	292.1
Aral5 (5)	13.21	3.87	23	5.45	0.005	371.4
Aral7.5 (1)	12.97	2.72	14	4.86	0.005	228.6
Aral7.5 (2)	13.02	2.76	14	4.77	0.005	228.6
Aral7.5 (3)	12.92	3.47	20	5.42	0.005	323.8
Aral7.5 (4)	12.86	2.33	12	4.93	0.005	196.8
Aral7.5 (5)	12.81	3.37	17	4.80	0.005	276.2
Aral10 (1)	12.82	3.39	22	6.14	0.006	355.6
Aral10 (2)	12.91	3.11	15	4.57	0.005	244.4
Aral10 (3)	12.99	3.11	13	3.95	0.004	212.7
Aral10 (4)	13.03	3.18	15	4.42	0.004	244.4
Aral10 (5)	12.85	3.24	19	5.55	0.006	307.9
AralREF (1)	12.97	2.83	51	16.67	0.017	815.9
AralREF (2)	13.09	3.5	88	22.97	0.023	1403.2
AralREF (3)	13.08	3.4	55	14.83	0.015	879.4
AralREF (4)	12.81	3.92	70	16.69	0.017	1117.5
AralREF (5)	13	2.87	24	7.79	0.008	387.3

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

B.1 Διαγράμματα εναλλασσόμενης αγωγιμότητας εποξειδικής ρητίνης Araldite με περιεκτικότητα α) 0%, β) 2.5%, γ) 5%, δ) 7.5% και ε) 10% w/w σε πυρίτιο

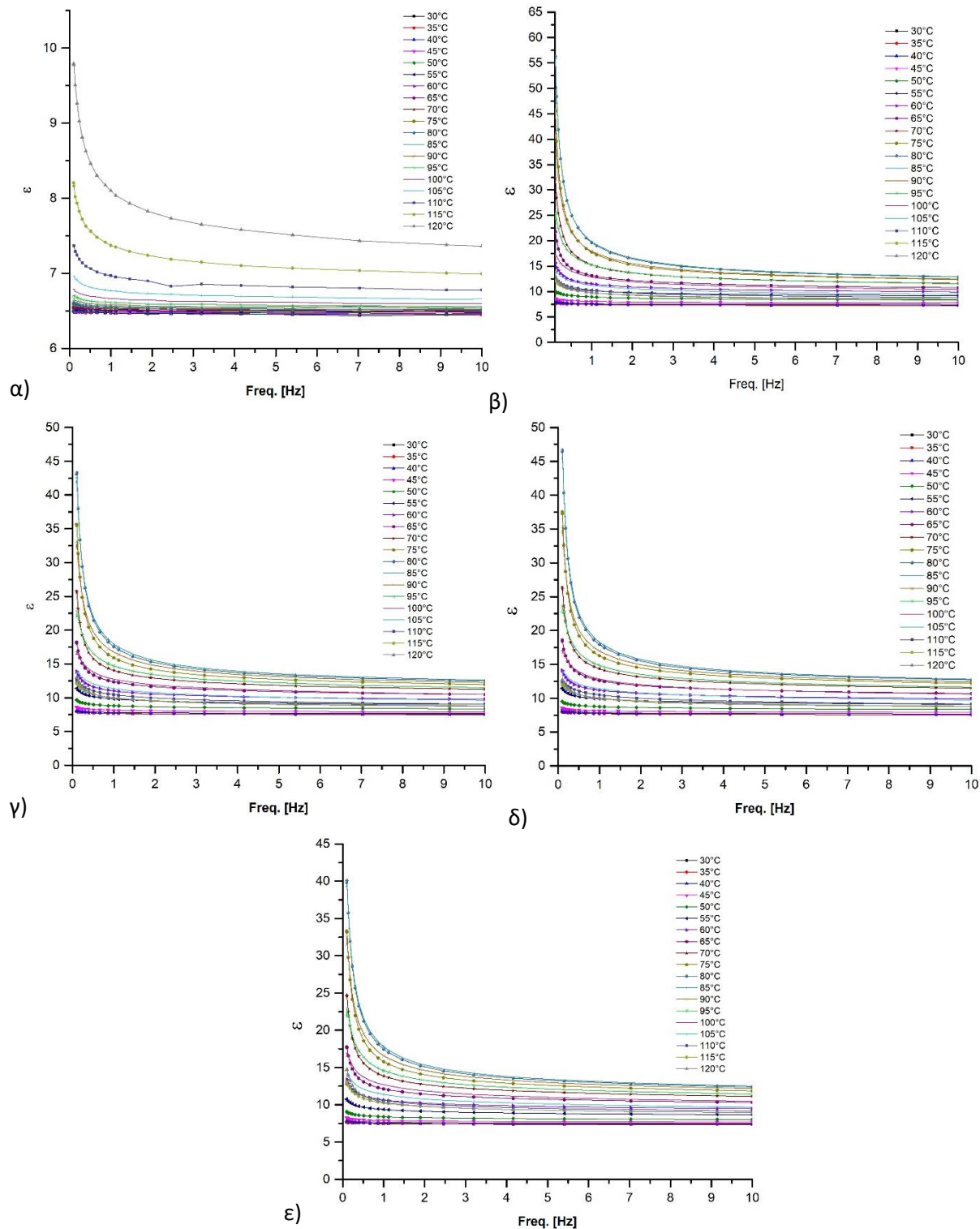


B.2 Διαγράμματα εναλλασσόμενης αγωγιμότητας εποξειδικής ρητίνης Resoltech με περιεκτικότητα με περιεκτικότητα α) 0%, β) 2.5%, γ) 5%, δ) 7.5% και ε) 10% w/w σε πυρίτιο

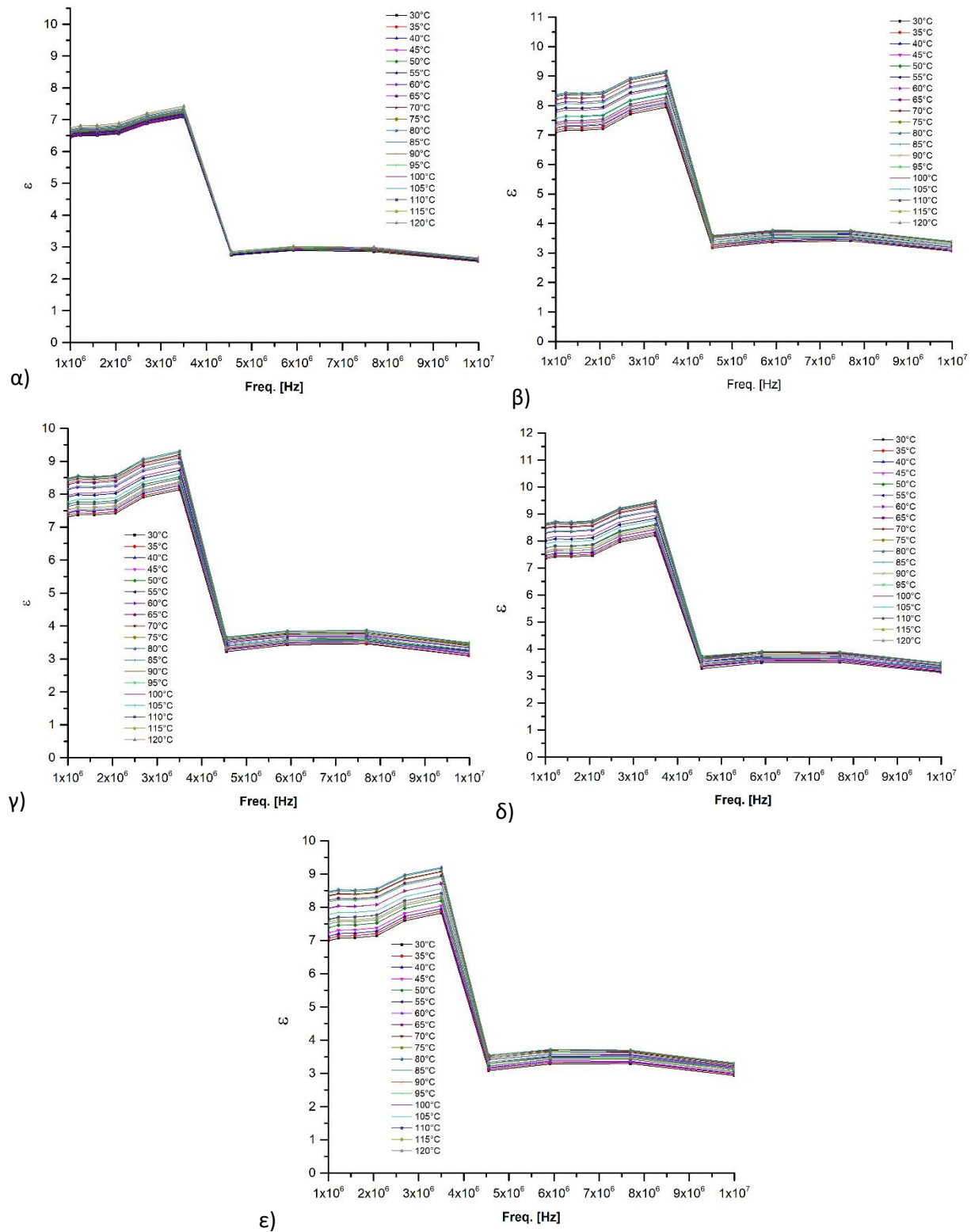


ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ

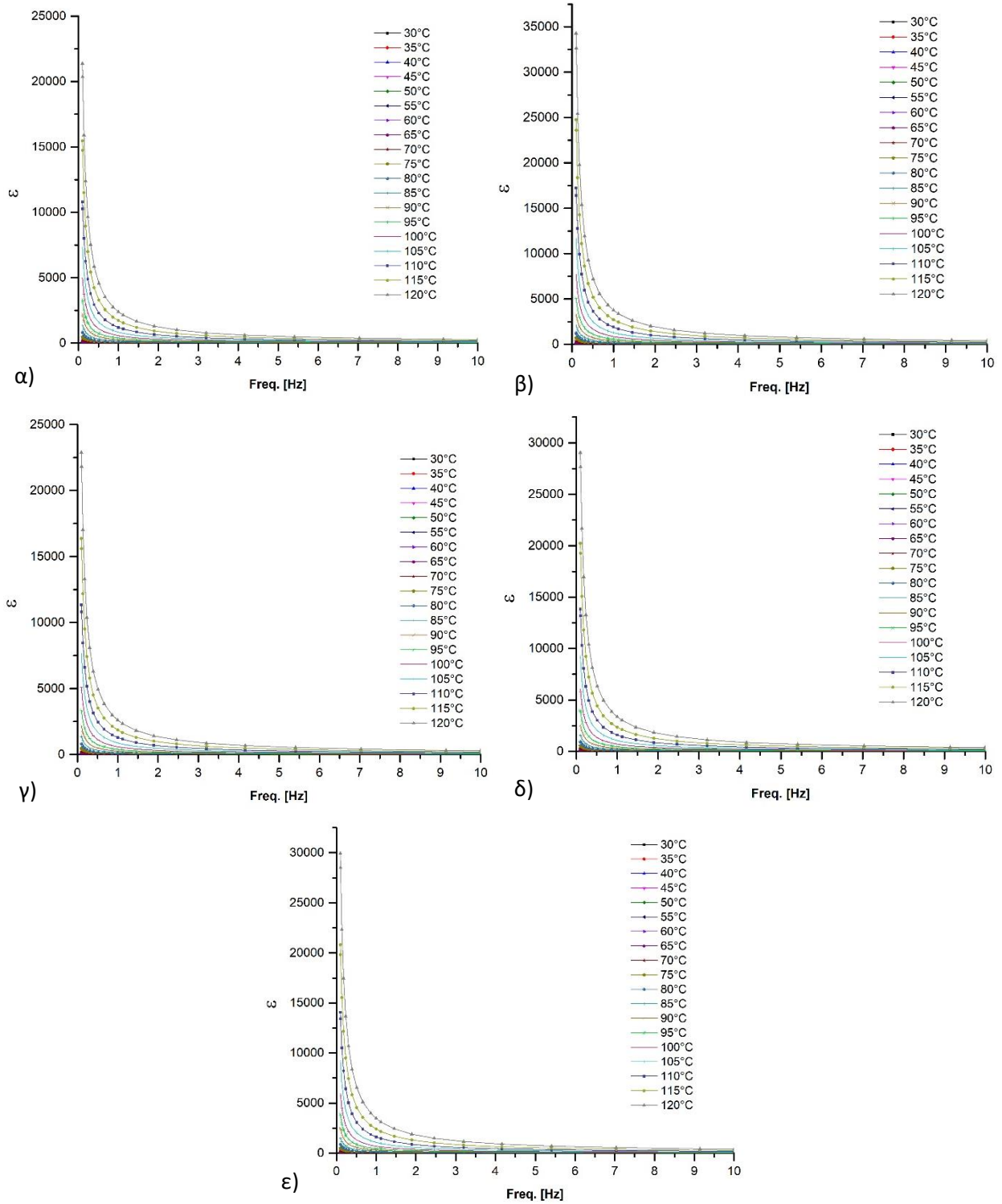
Γ.1 Διαγράμματα εναλλασσόμενης αγωγιμότητας εποξειδικής ρητίνης Araldite με περιεκτικότητα α) 0%, β) 2.5%, γ) 5%, δ) 7.5% και ε) 10% w/w σε πυρίτιο στα 0-10 Hz.



Γ.2 Διαγράμματα εναλλασσόμενης αγωγιμότητας εποξειδικής ρητίνης Araldite με περιεκτικότητα α) 0%, β) 2.5%, γ) 5%, δ) 7.5% και ε) 10% w/w σε πυρίτιο στα 10^6 με 10^7 Hz.



Γ.3 Διαγράμματα διηλεκτρικής σταθεράς εποξειδικής ρητίνης Resoltech με περιεκτικότητα με περιεκτικότητα α) 0%, β) 2.5%, γ) 5%, δ) 7.5% και ε) 10% w/w σε πυρίτιο στα 0 -10 Hz.



Γ.4 Διαγράμματα διηλεκτρικής σταθεράς εποξειδικής ρητίνης Resoltech με περιεκτικότητα με περιεκτικότητα α) 0%, β) 2.5%, γ) 5%, δ) 7.5% και ε) 10% w/w σε πυρίτιο στα 10^6 με 10^7 Hz.

