ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΡΟΗΓΜΕΝΩΝ & ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ,
ΝΑΝΟΫΛΙΚΩΝ, ΝΑΝΟΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ και ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

«Μελέτη συνθήκων απομάκρυνσης πυρολυτικού άνθρακα από ίνες άνθρακα ανακτημένες από σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας και επαναχρησιμοποίηση τους»

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Βαλεντίνα Μαργαρίτα Ναξάκη

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:
Κ. Χαριτίδης, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Φεβρουάριος 2022

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΡΟΗΓΜΕΝΩΝ & ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ,
ΝΑΝΟΫΛΙΚΩΝ, ΝΑΝΟΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ και ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

«Μελέτη συνθήκων απομάκρυνσης πυρολυτικού άνθρακα από ίνες άνθρακα ανακτημένες από σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας και επαναχρησιμοποίηση τους»

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Βαλεντίνα Μαργαρίτα Ναξάκη

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:
Κ. Χαριτίδης, Καθηγητής Ε.Μ.Π.
Λ. Ζουμπουλάκης, Καθηγητής Ε.Μ.Π.
Σ. Χαμηλάκης, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Φεβρουάριος 2022

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Προηγμένων και Συνθέτων Υλικών, Νανοϋλικών, Νανοδιεργασιών και Νανοτεχνολογίας (R-NanoLab) στην σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες και την ευγνωμοσύνη μου στον επιβλέποντα καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Χαριτίδη για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε με την ανάθεση αυτής της εργασίας και για την συμβολή και καθοδήγηση του κατά την διεκπεραίωση της.

Η εργασία δεν θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί χωρίς την πολύτιμη βοήθεια των Υποψήφιων Διδακτόρων Διονύσιου Σεμιτέκολου και Στεφανίας Τέρμινε που με μεγάλη ευχαρίστηση και προθυμία με καθοδήγησαν και με στήριξαν καθ' όλη την διάρκεια της εργασίας μου.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Υποψήφιο Διδάκτορα Γεώργιο Κωνσταντόπουλο για την εκτέλεση των μετρήσεων FTIR και για την καταλυτική βοήθεια του στο εργαστήριο της Α2. Θα ήθελα να ευχαριστήσω και τον Υποψήφιο Διδάκτορα Κωνσταντίνο Ζαφείρη στην συμβολή του στην προετοιμασία δειγμάτων για τις μετρήσεις δοκιμής σε εφελκυσμό.

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλη την ομάδα R-NanoLab για όλη την βοήθεια τους στην πρώτη μου επαφή με το ερευνητικό περιβάλλον και για το ευχάριστο, οικείο και δημιουργικό κλίμα που έχουν διαμορφώσει στο εργαστήριο.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια, τους φίλους και τους οικείους μου για όλη την ηθική συμπαράσταση και υποστήριξη που μου προσέφεραν σε όλη την διάρκεια των σπουδών μου.

Βαλεντίνα Μαργαρίτα Ναξάκη

Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ 6

ABSTRACT 7

ΕΙΣΑΓΩΓΗ 9

1. Σύνθετα Υλικά Πολυμερικής Μήτρας Ενισχυμένα με Ίνες Άνθρακα (CFRPs) 10

1.1 Σύνθετα Υλικά (Composites) 10

1.1.1 Εισαγωγή 10

1.1.2 Ταξινόμηση Συνθέτων 10

1.2 Πολυμερική μήτρα - Εποξειδική Ρητίνη 14

1.2.1 Εισαγωγή 14

1.2.2 Ιδιότητες πολυμερικής μήτρας 14

1.2.3 Κατηγοριοποίηση πολυμερικής μήτρας 15

1.2.4 Εποξειδική ρητίνη 17

1.3 Ενισχυτικό μέσο – Ίνες Άνθρακα 19

1.3.1 Εισαγωγή 19

1.3.2 Παραγωγή ινών άνθρακα 19

1.3.3 Κατηγοριοποίηση ινών άνθρακα 20

1.3.4 Ιδιότητες ινών άνθρακα 21

1.3.5 Εφαρμογές ινών άνθρακα 22

1.4 Σύνθετα πολυμερικής μήτρας ενισχυμένα με ίνες άνθρακα (Carbon Fiber Reinforced Polymers) 24

1.4.1 Εισαγωγή 24

1.4.2 Παραγωγή CFRPs 24

1.4.3 Ιδιότητες CFRPs 28

1.4.4 Εφαρμογές CFRPs 28

2. Μέθοδοι Ανακύκλωσης CFRPs 30

2.1 Εισαγωγή 30

2.2 Προκλήσεις έως σήμερα 31

2.3 Μέθοδοι ανακύκλωσης CFRPs 31

2.3.1 Μηχανική Ανακύκλωση - Άλεσμα 32

2.3.2 Χημική ανακύκλωση 33

2.3.3 Θερμική ανακύκλωση 35

2.3.4 Σύγκριση ινών άνθρακα από κάθε μέθοδο 37

2.4 Πυρόλυση και μετά-πυρόλυση συνθέτων CFRPs 38

2.4.1 Θεωρία 38

2.4.2 Συγκριτική μελέτη συνθηκών πυρόλυσης 40

3. Σκοπός της εργασίας 43

4. Μορφοποίηση CFRPs και Ανάκτηση ινών άνθρακα μέσω πυρόλυσης 46

4.1 Μορφοποίηση CFRPs 46

4.2 Πυρόλυση CFRPs 50

4.3 Διαδικασία Μετά-πυρόλυσης (Post-pyrolysis process) 54

4.3.1 Διερεύνηση Συνθηκών 54

4.3.2 Πειραματική διαδικασία μετά-πυρόλυσης 55

5. Χαρακτηρισμός μετά-πυρολυμένων ινών....56
5.1 Απώλεια μάζας κατά την μετά-πυρόλυση....56
5.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy)....57
5.3 Μελέτη Διαβροχής Επιφάνειας....65
5.4 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία με Μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)....68
5.5 Δοκιμή εφελκυσμού δεσμίδας ινών....71
5.6 Επιλογή βέλτιστων συνθηκών μετά-πυρόλυσης βάση των χαρακτηρισμών....76
6. Μηχανικές Ιδιότητες CFRPs....77
6.1 Εισαγωγή....77
6.2 Δοκιμή σε εφελκυσμό CFRPs με ίνες αναφοράς και με ανακυκλωμένες ίνες....78
6.3 Δοκιμή σε κάμψη CFRPs με ίνες αναφοράς και με ανακυκλωμένες ίνες....81
7. Συμπεράσματα – Προτάσεις....85
7.1 Συμπεράσματα για τις συνθήκες μετά-πυρόλυσης ανακτημένων υφασμάτων άνθρακα....85
7.2 Συμπεράσματα από την σύγκριση των μηχανικών ιδιοτήτων των δύο τύπων συνθέτων....86
7.3 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα....86
Βιβλιογραφία....88

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε η ανάκτηση ινών άνθρακα από σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας ενισχυμένα με ίνες άνθρακα (Carbon Fiber Reinforced Polymers), και μελετήθηκαν οι συνθήκες οξειδωτικής επεξεργασίας καθώς και οι μηχανικές ιδιότητες νέων συνθέτων κατασκευασμένων από αυτές τις ανακυκλωμένες ίνες. Στόχος της έρευνας είναι η εύρεση των βέλτιστων συνθηκών τροποποίησης των ινών, με σκοπό την διατήρηση των μηχανικών ιδιοτήτων τους σε μεγάλο βαθμό αλλά και την επαναχρησιμοποίηση τους στην κατασκευή νέων σύνθετων υλικών.

Κατασκευάστηκαν τρία πάνελ συνθέτων CFRPs με την μέθοδο έγχυσης υπό κενό, με μήτρα εποξειδικής ρητίνης και ύφασμα ινών άνθρακα T700 8000d 12K. Οι μέθοδοι ανάκτησης των ινών που επιλέχθηκαν ήταν η πυρόλυση και η μετά-πυρόλυση σε φούρνο.

Το ένα πάνελ συνθέτου κόπηκε και χρησιμοποιήθηκε για την διερεύνηση των βέλτιστων συνθηκών μετά-πυρόλυσης. Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες του εργαστηρίου RNano και βιβλιογραφικές μελέτες, επιλέχθηκε να γίνει μία αρχική πυρόλυση στο σύνθετο, στους 550 ^{o}C και για 5.5 ώρες. Στην συνέχεια, το υλικό που ανακτήθηκε (ίνες με υπολείμματα ρητίνης) οδηγήθηκε σε διαδικασία μετά-πυρόλυσης. Οι παράμετροι που εξετάστηκαν ήταν η θερμοκρασία και ο χρόνος παραμονής του υλικού στον φούρνο. Επιλέχθηκαν να εξεταστούν οι θερμοκρασίες οι 400 ^{o}C και 500 ^{o}C και για χρόνους παραμονής 10, 20, 30, 40 και 50 λεπτών.

Για την επιλογή των βέλτιστων συνθηκών, οι ανακτημένες ίνες χαρακτηρίστηκαν με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM), μελέτη διαβροχής επιφάνειας, Υπέρυθρη Φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) και δοκιμή σε εφελκυσμό. Από την μελέτη των χαρακτηρισμών βρέθηκε ότι οι βέλτιστες συνθήκες μετά-πυρόλυσης είναι οι 500 ^{o}C για 50 λεπτά.

Το δεύτερο πάνελ κόπηκε σε κομμάτια και οδηγήθηκε προς πυρόλυση και μετά-πυρόλυση στις επιλεγμένες βέλτιστες συνθήκες. Έπειτα, τα υφάσματα ινών άνθρακα που ανακτήθηκαν οδηγήθηκαν εκ νέου προς δημιουργία συνθέτου μέσω έγχυσης υπό κενό. Το σύνθετο κόπηκε σε 10 σχήματα, 5 για δοκιμή σε εφελκυσμό και 5 για δοκιμή σε κάμψη. Το τρίτο πάνελ κόπηκε κατευθείαν σε 10 σχήματα, 5 για δοκιμές σε εφελκυσμό και 5 για δοκιμές σε κάμψη.

Τα 20 δείγματα, 10 από το ανακυκλωμένο σύνθετο και 10 από το σύνθετο με τις ίνες αναφοράς, υπέστησαν δοκιμές σε εφελκυσμό και δοκιμές σε κάμψη. Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων των μηχανικών αντοχών, έγινε σύγκριση των μηχανικών ιδιοτήτων των συνθέτων. Βρέθηκε ότι στα σύνθετα που κατασκευάστηκαν με ανακυκλωμένες ίνες άνθρακα, η αντοχή σε εφελκυσμό υποβαθμίστηκε σε ποσοστό 29.82 %, ενώ η αντοχή σε κάμψη σε ποσοστό 11.74 %.

Λέξεις-κλειδιά:
Σύνθετα υλικά, πολυμερική μήτρα, εποξειδική ρητίνη, ίνες άνθρακα, έγχυση υπό κενό, πυρόλυση, μετά-πυρόλυση, αντοχή σε εφελκυσμό, αντοχή σε κάμψη

ABSTRACT

In this thesis, the recovery of fibers from carbon fiber reinforced polymers (CFRPs) was studied, as well as the new mechanical properties of new composites manufactured from these recycled fibers. The aim of the research is to find the optimal conditions for the recovery of the fibers, in order to preserve their mechanical properties to a large extent but also to reuse them in the construction of new composite materials.

Three panels of composite CFRPs were fabricated by the vacuum infusion process, with an epoxy resin matrix and T700 8000d 12K carbon fiber fabric. The fiber recovery methods selected were pyrolysis and post-pyrolysis in an oven.

One composite panel was cut and used to investigate optimal post-pyrolysis conditions. According to previous studies of the RNano laboratory and literature studies, an initial pyrolysis of the composite was selected at 550 ^{o}C and for 5.5 hours.

The recovered material (fibers with resin residues) was then subjected to a post-pyrolysis process. The parameters examined were the temperature and the residence time of the material in the oven. Temperatures of 400 ^{o}C and 500 ^{o}C for residence times of 10, 20, 30, 40 and 50 minutes were selected to be tested.

To select the optimal conditions, the recovered fibers were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Surface Wetting Study, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), and Tensile Testing. From the characterization results it was found that the optimal post-pyrolysis conditions are 500 ^{o}C for 50 minutes.

The second panel was cut into pieces and driven to pyrolysis and post-pyrolysis under the selected optimum conditions. The recovered carbon fiber fabrics were then remanufactured by vacuum infusion process to form a new composite. The composite was cut into 10 shapes, 5 for tensile testing and 5 for flexural testing. The third panel was cut straight into 10 shapes, 5 for tensile testing and 5 for flexural testing.

The 20 samples, 10 from the recycled composite and 10 from the reference fiber composite, were subjected to tensile and flexural tests. From the results of the mechanical strength measurements, the mechanical properties of the composites were compared. It was found that in composites made with recycled carbon fiber, the tensile strength was reduced by 29.82%, while the flexural strength by 11.74%.

Keywords:
Composites, polymer matrix, epoxy resin, carbon fibers, vacuum infusion process, pyrolysis, post-pyrolysis, tensile strength, flexural strength

Θεωρητικό Μέρος

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι ίνες άνθρακα αποτελούν μία κορυφαία επιλογή στην βιομηχανία λόγω της υψηλής τους αντοχής σε εφελκυσμό, της χαμηλής πυκνότητας, της καλής θερμικής και ηλεκτρικής αγωγιμότητας και της υψηλής θερμικής και χημικής τους σταθερότητας. Λόγω των ιδιοτήτων τους χρησιμοποιούνται σε πολλές εφαρμογές και ιδιαίτερα στην κατασκευή συνθέτων υλικών ως ενισχυτικό μέσο που θα βελτιώσει σημαντικά τις ιδιότητες της μήτρας.

Τα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας ενισχυμένα με ίνες άνθρακα (CFRPs), αποτελούν ένα πολυλειτουργικό υλικό που εμφανίζει ιδιότητες όπως υψηλή ειδική αντοχή, χαμηλή πυκνότητα, χαμηλό βάρος, ελευθερία στον σχεδιασμό και αντοχή στην διάβρωση. Βρίσκουν εφαρμογή στην αεροναυπηγική, την αεροδιαστημική, την αυτοκινητοβιομηχανία, σε οικοδομικές κατασκευές και σε εξοπλισμούς στην οδοντιατρική, τον αθλητισμό, την μουσική βιομηχανία κ.α.

Λόγω της ευρείας εφαρμογής τους και της μεγάλης ζήτησης για υλικά υψηλής αντοχής με χαμηλό βάρος, ο όγκος παραγωγής CFRP αυξάνεται ραγδαία, ενώ τα απόβλητα CFRP αυξάνονται δραματικά . Παράλληλα εμφανίζεται αύξηση στο κόστος των ινών άνθρακα λόγω της αυξημένης χρήσης του. Παρά τις εκτενείς μελέτες που επικεντρώνονται στην ανακύκλωση CFRPs και την ανάκτηση ινών άνθρακα για επαναχρησιμοποίηση, το πρόβλημα της μείωσης της μηχανικής τους αντοχής παραμένει.

Μία σημαντική μέθοδος ανακύκλωσης των CFRPs, είναι η πυρόλυση και η μετά-πυρόλυση του υλικού. Κατά την πυρόλυση το υλικό εισέρχεται σε φούρνο σε αδρανές περιβάλλον αζώτου, όπου με την εφαρμογή κατάλληλης θερμοκρασίας και για συγκεκριμένο χρόνο παραμονής του, μπορεί να γίνει ανάκτηση των ινών άνθρακα. Ωστόσο, λόγω παραμονής υπολειμμάτων πάνω στις ίνες, απαιτείται μία επιπρόσθετη θερμική επεξεργασία, η λεγόμενη μετά-πυρόλυση. Κατά την διαδικασία αυτή, εισάγονται οι ίνες άνθρακα στον φούρνο σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα και υφίστανται οξείδωση με σκοπό την απομάκρυνση υπολειμμάτων από το υλικό.

Σκοπός της εργασίας είναι η αναζήτηση των βέλτιστων συνθηκών μετά-πυρόλυσης για την ανάκτηση των ινών άνθρακα, με σκοπό την χρήση τους σε επανακατασκευή συνθέτου CFRP και την διατήρηση ως ένα μεγάλο βαθμό των μηχανικών τους ιδιοτήτων.

1. Σύνθετα Υλικά Πολυμερικής Μήτρας Ενισχυμένα με Ίνες Άνθρακα (CFRPs)

1.1 Σύνθετα Υλικά (Composites)

1.1.1 Εισαγωγή

Ως σύνθετο υλικό (composite material) χαρακτηρίζεται ένα πολυφασικό υλικό που προκύπτει από τον συνδυασμό δύο ή περισσότερων σχετικά ομοιογενών υλικών, τα οποία διαφέρουν ως προς την σύνθεση, την μορφή και τις φυσικές, μηχανικές, θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες τους. Στην τελική δομή του συνθέτου, τα μεμονωμένα στοιχεία παραμένουν ξεχωριστά και διακριτά ως ένα βαθμό καθώς δεν συγχωνεύονται ούτε διαλύονται πλήρως μεταξύ τους. Τα σύνθετα υλικά αναπτύχθηκαν καθώς δεν ήταν δυνατόν να παραχθεί ένα ενιαίο, ομοιογενές υλικό που να έχει όλα τα επιθυμητά χαρακτηριστικά για μια δεδομένη χρήση.

Το σύνθετο διατηρεί τα βασικά χαρακτηριστικά των επιμέρους συστατικών, αλλά εμφανίζει και νέες βελτιωμένες ιδιότητες [1]. Ανάλογα με την επιδιωκόμενη εφαρμογή μπορούν να σχεδιαστούν για να ικανοποιούν συγκεκριμένες γεωμετρικές, δομικές, μηχανικές, χημικές αλλά και αισθητικές απαιτήσεις [2].

Ένα τυπικό σύνθετο υλικό αποτελείται από τρεις βασικές φάσεις. Μία συνεχή φάση, γνωστή ως μήτρα (matrix), μία ή περισσότερες ασυνεχείς φάσεις που ονομάζονται μέσα ενίσχυσης (reinforcements) και περικλείουν την μήτρα και την διεπιφάνεια που αποτελεί το σημείο επαφής μήτρας και ενίσχυσης. Το μέσο ενίσχυσης μέσα στην μήτρα μπορεί να βρίσκεται είτε με την μορφή σωματιδίων, είτε με την μορφή ινών ή στρώσεων. Συνήθως πρόκειται για ινώδη υλικά όπως ίνες γυαλιού και οργανικές ίνες [1].

Ο ρόλος της μήτρας είναι να στηρίζει και να συγκρατεί την ενίσχυση στην επιθυμητή γεωμετρία, ενώ ο ρόλος της ενίσχυσης είναι να βελτιώνει τα συνολικά χαρακτηριστικά της μήτρας. Η μήτρα προστατεύει τις ενισχύσεις από περιβαλλοντικές επιδράσεις, μεταδίδει το εφαρμοζόμενο φορτίο στο μέσο ενίσχυσης με αποτέλεσμα την μεγαλύτερη αντοχή του συνθέτου υλικού στο εκάστοτε φορτίο, και καθορίζει την ποιότητα της επιφάνειας του συνθέτου (φινίρισμα, υφή, χρώμα) [3]. Ένα ευρύ φάσμα χαρακτηριστικών μπορεί να αποκτηθεί συνδυάζοντας πολλές πιθανές ενισχύσεις και μήτρα, για να αλλάξει τα χαρακτηριστικά των υλικών ώστε να ικανοποιηθούν συγκεκριμένες απαιτήσεις. Τα στοιχεία του σύνθετου υλικού θα πρέπει να είναι καλά συνδεδεμένα αλλά να μην αντιδρούν μεταξύ τους σε υψηλές θερμοκρασίες καθώς αυτό θα οδηγήσει στην πρόωρη αστοχία του [4].

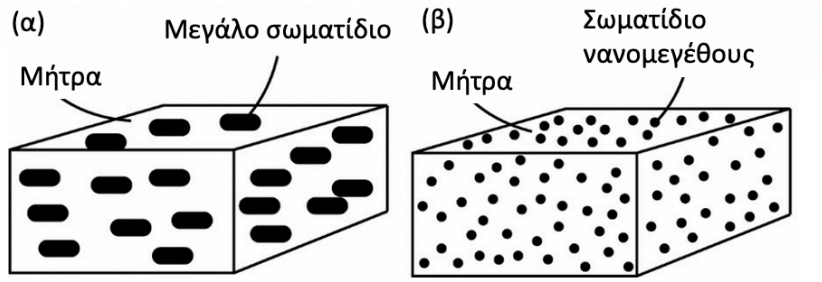
1.1.2 Ταξινόμηση Συνθέτων

Μία πρώτη ταξινόμηση των συνθέτων γίνεται βάση της μορφής της ενίσχυσης:

<u>Σύνθετα Υλικά Ενισχυμένα με σωματίδια</u>

Τα σύνθετα ενισχυμένα με σωματίδια (particle-reinforced composites) αποτελούνται από μικρής διάστασης σωματίδια ενός υλικού διασκορπισμένα στην μήτρα ενός δεύτερου υλικού. Τα σωματίδια μπορεί να έχουν οποιοδήποτε σχήμα ή μέγεθος αλλά γενικά έχουν σφαιρικό, ελλειψοειδές, πολυεδρικό ή και ακανόνιστο σχήμα. Τα σωματίδια μπορούν να

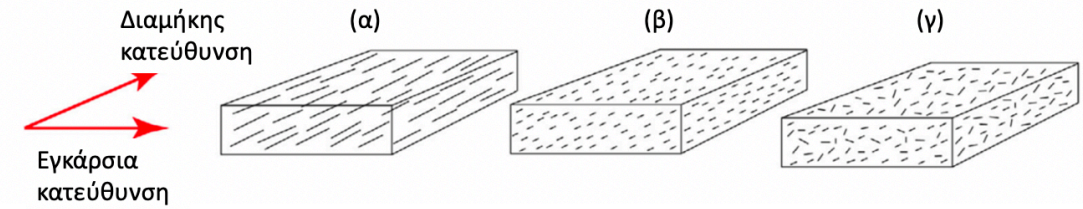
προστεθούν σε μία υγρή μήτρα που στερεοποιείται αργότερα, να αναπτυχθούν σε ένα σημείο μέσω της σκλήρυνσης, ή να συμπιεστούν και μετά να διαχυθούν σε μορφή σκόνης. Επίσης, μπορούν να υποβληθούν σε επεξεργασία ώστε να είναι συμβατά με τη μήτρα ή μπορεί να ενσωματωθούν χωρίς τέτοια επεξεργασία. Τα σωματίδια χρησιμοποιούνται συχνότερα για την επέκταση της αντοχής ή άλλων ιδιοτήτων φθηνών υλικών με την προσθήκη άλλων υλικών. Στην Εικόνα 1 φαίνονται δύο τύποι σύνθετου ενισχυμένου με σωματίδια, ένας με σωματίδια μεγάλου μεγέθους, και ένας ενισχυμένος με νανοσωματίδια [5].



Εικόνα 1. Τύποι συνθέτων ενισχυμένων με σωματίδια όπου (α) μεγάλα σωματίδια, (β) νανοσωματίδια [2]

Σύνθετα Υλικά Ενισχυμένα με ίνες

Στην κατηγορία αυτή (fiber-reinforced composites), οι ενισχυτικές ίνες μπορεί να είναι είτε μικρού μήκους είτε συνεχείς. Στην περίπτωση μικρού μήκους, η ενίσχυση μπορεί να είναι ευθυγραμμισμένη εντός της μήτρας, ή τυχαία κατανεμημένη. Συνήθως χρησιμοποιούνται ίνες γυαλιού, ίνες άνθρακα αλλά και μεταλλικές και κεραμικές ίνες. Οι ίνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως συνεχόμενα μήκη, ως ασυνεχείς ίνες ή ως whiskers (κοντοί, λεπτοί, τέλειοι ή σχεδόν τέλειοι απλοί κρύσταλλοι). Η ενίσχυση ινών εξαρτάται τόσο από τη διαδικασία κατασκευής όσο και από τα διαθέσιμα υλικά. Παρακάτω φαίνονται κάποια σύνθετα υλικά ενισχυμένα με ίνες, με διαφορετικούς τρόπους [5].

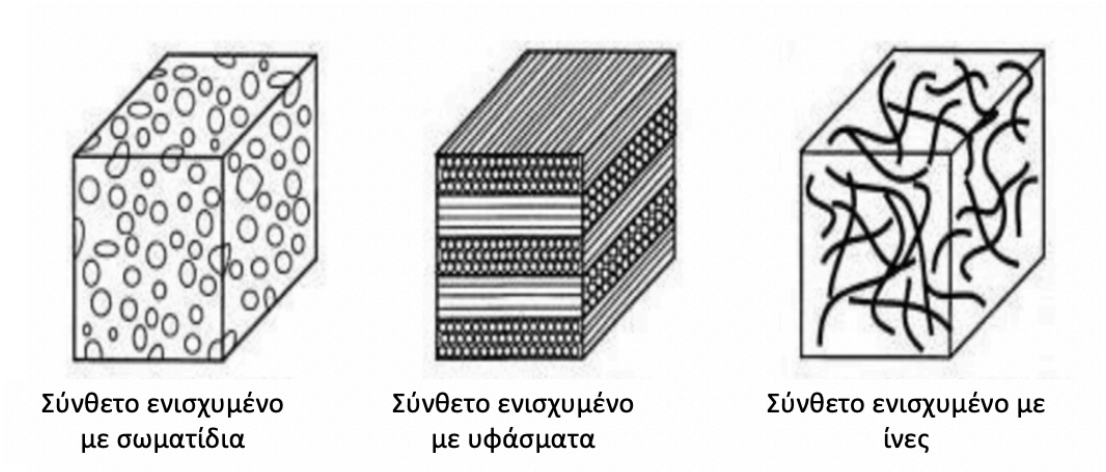


Εικόνα 2. Σχηματικό Διάγραμμα σύνθετων υλικών ενισχυμένων με ίνες (α) συνεχείς και ευθυγραμμισμένες, (β) ασυνεχείς και ευθυγραμμισμένες, και (γ) ασυνεχείς και τυχαία προσανατολισμένες [2]

Πολυστρωματικά Σύνθετα Υλικά

Στην τρίτη κατηγορία είναι τα σύνθετα υλικά ενισχυμένα με στρώσεις (laminar-reinforced composites). Τα στρώματα (πάνελ, φύλλα, υφάσματα) έχουν σχετικά μεγάλες διαστάσεις (πλάτος, μήκος). Ένα πολυστρωματικό σύνθετο αποτελείται από ένα σύνολο στρώσεων ινών

τα οποία ενώνονται για να παρέχουν τις απαιτούμενες μηχανικές ιδιότητες. Παρακάτω φαίνεται ένα στρωτό σύνθετο συγκρινόμενο με τις άλλες δύο κατηγορίες [5].



Εικόνα 3. Οι τρεις κατηγορίες ενισχυμένων σύνθετων υλικών [6]

Τα σύνθετα μπορούν να ταξινομηθούν και βάση του είδους της μήτρας. Μια σύνθετη μήτρα μπορεί να είναι ένα πολυμερές, κεραμικό, μέταλλο ή άνθρακας. Οι μήτρες πολυμερών είναι οι ευρύτερα χρησιμοποιούμενες για σύνθετα υλικά σε εμπορικής και υψηλής απόδοσης αεροδιαστημικές εφαρμογές. Οι κεραμικές και μεταλλικές μήτρες χρησιμοποιούνται συνήθως σε περιβάλλοντα υψηλών θερμοκρασιών, όπως οι κινητήρες. Τέλος, στην κατηγορία των κεραμικών μητρών κατατάσσεται και η μήτρα αποτελούμενη από άνθρακα (carbon matrix), η οποία συναντάται στα λεγόμενα σύνθετα άνθρακα/άνθρακα (carbon-carbon composites) και χρησιμοποιείται σε εφαρμογές ακραίων υψηλών θερμοκρασιών, όπως φρένα άνθρακα / άνθρακα και ακροφύσια πυραύλων [7].

Σύνθετα Υλικά Πολυμερικής Μήτρας (PMC)

Τα σύνθετα πολυμερικής μήτρας αποτελούνται από μήτρα οργανικού πολυμερούς μαζί με κάποιο είδος ενίσχυσης. Αυτό βελτιώνει ιδιότητες όπως η ακαμψία, η υψηλή ανθεκτικότητα και η αντοχή στη θραύση των σύνθετων υλικών. Ο ρόλος της ενίσχυσης (συνήθως ίνες) είναι να υποστηρίζουν το μηχανικό φορτίο [8]. Τα πολυμερικά σύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται συνήθως στη βιομηχανία αεροσκαφών, την αυτοκινητοβιομηχανία, και βιομηχανίες συσκευασίας λόγω της ποικίλης ευελιξίας, του χαμηλού κόστους, του χαμηλού βάρους και της εξαιρετικής χημικής συνοχής τους. Για τις νέες τεχνολογίες, ειδικά στην αεροδιαστημική και την αεροναυπηγική, οι θερμικές ιδιότητες τους έχουν γίνει σημαντική παράμετρος [9].

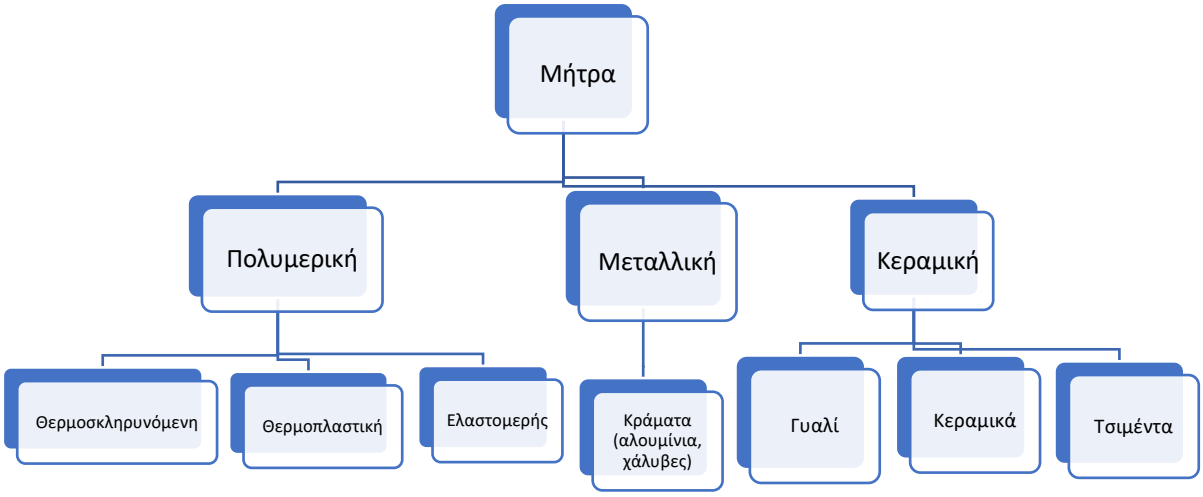
Σύνθετα Υλικά Κεραμικής Μήτρας (CMC)

Τα σύνθετα αυτά είναι ετερογενή υλικά στα οποία μια δεύτερη φάση είναι ενσωματωμένη σε μια κεραμική μήτρα. Συνδυάζουν κεραμικά χαρακτηριστικά (δηλαδή υψηλή αντοχή, σκληρότητα και σταθερότητα θερμοκρασίας) με συγκεκριμένες προσαρμοσμένες ιδιότητες (δηλαδή ανθεκτικότητα ή αυτοϊαση) ανάλογα με τη φύση της φάσης ενίσχυσης. Τα σύνθετα κεραμικής μήτρας διαθέτουν την μοναδική ικανότητα να επιδιορθώνονται μέσω της αυτοΐασης των ρωγμών. Λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων τους, έχουν αποδειχθεί χρήσιμα για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών όπως εργαλεία κοπής, προσθετικά οδοντιατρικής, θερμικά επιχρίσματα και δομικά υλικά για την πυρηνική, ενεργειακή, στρατιωτική, αεροδιαστημική και οικοδομική βιομηχανία [10].

Σύνθετα Υλικά Μεταλλικής Μήτρας (MMC)

Τα σύνθετα μεταλλικής μήτρας έχουν αποκτήσει ευρεία προσοχή λόγω μιας σειράς ελκυστικών ιδιοτήτων όπως η υψηλή ειδική αντοχή, ο χαμηλός συντελεστής θερμικής διαστολής, η καλύτερη αντοχή στη φθορά και οι βελτιωμένες ιδιότητες σε υψηλές θερμοκρασίες. Επίσης συνδυάζουν τις ιδιότητες της μεταλλικής μήτρας (ολκιμότητα και σκληρότητα) με αυτές του κεραμικού οπλισμού (υψηλή αντοχή και ακαμψία). Τα ελαφριά μέταλλα όπως το αλουμίνιο, το μαγνήσιο και το τιτάνιο έχουν αναδειχθεί ως οι πιο δημοφιλείς επιλογές ως υλικά μήτρας. Οι ιδιότητες τους ξεπερνούν αυτές των βαρύτερων σιδηρούχων υλικών. Το αλουμίνιο είναι το πιο ελκυστικό υλικό μήτρας, ιδιαίτερα για την αεροδιαστημική και την αυτοκινητοβιομηχανία, όπου το μικρό βάρος είναι ένα σημαντικό κριτήριο, όπως και η υψηλή αντοχή στην φθορά. Τα μέσα ενίσχυσης που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι τα Al_2O_3, SiC, B_4C, AlN και Gr (γραφίτης) [11].

Παρακάτω φαίνεται η ταξινόμηση των συνθέτων με βάση την μήτρα τους και τα περαιτέρω υλικά που περιλαμβάνει κάθε κατηγορία τα οποία θα αναλυθούν στην συνέχεια.



Εικόνα 4. Κατηγοριοποίηση σύνθετων υλικών με βάση το υλικό της μήτρας τους

Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται κάποια βασικά παραδείγματα συνθέτων υλικών.

Πίνακας 1. Παραδείγματα βασικών σύνθετων υλικών και των αρχικών τους υλικών [10] [12] [13] [14] [15]

Σύνθετο Υλικό	Ενισχυτικό Μέσο	Μήτρα
Οπλισμένο Σκυρόδεμα	Χάλυβας	Τσιμέντο
Fiberglass	Ίνες γυαλιού	Πολυμερική ρητίνη
Carbon Fiber Reinforced Polymers (CFRPs)	Ίνες άνθρακα	Πολυμερική ρητίνη
Ceramic Matrix Composites	Κεραμικές ίνες	Κεραμική μήτρα
Metal Matrix Composites	Ίνες άνθρακα Ίνες καρβιδίου του πυριτίου	Ελαφριά μέταλλα (Al, Mg, Ti)

1.2 Πολυμερική μήτρα - Εποξειδική Ρητίνη

1.2.1 Εισαγωγή

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

Με βάση την προέλευση τους διακρίνονται σε φυσικά και συνθετικά πολυμερή. Τα φυσικά παράγονται από ζώα ή φυτά και μπορούν να αξιοποιηθούν μετά από ορισμένες διεργασίες, ενώ τα συνθετικά παράγονται από πρώτες ύλες προερχόμενες συνήθως από ορυκτά καύσιμα.

Η φυσική συμπεριφορά των πολυμερών, κατά τη μεταβολή των συνθηκών του περιβάλλοντος τους, επιβάλλει μια συσχέτιση με τη μοριακή δομή τους, με αποτέλεσμα την κατάταξη των πολυμερών σε τρεις κατηγορίες: τα θερμοπλαστικά, τα θερμοσκληρυνόμενα και τα ελαστομερή. Η κατάταξη αυτή έχει μεγάλη σημασία, καθώς γνωρίζοντας σε πια κατηγορία ανήκει ένα πολυμερές εξάγονται πληροφορίες για τη μοριακή δομή του πολυμερούς και για τη φυσική συμπεριφορά του [16].

Τα πολυμερή με κατάλληλη μορφοποίηση και τροποποίηση σχηματίζουν τα πλαστικά. Πρόκειται για υλικά που τα τελευταία χρόνια γνώρισαν αλματώδη ανάπτυξη χάρη στις εξαιρετικές και μοναδικές τους ιδιότητες. Το χαμηλό ειδικό βάρος, η χημική αδράνεια, οι έξοχες μηχανικές ιδιότητες (αντοχές) και η οικονομία σε φυσικούς πόρους που συνεπάγεται η χρήση τους, καθιέρωσαν τα πλαστικά ως την πιο δημοφιλή κατηγορία υλικών τόσο για καταναλωτικές όσο και για κατασκευαστικές χρήσεις. Ένα από τα βασικότερα πλεονεκτήματα των πλαστικών αποτελεί ο εύκολος τρόπος μορφοποίησης τους καθώς υπάρχει η δυνατότητα παραγωγής αντικειμένων με επιθυμητές διαστάσεις και σχήματα ώστε να εξυπηρετούν απόλυτα τις απαιτήσεις, αλλά και το αισθητικό αποτέλεσμα. Ακόμη, από ενεργειακής άποψης τα πλαστικά τόσο κατά την παραγωγή όσο και κατά την επεξεργασία τους απαιτούν την λιγότερη ενέργεια σε σχέση με οποιαδήποτε εναλλακτικά υλικά. Έτσι προκύπτει σημαντική εξοικονόμηση ενέργειας αλλά και πρώτων υλών. Ένα ακόμα πλεονέκτημα τους είναι ότι χάρη στο μικρό τους βάρος, χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην κατασκευή ελαφρότερων οχημάτων σε εφαρμογές αεροδυναμικής αλλά και αυτοκινήτων, αφού η μείωση βάρους συνεπάγεται και μικρότερες απαιτήσεις καυσίμου για την κίνηση τους αλλά και λιγότερους ρύπους [17].

Εν κατακλείδι, τα πολυμερή είναι καλοί υποψήφιοι για χρήση μήτρας στα σύνθετα υλικά καθώς παρέχουν ευκολία στην μορφοποίηση και παρασκευή πολύπλοκων γεωμετριών. Ακόμη, προσφέρουν μία μεγάλη ποικιλία ιδιοτήτων όπως: υψηλή αντοχή, εξαιρετικές ιδιότητες πρόσκρουσης, συμπίεσης και κόπωσης, οικονομικά αποδοτικές διαδικασίες παραγωγής, ελκυστικές οπτικές ιδιότητες, εξαιρετικές χημικές αντοχές και αντοχές σε διάβρωση, καλές θερμικές και ηλεκτρικές μονώσεις και καλά μηχανικά χαρακτηριστικά [4].

1.2.2 Ιδιότητες πολυμερικής μήτρας

Τα σύνθετα με πολυμερική μήτρα είναι συνήθως ινώδη και αποτελούνται από μια ποικιλία κοντών ή συνεχών ινών σε συνδυασμό με μια οργανική πολυμερική μήτρα που τα συγκρατεί. Τα πολυμερή είναι λιγότερο πυκνά από τα μέταλλα ή τα κεραμικά, μπορούν να αντισταθούν σε διάφορες μορφές διάβρωσης, και παρουσιάζουν πολύ υψηλή αντίσταση στην αγωγή του

ηλεκτρικού ρεύματος [18]. Τα χαρακτηριστικά των συνθέτων με φέρον υλικό πολυμερές, βασίζονται στη μήτρα, την ενίσχυση, τις παραμέτρους της διαδικασίας, τη μικροδομή, τη σύνθεση και την ενδιάμεση φάση. Πολύ συχνά ενισχύονται με κεραμικές ίνες που προσδίδουν μεγαλύτερη αντοχή στην μήτρα, αλλά και με ίνες άνθρακα και γυαλιού όποτε πρόκειται για τα προηγμένα σύνθετα υλικά.

Κάποιες ιδιότητες των πολυμερικών μητρών ανάλογα με τον τύπο τους είναι [1] [19] :

- Υψηλή ειδική αντοχή και μέτρο
- Χαμηλό κόστος μορφοποίησης
- Υψηλή αντοχή στην κόπωση
- Υψηλή απόσβεση των κραδασμών
- Υψηλό συντελεστή θερμικής διαστολής
- Καλή αντοχή στην κατάλυση
- Θερμική και ηλεκτρική μόνωση
- Χαμηλή πυκνότητα
- Θερμική σταθερότητα
- Εξαιρετική αντοχή στη χημική διάβρωση
- Οπτικές και μαγνητικές ιδιότητες
- Εύκολες τεχνικές επεξεργασίας

Ωστόσο, παρά τις παραπάνω ιδιαίτερα επιθυμητές ιδιότητες, τα σύνθετα με πολυμερική μήτρα περιορίζονται σε θερμοκρασίες λειτουργίας κάτω των 350 ^{o}C, καθώς σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες τα πολυμερή αρχίζουν να αποσυντίθενται.

Λόγω του χαμηλού βάρους και του σχετικά χαμηλού κόστους χρησιμοποιούνται ευρέως στην αεροναυπηγική και την αεροδιαστημική, για δομικά εξαρτήματα σε στρατιωτικά αεροσκάφη, διαστημικά λεωφορεία και δορυφορικά συστήματα. Ένας από τους λόγους που χρησιμοποιούνται στην αεροδιαστημική είναι η μείωση του βάρους του αεροσκάφους, οδηγώντας στην μείωση της κατανάλωσης του καυσίμου και κατ' επέκταση στη μείωση του συνολικού κόστους. Τα σύνθετα με πολυμερική μήτρα έχουν μεγάλη αναλογία αντοχής προς βάρος. Ορισμένα υλικά είναι πολύ ανθεκτικά και βαριά, όπως ο χάλυβας. Τα σύνθετα PMC ωστόσο μπορούν να σχεδιαστούν ώστε να είναι τόσο ισχυρά όσο και ελαφριά. Ακόμη, θεωρούνται ιδανικά υλικά για τις παραπάνω εφαρμογές καθώς αντιστέκονται σε καιρικές ζημιές, σε χημικές ουσίες και αντέχουν τις μεγάλες αλλαγές στη θερμοκρασία. Επίσης, διατηρούν το σχήμα και το μέγεθός τους σε διαφορετικά περιβάλλοντα. Χρησιμοποιούνται σε φτερά αεροσκαφών, για παράδειγμα, έτσι ώστε το σχήμα και το μέγεθος των πτερυγίων να μην αλλάζουν καθώς το αεροπλάνο κερδίζει ή χάνει υψόμετρο [20].

Επιπλέον, χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία αυτοκινήτων και πλωτών κατασκευών, σε βιοϊατρικές εφαρμογές, στην κατασκευή προστατευτικού αλλά και αθλητικού εξοπλισμού και σε ηλεκτρικές εφαρμογές (συνδέσεις, μονώσεις). Τέλος, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε επισκευές γεφυρών αλλά και στις βιομηχανίες σε δεξαμενές αποθήκευσης χημικών, δοχεία πίεσης, βαλβίδες, πτερωτές, λεπίδες, περιβλήματα ανεμιστήρα και αντλίας, και καλύμματα κινητήρων [1].

1.2.3 Κατηγοριοποίηση πολυμερικής μήτρας

Η πολυμερική μήτρα μπορεί να χωριστεί σε 3 υποκατηγορίες με βάση την φυσική συμπεριφορά των πολυμερών. Αυτές είναι, η ελαστομερής, η θερμοπλαστική και θερμοσκληρυνόμενη μήτρα.

1.2.3.1. Ελαστομερής μήτρα

Τα ελαστομερή αποτελούνται από διασταυρούμενες δομές δικτυού (δομή αραιού πλέγματος) με μεγάλη δυνατότητα παραμόρφωσης και πλήρη επανάκαμψη, λόγω του μεγάλου βαθμού ευελιξίας των αλυσίδων (π.χ. το φυσικό καουτσούκ). Πρόκειται για υλικά τα οποία είναι αρχικά γραμμικά και κατά την μορφοποίησή αποκτούν δομή αραιού πλέγματος με την διεργασία βουλκανισμού, ώστε να αποκτήσουν τις γνωστές ελαστικές ιδιότητες και μηχανικές αντοχές. Δεν τήκονται, αλλά κατά την επαφή τους με διαλύτη, παρατηρείται ελαφριά διόγκωση [17].

Μία ελαστομερής μήτρα προσφέρει υψηλή αντοχή και εξαιρετική επιμήκυνση θραύσης μαζί με καλή αντοχή σε εφελκυσμό. Τα ελαστομερή έχουν την ιδιότητα της ελαστικότητας ελαστομερούς. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) είναι αρκετά χαμηλότερη από την θερμοκρασία δωματίου, με αποτέλεσμα στην δεύτερη να είναι εφικτές οι τμηματικές κινήσεις καθιστώντας το υλικό μαλακό και ελαστικό. Έχουν υψηλό μοριακό βάρος, άμορφη δομή και ασθενείς διαμοριακές δυνάμεις. Ελαστομερής μήτρες χρησιμοποιούνται ευρέως στην αυτοκινητοβιομηχανία, την αεροδιαστημική, την πυρηνική βιομηχανία, και σε αθλητικές εφαρμογές [21].

1.2.3.2 Θερμοπλαστική μήτρα

Τα θερμοπλαστικά είναι πολυμερή που όταν θερμαίνονται πάνω από μια ορισμένη θερμοκρασία «μαλακώνουν» και σκληραίνουν όταν ψύχονται με τα φαινόμενα αυτά να είναι αντιστρεπτά. Η μορφοποίηση των θερμοπλαστικών πολυμερών πραγματοποιείται μέσα σε μήτρες (καλούπια) για την παραγωγή αντικειμένων συγκεκριμένης γεωμετρίας ή με συνεχή διέλευση του τηγμένου πολυμερούς μέσα από τη θηλιέρα για την παραγωγή συνεχούς προϊόντος (ίνες, μεμβράνες, σωλήνες). Ως προς τη δομή τους, είναι γραμμικά ή διακλαδωμένα μακρομόρια και διατηρούν τη δομή αυτή και μετά τη μορφοποίηση. Έτσι, ο κύκλος μορφοποίησης (τήξη-ψύξη) μπορεΐ να επαναληφθεί αρκετές φορές και μπορούν να επαναμορφοποιηθούν. Ωστόσο, πρέπει να τονιστεί ότι μη αντιστρεπτή υποβάθμιση του πολυμερούς μπορεί να συμβεί όταν η θερμοκρασία τήγματος αυξηθεί σε τέτοιο βαθμό ώστε οι μοριακές κινήσεις να είναι αρκετά βίαιες και να σπάσουν οι ομοιοπολικοί δεσμοί της μακροαλυσίδας (θερμική καταπόνηση πολυμερούς). Παραδείγματα θερμοπλαστικών υλικών είναι το πολυστυρένιο (PS), το πολυαιθυλένιο (PE), το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), το πολυαμιδίου (PA 6 και 6.6), και συνηθώς είναι σχετικώς μαλακά και όλκιμα υλικά [17].

Η θερμοπλαστική μήτρα έχει υψηλότερη ολκιμότητα αλλά και αντοχή στην κρούση από ότι μία θερμοσκληρυνόμενη μήτρα. Επίσης ο χρόνος επεξεργασίας των θερμοπλαστικών είναι σημαντικά χαμηλότερος από αυτόν για τα θερμοσκληρυνόμενα καθώς όπως θα παρουσιαστεί παρακάτω, η επεξεργασία των εξαρτημάτων θερμοσκληρυνόμενων περιλαμβάνει και μια χημική αντίδραση [22].

1.2.3.3 Θερμοσκλυρηνόμενη μήτρα

Τα θερμοσκλυρηνόμενα πολυμερή μορφοποιούνται με την επίδραση θερμότητας και πίεσης αλλά σε αντίθεση με τα θερμοπλαστικά δεν διατηρούν την ίδια δομή μετά την μορφοποίηση. Κατά την διάρκεια της μορφοποίησης δημιουργούνται μεταξύ των αρχικών γραμμικών ή διακλαδωμένων μακρομορίων σταυροδεσμοί (δομή πυκνού πλέγματος), οπότε το νέο πολυμερές δεν μπορεί να μαλακώσει ξανά με την θέρμανση ούτε να διαλυθεί στους διαλύτες που προηγουμένως διαλυόταν. Γίνεται μία άτηκτη και αδιάλυτη μάζα που δεν επαναμορφοποιείται. Μόνο η θέρμανση σε εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες θα προκαλέσει

αδυναμία των σταυροδεσμών και θερμική υποβάθμιση του πολυμερούς. Τα θερμοσκληρυνόμενα είναι γενικά σκληρότερα, ισχυρότερα και πιο εύθραυστα από τα θερμοπλαστικά και έχουν καλύτερη διαστατική σταθερότητα. Παραδείγματα θερμοσκλυρηνόμενων είναι η φαινολική φορμαλδεΰδη, η εποξειδική ρητίνη, η πολυεστερική ρητίνη, οι περισσότερες πολυουρεθάνες κ.ά. [17].

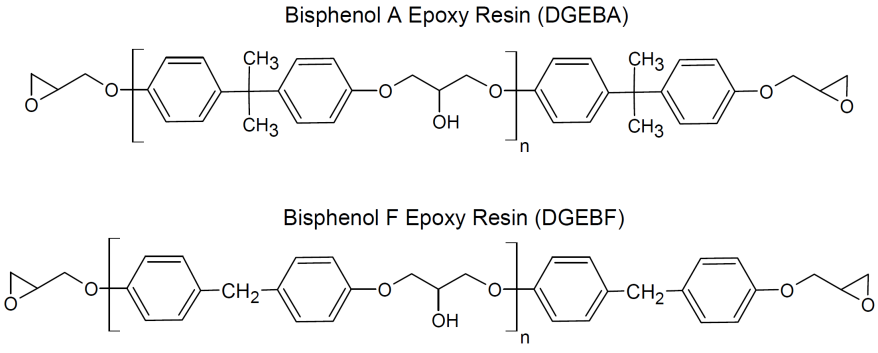
Τα σύνθετα με θερμοσκληρυνόμενη μήτρα λοιπόν στερεοποιούνται με μη αναστρέψιμες χημικές αντιδράσεις στις οποίες γίνεται σκλήρυνση και τα μόρια στο πολυμερές κάνουν «cross-link» δηλαδή σχηματίζουν σταυροδεσμούς ή αλυσίδες μεταξύ τους. Αυτό καθιστά τα συγκεκριμένα υλικά πιο δύσκολα στην επανεπεξεργασία και ανακύκλωση τους καθώς μετά την σκλήρυνση δεν επαναμορφοποιούνται λόγω των ισχυρών δεσμών που έχουν σχηματισθεί. Ο σχηματισμός σταυροδεσμών προκαλείται με την προσθήκη σκληρυντών και με θέρμανση. Ως αποτέλεσμα της δημιουργίας σταυροδεσμών, τα θερμοσκλυρηνόμενα πλαστικά εμφανίζουν καλύτερη αντοχή και ακαμψία από ότι τα θερμοπλαστικά, τα οποία δεν περιέχουν αυτούς τους δεσμούς. Για αυτόν τον λόγο τα θερμοσκλυρηνόμενα πολυμερή (ρητίνες), θεωρούνται μία πιο ελκυστική επιλογή ως μήτρες για την παραγωγή συμβατικών πλαστικών συνθέτων ενισχυμένων με ίνες, όπως για τα σύνθετα ενισχυμένα με ίνες άνθρακα [23].

1.2.4 Εποξειδική ρητίνη

1.2.4.1 Εισαγωγή

Οι εποξειδικές ρητίνες (ονομάζονται επίσης πολυεποξείδια) [24] είναι μία σημαντική κατηγορία αντιδραστικών θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών που περιέχουν τουλάχιστον μία ομάδα εποξειδίου. Οι ρητίνες μπορούν να αντιδράσουν σχηματίζοντας σταυροδεσμούς (cross-link) είτε με τον εαυτό τους μέσω καταλυτικού ομοπολυμερισμού, είτε με ένα ευρύ φάσμα συν-αντιδρώντων όπως είναι οι πολυλειτουργικές αμίνες, οι ανυδρίτες οξέων, οι φαινόλες, οι αλκοόλες και οι θειόλες. Τα συν-αντιδρώντα ονομάζονται σκλυρηντές και η αντίδραση αναφέρεται ως σκλήρυνση, όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Κατά την σκλήρυνση τους οι μηχανικές και θερμοφυσικές ιδιότητες εξαρτώνται από τον τύπο του σκληρυντή αλλά και την αναλογία εποξειδίου / σκληρυντή.

Η πιο κοινή και σημαντική εποξειδική ένωση είναι ο διγλυκιδυλαιθέρας της δισφαινόλης Α (DGEBA), ο οποίος σχηματίζεται από την αντίδραση της επιχλωρυδρίνης με τη δισφαινόλη Α. Μια άλλη πολύ σημαντική εποξειδική ρητίνη είναι ο διγλυκιδυλαιθέρας της δισφαινόλης F (DGEBF). Αυτή η ρητίνη είναι λιγότερο ιξώδης και αποδίδει θερμοσκληρυνόμενα μεγαλύτερης ευκαμψίας και σκληρότητας, ενώ είναι και πιο ακριβή [24].



Εικόνα 5. Οι πιο σημαντικές εποξειδικές ρητίνες [24]

1.2.4.2 Χαρακτηριστικά – Ιδιότητες

Παρακάτω παρουσιάζονται διάφορες ιδιότητες των εποξειδικών ρητινών.

Πίνακας 2. Ιδιότητες εποξειδίων και αντίστοιχη τιμή τους [25]

Φυσική ιδιότητα	Τιμή
Πυκνότητα στους 20°C (g cm^{-3})	1.15 – 1.3
Θερμοκρασία τήξης (°C)	90 - 245
Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	27 - 200
Αντοχή σε κάμψη (MPa)	74 - 325
Μέτρο ελαστικότητας (MPa)	2700 - 4100
Αντοχή σε θλίψη (MPa)	116 - 404
Αντοχή σε διάτμηση (MPa)	12 – 24
Λόγος Poisson (-)	~ 0.42

Είναι γνωστό ότι τα θερμοσκληρυνόμενα πολυεποιξείδια έχουν αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες και υψηλή χημική αντοχή [24]. Όπως φαίνεται και από τον πίνακα εμφανίζουν ακόμη πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες. Επιπλέον είναι ανθεκτικά στην φθορά, τις ρωγμές, το ξεφλούδισμα, την διάβρωση αλλά και σε ζημιές που προκαλούνται από χημικές και περιβαλλοντικές υποβαθμίσεις. Επίσης εμφανίζουν ικανοποιητικές αντοχές στην κόπωση και την μικρορωγμάτωση, και μετά την σκλήρυνση γίνονται ανθεκτικά και στην υγρασία [26].

1.2.4.3 Εφαρμογές

Οι εποξειδικές ρητίνες χρησιμοποιούνται σχεδόν σε κάθε βιομηχανία. Σημαντικές εφαρμογές περιλαμβάνουν μεταλλικές επικαλύψεις, ενώσεις δοχείων και ενθυλάκωση για ηλεκτρονικά και ηλεκτρικά εξαρτήματα και υλικά θερμικής διεπαφής. Βρίσκουν επίσης χρήσεις σε πλαστικά ενισχυμένα με ίνες, επιστρώσεις προστασίας επιφάνειας και δομικές κόλλες. Λόγω της εξαιρετικής αντοχής τους στη θερμότητα και στη διάβρωση χρησιμοποιούνται ευρέως στην αυτοκινητοβιομηχανία, την ναυπηγική και την αεροδιαστημική βιομηχανία για απαιτητικές εφαρμογές [24]. Κάποιες ακόμα εφαρμογές τους είναι στον τομέα των βιοανιχνευτών, σε δορυφόρους επικοινωνίας, σε εργαλεία ανθεκτικά στην φθορά αλλά και σε βιομηχανικά δάπεδα [25].

Εικόνα 6. Τομείς εφαρμογών εποξειδικής ρητίνης [27]

1.3 Ενισχυτικό μέσο – Ίνες Άνθρακα

1.3.1 Εισαγωγή

Οι ίνες άνθρακα παράγονται από διάφορες πρόδρομες ουσίες, με πιο γνωστή το πολυακρυλονιτρίλιο (PAN). Τόσο η δομή όσο και η σύνθεση της πρόδρομης ουσίας, επηρεάζουν σημαντικά τις ιδιότητες των ινών άνθρακα που προκύπτουν. Αν και οι βασικές διεργασίες για την παραγωγή ανθρακονημάτων είναι παρόμοιες, διαφορετικές πρόδρομες ουσίες απαιτούν διαφορετικές συνθήκες επεξεργασίας προκειμένου να επιτευχθεί βελτιωμένη απόδοση των ινών. Οι ίνες αυτές έχουν υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό εως 7 GPa, υψηλό μέτρο ελαστικότητας μέχρι το θεωρητικό όριο των 1000 GPa, και χαμηλή πυκνότητα, περίπου 1.75-2.00 g cm^{-3} . Επίσης έχουν πολύ καλή αντίσταση ερπυσμού, και είναι ανθεκτικές σχεδόν σε όλα τα χημικά είδη, με εξαίρεση τα οξειδωτικά μέσα όπως ο ζεστός αέρας και οι φλόγες. Οι καλές μηχανικές ιδιότητες καθιστούν τις ίνες άνθρακα ελκυστικές για χρήση σε σύνθετα υλικά με τη μορφή υφασμάτων αλλά και συνεχών ή κομμένων ινών. Το σύνθετο με ενίσχυση ινών άνθρακα μπορεί να δημιουργηθεί με διάφορες μεθόδους όπως την μέθοδο περιέλιξης νήματος, περιέλιξης ταινίας, εξώθησης, χύτευσης με συμπίεση, χύτευσης με έγχυση και χύτευσης με σάκκο κενού [28].

Η βιομηχανία ανθρακονημάτων αναπτύσσεται συνεχώς με έμφαση στην αεροδιαστημική, τις στρατιωτικές εφαρμογές, τις κατασκευές καθώς και τα ιατρικά και αθλητικά είδη. Για την αυτοκινητοβιομηχανία, τα σύνθετα πολυμερικής μήτρας ενισχυμένα με ανθρακονήματα επιτρέπουν σημαντική μείωση του βάρους η οποία είναι απαραίτητη προϋπόθεση για τα ηλεκτρικά αυτοκίνητα [28].

1.3.2 Παραγωγή ινών άνθρακα

Οι ιδιότητες και η μηχανική απόδοση των ινών άνθρακα εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις πρόδρομες ουσίες και τη διαδικασία κατασκευής. Το πολυακρυλονιτρίλιο ήταν η πρώτη πρόδρομη ουσία που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή ινών άνθρακα το 1961 και εξακολουθεί να είναι η σημαντικότερη ειδικά για την αεροδιαστημική βιομηχανία. Άλλη μία επιλογή είναι η πίσσα ιδιαίτερα για εφαρμογές αυτοκινητοβιομηχανίων, αθλητικών ειδών, κατασκευών και μηχανολογίας. Πρόσφατα, εναλλακτικές πρόδρομες ουσίες έχουν εντοπιστεί και εφαρμοστεί για να ανταποκριθούν στην απαίτηση για χαμηλή τιμή και χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, όπως η λιγνίνη αλλά και οι ίνες γραφενίου για την ανάπτυξη ινών άνθρακα υψηλής απόδοσης.

Οι απαιτήσεις των πρόδρομων ουσιών είναι η εύκολη ενανθράκωση, η υψηλή απόδοση άνθρακα και εύκολη επεξεργασία των ινών. Με βάση αυτά τα κριτήρια, το πολυακρυλονιτρίλιο και η πίσσα αποτελούν τις πιο δημοφιλείς, με την πρώτη να επικρατεί σε ποσοστό 96% στην αγορά των ανθρακονημάτων.

Η παραγωγή ινών άνθρακα από πολυακρυλονιτρίλιο περιλαμβάνει πολλαπλά στάδια. Αρχικά γίνεται πολυμερισμός της πρόδρομης ουσίας είτε με χύδην πολυμερισμό, πολυμερισμό αιωρήματος, πολυμερισμό γαλακτώματος ή πολυμερισμό διαλύματος. Στην συνέχεια ακολουθεί η περιστροφή των ινών κατά την οποία το πολυμερές παίρνει την μορφή δέσμης νημάτων, την λεγόμενη μορφή ίνας. Προκειμένου να διαμορφωθεί το πολυμερές σε ίνα, πρέπει να τεθεί σε μια επεξεργάσιμη υγρή κατάσταση. Ακολουθεί η σταθεροποίηση της ίνας που θεωρείται πολύ σημαντική καθώς οι συνθήκες της είναι κρίσιμες για την απόκτηση ινών υψηλής ποιότητας. Γενικά, οι ίνες PAN σταθεροποιούνται με ελεγχόμενη θέρμανση σε

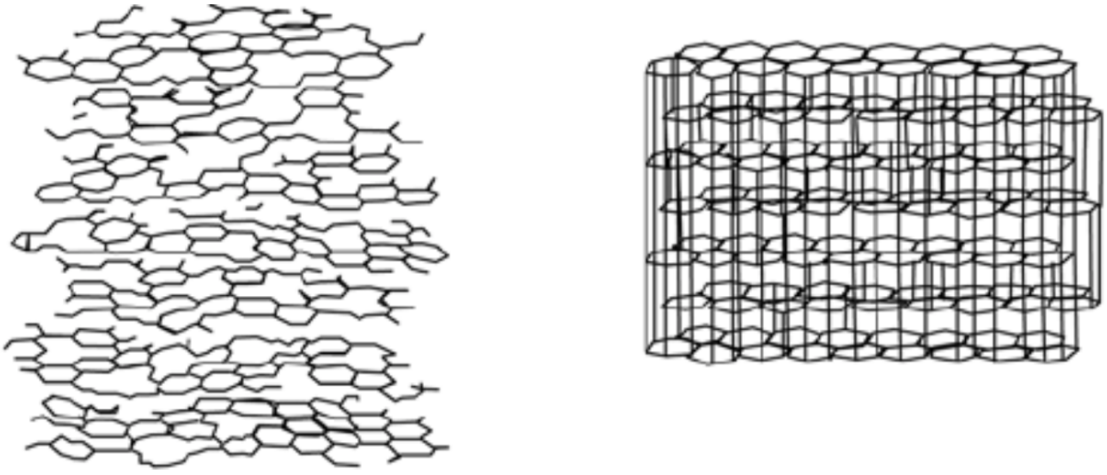
χαμηλή θερμοκρασία από 200 °C έως 300 °C στον αέρα υπό τάση. Στην συνέχεια γίνεται ανθρακοποίηση (θέρμανση παρουσία αζώτου ή αργού) και γραφιτοποίηση (θέρμανση σε θερμοκρασίες άνω των 2000^{o}C) που αποτελούν θερμικές επεξεργασίες με σκοπό την βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των ινών. Τέλος, προκειμένου να βελτιωθεί η αλληλεπίδραση μεταξύ των διεπιφανειών ίνας άνθρακα και πολυμερικής μήτρας κατά την δημιουργία συνθέτου, το τελικό στάδιο της παραγωγής περιλαμβάνει οξειδωτική επιφανειακή επεξεργασία και “sizing” δηλαδή την προσθήκη μίας λεπτής ομοιογενούς επίστρωσης με σκοπό την προστασία των φυσικών χαρακτηριστικών των νημάτων [29].

1.3.3 Κατηγοριοποίηση ινών άνθρακα

Κάθε ίνα άνθρακα αποτελείται από επίπεδα ατόμων άνθρακα τα οποία συνδέονται ομοιοπολικά με μια κρυσταλλική δομή, περισσότερο ή λιγότερο προσανατολισμένη κατά μήκος της κατεύθυνσης των ινών. Τα επίπεδα στοιβάζονται το ένα πάνω στο άλλο και η σύνδεση μεταξύ των ατόμων άνθρακα μεταξύ των επιπέδων λαμβάνει χώρα μέσω αδύναμων διαμοριακών δυνάμεων, οι οποίες επιτρέπουν στα επίπεδα να γλιστρήσουν το ένα δίπλα στο άλλο.

Ανάλογα με τις συνθήκες κατασκευής, οι προκύπτουσες ίνες άνθρακα μπορεί να είναι κρυσταλλικές, άμορφες ή εν μέρει κρυσταλλικές. Η κρυσταλλική περιοχή είναι αρκετά παρόμοια με τον γραφίτη όπου τα sp^2 υβριδισμένα άτομα άνθρακα συνδέονται ομοιοπολικά σε ένα πλέγμα honey comb, σχηματίζοντας το στρώμα γραφενίου. Σε κάθε στρώμα γραφενίου, το υβριδοποιημένο τροχιακό sp^2 επικαλύπτει και εκτοπίζει τα π ηλεκτρόνια όμοια με τους μεταλλικούς δεσμούς. Αυτοί οι υβριδοποιημένοι π-δεσμοί είναι υπεύθυνοι για την υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα των ινών άνθρακα. Αυτά τα στρώματα γραφενίου στοιβάζονται παράλληλα το ένα στο άλλο μέσω αδύναμων δεσμών van der Waals. Ωστόσο, είναι δύσκολο να υπάρξει τέλειος κρυσταλλικός άνθρακας στις ίνες άνθρακα και η δομή στις περισσότερες ίνες άνθρακα είναι στροβιλοστρωματική (turbostratic layers).

Η Εικόνα 7 δείχνει την στροβιλοστρωματική και την γραφιτική δομή του ινών άνθρακα.



Εικόνα 7. Στροβιλοστρωματική και γραφιτική δομή ινών άνθρακα [30]

Με βάση την δομή των ινών και τον βαθμό προσανατολισμού των κρυσταλλιτών μαζί με την μηχανική απόδοση, οι ίνες άνθρακα ταξινομούνται στις ίνες υπερυψηλού συντελεστή ελαστικότητας (UHM), υψηλού συντελεστή ελαστικότητας (HM), ενδιάμεσου συντελεστή ελαστικότητας (IM), τυπικού συντελεστή ελαστικότητας (HT) και χαμηλού συντελεστή ελαστικότητας (LM).

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά κάθε κατηγορίας:

Πίνακας 3. Ταξινόμηση ινών άνθρακα σύμφωνα με δομή και μηχανική απόδοση [29]

Κατηγορίες ινών άνθρακα	Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	Θερμοκρασία θερμικής επεξεργασίας (°C)	Προσανατολισμός κρυσταλλιτών
UHM	≥ 600	≥ 2500	> 2000	σε μεγάλο βαθμό παράλληλοι με τον άξονα των ινών
HM	350-600	≥ 2500	> 2000	σε μεγάλο βαθμό παράλληλοι με τον άξονα των ινών
IM	280-350	≥ 3500	~ 1500-2000	σε μεγάλο βαθμό παράλληλοι με τον άξονα των ινών
HT	200-280	≥ 2500	~ 1500	σε μεγάλο βαθμό παράλληλοι με τον άξονα των ινών
LM	≤ 200	≤ 3500	< 1000	τυχαίος προσανατολισμός

Οι ίνες άνθρακα θα μπορούσαν επίσης να ταξινομηθούν με βάση την εμπορική τους διαθεσιμότητα σε ίνες άνθρακα υψηλής απόδοσης (HP), ίνες άνθρακα γενικής χρήσης (GP) και ίνες ενεργού άνθρακα (ACF). Οι ίνες άνθρακα γενικής χρήσης έχουν χαμηλή αντοχή σε εφελκυσμό, χαμηλό μέτρο ελαστικότητας αλλά και χαμηλό κόστος που αποδίδεται κυρίως στις ισοτροπικές ίνες άνθρακα. Οι ίνες άνθρακα υψηλής απόδοσης χαρακτηρίζονται από την αξιοσημείωτη μηχανική τους αντοχή και το μέτρο ελαστικότητας τους που προκύπτει από την υψηλότερη περιεκτικότητά τους σε γραφιτικό άνθρακα αλλά και την περισσότερη ανισοτροπία, η οποία χρησιμοποιείται κυρίως στα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας ενισχυμένα με ίνες άνθρακα (CFRPs) για τη βιομηχανία αεροσκαφών.

1.3.4 Ιδιότητες ινών άνθρακα

Οι ιδιότητες των ινών άνθρακα καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα και μπορούν να προσαρμοστούν κάθε φορά στην επιθυμητή εφαρμογή. Με αύξηση της τελικής θερμοκρασίας της θερμικής επεξεργασίας των ινών που έχουν ως βάση το πολυακρυλονιτρίλιο, μπορούν να επιτευχθούν αυξήσεις στο μέτρο ελαστικότητας και στην θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα. Αυτό οφείλεται στην αυξανόμενη δομή της ίνας καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία ανθρακοποίησης, και έχει ως αποτέλεσμα εμπορικά διαθέσιμες ίνες με τιμές μέτρου ελαστικότητας από 230 ως 588 GPa, ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε εύρος 55-143 kS/m, και θερμικής αγωγιμότητας στα 5–156 W/m/K [31]. Όπως παρουσιάστηκε και στον Πίνακα 4 προηγουμένως, οι ίνες βρίσκονται σε πολλές κατηγορίες και εμφανίζουν διαφορετικά

φάσματα ιδιοτήτων ανάλογα με την θερμοκρασία της θερμικής επεξεργασίας. Γενικά, το μέτρο ελαστικότητας κυμαίνεται συνήθως από 200-500 GPa, αλλά και πιο σπάνια φτάνει τα 900 GPa (και το θεωρητικό όριο των 1060 GPa), η αντοχή σε εφελκυσμό έχει τιμές 3-7 GPa, η αντοχή σε θλίψη 1-3 GPa, ο συντελεστής διάτμησης ή ακαμψίας 10-15 GPa και η πυκνότητα σε εύρος 1.75-2.00 g cm^{-3} [32].

1.3.5 Εφαρμογές ινών άνθρακα

Οι ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται όπου είναι επιθυμητό χαμηλό βάρος, υψηλή ακαμψία και υψηλή αγωγιμότητα. Βρίσκουν εφαρμογή στην αεροδιαστημική, τα αεροσκάφη, τα πυρηνικά, τα αθλητικά είδη, την βιοϊατρική και τα αυτοκίνητα υψηλής ποιότητας. Η υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό, το υψηλό μέτρο ελαστικότητας και η χαμηλή πυκνότητα τις καθιστούν ιδιαιτέρως κατάλληλες για τις εφαρμογές αεροδιαστημικής. Επίσης χρησιμοποιούνται για την κατασκευή προστατευτικών ρούχων από χημικά, για ηλεκτρομαγνητική θωράκιση αλλά και ως μη υφασμάτινα επιβραδυντικά πυρκαγιάς. Οι ίνες άνθρακα υψηλής απόδοσης, χρησιμοποιούνται ως άνοδος για υπερπυκνωτές λόγω της εξαιρετικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας τους αλλά και για αποθήκευση διαφόρων ειδών αερίων. Συνήθως οι ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται στις εφαρμογές ως μέσα ενίσχυσης σε σύνθετα υλικά με μήτρες πολυμερών, μετάλλων και κεραμικών [33].

Η αεροδιαστημική και η διαστημική ήταν από τις πρώτες βιομηχανίες που υιοθέτησαν τις ίνες άνθρακα. Το υψηλό μέτρο ελαστικότητας τους τις καθιστά δομικά κατάλληλες για την αντικατάσταση κραμάτων όπως το αλουμίνιο και το τιτάνιο. Ο κύριος λόγος για την επιτυχία των ινών άνθρακα στην αεροδιαστημική είναι η εξοικονόμηση βάρους που παρέχει. Κάθε κιλό που εξοικονομείται μπορεί να επιδείξει σοβαρή διαφορά στην κατανάλωση καυσίμου, για αυτό και το Boeing 787 Dreamliner ήταν ένα από τα αεροπλάνα με τις περισσότερες πωλήσεις στην ιστορία. Η πλειοψηφία της δομής αυτού του αεροπλάνου είναι σύνθετα υλικά ενισχυμένα με ίνες άνθρακα [34].

Τα ψυχαγωγικά αθλήματα είναι ένα άλλο τμήμα της αγοράς που είναι πρόθυμο να επενδύσει περισσότερα για να επιτύχει υψηλότερες επιδόσεις. Ρακέτες τένις, μπαστούνια γκολφ, ρόπαλα softball, μπαστούνια χόκεϊ καθώς και βέλη και τόξα τοξοβολίας είναι όλα προϊόντα που κατασκευάζονται συνήθως με σύνθετα υλικά ενισχυμένα με ανθρακονήματα. Ο ελαφρύτερος εξοπλισμός χωρίς την μείωση δύναμης αποτελούν ένα ξεχωριστό πλεονέκτημα στα αθλήματα. Για παράδειγμα, με μια ρακέτα τένις μικρότερου βάρους, μπορεί κανείς να πετύχει πολύ μεγαλύτερη ταχύτητα και, τελικά, να χτυπήσει την μπάλα πιο δυνατά, πιο γρήγορα και πιο αποτελεσματικά. Επίσης, ποδηλάτες οδηγούν ποδήλατα και χρησιμοποιούν παπούτσια κατασκευασμένα από ανθρακονήματα.

Όσον αφορά τον τομέα των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, παρόλο που η πλειονότητα των πτερυγίων των ανεμογεννητριών χρησιμοποιεί υαλοβάμβακα (fiberglass), σε μεγάλα πτερύγια (συχνά μήκους άνω των 150 ποδιών) περιλαμβάνεται και ένα εφεδρικό πτερύγιο, το οποίο είναι σκληρό, συνήθως 100% από άνθρακα και με πάχος όσο μερικές ίντσες στη άκρη της λεπίδας. Τα ανθρακονήματα χρησιμοποιούνται για να παρέχουν την απαραίτητη ακαμψία, χωρίς να προσθέτουν μεγάλο επιπρόσθετο βάρος. Αυτό είναι σημαντικό καθώς όσο ελαφρύτερο είναι το πτερύγιο της ανεμογεννήτριας, τόσο πιο αποτελεσματικό είναι στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Τα αυτοκίνητα μαζικής παραγωγής δεν υιοθετούν ακόμη τις ίνες άνθρακα, λόγω του αυξημένου κόστους των πρώτων υλών και των αλλαγών που χρειάζεται στα εργαλεία παραγωγής. Ωστόσο υπάρχουν πολλά ανταλλακτικά εξαρτήματα αυτοκινήτων

κατασκευασμένα από ανθρακονήματα για την επίτευξη υψηλών αποδόσεων. Πολλές φορές ένα εξάρτημα αποτελείται από μία εξωτερική στρώση από ανθρακονήματα με πολλαπλά στρώματα υαλοβάμβακα από κάτω λόγω χαμηλότερου κόστους. Σε αυτήν την περίπτωση οι ίνες άνθρακα επιλέγονται λόγω εμφάνισης και όχι λόγω ιδιοτήτων [34] .

Εικόνα 8. Παραδείγματα προϊόντων και μερών κατασκευασμένων από ίνες άνθρακα [35]

1.4 Σύνθετα πολυμερικής μήτρας ενισχυμένα με ίνες άνθρακα (Carbon Fiber Reinforced Polymers)

1.4.1 Εισαγωγή

Τα πολυμερή συνδυάζονται και ενισχύονται με τις ίνες άνθρακα παράγοντας ένα σύνθετο υλικό με νέες, ανώτερες ιδιότητες από αυτές των επιμέρους υλικών. Έχουν αναπτυχθεί για να καλύψουν τις ανάγκες για προϊόντα υψηλής ποιότητας σε διάφορες βιομηχανίες. Πρόκειται για τα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας ενισχυμένα με ίνες άνθρακα (Carbon Fiber Reinforced Polymers – CFRPs) που συνδυάζουν τις επιθυμητές ιδιότητες της πολυμερικής μήτρας με τις πολύ καλές ιδιότητες των ινών άνθρακα. Οι ίνες έχουν πολύ υψηλή αντοχή και μέτρο ελαστικότητας, ειδικά όταν είναι πολύ λεπτές ίνες, με διάμετρο στην περιοχή 7-15 μm. Τα πλαστικά μπορεί να είναι όλκιμα ή εύθραυστα, αλλά συνήθως έχουν σημαντική αντοχή σε χημικά περιβάλλοντα. Συνδυάζοντας ίνες και ρητίνη παράγεται ένα συμπαγές υλικό με αντοχή και ακαμψία παρόμοια με αυτήν των ινών διατηρώντας ταυτόχρονα τη χημική αντοχή του πλαστικού. Τα CFRPs είναι ανισότροπα υλικά με υψηλή αναλογία αντοχής-βάρους [20] [36].

Τις τελευταίες δεκαετίες, η εφαρμογή αυτών των συνθέτων έχει επεκταθεί από τον τομέα της αεροδιαστημικής σε άλλους τομείς, όπως η αυτοκινητοβιομηχανία, τα αθλητικά είδη, οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, οι ιατρικές εφαρμογές, η ρομποτική αλλά και οι κατασκευές, οδηγώντας σε ταχεία και μαζική παραγωγή μελών από CFRP. Η εξάπλωση οφείλεται κυρίως στην υψηλή αντοχή, το χαμηλό βάρος, την λειτουργική δυνατότητα σχεδιασμού, την υψηλή ικανότητα απόσβεσης και τις αντοχές στην διάβρωση και την φθορά που παρουσιάζουν [37].

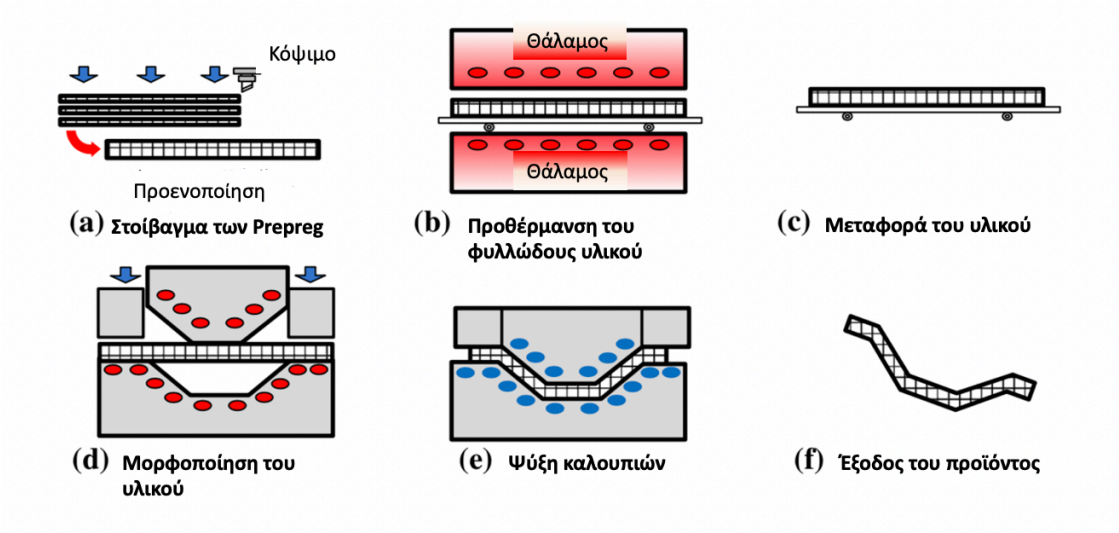
1.4.2 Παραγωγή CFRPs

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι παραγωγής CFRP οι οποίοι προσφέρουν διαφορετικά πλεονεκτήματα όσον αφορά το κόστος παραγωγής και το εύρος των ιδιοτήτων του υλικού ανάλογα με την εφαρμογή.

Οι πιο γνωστές τεχνολογίες κατασκευής CFRPs είναι:

1. <u>Χύτευση με συμπίεση (Compression Molding)</u>

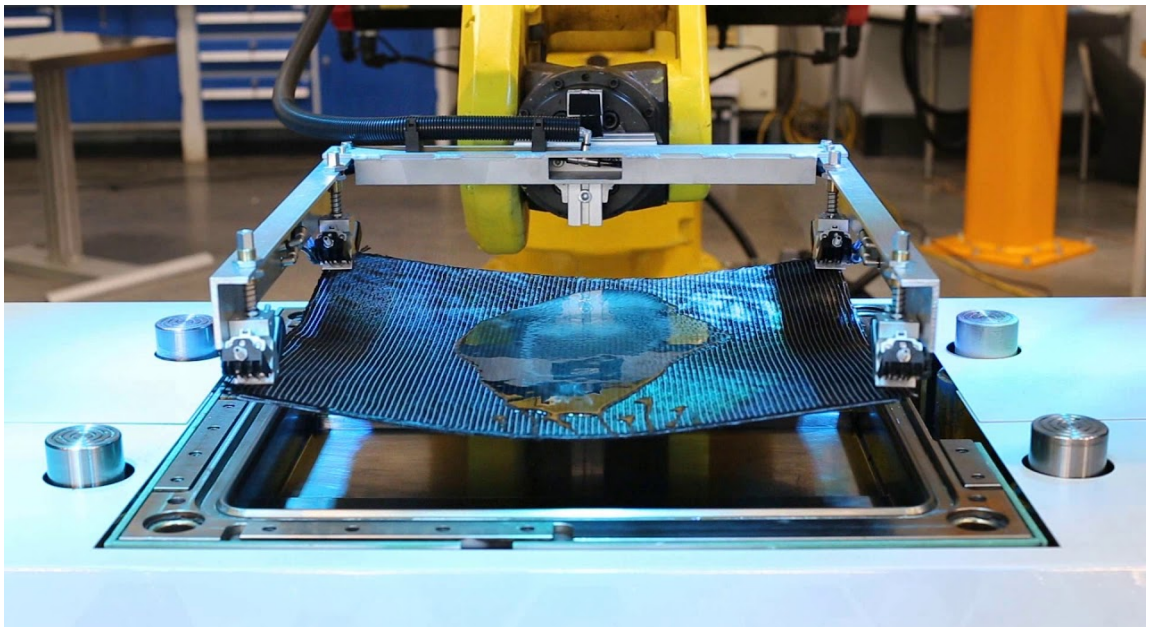
Η χύτευση με συμπίεση είναι μία από τις πιο κοινές τεχνικές επεξεργασίας για την κατασκευή πλαστικών. Αποτελεί επίσης μία ακριβής και δυνητικά γρήγορη διαδικασία για παραγωγή πολυμερικών συνθέτων υλικών υψηλής ποιότητας σε ένα μεγάλο εύρος όγκων. Ξεχωρίζει για το χαμηλό κόστος, την υψηλή απόδοση, τη χαμηλή εσωτερική καταπόνηση, τη μικρή παραμόρφωση κάμψης, την καλή μηχανική σταθερότητα και την εξαιρετική επαναληψιμότητα του παραγόμενου προϊόντος. Αρχικά, γίνεται προεμποτισμός των ινών άνθρακα με την επιθυμητή ρητίνη. Στην συνέχεια οι προεμποτισμένες ίνες (prepreg) απλώνονται και καλύπτονται με ένα λεπτό νάιλον ύφασμα απελευθέρωσης (peel ply) που περιέχει παράγοντα απελευθέρωσης για να αποφευχθεί η πρόσφυση των υλικών μετά την θέρμανση. Έπειτα το υλικό μεταφέρεται σε φούρνο ξήρανσης για την θέρμανση του σε προκαθορισμένη τιμή. Τέλος, το υλικό αφαιρείται και οδηγείται στο καλούπι όπου αφήνεται να σκληρυνθεί εάν πρόκειται για θερμοσκληρυνόμενο, ή να στερεοποιηθεί εάν πρόκειται για θερμοπλαστικό υλικό. Σε αυτό το στάδιο γίνεται η χύτεση με συμπίεση, που δίνει την τελική του μορφή [38] .



Εικόνα 9. Σχηματική αναπαράσταση διαδικασίας χύτευσης με συμπίεση [39]

2. <u>Χύτεση με υγρή συμπίεση (Liquid Compression Molding)</u>

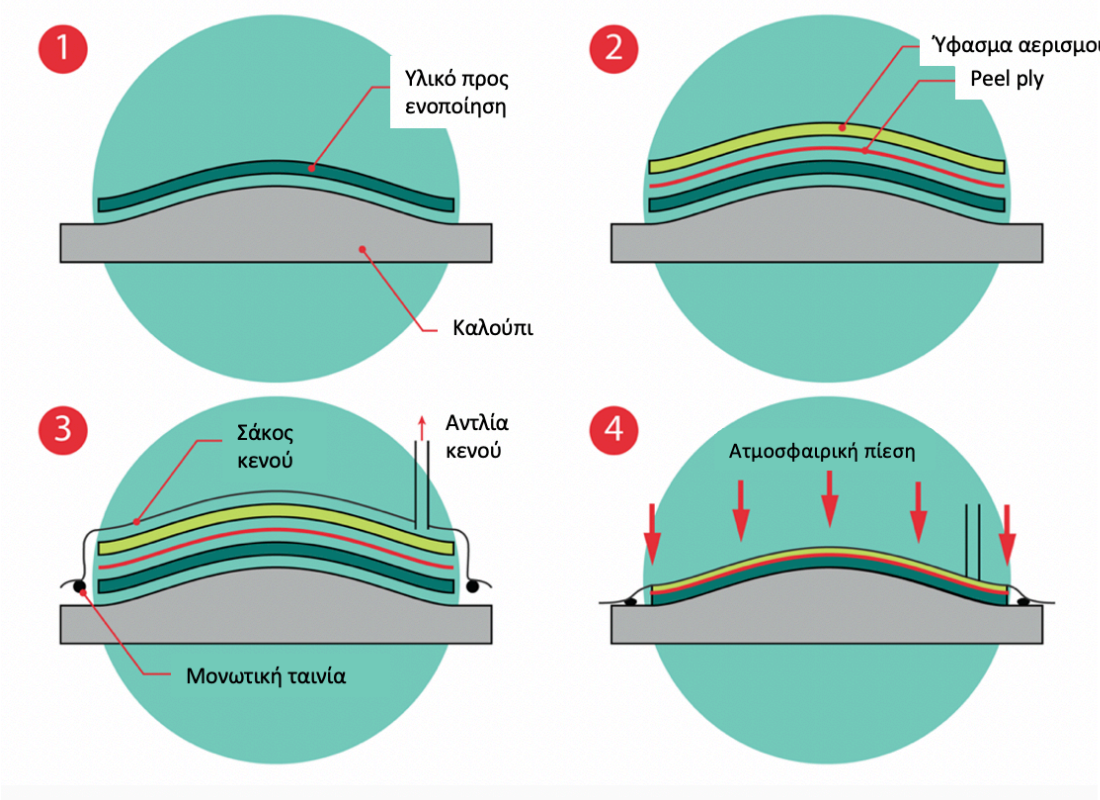
Η χύτευση υγρής συμπίεσης είναι μια διαδικασία χύτευσης σύνθετων υλικών όπου η ρητίνη εφαρμόζεται στην άνω πλευρά ενός ακατέργαστου υφάσματος ινών άνθρακα. Το υγρό τεμάχιο στη συνέχεια μεταφέρεται στην κάτω πλευρά ενός σετ ταιριασμένων καλουπιών και χυτεύεται με συμπίεση σε μια πρέσα, η οποία ωθεί τη ρητίνη μέσα στο ύφασμα, κυρίως στην κατεύθυνση z. Το κύριο πλεονέκτημα αυτής της διαδικασίας είναι η ικανότητα εφαρμογής της ρητίνης και έξω από το καλούπι, ελευθερώνοντας τον εξοπλισμό και μειώνοντας τον χρόνο κύκλου της διεργασίας επιταχύνοντας ταυτόχρονα τον εμποτισμό ρητίνης. Η διαδικασία αυτή εξαλείφει το στάδιο της προμορφοποίησης προχωρώντας απευθείας από το υγρό ύφασμα σε καλουπωμένο υλικό και είναι καταλληλότερη για κατασκευή επίπεδων υλικών και υλικών με λιγότερο περίπλοκες γεωμετρίες [40].



Εικόνα 10. Χύτευση με υγρή συμπίεση [40]

3. Χύτευση σε σάκο κενού (Vacuum Bag Molding)

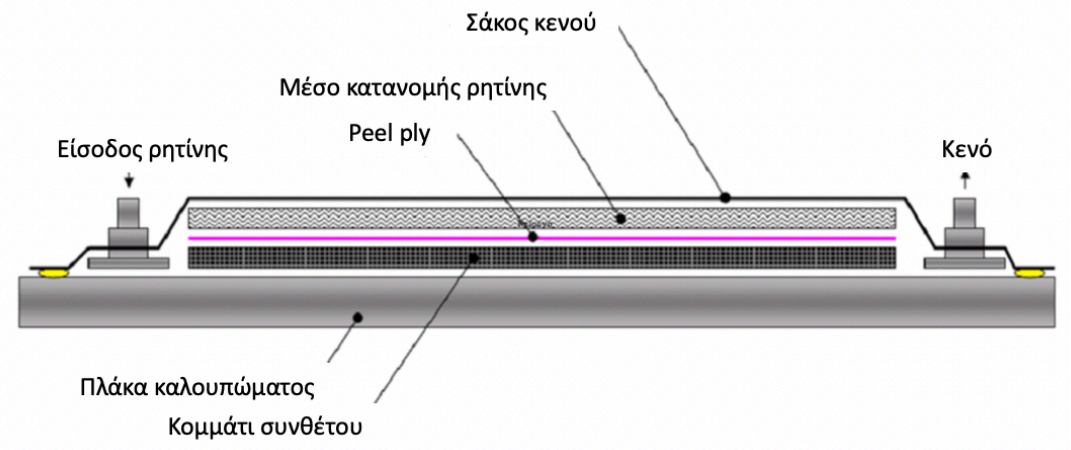
Η χύτευση σε σακούλα κενού είναι η κύρια διαδικασία κατασκευής σύνθετων υλικών για την παραγωγή πολυστρωματικών κατασκευών [41]. Πρόκειται για μία ευέλικτη διαδικασία ενοποίησης πολυμερικών ελασμάτων με ίνες άνθρακα, και έχει ως αποτέλεσμα την κατασκευή συνθέτων μεγάλης ποικιλίας σχημάτων και μεγεθών. Αρχικά, το σύνθετο υλικό που πρόκειται να ενοποιηθεί (π.χ. ένα prepreg) τοποθετείται σε ένα καλούπι μονής όψης. Στη συνέχεια καλύπτεται με ένα peel ply (ένα συνθετικό ύφασμα με λεπτή ύφανση που βοηθά στο ξεκαλούπωμα και το φινίρισμα της επιφάνειας - ξεκολλάει το μέρος μετά το καλούπωμα) και ένα ύφασμα αερισμού (ένα σχετικά παχύ μη υφαντό ύφασμα που παρέχει διαδρομή διαφυγής για τον αέρα εκκένωσης και που επίσης απορροφά τυχόν περίσσεια ρητίνης). Έπειτα το υλικό καλύπτεται με μια αδιαπέραστη μεμβράνη (τον σάκο κενού), η οποία σφραγίζεται γύρω από την άκρη του εξαρτήματος. Με την εκκένωση του αέρα μεταξύ του καλουπιού και της σακούλας κενού χρησιμοποιώντας μια αντλία κενού, το τμήμα στερεοποιείται υπό ατμοσφαιρική πίεση (~1 bar). Η διαδικασία πραγματοποιείται συχνά σε φούρνο για να βοηθήσει στη σκλήρυνση της ρητίνης. Επειδή το υλικό της σακούλας κενού μπορεί εύκολα να κοπεί σε διάφορα σχήματα και μεγέθη, είναι όπως προαναφέρθηκε μια πολύ ευέλικτη διαδικασία όσον αφορά τις διαστάσεις των παραγόμενου προϊόντος. Ωστόσο στα μειονεκτήματα του είναι η ανάγκη αναλώσιμων προϊόντων που απορρίπτονται μετά την χρήση, και η πρόσδοση καλού φινιρίσματος στο υλικό μόνο στην πλευρά του καλουπιού και όχι στην πλευρά του σάκου [42].



Εικόνα 11. Σχηματική απεικόνιση σταδίων χύτευσης σε σάκο κενού (1-4) [42]

4. Έγχυση υπό κενό (Vacuum Infusion Process)

Η διαδικασία είναι παρόμοια με την χύτευση σε σάκο κενού, με την διαφορά ότι οι ίνες δεν είναι προεμποτισμένες. Στην έγχυση υπό κενό υπάρχουν στρώσεις υφάσματος ινών που περικλείονται και σφραγίζονται μέσα στην εύκαμπτη αδιαπέραστη μεμβράνη η οποία συνδέεται σε ένα σημείο με μια πηγή υγρής ρητίνης και σε ένα άλλο σημείο με ένα σύστημα αντλίας κενού. Ίνες και ρητίνη έρχονται σε επαφή μέσα στο κλειστό σύστημα όπου η ρητίνη ρέει στη σακούλα κάτω από τη διαφορά πίεσης που δημιουργείται από την αντλία κενού. Αφού το ύφασμα εγχυθεί πλήρως με ρητίνη, ακολουθεί η σκλήρυνση του υλικού σε υψηλή θερμοκρασία μέσα σε ένα φούρνο.



Εικόνα 12. Διαδικασία έγχυσης υπό κενό [43]

5. Μέθοδοι περιέλιξης νήματος (Filament winding)

Η περιέλιξη νήματος είναι μια διαδικασία κατασκευής κυλινδρικών εξαρτημάτων με περιέλιξη συνεχών ρυμουλκούμενων ινών πάνω από έναν περιστρεφόμενο ή σταθερό άξονα. Υπάρχουν δύο τύποι διαδικασίας περιέλιξης νήματος: υγρή περιέλιξη και περιέλιξη προεμποτισμού. Η υγρή περιέλιξη περιλαμβάνει τη διέλευση συνεχών ινών, οι οποίες προηγουμένως έχουν τυλιχθεί σε ρολά με μορφή συστάδων (tows) μέσω ενός λουτρού ρητίνης ενώ η περιέλιξη προεμποτισμού (prepreg) περιλαμβάνει την εναπόθεση λεπτών λωρίδων prepreg στον άξονα. Αφού ολοκληρωθεί η περιέλιξη, το σύνθετο σκληρύνεται σε θερμοκρασία δωματίου ή σε υψηλή θερμοκρασία μέσα σε φούρνο ή αυτόκλειστο. Στη συνέχεια, ο άξονας απομακρύνεται από το σκληρυμένο σύνθετο υλικό [44].

6. Διαδικασία Resin Transfer Moulding (Χύτευση με έγχυση ρητίνης)

Η χύτευση με έγχυση ρητίνης χρησιμοποιείται για την κατασκευή σύνθετων εξαρτημάτων μέτριου μεγέθους (συνήθως κάτω από 3 m). Το ύφασμα τοποθετείται μέσα στην κοιλότητα ανάμεσα σε δύο ταιριαστά καλούπια με τις εσωτερικές τους επιφάνειες να έχουν το σχήμα του τελικού συστατικού. Οι στρώσεις υφάσματος στοιβάζονται στον απαιτούμενο προσανατολισμό και πάχος μέσα στο καλούπι, το οποίο στη συνέχεια σφραγίζεται και συσφίγγεται. Η υγρή ρητίνη εγχέεται στο καλούπι μέσω αντλίας. Η ρητίνη ρέει μέσα από τους ανοιχτούς χώρους του υφάσματος μέχρι να γεμίσει τελείως το καλούπι. Μετά την έγχυση, το καλούπι θερμαίνεται για να σχηματιστεί ένα συμπαγές σύνθετο τμήμα. Μετά τη σκλήρυνση,

το καλούπι ανοίγει και το τμήμα αφαιρείται για το κόψιμο των άκρων και το τελικό φινίρισμα [44].

7. Διαδικασία Pultrusion

Είναι μία αυτοματοποιημένη συνεχής διαδικασία που χρησιμοποιείται για την κατασκευή σύνθετων εξαρτημάτων με προφίλ σταθερής διατομής και ιδιότητες υλικού προσαρμοσμένες σε συγκεκριμένους σκοπούς. Σε αυτή τη διαδικασία οι ίνες έλκονται μέσω μιας θερμαινόμενης μήτρας. Κατά τη διέλευση από τη μήτρα, ασκείται σταθερή πίεση, με αποτέλεσμα η ρητίνη να λιώσει και να εμποτιστούν οι ίνες. Η ποιότητα των προϊόντων που κατασκευάζονται με αυτόν τον τρόπο εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως η μέθοδος προθέρμανσης, η θερμοκρασία της μήτρας και η ταχύτητα διέλευσης των ινών [44].

8. Τοποθέτηση ταινίας και τοποθέτηση ινών (Tape laying and Fiber placement)

Η διαδικασία τοποθέτησης ινών τοποθετεί αυτόματα πολλαπλά μεμονωμένα προεμποτισμένα ρυμουλκά σε έναν άξονα με υψηλή ταχύτητα. Η τοποθέτηση ταινίας είναι μια ακόμη ταχύτερη αυτοματοποιημένη διαδικασία κατά την οποία η προεμποτισμένη ταινία, αντί για μεμονωμένα ρυμουλκά, τοποθετείται συνεχώς για να σχηματίσει κομμάτια. Συχνά χρησιμοποιείται για κομμάτια με πολύ περίπλοκα περιγράμματα ή γωνίες [45].

1.4.3 Ιδιότητες CFRPs

Αυτός ο τύπος συνθέτων έχει πολλά πλεονεκτήματα όπως εξαιρετικά υψηλές αναλογίες αντοχής/βάρους, αναλογίες μέτρου ελαστικότητας/βάρους και σχεδόν μηδενικό συντελεστή θερμικής διαστολής δηλαδή ελάχιστη μεταβολή των διαστάσεων του υλικού σε ενδεχόμενη αύξηση της θερμοκρασίας. Τα σύνθετα με πολυμερική μήτρα μπορούν να σχεδιαστούν για εξαιρετική αντοχή στη διάβρωση σε συνήθη εχθρικά περιβάλλοντα. Επίσης εμφανίζουν υψηλή αντοχή σε κόπωση, υψηλή θερμική αγωγιμότητα και έχουν υψηλή ειδική αντοχή έως 4500 MPa. Μερικές ακόμη ιδιότητες που τα καθιστούν προτιμότερα από άλλα υλικά είναι η η χαμηλή πυκνότητα, η υψηλή σκληρότητα και ανθεκτικότητα, ελαφρότητα, χαμηλό συντελεστή τριβής, καλή αντοχή στη φθορά, χημική και διαστατική σταθερότητα, χαμηλή ηλεκτρική αντίσταση καθώς και ιδιότητες απόσβεσης κραδασμών. Αυτές οι προβλεπόμενες ιδιότητες καθιστούν τα CFRP προηγμένα σύνθετα υλικά, ευνοϊκά για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών όπως η αεροδιαστημική, η αυτοκινητοβιομηχανία, τα ηλεκτρονικά και τα εξαρτήματα ιατρικού και αθλητικού εξοπλισμού. Τα μειονεκτήματα τους ωστόσο είναι το υψηλό κόστος, η χαμηλή επιμήκυνση θραύσης και η χαμηλή αντοχή στην κρούση. Τα σύνθετα υλικά ενισχυμένα με ανθρακονήματα είναι πέντε φορές ελαφρύτερα από το χάλυβα ποιότητας 1020 καθώς και πέντε φορές ισχυρότερα. Είναι επίσης επτά φορές ισχυρότερα, δύο φορές πιο άκαμπτα και 1,5 φορά ελαφρύτερα από το αλουμίνιο 6061. Η χρήση CFRPs αντί για αλουμίνιο μπορεί να μειώσει το 40% της μάζας και ταυτόχρονα να διατηρήσει τις μηχανικές ιδιότητες [46] [47].

1.4.4 Εφαρμογές CFRPs

Τα CFRPs μπορούν να χρησιμοποιηθούν πολύ καλά σε διαβρωτικές βιομηχανικές εφαρμογές, σε βιομηχανίες πετρελαίου, φυσικού αερίου και σε βιομηχανίες αεροναυπηγικής και αεροδιαστημικής. Η αεροδιαστημική είναι ένας από τους σημαντικότερους κλάδους της βιομηχανίας που έχει αρχίσει να επωφελείται από τα πλεονεκτήματα των σύνθετων υλικών ενισχυμένων με ανθρακονήματα. Τα χαρακτηριστικά των CFRP έχουν την δυνατότητα να βελτιώσουν την απόδοση οχημάτων όπως αεροπλάνα ή και πυραύλους, λόγω μειωμένου

βάρους και υψηλής αντοχής. Ωστόσο, οι αυστηροί κανονισμοί για τις εκπομπές CO_2 και η ανάγκη μείωσης της κατανάλωσης καυσίμου οδηγούν τους παραγωγούς στη χρήση ελαφρών υλικών που έχουν υψηλές αναλογίες αντοχής/βάρους, υψηλή ακαμψία, υψηλή ανθεκτικότητα και αντοχή στη διάβρωση. Το CFRP αποτελεί πολύ καλή επιλογή ώστε να ανταποκριθούν σε αυτές τις προσδοκίες. Ακόμη και 1 κιλό μείωσης του συνολικού βάρους ενός αεροπλάνου επιτρέπει 120 λίτρα εξοικονόμησης καυσίμου. Τα CFRPs δεν μαλακώνουν ούτε λιώνουν στην επιβολή θερμότητας μέχρι πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Αυτό το χαρακτηριστικό επιτρέπει τη χρήση τους σε ακροφύσια πυραύλων και φρένα αεροπλάνων που υπόκεινται σε υψηλές θερμοκρασίες. Επίσης, οι κάθετες και οριζόντιες ουρές, η άτρακτος και ο κώνος της ουράς είναι μέρη αεροσκαφών κατασκευασμένα από CFRPs [46].

Μία ακόμη σημαντική εφαρμογή τους είναι στην κατασκευή στρατιωτικών αεροπλάνων. Σχεδόν ολόκληρη η εξωτερική επιφάνεια του στρατιωτικού αεροσκάφους B-2 (γνωστό και ως αεροπλάνο stealth) είναι κατασκευασμένη από CFRP. Αυτά τα αεροπλάνα έχουν σχεδιαστεί για να αυξάνουν την αντανάκλαση του ραντάρ, την απαγωγή θερμότητας και τις ιδιότητες αορατότητας μέσω των ινών άνθρακα. Το τουρκικό μη επανδρωμένο αεροσκάφος που παράγεται από την Turkish Aerospace Industries (TAI) κατασκευάζεται κυρίως από σύνθετα υλικά CFRP.

Εικόνα 13. Στρατιωτικό αεροσκάφος B-2 (Stealth) με εξωτερική επιφάνεια από CFRPs [48]

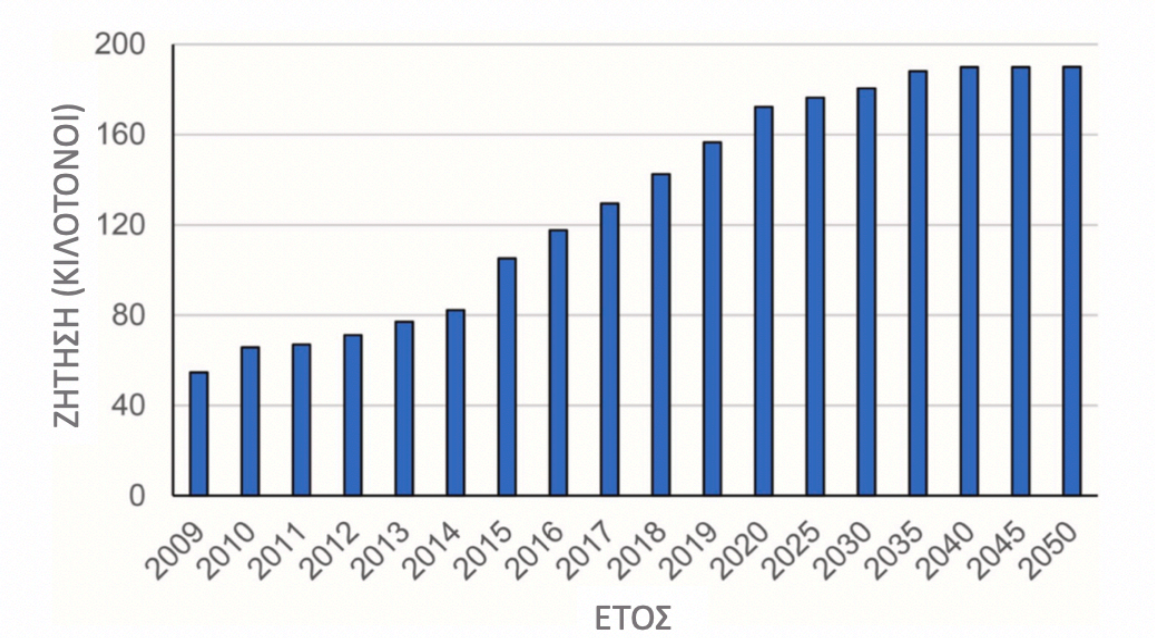
Επίσης η χρήση CFRPs στην αυτοκινητοβιομηχανία, έχει στόχο τη βελτίωση της απόδοσης και της εμφάνισης, μειώνοντας ταυτόχρονα το κόστος και το βάρος των τελικών προϊόντων που μπορεί να είναι αυτοκίνητα επιβατικά, σπορ ή φορτηγά. Η χρήση σύνθετων υλικών CFRP μπορεί επίσης να συμβάλει στη μεταφορά, μειώνοντας την κατανάλωση καυσίμου λόγω της ελαφριάς δομής και της αυξημένης χωρητικότητας φόρτωσης. Ως εκ τούτου, η χρήση των CFRP αποτελεί μία ελκυστική λύση και σε αυτόν τον τομέα. Χρησιμοποιούνται σε όλα τα μέρη του κύριου αμαξώματος, του πλαισίου, του εσωτερικού και της ανάρτησης των σημερινών αγωνιστικών αυτοκινήτων Formula-1. Στα συμβατικά αυτοκίνητα χρησιμοποιείται για πάνελ οροφής τα οποία είναι 5,5 kg ελαφρύτερα και δύο φορές παχύτερα από ένα συγκρίσιμο πάνελ από χάλυβα (BMW, Chevrolet), για καπό κινητήρα που έχει 5 kg λιγότερο βάρος από το τυπικό καπό καθώς επίσης και για πτερύγια στροβίλου του κινητήρα (Rolls-Royce).

Τέλος, χρησιμοποιούνται σε ιατρικές και αθλητικές εφαρμογές όπου απαιτείται υψηλή απόδοση, υψηλή ανθεκτικότητα και χαμηλό βάρος. Στον αθλητισμό χρησιμοποιούνται στην κατασκευή ρακετών σανίδων κ.α., και στην ιατρική σε εφαρμογές που απαιτούν και βιοσυμβατότητα όπως είδη ορθοπεδικής προσθετικής [49].

2. Μέθοδοι Ανακύκλωσης CFRPs

2.1 Εισαγωγή

Τα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας ενισχυμένα με ανθρακονήματα (CFRP) χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο σε ένα ευρύ φάσμα βιομηχανιών. Καθοδηγούμενη από νέους στόχους για χαμηλότερες εκπομπές CO_2 και την ανάγκη για χαμηλότερο βάρος των κατασκευών των οχημάτων, η ζήτηση για ίνες άνθρακα συνεχίζει διαρκώς να αυξάνεται, με τρέχοντα ετήσιο ρυθμό αύξησης περίπου 11% λόγω της αυξημένης ανάγκης για ελαφριά υλικά, και έχει υπολογιστεί ότι η συνολική παγκόσμια ζήτηση για ινών άνθρακα θα μπορούσε να φτάσει τους 117.000 τόνους το 2022. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 14, η ζήτηση για CFRPs έχει τριπλασιαστεί από το 2010 έως το 2020 και αναμένεται να ξεπεράσει τους 190.000 τόνους έως το έτος 2050.



Εικόνα 14. Παγκόσμια ζήτηση CFRPs σε κιλοτόνους ανά χρονιά [50]

Ωστόσο, η τόσο υψηλή ζήτηση θα αυξήσει δραματικά την ποσότητα των απορριμμάτων τους τα επόμενα χρόνια, εγείροντας ανησυχίες σχετικά με τη διαχείριση αυτών των σύνθετων προϊόντων στο τέλος της διάρκειας ζωής τους. Συγκεκριμένα για τα CFRPs που χρησιμοποιούνται αρκετά από την δεκαετία του 70’ και η διάρκεια ζωής τους είναι περίπου 50 χρόνια, η εκτεταμένη χρήση αρχίζει τώρα να δημιουργεί σοβαρά προβλήματα διάθεσης απορριμμάτων.

Στον τομέα των ανεμογεννητριών, για παράδειγμα, εκτιμάται ότι τα σωρευτικά απόβλητα συνθέτων ενισχυμένων με ίνες άνθρακα που χρησιμοποιούνται στη διαδικασία κατασκευής πτερυγίων ανεμογεννητριών θα φτάσουν τους 483.000 τόνους μέχρι το 2050 μόνο στην Ευρώπη. Παρόμοιες ανησυχίες έχουν επίσης εκφραστεί για τα σύνθετα εξαρτήματα στην αεροδιαστημική βιομηχανία όπου περίπου 6000 με 8000 αεροσκάφη θα φτάσουν στο τέλος της ζωής τους έως το 2030, δημιουργώντας σημαντική ποσότητα αποβλήτων.

Ένα σημαντικό μειονέκτημα των ινών άνθρακα είναι ότι η παραγωγή τους είναι μια δαπανηρή και ενεργοβόρα διαδικασία που έχει αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία μέσω της εκπομπής επικίνδυνων υποπροϊόντων. Η ενέργεια που απαιτείται για την παραγωγή τους καταναλώνει περίπου 198–595 MJ/kg. Εκτιμάται επίσης ότι έως το 2022, θα υπάρξει έλλειμμα στην προμήθεια ινών περίπου 24.000 τόνων παγκοσμίως, το οποίο μπορεί να καλυφθεί από ανακυκλωμένες ίνες υπό τον όρο ότι μπορούν να ξεπεραστούν οι προκλήσεις των τεχνολογιών ανακύκλωσης [50] [51].

Αν και τα CFRPs φτάνουν στο τέλος της ζωής τους, οι ίδιες οι ίνες άνθρακα γενικά διατηρούν τις ιδιότητές τους. Ως εκ τούτου, η προοπτική ανακύκλωσης σύνθετων υλικών CFRP χωρίς να καταστραφούν οι μηχανικές ιδιότητες και οι διαστάσεις των ινών άνθρακα παρουσιάζει μεγάλο εμπορικό ενδιαφέρον. Έτσι, τα τελευταία χρόνια έχει διεξαχθεί μεγάλος αριθμός μελετών για την αποκατάσταση των ινών από τα απόβλητα σύνθετα υλικά.

Επομένως, η πρόκληση που απομένει είναι πώς από τα CFRPs θα διαχωριστούν οι ίνες από την εποξειδική ρητίνη χωρίς να υποβαθμιστούν οι μηχανικές τους ιδιότητες και με ταυτόχρονη διατήρηση των διαστάσεων τους μέσω μιας όσο το δυνατόν περισσότερο φιλικής προς το περιβάλλον διαδικασίας [52].

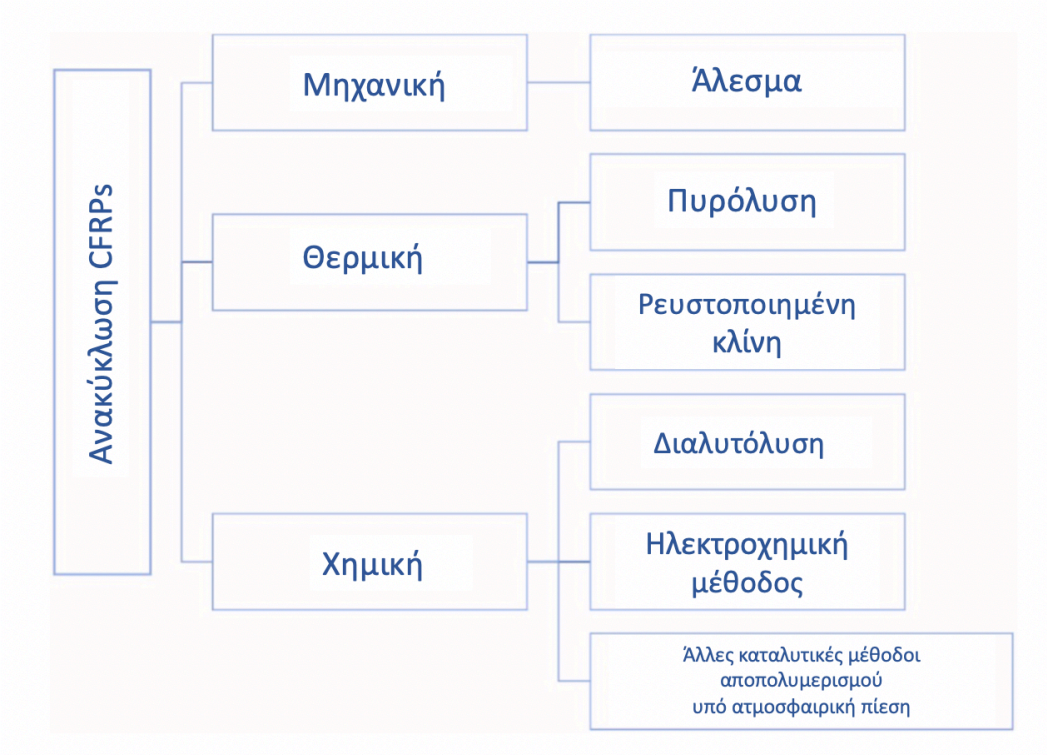
2.2 Προκλήσεις έως σήμερα

Η υγειονομική ταφή και η ανάκτηση της ενέργειας κατά την αποτέφρωση είναι δύο παραδοσιακές μέθοδοι επεξεργασίας αποβλήτων, με την πλειονότητα των αποβλήτων CFRPs να θάβονται επί του παρόντος σε χώρους υγειονομικής ταφής. Η ενέργεια που παράγεται από την αποτέφρωση είναι περίπου 30 MJ/kg για τα απόβλητα CFRP και οι δυνατότητες της ανακτώμενης ενέργειας εξαρτώνται από το ενεργειακό περιεχόμενο των υλικών και την απόδοση του αποτεφρωτήρα. Ωστόσο, και η αποτέφρωση και η υγειονομική ταφή δεν χαρακτηρίζονται ως μέθοδοι ανακύκλωσης δεδομένου ότι δεν περιλαμβάνουν ενέργειες ανάκτησης με τις οποίες τα απόβλητα να μπορούν να επαναμετατρέπονται σε προϊόντα, υλικά ή ουσίες με τους αρχικούς ή εναλλακτικούς σκοπούς [50]. Ωστόσο, προβλέπεται ότι αυτές οι παραδοσιακές προσεγγίσεις θα πρέπει να καταργηθούν σταδιακά λόγω ανησυχιών για ρύπανση, έλλειψης οικονομικής βιωσιμότητας και νέων νομικών προτύπων που επιβάλλονται σε χώρες σε όλο τον κόσμο. Επομένως, η καθιέρωση μιας βελτιστοποιημένης μεθόδου ανακύκλωσης σύνθετου υλικού CFRP είναι ζωτικής σημασίας για την προστασία του περιβάλλοντος και τη μεγιστοποίηση της χρήσης των υλικών και της ενεργειακής απόδοσης.

2.3 Μέθοδοι ανακύκλωσης CFRPs

Γενικά, μια κατάλληλη διαδικασία ανακύκλωσης θα πρέπει ιδανικά να είναι αποτελεσματική, φιλική προς το περιβάλλον, οικονομικά αποδοτική και με ελάχιστη επίδραση στο μήκος των ινών και τη συμβατότητα της επιφάνειας με τις νέες ρητίνες.

Η ανακύκλωση CFRP μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε τρεις ευρείες μεθόδους, δηλαδή μηχανικές, θερμικές και χημικές, οι οποίες χρησιμοποιούν την αντίστοιχη πηγή ενέργειας για να διαχωρίσουν τις ίνες άνθρακα από τη θερμοσκληρυνόμενη μήτρα. Βάση αυτού του διαχωρισμού, στην Εικόνα 15 γίνεται μία ταξινόμηση των μεθόδων ανακύκλωσης των CFRPs.



Εικόνα 15. Ταξινόμηση των κύριων μεθόδων ανακύκλωσης CFRPs

2.3.1 Μηχανική Ανακύκλωση - Άλεσμα

Η μηχανική επεξεργασία των σύνθετων υλικών CFRP είναι μια πρακτική τεχνική για τη διαχείριση των ολοένα και πιο μεγάλων όγκων αποβλήτων από ανθρακονήματα. Αυτή η μέθοδος βασίζεται κυρίως στον τεμαχισμό, τη σύνθλιψη, τη λείανση και το άλεσμα του σύνθετου μέρους σε μικρότερα κομμάτια τα οποία μπορούν στη συνέχεια να αλεσθούν περαιτέρω σε σκόνη. Για να γίνει αυτό, χρησιμοποιείται εξοπλισμός όπως μηχάνημα τεμαχισμού πολλαπλών αξόνων και μύλοι κοπής. Ο τεμαχισμός πολλαπλών αξόνων παράγει μεγάλα και ομοιόμορφα κομμάτια που ελέγχονται από την απόσταση μεταξύ των λεπίδων, το μέγεθος του κόσκινου κάτω από τις λεπίδες και τις ταχύτητες περιστροφής τους. Μετά την παραγωγή νιφάδων σύνθετων υλικών και την αφαίρεση τυχόν μεταλλικών μερών, τα τεμαχισμένα μέρη μπορούν στη συνέχεια να αλεσθούν σε σκόνη η οποία μπορεί να ανακατασκευαστεί μελλοντικά σε σύνθετο. Το κατώτερο άκρο του φάσματος μεγέθους είναι ουσιαστικά σκόνη και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πληρωτικό.

Για την αποτελεσματική μηχανική ανακύκλωση των σύνθετων υλικών με θερμοσκληρυνόμενη μήτρα, το μέγεθος των θραυσμάτων των αποβλήτων θα πρέπει να μειωθεί σε λιγότερο από 100 mm χρησιμοποιώντας μύλους σύνθλιψης χαμηλής ταχύτητας. Τα μεταλλικά μέρη και άλλες ακαθαρσίες μπορούν να διαχωριστούν σε αυτό το στάδιο. Στη συνέχεια, ένας μύλος σφυριού υψηλής ταχύτητας θα μειώσει περαιτέρω το μέγεθος των θραυσμάτων χρησιμοποιώντας ενέργειες κρούσης και διάτμησης. Έχει αποδειχθεί ότι η ποιότητα των ανακυκλωμένων προϊόντων και η ενέργεια που καταναλώνεται επηρεάζονται από τα διάκενα μεταξύ των λεπίδων της μηχανής, το πάχος των σύνθετων υλικών που τροφοδοτούνται και το μέγεθος του πλέγματος των κόσκινων. Το αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας θα είναι ένα μείγμα λεπτών ινών μήκους περίπου 2-20 mm, σκονών και χονδροειδών ανακυκλωμένων προϊόντων που περιέχουν πολυμερή σωματίδια με μέγεθος

κατά προσέγγιση <100 μm. Αυτά μπορούν να διαχωριστούν μέσω της διαδικασίας κοσκινίσματος σε διαφορετικά μεγέθη, λαμβάνοντας κομμάτια πλούσια σε ρητίνη και πλούσια σε ίνες. Ωστόσο, υπάρχουν περιορισμένες εφαρμογές για επαναχρησιμοποίηση και επί του παρόντος δεν υπάρχει αναπτυγμένη αγορά για αυτά τα προϊόντα. Μία από τις πιθανές εφαρμογές θα μπορούσε να είναι η εισαγωγή τους ως πληρωτικά σε σύνθετα υλικά, σκυρόδεμα, άσφαλτο ή επιστρώσεις, κάτι που γενικά θεωρείται ως αντιοικονομική ανακύκλωση.

Αν και υπάρχουν ορισμένα πλεονεκτήματα για τη μέθοδο μηχανικής ανακύκλωσης, όπως η γρήγορη επεξεργασία και η εύκολη κλιμάκωση, είναι μία διαδικασία που σπάει δραματικά το μήκος των ινών άνθρακα και παράγει κυρίως ίνες που περιέχουν υπολείμματα ρητίνης στην επιφάνειά τους, γεγονός που με τη σειρά του μειώνει την επαναχρησιμοποίησή τους σε νέα προϊόντα CFRC. Μειονέκτημα είναι γενικά η έλλειψη αγοράς, σε συνδυασμό με την χαμηλή αξία του παραγόμενου ανακυκλωμένου προϊόντος. Επίσης, λόγω της φθοράς που προκαλείται από τα CFRP κατά την ανακύκλωση, η επακόλουθη ζημιά στον εξοπλισμό επεξεργασίας συχνά αυξάνει το λειτουργικό κόστος της μηχανικής ανακύκλωσης, μειώνοντας έτσι το οικονομικό περιθώριο των ανακυκλωμένων προϊόντων, και συχνά την καθιστά μια αμφισβητήσιμη επιλογή όσον αφορά τη βιωσιμότητα. Επίσης, κίνδυνο για την υγεία και την ασφάλεια αποτελεί η σκόνη που απελευθερώνεται από την άλεση, η οποία μπορεί να μετριαστεί με κατάλληλους μηχανικούς ελέγχους, χρήση ατομικού προστατευτικού εξοπλισμού αλλά και καλό αερισμό.

Ωστόσο η μηχανική διαδικασία άλεσης είναι μη τοξική, δεν παράγει επικίνδυνα αέρια και μπορεί να πραγματοποιηθεί σε θερμοκρασία δωματίου. Πιο πρόσφατα, τα ανακυκλωμένα CFRC που προέρχονται από μηχανική επεξεργασία επαναχρησιμοποιήθηκαν ως ενισχυτικά συστατικά στους εποξειδικούς αφρούς, όπου παρουσίασαν πολύ υψηλή επίδραση. Η προσθήκη 10% κατά βάρος ανακυκλωμένων προϊόντων, χωρίς διαχωρισμό των πλούσιων σε ίνες και των πλούσιων σε ρητίνη συστατικών, στον εποξειδικό αφρό οδήγησε σε 98% και 75% βελτίωση του συντελεστή θλίψης και της αντοχής, αντίστοιχα [50] [51] [53] .

2.3.2 Χημική ανακύκλωση

Οι χημικές και οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι ανακύκλωσης CFRP χρησιμοποιούν χημικές ενώσεις, καταλύτες ή διαλύτες ως κυρίαρχο μέρος της διαδικασίας και συχνά λειτουργούν σε πιέσεις περιβάλλοντος. Οι χημικές μέθοδοι περιλαμβάνουν παραδοσιακά διαλύματα διαλυτών, όπου ο διαλύτης αντιδρά με τη σύνθετη ρητίνη και την αφαιρεί. Η πολυμερική ρητίνη αποσυντίθεται σε σχετικά μεγάλα ολιγομερή και οι ίνες άνθρακα, οι οποίες παραμένουν αδρανείς, μπορούν να συλλεχθούν. Οι μηχανικές ιδιότητες των ανακυκλωμένων ινών άνθρακα που λαμβάνονται μέσω χημικής διεργασίας μπορεί να είναι περίπου το 90% της ίνας αναφοράς. Ωστόσο, το αυξημένο κόστος του αντιδραστηρίου και η παραγωγή τεράστιων επικίνδυνων αερίων είναι η μεγαλύτερη πρόκληση για την ανακύκλωση ινών άνθρακα μέσω χημικών διεργασιών.

Οι μέθοδοι ηλεκτροχημικής ανακύκλωσης χρησιμοποιούν υψηλά ηλεκτρικά ρεύματα για την αποσύνθεση των συστατικών CFRP, ενώ οι μέθοδοι καταλυτικού αποπολυμερισμού είναι επίσης αποτελεσματικές σε περιβαλλοντική πίεση για την επίτευξη υψηλού βαθμού καθαρών, χωρίς υπολείμματα ινών άνθρακα.

2.3.2.1 Διαλυτόλυση με χρήση υπερκρίσιμων διαλυτών

Η διαλυτόλυση (solvolysis) χρησιμοποιεί διαλύτες ή θερμαινόμενους διαλύτες για την αποσύνθεση της θερμοσκληρυνόμενης μήτρας για τον διαχωρισμό των ινών από τη μήτρα. Ως μέθοδος προσφέρει πολλούς τρόπους ανακύκλωσης λόγω της διαθεσιμότητας ενός ευρέος φάσματος διαλυτών σε συνδυασμό με διαφορετικές μεταβλητές επεξεργασίας, όπως είναι η θερμοκρασία και η πίεση, και συχνά σε συνδυασμό με έναν καταλύτη.

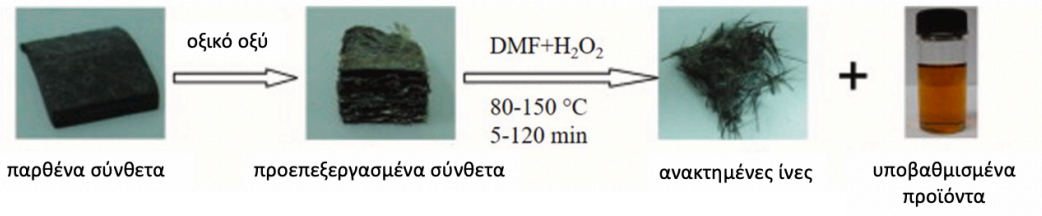
Τα τελικά προϊόντα θα είναι ίνες, ανόργανα πληρωτικά και διαλυμένες αποπολυμερισμένες ρητίνες και μονομερή. Για το σκοπό αυτό, έχουν χρησιμοποιηθεί σχεδόν κρίσιμοι και υπερκρίσιμοι διαλύτες, όπως νερό, αλκοόλες, αμμωνία, οργανικοί διαλύτες σε διαφορετικές θερμοκρασίες και πιέσεις, όπου έχει αναφερθεί η απόδοση αφαίρεσης ρητίνης μεταξύ 95 και 100%. Τα υπερκρίσιμα ρευστά έχουν ορισμένα χαρακτηριστικά όπως πυκνότητα σαν αυτή των υγρών, ιξώδες όπως των αερίων, ικανότητα διάλυσης και υψηλή διαχυτικότητα, τα οποία όλα μπορούν να βοηθήσουν στην ανακύκλωση του CFRC.

Η διαδικασία χημικής ανακύκλωσης μπορεί να παράγει μακριές ανακυκλωμένες ίνες άνθρακα χωρίς υπολείμματα στην επιφάνεια, συνεπώς μπορούν να ληφθούν υψηλής ποιότητας ίνες με ελάχιστη μείωση στις μηχανικές τους ιδιότητες. Σε σύγκριση με την πυρόλυση, χρησιμοποιεί χαμηλότερη θερμοκρασία για την επεξεργασία και δημιουργεί καθαρότερες και μακρύτερες ανακυκλωμένες ίνες.

Μερικά από τα κύρια πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι i) η απόκτηση καθαρών ινών χωρίς σημαντική υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων, ii) η διατήρηση του μήκους των ινών που τροφοδοτούνται στους αντιδραστήρες και iii) ο γρήγορος και επιλεκτικός αποπολυμερισμός. Ωστόσο, αυτή η διαδικασία ανακύκλωσης είναι δαπανηρή καθώς απαιτεί συγκεκριμένους τύπους αντιδραστήρων και εγκαταστάσεων ικανών να λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις, καθώς και παρουσία διαβρωτικών μέσων. Ως αποτέλεσμα, η συνολική βιομηχανική ετοιμότητα της διαλυτόλυσης έχει αξιολογηθεί ότι είναι μικρότερη από αυτή των μεθόδων θερμικής και μηχανικής ανακύκλωσης [50] [51].

2.3.2.2 Χημικές μέθοδοι ανακύκλωσης χαμηλής θερμοκρασίας

Η χρήση υπερκρίσιμων ρευστών απαιτεί συγκεκριμένες εγκαταστάσεις για τον έλεγχο της θερμοκρασίας και της πίεσης, καθιστώντας την μια δαπανηρή και ενεργοβόρα διαδικασία. Ως εκ τούτου, ορισμένες ερευνητικές μελέτες ανακύκλωσης CFRC έχουν επικεντρωθεί στην ανάπτυξη ευκολότερων πειραματικών συνθηκών για χημική αποδόμηση των CFRC, χρησιμοποιώντας προκατεργασίες, οξέα ή άλλους τύπους διαλυτών μαζί με καταλύτες. Αυτή η ομάδα πειραμάτων βασίστηκε κυρίως στη χρήση οξειδωτικών χημικών ουσιών σε συνδυασμό με θερμότητα, καταλύτες, οξέα και διογκωτικούς παράγοντες μεταξύ άλλων. Ωστόσο, υπάρχουν ανησυχίες σχετικά με τη δυνατότητα εφαρμογής καθεμιάς από αυτές τις μεθόδους για εφαρμογές βιομηχανικής κλίμακας. Η προκατεργασία χρησιμοποιείται συνήθως ως προσέγγιση για την πρόκληση διόγκωσης της σύνθετης δομής και τη διευκόλυνση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ καταλυτών ή οξειδωτικών παραγόντων. Οι καταλύτες θα πρέπει να διαχέονται στο διασυνδεδεμένο δίκτυο, διασπώντας τους χημικούς δεσμούς στις σκληρυμένες ρητίνες. Ισχυρά οξέα και αλκαλικά μέσα έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως λόγω της ικανότητάς τους να προάγουν τη χημική υποβάθμιση του δικτύου. Οξειδωτικές χημικές ουσίες όπως το H_2O_2, έχουν αναφερθεί ως αποτελεσματικές στην ενεργοποίηση της διαδικασίας αποδόμησης των θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών. Παρακάτω παρουσιάζεται ένα παράδειγμα χημικής ανακύκλωσης CFRP [51].



Εικόνα 16. Η χημική αποσύνθεση της εποξειδικής ρητίνης με συνδυασμό οξικού οξέος, διμεθυλομεθαναμιδίου (DMF) και υπεροξειδίου του υδρογόνου [51]

2.3.2.3 Ηλεκτροχημική ανακύκλωση

Η μέθοδος κατακερματισμού υψηλής τάσης της ηλεκτροχημικής ανακύκλωσης χρησιμοποιεί παλμικές ηλεκτρικές εκκενώσεις για τη διάσπαση στερεού υλικού. Ένας ηλεκτρικός παλμός υψηλής τάσης δημιουργείται μεταξύ των ηλεκτροδίων και μεταφέρεται μέσω των υλικών στο δοχείο. Η υψηλή κατανάλωση ενέργειας είναι ο μεγαλύτερος περιοριστικός παράγοντας δεδομένου ότι το 75-80% της ενέργειας εισάγεται στο δοχείο επεξεργασίας αντί για τα απόβλητα. Έχει διεξαχθεί έρευνα για τη σύγκριση της μηχανικής ανακύκλωσης με μεθόδους κατακερματισμού υψηλής τάσης. Αυτή η μέθοδος παράγει μεγαλύτερες και καθαρότερες ανακυκλωμένες ίνες από τη μηχανική ανακύκλωση, ωστόσο, η ενέργεια που καταναλώνεται είναι 2,6 φορές μεγαλύτερη από αυτή που χρησιμοποιείται κατά την μηχανική επεξεργασία [50] [51].

2.3.3 Θερμική ανακύκλωση

Σε αυτή τη μέθοδο, οι ενσωματωμένες ίνες απελευθερώνονται από τις διασυνδεδεμένες πολυμερικές μήτρες μέσω θερμικής επεξεργασίας που αποικοδομεί τη μήτρα του πολυμερούς. Οι δύο κύριες προσεγγίσεις για την ανάκτηση των ινών άνθρακα είναι οι μέθοδοι πυρόλυσης και ρευστοποιημένης κλίνης.

2.3.3.1 Πυρόλυση

Η πυρόλυση είναι μια διαδικασία θερμικής αποσύνθεσης που εκτελείται σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου χωρίς οξυγόνο, όπου το θερμοσκληρυνόμενο σύνθετο υλικό θερμαίνεται σε θερμοκρασία μεταξύ 400-1000 ^{o}C επιτρέποντας την ανάκτηση μακρών ινών άνθρακα οι οποίες παρουσιάζουν αντοχή σε εφελκυσμό σε ποσοστό 50-85% των ινών άνθρακα αναφοράς. Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης, η αποσυντιθέμενη μήτρα ρητίνης απομακρύνεται από το ύφασμα ινών, παράγοντας ως προϊόντα αέρια, λάδι, πίσσα και πυρολυτικό άνθρακα (char).

Απαιτείται μετά-πυρόλυση (post-pyrolysis) του ανακυκλωμένου υλικού σε περιβάλλον αέρα για την απομάκρυνση των υπολειμμάτων πυρολυτικού άνθρακα και τη λήψη καθαρών ινών για επαναχρησιμοποίηση. Συνήθως, οι πολυεστερικές ρητίνες απαιτούν χαμηλότερη θερμοκρασία για την πλήρη μετατροπή, αλλά οι εποξειδικές ρητίνες απαιτούν υψηλότερη θερμοκρασία για την αποσύνθεση. Τα κριτήρια επιλογής για τη θερμοκρασία επεξεργασίας εξαρτώνται από το βαθμό μετατροπής της ρητίνης ο οποίος αποκλείει την σημαντική απώλεια μηχανικών ιδιοτήτων των ινών οπλισμού. Σύμφωνα με την μελέτη του Giorgini,

περαιτέρω οξειδωτική επεξεργασία στους 500 °C και για 50 λεπτά ή στους 600 °C για 20 λεπτά ήταν αρκετή για την λήψη καθαρών ινών.

Θα γίνει περαιτέρω ανάλυση της πυρόλυσης στην συνέχεια σε ξεχωριστή ενότητα καθώς αποτελεί ένα από τα βασικότερα αντικείμενα μελέτης στην παρούσα εργασία.

2.3.3.2 Ανακύκλωση ρευστοποιημένης κλίνης

Η θερμική επεξεργασία ρευστοποιημένης κλίνης βρίσκεται υπό ανάπτυξη από τη δεκαετία του 2000 και είναι πλέον λειτουργική σε πιλοτική κλίμακα. Τα σύνθετα απόβλητα μετά τον τεμαχισμό σε τυπικά 6–20 mm, τροφοδοτούνται σε στρώμα πυριτικής άμμου (με μέγεθος <1 mm) που ρευστοποιείται από ένα ρεύμα θερμού αέρα σε θερμοκρασία μεταξύ 450 και 550 °C (ανάλογα με τον τύπο του πολυμερούς) και υπό πίεση 10–25 kPa. Υπό αυτές τις συνθήκες, η μήτρα πολυμερούς απομακρύνεται σε μεγάλο βαθμό, απελευθερώνοντας καθαρές χνουδωτές ίνες διαφορετικού μήκους και προσανατολισμού. Η θερμοκρασία αντίδρασης επιλέγεται για να διασφαλίσει την αποσύνθεση της θερμοσκληρυνόμενης μήτρας χωρίς σημαντική υποβάθμιση των ινών. Οι ίνες στη συνέχεια μεταφέρονται σε έναν δευτερεύοντα θάλαμο μέσω της ροής του αέρα αφήνοντας πίσω τους άλλα πληρωτικά και πρόσθετα για να υποβληθούν σε μια διαδικασία οξείδωσης και να οξειδωθούν πλήρως τα υπολείμματα πολυμερούς. Τα αέρια που απελευθερώνονται από τη μήτρα υποβάλλονται σε καύση για να οξειδωθούν τα παραπροϊόντα.

Όσον αφορά τις μηχανικές ιδιότητες, οι ανακυκλωμένες ίνες ανακτούν το 10 – 75 % της αντοχής σε εφελκυσμό των ινών αναφοράς. Ωστόσο, αυτή η θερμική διαδικασία έχει δείξει περιορισμένη επίδραση σε άλλες ιδιότητες των ινών όπως η ακαμψία και η επιφανειακή περιεκτικότητα σε οξυγόνο. Έχει αναφερθεί ότι μέσω αυτής της διαδικασίας ανακύκλωσης ορισμένες από τις επιφανειακές υδροξυλομάδες στις ίνες μπορούν να μετατραπούν σε καρβονυλικές (C=O) και καρβοξυλικές ομάδες (–COOH) λόγω της εφαρμοζόμενης θερμότητας.

Οι κύριοι κίνδυνοι για την υγεία από την εργασία αυτή είναι το ρυπογόνο αέριο, η παρουσία οργανικών διαλυτών και η χρήση υψηλής ενέργειας, ανάλογα με τις συνθήκες ανακύκλωσης. Συνολικά, η επαναχρησιμοποίηση ανακυκλωμένων ινών άνθρακα ρευστοποιημένης κλίνης είναι ανταγωνιστική λόγω των σχετικά χαμηλών περιβαλλοντικών επιπτώσεών τους.

Ακολουθεί μία σχηματική αναπαράσταση αυτής της διαδικασίας ανακύκλωσης καθώς και της κυκλικής χρήσης των ανακυκλωμένων ινών σε εφαρμογές αεροναυπηγικής [50] [51].

Εικόνα 17. Ανακύκλωση με την μέθοδο ρευστοποιημένης κλίνης και χρήση ανακυκλωμένων ινών άνθρακα [51]

2.3.4 Σύγκριση ινών άνθρακα από κάθε μέθοδο

Από τις διαδικασίες ανακύκλωσης CFRPs ανακτώνται κυρίως ίνες άνθρακα για περαιτέρω επαναχρησιμοποίηση, και παρακάτω φαίνεται η μορφή των ανακτώμενων ινών μετά από κάθε μέθοδο επεξεργασίας.

Εικόνα 18. Προ επεξεργασμένες ίνες με σκοπό την ανακύκλωση [54]

Ακολουθεί πίνακας με τα ποσοστά διατήρησης της αντοχής σε εφελκυσμό των ανακτημένων ινών άνθρακα με διαφορετικές διαδικασίες ανακύκλωσης.

Πίνακας 4. Ποσοστά διατήρησης αντοχής σε εφελκυσμό των ανακτημένων ινών [50]

Τεχνολογία ανακύκλωσης	Ποσοστό διατήρησης αντοχής σε εφελκυσμό των ανακτημένων ινών (%)
Πυρόλυση	15 - 98
Διαλυτόλυση	94 - 98
Ρευστοποιημένη κλίνη	82
Μηχανική ανακύκλωση	50 - 65

2.4 Πυρόλυση και μετά-πυρόλυση συνθέτων CFRPs

2.4.1 Θεωρία

Όσον αφορά τα σύνθετα με ίνες άνθρακα και θερμοσκληρυνόμενη μήτρα, η μη αναστρέψιμη διασταυρούμενη δομή των δεύτερων οδηγεί σε σημαντικές δυσκολίες στην ανάκτηση των ινών και του θερμοσκληρυνόμενου πολυμερούς, καθώς αφού έχουν υποστεί σκλήρυνση, δεν μπορούν να λιώσουν, να αναδιαμορφωθούν και να επεξεργαστούν εκ νέου. Η χημική αποδόμηση των διασυνδεδεμένων θερμοσκληρυνόμενων δικτύων συμβαίνει υπό ακραίες χημικές ή υψηλής θερμοκρασίας συνθήκες αντίδρασης, οι οποίες μπορούν επίσης να προκαλέσουν βλάβη στις ανακτημένες ίνες άνθρακα [50].

Για αυτόν τον λόγο μια βιώσιμη διαδικασία ανακύκλωσης που θα μπορούσε να ανακτήσει τις ίνες και να αναδημιουργήσει το σύνθετο σε συνδυασμό με ανακυκλωμένες ίνες φαίνεται απαιτητική και ελκυστική. Όπως παρουσιάστηκε στο 2.3, οι έρευνες σχετικά με την ανακύκλωση σύνθετων υλικών έχουν εντοπίσει έναν μεγάλο αριθμό διαδρομών που έχουν τη δυνατότητα να είναι τεχνολογικά, περιβαλλοντικά και οικονομικά εφικτές. Από αυτές, η διαδικασία της πυρόλυσης εμφανίστηκε ως η πιο αξιόπιστη και αποτελεσματική από την άποψη της ανάκτησης ενέργειας και υλικών. Επίσης, είναι μία διαδικασία που έχει προχωρήσει αρκετά σε βιομηχανικό επίπεδο τα τελευταία χρόνια.

Η πυρόλυση περιλαμβάνει την διάσπαση της πολυμερικής μήτρας σε περιβάλλον αδρανούς αερίου, ατμοσφαιρικής πίεσης και σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται σε ένα θερμοκρασιακό εύρος των 350^{o}C – 700 ^{o}C. Με την αποσύνθεση της μήτρας, μένει το στερεό προϊόν που είναι οι ίνες άνθρακα, και παράγονται έλαια (π.χ. βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο και φαινόλες), αέριο (H_2, CH_4, CO, CO_2, N_2, C_xH_y) και πολυαρωματικός πυρολιτικός άνθρακας (char). Τα παραγόμενα υγρά και αέρια έχουν διάφορα μοριακά βάρη και λόγω της υψηλής θερμιδικής τους αξίας, μπορούν να συλλεχθούν και να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμο ή ως δευτερεύοντες πόροι για διάφορα στάδια παραγωγής. Η πυρόλυση είναι μια βιώσιμη προσέγγιση ικανή να παράγει ανακυκλωμένες ίνες άνθρακα σε μεγάλη κλίμακα. Υπολογίζεται ότι η συνολική κατανάλωση ενέργειας σε αυτή τη μέθοδο είναι περίπου 10–50% της συνολικής ενέργειας που απαιτείται για την παραγωγή παρθένων ινών (virgin carbon fibers - vCF) [51].

Όσον αφορά την ποσότητα των παραγόμενων ουσιών, εξαρτώνται κυρίως από την ταχύτητα της πυρόλυσης (αργή ή γρήγορη) αλλά και από τη θερμοκρασία και τον χρόνο της πυρόλυσης. Οι χαμηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης οδηγούν στην παραγωγή περισσότερων υγρών προϊόντων, ενώ οι υψηλότερες θερμοκρασίες αποδίδουν περισσότερα αέρια προϊόντα.

Οι ανακτώμενες επιφάνειες των ινών καλύπτονται με τον στερεό άνθρακα (char) και για αυτό κρίνεται απαραίτητη μία επιπρόσθετη επεξεργασία, η λεγόμενη μετά-πυρόλυση (post-pyrolysis treatment). Πρόκειται για μία δεύτερη πυρόλυση η οποία όμως γίνεται σε οξειδωτικές συνθήκες, παρουσία οξυγόνου ώστε να καεί ο στερεός άνθρακας και να ανακτηθούν καθαρές ίνες. Αυτή η διαδικασία είναι αναγκαία για τον καθαρισμό της επιφάνειας των ινών πριν από τον επανασυνδυασμό της ανακτημένης ίνας με θερμοσκληρυνόμενα ή θερμοπλαστικά υλικά προς την επαναδημιουργία συνθέτων. Ωστόσο, αυτή η διαδικασία καταπονεί επιπλέον τις ίνες υποβαθμίζοντας ως ένα σημείο τις μηχανικές τους ιδιότητες, καθώς εμφανίζουν μειωμένη αντοχή σε εφελκυσμό, και μέτρο ελαστικότητας [55].

Αυτό μπορεί να ελαχιστοποιηθεί ωστόσο, μέσω της βελτιστοποίησης των συνθηκών λειτουργίας, όπως οι θερμοκρασίες πυρόλυσης και μετά-πυρόλυσης, ο χρόνος παραμονής και το περιβάλλον που επιλέγεται για να γίνει η πυρόλυση. Είναι γεγονός ότι τα προκύπτοντα σύνθετα υλικά που παράγονται από ανακυκλωμένες ίνες άνθρακα τείνουν να έχουν κατώτερες συνολικές μηχανικές ιδιότητες σε σύγκριση με τα σύνθετα που φτιάχνονται από ίνες αναφοράς. Επίσης, ορισμένα χαρακτηριστικά όπως η κρυσταλλικότητα, το κολλάρισμα και οι ακαθαρσίες μπορεί να διαφέρουν σε καθεμία από τις ανακτημένες ίνες. Στα CFRP που περιέχουν πολλαπλά στρώματα ινών, εμφανίζονται διαφορές στα χαρακτηριστικά κάθε στρώσης ανάλογα με την τοποθέτηση της στο σύνθετο. Στα υφάσματα που βρίσκονται στα εσωτερικά μέρη του συνθέτου εξακολουθούν να περιέχονται κάποια υπολείμματα ρητίνης, ενώ στα εξωτερικά γίνεται καλύτερη απομάκρυνση λόγω μεγαλύτερης έκθεσης στην θέρμανση.

Ως εκ τούτου, οι ανακυκλωμένες ίνες που λαμβάνονται μέσω αυτής της μεθόδου δεν έχουν προταθεί ακόμη ως υποκατάστατο των καινούριων ινών, καθώς τα ανακυκλωμένα σύνθετα υλικά είναι καταλληλότερα για μη δομικές εφαρμογές (πάνελ στην αυτοκινητοβιομηχανία, αθλητικό εξοπλισμό κ.ά.) [55].

Θα πρέπει να αναπτυχθεί μια κατάλληλη, αποτελεσματική και χαμηλού κόστους διαδικασία ανάκτησης ινών σε συνδυασμό με την κατάλληλη διαδικασία ανακατασκευής για την επίτευξη των ιδιοτήτων και της απόδοσης των αρχικών ινών.

2.4.2 Συγκριτική μελέτη συνθηκών πυρόλυσης

Όπως προαναφέρθηκε, η μέθοδος ανακύκλωσης με πυρόλυση περιλαμβάνει την θερμική αποικοδόμηση της μήτρας και την πρόσθετη οξείδωση του υλικού, τα οποία επηρεάζουν την χημεία της επιφάνειας και τις μηχανικές ιδιότητες των ινών.

Για την ορθή μελέτη της πυρόλυσης, εξετάζονται παράγοντες όπως ο τύπος αντιδραστήρα, η βιομηχανία μελλοντικής αξιοποίησης των ινών, οι λειτουργικές συνθήκες της πυρόλυσης (θερμοκρασία και διάρκεια πυρόλυσης), η διαδικασία μετά-πυρόλυσης (post-pyrolysis treatment) και οι αποδόσεις των προϊόντων της. Από αυτές, η πιο σημαντική παράμετρος που καθορίζει και την ποιότητα των ανακτημένων ινών είναι η θερμοκρασία που χρησιμοποιείται για την πυρόλυση και την μετά-πυρόλυση της ίνας.

Βιβλιογραφικά έχουν μελετηθεί εκτενώς οι κατάλληλες συνθήκες της διαδικασίας της πυρόλυσης προκειμένου να επιτευχθεί το επιθυμητό αποτέλεσμα.

Παρακάτω γίνεται μία αναφορά σε διαφορετικές συνθήκες που έχουν βρεθεί ως οι καταλληλότερες για την ανάκτηση των ινών άνθρακα μέσω της πυρόλυσης και της μετά-πυρόλυσης από σύνθετα με μήτρα εποξειδικής ρητίνης, σύμφωνα με βιβλιογραφικές μελέτες:

Πειράματα πυρόλυσης πραγματοποιήθηκαν από την ομάδα του Mazzocchetti [56] σε φούρνο που λειτουργούσε υπό αδρανείς συνθήκες αζώτου. Το σύστημα θερμάνθηκε με ρυθμό 8 °C/min έως την επιθυμητή θερμοκρασία που ήταν οι 500 °C και έμεινε σε αυτήν την θερμοκρασία για έναν συνολικό χρόνο παραμονής 2.5 ωρών. Το στερεό υπόλειμμα που ανακτήθηκε στο τέλος της διαδικασίας αποτελούνταν από ένα ινώδες υλικό με ανθρακούχο στρώμα (char) το οποίο στην συνέχεια χρειάστηκε να αφαιρεθεί με την διαδικασία μετά-πυρόλυσης. Σύμφωνα με το πείραμα, οι καταλληλότερες συνθήκες είναι στους 500^{o}C για 60 λεπτά ή στους 600^{o}C για χρόνο 20 λεπτών.

Η ερευνητική ομάδα του Yatim [57] προτείνει να γίνει πυρόλυση σε τρία στάδια, σύμφωνα με αποτελέσματα TGA που έγιναν για να κατανοηθεί η συμπεριφορά της θερμικής αποσύνθεσης των CFRPs. Αρχικά προτείνεται μία πυρόλυση σε ένα εύρος θερμοκρασιών 250-425 ^{o}C και σε αδρανές περιβάλλον καθώς αυτές οι συνθήκες οδήγησαν σε σημαντική αποσύνθεση των συστατικών της εποξειδικής ρητίνης. Στην συνέχεια, προτείνεται θερμική αποσύνθεση σε θερμοκρασίες 420-500^{o}C σε μίγμα αδρανούς/οξειδωτικού περιβάλλοντος, όπου παράγεται καθαρότερη ίνα άνθρακα με μεγαλύτερη μείωση εποξειδικής ρητίνης. Τέλος, μελέτησαν ως βέλτιστες συνθήκες μετά-πυρόλυσης τους 550, 600 και 650 ^{o}C και προχώρησαν στην σύγκριση τους. Από την μορφολογική ανάλυση εξάχθηκε το συμπέρασμα ότι υψηλότερη τελική θερμοκρασία πυρόλυσης (600°C και 650°C) ανέκτησε ανακυκλωμένες ίνες με πολλά σπασμένα υπολείμματα και με υποβάθμιση της επιφάνειας τους, σε σύγκριση με χαμηλότερη τελική θερμοκρασία πυρόλυσης (550°C) που συνέβαλε σε πιο ανθεκτική, σκληρή και καθαρή επιφάνεια. Ακόμα, εμφανίστηκε μεγαλύτερο στερεό υπόλειμμα κατά την πυρόλυση στις υψηλότερες θερμοκρασίες, γεγονός που αποδεικνύει ανεπιτυχή διαχωρισμό των ανακυκλωμένων ινών λόγω της δημιουργίας πυρολυτικού άνθρακα. Έτσι, η χαμηλή τελική θερμοκρασία θέρμανσης (550 ^{o}C) είχε ως αποτέλεσμα πιο αποτελεσματική αφαίρεση εποξειδικής ρητίνης με ταυτόχρονη διατήρηση της δομής των ινών άνθρακα. Σύμφωνα με εικόνες SEM, φάνηκε ότι οι ανακυκλωμένες ίνες που μετά-πυρολύθηκαν στους περίπου 540 ^{o}C ήταν καθαρές και λείες, και υπήρξε απομάκρυνση σχεδόν 100% της εποξειδικής ρητίνης.

Η ομάδα του Hadigheh [58] κατέληξε ότι οι βέλτιστες συνθήκες για την ανάκτηση ινών είναι μία πρώτη πυρόλυση στους 425^{o}C σε αδρανές περιβάλλον, και μία δεύτερη σε οξειδωτικό περιβάλλον στους 550^{o}C με ρυθμό θέρμανσης 10 ^{o}C/min, χωρίς να αναφέρεται ο κατάλληλος χρόνος παραμονής του υλικού σε αυτές τις θερμοκρασίες. Αναφέρεται ότι σε αυτές τις συνθήκες οι ίνες υφίστανται την λιγότερη καταπόνηση.

Σύμφωνα με τον Limburg [59] βρέθηκε ότι απομακρύνεται αποτελεσματικά η ρητίνη με μία πυρόλυση σε αδρανές περιβάλλον στους 600 ^{o}C και απαιτείται μία μετά-πυρόλυση στους 400 ^{o}C σε οξειδωτική ατμόσφαιρα και για δύο ώρες ώστε να ανακτηθούν καθαρές οι ίνες χωρίς πυρολυτικό άνθρακα. Προτείνονται οι 400 ^{o}C και σχετικά μικρός χρόνος μετά-πυρόλυσης διότι η θερμοκρασία και ο χρόνος παραμονής του υλικού στον αντιδραστήρα είναι κρίσιμης σημασίας για τις τελικές μηχανικές ιδιότητες των ανακυκλωμένων ινών άνθρακα. Μεγάλες θερμοκρασίες και μεγάλοι χρόνοι παραμονής σε αυτές οδηγούν σε καταστροφή των ινών.

Από τον Meyer [15] βρέθηκε ως κατάλληλη μέθοδος μία πρώτη πυρόλυση σε αδρανές περιβάλλον αζώτου στους 550 ^{o}C και για 2 ώρες, ώστε να απομακρυνθεί αρχικά η ρητίνη και στην συνέχεια αφού το υλικό «κρυώσει» κάτω από 200 ^{o}C, μία μετά-πυρόλυση σε περιβάλλον αέρα στους 550 ^{o}C για την απομάκρυνση του πυρολυτικού άνθρακα.

Από πειράματα της ομάδας του Greco [60] προτείνεται πυρόλυση στους 550 ^{o}C για 20 λεπτά, και μία μετά-πυρόλυση στους 550 ^{o}C και για 90 λεπτά.

Σύμφωνα με την μελέτη του Giorgini [61] για την ανάκτηση ινών άνθρακα γίνεται αρχικά μία πυρόλυση στους 450-600 ^{o}C για 150 λεπτά και στην συνέχεια μία μετά-πυρόλυση στους 500 ή 600 ^{o}C σε οξειδωτική ατμόσφαιρα.

Η ομάδα του Lefeuvre [62] επιλέγει ως συνθήκες πυρόλυσης τους 550 ^{o}C σε αδρανή ατμόσφαιρα για να επιτευχθεί πλήρης διαχωρισμός ίνας/μήτρας και να αποτραπεί η υποβάθμιση των ινών σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Σύμφωνα με τον Naqvi [55] η πυρόλυση πραγματοποιείται σε θερμοκρασία 500 - 700 ^{o}C και στην συνέχεια μετά-πυρόλυση παρουσία αέρα, στους 500 – 600°C που αναγνωρίστηκε ως το κατάλληλο εύρος θερμοκρασίας για την οξείδωση του πυρολυτικού άνθρακα και τον καθαρισμό της επιφάνειας των ινών χωρίς υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων.

Ακολουθεί συγκεντρωτικός πίνακας με τις προτεινόμενες συνθήκες:

Πίνακας 5. Συγκεντρωτικός πίνακας με προτεινόμενες συνθήκες πυρόλυσης και μετά-πυρόλυσης

Βιβλιογραφία	Συνθήκες	
	Πυρόλυσης	Μετά-πυρόλυσης
Mazzocchetti et al	500 °C για 2.5 h	500 °C για 60 min 600 °C για 20 min
Yatim et al	Πρώτα 250 - 425 °C και μετά 420 – 500 °C	540 °C
Hadigheh et al	425 °C	550 °C
Limburg et al	600 °C	400 °C
Meyer et al	550 °C για 2 h	550 °C
Greco et al	550 °C για 20 min	550 °C για 90 min
Giorgini et al	450-600 °C για 150 min	500 ή 600 °C
Lefeuvre et al	550 °C	-
Naqvi et al	500 - 700 °C	500 – 600°C

Από τα παραπάνω αποτελέσματα εξάγεται το συμπέρασμα ότι οι βέλτιστες συνθήκες πυρόλυσης των συνθέτων υλικών για την ανάκτηση ινών άνθρακα είναι περίπου στο εύρος 420 – 600 °C, ενώ η μετά-πυρόλυση στο εύρος 400 – 600 °C. Η θερμοκρασία T = 700 °C θεωρείται υψηλή και πιθανώς να καταστρέψει μηχανικά τις ίνες, επομένως δεν εντάσσεται στα όρια. Για την μετά-πυρόλυση φαίνεται ότι προτιμάται περισσότερο μία θερμοκρασία κοντά στους 500 – 550 °C, με τους 600 °C να φαίνονται μία υψηλή θερμοκρασία που σε οξειδωτικό περιβάλλον θα καταπονήσει και θα οξειδώσει περισσότερο από το επιθυμητό τις ίνες.

Στην παρούσα εργασία αναζητούνται οι βέλτιστες συνθήκες κατά τις οποίες πυρολύεται ένα σύνθετο υλικό με θερμοσκλυρονόμενη μήτρα ενισχυμένη με ίνες άνθρακα, έτσι ώστε να απομακρυνθεί η ρητίνη από το υλικό και οι ίνες να διατηρήσουν όσο το δυνατόν περισσότερο τις καλές αρχικές μηχανικές τους ιδιότητες.

3. Σκοπός της εργασίας

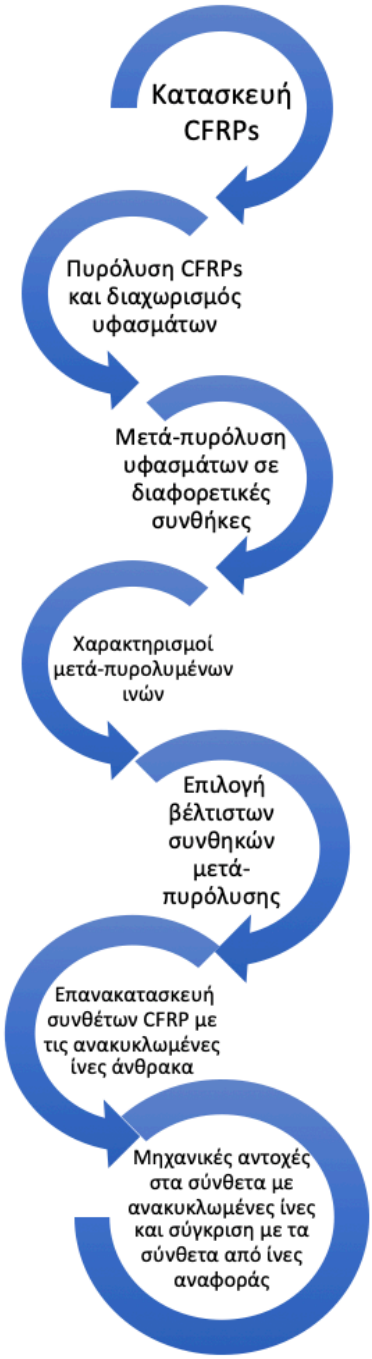
Σκοπός της εργασίας είναι η μελέτη και διερεύνηση των κατάλληλων συνθήκων μετα-πυρόλυσης των ανακτημένων ινών άνθρακα από CFRPs. Θα μελετηθούν διαφορετικές συνθήκες χρόνου και θερμοκρασίας και θα γίνει επιλογή των βέλτιστων συνθηκών στις οποίες οι ίνες άνθρακα επανακτώνται με τις καλύτερες δυνατές μηχανικές ιδιότητες και με μεγαλύτερη απομάκρυνση πυρολυτικού άνθρακα (char). Τελικά, θα επανακατασκευαστούν CFRPs με τις ανακυκλωμένες ίνες και θα συγκριθούν με CFRPs κατασκευασμένα από ίνες αναφοράς (pristine fibers) ως προς τις μηχανικές τους ιδιότητες.

Για την κατασκευή CFRP ως πολυμερική μήτρα θα χρησιμοποιηθεί εμπορική εποξειδική ρητίνη τριών συστατικών (ρητίνη-σκληρυντής-επιταχυντής) και ως μέσο ενίσχυσης εμπορικό ύφασμα ινών άνθρακα. Η τεχνική μορφοποίησης που θα χρησιμοποιηθεί είναι η έγχυση υπό κενό (vacuum infusion).

Η επιλογή βέλτιστων συνθηκών post-pyrolysis θα γίνει με βάση μετρήσεις αντοχής σε εφελκυσμό, μελέτη διαβροχής επιφάνειας και αναλύσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM).

Στο τελικό στάδιο της εργασίας αυτής θα πραγματοποιηθεί η σύγκριση των συνθέτων με μήτρα εποξειδικής ρητίνης ενισχυμένη από ίνες αναφοράς, και των συνθέτων με μήτρα εποξειδικής ρητίνης ενισχυμένη με ανακυκλωμένες (post pyrolyzed) ίνες, μέσω της αξιολόγησης των μηχανικών τους ιδιοτήτων σε εφελκυσμό και κάμψη.

Παρακάτω ακολουθεί το διάγραμμα ροής της εργασίας :



Εικόνα 19. Διάγραμμα ροής της εργασίας

Πειραματικό Μέρος

4. Μορφοποίηση CFRPs και Ανάκτηση ινών άνθρακα μέσω πυρόλυσης

4.1 Μορφοποίηση CFRPs

Η κατασκευή των συνθέτων έγινε με την μέθοδο έγχυσης υπό κενό (vacuum infusion process) η οποία παρουσιάστηκε συνοπτικά στο κεφάλαιο 1.4.2.

Προετοιμασία

Το ύφασμα των ινών άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν είναι απλής ύφανσης (plain weave). Η ίνα άνθρακα είναι T700 8000d 12K και το ύφασμα έχει ονομαστικό βάρος (nominal weight) 380 g/m^2 (± 4%). Το επιθυμητό πάχος του συνθέτου συνδέεται με το ονομαστικό βάρος των ινών. Προκειμένου να βρεθεί ο αριθμός των απαιτούμενων στρώσεων υφάσματος ινών άνθρακα του συνθέτου για συγκεκριμένο πάχος, ακολουθείται ένας εμπειρικός κανόνας σύμφωνα με τον τύπο:

$$N = t / (a*10^{-3}) \quad (1)$$

Όπου N = αριθμός στρώσεων υφάσματος
t = επιθυμητό πάχος συνθέτου σε mm
Και a = ονομαστικό βάρος σε g/m^2

Το επιθυμητό πάχος του συνθέτου είναι 3 mm, άρα:
$N = 3 / (380*10^{-3}) = 7.9 = 8$ στρώσεις υφάσματος απαιτούνται

Οι διαστάσεις του πάνελ συνθέτου είναι 23 x 39 cm. Η μάζα των ινών άνθρακα είναι 20.5 g ανά στρώση, άρα 164 g ινών άνθρακα χρησιμοποιήθηκαν συνολικά (8 στρώσεις). Κατόπιν της μορφοποίησης, σκλήρυνσης και μετά-σκλήρυνσης του συνθέτου, αυτό θα αποσταλεί για κοπή μέσω της διαδικασίας υδροκοπής, ώστε να ληφθούν 5 πανομοιότυπα κομμάτια συνθέτου.

Για την προετοιμασία της μήτρας του συνθέτου χρησιμοποιήθηκε σύστημα 3 συστατικών (Α-Β-Γ). Α είναι το εποξειδικό μονομερές, Β ο σκληρυντής και Γ ο επιταχυντής. Ο σκληρυντής είναι απαραίτητος για να ενισχύσει την χημική αντίδραση της σκλήρυνσης της εποξειδικής ρητίνης, δηλαδή της δημιουργίας σταυροδεσμών που σταθεροποιούν και σκληραίνουν το υλικό. Ο επιταχυντής με την σειρά του επιταχύνει την διαδικασία της σκλήρυνσης. Η αναλογία που χρησιμοποιήθηκε είναι:

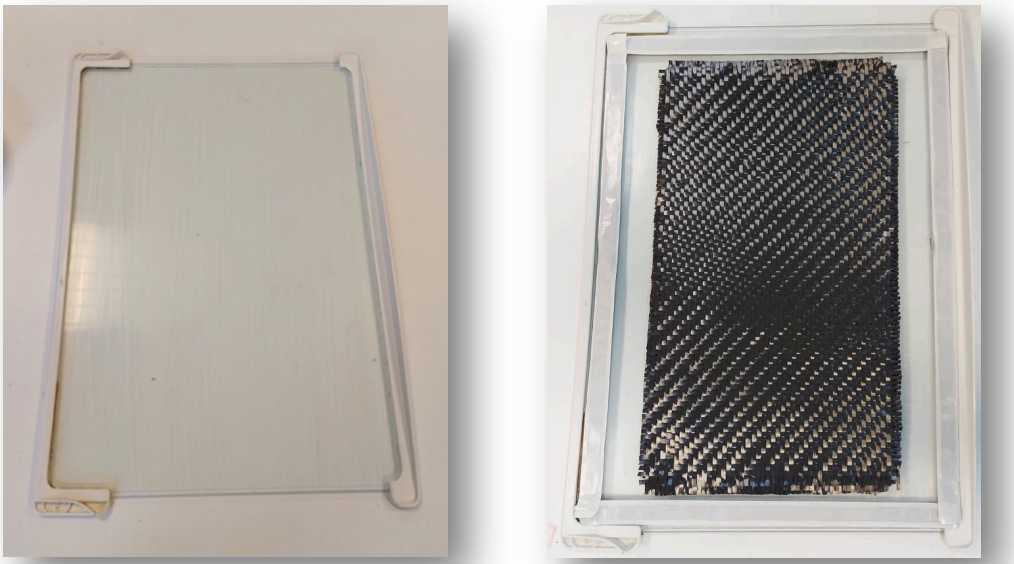
100 Α: 90 Β : 0.5 Γ (100 g μονομερές Α : 90 g σκληρυντής Β : 0.5 g επιταχυντής Γ)

Υπολογισμός κατ'όγκου περιεκτικότητας ινών:

Διαστάσεις κομματιού συνθέτου: 1.2 (w) x 12.7 (l) x 0.3 (t) = 4.57 cm^3
Επιφάνεια συνθέτου: 1.2 (w) x 12.7 (l) = 15.24 cm^2
Nominal weight: 380 g/m^2
Άρα η μάζα του ενός υφάσματος: 0.58 g x 8 στρώσεις = 4.63 g
Άρα ο όγκος των υφασμάτων: $\frac{m}{\rho}$ = 2.57 cm^3
Η περιεκτικότητα του συνθέτου σε ίνα άνθρακα είναι $V_f = \frac{2.57cm3}{4.57\ cm3}$ = 56 %

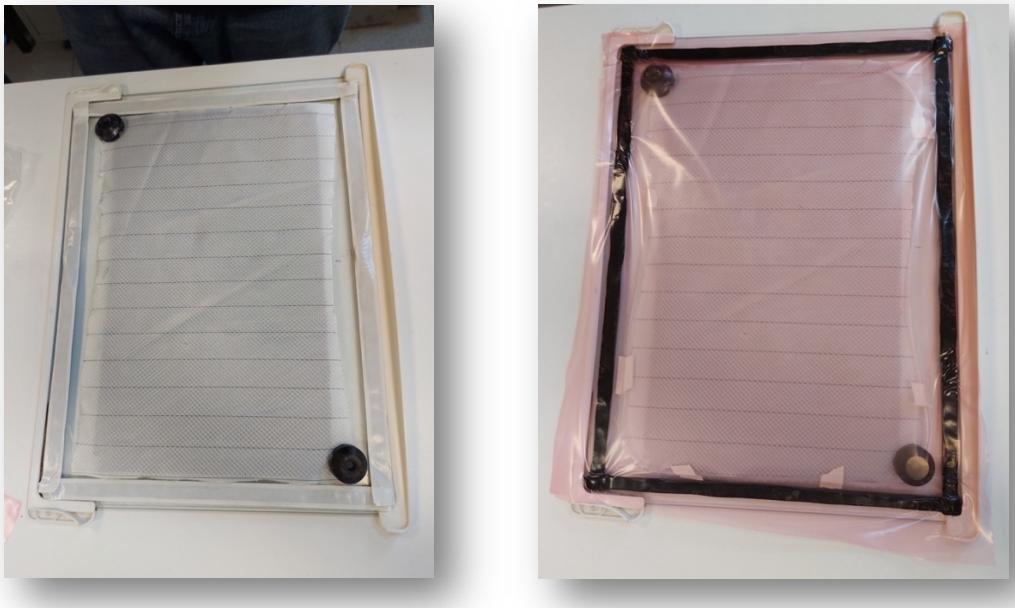
Πειραματική Διαδικασία

Αρχικά, εφαρμόζεται αποκολλητικό κερί στο καλούπι, για την εύκολη αποκόλληση του υλικού στο τέλος της διαδικασίας. Στην συνέχεια στοιβάζονται στο καλούπι οι 8 στρώσεις υφάσματος ινών άνθρακα, όπως βρέθηκε με τον εμπειρικό κανόνα και οριοθετούνται τα άκρα του καλουπιού με μαστιχοταινία.



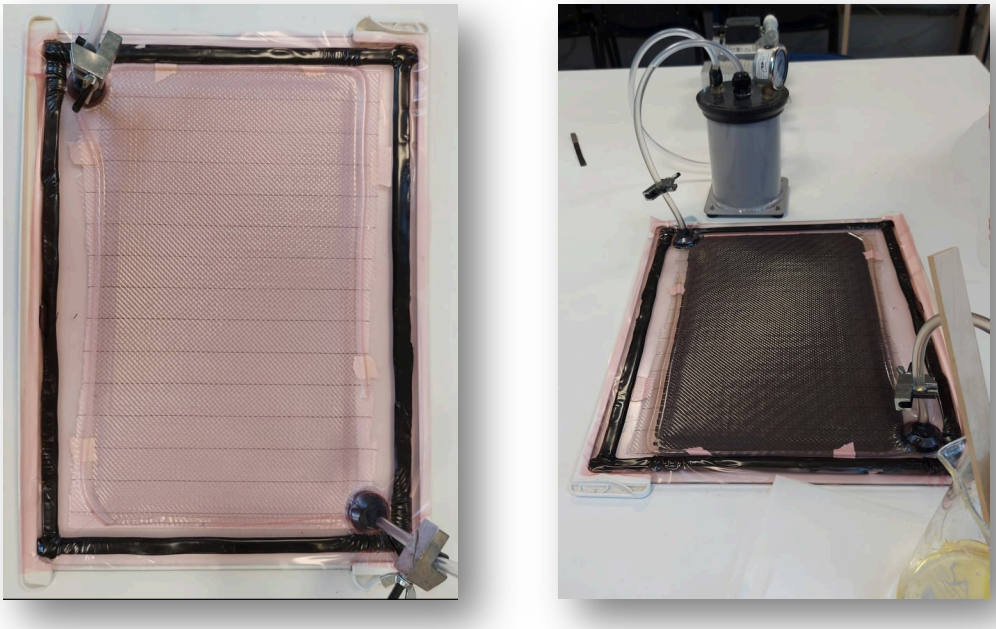
Εικόνα 20. Εφαρμογή αποκολλητικού κεριού (αριστερά), στοίβαξη στρώσεων (δεξιά)

Έπειτα, όπως φαίνεται στην Εικόνα 21, τοποθετείται το αποκολλητικό φιλμ (peel ply) για να διευκολύνει την αποκόλληση του υλικού, και μία διάτρητη μεμβράνη (infusion mesh) που βοηθάει στην ροή της ρητίνης στο πολυστρωματικό υλικό. Διαγώνια σε 2 γωνίες τοποθετούνται λάστιχα εσόδου/εξόδου που συνδέουν έναν σωλήνα από τον οποίο θα ρέει η ρητίνη. Το σύστημα κλείστηκε με μία σακούλα κενού και τοποθετήθηκαν ένα σωληνάκι εισόδου και ένα εξόδου.

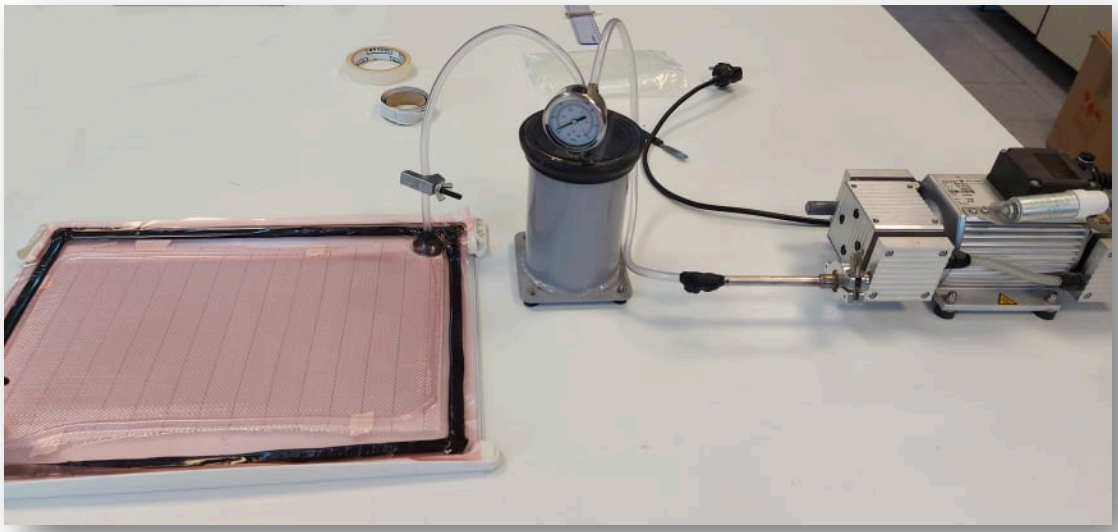


Εικόνα 21. Εφαρμογή αποκολλητικού φιλμ και διάτρητης μεμβράνης (αριστερά), προσθήκη σακούλας κενού (δεξιά)

Από το σωληνάκι εισόδου εισέρχεται ρητίνη στο σύστημα, και το σωληνάκι εξόδου απομακρύνει τον αέρα ή/και περίσσεια ρητίνης. Το σωληνάκι εξόδου συνδέεται με την αντλία κενού. Ενδιάμεσα του σωλήνα εξόδου και της αντλίας, τοποθετείται μια παγίδα ρητίνης, στην περίπτωση που υπάρχει περίσσεια ρητίνης, ώστε να συλλεχθεί στην παγίδα και να μην φτάσει στην αντλία κενού.



Εικόνα 22. Τελικό σύστημα με σωληνάκια εισόδου και εξόδου και σύνδεση με την αντλία κενού.



Εικόνα 23. Πειραματική διάταξη

Η διαδικασία έγχυσης ρητίνης υπό κενό που πραγματοποιήθηκε είναι η ακόλουθη. Στο σωληνάκι εισόδου τοποθετήθηκε σφιγκτήρας για την παρεμπόδιση της έγχυσης της ρητίνης και ανοίχτηκε η έξοδος και η αντλία κενού, για την απομάκρυνση του αέρα και επίτευξη του κενού 10^{-1} bar. Με την επίτευξη του κενού, κλείστηκε και η έξοδος για να ελεγχθεί η διατήρηση του κενού για 10 λεπτά. Έπειτα ανοίχτηκε η είσοδος και η έξοδος και ξεκίνησε η έγχυση. Η έγχυση φτάνει στο τέλος όταν αρχίζει να βγαίνει ρητίνη από το σωληνάκι εξόδου και δεν υπάρχουν φυσαλίδες. Μετά από 5 δευτερόλεπτα κλείνει η είσοδος και η έξοδος του συστήματος. Το σύνθετο μεταφέρεται στον φούρνο για 4 ώρες στους 80 ^{o}C ώστε να πραγματοποιηθεί η σκλήρυνση. Την επόμενη μέρα αφού αποκολληθεί το σύνθετο από το καλούπι, ακολουθεί η μετά-σκλήρυνση του (post-curing) στον φούρνο στους 120 ^{o}C για 4 ώρες. Αυτό γίνεται με σκοπό την ολοκλήρωση της διαδικασίας σκλήρυνσης.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας μορφοποιήθηκαν συνολικά τρία πάνελ συνθέτου που οδηγήθηκαν προς κοπή. Το ένα πάνελ κόπηκε σε διαστάσεις κατάλληλες για μηχανικές δοκιμές, το δεύτερο κόπηκε σε 5 ορθογώνια κομμάτια για να οδηγηθεί σε διαδικασία πυρόλυσης και διερεύνησης συνθηκών μετά-πυρόλυσης, και το τρίτο οδηγήθηκε σε πυρόλυση και μετά-πυρόλυση στις επιλεγμένες βέλτιστες συνθήκες, για την επανακατασκευή ανακυκλωμένου συνθέτου και μηχανικές δοκιμές σε αυτό.

Εικόνα 24. Πάνελ συνθέτου και ορθογώνιο κομμάτι κομμένο με σκοπό την πυρόλυση και την μετά-πυρόλυση του

4.2 Πυρόλυση CFRPs

Όπως παρουσιάστηκε στο κεφάλαιο 2, το εύρος θερμοκρασιών για την πυρόλυση CFRPs με ικανοποιητική απομάκρυνση ρητίνης είναι 400-600 ^{o}C. Έγιναν διάφορες δοκιμές σε κομμάτια συνθέτων στον φούρνο, σε θερμοκρασίες 400, 450, 500, 550 και 600 ^{o}C και σε ένα χρονικό εύρος παραμονής από 3 έως 6 ώρες παραμονής στον φούρνο. Προγενέστερη μελέτη σε συνθήκες πυρόλυσης είχε πραγματοποιηθεί στο εργαστήριο RNano, με στόχο την απομάκρυνση της ρητίνης σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 600 ^{o}C. Είχε παρατηρηθεί πως χρειαζόταν > 5 ώρες πυρόλυσης και θερμοκρασία άνω των 500 ^{o}C για την επιτυχή απομάκρυνση της ρητίνης σε CFRPs 8 στρώσεων (V_f=55%). Ο λόγος της διερεύνησης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες οφείλεται στο γεγονός πως η θερμοκρασία άνω των 600^{o}C μπορεί να προκαλέσει θερμική υποβάθμιση του υλικού, γεγονός ανεπιθύμητο καθώς οι ίνες άνθρακα προορίζονται για επαναχρησιμοποίηση και είναι επιθυμητό να διατηρήσουν όσο το δυνατόν περισσότερο τις καλές μηχανικές τους ιδιότητες. Για τον εξής λόγο επιλέχθηκαν ως συνθήκες πυρόλυσης:

Πίνακας 6. Επιλεγμένες συνθήκες πυρόλυσης

Θερμοκρασία πυρόλυσης (^{o}C)	Χρόνος πυρόλυσης (h)
550	5.5

Πειραματική διαδικασία

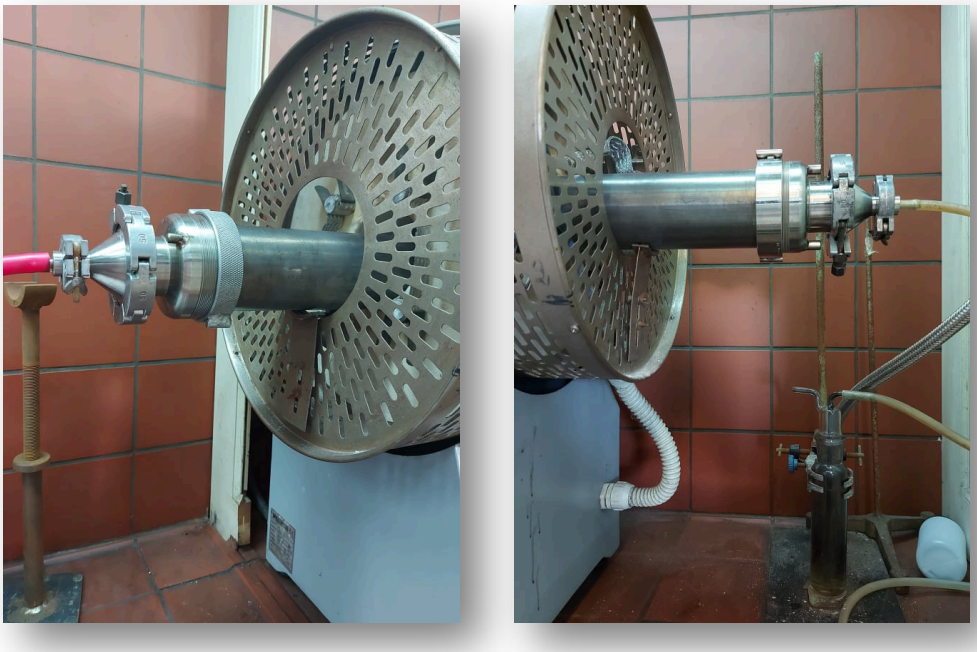
Η πυρόλυση λαμβάνει χώρα σε έναν κυλινδρικό σωλήνα διαστάσεων περίπου 23 x 7.5 cm. Ο σωλήνας τοποθετείται εντός του φούρνου της εταιρείας Protherm Furnaces. Για την τοποθέτηση του συνθέτου χρησιμοποιείται μία ειδική σχάρα όπως φαίνεται στην Εικόνα 25 (δεξιά).

Εικόνα 25. Φούρνος πυρόλυσης, πρόσοψη και πλάγια όψη

Αφού εισαχθεί το κομμάτι συνθέτου στον φούρνο, ακολουθεί κλείσιμο των ακρών του κυλινδρικού σωλήνα. Τα εξαρτήματα αυτά έχουν την δυνατότητα σύνδεσης με παροχή αερίου ώστε η διαδικασία να γίνει αποκλειστικά σε αδρανές περιβάλλον αζώτου. Αφού στηθεί η διάταξη, μένει μία μικρή οπή στην είσοδο που συνδέεται μέσω ενός μικρού σωλήνα με την φιάλη αζώτου, και στην έξοδο μία μικρή οπή συνδεδεμένη με ένα σωληνάκι που καταλήγει στην πλυντρίδα. Η χρήση πλυντρίδας αποσκοπεί στην συλλογή υγρών παραπροϊόντων από την αποικοδόμηση της εποξειδικής ρητίνης καθώς και λοιπά απόβλητα της πυρόλυσης, όπως τυχών μικροσωματίδια. Αφού γίνει η συναρμολόγηση ανοίγει η ροή της φιάλης αζώτου και το άζωτο αφήνεται να διαρρεύσει στον σωλήνα για 10 λεπτά ώστε να απομακρυνθεί ο ατμοσφαιρικός αέρας. Στην συνέχεια τίθεται σε λειτουργία ο φούρνος ο οποίος ρυθμίζεται σε τελική θερμοκρασία T = 550 ^{o}C και αφού την φτάσει παραμένει σε αυτήν για 5.5 ώρες. Μετά το πέρας των 5.5 ωρών, ο φούρνος κλείνει αλλά παραμένει ανοιχτή η παροχή αζώτου, ώστε το δείγμα εντός του σωλήνα να παραμένει σε αδρανές περιβάλλον έως ότου η θερμοκρασία να φτάσει κάτω από 150-200 ^{o}C. Στο τέλος αφαιρείται το δείγμα στο οποίο είναι εμφανής η απώλεια του μεγαλύτερου μέρους της ρητίνης, αλλά παρουσιάζει δυσκαμψία, υπονοώντας της ύπαρξη πυρολυτικού άνθρακα. Επίσης, παρατηρούνται και κηλίδες, οι οποίες πιθανώς αντιστοιχούν σε παραγόμενα έλαια κατά της διαδικασία της πυρόλυσης.

Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε 5 φορές για τα 5 κομμάτια συνθέτου που κατασκευάστηκαν, όπως αναφέρθηκε προηγούμενος.

Στις Εικόνες 26 και 27 παρουσιάζεται σε μέρη η πειραματική διάταξη του συστήματος:



Εικόνα 26. Πειραματική διάταξη πυρόλυσης, σύνδεση εισόδου και σύνδεση εξόδου αντίστοιχα

Εικόνα 27. Πειραματική διάταξη πυρόλυσης, σύνδεση φιάλης αζώτου με φούρνο

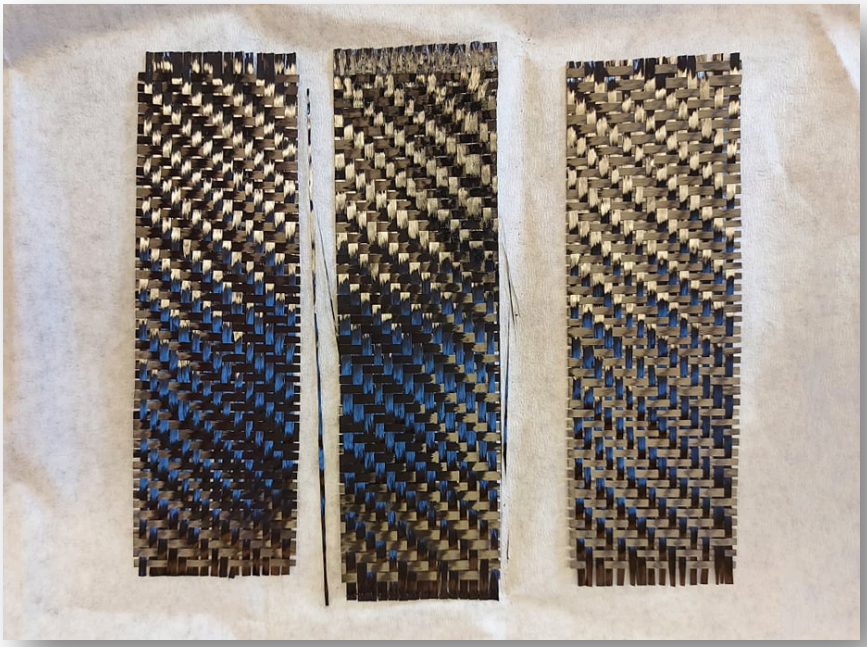
Αποτέλεσμα

Τα δείγματα που λαμβάνονται μετά το πέρας της πυρόλυσης παρουσιάζουν κάποια υπολείμματα, αλλά πλέον είναι διακριτές οι αρχικές στρώσεις υφάσματος ινών άνθρακα και μπορούν να χωριστούν.

Στην Εικόνα 28 φαίνεται η σύγκριση του συνθέτου πριν και μετά την διαδικασία πυρόλυσης. Η απώλεια βάρους που οφείλεται στην απομάκρυνση της αρχικής ρητίνης και είναι περίπου 29.7 %.

Εικόνα 28. Κομμάτι συνθέτου CFRP πριν και μετά την πυρόλυση αντίστοιχα και διαφορά βάρους

Εικόνα 29. Μορφή συνθέτου μετά την πυρόλυση



Εικόνα 30. Υφάσματα ινών άνθρακα που διαχωρίστηκαν μετά την πυρόλυση

4.3 Διαδικασία Μετά-πυρόλυσης (Post-pyrolysis process)

4.3.1 Διερεύνηση Συνθηκών

Η διερεύνηση των συνθηκών της μετά-πυρόλυσης αποτελεί την βασική μελέτη της εργασίας αυτής. Όπως αναφέρθηκε στο θεωρητικό μέρος, υπάρχουν μελέτες που διερεύνησαν το εύρος των θερμοκρασιών όπου μπορεί να αφαιρεθεί αποτελεσματικά ο παραμένων πυρολυτικός άνθρακας μέσω της διαδικασίας μετά-πυρόλυσης. Στόχος του πειράματος είναι η εύρεση των βέλτιστων συνθηκών post-pyrolysis ώστε να γίνει η αφαίρεση του πυρολυτικού άνθρακα που παράγεται κατά την πυρόλυση, χωρίς ωστόσο να υποβαθμιστούν σε μεγάλο βαθμό οι ιδιότητες των ινών άνθρακα. Με βάση όσα αναφέρθηκαν στο θεωρητικό μέρος, επιλέχθηκαν 2 θερμοκρασίες προς μελέτη και 5 διαφορετικοί χρόνοι για κάθε θερμοκρασία. Οι θερμοκρασίες μετά-πυρόλυσης που επιλέχθηκαν είναι οι 400 °C και οι 500 °C και για χρόνους 10, 20, 30, 40, 50 λεπτών. Πρόκειται για επιπρόσθετη πυρόλυση των ινών σε ατμοσφαιρικό αέρα. Στην διαδικασία αυτή είναι απαραίτητη η ύπαρξη οξυγόνου, έτσι ώστε να απομακρυνθεί ο πυρολυτικός άνθρακας. Έμφαση δίνεται στον χρόνο παραμονής, καθώς η οξείδωση σε εκτεταμένο χρονικό διάστημα μπορεί να υποβαθμίσει περεταίρω τις ίνες.

Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 20 πειράματα μετά-πυρόλυσης. Η αξιολόγηση των τελικών ινών έγινε μέσω μικροσκοπίας SEM, μελέτη διαβροχής των δεσμίδων (wettability assessment), φασματοσκοπία FTIR και δοκιμή εφελκυσμού δεσμίδας ινών.

Πίνακας 7. Οι 10 διαφορετικές συνθήκες που θα μελετηθούν και κωδικοποίηση τους

Θερμοκρασία post pyrolysis (°C)	Χρόνος post pyrolysis (min)	Κωδικοποίηση
400	10	4_10
	20	4_20
	30	4_30
	40	4_40
	50	4_50
500	10	5_10
	20	5_20
	30	5_30
	40	5_40
	50	5_50

Η παραπάνω κωδικοποίηση έγινε για λόγους ευκολίας στην επεξεργασία των μετρήσεων.

4.3.2 Πειραματική διαδικασία μετά-πυρόλυσης

Η μετά-πυρόλυση έλαβε χώρα στον ίδιο φούρνο της εταιρείας Protherm Furnaces. Η σχάρα χρησιμοποιήθηκε για την τοποθέτηση κάθε στρώσης υφάσματος. Ο σωλήνας δεν κλείνεται αυτήν την φορά καθώς η πυρόλυση γίνεται σε περιβάλλον αέρα με ανοιχτά άκρα. Επομένως, αφού ζυγιστεί, εισάγεται η στρώση υφάσματος στον φούρνο ο οποίος τίθεται σε λειτουργία με ανοιχτά άκρα και ρυθμίζεται για τον χρόνο και την θερμοκρασία που χρειάζεται κάθε φορά. Το πρώτο πείραμα ξεκινάει με ρύθμιση θερμοκρασίας στους 400 °C και παραμονή σε αυτήν για 10 λεπτά. Έπειτα, η επόμενη στρώση εισέρχεται με τελική θερμοκρασία 400 °C και για 20 λεπτά αυτήν την φορά. Αυτό επαναλαμβάνεται έως ότου γίνει μετά-πυρόλυση σε όλες τις συνθήκες που φαίνονται στον Πίνακας 7.

Μετά το πέρας του πειράματος συλλέγονται τα ανακτημένα υφάσματα από κάθε συνθήκη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Μετά την αξιολόγηση όλων των δειγμάτων με τις τεχνικές που αναφέρθηκαν παραπάνω έλαβε χώρα μετά-πυρόλυση σε 40 στρώσεις στις βέλτιστες συνθήκες για την κατασκευή πέντε (5) συνθέτων 8 στρώσεων το κάθε ένα (rCFRPs).

5. Χαρακτηρισμός μετά-πυρολυμένων ινών

5.1 Απώλεια μάζας κατά την μετά-πυρόλυση

Πριν και μετά του της διαδικασίας μετά-πυρόλυσης, πραγματοποιούταν μέτρηση του βάρους του κάθε υφάσματος. Η μέτρηση της απώλειας βάρους είναι ενδεικτική της απομάκρυνσης του πυρολυτικού άνθρακα για κάθε συνθήκη.

Πίνακας 8. Απώλεια μάζας κατά την μετά-πυρόλυση

Δείγμα	Απώλεια μάζας
4_10	-
4_20	0.22 %
4_30	0.50 %
4_40	0.54 %
4_50	1.26 %
5_10	2.70 %
5_20	2.85 %
5_30	5.41 %
5_40	4.64 %
5_50	6.42 %

Από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται ότι η μεγαλύτερη απώλεια μάζας, άρα και η μεγαλύτερη απώλεια των ανεπιθύμητων υπολειμμάτων εμφανίζεται στα δείγματα 5_30, 5_40 και 5_50, με μεγαλύτερη απώλεια να παρουσιάζεται στο δείγμα 5_50. Στο δείγμα 4_10 δεν υπήρξε κάποια απώλεια μάζας σε αυτές τις συνθήκες.

5.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy)

Αρχή λειτουργίας:

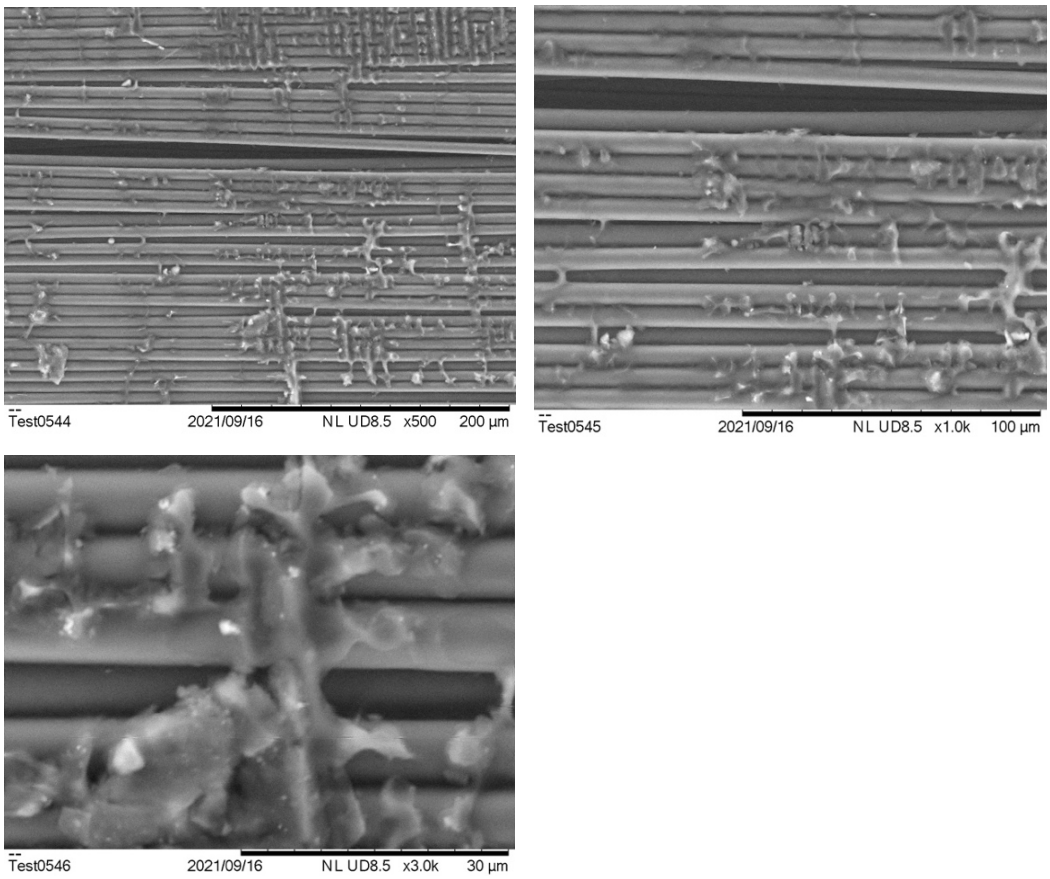
Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών. Χρησιμοποιείται ένα ευέλικτο προηγμένο όργανο με σκοπό την παρατήρηση των επιφανειακών φαινομένων των υλικών. Το δείγμα αναλύεται σε SEM χρησιμοποιώντας ηλεκτρόνιο υψηλής ενέργειας με το οποίο τα εξερχόμενα ηλεκτρόνια/ακτίνες Χ αναλύονται. Αυτά τα εξερχόμενα ηλεκτρόνια δίνουν πληροφορίες για την τοπογραφία, τη μορφολογία, τη σύνθεση, τον προσανατολισμό των κόκκων, κρυσταλλογραφικές πληροφορίες κ.λπ. ενός υλικού. Η μορφολογία υποδεικνύει το σχήμα και το μέγεθος, ενώ η τοπογραφία υποδεικνύει τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας ενός αντικειμένου, την υφή, την ομαλότητα ή την τραχύτητα του. Η σύνθεση αποτελεί τα στοιχεία και τις ενώσεις που περιέχει το υλικό, ενώ με την κρυσταλλογραφία εννοείται η διάταξη των ατόμων στα υλικά.

Το SEM είναι η καταλληλότερη συσκευή προκειμένου να επιτευχθεί μια λεπτομερής οπτική εικόνα ενός σωματιδίου με υψηλή ποιότητα και χωρική ανάλυση 1 nm. Οι μεγεθύνσεις της συσκευής μπορούν να επεκταθούν έως και 300.000 φορές. Αν και το SEM χρησιμοποιείται μόνο για την οπτικοποίηση εικόνων επιφάνειας ενός υλικού και δεν δίνει καμία εσωτερική πληροφορία, εξακολουθεί να θεωρείται ένα ισχυρό όργανο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον χαρακτηρισμό κρυσταλλογραφικών, μαγνητικών και ηλεκτρικών χαρακτηριστικών του δείγματος και για τον προσδιορισμό μορφολογικών αλλαγών του σωματιδίου που έχουν συμβεί μετά την τροποποίηση της επιφάνειας του δείγματος με άλλα μόρια [63] [64].

Αποτελέσματα:

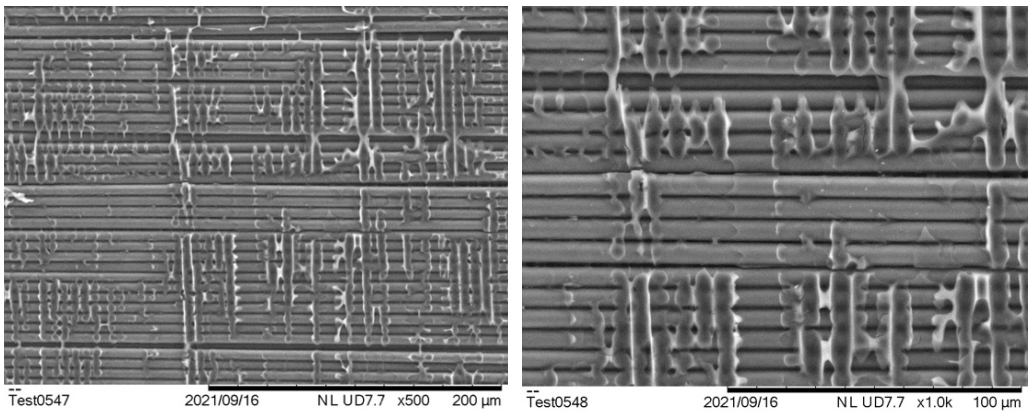
Παρακάτω παρουσιάζονται οι καλά εστιασμένες εικόνες που προέκυψαν από το SEM των δειγμάτων από τις 10 διαφορετικές συνθήκες που εξετάστηκαν. Διερευνάται η επίδραση της μετά-πυρόλυσης στην απομάκρυνση υπολειμμάτων ρητίνης και υπολειμμάτων πυρολυτικού άνθρακα. Δίνονται τρεις εικόνες της μορφολογίας των ινών για κάθε συνθήκη, σε μεγέθυνση x500, x1000 και x3000 αντίστοιχα.

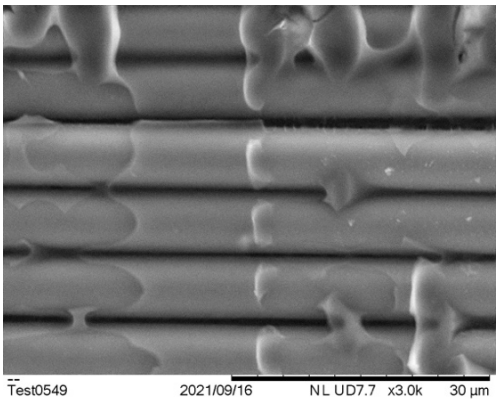
1) Δείγμα 4_10



Εικόνα 31. Φωτογραφίες SEM ίνας άνθρακα μετά από μετά-πυρόλυση στους 400 ^{o}C για 10 λεπτά, σε μεγέθυνση x500 (πάνω αριστερά), x1000 (πάνω δεξιά), x3000 (κάτω αριστερά)

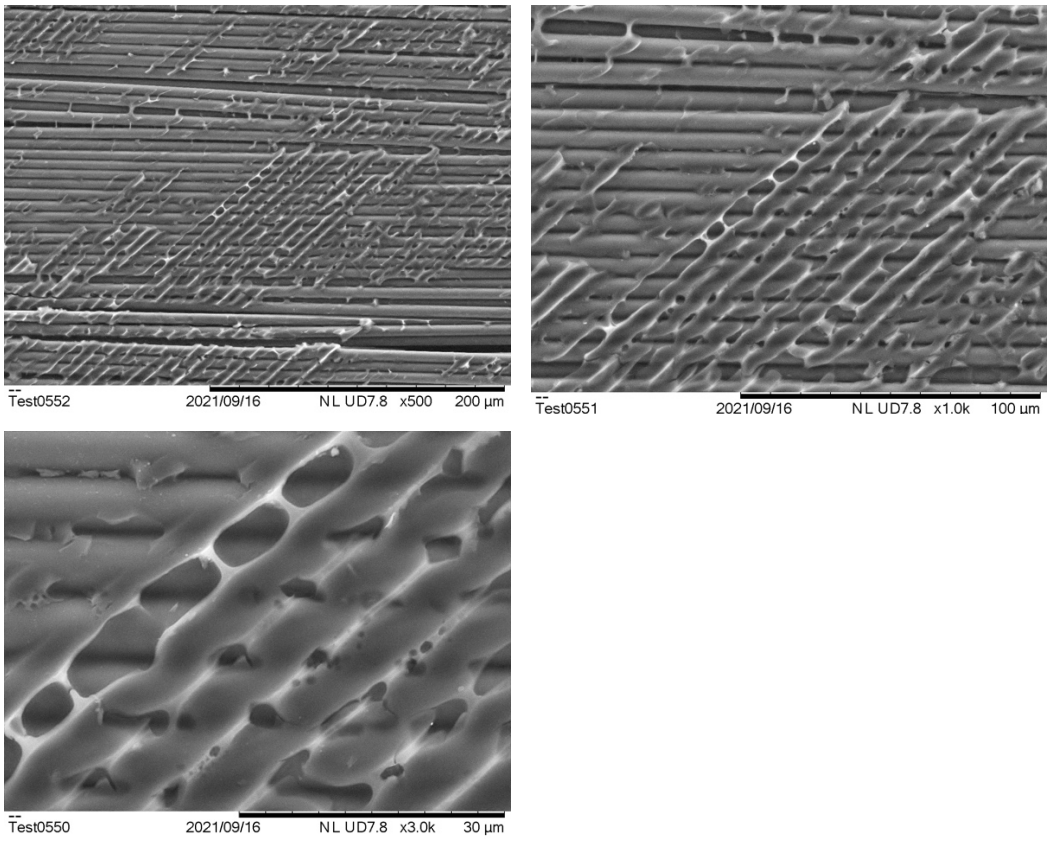
2) Δείγμα 4_20





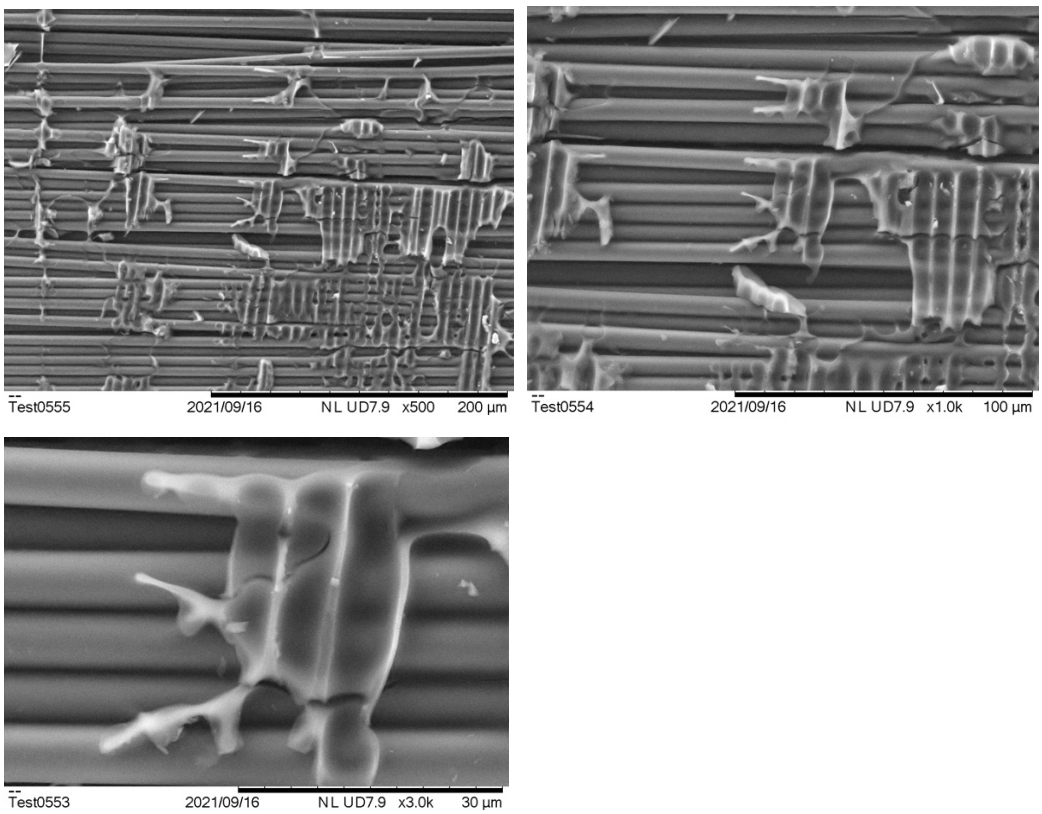
Εικόνα 32. Φωτογραφίες SEM ίνας άνθρακα μετά από μετά-πυρόλυση στους 400 °C για 20 λεπτά, σε μεγέθυνση x500 (πάνω αριστερά), x1000 (πάνω δεξιά), x3000 (κάτω αριστερά)

3) Δείγμα 4_30



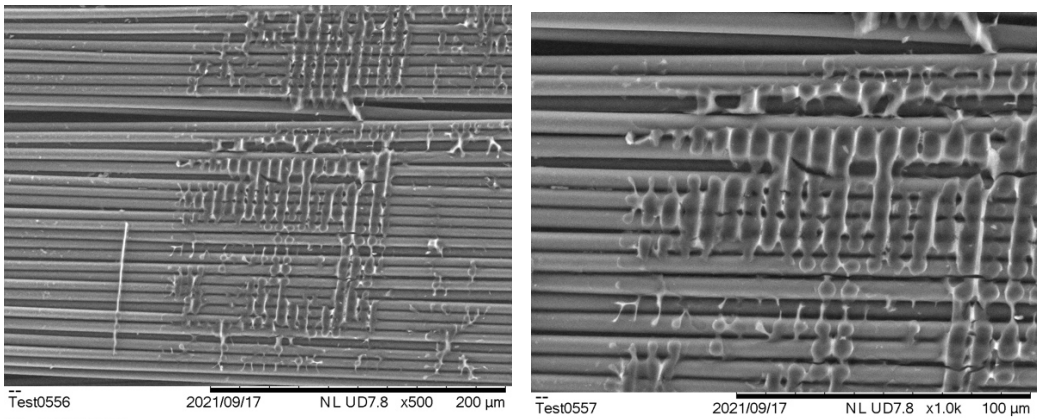
Εικόνα 33. Φωτογραφίες SEM ίνας άνθρακα μετά από μετά-πυρόλυση στους 400 °C για 30 λεπτά, σε μεγέθυνση x500 (πάνω αριστερά), x1000 (πάνω δεξιά), x3000 (κάτω αριστερά)

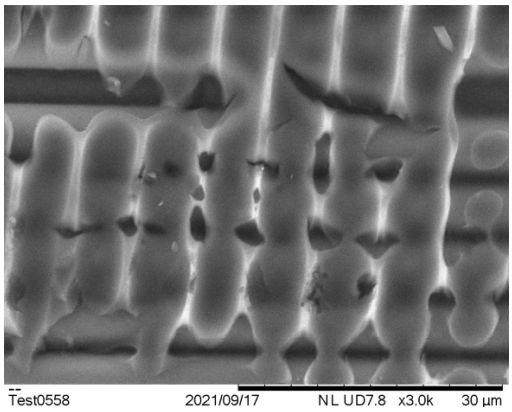
4) Δείγμα 4_40



Εικόνα 34. Φωτογραφίες SEM ίνας άνθρακα μετά από μετά- πυρόλυση στους 400 ^{o}C για 40 λεπτά, σε μεγέθυνση x500 (πάνω αριστερά), x1000 (πάνω δεξιά), x3000 (κάτω αριστερά)

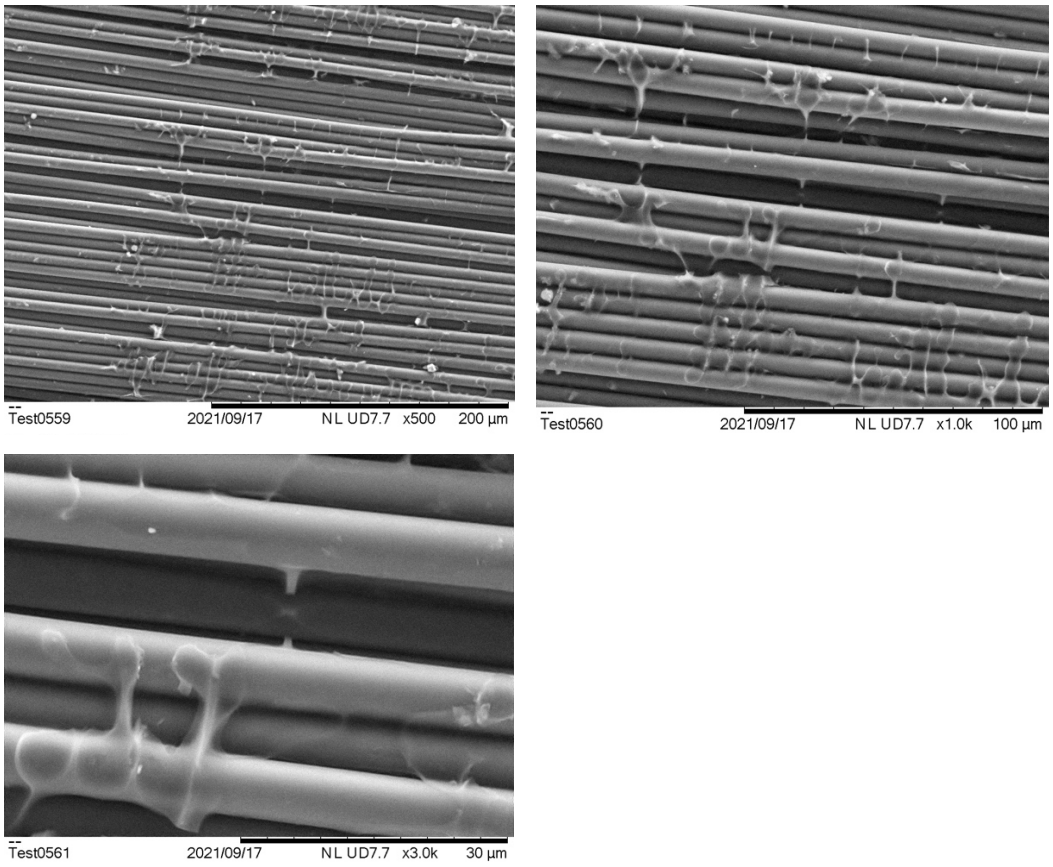
5) Δείγμα 4_50





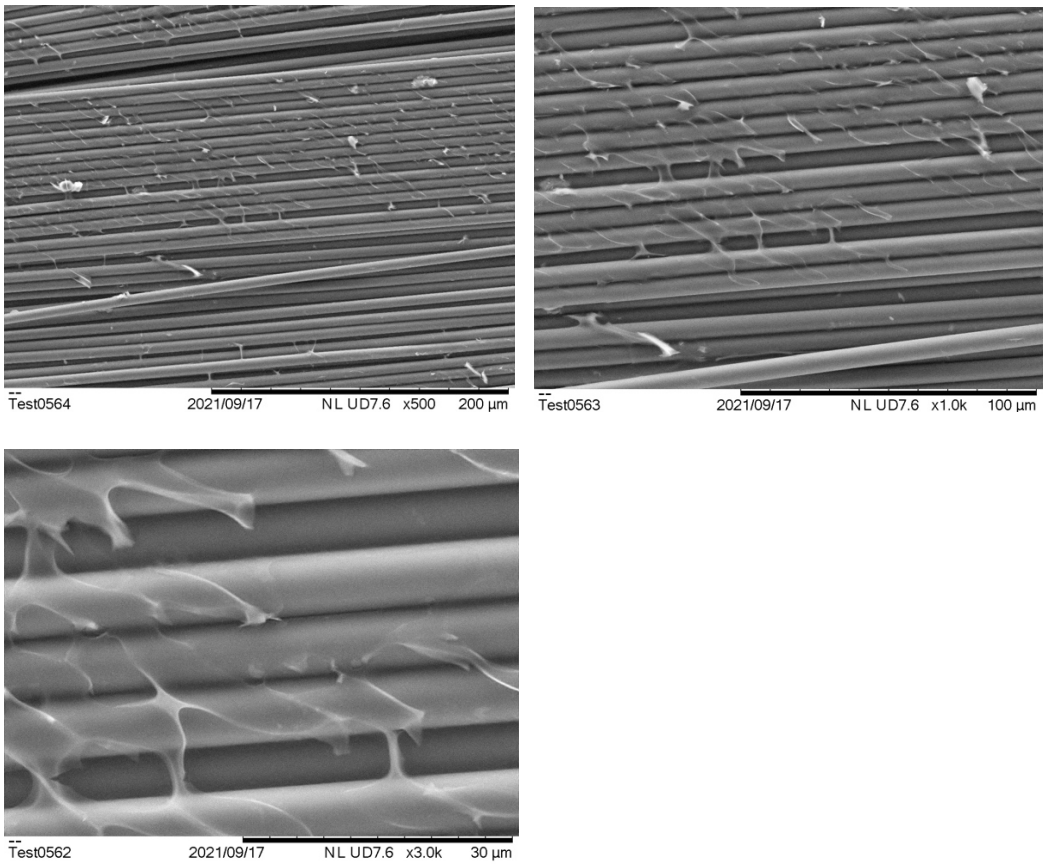
Εικόνα 35. Φωτογραφίες SEM ίνας άνθρακα μετά από μετά- πυρόλυση στους 400 ^{o}C για 50 λεπτά, σε μεγέθυνση x500 (πάνω αριστερά), x1000 (πάνω δεξιά), x3000 (κάτω αριστερά)

6) Δείγμα 5_10



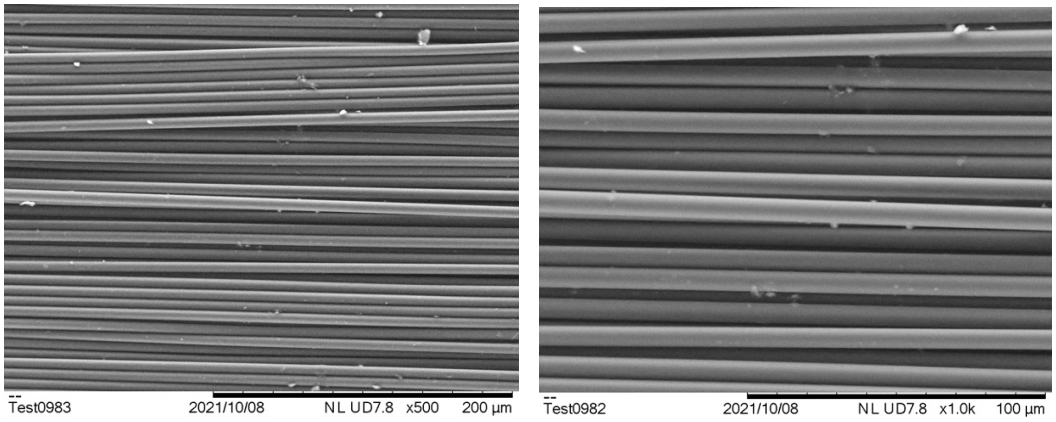
Εικόνα 36. Φωτογραφίες SEM ίνας άνθρακα μετά από μετά-πυρόλυση στους 500 ^{o}C για 10 λεπτά, σε μεγέθυνση x500 (πάνω αριστερά), x1000 (πάνω δεξιά), x3000 (κάτω αριστερά)

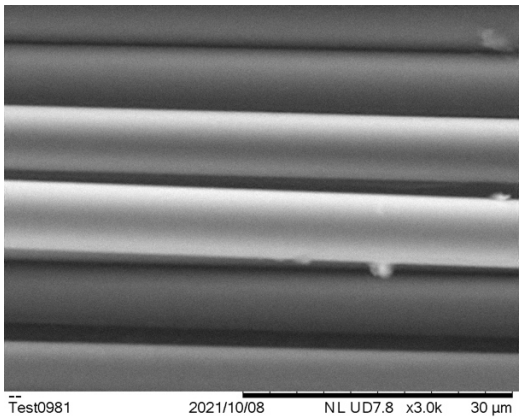
7) Δείγμα 5_20



Εικόνα 37. Φωτογραφίες SEM ίνας άνθρακα μετά από μετά-πυρόλυση στους 500 ^{o}C για 20 λεπτά, σε μεγέθυνση x500 (πάνω αριστερά), x1000 (πάνω δεξιά), x3000 (κάτω αριστερά)

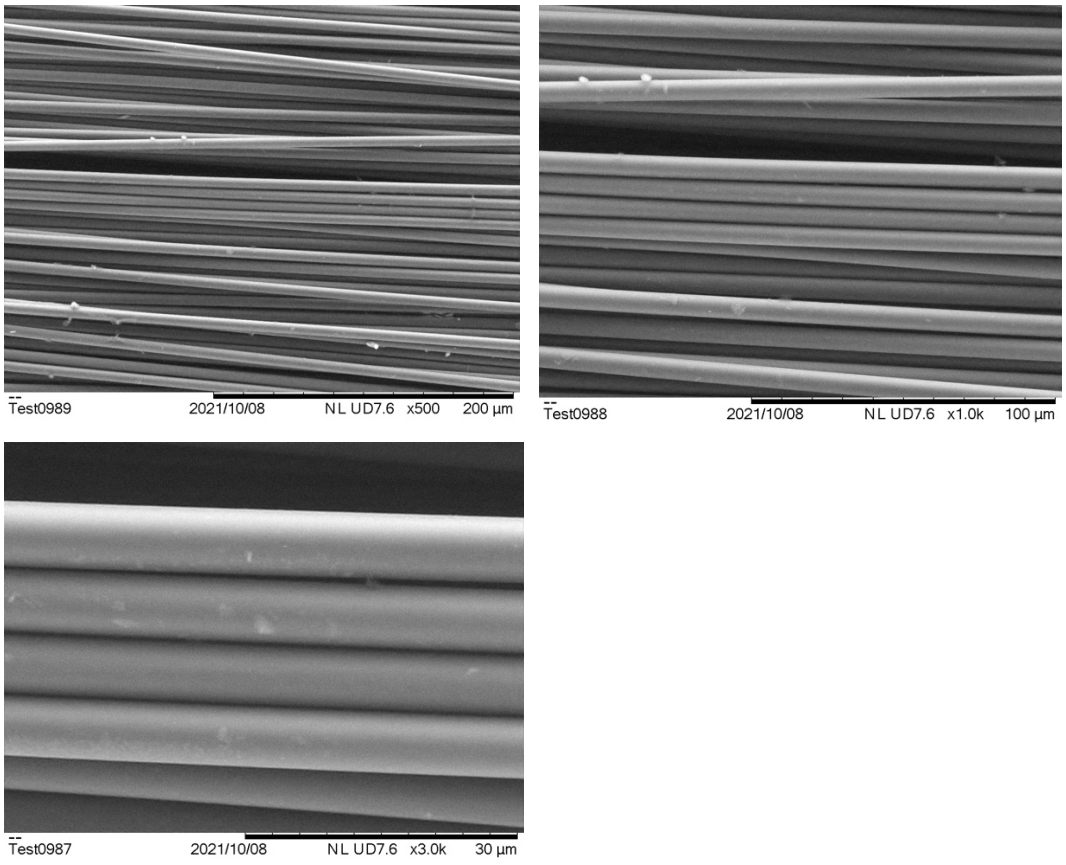
8) Δείγμα 5_30





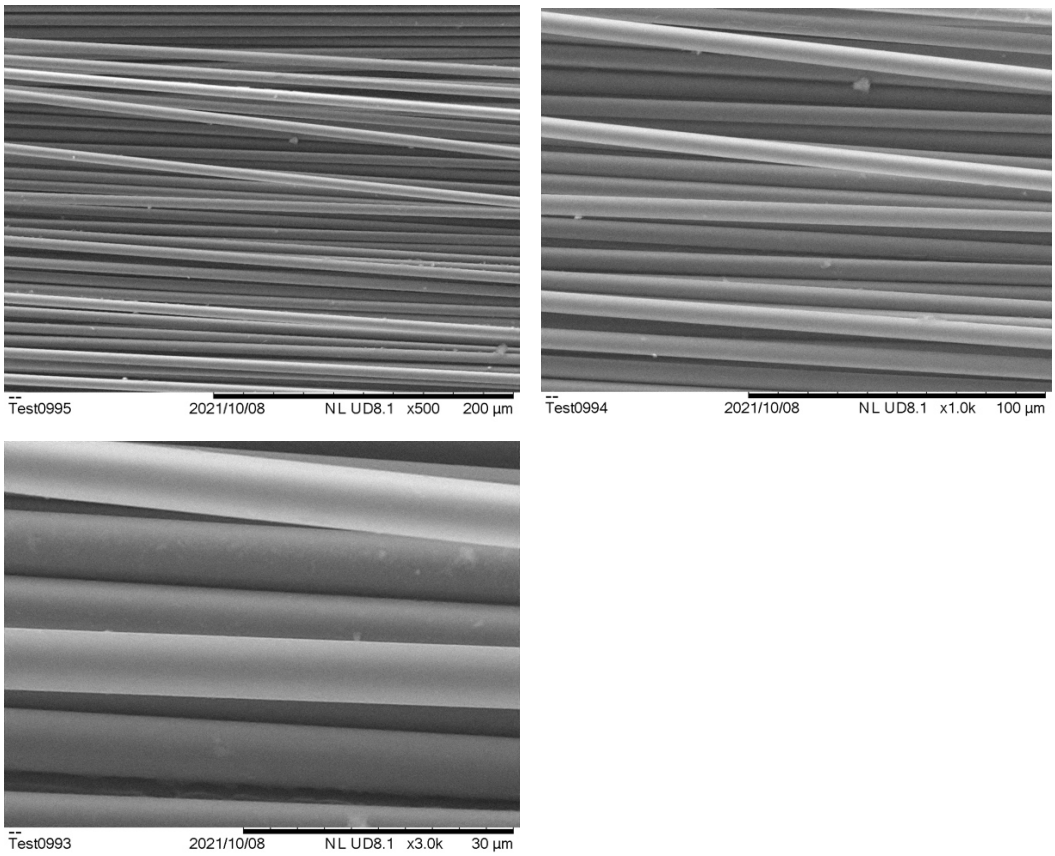
Εικόνα 38. Φωτογραφίες SEM ίνας άνθρακα μετά από μετά- πυρόλυση στους 500 ^{o}C για 30 λεπτά, σε μεγέθυνση x500 (πάνω αριστερά), x1000 (πάνω δεξιά), x3000 (κάτω αριστερά)

9) Δείγμα 5_40



Εικόνα 39. Φωτογραφίες SEM ίνας άνθρακα μετά από μετά-πυρόλυση στους 500 ^{o}C για 40 λεπτά, σε μεγέθυνση x500 (πάνω αριστερά), x1000 (πάνω δεξιά), x3000 (κάτω αριστερά)

10) Δείγμα 5_50



Εικόνα 40. Φωτογραφίες SEM ίνας άνθρακα μετά από μετά-πυρόλυση στους 500 °C για 50 λεπτά, σε μεγέθυνση x500 (πάνω αριστερά), x1000 (πάνω δεξιά), x3000 (κάτω αριστερά)

Σχολιασμός Αποτελεσμάτων:

Στις παραπάνω εικόνες παρουσιάζεται ο μορφολογικός χαρακτηρισμός των επιφανειών των ανακτημένων ινών μέσω της πυρόλυσης και της μετά-πυρόλυσης σε διάφορες συνθήκες.

Παρατηρείται ότι στα δείγματα που έχουν υποστεί μετά-πυρόλυση στους 400 °C δεν έχει γίνει καλή απομάκρυνση των υπολειμμάτων αλλά και της ρητίνης. Τα δείγματα αυτά έχουν υπολείμματα που απλώνονται ανομοιόμορφα πάνω στην επιφάνεια των ινών και είναι απόδειξη της ελλιπούς μετά-πυρόλυσης, η οποία δεν κατάφερε να αφαιρέσει αποτελεσματικά το ανεπιθύμητο υλικό γύρω από τις ίνες άνθρακα.

Στα δείγματα που υπέστησαν μετά-πυρόλυση στους 500 °C παρατηρείται φανερή βελτίωση, αφού υπάρχει μεγάλη μείωση ρητίνης και υπολειμμάτων με τα δείγματα 5_30, 5_40 και 5_50 να παρουσιάζουν τις καλύτερες εικόνες. Πρακτικά, αυτές οι ίνες άνθρακα είναι σχεδόν καθαρές από ακαθαρσίες, αφού έχουν απομείνει ελάχιστα υπολείμματα.

Με μικρή διαφορά συγκριτικά με το δείγμα 5_40, κρίνεται ως βέλτιστη η εικόνα που παρουσιάζει το δείγμα 5_50, καθώς εμφανίζονται καθαρές ίνες χωρίς υπολείμματα.

5.3 Μελέτη Διαβροχής Επιφάνειας

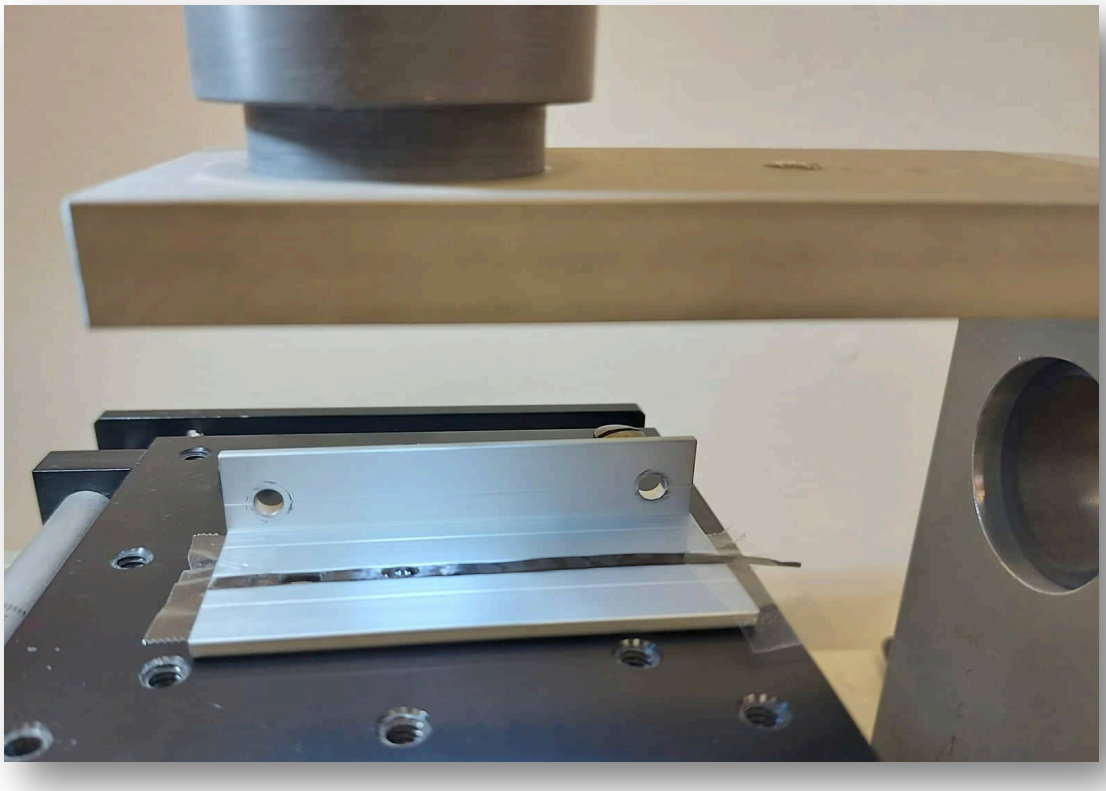
Εισαγωγή

Η μελέτη διαβροχής μιας επιφάνειας από σταγόνες υγρού δείχνει εάν οι ίνες που αποτελούν το στερεό υπόστρωμα, μπορούν να έρθουν σε καλή επαφή με τις σταγόνες εποξειδικής ρητίνης που διασπείρονται στην επιφάνεια. Η συγκεκριμένη μελέτη στοχεύει στην σύγκριση της ικανότητας εξάπλωσης της εποξειδικής ρητίνης στην επιφάνεια των μετά-πυρολυμένων ινών για να φανεί ποια ίνα θα μπορεί να έρθει σε καλύτερη επαφή με την εποξειδική μήτρα στην διαδικασία της επανακατασκευής του συνθέτου. Για να γίνει η σωστή κατασκευή του θα πρέπει να ελεγχθεί ότι η μετά-πυρολυμένη ίνα και η μήτρα θα εμφανίσουν καλή συμβατότητα διεπιφανειών.

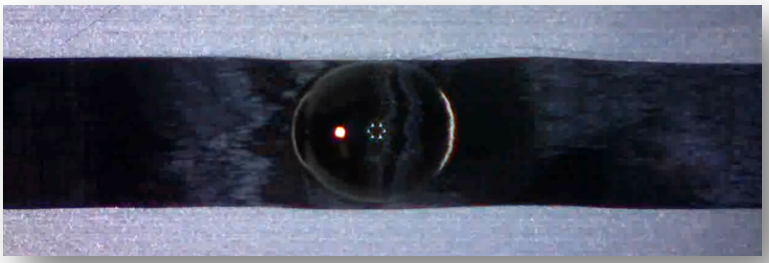
Πειραματική διαδικασία

Από τα υφάσματα ινών που έχουν υποστεί μετά-πυρόλυση, επιλέγονται 5 ίνες από κάθε συνθήκη (4_10, 4_20, 4_30 κοκ.). Για κάθε μία ίνα ακολουθείται η παρακάτω διαδικασία:

Αρχικά η ίνα τοποθετείται και επικολλάται σε μία μεταλλική επιφάνεια. Η επιφάνεια μαζί με την ίνα τοποθετείται κάτω από ένα σύστημα με κάμερα που έχει την δυνατότητα μεγέθυνσης και καταγραφής της εικόνας. Αφού γίνει αυτό, με μία πιπέτα αφήνεται μία μικρή σταγόνα εποξειδικής ρητίνης πάνω στην επιφάνεια της ίνας. Από την στιγμή που η σταγόνα θα φτάσει στην ίνα ξεκινάει η καταγραφή βίντεο όπως φαίνεται στην Εικόνα 42, ώστε να μελετηθεί η διασπορά της ανά τον χρόνο.



Εικόνα 41. Πειραματική Διάταξη μελέτης διαβροχής επιφάνειας



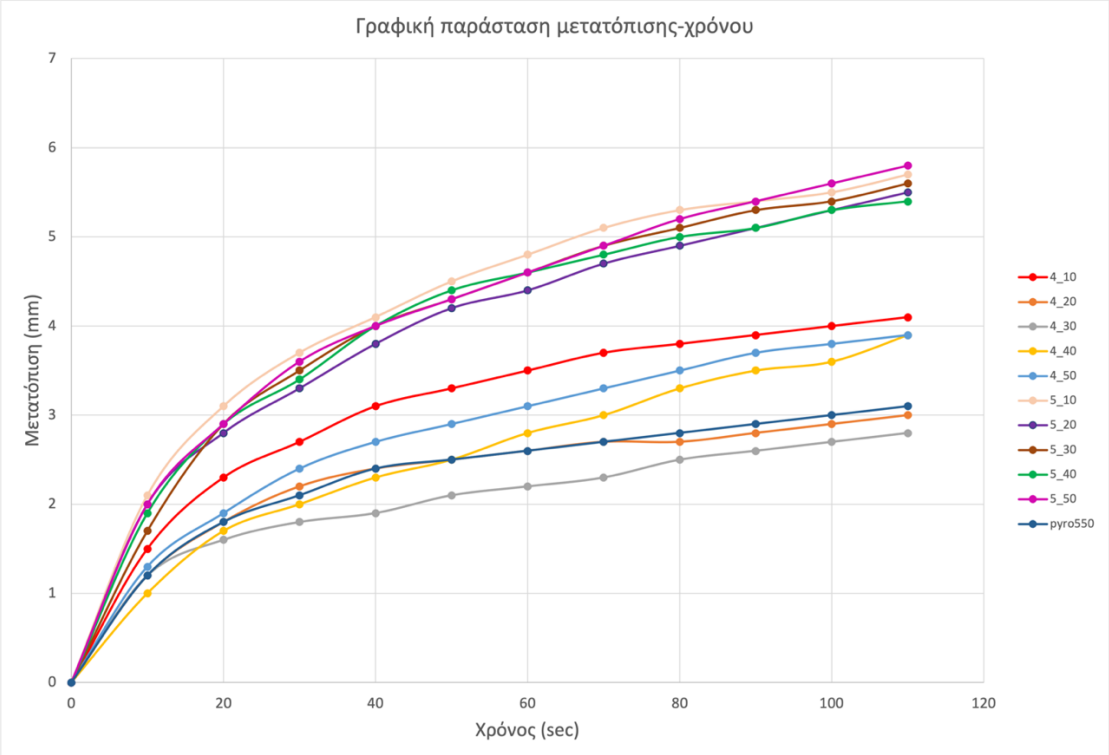
Εικόνα 42. Απεικόνιση της σταγόνας πάνω στην ίνα από την καταγραφή βίντεο

Μετά την λήψη των βίντεο, γίνεται παρατήρησή τους και καταγράφεται η εξάπλωση της σταγόνας ανά 10 δευτερόλεπτα, δηλαδή η μετατόπιση της κάθε 10 δευτερόλεπτα.

Αποτελέσματα και Σχολιασμός:

Ο ρυθμός μεταβολής του μήκους της σταγόνας βρίσκεται από την κλίση της γραφικής παράστασης μετατόπισης – χρόνου της σταγόνας.

Παρακάτω παρουσιάζεται η γραφική παράσταση μετατόπισης – χρόνου της σταγόνας. Όσο μεγαλύτερη είναι η μετατόπιση της σταγόνας εποξειδικής ρητίνης στην ίνα τόσο πιο καλή θα είναι η διαβροχή της ίνας από την σταγόνα σε μετέπειτα διαδικασία κατασκευής συνθέτου. Συνεπώς θα υπάρχει καλή διαβροχή ίνας – μήτρας. Επομένως θα επιλεγούν συνθήκες στις οποίες γίνεται καλύτερη διαβροχή της ίνας από την εποξειδική ρητίνη.



Εικόνα 43. Γραφική παράσταση μετατόπισης – χρόνου της σταγόνας εποξειδικής ρητίνης στην ίνα άνθρακα

Σημαντικό στοιχείο της γραφικής είναι το τελικό σημείο που φτάνει κάθε ευθεία, καθώς όσο ψηλότερα βρίσκεται τόσο μεγαλύτερη είναι η μετατόπιση της σταγόνας πάνω στην ίνα. Όπως φαίνεται από την γραφική παράσταση, η καλύτερη διασπορά της σταγόνας γίνεται στις ίνες που έχουν υποστεί post-pyrolysis στους 500 ^{o}C. Αυτό ενδεχομένως να οφείλεται στην καλύτερη απομάκρυνση char από την επιφάνεια της ίνας, το οποίο εμποδίζει την καλή εξάπλωση της ρητίνης στις ίνες που υπέστησαν post-pyrolysis στους 400 ^{o}C.

Ακολουθεί πίνακας με τους μέσους ρυθμούς διαβροχής για κάθε συνθήκη:

Πίνακας 9. Μέση τιμή ρυθμού μετατόπισης ρητίνης στην ίνα άνθρακα

Τύπος ίνας	Ρυθμός διασποράς (mm/s)
Pyro 550 (μόνο πυρόλυση στους 550 °C)	0.0482 ± 0.013
4_10	0.0558 ± 0.022
4_20	0.0484 ± 0.013
4_30	0.0482 ± 0.005
4_40	0.0658 ± 0.019
4_50	0.0622 ± 0.020
5_10	0.1082 ± 0.009
5_20	0.0906 ± 0.007
5_30	0.0880 ± 0.013
5_40	0.1014 ± 0.020
5_50	0.1118 ± 0.014

Οι ρυθμοί μετατόπισης υπολογίστηκαν από την κλίση της γραφικής για κάθε δοκίμιο, από την χρονική στιγμή t=0 έως την t=40 sec, καθώς σε αυτό το αρχικό στάδιο φαίνεται η διαφορά της εξάπλωσης της σταγόνας σε κάθε δείγμα. Μετά τα 40 sec παρατηρείται η δημιουργία ενός πλατώ, και οι ίνες εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά.

Την καλύτερη διαβροχή εμφανίζουν οι ίνες στις συνθήκες 5_40 και 5_50, καθώς και οι ίνες 5_10 το οποίο ενδεχομένως να οφείλεται σε κάποια σφάλμα λαμβάνοντας υπόψιν και την τυπική απόκλιση.

Άρα τα δοκίμια με την καλύτερη συμπεριφορά είναι τα 5_10, 5_40 και 5_50.

5.4 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία με Μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)

Αρχή Λειτουργίας

Η τεχνική της υπέρυθρης φασματοσκοπίας, χρησιμοποιείται τόσο ποιοτικά (για την ταυτοποίηση των χημικών ενώσεων που είναι παρούσες σε ένα δείγμα), όσο και ποσοτικά.

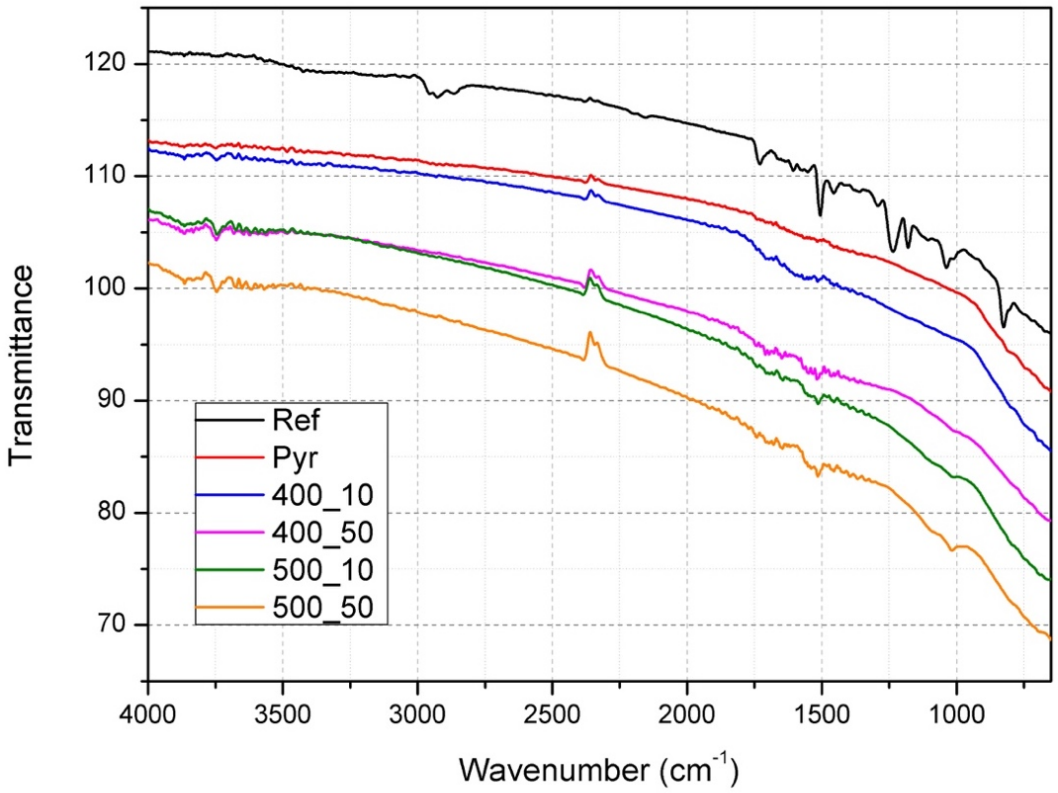
Το υπέρυθρο καλύπτει το φάσμα από 13300 - 10cm^{-1} (0,75 - 1000 μm). Υποδιαιρείται σε τρεις περιοχές, το εγγύς υπέρυθρο που καλύπτει την περιοχή 13300 - 4000 cm^{-1} , το μέσο υπέρυθρο την περιοχή 4000 - 400cm^{-1} και το άπω υπέρυθρο την περιοχή 400 - 10cm^{-1}. Στην υπέρυθρη φασματοσκοπία κυρίως χρησιμοποιείται το μέσο υπέρυθρο, καθώς τα άτομα δονούνται με συχνότητες σε αυτή την περιοχή. Υποδιαιρείται στην περιοχή των χαρακτηριστικών ομάδων (4000 - 1250cm^{-1}) και στην περιοχή των αποτυπωμάτων (1250 - 400cm^{-1}). Η πρώτη περιοχή χαρακτηρίζει ειδικές δραστικές ομάδες και είναι σχετικά ανεξάρτητη της σύστασης του υπόλοιπου μορίου ενώ η περιοχή των αποτυπωμάτων χαρακτηρίζει το μόριο ως σύνολο.

Ένα μόριο θα απορροφήσει υπέρυθρη ακτινοβολία μόνο εφόσον δονείται κατά τέτοιο τρόπο ώστε η διπολική ροπή του να μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της δονήσεως, διαφορετικά η δόνηση θεωρείται ανενεργή στο υπέρυθρο. Επίσης, όσο μεγαλύτερη είναι η μεταβολή της διπολικής ροπής, τόσο ισχυρότερη είναι και η απορρόφηση. Η πηγή υπερύθρου εκπέμπει υπέρυθρη ακτινοβολία και η ένταση της προσπίπτουσας δέσμης ελέγχεται μέσω του διαφράγματος. Η δέσμη εισέρχεται στο ιντερφερόμετρο όπου γίνεται «κωδικοποίηση» και το τελικό σήμα ιντερφερογράμματος συνεχίζει την πορεία του προς το δείγμα. Η δέσμη προσπίπτει στο δείγμα, και συγκεκριμένες συχνότητες της υπέρυθρης ακτινοβολίας απορροφώνται. Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται είναι ειδικοί για τη μέτρηση του σήματος του ιντερφερογράμματος. Μέσω του μετασχηματισμού Fourier αναλύονται τα σήματα έτσι ώστε να παρουσιαστούν με τη μορφή φάσματος. Η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση γίνονται συνήθως από το λογισμικό.

Τα σημαντικά πλεονεκτήματα της φασματοσκοπίας FT-IR είναι ότι μετριούνται όλες οι συχνότητες ταυτόχρονα σε διάστημα μερικών δευτερολέπτων και ότι έχει βελτιωμένη ευαισθησία, καθώς οι ανιχνευτές είναι πιο ευαίσθητοι, τα επίπεδα θορύβου είναι μικρότερα λόγω μεγαλύτερης οπτικής απόδοσης. Επίσης, οι ταχείες σαρώσεις επιτρέπουν την προσθήκη και τη σύγκριση πολλαπλών σαρώσεων για μείωση του σφάλματος τυχαίου θορύβου [65] [66].

Αποτελέσματα και Σχολιασμός

Στην Εικόνα 44 απεικονίζονται τα φάσματα FT-IR για ίνες αναφοράς, απλές πυρολυμένες και κάποιες μετά-πυρολυμένες ώστε να μπορεί να γίνει μία σύγκριση μεταξύ τους.



Εικόνα 44. Φάσμα FT-IR για: α) ίνα αναφοράς (ref), β) πυρολυμένη ίνα (pyr), γ) μετά-πυρολυμένη ίνα στους 400°C για 10 λεπτά, δ) μετά-πυρολυμένη ίνα στους 400 °C για 50 λεπτά, ε) μετά-πυρολυμένη ίνα στους 500 °C για 10 λεπτά, και ζ) μετά-πυρολυμένη ίνα στους 500 °C για 50 λεπτά

Όπως μπορεί να παρατηρηθεί για την ίνα αναφοράς, υπάρχουν αρκετές κορυφές οι οποίες αντιστοιχούν στους δεσμούς της εποξειδικής ρητίνης που περιέχεται στο κολλάρισμα της ίνας (sizing). Στην πυρολυμένη ίνα δεν εμφανίζονται οι δεσμοί αυτοί, αποδεικνύοντας ότι η ρητίνη έχει απομακρυνθεί επιτυχώς κατά την πυρόλυση.

Καθώς δεν υπάρχει η δυνατότητα χαρακτηρισμού στο FTIR του συνθέτου με πολυμερική μήτρα και ίνα άνθρακα, η πραγματοποίηση μετρήσεων σε ίνα που περιέχει κολλάρισμα εποξειδικής ρητίνης αποτελεί μία προσομοίωση αυτής της μέτρησης.

Οι δεσμοί της εποξειδικής ρητίνης ανιχνεύονται στους κυματαριθμούς [67] [68]:

- 2900 cm^{-1}: C-H δονήσεις έκτασης
- 1750 cm^{-1} : C-H δονήσεις κάμψης (αρωματική ένωση)
- 1500 cm^{-1} : C=C δονήσεις έκτασης
- 1250 cm^{-1} : C-O δονήσεις έκτασης
- 1100 cm^{-1}: C-O δονήσεις έκτασης , C-O-C δονήσεις έκτασης
- 840 cm^{-1} : C-O-C δονήσεις έκτασης

Επίσης, παρατηρείται ότι στις μετά-πυρολυμένες ίνες ξεκινώντας από τον μικρότερο χρόνο και την χαμηλότερη θερμοκρασία μετά-πυρόλυσης, και καταλήγοντας στον μεγαλύτερο χρόνο και την υψηλότερη θερμοκρασία της μετά-πυρόλυσης, εμφανίζεται σταδιακά πιο έντονα μία κορυφή στο 1080 cm^{-1}. Αυτό οφείλεται στην οξείδωση τον ινών και ο δεσμός που ανιχνεύεται είναι ο C-O με δονήσεις έκτασης. Είναι αναμενόμενο όταν γίνεται μετά-πυρόλυση σε μεγαλύτερο χρόνο και υψηλότερη θερμοκρασία, οι ίνες να οξειδώνονται περισσότερο [69].

5.5 Δοκιμή εφελκυσμού δεσμίδας ινών

Ορισμός

Η μέγιστη αντοχή σε εφελκυσμό μίας δεσμίδας ινών άνθρακα αντιστοιχεί στην τιμή της αντοχής όπου πολλά νήματα του υλικού σπάνε ταυτόχρονα με σταθερό ρυθμό επιμήκυνσης ή φορτίου. Με άλλα λόγια, είναι η μέγιστη τάση στην οποία μπορεί να αντισταθεί ένα υλικό πριν παραμορφωθεί μόνιμα ή σπάσει.

Η δοκιμή σε εφελκυσμό είναι μια από τις πιο συνήθεις μηχανικές δοκιμές. Πρόκειται για την υποβολή του δοκιμίου σε εφελκυστική καταπόνηση κατά την διάρκεια της οποίας καταγράφεται η προκαλούμενη επιμήκυνση Δl.

Υπολογισμός εφελκυστικής τάσης δεσμίδας ινών:

Η αντοχή σε εφελκυσμό σ_{max} δίνεται από την εξίσωση:

$$\sigma_{max} = \frac{F_{max}}{A} \quad (2)$$

όπου:
σ_{max}: αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)
F_{max} : μέγιστο εφαρμοζόμενο φορτίο που αντέχει το δοκίμιο (N)
A : εμβαδόν διατομής (mm^2)

Γενικά η τάση κάθε στιγμή ορίζεται ως:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (3)$$

όπου:
σ: τάση (MPa)
F: φορτίο (N)
A: εμβαδόν διατομής (mm^2)

Για το εμβαδόν διατομής A ισχύει : $A = N * \pi * \rho^2$ (4)

Όπου:
N: αριθμός μονοινιδίων (δίνεται από κατασκευαστή)
ρ: ακτίνα μονοινιδίου

Ως εφελκυστική καταπόνηση ορίζεται η παραμόρφωση ή η επιμήκυνση ενός στερεού σώματος λόγω της εφαρμογής μιας εφελκυστικής δύναμης ή τάσης. Δηλαδή παράγεται όταν ένα σώμα αυξάνεται σε μήκος καθώς ασκούμενες δυνάμεις προσπαθούν να το «τεντώσουν». Η καταπόνηση μπορεί να εκφραστεί μαθηματικά με τον τύπο:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{lo} \quad (5)$$

Υπάρχει μια γραμμική σχέση μεταξύ της ασκούμενης δύναμης (της τάσης), σε αυτή την περίπτωση ενός εφελκυστικού φορτίου, και της ποσότητας κατά την οποία το υλικό παραμορφώνεται (της καταπόνησης). Αυτή η παρατήρηση ορίζεται από το νόμο του Hooke:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (6)$$

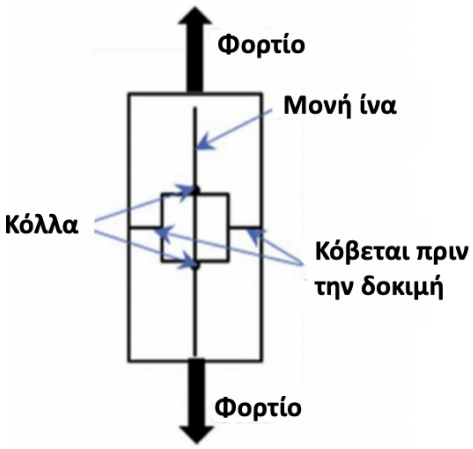
όπου:
Ε: μέτρο ελαστικότητας Young (MPa, GPa)
σ: τάση (MPa, GPa)
ε: καταπόνηση – παραμόρφωση (%)

Το μέτρο ελαστικότητας Young αποτελεί την κλίση στο διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης.

Προετοιμασία δειγμάτων

Αρχικά λήφθηκαν 5 μεμονωμένες δέσμες (bundle) ινών άνθρακα από καθένα από τα 10 υφάσματα που υπέστησαν post-pyrolysis σε διαφορετικές συνθήκες. Για κάθε δέσμη κόπηκε ένα ορθογώνιο χαρτόνι σε μέγεθος 3 x 8.5 cm, με μία ορθογώνια οπή στο κέντρο σε μέγεθος 1 x 3.5 cm. Πάνω στο χαρτόνι γίνεται επικόλληση της δέσμης με χρήση υγρής κόλλας και τα δοκίμια αφήνονται για κάποιες ώρες ώστε να στεγνώσει η κόλλα. Στις παρακάτω εικόνες φαίνεται η προετοιμασία των δειγμάτων αρχικά και στην συνέχεια το πρότυπο βάση του οποίου φτιάχτηκαν με αυτόν τον τρόπο τα δείγματα.

Εικόνα 45. Προετοιμασία δειγμάτων για δοκιμή σε εφελκυσμό



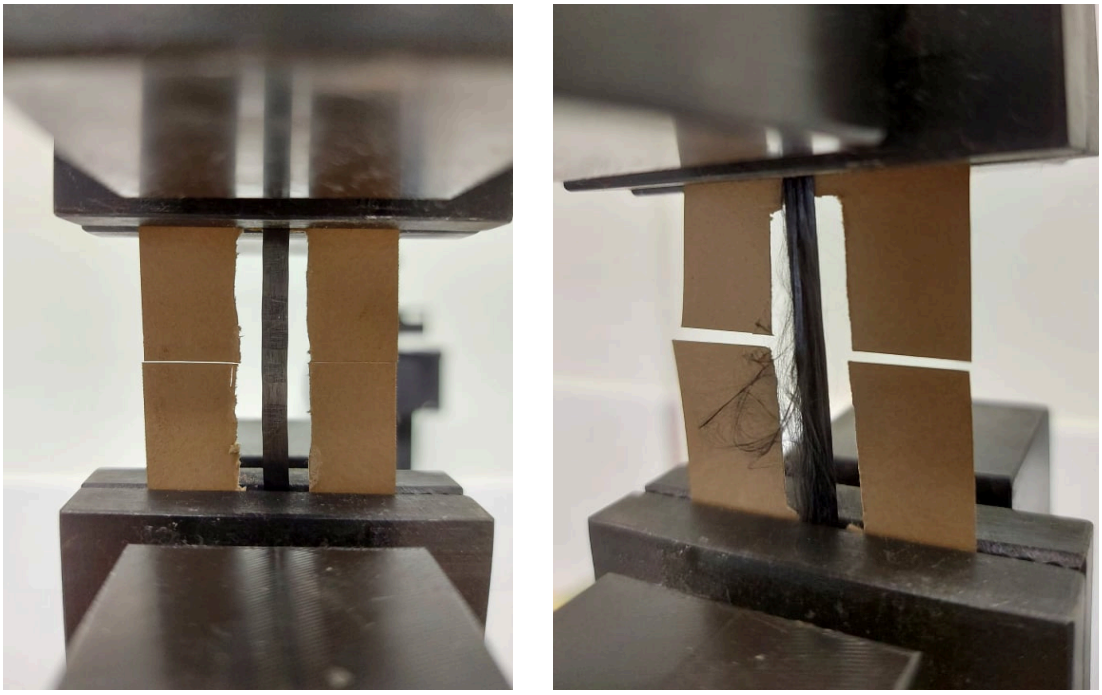
Εικόνα 46. Δείγμα δοκιμής εφελκυσμού δεσμίδας ινών άνθρακα (12K) [70]

Πειραματική διαδικασία

Η μέθοδος που επιλέχθηκε ακολουθεί τα πρότυπα κατά ASTM D4018. Οι δοκιμές πραγματοποιούνται σε μηχανή εφελκυσμού με μέγιστο επιβαλλόμενο φορτίο τα 5 kN, σε θερμοκρασία δωματίου.

Η δοκιμή σε εφελκυσμό περιλαμβάνει την πάκτωση ενός δοκιμίου (διαστάσεων αυτών που ορίζει το παραπάνω πρότυπο) στις αρπάγες της μηχανής εφελκυσμού και τη φόρτισή τους σε μονοαξονικό προοδευτικά αυξανόμενο φορτίο, μέχρι την τελική του θραύση.

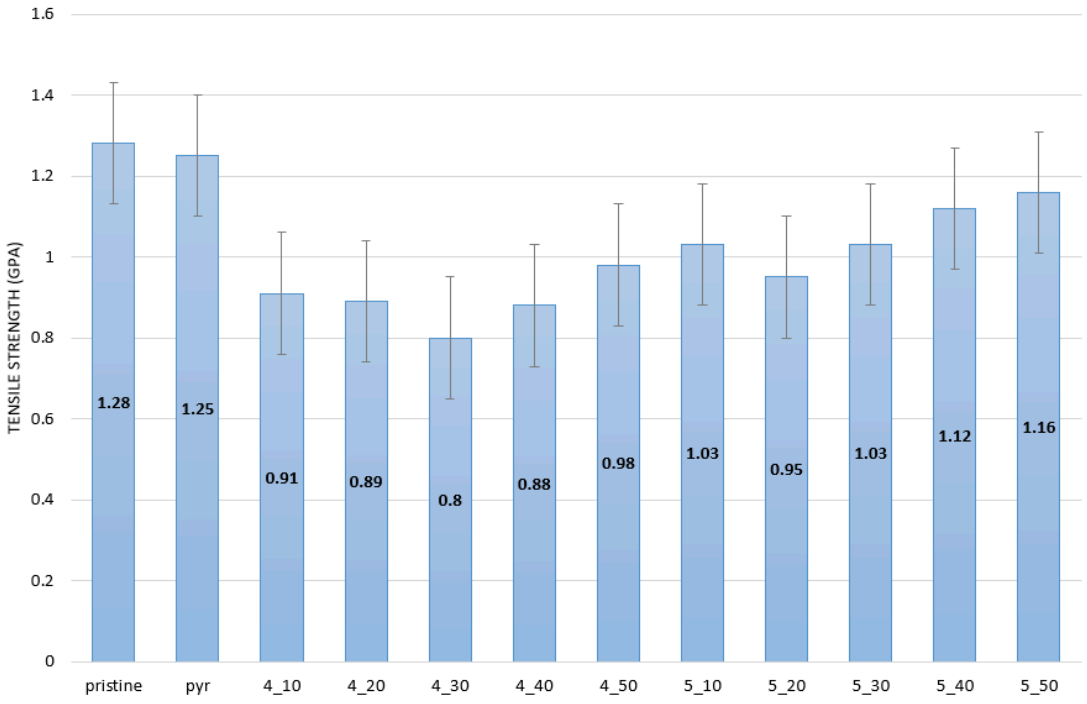
Παρακάτω φαίνονται οι αρπαγές μαζί με το δοκίμιο αρχικά πριν την επιβολή φορτίου, και έπειτα αφού επέλθει η αστοχία του υλικού.



Εικόνα 47. Δοκιμή σε εφελκυσμό ίνας άνθρακα πριν την επιβολή φορτίου (αριστερά) και έπειτα αφού επέλθει η αστοχία του υλικού (δεξιά)

Αποτελέσματα και Σχολιασμός

Έγινε η διαδικασία δοκιμής σε εφελκυσμό στο μηχάνημα σε 120 δοκίμια (10 δοκίμια για καθεμία από τις 10 συνθήκες, 10 στις ίνες αναφοράς και 10 στις απλές πυρολυμένες). Ο υπολογισμός της εφελκυστικής τάσης έγινε σύμφωνα με τους τύπους που παρουσιάστηκαν παραπάνω, με N = 12000 (βάση του κατασκευαστή της ίνας), ακτίνα μονοϊνιδίου ρ = 3.5 μm και με το φορτίο που επέβαλλε η μηχανή κάθε φορά.



Εικόνα 48. Αντοχή σε εφελκυσμό για κάθε συνθήκη μετά-πυρόλυσης συγκριτικά με την ίνα αναφοράς

Για να γίνει το ιστόγραμμα χρησιμοποιήθηκαν οι μέσες τιμές αντοχής σε εφελκυσμό, όπως παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 10. Μέσες τιμές αντοχής σε εφελκυσμό των δοκιμίων

Τύπος ίνας	Μέσος όρος
	Αντοχή σε εφελκυσμό σ_{max} (GPa)
Pristine	1.28 ± 0.11
Pyrolyzed 550	1.25 ± 0.25
4_10	0.91 ± 0.14
4_20	0.89 ± 0.09
4_30	0.80 ± 0.10
4_40	0.88 ± 0.13
4_50	0.98 ± 0.21
5_10	1.03 ± 0.21
5_20	0.95 ± 0.13
5_30	1.03 ± 0.28
5_40	1.12 ± 0.16
5_50	1.16 ± 0.14

Η τιμή της αντοχής σε εφελκυσμό της απλής πυρολυμένης ίνας είναι 1.25 ± 0.25 GPa. Η τιμή αυτή βρίσκεται πολύ κοντά σε αυτήν της ίνας αναφοράς (1.28 ± 0.11) και είναι λογικό καθώς έχει υποστεί απλή πυρόλυση σε αδρανές περιβάλλον χωρίς οξυγόνο, δηλαδή χωρίς να οξειδωθεί. Λόγω αυτού δεν υποβαθμίζονται αισθητά οι μηχανικές της αντοχές.

Παρατηρείται ότι για τα δοκίμια με τις ίνες που υπέστησαν post-pyrolysis στους 400 ^{o}C (4_10, 4_20, 4_30, 4_40) η αντοχή σε εφελκυσμό είναι αρκετά κοντά παρά την διαφορά χρόνου της μετά-πυρόλυσης και δεν δίνουν ιδιαίτερα καλή μηχανική αντοχή συγκριτικά με την αρχική ίνα. Το δείγμα 4_50 ωστόσο παρουσιάζει αντοχή παρόμοια με τα δείγματα 5_10, 5_20 και 5_30 παρόλο που διαφέρει η θερμοκρασία μετά-πυρόλυσης.

Από τα αποτελέσματα του πίνακα, φαίνεται ότι τα δοκίμια 5_40 και 5_50 είναι αυτά που προσεγγίζουν όσο το δυνατόν καλύτερα την συμπεριφορά της ίνας αναφοράς (pristine).

Ως μέσο όρο την καλύτερη συμπεριφορά δίνει το δοκίμιο 5_50, που υπέστη μετά-πυρόλυση στους 500 ^{o}C και για 50 λεπτά, ωστόσο και το δοκίμιο 5_40 παρουσιάζει καλή συμπεριφορά.

Θεωρητικά αναμενόταν οι ίνες που οξειδώθηκαν σε χαμηλότερη θερμοκρασία να επιδεικνύουν καλύτερη μηχανική συμπεριφορά, και πιο κοντινή στην απλή πυρολυμένη ίνα αφού υφίστανται μικρότερη θερμική καταπόνηση. Ωστόσο λαμβάνοντας υπόψιν και τις τυπικές αποκλίσεις, δεν διαφέρουν πολύ τα αποτελέσματα μεταξύ τους. Ενδεχομένως αυτό το αποτέλεσμα να οφείλεται στην σύγκριση υφασμάτων που βρίσκονταν σε διαφορετικό σημείο μέσα στο σύνθετο, με αποτέλεσμα να έχουν δεχτεί με διαφορετικό τρόπο την θερμική επεξεργασία.

Το δείγμα 5_40 εμφανίζει αντοχή σε εφελκυσμό ίση περίπου με το 87 % της ίνας αναφοράς, ενώ το δείγμα 5_50 διατηρεί το 90 % της αντοχής σε εφελκυσμό αυτής. Και τα δύο είναι ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Άρα τα δοκίμια με την καλύτερη συμπεριφορά είναι το 5_40 και το 5_50.

5.6 Επιλογή βέλτιστων συνθηκών μετά-πυρόλυσης βάση των χαρακτηρισμών

Από την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης το δείγμα με την καλύτερη εικόνα είναι το 5_50 καθώς έχει τα λιγότερα υπολείμματα και φαίνεται καθαρό σαν τις ίνες αναφοράς.

Από την μελέτη διαβροχής επιφάνειας η καλύτερη διασπορά ρητίνης στην ίνα άνθρακα γίνεται στο δείγμα 5_50.

Στην δοκιμή σε εφελκυσμό, την καλύτερη συμπεριφορά έχουν τα δείγματα 5_40 και 5_50, με το δείγμα 5_50 να εμφανίζει ελάχιστα καλύτερη αντοχή σε εφελκυσμό.

Συνεπώς, η συνθήκη μετά-πυρόλυσης που επιλέγεται είναι στους 500 °C και για 50 λεπτά.

Πίνακας 11. Βέλτιστες συνθήκες μετά-πυρόλυσης

Θερμοκρασία μετά-πυρόλυσης (°C)	Χρόνος μετά-πυρόλυσης (min)
500	50

Έτσι, αφού πυρολυθούν τα σύνθετα στις επιλεγμένες συνθήκες (Κεφάλαιο 4.2), ακολουθεί μετά-πυρόλυση των στρώσεων των ινών άνθρακα στις βέλτιστες συνθήκες, δηλαδή στους 500 °C και για 50 λεπτά.

6. Μηχανικές Ιδιότητες CFRPs

6.1 Εισαγωγή

Η κατασκευή των CFRPs έγινε σύμφωνα με τις περιγραφές του κεφαλαίου 4.1 με την μέθοδο έγχυσης υπό κενό (vacuum infusion process). Όπως αναφέρθηκε, φτιάχτηκαν 2 πάνελ συνθέτου που οδηγήθηκαν προς κοπή. Το ένα πάνελ κόπηκε σε σχήματα για μηχανικές δοκιμές όπως είναι, και το δεύτερο κόπηκε σε 5 ορθογώνια κομμάτια για να οδηγηθεί σε διαδικασία πυρόλυσης και μετά-πυρόλυσης (post pyrolysis). Σε αυτά τα δύο πάνελ έγινε κατάλληλη επεξεργασία ώστε να μετρηθούν οι μηχανικές τους ιδιότητες και τελικά να συγκριθούν.

Το ένα πάνελ οδηγήθηκε απευθείας σε κοπή για δοκίμια προς δοκιμή σε εφελκυσμό και για δοκιμή σε κάμψη. Τα δοκίμια για τον εφελκυσμό κόβονται σε σχήμα dog-bone ενώ για κάμψη κόβονται απλά ορθογώνια κομμάτια. Από το πάνελ φτιάχτηκαν 5 κομμάτια dog bone και 5 ορθογώνια. Αυτά τα 10 δοκίμια αποτελούνται από εποξειδική ρητίνη και ίνες άνθρακα αναφοράς.

Το δεύτερο πάνελ κόπηκε σε 5 ίσα ορθογώνια κομμάτια. Κάθε κομμάτι οδηγήθηκε προς πυρόλυση στους 550 ^{o}C και για 5.5 ώρες. Στο τέλος της πυρόλυσης αφαιρέθηκε σχεδόν όλη η ρητίνη και τα 8 στρώματα ινών άνθρακα που περιείχε το κάθε σύνθετο ξεχώρισαν μεταξύ τους. Έτσι, από τα 5 σύνθετα που πυρολύθηκαν λήφθηκαν 40 ξεχωριστές στρώσεις ινών άνθρακα, όπως φαίνονται στην Εικόνα 30.

Μετά την διερεύνηση των συνθηκών μετά-πυρόλυσης των ινών άνθρακα, και σύμφωνα με τους χαρακτηρισμούς που παρουσιάστηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο, έγινε επιλογή των βέλτιστων συνθηκών μετά-πυρόλυσης. Επιλέχθηκε να γίνει μετά-πυρόλυση στους 500 ^{o}C και για 50 λεπτά. Έτσι, οι 40 στρώσεις υφασμάτων ινών άνθρακα υπέστησαν μετά-πυρόλυση στις συγκεκριμένες συνθήκες. Από αυτά τα ανακυκλωμένα υφάσματα ινών άνθρακα επανακατασκευάστηκαν σύνθετα με τον ίδιο ακριβώς τρόπο με το αρχικό (Κεφάλαιο 4.1). Πρώτα φτιάχτηκε ένα μικρό σύνθετο μόνο με 8 στρώσεις υφάσματος για να ελεγχθεί εάν εμποτίζονται ομοιόμορφα οι ανακυκλωμένες ίνες από την ρητίνη. Αφού πέτυχε αυτό, φτιάχτηκε ένα μεγάλο πάνελ με τις υπόλοιπες 32 στρώσεις ινών. Από αυτά τα πάνελ κόπηκαν και πάλι 5 δοκίμια dog bone για μετρήσεις αντοχής σε εφελκυσμό, και 5 ορθογώνια για μετρήσεις αντοχής σε κάμψη.

Εικόνα 49. Δοκίμιο για δοκιμές αντοχής σε εφελκυσμό

Εικόνα 50. Δοκίμιο για δοκιμές αντοχής σε κάμψη

6.2 Δοκιμή σε εφελκυσμό CFRPs με ίνες αναφοράς και με ανακυκλωμένες ίνες

Ο όρος αντοχή σε εφελκυσμό χρησιμοποιείται για να περιγράψει την ικανότητα ενός υλικού να αντέχει μια δύναμη εφελκυσμού μέχρι να επιτευχθεί ένα σημείο όπου πολλά νήματα του υλικού σπάνε ταυτόχρονα με σταθερό ρυθμό επιμήκυνσης ή φορτίου. Με άλλα λόγια, είναι η μέγιστη τάση στην οποία μπορεί να αντισταθεί ένα υλικό πριν παραμορφωθεί μόνιμα ή σπάσει.

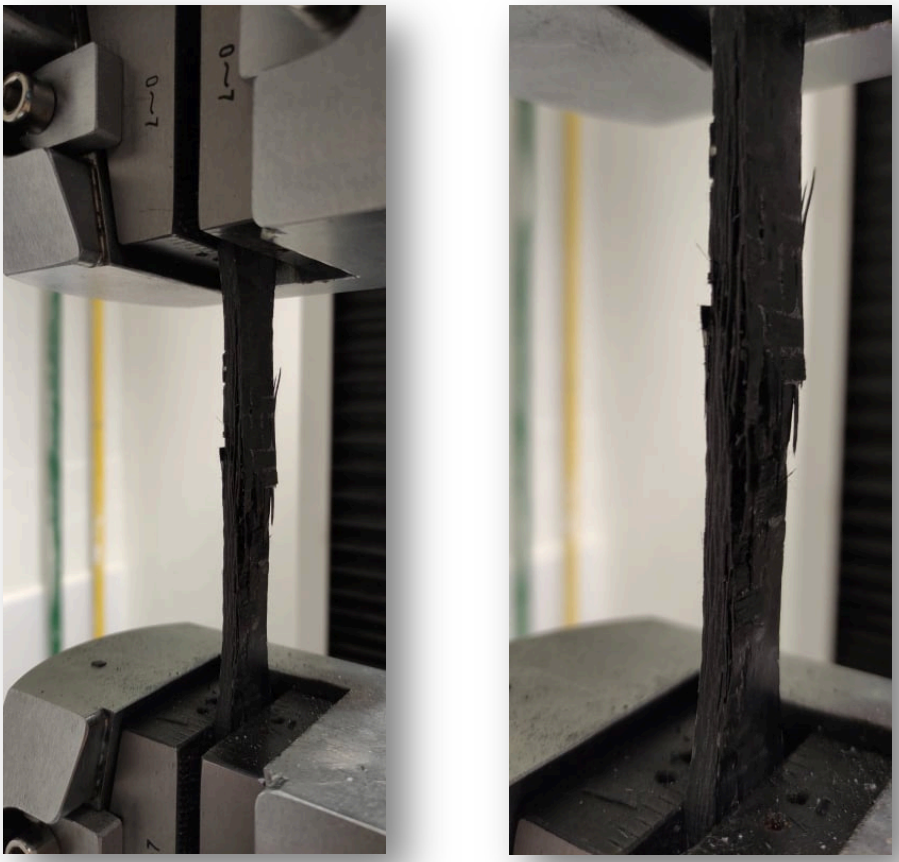
Η δοκιμή σε εφελκυσμό είναι η συνηθέστερη μηχανική δοκιμή. Πρόκειται για την υποβολή του δοκιμίου σε εφελκυστική καταπόνηση κατά την διάρκεια της οποίας καταγράφεται η προκαλούμενη επιμήκυνση Δl.

Έγιναν δοκιμές σε εφελκυσμό σε 10 δοκίμια σε μηχανή εφελκυσμού (WDW-50, UTEST) με μέγιστο φορτίο 50 kN, σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D638-02. Κατά τις δοκιμές, τα δοκίμια στερεώθηκαν στη μηχανή δοκιμής εφελκυσμού, με την επάνω αρπάγη πλήρως στερεωμένη και την κάτω να τεντώνεται με τα δείγματα σε ρυθμό 5 mm/min. Η διάταξη για τη δοκιμή εφελκυσμού φαίνεται στην Εικόνα 51. Η αντοχή εφελκυσμού σ_{max} δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\sigma_{max} = \frac{F_{max}}{A} \quad (7)$$

όπου:
σ_{max}: αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)
F_{max} : μέγιστο εφαρμοζόμενο φορτίο που αντέχει το δοκίμιο (N)
A : εμβαδόν διατομής (mm^2)

Επιβάλλεται στο δοκίμιο μονοαξονικό προοδευτικά αυξανόμενο φορτίο, μέχρι την τελική του θραύση. Σύμφωνα με το φορτίο που εφαρμόζεται κάθε στιγμή, και το δεδομένο εμβαδόν διατομής, το μηχάνημα υπολογίζει την εφελκυστική τάση κάθε στιγμή, και συνεπώς την αντοχή σε εφελκυσμό.

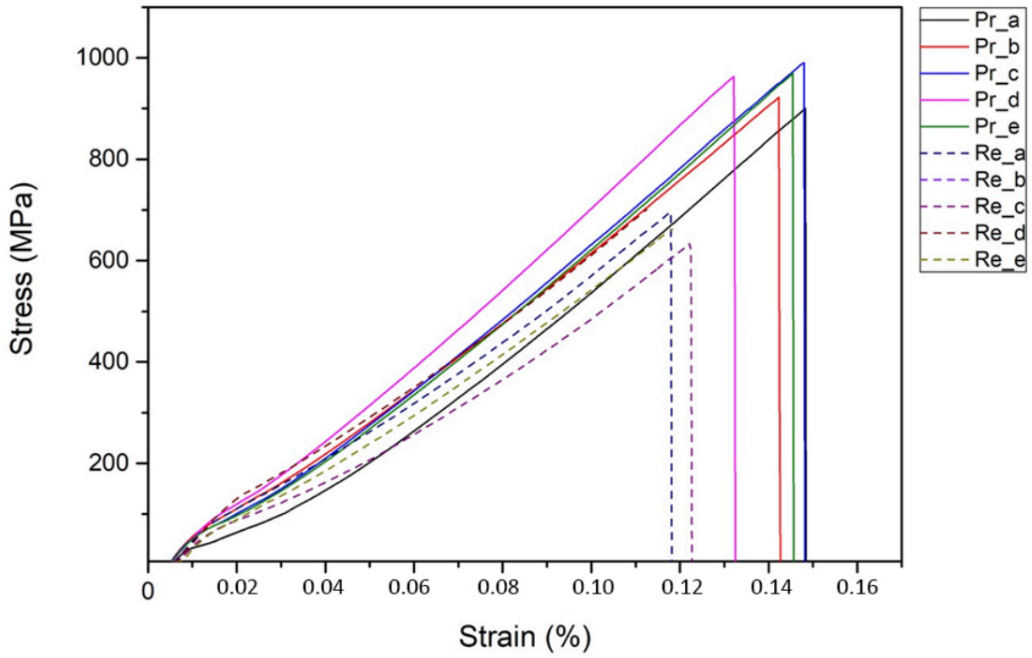


Εικόνα 51. Δοκιμή σε εφελκυσμό την στιγμή της αστοχίας του υλικού

Εικόνα 52. Θραύση του υλικού από την εφελκυστική καταπόνηση

Αποτελέσματα:

Στην Εικόνα 53, οι συνεχόμενες γραμμές, που απεικονίζουν την συμπεριφορά των συνθέτων με ίνες αναφοράς επέδειξαν υψηλότερη αντοχή σε εφελκυσμό από ότι τα σύνθετα με ανακυκλωμένες ίνες. Λόγω της θερμικής επεξεργασίας που έχουν υποστεί οι ανακυκλωμένες ίνες, τα σύνθετα αυτά παρουσίασαν μείωση εφελκυστικής αντοχής όπως αναμενόταν. Η αντοχή των ανακυκλωμένων συνθέτων μειώθηκε κατά 29.82 %



Εικόνα 53. Γραφική παράσταση τάσης - παραμόρφωσης για τα αρχικά (Pr) και τα ανακυκλωμένα σύνθετα (Re)

Ακολουθεί πίνακας με τις αντοχές εφελκυσμού των δειγμάτων.

Πίνακας 12. Μετρήσεις αντοχής σε εφελκυσμό των δύο τύπων συνθέτου

Τύπος συνθέτου	Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)
Σύνθετα με ίνες αναφοράς	900
	922
	990
	963
	970
Σύνθετα με ανακυκλωμένες ίνες	697
	635
	635
	701
	661

Πίνακας 13. Μέση τιμή αντοχής σε εφελκυσμό για τους δύο τύπους συνθέτου

Τύπος συνθέτου	Μέση τιμή αντοχής εφελκυσμού και τυπική απόκλιση (MPa)
Σύνθετα με ίνες αναφοράς	949 ± 33
Ανακυκλωμένα σύνθετα	666 ± 29

Πρόκειται για ένα ικανοποιητικό αποτέλεσμα που επιτρέπει την χρήση τους σε εφαρμογές που έχουν χαμηλότερες απαιτήσεις αντοχής αλλά εξακολουθούν να χρειάζονται ένα ανθεκτικό υλικό με τις ιδιότητες των CFRPs.

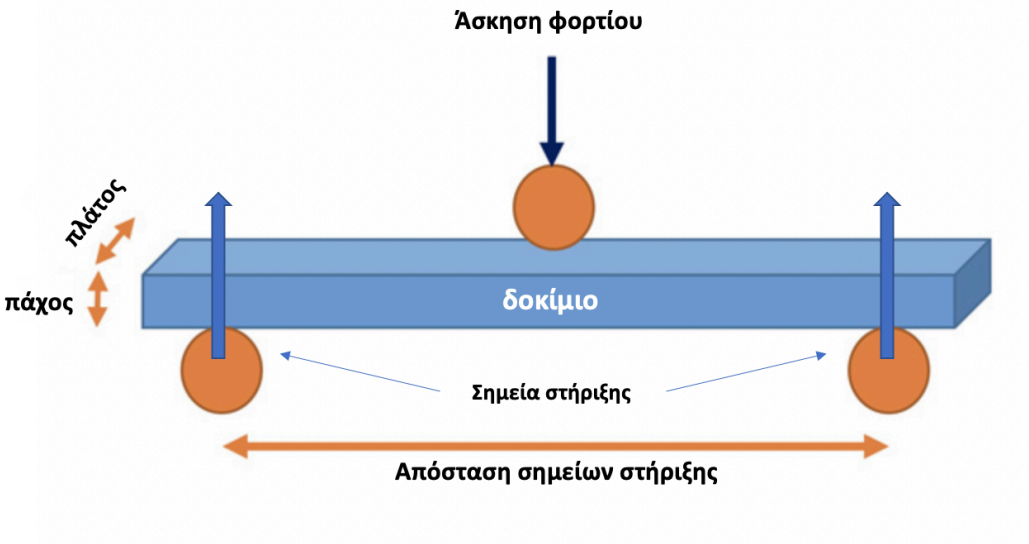
6.3 Δοκιμή σε κάμψη CFRPs με ίνες αναφοράς και με ανακυκλωμένες ίνες

Όταν ένα δείγμα κάμπτεται, υφίσταται μια ποικιλία τάσεων σε όλο το βάθος του. Στο εσωτερικό της καμπής, η τάση θα είναι στη μέγιστη θλιπτική της τάση, ενώ στην αντίθετη πλευρά η τάση θα είναι στη μέγιστη τιμή εφελκυστικής τάσης. Τα περισσότερα υλικά αποτυγχάνουν λόγω θλιπτικής τάσης πριν αστοχήσουν υπό εφελκυστική τάση [71] [72].

Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές κάμψης στο ίδιο μηχάνημα, σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D790. Όλα τα δείγματα είχαν μήκος 120 mm, πλάτος 12.7 mm και πάχος 3 mm. Η μέθοδος των τριών σημείων (Εικόνα 54) χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση της αντοχής σε κάμψη των δειγμάτων, όπου το φορτίο P ασκείται στη μέση απόσταση των σημεία στήριξης L_S. Η απόσταση των σημείων στήριξης είναι 48 mm. Η αντοχή σε κάμψη σύμφωνα με το πρότυπο, δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\sigma = \frac{3*Pmax*Ls}{2*b*d^2} \quad (8)$$

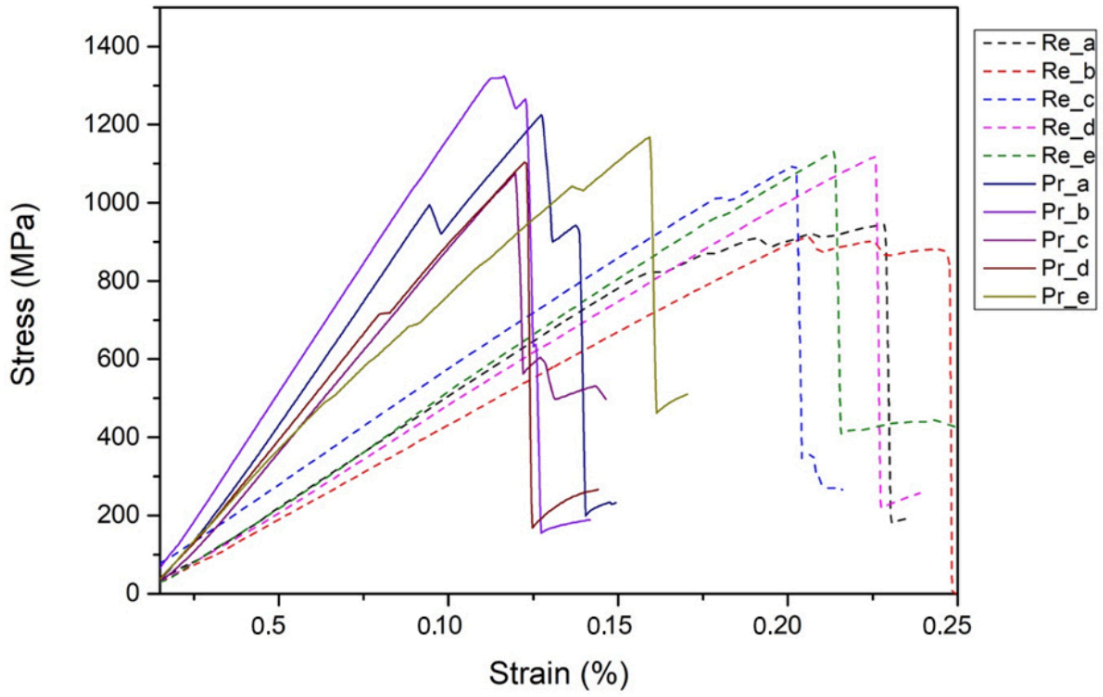
όπου:
σ_b: αντοχή σε κάμψη (MPa)
P_{max}: μέγιστο εφαρμοζόμενο φορτίο που αντέχει το δοκίμιο (N)
L_S: απόσταση σημείων στήριξης (mm)
b: πλάτος δοκιμίου (mm)
d: πάχος δοκιμίου (mm)



Εικόνα 54. Σχηματική απεικόνιση μεθόδου τριών σημείων

Αποτελέσματα:

Στην Εικόνα 55, παρατηρείται ότι τα σύνθετα υλικά με ίνες άνθρακα αναφοράς έχουν υψηλότερη τιμή αντοχής σε κάμψη σε σύγκριση με τα CFRP με ανακυκλωμένες ίνες. Όπως υπολογίστηκε, η αντοχή σε κάμψη των σύνθετων με ανακυκλωμένες ίνες υποβαθμίστηκε κατά 11.74%.



Εικόνα 55. Γραφική παράσταση τάσης-παραμόρφωσης για τα ανακυκλωμένα (Re) και τα αρχικά σύνθετα (Pr)

Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να εξηγηθεί με βάση τη θεωρία αυτών των δύο μηχανικών δοκιμών. Η αντοχή σε εφελκυσμό των CFRP οφείλεται στο γεγονός ότι αποτελεί κυρίαρχη ιδιότητα των ινών, η οποία σχετίζεται με το μέτρο ελαστικότητας Young της ίνας και την ικανότητα να μεταφέρει τάσεις από τη μήτρα στις ίνες. Στην περίπτωση των ανακτημένων ινών και οι δύο αυτές ιδιότητες υποβαθμίζονται λόγω της θερμικής επεξεργασίας των ινών. Ειδικά από την πρόσφυση μεταξύ ίνας και μήτρας, η διεπιφάνεια γίνεται πολύ πιο αδύναμη από ό,τι στα δείγματα αναφοράς, λόγω της απώλειας του κολλαρίσματος (sizing) κατά τη θερμική επεξεργασία. Αυτά τα ευρήματα μπορούν να υποστηρίξουν τη μεγαλύτερη μείωση α) στην αντοχή εφελκυσμού των CFRP σε σύγκριση με τις καθαρές ίνες και β) στην αντοχή σε εφελκυσμό σε σύγκριση με την αντοχή σε κάμψη.

Πίνακας 14. Μετρήσεις αντοχής σε κάμψη των δύο τύπων συνθέτου

Τύπος συνθέτου	Αντοχή σε κάμψη (MPa)
Σύνθετα με ίνες αναφοράς	1225
	1324
	1076
	1104
	1167
Ανακυκλωμένα σύνθετα	944
	913
	1097
	1120
	1132

Πίνακας 15. Μέση τιμή αντοχής σε εφελκυσμό για τους δύο τύπους συνθέτου

Τύπος συνθέτου	Μέση τιμή αντοχής εφελκυσμού και τυπική απόκλιση (MPa)
Σύνθετα με ίνες αναφοράς	1179 ± 89
Ανακυκλωμένα σύνθετα	1041 ± 93

Η αντοχή σε κάμψη δεν είναι ένα βασικό χαρακτηριστικό των υλικών. Είναι το αποτέλεσμα της συνεργασίας των βασικών ιδιοτήτων εφελκυσμού, θλίψης και διάτμησης ενός υλικού. Όταν εφαρμόζεται καμπτική φόρτιση σε ένα δείγμα, προκαλούνται και οι τρεις βασικές καταστάσεις τάσης του υλικού. Η σειρά με την οποία οι τρεις βασικές τάσεις φτάνουν τις οριακές τους τιμές καθορίζει και την αστοχία του υλικού. Είναι κοινή πρακτική η μείωση της έντασης των διατμητικών τάσεων στο δείγμα για να απλοποιηθεί η κατάσταση τάσης. Επειδή η διατμητική τάση είναι ανεξάρτητη από το μήκος του δοκιμίου, αλλά η κάμψη (και επομένως η τάση εφελκυσμού και θλίψης) σχετίζεται άμεσα με το μήκος του δοκιμίου, αυτό επιτυγχάνεται έχοντας το άνοιγμα στήριξης του δείγματος (l) αρκετά μεγάλο, σε σχέση με το πάχος του δοκιμίου (t). Οι μέγιστες τάσεις εφελκυσμού και θλίψης θα είναι ισοδύναμες εάν το δοκίμιο είναι συμμετρικό ως προς το μεσαίο επίπεδο της διατομής του (π.χ. ορθογώνιο, όπως στο παράδειγμά μας). Έτσι, η τιμή αντοχής που είναι χαμηλότερη καθορίζει εάν το δείγμα αποτυγχάνει σε εφελκυσμό ή θλίψη.

Η αντοχή σε θλίψη των περισσότερων σύνθετων υλικών είναι χαμηλότερη και το δείγμα θα αστοχήσει στην επιφάνεια θλίψης. Υπό θλιπτική φόρτιση, ο πιο συνηθισμένος τρόπος αστοχίας είναι ο λυγισμός της ίνας (fiber shear buckling), η οποία προκαλείται από κακή ευθυγράμμιση των ινών και εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη μήτρα, δίνοντας μια εξήγηση στην αρχική μας παρατήρηση.

7. Συμπεράσματα – Προτάσεις

Σκοπός της διπλωματικής εργασίας ήταν η ανάκτηση ινών άνθρακα από σύνθετα υλικά με εποξειδική ρητίνη ως μήτρα και υφάσματα ινών άνθρακα ως ενίσχυση (CFRP). Για τον σκοπό αυτό επιλέχθηκε ως καλύτερη μέθοδος ανακύκλωσης η πυρόλυση και η μετα-πυρόλυση (πυρόλυση σε οξειδωτικές συνθήκες) των συνθέτων. Αναζητήθηκαν και μελετήθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες μετά-πυρόλυσης με στόχο την μικρότερη δυνατή καταπόνηση των ανακτημένων και ανακυκλωμένων ινών. Τέλος, συγκρίθηκαν οι μηχανικές ιδιότητες συνθέτων CFRP με ίνες αναφοράς και συνθέτων CFRP με ανακυκλωμένες ίνες άνθρακα.

7.1 Συμπεράσματα για τις συνθήκες μετά-πυρόλυσης ανακτημένων υφασμάτων άνθρακα

- Από τις μεθόδους ανακύκλωσης των πολυστρωματικών CFRPs επιλέχθηκε η πυρόλυση. Κρίνεται ως η πιο αποδοτική και αποτελεσματική για τον τελικό σκοπό που είναι η επαναχρησιμοποίηση των ινών άνθρακα στην επανακατασκευή CFRP συνθέτων. Αυτό διότι ήταν δυνατόν να διατηρηθούν οι διαστάσεις των υφασμάτων δηλαδή δεν αλλάζει η γεωμετρία της πλέξης, και ήταν δυνατή η επαναμορφοποίηση των συνθέτων με ακριβώς τις ίδιες στρώσεις. Επιπλέον, είναι ένας τρόπος ανάκτησης καθαρών ινών χωρίς να απαιτούνται πολλά στάδια επεξεργασίας.

Για τις 10 διαφορετικές συνθήκες μετά-πυρόλυσης που μελετήθηκαν, τα συμπεράσματα είναι τα παρακάτω:

- **Απώλεια μάζας:** Η απώλεια μάζας για το δείγμα 4_10 (μετά-πυρόλυση στους 400 ^{o}C για 10 λεπτά) ήταν σχεδόν μηδενική, ενώ το δείγμα 5_50 (μετά-πυρόλυση στους 500 ^{o}C για 50 λεπτά) είχε την μεγαλύτερη απώλεια μάζας, της τάξεως του 6.42 %. Αυτό σημαίνει ότι βάση βάρους, σε αυτό το δείγμα υπήρξε η μεγαλύτερη απομάκρυνση υπολειμμάτων ρητίνης και πυρολυτικού άνθρακα

- **Χαρακτηρισμός Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης:** Οι ίνες που υπέστησαν μετά-πυρόλυση στους 400 ^{o}C εμφανίζονταν ακόμη πολλά υπολείμματα ενώ η εικόνα για τα δείγματα των 500 ^{o}C ήταν εμφανώς καλύτερη, με έντονη βελτίωση με την αύξηση του χρόνου μετά-πυρόλυσης.

- **Μελέτη διαβροχής της επιφάνειας:** Παρατηρήθηκε ότι την βέλτιστη επαφή με την ρητίνη, εμφανίζουν τα δείγματα 5_10, 5_40 και 5_50. Για τα δύο τελευταία ήταν αναμενόμενο καθώς έχουν αφαιρεθεί οι περισσότερες επιφανειακές ακαθαρσίες. Το δείγμα 5_10 ωστόσο φάνηκε να εμφανίζει καλύτερη διαβροχή από τα δείγματα 5_20 και 5_30 παρόλο που υπέστη μετά-πυρόλυση για μικρότερο χρόνο. Αυτό το αποτέλεσμα ενδέχεται να οφείλεται σε σφάλμα του παρατηρητή καθώς αυτό το πείραμα βασίστηκε στην οπτική παρατήρηση.

- **Δοκιμή σε εφελκυσμό:** Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων προκύπτει ότι την καλύτερη μηχανική αντοχή παρουσιάζει το δοκίμιο 5_50 (1.16 ± 0.14 GPa). Παρ' όλα αυτά και το δοκίμιο 5_40 εμφανίζει πολύ καλή αντοχή σε εφελκυσμό σε κοντινές τιμές με το 5_50 (1.12 ± 0.16 GPa). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των χαρακτηρισμών εξάχθηκε το συμπέρασμα ότι η καλύτερη συνθήκη μετά-πυρόλυσης των ινών άνθρακα είναι οι 500 ^{o}C για 50 λεπτά, όσον αφορά την επαναχρησιμοποίησή τους ως ενισχυτικά σε πολυμερή μήτρα.

- **FTIR:** Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων παρατηρείται ότι έχει γίνει σημαντική αφαίρεση της εποξειδικής ρητίνης κατά την πυρόλυση. Παρατηρείται επίσης ο σχηματισμός νέων δεσμών, με την αύξηση θερμοκρασίας και χρόνου οξείδωσης των ινών οι οποίοι οφείλονται στην οξειδωτική ατμόσφαιρα της μετά-πυρόλυσης.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των χαρακτηρισμών εξάχθηκε το συμπέρασμα ότι η καλύτερη συνθήκη μετά-πυρόλυσης των ινών άνθρακα είναι οι 500 ^{o}C για 50 λεπτά, όσον αφορά την επαναχρησιμοποίησή τους ως ενισχυτικά σε πολυμερή μήτρα.

7.2 Συμπεράσματα από την σύγκριση των μηχανικών ιδιοτήτων των δύο τύπων συνθέτων

- Τα σύνθετα που κατασκευάστηκαν από ίνες αναφοράς εμφάνισαν καλύτερες μηχανικές ιδιότητες συγκριτικά με τα σύνθετα που περιείχαν ανακυκλωμένες ίνες άνθρακα.

- Από τα αποτελέσματα της δοκιμής σε εφελκυσμό, προέκυψε ότι τα ανακυκλωμένα σύνθετα διατηρούν περίπου το 70% της αντοχής σε εφελκυσμό των αρχικών συνθέτων.

- Από την διαδικασία δοκιμής σε κάμψη, φαίνεται ότι τα ανακυκλωμένα σύνθετα διατηρούν το 90 % της αντοχής σε κάμψη των συνθέτων με ίνες αναφοράς.

- Είναι αναμενόμενο για τα ανακυκλωμένα σύνθετα να έχουν μειωμένες μηχανικές αντοχές, καθώς οι ανακυκλωμένες ίνες άνθρακα έχουν υποστεί θερμική καταπόνηση. Ωστόσο, τα αποτελέσματα είναι ικανοποιητικά καθώς δεν έχουν μειωθεί δραματικά οι μηχανικές ιδιότητες των συνθέτων και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε κάποιες εφαρμογές με προδιαγραφές ανάλογες των ιδιοτήτων τους.

7.3 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

- Μία βασική πρόταση είναι η εκτενέστερη μελέτη των συνθηκών μετά-πυρόλυσης. Προτείνεται να μελετηθεί η μετά-πυρόλυση στους 500 ^{o}C για 1 ώρα αλλά και στους 600 ^{o}C για 10, 20, 30, 40 και 50 λεπτά.

- Θα μπορούσε επίσης να μελετηθεί η χημική ανακύκλωση των CFRP και να συγκριθούν οι ιδιότητες των ανακτημένων ινών από αυτήν την μέθοδο, με τις ιδιότητες των ανακτημένων ινών από την θερμική ανακύκλωση που αναλύθηκαν στην παρούσα εργασία.

- Σε μελλοντική έρευνα μπορεί να γίνει εμβάθυνση στις μηχανικές ιδιότητες των ανακυκλωμένων συνθέτων, και να μελετηθούν και άλλες μηχανικές αντοχές όπως αντοχή σε κρούση και αντοχή σε διάτμηση.

- Να γίνει διερεύνηση μετά-πυρόλυσης όλων των συνθηκών σε κάθε στρώση ενός πυρολυμένου πολύστρωτου.

- Προσθήκη κολλαρίσματος στις ανακυκλωμένες ίνες για την καλύτερη πρόσφυση τους με την εποξειδική μήτρα στο σύνθετο.

Βιβλιογραφία

[1] S.-R. Z. Ru-Min Wang, «Introduction to polymer matrix composites,» σε *Polymer Matrix Composites and Technology*, Woodhead Publishing, 2011.

[2] M. K. Egbo, «A fundamental review on composite materials and some of their applications in biomedical engineering,» *Journal of King Saud University - Engineering Sciences,* July 2020.

[3] Ε. Κυριακοπούλου, «ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΥΝΘΕΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ/ΑΝΘΡΑΚΑ (C/C COMPOSITE) ΑΠΟ ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ - ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΡΗΤΙΝΕΣ (ΝΕΟΛΑΚΗ, ΡΕΖΟΛΗ),» Διπλωματική εργασία, Αθήνα, 2017.

[4] R. B. Arun Kumar Sharma, «Matrix materials used in composites: A comprehensive study,» *Materials Today: Proceedings,* τόμ. 21, αρ. 3, pp. 1559-1562, 2020.

[5] «encyclopedia.com,» 18 05 2018. [Ηλεκτρονικό]. Available: https://www.encyclopedia.com/science-and-technology/technology/technology-terms-and-concepts/composite-materials.

[6] R. M. Sreenivasulu Reddy, «Aero Space Applications of GFRP Composites: Review,» India , 2013.

[7] «Composites World,» 25 03 2016. [Ηλεκτρονικό]. Available: https://www.compositesworld.com/articles/the-matrix.

[8] D. P. S. S. Sajan, «A review on polymer matrix composite materials and their applications,» *Materials Today: Proceedings,* τόμ. 47, αρ. 15, pp. 5493-5498, 2021.

[9] T. B. Sugeet Kharbanda, «Polymer composites for thermal applications – A review,» *Materials Today: Proceedings,* τόμ. 47, αρ. 11, pp. 2839-2845, 2021.

[10] I. M. Low, «Advances in ceramic matrix composites: an introduction,» σε *Advances in ceramic matrix composites*, Australia, Curtin University, 2014, pp. 1-6.

[11] D. Y. Ranjit Bauri, «Introduction to Metal Matrix Composites,» σε *Metal Matrix Composites by Friction Stir Processing*, Chennai, India, 2018, pp. 1-16.

[12] D. Y. Ranjit Bauri, «Introduction to Metal Matrix Composites,» σε *Metal Matrix Composites by Friction Stir Processing*, Elsevier, 2018, pp. 1-16.

[13] P. N. Nicholas P.Cheremisinoff, «Chapter 1 - Engineering plastics,» σε *Fiberglass Reinforced Plastics*, 1995, pp. 1-38.

[14] S. L. Raoul François, «Steel Corrosion in Reinforced Concrete,» σε *Corrosion and its Consequences for Reinforced Concrete Structures*, 2018, pp. 1-41.

[15] K. S. L. O. Meyer, «CFRP-Recycling Following a Pyrolysis Route: Process Optimization and Potentials,» *Journal of Composite Materials,* τόμ. 43, αρ. 9, pp. 1121-1132, 2009.

[16] Π. Ταραντίλη, Μηχανική Πολυμερών, Αθήνα: ΕΜΠ, 2019, pp. 1-2.

[17] Σ. Βουγιούκα, Μηχανική Πολυμερών, Αθήνα: ΕΜΠ, 2021, pp. 1-20.

[18] S.-R. Z. Ru-Min Wang, «8 - Elementary mechanical properties of composite materials,» σε *Polymer Matrix Composites and Technology*, Woodhead Publishing Series, 2011, pp. 357-454, 547-548.

[19] D. D. Kopeliovich, «Polymer Matrix Composites (introduction),» *SubsTech.com,* 02 06 2012.

[20] M. Akay, «Mechanical and thermal properties,» σε *An introduction to polymer-matrix composites*, 2015.

[21] «Chapter 5 - High Performance Polymer Nanocomposites for Structural Applications,» σε *Materials Under Extreme Conditions*, 2017, pp. 159-194.

[22] P. K. Mallick, «Thermoplastics and thermoplastic–matrix composites for lightweight automotive structures,» σε *Material Design and Manufacturing for Lightweight Vehicles*, 2010.

[23] N. S. A. Crosky, «Thermoset Matrix natural fibre-reinforced composites,» σε *Natural Fibre Composites*, Elsevier, 2014.

[24] «Polymer Properties Database,» 2015-2021. [Ηλεκτρονικό]. Available: https://polymerdatabase.com/Polymer%20Brands/Epoxy.html. [Πρόσβαση 10 2021].

[25] G. Wypych, Handbook of Polymers, Toronto: ChemTec Publishing, 2016, pp. 117-121.

[26] T. M. Jingwei Chen, «Study on the mechanisms of epoxy resin gasification in supercritical water by molecular dynamics and experimental methods,» *Chemical Engineering Journal,* τόμ. 433, 2022.

[27] «Hobum Oleochemicals,» [Ηλεκτρονικό]. Available: https://www.hobum.de/applications/. [Πρόσβαση 10 2021].

[28] F. H. Erik Frank, «Carbon Fibers: Precursors, Manufacturing, and Properties,» *Macromolecular Materials and Engineering,* τόμ. 297, pp. 493-501, 2012.

[29] F. Wang, «Carbon Fibers and Their Thermal Transporting Properties,» σε *Thermal Transport in Carbon Based Nanomaterials* , Elsevier , 2017.

[30] G. B. Schimmelpfennig Sonja, «One Step Forward toward Characterization: Some Important Material Properties to Distinguish Biochars,» *Journal of Environmental Quality,* τόμ. 41, αρ. 4, pp. 1001-1013, 2012.

[31] B. A. Newcomb, «Processing, structure, and properties of carbon fibers,» *Composites: Part A,* αρ. 91, pp. 262-282, 2016.

[32] S. M. Minus, «The Processing, Properties, and Stracture of Carbon Fibers,» *JOM ,* 2005.

[33] B. K. Chingis Daulbayev, «The recent progress in pitch derived carbon fibers applications. A Review,» *South African Journal of Chemical Engineering,* τόμ. 38, pp. 9-20, 2021.

[34] T. Johnson, «ThoughtCo,» 22 06 2018. [Ηλεκτρονικό]. Available: https://www.thoughtco.com/uses-of-carbon-fiber-820394. [Πρόσβαση 11 2021].

[35] G. Kardys, «Engineering 360,» 26 09 2017. [Ηλεκτρονικό]. Available: https://insights.globalspec.com/article/6620/an-inside-look-at-carbon-fiber-and-how-it-can-change-the-planet.

[36] Y. W. S. K. S.A. Hadigheh, «Optimisation of CFRP composite recycling process based on energy consumption, kinetic behaviour and thermal degradation mechanism of recycled carbon fibre,» *Journal of Cleaner Production,* τόμ. 292, pp. 1-2, 2021.

[37] W. L. Z. L. Haihong Huang, «An additive manufacturing-based approach for carbon fiber reinforced polymer recycling,» *CIRP Annals - Manufacturing Technology,* τόμ. 69, pp. 33-36, 2020.

[38] S. W. Jiuming Xie, «Process Optimization for Compression Molding of Carbon Fiber–Reinforced Thermosetting Polymer,» *Materials,* τόμ. 12, pp. 1-4, 2019.

[39] C. L. Jung-Min Lee, «Design of Prepreg Compression Molding for Manufacturing of CFRTP B-pillar Reinforcement with Equivalent Mechanical Properties to Existing Steel Part,» *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing,* τόμ. 21, p. 547, 2020.

[40] G. Gardiner, «Composites World,» 1 2 2016. [Ηλεκτρονικό]. Available: https://www.compositesworld.com/articles/wet-compression-molding. [Πρόσβαση 11 2021].

[41] P.K.Mallick, «Chapter 6 - Thermoset matrix composites for lightweight automotive structures,» σε *Materials, Design and Manufacturing for Lightweight Vehicles*, Dearborn, Woodhead Publishing in Materials, 2021.

[42] J. Carruthers, «Coventive Comsposites,» 20 09 2018. [Ηλεκτρονικό]. Available: https://coventivecomposites.com/explainers/what-is-vacuum-bagging/. [Πρόσβαση 11 2021].

[43] M. S. K Abdurohman, «Effect of mesh-peel ply variation on mechanical properties of E-glas composite by infusion vacuum method,» σε *5th International Seminar of Aerospace Science and Technology*, 2018.

[44] A. P. Mouritz, «Manufacturing of fibre–polymer composite materials,» σε *Introduction to Aerospace Materials*, Woodhead Publishing, 2012.

[45] «Composites World,» 11 1 2006. [Ηλεκτρονικό]. Available: https://www.compositesworld.com/articles/fiber-placement-and-tape-laying. [Πρόσβαση 11 2021].

[46] M. S. G. Dervis Ozkan, «Carbon Fiber Reinforced Polymer (CFRP) Composite Materials, Their Characteristic Properties, Industrial Application Areas and Their Machinability,» σε *Engineering Design Applications III*, Springer , 2020.

[47] D. V.Tejaswi, «MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS,» *International Journal of Research in Engineering and Technology,* τόμ. 1, αρ. 1, pp. 78-81, 2012.

[48] E. Ioanes, «Business Insider,» 17 07 2019. [Ηλεκτρονικό]. Available: https://www.businessinsider.com/b-2-spirit-stealth-bomber-what-is-feared-2018-2. [Πρόσβαση 11 2021].

[49] S. Kusefolglu, «KORDSA - The reinforcer blog,» 06 04 2018. [Ηλεκτρονικό]. Available: https://www.reinforcer.com/en/category/detail/Carbon-Fiber-

Epoxy-Composites-Ideal-Materials-for-Orthopedic-Prosthetics-/46/235/0. [Πρόσβαση 11 2021].

[50] V. S. C. Jin Zhang, «Current status of carbon fibre and carbon fibre composites recycling,» *Composites Part B,* τόμ. 193, 2020.

[51] S. K. Esfandiar Pakdel, «Recent progress in recycling carbon fibre reinforced composites and dry carbon fibre wastes,» *Resources, Conservation & Recycling,* τόμ. 166, March 2021.

[52] P.-y. C. Ji-Hua Zhu, «Recycling of carbon fibre reinforced plastics by electrically driven heterogeneous catalytic degradation of epoxy resin†,» *Green Chemistry ,* τόμ. 21, αρ. 7, pp. 1635-1647, 2019.

[53] C. M. Sonia Melendi-Espina, «Recycling of carbon fibre composites,» σε *Conference: Carbon 2016*, Penn State University, State College, United States, 2016.

[54] N. M. Jun Takahashi, «MECHANICAL PROPERTIES OF RECYCLED CFRP BY INJECTION MOLDING METHOD,» σε *16TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS*, Kyoto, 2007.

[55] E. B. S.R. Naqvi, «A critical review on recycling of end-of-life carbon fibre/glass fibre reinforced composites waste using pyrolysis towards a circular economy,» *Resources, Conservation & Recycling,* τόμ. 136, pp. 118-129, 2018.

[56] T. B. Laura Mazzocchetti, «Validation of carbon fibers recycling by pyro-gasification: The influence of T oxidation conditions to obtain clean fibers and promote fiber/matrix adhesion in epoxy composites,» *Composites Part A,* τόμ. 112, pp. 504-514, 2018.

[57] Z. S. N.M. Yatim, «RECOVERY OF CARBON FIBER FROM CARBON FIBER REINFORCED POLYMER WASTE VIA PYROLYSIS,» τόμ. 14, αρ. 1, pp. 37-47, 2020.

[58] Y. W. S.A. Hadigheh, «Optimisation of CFRP composite recycling process based on energy consumption, kinetic behaviour and thermal degradation mechanism of recycled carbon fibre,» *Journal of Cleaner Production,* τόμ. 292, 2021.

[59] P. Q. Marco Limburg, «Thermal treatment of carbon fibre reinforced polymers (Part 1: Recycling),» *Waste Management & Research ,* τόμ. 37, αρ. 1, pp. 73-82, 2019.

[60] A. M. Antonio Greco, «Thermal and chemical treatments of recycled carbon fibres for improved adhesion to polymeric matrix,» *Journal of Composite Materials,* τόμ. 47, αρ. 3, pp. 369-377, 2013.

[61] T. B. Loris Giorgini, «Recovery of carbon fibers from cured and uncured carbon fiber reinforced composites wastes and their use as feedstock for a new composite production,» *Polymer Composites,* τόμ. 36, αρ. 6, pp. 1084-1095, 2015.

[62] M. G. Antonio Espuña, «Modelling pyrolysis process for CFRP recycling in a closed-loop supply chain approach,» σε *27th European Symposium on Computer Aided Process Engineering*, Barcelona, 2017.

[63] Μ. Ό. Πετροπούλου, Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης / Οπτικές Μέθοδοι, Αθήνα: ΕΜΠ, 1997, pp. 1-67.

[64] S. A. K. Kalsoom Akhtar, «Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization,» σε *Handbook of Materials Characterization*, 2018, pp. 113-145.

[65] Μ. Α., Σημειώσεις για το μάθημα Επιστήμη και Τεχική των Δομικών Υλικών, Αθήνα: ΕΜΠ, 2001, pp. 1-50.

[66] Μ. Κ. Α. Μ. Π. Βασιλείου, Σημειώσεις Ασκήσεων Εργαστηρίου Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, Αθήνα : ΕΜΠ, 2012, pp. 1-35.

[67] S. L. Zhanjun Wu, «Liquid oxygen compatible epoxy resin: Modification and characterization,» *RSC Advances,* τόμ. 15, pp. 1-9, 2015.

[68] J. C. C. María González González, «Applications of FTIR on Epoxy Resins - Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake,» σε *Infrared Spectroscopy – Materials Science, Engineering and Technology*, 2012.

[69] «Merch,» [Ηλεκτρονικό]. Available: https://www.sigmaaldrich.com/GR/en/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table. [Πρόσβαση 10 02 2022].

[70] Z. H. Zhao Sha, «Low-temperature plasma assisted growth of vertical graphene for enhancing carbon fibre/epoxy interfacial strength,» *Composites Science and Technology ,* τόμ. 184, 2019.

[71] Μ. Χ. Κυπραίος Ευστάθιος, «ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΔΟΚΙΜΗ ΣΕ ΚΑΜΨΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΗΣ ΕΚΤΥΠΩΣΗΣ,» Πειραιάς, 2018.

[72] K. K. C. Marc André Meyers, Mechanical Behavior of Materials, Cambridge University Press, 2009.