



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ



**ΕΠΙΣΚΕΥΗ ΑΕΡΟΠΟΡΙΚΩΝ ΔΟΜΩΝ ΜΕ ΚΑΙΝΟΤΟΜΑ
ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ
ΑΠΟΚΡΙΣΗΣ ΤΟΥΣ ΣΕ ΘΕΡΜΙΚΗ, ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΑΙ
ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΗ ΚΑΤΑΠΟΝΗΣΗ**

Γιώργος Κ. Γκίκας
Μηχανικός της Επιστήμης των Υλικών

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2013

Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Σχολής Επιστημών και Τεχνολογιών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα Ν. 5343/32, άρθρο 202, παράγραφος 2.

Ημερομηνία αίτησης του κ. Γκίκα Γιώργου:

16.12.2008

Ημερομηνία ορισμού Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

27.01.2009

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπων:

Αλκιβιάδης Παϊπέτης, Αναπληρωτής Καθηγητής του ΤΜΕΥ

Μέλη:

Αγγελική Λεκάτου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του ΤΜΕΥ

Μπάρκουλα Νεκταρία – Μαριάνθη, Επίκουρη Καθηγήτρια του ΤΜΕΥ

Ημερομηνία ορισμού θέματος:

27.01.2009

«ΕΠΙΣΚΕΥΗ ΑΕΡΟΠΟΡΙΚΩΝ ΔΟΜΩΝ ΜΕ ΚΑΙΝΟΤΟΜΑ ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΑΠΟΚΡΙΣΗΣ ΤΟΥΣ ΣΕ ΘΕΡΜΙΚΗ, ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΑΙ ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΗ ΚΑΤΑΠΟΝΗΣΗ»

ΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ:

06.02.2013

ΠΑΪΠΕΤΗΣ ΑΛΚΙΒΙΑΔΗΣ	Αναπληρωτής Καθηγητής του ΤΜΕΥ
ΛΕΚΑΤΟΥ ΑΓΓΕΛΙΚΗ	Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του ΤΜΕΥ
ΜΠΑΡΚΟΥΛΑ ΝΕΚΤΑΡΙΑ – ΜΑΡΙΑΝΘΗ	Επίκουρη Καθηγήτρια του ΤΜΕΥ
ΜΑΤΙΚΑΣ ΘΕΟΔΩΡΟΣ	Καθηγητής του ΤΜΕΥ
ΚΑΛΠΑΚΙΔΗΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ	Καθηγητής του ΤΜΕΥ
ΜΠΕΛΤΣΙΟΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ	Καθηγητής του ΤΜΕΥ
ΚΑΡΑΝΤΖΑΛΗΣ ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ	Λέκτορας του ΤΜΕΥ

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «**ΑΡΙΣΤΑ**» στις 18.04.2013

Η Γραμματέας του Τμήματος



Στους γονείς μου Κώστα και Σουζάνα
και στην αδερφή μου Φρόσω

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες και το χαμηλό βάρος των προηγμένων συνθέτων υλικών αποτέλεσε το εφαλτήριο για τη χρήση των υλικών της κατηγορίας αυτής στην αεροναυπηγική και γενικότερα σε εφαρμογές όπου η υψηλή αντοχή και το χαμηλό βάρος προαπαιτούνται. Η αεροπορική βιομηχανία επενδύει στην έρευνα και τη χρήση των υλικών αυτών με αποκορύφωμα τα αεροσκάφη τελευταίας γενιάς όπου πάνω από το 50% των υλικών που χρησιμοποιούνται αποτελούνται από διάφορα είδη συνθέτων υλικών. Παράλληλα, η ολοένα αυξανόμενη ηλικία του αεροναυπηγικού στόλου προϋποθέτει την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών επισκευής οι οποίες θα διασφαλίσουν τη δομική ακεραιότητα των αεροσκαφών και εν συνεχεία την πτητική του ικανότητα. Αντικείμενο της παρούσας διατριβής αποτέλεσε η αξιολόγηση διαφόρων παραμέτρων που σχετίζονται με τη επιτυχή εφαρμογή ενός επικολλημένου επιθέματος υβριδικού συνθέτου υλικού τροποποιημένης με νάνο-σωλήνες άνθρακα πολυμερικής μήτρας ενισχυμένης με ίνες άνθρακα.

Σε πρώτο στάδιο πραγματοποιήθηκε η διασπορά των νάνο-σωλήνων άνθρακα στην πολυμερική μήτρα με τη χρήση της τεχνικής των υπερήχων και βελτιστοποιήθηκαν οι παράμετροι διασποράς. Στη συνέχεια μελετήθηκε για πρώτη φορά η διασπορά της ενισχυτικής φάσης με τη χρήση διηλεκτρικής φασματοσκοπίας και τα διάφορα στάδια πολυμερισμού της εποξειδικής μήτρας με τη χρήση της τεχνικής των υπερήχων καθώς και της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας. Σε επόμενο στάδιο παρασκευάστηκαν νάνο-σύνθετα υλικά με χρήση των τροποποιημένων πολυμερικών μητρών των οποίων μελετήθηκαν οι μηχανικές ιδιότητες τους, οι θερμομηχανικές ιδιότητες τους καθώς και η υποβάθμιση αυτών μετά από υδροθερμική καταπόνηση και θερμικό αιφνιδιασμό. Την ίδια στιγμή πραγματοποιήθηκε συσχέτιση των θραυστομηχανικών και εφελκυστικών ιδιοτήτων τους με τη χρήση απλών μαθηματικών μοντέλων καθώς και της απορρόφησης υγρασίας τους. Η ιεραρχική προσέγγιση των υλικών που μελετήθηκαν περιελάμβανε την χρήση των ανωτέρω τροποποιημένων πολυμερικών μητρών για την παρασκευή πολύστρωτων συνθέτων υλικών ενισχυμένων με ίνες άνθρακα. Στα τελευταία μελετήθηκαν οι θραυστομηχανικές ιδιότητες τους πριν και μετά από υδροθερμική καταπόνηση και θερμικό αιφνιδιασμό, η διαστρωματική αντοχή τους καθώς και η αντίσταση τους σε απορρόφηση υγρασίας.

Τέλος, στην περίπτωση ενός υποτιθέμενου συγκολλημένου επιθέματος, μελετήθηκαν τα φαινόμενα πρόκλησης γαλβανικής διάβρωσης μεταξύ του μητρικού υλικού και του επιθέματος όταν η κατασκευή βρεθεί σε διαβρωτικό περιβάλλον καθώς και η διατμητική αντοχή της πριν και μετά από έκθεση σε νέφος άλατος. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση αυτή η χρήση του υβριδικού συστήματος αποσκοπούσε στην επίτευξη ενός γαλβανικά συμβατού συστήματος επιθέματος – υποστρώματος και στην ενίσχυση της πρόσφυσης μεταξύ τους με σκοπό την βελτιωμένη απόδοση σε περιβάλλον διαβρωτικής και μηχανικής καταπόνησης.

ABSTRACT

The excellent mechanical properties and low weight of hybrid composite materials has been the springboard for the use of this type of materials in aeronautics and general applications where high strength and low weight properties comprise preconditions. Aircraft industries are investing in research and use of these materials with highlight the latest generation of commercial and military aircrafts in which more than 50% of the material used consist of various types of composites. Furthermore, the increasing age of aircraft fleet requires the development of new repair technologies which will ensure the structural integrity of the aircraft and their flight ability. The purpose of this study was to evaluate various parameters associated with the successful implementation of a bonded patch comprised of hybrid composite system with carbon nanotube modified polymer matrix reinforced with carbon fibers.

The first step of this thesis was to disperse carbon nanotubes in the epoxy matrix by using the sonication process and the optimization of the dispersion parameters. Subsequent to this, the dispersion stages were monitored for the first time using dielectric spectroscopy. The various polymerization stages of the epoxy matrix combining the ultrasound propagation technique and the dielectric spectroscopy were also successfully assessed. The preparation of nano-composites was followed, using the epoxy matrices prepared during the previous step, in which the mechanical, thermo-mechanical and toughness properties before and after hydrothermal exposure and thermal shock were studied. At the same time, the tensile and toughness properties were modeled using a simple analytical approach based on the Halpin-Tsai equations. The antagonistic effect of the agglomerate size and the CNT aspect ratio was successfully modeled. Also the moisture absorption of the studied system was evaluated and fitted by the second Fick's model for diffusion. The hierarchical approach of the materials studied, included the use of the modified polymeric matrices prepared for the manufacturing of laminated carbon fiber reinforced composites. The fracture properties of these materials were also studied before and after hydrothermal exposure and thermal shock, as well as their interlaminar fracture properties and their resistance to moisture absorption.

Finally, for a presumed bonded composite patch, the galvanic corrosion phenomena between the parent material and the patch were studied in the case the structure found in a corrosive environment and the shear strength before and after salt spray exposure. Specifically, in this case, the use of the hybrid composite system was designed to achieve a galvanically compatible system between the patch and the substrate and enhancing the adhesion for improving the general performance of the repair under corrosive and mechanical degradation.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ολοκληρώνοντας την εκπόνηση και την συγγραφή της διδακτορικής μου διατριβής οφείλω να αναγνωρίσω την συνδρομή πολλών ανθρώπων, χωρίς τη βοήθεια των οποίων τίποτα δεν θα ήταν δυνατό. Έτσι, το να τους εκφράσω ένα «Ευχαριστώ» είναι το ελάχιστο που θα μπορούσα να κάνω.

Πρώτα από όλους αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή της διατριβής μου, κύριο Αλκιβιάδη Παϊπέτη, Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών. Η επιστημονική του καθοδήγηση καθ' όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας, η στήριξη του και η ευχέρεια του στο να χειρίζεται τις όποιες δυσκολίες ανέκυψαν, αποτέλεσαν βασικές παραμέτρους για την ολοκλήρωση της εργασίας μου. Πέραν των ευκαιριών που μου έδωσε για να εμπλουτίσω τις γνώσεις και τις εμπειρίες μου μέσω των πολλών συνεδριών, ταξιδιών, ερευνητικών προγραμμάτων και δημοσιεύσεων, οι αναρίθμητες συζητήσεις μας αποτέλεσαν τη βάση για την καθαρά ανθρώπινη σχέση που αναπτύχθηκε μεταξύ μας. Νιώθω ιδιαίτερη χαρά που συγκαταλέγομαι ανάμεσα στους μαθητές του και του είμαι ευγνώμων για όλα όσα μου δίδαξε αυτά τα 5 χρόνια της συνεργασίας μας, από την διπλωματική μου εργασία σε προπτυχιακό και μεταπτυχιακό επίπεδο, μέχρι και την ολοκλήρωση της διδακτορικής μου διατριβής.

Στη συνέχεια θα ήθελα να αναγνωρίσω τη συνεισφορά της κυρίας Αγγελικής Λεκάτου, Αναπληρώτριας Καθηγήτριας του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών. Η συμβολή της σε αυτά τα 5 χρόνια της ακαδημαϊκής μου καριέρας μπορεί να ήταν διακριτική, αλλά ταυτόχρονα εξαιρετικά ουσιαστική. Η τάση της να «ξεψειρίζει» τα αποτελέσματα ήταν αξιοσημείωτη κάτι που συνετέλεσε στην βέλτιστη διεξαγωγή των πειραματικών διαδικασιών.

Επίσης καθοριστική ήταν η συνεισφορά της κυρίας Νεκταρίας – Μαριάνθης Μπάρκουλα, Επίκουρης Καθηγήτριας του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών. Η συμβολή της τόσο στο πειραματικό κομμάτι όσο και στη συγγραφή διαφόρων άρθρων υπήρξε καθοριστική. Αξέχαστες θα μου μείνουν οι διορθώσεις της στην περίπτωση των παρουσιάσεων, ειδικότερα στα πρώτα χρόνια της διατριβής μου λόγω απειρίας.

Πέραν των μελών της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής. Συγκεκριμένα τον κύριο Ματίκα Θεόδωρο, Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, τον κύριο Καλπακίδη Βασίλειο, Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, τον κύριο Μπέλτσιο Κωνσταντίνο, Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών και τον κύριο Καραντζαλή Αλέξανδρο, Λέκτορα του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών. Όλοι τους υπήρξαν καθηγητές μου τόσο σε προπτυχιακό όσο και μεταπτυχιακό επίπεδο των σπουδών μου, στους οποίους και οφείλω το μεγαλύτερο μέρος των γνώσεων που απέκτησα ως φοιτητής.

Συνεχίζοντας θα ήθελα να ευχαριστήσω κάποια άτομα που με διαφορετικούς τρόπους συνέβαλαν στην επιτυχή ολοκλήρωση της συγκεκριμένης εργασίας. Αρχικά τον Βαγγέλη Κορδάτο και τη Δήμητρα Σουλιώτη, συνεργάτες όλα αυτά τα χρόνια στο Εργαστήριο Μηχανικής, Ευφυών Αισθητήρων και Μη-

Καταστροφικής Αξιολόγησης Υλικών, οι οποίοι με την εμπειρία τους, ως παλιότεροι, συνέβαλαν στην επιτυχή ολοκλήρωση πολλών πειραματικών μετρήσεων. Τον Δημήτρη Σιούλα, συνεργάτη από το Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας, ο οποίος με την τελειομανία που τον διακρίνει, συνέβαλε τόσο στην διεξαγωγή όσο και στην αξιολόγηση των πειραμάτων της διάβρωσης. Επίσης, τον Αποστόλη Καραναστάση, μέλος του Εργαστηρίου Πολυμερών, για την σημαντική βοήθεια του στις μετρήσεις Δυναμικής Μηχανικής Ανάλυσης. Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης κάποιους φοιτητές, και συγκεκριμένα τη Δανάη Δούκα, το Χρήστο Σαγανά, την Ελευθερία Διαμαντή και το Χρήστο Ντρία, οι οποίοι συνέβαλαν σε ένα μεγάλο μέρος των πειραματικών μετρήσεων μέσω της εκπόνησης των διπλωματικών τους εργασιών. Τέλος τον κύριο Αγγέλη Δημήτρη, Ερευνητή στο Vrije Universiteit of Brussels, για την πολύτιμη βοήθεια του κατά τη διάρκεια των μετρήσεων διάδοσης υπερήχων, τον κύριο Μαΐστρο Γεώργιο από την εταιρία ADVISE, για την καθοδήγηση του αλλά και την πολύτιμη βοήθεια κατά την ανάλυση των αποτελεσμάτων της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, τον κύριο Λεωνίδα Γεργίδη, Λέκτορα του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, για την πολύτιμη βοήθεια του κατά την εφαρμογή κάποιων θεωρητικών μοντέλων και τον κύριο Νικόλαο Ζαφειρόπουλο, Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, για την παροχή του εξοπλισμού Δυναμικής Μηχανικής Ανάλυσης.

Στο σημείο αυτό νιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω τον φίλο και άμεσο συνεργάτη μου όλα αυτά τα χρόνια Σωτήρη Γραμματικό. Η συνεργασία μας ξεκίνησε σχεδόν με την ένταξη μας στο τμήμα, και συγκεκριμένα από τα εργαστήρια Φυσικής του δευτέρου εξαμήνου, και κράτησε για σχεδόν 10 χρόνια. Ο ακέραιος του χαρακτήρας, οι αδιαπραγμάτευτες ερευνητικές του ικανότητες και το εξαιρετικά εύθυμο κλίμα που δημιουργούσε στο εργαστήριο έδιναν δύναμη και στους δύο μας να περατώσουμε αυτό το δύσκολο κεφάλαιο της ακαδημαϊκής μας καριέρας.

Ένα μεγάλο «ευχαριστώ» σε όλους τους φίλους μου οι οποίοι με τη στήριξη, τη συμπαράσταση και τις συμβουλές τους έπαιξαν καθοριστικό ρόλο στην ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής και ένα ξεχωριστό «ευχαριστώ» στη Δις Σάρρα (Βάσια!) για την υπομονή της.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τους ιδιοκτήτες και το προσωπικό του Οινομεζεδοπωλείου “Μυσταγωγία” του οποίου αποτέλεσα μέλος για 6 ολόκληρα χρόνια, συμπεριλαμβανομένων και των τεσσάρων χρόνων εκπόνησης της εργασίας μου. Με την ανεκτικότητα τους και αναγνωρίζοντας το φορτωμένο πρόγραμμα μου, μου παραχωρούσαν τα ανάλογα ρεπό για την ολοκλήρωση της διατριβής μου.

Τέλος, το μεγαλύτερο «ΕΥΧΑΡΙΣΤΩ» το χρωστάω στην οικογένεια μου, τους γονείς μου Κώστα και Σουζάνα και την αδερφή μου Φρόσω, που με την αγάπη τους, την αμέριστη συμπαράσταση τους και την κατανόηση τους με στήριξαν όλα αυτά τα χρόνια. Έτσι δικαιωματικά η διατριβή αυτή είναι αφιερωμένη σε αυτούς.

Η παρούσα διατριβή χρηματοδοτήθηκε από το Ευρωπαϊκό Ερευνητικό Πρόγραμμα IAPETUS FP7, “INNOVATIVE REPAIR OF AEROSPACE STRUCTURES WITH CURING OPTIMIZATION AND LIFE CYCLE MONITORING ABILITIES”.

Grant Agreement Number: ACP8-GA-2009-234333



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγικά στοιχεία	9
1.1 Πρόλογος	9
1.2 Στόχοι της διατριβής	15
1.3 Καινοτόμα στοιχεία διατριβής	17
1.4 Δομή της διατριβής	19
1.5 Ερευνητική μεθοδολογία	20
1.6 Βιβλιογραφία κεφαλαίου	23
Κεφάλαιο 2: Ενισχυμένα, νανοενισχυμένα και υβριδικά σύνθετα υλικά	29
2.1 Γενικά περί συνθέτων υλικών	29
2.2 Κατηγοριοποίηση συνθέτων υλικών	30
2.3 Πλεονεκτήματα, μειονεκτήματα και εφαρμογές	34
2.4 Πολυμερή νάνο-σύνθετα υλικά	37
2.5 Πολυμερικές μήτρες	38
2.6 Είδη νανοενίσχυσης	41
2.6.1 Γενικά περί νανοενίσχυσης	41
2.6.2 Γενικά περί Νανοσωλήνων άνθρακα (NΣΑ)	43
2.6.3 Δομή NΣΑ	44
2.6.4 Ιδιότητες NΣΑ	46
2.6.5 Σύνθεση NΣΑ	50
2.6.6 Χρήσεις NΣΑ	53
2.7 Βιβλιογραφία κεφαλαίου	56
Κεφαλαίο 3: Πολυμερισμός και διασπορά νανοενίσχυσης: on line παρακολούθηση με διηλεκτρική φασματοσκοπία και υπερήχους	65
3.1 Εισαγωγή	65

3.1.1	Υπέρηχοι	65
3.1.2	Διηλεκτρική φασματοσκοπία	66
3.1.3	Χρήση διηλεκτρικής φασματοσκοπίας και υπερήχων για την περιγραφή της συμπεριφοράς εποξειδικής ρητίνης	69
3.1.3.1	Παρακολούθηση του κύκλου πολυμερισμού	69
3.1.3.2	Παρακολούθηση της διασποράς ΝΣΑ σε εποξειδική μήτρα	74
3.2	Πειραματική διαδικασία	75
3.2.1	Υλικά	75
3.2.2	Χαρακτηριστικά μετρήσεων	76
3.3	Αποτελέσματα – Ανάλυση	83
3.4	Συμπεράσματα κεφαλαίου	93
3.5	Βιβλιογραφία κεφαλαίου	95
Κεφάλαιο 4: Νανοενισχυμένα σύνθετα υλικά: Διασπορά και απόκριση σε θερμο-μηχανική και περιβαλλοντική φόρτιση		103
4.1	Εισαγωγή	103
4.2	Σκοπός της εργασίας	109
4.3	Πειραματική διαδικασία	110
4.3.1	Υλικά	110
4.3.2	Υπολογισμός αναλογιών	111
4.3.3	Μηχανισμός και πρωτόκολλα ανάμιξης	112
4.3.4	Κατασκευή καλουπιών	115
4.3.5	Κατασκευή και προετοιμασία δοκιμίων	117
4.4	Διαδικασία μετρήσεων	120
4.4.1	Εφελκυσμός	120
4.4.2	Κάμψη 3 σημείων με μονή εγκοπή	121
4.4.3	Δυναμική Μηχανική Ανάλυση	124
4.5	Αποτελέσματα και Ανάλυση	125
4.5.1	Εφελκυσμός	125

4.5.2	<i>Δυναμική Μηχανική Ανάλυση</i>	129
4.5.3	<i>Κόμψη 3 σημείων με μονή εγκοπή</i>	133
4.6	Υδροθερμική καταπόνηση και θερμικός αιφνιδιασμός τροποποιημένων και μη νανοσυνθέτων υλικών.	142
4.6.1	<i>Εισαγωγή</i>	142
4.6.2	<i>Πειραματική διαδικασία</i>	146
4.6.3	<i>Αποτελέσματα και Ανάλυση</i>	148
4.7	Συσχέτιση θραυστομηχανικών ιδιοτήτων με χρήση απλών μαθηματικών μοντέλων	157
4.7.1	<i>Εισαγωγή</i>	157
4.7.2	<i>Ανάλυση αποτελεσμάτων</i>	157
4.8	Συμπεράσματα κεφαλαίου	174
4.9	Βιβλιογραφία κεφαλαίου	176
Κεφάλαιο 5: Υβριδικά σύνθετα υλικά: Απόκριση σε θερμο-μηχανική και περιβαλλοντική φόρτιση		189
5.1	Εισαγωγή	189
5.2	Σκοπός της εργασίας	192
5.3	Πειραματική διαδικασία	192
5.3.1	<i>Υλικά</i>	192
5.3.2	<i>Κατασκευή και προετοιμασία δοκιμίων</i>	193
5.4	Διαδικασία μετρήσεων	198
5.4.1	<i>Δυναμική Μηχανική Ανάλυση</i>	198
5.4.2	<i>Interlaminar Shear Strength (ILLS)</i>	198
5.4.3	<i>Mode I and mode II Interlaminar Fracture Toughness</i>	200
5.5	Αποτελέσματα – Ανάλυση	206
5.5.1	<i>Δυναμική Μηχανική Ανάλυση</i>	206
5.5.2	<i>Interlaminar Shear Strength (ILLS)</i>	207
5.4.3	<i>Mode I and mode II Interlaminar Fracture Toughness</i>	209
5.6	Υδροθερμική καταπόνηση / Θερμικός αιφνιδιασμός	212

5.6.1	Εισαγωγή	212
5.6.2	Πειραματική διαδικασία	215
5.6.3	Αποτελέσματα / Ανάλυση	216
5.6.3.1	Απορρόφηση υγρασίας	216
5.6.3.2	Δυναμική Μηχανική Ανάλυση (DMA)	219
5.6.3.3	Interlaminar Shear Strength (ILLS)	222
5.7	Συμπεράσματα κεφαλαίου	228
5.8	Βιβλιογραφία κεφαλαίου	229
Κεφάλαιο 6: Διάβρωση και δομική ακεραιότητα νανοενισχυμένων συγκολλητικών για επισκευή γηρασμένων αεροπορικών δομών		239
6.1	Εισαγωγή	239
6.1.1	Υλικά και επιθέματα σε αεροπορικές εφαρμογές	239
6.1.2	Διάβρωση	246
6.1.2.1	Ορισμός και υλικά	246
6.1.2.2	Ηλεκτροχημική θεώρηση της διάβρωσης	246
6.1.2.3	Ηλεκτρεγερτική δύναμη κελιού ή στοιχείου	246
6.1.2.4	Ηλεκτροχημική σειρά των μετάλλων	247
6.1.2.5	Καμπύλες πόλωσης	248
6.1.2.6	Ευθείες Tafel	250
6.1.3	Το πρόβλημα της διάβρωσης στην αεροπορική βιομηχανία	251
6.2	Πειραματική διαδικασία	260
6.2.1	Υλικά που χρησιμοποιήθηκαν	260
6.2.1	Ανοδίωση επιφανειών αλουμινίου	262
6.2.3	Κατασκευή και προετοιμασία δοκιμών	263
6.2.4	Διαδικασίες μετρήσεων	266
6.2.4.1	Διάβρωση	266
6.2.4.2	Αλατονέφωση	269
6.2.4.3	Μηχανική συμπεριφορά συγκολλητικά συνδεδεμένων επισκευών	270
6.2.5	Αποτελέσματα	270
6.2.5.1	Διάβρωση	270
6.2.5.2	Μηχανική συμπεριφορά συγκολλητικά συνδεδεμένων επισκευών	289
6.3	Συμπεράσματα κεφαλαίου	296

6.4 Βιβλιογραφία κεφαλαίου	296
Κεφάλαιο 7: Συνολικά συμπεράσματα διατριβής και προτάσεις για μελλοντική έρευνα	311
7.1 Συνολικά συμπεράσματα διατριβής	311
7.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	316
Παράρτημα: Δημοσιεύσεις και Βιογραφικά στοιχεία	321

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1
«ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ»

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγικά στοιχεία

1.1 Πρόλογος

Η αύξηση της ηλικίας του Ευρωπαϊκού και παγκοσμίου στόλου αεροσκαφών, επιβάλλει την ανάγκη για εύρεση νέων μεθοδολογιών συντήρησης που θα εξασφαλίσει την αξιοπλοΐα μεγάλων σε ηλικία αεροσκαφών. Σήμερα, πάνω από το 30 % του παγκοσμίου στόλου αεροσκαφών είναι πάνω από 15 χρόνια σε ηλικία, και όπως είναι ευρύτερα γνωστό, τα πλαίσια τους υποφέρουν από προβλήματα κόπωσης και διάβρωσης. Προκειμένου να μετριαστούν οι επιπτώσεις της παρατεταμένης χρήσης, αξιόπιστες και οικονομικά αποδοτικές μεθοδολογίες επισκευής είναι πάντα το σημείο αναφοράς για να εξασφαλιστεί η αξιοπιστία της δομής.

Η διαδικασία επισκευής αεροσκαφών είναι ουσιαστικά μία διαδικασία λήψης απόφασης που θα λαμβάνει υπόψη τη σοβαρότητα της ζημιάς, τη δυνατότητα της επισκευής και το κόστος της επισκευής έναντι της αντικατάστασης. Προκειμένου να ληφθεί η απόφαση, εκτιμάται η σοβαρότητα της επισκευής, η οποία ουσιαστικά επικεντρώνεται στο κατά πόσον η διαδικασία της επιδιόρθωσης θα παρέχει την ενίσχυση που είναι απαραίτητη για την αποκατάσταση της χαμένης δομικής ακεραιότητας του στοιχείου με απαίτηση τον ελάχιστο χρόνο μη χρήσης του αεροσκάφους. Μόλις αποφασιστεί η επισκευή, η κύρια απαίτηση είναι ο ελάχιστος χρόνος ακινητοποίησης για τα αεροσκάφη. Αυτό με τη σειρά του αφορά τα υλικά (τύπος και διαθεσιμότητα), τις διαδικασίες και την ελάχιστη επέμβαση στο υγιές μέρος των αεροσκαφών (σχεδίαση, αφαίρεση υγιούς υλικού) [1, 2].

Τα πρώτα επιβατικά αεροπλάνα ήταν κατασκευασμένα κυρίως από υψηλής αντοχής κράματα αλουμινίου για να ελαχιστοποιήσουν το βάρος. Τα κράματα χάλυβα και τιτανίου χρησιμοποιούνταν επίσης, αλλά μόνο όπου το βάρος δεν αποτελούσε περιορισμό. Όπως είναι γνωστό για όλες τις μεταλλικές κατασκευές, έτσι και για τα πλαίσια αεροσκαφών, η επιδεκτικότητα τους σε ρωγμάτωση και υποβάθμιση λόγω διάβρωσης είναι ιδιαίτερα αυξημένη όταν ο σχεδιασμός, η κατασκευή και η προστασία από το περιβάλλον είναι ανεπαρκή.

Τα προηγμένα σύνθετα υλικά, χρησιμοποιούνται ευρέως σήμερα σε νέου τύπου επιβατικά αεροσκάφη, όπως για παράδειγμα τα νέα Airbus A380 και Boeing 787 Dreamliner. Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα του νέου Boeing 787 Dreamliner του οποίου το 50 % του «σώματος» του (άτρακτος και φτερά) είναι κατασκευασμένα από προηγμένα σύνθετα υλικά. Άμεση συνέπεια της εκτεταμένης χρήσης συνθέτων υλικών στη φέρουσα δομή, θα είναι η δημιουργία νέων τεχνολογιών επισκευής. Αυτές θα πρέπει να εφαρμοστούν σε κύρια δομικά στοιχεία του αεροσκάφους όπως είναι η άτρακτος ή τα φτερά, αφού η αντικατάσταση μιας μη λειτουργικής περιοχής δεν θα είναι καθόλου προφανής λόγω του μεγέθους της.

Παρόλο που οι κατασκευαστές εγκρίνουν μία επισκευή με χρήση μηχανικά στερεωμένων επιθεμάτων, η χρησιμοποίηση επιθεμάτων με χρήση δομικής κόλλας έχει αναγνωριστεί να έχει καλύτερα αποτελέσματα.

Ο κύριος λόγος για τον οποίο τα συγκολλητικά συνδεδεμένα επιθέματα έχουν αναφερθεί να αποδίδουν καλύτερα εν συγκρίσει με τα μηχανικά στερεωμένα, (βιδωμένα ή «πριτσινωμένα»), επιθέματα είναι ότι η επίπτωση της χαμηλής διαμητικής αντοχής του συγκολλητικού στρώματος, αντισταθμίζεται από την μεγάλη επιφάνεια επαφής. Η επιπτώσεις λόγω διαφοράς ύψους του επιθέματος σε σχέση με το υπόστρωμα (επίπτωση ακμής), μπορεί να ελαχιστοποιηθεί με την σταδιακή μείωση του πάχους του επιθέματος καθώς πλησιάζει προς τα άκρα (tapering). Η καλύτερη απόδοση των συγκεκριμένων επιθεμάτων συγκριτικά με μία μηχανικά στερεωμένη επισκευή έχει αποδειχθεί και πειραματικά. Τα επιθέματα συνθέτων υλικών σε φύλλα αλουμινίου στα οποία προϋπήρχε ρωγμή παρουσίασαν σαφώς ανώτερη συμπεριφορά σε δοκιμή κόπωσης καθώς υπήρχε σημαντική καθυστέρηση στη διάδοση ρωγμής που προχωρούσε κάτω από το επίθεμα, όταν το επίθεμα είχε συγκολληθεί στο υπόστρωμα [3].

Την ίδια στιγμή, εναλλακτικές διαμορφώσεις υλικών, όπως είναι τα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας ενισχυμένης με ίνες άνθρακα, χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο σε επισκευές αεροσκαφών στη θέση των μεταλλικών επιθεμάτων. Αυτά τα υλικά προσφέρουν εξαιρετική ειδική ακαμψία, η οποία μειώνει και το συνολικό βάρος της επισκευής, και συνδυάζει τόσο την εξαιρετική αντοχή σε κόπωση και την αντίσταση σε διάβρωση όσο και την αποφυγή της συγκέντρωσης τάσεων στην κατεστραμμένη περιοχή.

Γενικά, τα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας ενισχυμένα με ίνες άνθρακα (CFRP) αποτελούν ένα από τα βασικότερα κατασκευαστικά υλικά για μια πληθώρα αεροδιαστημικών εφαρμογών. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, σε αυτό βοηθούν οι υψηλές ειδικές μηχανικές ιδιότητες, που σε συνδυασμό με την χαμηλή πυκνότητα ανταγωνίζονται τα κράματα αλουμινίου.

Παρά το γεγονός ότι η επισκευή αεροπορικών δομών με χρήση συνθέτων υλικών έχει ξεκινήσει να εφαρμόζεται για περισσότερα από 30 χρόνια, έχουν προκύψει μία σειρά από ζητήματα τα οποία θέτουν τεχνολογικές προκλήσεις όσον αφορά το σχεδιασμό, την κατασκευή και την εφαρμογή των συνθέτων υλικών. Τα σύνθετα υλικά έχουν τη δυνατότητα να προσαρμοστούν σε οποιοδήποτε στάδιο, ξεκινώντας από τις συνιστώσες φάσεις μέχρι το σχεδιασμό του τελικού προϊόντος ώστε να μεγιστοποιηθεί η αναλογία απόδοσης προς βάρος και να ενισχυθούν οι επιθυμητές ιδιότητες. Το επίθεμα αναμένεται να έχει μία ισχυρή διεπιφανειακή πρόσφυση στο μητρικό υλικό, κάτι το οποίο θα διασφαλίσει την αποτελεσματικότητα της επισκευής. Όσον αφορά την εφαρμογή της επισκευής, η αεροπορική βιομηχανία έχει μεγάλη ανάγκη για αξιόπιστες και οικονομικά αποδοτικές τεχνικές επισκευής ώστε να μειώσει το χρόνο μη χρήσης του αεροσκάφους, συμβάλλοντας έτσι στην μείωση του συνολικού κόστους λειτουργίας.

Διάφορες εφαρμογές αυτής της τεχνολογίας συμπεριλαμβάνουν την επισκευή μιας ρωγμής, την εντοπισμένη ενίσχυση μετά από αντικατάσταση ενός εξαρτήματος λόγω διάβρωσης και λόγω μείωσης της αντοχής εξαιτίας της κόπωσης [4]. Αεροναυπηγική, αυτοκινητοβιομηχανία, τομέας των κατασκευών,

στρατιωτική βιομηχανία και ναυπηγική είναι μερικές από τις βιομηχανίες που χρησιμοποιούν αυτή την τεχνολογία [5]. Η τεχνολογία συγκολλητικά συνδεδεμένων επιθεμάτων παράγει ενιαίες επιφάνειες χωρίς ασυνέχειες και εξαλείφει τις συγκεντρώσεις τάσης που παράγονται από της μηχανικά στερεωμένες επισκευές. Η τεχνολογία του συν-πολυμερισμού για δευτερογενείς συγκολλητικά συνδεδεμένες επισκευές επίσης προσφέρει διακριτά πλεονεκτήματα όπως: ευελιξία στο σχήμα, ευκολότερη διαδικασία χρήσης εργαλείων και απλοποιημένη διαδικασία μορφοποίησης [6, 7].

Η χρήση όμως αυτής της κατηγορίας υλικών σαν υλικά επιθεμάτων φέρνει στην επιφάνεια ένα άλλο μεγάλο πρόβλημα, αυτό της γαλβανικής διάβρωσης. Με τον όρο γαλβανική διάβρωση εννοούμε την μορφή διάβρωσης που εμφανίζεται μεταξύ δύο υλικών όταν αυτά βρίσκονται σε επαφή παρουσία κάποιου ηλεκτρολύτη. Η διάβρωση είναι ένα πρόβλημα που κυρίως παρατηρείται σε παλαιότερα αεροσκάφη, λόγω της χρήσης των ευαίσθητων κραμάτων και των ανεπαρκών διαδικασιών προστασίας από αυτή. Αυξάνει πολύ το κόστος συντήρησης λόγω της γήρανσης των πλαισίων αεροσκαφών [8], δεδομένου ότι πολλές ανθρωποώρες μπορούν να σπαταληθούν στην ανίχνευση, την επεξεργασία και τον περιορισμό της. Συνεπώς η διάβρωση, αν και γενικά δεν είναι τόσο κρίσιμη δομικά όσο η κόπωση που προκαλεί ρωγμές, μπορεί να καθορίσει την οικονομική ζωή ενός αεροσκάφους.

Μια λύση στο συγκεκριμένο πρόβλημα αποτελεί η ενσωμάτωση αγωγίμων νανοσωματιδίων στο υλικό του επιθέματος με σκοπό την αλλαγή του δυναμικού διάβρωσης του και γεφύρωση του δυναμικού αυτού, με το δυναμικό του μητρικού υλικού της κατασκευής. Πέρα όμως από την αλλαγή του δυναμικού διάβρωσης της μήτρας, η διασπορά νανοσωματιδίων έχει σαν αποτέλεσμα και την αλλαγή, κυρίως βελτιστοποίηση, των μηχανικών της ιδιοτήτων. Οι νανοσωλήνες άνθρακα (ΝΣΑ) είναι πολύ ελπιδοφόρα υλικά ως ενισχυτικά πρόσφυσης σε τυπικά συγκολλητικά επιθέματα, ιδιαίτερα κατά τη διάρκεια δυναμικής φόρτισης.

Οι ΝΣΑ αποτελούν αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα με μακριά λεπτή, κυλινδρική νανοδομή, τα τοιχώματα των οποίων απαρτίζονται από άτομα άνθρακα σε εξαγωνική διάταξη. Σύμφωνα με την ακαδημαϊκή κοινότητα ανακαλύφθηκαν από τον S. Iijima [9] το 1991, αν και υπάρχουν προγενέστερες αναφορές στην ύπαρξη τους [10]. Έχουν κατασκευαστεί ΝΣΑ με αναλογία μήκους προς διάμετρο που ξεπερνάει τα 132,000,000 : 1 [11], μεγαλύτερη από κάθε άλλο υλικό. Αυτά τα κυλινδρικά νανοϋλικά παρουσιάζουν εξαιρετικές ιδιότητες που τα κάνουν κατάλληλα για χρήση στη νανοτεχνολογία, την ηλεκτρονική, την οπτική άλλα και σε άλλους τομείς της επιστήμης και της τεχνολογίας υλικών. Έχοντας πολύ υψηλή θερμική αγωγιμότητα καθώς και μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ενίσχυση σε διάφορα δομικά υλικά. Αποτελούν μέλη της οικογένειας των φουλερενίων και οι ιδιαίτερα αυξημένες μηχανικές ιδιότητες τους οφείλονται στον χημικό δεσμό sp^2 , παρόμοιο με αυτό του γραφίτη. Χαρακτηριστικές είναι οι τιμές μέτρου ελαστικότητας, (1 TPa), της αντοχής τους (~ 100 GPa) και της παραμόρφωσης μέχρι τη θραύση (20%) [12]. Τρεις είναι οι βασικότεροι τύποι ΝΣΑ: οι ΝΣΑ Μονού Τοιχώματος, (SWCNTs – Single Wall Carbon Nanotubes), οι

ΝΣΑ Διπλού Τοιχώματος, (DWCNTs – Double Wall Carbon Nanotubes) και οι ΝΣΑ Πολλαπλού Τοιχώματος, (MWCNTs – Multi Wall Carbon Nanotubes).

Από τις παραπάνω ιδιότητες αλλά και πληθώρα άλλων πλεονεκτημάτων γίνεται άμεσα κατανοητό ότι δεν είναι τυχαία η ενασχόληση πολλών ερευνητικών ομάδων με τα υλικά αυτά. Από την αρχή της προηγούμενης δεκαετίας, μεγάλο ενδιαφέρον άρχισε αν επικεντρώνεται στη χρήση των υλικών αυτών ως ενισχυτική φάση σε πολυμερικά συστήματα με απώτερο σκοπό την βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων των τελικών υλικών (μηχανικές, ηλεκτρικές). Η μεγαλύτερη πρόκληση που είχαν να αντιμετωπίσουν ήταν, και συνεχίζει να είναι, η όσο το δυνατόν καλύτερη διασπορά της ενισχυτικής φάσης στην πολυμερική μήτρα με ταυτόχρονη βελτιστοποίηση της κατ' όγκο περιεκτικότητας [13].

Μία μικρή ποσότητα ΝΣΑ μπορεί να τροποποιήσει σημαντικά τις μηχανικές και τις ηλεκτρικές ιδιότητες μιας «μαλακής» πολυμερικής μήτρας λόγω εξαιρετικών μηχανικών ιδιοτήτων, υψηλής αναλογίας μήκους προς διάμετρο (λόγος μορφής) και υψηλής αγωγιμότητας. Η προσθήκη 1 και 4 % κ.β. αντίστοιχα ΝΣΑ σε εποξειδική μήτρα αύξησε το μέτρο ελαστικότητας του τελικού υλικού κατά 2 και 4 φορές αντίστοιχα σε σύγκριση με την τιμή των μη τροποποιημένων δοκιμών [14].

Σημαντικές παράμετροι που μπορούν να επηρεάσουν τα τελικά αποτελέσματα στις τιμές των ιδιοτήτων των νανοενισχυμένων υλικών είναι ο διαλύτης που θα χρησιμοποιηθεί για την διασπορά των ΝΣΑ στην πολυμερική μήτρα, τα στάδια της διασποράς καθώς και το μήκος των ΝΣΑ και το μέγεθος των συσσωματωμάτων τους. Έχει αποδειχθεί ότι διαφορετικού τύπου διαλύτες επιδρούν διαφορετικά λόγω των διαφορετικών λειτουργικών ομάδων που σχηματίζονται κατά τον πολυμερισμό την εποξειδικής ρητίνης [15]. Επίσης, μία όχι τόσο καλή διασπορά μπορεί να έχει καλύτερα αποτελέσματα στις θερμομηχανικές ιδιότητες των τελικών υλικών (μέτρο αποθήκευσης, μέτρο απώλειας), κάτι που μπορεί να σημαίνει ότι από ρεολογικής απόψεως το υλικό μπορεί να είναι σε πιο «στερεή» κατάσταση. Αντίθετα, όσον αφορά τις μηχανικές ιδιότητες, αυτές ευνοούνται από την καλύτερη διασπορά της φάσης ενίσχυσης ενώ η αύξηση των τιμών της αγωγιμότητας μπορεί να φτάσει και τις 6 τάξεις μεγέθους [16]. Στη περίπτωση των τυχαία κατανεμημένων ΝΣΑ, δεν είναι πάντα επωφελές να έχουμε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις. Περίπου μία συγκέντρωση κοντά στο 1 % κ.β. είναι ικανοποιητική. Όσον αφορά τις μηχανικές ιδιότητες, η προσθήκη ΝΣΑ αυξάνει το μέτρο ελαστικότητας και μειώνει την παραμόρφωση θραύσης του τελικού συνθέτου υλικού. Γενικά μιλώντας, η βελτίωση της μηχανικής συμπεριφοράς απαιτεί ένα συμβιβασμό του μεγέθους των συσσωματωμάτων και του λόγου των διαστάσεων των νανοσωλήνων άνθρακα, κάτι που θα δώσει καλύτερα αποτελέσματα [17].

Η χημική τροποποίηση των ΝΣΑ και η επίδραση αυτής τόσο στην βελτίωση των ιδιοτήτων των τελικών υλικών όσο και της επίδρασης της στην ικανότητα διασποράς τους έχουν επίσης μελετηθεί. Έχει βρεθεί ότι όσο μεγαλύτερη είναι η ειδική επιφάνεια των ΝΣΑ, τόσο πιο δύσκολη είναι η διασπορά τους στην εποξειδική μήτρα. Από την άλλη όμως η τροποποίηση αυτή έχει σαν αποτέλεσμα την καλύτερη διασπορά

τους και σταθεροποίηση των διεσπαρμένων ΝΣΑ με αποτέλεσμα τη μη εύκολη επανασυσσωμάτωσή τους. Καταλυτικός παράγοντας για την βέλτιστη αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων των νανοσυνθέτων υλικών είναι η καλύτερη πρόσφυση μεταξύ της μήτρας και της ενίσχυσης κάτι που μπορεί να επιτευχθεί με τη χημική τροποποίηση της ενίσχυσης [18]. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την ανάπτυξη ισχυρών δεσμών μεταξύ των ΝΣΑ με της περιβάλλουσα εποξειδικής μήτρας. Διάφορες προσπάθειες τροποποίησης ΝΣΑ έχουν πραγματοποιηθεί και μπορούν να χωριστούν σε χημική τροποποίηση και φυσική τροποποίηση βασισμένη στην αντίδραση των ενεργών μορίων και των ατόμων άνθρακα του ΝΣΑ [19].

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, το μεγαλύτερο πρόβλημα που αντιμετωπίζεται από την ακαδημαϊκή κοινότητα είναι η επίτευξη καλύτερης διασποράς των ΝΣΑ και γενικότερα της ενισχυτικής φάσης. Η ενισχυτική φάση, μπορεί να αποτελείται, εκτός από ΝΣΑ, από φύλλα γραφενίου σε νανοδιαστάσεις, νανোসωματίδια αλουμίνας (Al_2O_3), νανοίνες άνθρακα και φυλλόμορφους αργίλους σε νανοδιαστάσεις [19]. Σε αυτή τη μελέτη εστιάζουμε ειδικότερα στους ΝΣΑ ως ενίσχυση. Το πρόβλημα της ομοιογενούς διασποράς τους εντοπίζεται στον υψηλό λόγο μορφής (>1000), κάτι που έχει σαν αποτέλεσμα να αποτελούνται από ισχυρά περιπλεγμένα συσσωματώματα πριν τη χρήση τους και να είναι δύσκολη η διάσπαση τους.

Πολλές μέθοδοι διασποράς ΝΣΑ έχουν αναπτυχθεί και εφαρμοστεί. Οι κυριότερες από αυτές είναι οι: χρήση υπερήχων (sonication), διαδικασία περιστρεφόμενων κυλίνδρων (calendarling process), «άλεση» (ball milling), ανάδευση και εξώθηση (stir and extrusion).

Η μέθοδος υπερήχων χρησιμοποιεί την ενέργεια των ακουστικών κυμάτων ώστε να διασπάσει τα συσσωματώματα τους. Χρησιμοποιείται είτε σαν λουτρό υπερήχων είτε σαν καθετήρας γνωστός και σαν υπερηχητής (sonicator) [20]. Η διαδικασία περιστρεφόμενων κυλίνδρων χρησιμοποιεί τη παραγωγή διατμητικών δυνάμεων από τους κυλίνδρους για την ανάμιξη, διασπορά και ομογενοποίηση υλικών που βρίσκονται στη ιξώδη κατάσταση. Η βασικότερη διαμόρφωση της τεχνικής αποτελείται από 3 περιστρεφόμενους κυλίνδρους καθένας από τους οποίους περιστρέφεται με διαφορετική ταχύτητα. [19, 21]. Η διαδικασία της άλεσης (ball milling), είναι μια διαδικασία που χρησιμοποιείται για το άλεσμα υλικών σε πολύ λεπτές σκόνες. Έχει παρατηρηθεί ότι κατά τη διαδικασία αυτή δεν επιτυγχάνεται μόνο διασπορά των ΝΣΑ, αλλά και μετατροπή αυτών σε νανোসωματίδια [22], παραγωγή νανοδομών άνθρακα από γραφίτη με υψηλή καμπυλότητα [23] καθώς και εισαγωγή κάποιων λειτουργικών ομάδων πάνω στην επιφάνεια των ΝΣΑ που έχουν σαν αποτέλεσμα την σταδιακή αύξηση της αγωγιμότητας τους. Έχει παρατηρηθεί αύξηση της αγωγιμότητας έως και 250 % μετά από 9 ώρες εφαρμογής της διαδικασίας [24]. Η μέθοδος της ανάδευσης και της εξώθησης αποτελεί μία κοινή τεχνική για την διασπορά σωματιδίων σε υγρά συστήματα, ωστόσο έχει παρατηρηθεί ότι μετά από εντατική ανάδευση ΝΣΑ σε πολυμερική μήτρα, μια σχετικά πολύ καλή διασπορά μπορεί να επιτευχθεί [25].

Όπως προαναφέρθηκε, η σύγχρονη τεχνολογία της αεροναυπηγικής χρησιμοποιεί κατά κόρον

πολύστρωτα σύνθετα υλικά με μήτρες εποξειδικών ρητινών. Η ενίσχυση τους μπορεί να αποτελείται από ίνες άνθρακα, ίνες γυαλιού, ίνες kevlar, ίνες αραμιδίου, λαμβάνοντας υπόψη τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος που επιθυμούμε, τη χρήση, το κόστος κλπ. Οι χρήσεις τους δεν περιορίζονται μόνο στην αεροναυπηγική αλλά και στην αυτοκινητοβιομηχανία, στην παραγωγή ενέργειας (ανεμογεννήτριες), στον αθλητικό εξοπλισμό, στην αμυντική βιομηχανία [26]. Μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον παρουσιάζει η χρήση των ΝΣΑ ως πρόσθετη ενισχυτική φάση στη μήτρα πολύστρωτων σύνθετων υλικών, δημιουργώντας έτσι μια νέα κατηγορία, αυτή των υβριδικών συνθέτων υλικών, που στοχεύουν στην εκμετάλλευση των ενισχυμένων ιδιοτήτων των τροποποιημένων εποξειδικών ρητινών, όπως αυτές περιγράφονται παραπάνω.

Διάφορες μορφές νανοσωματιδίων έχουν χρησιμοποιηθεί σε εποξειδικές ρητίνες για την ενίσχυση πολυστρώτων συνθέτων υλικών όπως νανοσωματίδια φυλλόμορφων αργίλων [27], ΝΣΑ [28], νανοΐνες άνθρακα [29]. Μετρήσεις διαστρωματικής αποκόλλησης έχουν δείξει μία αύξηση της τιμής της ενέργειας θραύσης κατά 100 % με την προσθήκη νανοϊνών άνθρακα στην εποξειδική μήτρα, κάτι που οφείλεται στα φαινόμενα εξόλκευσης (pull-out) και γεφύρωσης (bridging) ινών [30]. Παρ' όλα αυτά, έχει παρατηρηθεί ότι η ενέργεια θραύσης κατά τη διάδοση ρωγμής σε συγκολλητικές ενώσεις συνθέτων υλικών με εποξειδική κόλλα παραμένει σχεδόν ανεπηρέαστη όταν το συγκολλητικό τροποποιείται με νανοΐνες άνθρακα [31]. Σύμφωνα με μια πρόσφατη έρευνα, τα πολύστρωτα σύνθετα υλικά ενισχυμένα με ίνες άνθρακα και εποξειδική μήτρα ενισχυμένη με ΝΣΑ επιδεικνύουν μία θεαματική βελτίωση της αντοχής σε θραύση κάτω από συνθήκες φόρτισης τύπου I και II [32], και σημαντικά υψηλότερες ιδιότητες ανοχής σε βλάβη καθώς και επέκταση της διάρκειας ζωής τους μετά από κόπωση [30, 33, 34].

Η αύξηση της δομικής αντοχής και της αξιοπιστίας των υλικών, στις σύγχρονες αεροδιαστημικές κατασκευές, είναι σίγουρα ένα ζητούμενο. Ταυτόχρονα όμως εγείρεται και η απαίτηση για ανάπτυξη συστημάτων που θα έχουν τη δυνατότητα συνεχούς ελέγχου της δομικής ακεραιότητας των κατασκευών. Με λίγα λόγια τα συστήματα αυτά θα πρέπει να έχουν την ικανότητα να αναγνωρίζουν, να χαρακτηρίζουν και να αποτιμούν μία ενδεχόμενη βλάβη που θα αναπτύσσεται κατά τη διάρκεια λειτουργίας. Διάφορες τεχνικές μη καταστροφικού ελέγχου χρησιμοποιούνται, οι οποίες σε συνδυασμό με συστήματα διαχείρισης και ανάλυσης της βλάβης, δίνουν μία πρόβλεψη για την εναπομένουσα διάρκεια ζωής του υλικού, και κατά συνέπεια της κατασκευής. Πολλοί ερευνητές έχουν εστιάσει στη χρήση των ΝΣΑ και των συνθέτων τους ως αισθητήρες [35, 36]. Από τις πρώτες τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για ταυτοποίηση της αναπτυσσόμενης βλάβης ήταν μέσω μετρήσεων ηλεκτρικής αντίστασης [37]. Η τεχνική αυτή οφείλει την επιτυχία της στην αγωγή φάση των συνθέτων υλικών της κατηγορίας αυτής την οποία αποτελούν οι ίνες άνθρακα. Η πολυμερική μήτρα δρα πρακτικά σαν μονωτής λόγω της μεγάλης ειδικής αντίστασης που παρουσιάζει. Από τα σημαντικά πλεονεκτήματα της τεχνικής είναι η χρήση απλού εξοπλισμού καθώς και η μη επιβάρυνση της συνολικής δομής καθώς το ίδιο το σώμα του υλικού χρησιμοποιείται σαν αισθητήρας. Μία επίσης σημαντική χρήση των υλικών αυτών είναι η χρησιμοποίησή

τους σαν ανιχνευτές παραμόρφωσης και διάβρωσης [38].

Για να υπάρξει η δυνατότητα δημιουργίας υβριδικών συνθέτων υλικών θα πρέπει να επιτευχθεί η βέλτιστη δυνατή διασπορά των νανοσωματιδίων στην πολυμερική μήτρα και να υπάρχει η δυνατότητα παρακολούθησης των διαφόρων σταδίων της διαδικασίας αυτής. Επίσης, θα πρέπει να είμαστε σε θέση να γνωρίζουμε το κατά πόσο η τροποποίηση της μήτρας επηρεάζει τον κύκλο πολυμερισμού της και τα διάφορα στάδια του. Μία τεχνική χαρακτηρισμού των διαφόρων σταδίων της διασποράς αγωγίμων νανοσωματιδίων είναι η μέτρηση της αντίστασης σε πραγματικό χρόνο [39]. Η χρονοαμπερομετρία [40], μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί τόσο για την συνεχή παρακολούθηση της διασποράς όσο και της ευθυγράμμισης των ΝΣΑ σε εποξειδική μήτρα. Τέλος, η διηλεκτρική φασματοσκοπία αποτελεί μία νέα προσέγγιση στη διαδικασία παρακολούθησης της διασποράς αγωγίμης φάσης χρησιμοποιώντας τα ανάλογα μοντέλα ηλεκτρικών κυκλωμάτων, οι κλάδοι των οποίων μπορούν να συσχετιστούν με τα διάφορα συστατικά των υπό ανάμιξη υλικών [41]. Όσον αφορά την παρακολούθηση της διαδικασίας πολυμερισμού τροποποιημένων και μη εποξειδικών ρητινών διάφορες τεχνικές έχουν χρησιμοποιηθεί όπως υπέρυθρη ακτινοβολία (NIR) [42], φασματοσκοπία Raman [43], Δυναμική Μηχανική και Θερμική Ανάλυση (DMTA) [44], διηλεκτρικές μετρήσεις [45] καθώς και υπέρηχοι [46].

1.2 Στόχοι της διατριβής

Αντικείμενο της παρούσας διατριβής είναι η ανάπτυξη καινοτόμων υβριδικών συνθέτων υλικών με βελτιωμένα μηχανικά, θραυστομηχανικά και διαβρωτικά χαρακτηριστικά καθώς και αυξημένη αντοχή σε περιβαλλοντική καταπόνηση με στόχο την αύξηση της ανοχής τους σε βλάβη. Ο στόχος αυτός επετεύχθη με την προσθήκη ΝΣΑ στην πολυμερική μήτρα τόσο για την παραγωγή νανοςυνθέτων υλικών (πολυμερική μήτρα και ενίσχυση ΝΣΑ), όσο και για την παραγωγή πολύστρωτων συνθέτων υλικών (πολυμερική μήτρα τροποποιημένη με ΝΣΑ και ενίσχυση ινών άνθρακα).

Ο γενικότερος σκοπός της μελέτης είναι η αξιοποίηση των συμπερασμάτων και αποτελεσμάτων στην αεροπορική βιομηχανία και πιο συγκεκριμένα στις διαδικασίες επισκευής αεροπορικών κατασκευών. Η σπουδαιότητα της έγκειται στο γεγονός ότι όλο και αυξάνεται η τάση για χρήση των συνθέτων υλικών στην αεροδιαστημική βιομηχανία προκειμένου να μειωθεί το βάρος και να περιοριστούν στον αριθμό τα υπό συναρμολόγηση στοιχεία. Η τάση αυτή δημιουργεί επιπρόσθετες ανάγκες για ανάπτυξη της τεχνολογίας επισκευής με χρήση συνθέτων υλικών. Στο πλαίσιο αυτής της τεχνολογίας προτείνεται η αξιοποίηση της ενσωμάτωσης ΝΣΑ

Η διαδικασία αυτή έχει σαν αποτέλεσμα υλικά με αυξημένη αντοχή σε βλάβη, ένα φαινόμενο που χαρακτηρίζεται από την αυξημένη αντίσταση των υλικών αυτών σε διάδοση ρωγμών υπό συνθήκες εφελκυστικής (Τύπου Ι) και διατμητικής (Τύπου ΙΙ) φόρτισης. Η αυξημένη αντίσταση των υλικών αυτών σε διάδοση ρωγμών αναμένεται να οδηγήσει σε αυξημένη διάρκεια ζωής και λειτουργίας των υλικών

αυτών περιορίζοντας την έκταση της αναπτυσσόμενης βλάβης σε συνθήκες κόπωσης. Παράλληλα, η πολύ μεγάλη διεπιφάνεια μεταξύ του υλικού της μήτρας και των ενισχυτικών σωματιδίων οδηγεί σε αυξημένη διατμητική αντοχή μεταξύ της μητρικής κατασκευής και μιας ενδεχόμενης επισκευής σε αυτήν. Όσον αφορά τις ιδιότητες της μήτρας, ο περιορισμός των βαθμών ελευθερίας λόγω των ΝΣΑ οδηγεί σε αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης της.

Τέλος, με την τροποποίηση της πολυμερικής μήτρας με μία αγώγιμη φάση όπως είναι οι ΝΣΑ, είναι εφικτή η μεταβολή του δυναμικού διάβρωσής της, με απώτερο σκοπό την μείωση του χάσματος μεταξύ του δυναμικού αυτής και του μητρικού υλικού του υποστρώματος.

Αναλυτικότερα οι στόχοι της διατριβής ήταν οι ακόλουθοι:

1. Πρώτο στάδιο της διατριβής αποτέλεσε η διαδικασία επιλογής των υλικών και των συστημάτων που θα χρησιμοποιούνταν κατά τη διάρκεια της. Καθορίστηκαν οι τυποποιημένες εποξειδικές ρητίνες αεροδιαστημικών εφαρμογών που χρησιμοποιήθηκαν καθ' όλη τη διάρκεια της διατριβής και οι ενισχυτική φάση που την αποτελούσαν οι ΝΣΑ. Προσδιορίστηκε ο τύπος ΝΣΑ (π.χ. μονού, διπλού ή πολλαπλού τοιχώματος) και ο τύπος της ενισχυτικής φάσης για τα πολύστρωτα σύνθετα υλικά. Τέλος επιλέχθηκε ένας τύπος κράματος μεταλλικού υλικού αεροπορικών κατασκευών (Al 2024 T3) που θα χρησιμοποιούνταν στα πειράματα της διάβρωσης.
2. Βασικός στόχος ήταν η διερεύνηση των κατάλληλων παραμέτρων ανάμιξης της εποξειδικής ρητίνης, που αποτελούσε τη μήτρα σε νανοσύνθετα και πολύστρωτα σύνθετα υλικά, με τους ΝΣΑ. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε η τεχνική των υπερήχων σε διαφορετικές χρονικές διάρκειες και διαφορετική ισχύ υπερήχησης. Επίσης, η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε και για διαφορετικά ποσοστά του μέσου ενίσχυσης.
3. Επόμενο στάδιο αποτέλεσε η διερεύνηση της ομοιογένειας της διασποράς και η ταυτοποίηση των διαφόρων σταδίων της διαδικασίας με μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας. Η τεχνική αυτή αποτέλεσε μία πρώτη προσπάθεια παρακολούθησης της διαδικασίας και τα αποτελέσματα ήταν σε μεγάλο βαθμό αρκετά ενθαρρυντικά. Η ίδια τεχνική σε συνδυασμό με την τεχνική των υπερήχων χρησιμοποιήθηκε για την παρακολούθηση του κύκλου πολυμερισμού της πολυμερικής μήτρας.
4. Ακολούθησε η μελέτη της γενικότερης επίδρασης της νανοενίσχυσης στις ιδιότητες των νανোসυνθέτων υλικών (εποξειδική ρητίνη και ΝΣΑ). Ειδικότερα, η διερεύνηση των θραυστομηχανικών ιδιοτήτων των νανোসυνθέτων υλικών με διάφορα ποσοστά νανοενίσχυσης και παραμέτρους διασποράς και η διερεύνηση των εφελκυστικών και θερμομηχανικών ιδιοτήτων που πραγματοποιήθηκαν μέσω μηχανικών και θερμομηχανικών δοκιμών. Η διερεύνηση της επίδρασης της υδροθερμικής καταπόνησης και θερμικού αιφνιδιασμού στις θερμομηχανικές ιδιότητες πραγματοποιήθηκε περαιτέρω μέσω των ιδίων δοκιμών.
5. Επόμενο στόχο αποτέλεσε η συσχέτιση των θραυστομηχανικών ιδιοτήτων των παραπάνω

υλικών με χρήση απλών μαθηματικών μοντέλων.

6. Τα παραπάνω υλικά με την κατάλληλη κ.β. % περιεκτικότητα σε ΝΣΑ χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή πολύστρωτων συνθέτων υλικών με ενίσχυση ινών άνθρακα. Η διερεύνηση της αντίστασης σε διαστρωματική αποκόλληση, η επίδραση της υδροθερμικής καταπόνησης και του θερμικού αιφνιδιασμού, η θερμομηχανική συμπεριφορά τους και η απόκρισή τους σε θραύση τύπου I και II αποτέλεσαν ένα σύνολο μετρήσεων για τα οποία πραγματοποιήθηκε και μία σειρά μετρήσεων σε δοκίμια αναφοράς στα οποία η μήτρα δεν ήταν ενισχυμένη με ΝΣΑ.
7. Τέλος, η πιθανή εφαρμογή των παραπάνω σε μία επισκευή και η διερεύνηση της συμπεριφοράς της σε περιβαλλοντική καταπόνηση αποτέλεσαν τον τελευταίο στόχο της διατριβής. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα διατμητικής αντοχής (lap shear tests) πριν και μετά από έκθεση των δοκιμίων σε περιβαλλοντικό θάλαμο αλατονέφωσης. Επίσης για την καλύτερη κατανόηση της συμπεριφοράς των δοκιμίων σε διάβρωση πραγματοποιήθηκαν κυκλικές πολώσεις, μετρήσεις δυναμικού καθώς και γαλβανικές μετρήσεις σε διάφορα ζεύγη δοκιμίων.

1.3 Καινοτόμα στοιχεία διατριβής

Η παρούσα διατριβή εστιάζει στην εφαρμογή των ΝΣΑ σε ένα σύνθετο υλικό για χρήση στην αεροπορική βιομηχανία και την αξιολόγηση των μηχανικών, διαβρωτικών και θερμικών ιδιοτήτων του.

Παρακάτω παρατίθενται τα καινοτόμα στοιχεία της διατριβής:

1. Βελτιστοποίηση της διασποράς ΝΣΑ σε εποξειδική ρητίνη με χρήση της τεχνικής των υπερήχων για την απόκτηση των βέλτιστων θραυστομηχανικών ιδιοτήτων

Οι μεθοδολογίες διασποράς ΝΣΑ σε εποξειδικές ρητίνες αποτελούν ένα μεγάλο κεφάλαιο με ερευνητικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον στον τομέα των συνθέτων υλικών. Στην παρούσα εργασία (Κεφάλαιο 4), γίνεται μια προσπάθεια για βελτιστοποίηση των μηχανικών ιδιοτήτων εποξειδικής ρητίνης ενισχυμένης με ΝΣΑ μεταβάλλοντας διάφορες παραμέτρους όπως η χρονική διάρκεια και η ισχύς της ανάδευσης.

2. Παρακολούθηση της διασποράς ΝΣΑ σε εποξειδική ρητίνη με χρήση διηλεκτρικής φασματοσκοπίας

Η βέλτιστη διασπορά των νανοσωματιδίων στην εποξειδική μήτρα είναι επιθυμητή για τη βελτιστοποίηση των μηχανικών ιδιοτήτων αλλά και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των υλικών αυτών. Για να πιστοποιηθεί όμως η βέλτιστη αυτή διασπορά πρέπει να αναπτυχθούν τεχνικές παρακολούθησης της αλλά και των διαφορών σταδίων της. Στη παρούσα διατριβή (Κεφάλαιο 3) γίνεται μία πρώτη προσπάθεια παρακολούθησης των σταδίων αυτών με χρήση της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας. Η τεχνική αυτή πλεονεκτεί τόσο λόγω ευκολίας στην εφαρμογή αλλά όσο και λόγω χρήσης της κατά τη διάρκεια της διαδικασίας διασποράς.

3. Παρακολούθηση του κύκλου πολυμερισμού εποξειδικής ρητίνης με χρήση διηλεκτρικής φασματοσκοπίας και διάδοση υπερήχων.

Στην παρούσα διατριβή, (Κεφάλαιο 3) πραγματοποιείται η παρακολούθηση του κύκλου πολυμερισμού εποξειδικής ρητίνης, γίνεται ταυτοποίηση των διαφόρων σταδίων του και παράλληλη συσχέτιση αυτών με τη χρήση των δύο τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν.

4. Συσχέτιση των πειραματικών τιμών των θραυστομηχανικών ιδιοτήτων εποξειδικής ρητίνης ενισχυμένης με ΝΣΑ με αναλυτικά μοντέλα όσον αφορά την ενίσχυση και τη δυσθραυστότητα.

Η εφαρμογή αυτή μας δίνει τη δυνατότητα να δούμε αν μπορούμε να εκμεταλλευτούμε και κατά πόσο τις εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες των ΝΣΑ. Στο Κεφάλαιο 4 της διατριβής γίνεται μία σύγκριση πραγματικών πειραματικών και θεωρητικών τιμών συναρτήσεων των ιδιοτήτων των νανοεγκλισμάτων που χρησιμοποιήθηκαν και μία αποτίμηση του περαιτέρω περιθωρίου που υπάρχει για την βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων αυτών.

5. Απόδειξη ότι η χρήση ΝΣΑ σαν ενίσχυση της πολυμερικής μήτρας πολυστρώτων συνθέτων υλικών βελτιώνει την αντίσταση τους στην απορρόφηση υγρασίας

Στο πλαίσιο της πειραματικής μελέτης (Κεφάλαιο 4), κατασκευάστηκαν δοκίμια πολύστρωτων συνθέτων υλικών με τροποποιημένη και μη πολυμερική μήτρα. Η αξιολόγηση τους σε υδροθερμική καταπόνηση (παραμονή τους σε λουτρό νερού θερμοκρασίας 30 °C για διάστημα ενός μήνα) έδειξε ότι τα υλικά με τροποποιημένη μήτρα παρουσίασαν καλύτερη συμπεριφορά όσον αφορά την απορρόφηση υγρασίας.

6. Μελέτη της συμπεριφοράς σε διάβρωση πολύστρωτων συνθέτων υλικών τροποποιημένης και μη πολυμερικής μήτρας

Στο Κεφάλαιο 6 της παρούσας διατριβής γίνεται μία πειραματική διαδικασία κατανόησης της συμπεριφοράς των υλικών αυτών σε διάβρωση. Εκτιμάται το δυναμικό διάβρωσης τους, η συμπεριφορά τους σε κυκλική πόλωση καθώς και η γαλβανική διάβρωση τους σε γαλβανικό ζεύγος με αλουμίνιο αεροπορικού τύπου καθώς και μεταξύ τους.

7. Μελέτη συγκολλητικών επισκευών σε περιβαλλοντικό θάλαμο αλατονέφωσης και μηχανική συμπεριφορά.

Όπως έχει αναφερθεί, οι συγκολλητικές επισκευές αποτελούν νέα τάση στις αεροδιαστημικές εφαρμογές και λόγω παρατεταμένης χρήσης των συνθέτων υλικών στη μητρική κατασκευή. Στην παρούσα διατριβή (Κεφάλαιο 6) γίνεται μία μελέτη της συμπεριφοράς των επισκευών αυτών σε μηχανική φόρτιση (διατμητική αντοχή) αλλά και μελέτη της συμπεριφοράς τους περιβαλλοντική καταπόνηση (θάλαμος αλατονέφωσης).

1.4 Δομή της διατριβής

Η δομή της παρούσας διατριβής απαρτίζεται από επτά συνολικά αυτόνομα κεφάλαια καθένα από τα οποία συγκεντρώνει τόσο το θεωρητικό υπόβαθρο όσο και την πειραματική μεθοδολογία που ακολουθήθηκε. Καθένα από αυτά περιέχει ανεξάρτητη βιβλιογραφική ανασκόπηση, παρουσίαση και ανάλυση των αποτελεσμάτων καθώς και συμπεράσματα για την καλύτερη κατανόηση από τον αναγνώστη.

Μία σύντομη περιγραφή των κεφαλαίων δίνεται παρακάτω:

Το **1^ο και τρέχον κεφάλαιο** της ερευνητικής αυτής εργασίας έχει σαν τίτλο «ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ» και αποτελεί τον πρόλογο της διατριβής. Στο κεφάλαιο αυτό δίνεται μία σύντομη περιγραφή για το επιστημονικό και τεχνολογικό πλαίσιο της διατριβής, αναλύει τους στόχους της, τα καινοτόμα στοιχεία, την ερευνητική μεθοδολογία που ακολουθήθηκε, καθώς και τη δομή της.

Στο **2^ο κεφάλαιο**, με τίτλο «ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΑ, NANOΕΝΙΣΧΥΜΕΝΑ ΚΑΙ ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ» παρουσιάζεται μία βιβλιογραφική ανασκόπηση των συνθέτων υλικών. Σε πρώτο στάδιο γίνεται μία αναφορά στα συμβατικά σύνθετα υλικά και στις κατηγορίες τις οποίες χωρίζονται ανάλογα με τη μήτρα και την ενίσχυση τους, παρουσιάζονται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα τους. Εν συνεχεία γίνεται μία αναφορά στα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας καθώς και τις εποξειδικές ρητίνες ενισχυμένες με ΝΣΑ. Ακολουθεί μια ανασκόπηση στα είδη νανοενίσχυσης που χρησιμοποιούνται σε μεγαλύτερο βαθμό. Παρουσιάζεται μία γενική εικόνα των ειδών αλλά επικεντρωνόμαστε στους ΝΣΑ όπου παρουσιάζεται η δομή τους, οι κυριότερες ιδιότητες και χρήσεις τους.

Το **3^ο κεφάλαιο** αποτελεί την αρχή της πειραματικής μέρους της ερευνητικής αυτής εργασίας και έχει τίτλο «ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΔΙΑΣΠΟΡΑ NANOΕΝΙΣΧΥΣΗΣ: ON LINE ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΜΕ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΚΑΙ ΥΠΕΡΗΧΟΥΣ». Αρχικά παρουσιάζεται μία εισαγωγή στην παρακολούθηση της διασποράς νανοσωματιδίων σε εποξειδικές μήτρες. Αναφέρονται οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται και οι τρόποι λειτουργίας τους. Επίσης γίνεται αναφορά στις τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την παρακολούθηση του κύκλου πολυμερισμού εποξειδικών ρητινών. Στη συνέχεια αναλύεται η πειραματική διαδικασία, τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν και τα χαρακτηριστικά της διαδικασίας μετρήσεων. Τέλος παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και η ανάλυση τους, τα συμπεράσματα και η βιβλιογραφία του κεφαλαίου.

Στο **4^ο κεφάλαιο** με τίτλο «NANOΕΝΙΣΧΥΜΕΝΑ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ: ΔΙΑΣΠΟΡΑ ΚΑΙ ΑΠΟΚΡΙΣΗ ΣΕ ΘΕΡΜΟ-ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΦΟΡΤΙΣΗ» γίνεται μία εισαγωγή στα νανοςύνθετα υλικά, εποξειδική μήτρα ενισχυμένη με ΝΣΑ. Αρχικά γίνεται μία βιβλιογραφική ανασκόπηση για τα υλικά αυτά, τις χρήσεις τους και τις ιδιότητες τους καθώς και για την μεθοδολογία που χρησιμοποιείται για την ανάμιξη της μήτρας και της ενίσχυσης. Στη συνέχεια παρουσιάζεται η πειραματική διαδικασία υπολογισμού των αναλογιών και η κατασκευή και προετοιμασία των δοκιμίων.

Εν συνεχεία αναλύεται η διαδικασία των μετρήσεων εφελκυσμού, κάμψης 3 σημείων με μονή εγκοπή και δυναμικής μηχανικής ανάλυσης, τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα. Ακολουθεί μία βιβλιογραφική ανασκόπηση της υδροθερμικής καταπόνησης και του θερμικού αιφνιδιασμού των υλικών αυτών και παρουσιάζονται τα αποτελέσματα επίδρασης τους στην δυναμική μηχανική συμπεριφορά και την απορρόφηση υγρασίας αυτών. Τέλος γίνεται μία συσχέτιση των θραυστομηχανικών ιδιοτήτων των υλικών αυτών με απλά θεωρητικά μοντέλα και σύγκριση των αποτελεσμάτων.

Το 5^ο κεφάλαιο αποτελεί την εισαγωγή στα πολύστρωτα σύνθετα υλικά και έχει τίτλο «ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ: ΑΠΟΚΡΙΣΗ ΣΕ ΘΕΡΜΟ-ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΦΟΡΤΙΣΗ». Στην αρχή του γίνεται μία εκτενής βιβλιογραφική μελέτη όσον αφορά τα υλικά αυτά, τις ιδιότητες τους, τις χρήσεις τους και τις κατηγορίες τους. Ακολουθεί η πειραματική διαδικασία κατασκευής τους και προετοιμασίας των δοκιμών και τα αποτελέσματα για τη συμπεριφορά τους σε διαστρωματική αποκόλληση, δυναμική μηχανική συμπεριφορά και αντίστασης στη διάδοση ρωγμής μετά από εφελκυστική φόρτιση (τύπου I) και καμπτική (τύπου II). Στο δεύτερο μισό του κεφαλαίου εξετάζεται η επίδραση της υδροθερμικής καταπόνησης και του θερμικού αιφνιδιασμού στις μηχανικές ιδιότητες και στην απορρόφηση υγρασίας των υλικών αυτών.

Στο 6^ο κεφάλαιο αποτελεί το δεύτερο μεγάλο κεφαλαίο της διατριβής αυτής και έχει τίτλο «ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΙ ΔΟΜΙΚΗ ΑΚΕΡΑΙΟΤΗΤΑ NANOENΙΣΧΥΜΕΝΩΝ ΣΥΓΚΟΛΛΗΤΙΚΩΝ ΓΙΑ ΕΠΙΣΚΕΥΗ ΓΗΡΑΣΜΕΝΩΝ ΑΕΡΟΠΟΡΙΚΩΝ ΔΟΜΩΝ». Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται μία ανασκόπηση των διαδικασιών επισκευής και των προβλημάτων που παρουσιάζονται, ιδιαίτερα της διάβρωσης. Αναλύεται το πρόβλημα της διάβρωσης, πως αυτή επηρεάζει τα τυπικά αεροπορικά κράματα αλουμινίου και ποιοι είναι οι τρόποι αντιμετώπισης. Στη συνέχεια, και περνώντας στο πειραματικό μέρος του κεφαλαίου, παρουσιάζονται τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν, ο τρόπος επιφανειακής κατεργασίας του αλουμινίου, η κατασκευή και προετοιμασία των δοκιμών και οι πειραματικές διατάξεις. Τέλος, αναλύονται τα αποτελέσματα της μηχανικής συμπεριφοράς συγκολλητικών επιθεμάτων, οι ιδιότητες διάβρωσης αλουμινίου αεροπορικού τύπου και διαφόρων συνθέτων υλικών καθώς και οι συμπεριφορά των παραπάνω σε θάλαμο περιβαλλοντικής καταπόνησης (αλατονέφωση) και πως αυτή επηρεάζει τα μηχανικά τους χαρακτηριστικά.

Το τελευταίο και 7^ο κεφάλαιο της διατριβής αποτελείται από τα συνολικά συμπεράσματα και τις προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

1.5 Ερευνητική μεθοδολογία

Η ερευνητική μεθοδολογία της συγκεκριμένης διατριβής μπορεί να χωριστεί σε τρεις (3) ενότητες. Πρώτη ενότητα αποτέλεσε η επιλογή των υλικών. Επειδή κατά τη διάρκεια των πειραματικών σταδίων της εργασίας χρησιμοποιήθηκαν υλικά από διαφορετικές κατηγορίες (μέταλλα, πολυμερικές μήτρες,

νανοεγκλείσματα, χημικά αντιδραστήρια) έπρεπε να γίνει μία πολύ προσεκτική επιλογή αυτών σύμφωνα πάντα με την υπάρχουσα βιβλιογραφία, τη ευκολία χρήσης αλλά και την διαθεσιμότητα. Πρώτα από όλα επιλέχθηκαν τυπικές ρητίνες αεροδιαστημικών εφαρμογών που χρησιμοποιήθηκαν τόσο σαν εποξειδική μήτρα για την παρασκευή πολύστρωτων συνθέτων υλικών όσο και σαν συγκολλητικά για την εφαρμογή συγκολλητικών επιθεμάτων. Το κράμα αλουμινίου 2024-T3, που χρησιμοποιείται κυρίως σε αεροδιαστημικές κατασκευές σαν μητρικό υλικό, αποτέλεσε το υλικό από την κατηγορία των μετάλλων για τις μετρήσεις διάβρωσης αλλά και για τις μηχανικές δοκιμές. Σαν νανοεγκλείσματα επιλέχθηκαν οι ΝΣΑ πολλαπλού τοιχώματος της εταιρίας ARKEMA. Η επιλογή αυτή έγινε με βάση τη χρήση των συγκεκριμένων νανοσωματιδίων σε προγενέστερες εργασίες, αποδεικνύοντας έτσι την καταλληλότητα τους για εφαρμογή. Επίσης, σαν ενίσχυση της πολυμερικής μήτρας για την παρασκευή πολύστρωτων συνθέτων υλικών χρησιμοποιήθηκαν ανθρακονήματα μονής διεύθυνσης και η επιλογή τους έγινε και πάλι με βάση προγενέστερες εργασίες. Τέλος, μετά από έρευνα της υπάρχουσας βιβλιογραφίας και των ανάλογων STANDARDS (ASTM / ISO), επιλέχθηκαν τα ανάλογα αντιδραστήρια για την χημική προσβολή / επιφανειακή κατεργασία του αλουμινίου ώστε να έχει καλύτερη πρόσφυση / συνάφεια με την πολυμερική μήτρα των συνθέτων υλικών.

Επόμενο στάδιο αποτέλεσε η εύρεση της κατάλληλης διαδικασίας / μεθοδολογίας για την ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων στην πολυμερική μήτρα με απώτερο σκοπό την παρασκευή υβριδικών συνθέτων υλικών. Σημαντικό παράγοντα που έπρεπε να ληφθεί υπόψη αποτέλεσε η επίτευξη της βέλτιστης διάσπασης των συσσωματωμάτων των νανοσωματιδίων και την ομοιογενή διασπορά τους σε όλο τον όγκο του πολυμερούς. Μετά από αξιολόγηση των διαφόρων τεχνικών ανάδευσης αποφασίστηκε η χρήση της τεχνικής των υπερήχων. Κατασκευάστηκαν σύνθετα υλικά 2 φάσεων (εποξειδική μήτρα + ΝΣΑ), με διαφορετικές κατά βάρος περιεκτικότητες σε νανοενίσχυση και διαφορετική ισχύ ανάδευσης.

Τα διάφορα στάδια της διασποράς των ΝΣΑ, έγινε προσπάθεια να καταγραφούν με τη χρήση διηλεκτρικής φασματοσκοπίας. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν διηλεκτρικοί αισθητήρες τύπου GIA της εταιρίας Pearson Panke, απ' ευθείας εμβαπτισμένοι στο δοχείο ανάδευσης κατά τη διάρκεια της, και με χρήση του κατάλληλου λογισμικού γινόταν καταγραφή της χωρητικότητας τους, της σύνθετης αντίστασης και της αγωγιμότητας τους. Η ίδια μέθοδος χρησιμοποιήθηκε και κατά τη διαδικασία του πολυμερισμού της πολυμερικής μήτρας με παράλληλη χρήση την τεχνική της διάδοσης υπερήχων για να γίνει καταγραφή των διαφόρων σταδίων της διαδικασίας.

Κύριος στόχος της διαδικασίας ενίσχυσης των ρητινών ήταν η βελτιστοποίηση των μηχανικών, θραυστομηχανικών και θερμομηχανικών ιδιοτήτων των συνθέτων υλικών αλλά και της απόκρισης τους σε υδροθερμική καταπόνηση και θερμικό αιφνιδιασμό. Έτσι ήταν απαραίτητη η εύρεση κατάλληλης μεθοδολογίας για την μέτρηση και αξιολόγηση των παραπάνω ιδιοτήτων. Αρχικά, για την μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων επιλέχθηκε η μηχανική δοκιμή απόκρισης σε εφελκυσμό. Παρασκευάστηκαν δοκίμια για κάθε μία από τις παραπάνω περιεκτικότητες και μετρήθηκαν το μέτρο ελαστικότητάς τους, η

μέγιστη αντοχή κλπ. Εν συνεχεία, για την μέτρηση των θραυστομηχανικών ιδιοτήτων χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της κάμψης 3 σημείων με μονή εγκοπή (Single edge notch 3-point bending – SENB). Για κάθε ένα από τα παραπάνω συστήματα μετρήθηκαν οι ενέργειες θραύσης και οι συντελεστές αντοχής σε θραύση. Τα αποτελέσματα συσχετίστηκαν με απλά θεωρητικά μοντέλα. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν τα μοντέλα των Halpin-Tsai, για τα οποία εκτενέστερη αναφορά γίνεται στο ανάλογο κεφάλαιο (Κεφάλαιο 4). Οι θερμομηχανικές ιδιότητες των υλικών αξιολογήθηκαν με τη μέθοδο Δυναμικής Μηχανικής Ανάλυσης (DMA), όπου μετρήθηκαν το μέτρο αποθήκευσης, το μέτρο απώλειας και η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Η αντίσταση των υλικών σε υδροθερμική καταπόνηση μελετήθηκε μετά από παραμονή τους σε λουτρό απιονισμένου νερού στους 80 °C και συνεχή παρακολούθηση της απορρόφησης υγρασίας τους με μέτρηση του βάρους τους σε τακτά χρονικά διαστήματα. Επίσης αξιολογήθηκε η επίδραση της απορρόφησης υγρασίας τους στις θερμομηχανικές ιδιότητες. Τέλος, η επίδραση του θερμικού αιφνιδιασμού μελετήθηκε μετά από 100 κύκλους εναλλαγής μεταξύ +30 °C και – 30 °C. Ξανά αξιολογήθηκε η επίδραση της διαδικασίας αυτής στις θερμομηχανικές ιδιότητες τους.

Επόμενο στάδιο αποτέλεσε η διαδικασία παρασκευής πολύστρωτων συνθέτων υλικών με μήτρα εποξειδικής ρητίνης ως είχε αλλά και ενισχυμένη με ΝΣΑ σύμφωνα με την διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω. Η μέθοδος που επιλέχθηκε για την παρασκευή τους ήταν αρχικά η επίστρωση με το χέρι (hand layup) και ο πολυμερισμός τους επετεύχθη με τη χρήση υδραυλικής πρέσας υψηλών θερμοκρασιών. Συνολικά επιλέχθηκε η παρασκευή 5 διαφορετικών δοκιμών ως προς την διεύθυνση της ενίσχυσης και τον τρόπο διασποράς της νανοενίσχυσης. Για την μελέτη της διαστρωματικής αποκόλλησης (Interlaminar Shear Strength - ILS) χρησιμοποιήθηκαν τα 3 πρώτα είδη πολυστρώτων. Και για τα 3 επιλέχθηκε ένας ισχυρά ισότροπος τύπος συνθέτου υλικού (quasi isotropic) και πιο συγκεκριμένα της μορφής [0/45/-45/90]_{s2}. Η διαφορά τους εστιάζεται στο γεγονός ότι η μήτρα των πρώτων πολυστρώτων συνθέτων υλικών ήταν μη τροποποιημένη ενώ στις επόμενες 2 περιπτώσεις ήταν ενισχυμένη με ΝΣΑ με τη διαφορά ότι για την δεύτερη περίπτωση χρησιμοποιήθηκαν οι βέλτιστες, όσον αφορά της θραυστομηχανικές ιδιότητες, συνθήκες ανάμιξης, ενώ στην τρίτη περίπτωση χρησιμοποιήθηκαν οι συνθήκες που δεν έδωσαν τα ανάλογα αποτελέσματα βελτίωσης των θραυστομηχανικών ιδιοτήτων της μήτρας. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση των παραπάνω ιδιοτήτων ήταν η κάμψη 3 σημείων. Από τα παραπάνω πολύστρωτα σύνθετα υλικά χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια και για τις θερμομηχανικές ιδιότητες των υλικών αυτών καθώς επίσης και οι ίδιες συνθήκες υδροθερμικής καταπόνησης και θερμικού αιφνιδιασμού. Οι δύο τελευταίες πολύστρωτες παρασκευάστηκαν με σκοπό την απόκριση τους σε αντίσταση σε διαστρωματική αποκόλληση μετά από εφελκυστική φόρτιση (τύπου I) και καμπτική (τύπου II). Για τη μελέτη αυτή επιλέχθηκε ένας ισχυρά ανισότροπος τύπος συνθέτου υλικού, αυτός του πολύστρωτου συνθέτου μονής διεύθυνσης ενίσχυσης (unidirectional CFRP) με διάταξη της μορφής [0]₁₆. Η διαφορά τους εντοπίζεται στο γεγονός ότι το ένα

είχε μη ενισχυμένη μήτρα και το άλλο ενισχυμένη με ΝΣΑ.

Τελευταίο στάδιο αποτέλεσε η χρήση των παραπάνω συμπερασμάτων για την αξιολόγηση της ανθεκτικότητας συγκολλητικών επιθεμάτων σε αεροπορικές επισκευές. Έτσι, αξιολογήθηκε η συμπεριφορά των διαφόρων συνθέτων υλικών σε διάβρωση, περιβαλλοντική καταπόνηση (αλατονέφωση) και μηχανική καταπόνηση (διατμητική αντοχή). Πιο συγκεκριμένα για τη μελέτη της αντίστασης των υλικών σε διάβρωση πραγματοποιήθηκαν, με τη βοήθεια γαλβανοστάτη, ποτενσιοστατικές μετρήσεις, μετρήσεις εύρεσης δυναμικού διάβρωσης καθώς και γαλβανικές μετρήσεις. Τα δοκίμια αποτελούνταν από αλουμίνιο, αλουμίνιο μετά από επιφανειακή κατεργασία (ανοδίωση με φωσφορικό οξύ), αλουμίνιο με διάφορα επιφανειακά στρώματα τροποποιημένων και μη εποξειδικών ρητινών καθώς και πολύστρωτα σύνθετα υλικά. Για την αξιολόγηση των μηχανικών ιδιοτήτων χρησιμοποιήθηκαν δοκιμές διατμητικής φόρτισης σε συγκολλητικά συνδεδεμένα δοκίμια (lap shear tests) ενώ η περιβαλλοντική καταπόνηση περιελάμβανε την εισαγωγή των παραπάνω δοκιμίων σε θάλαμο αλατονέφωσης και την μετέπειτα μηχανική φόρτιση προς την αξιολόγηση των μηχανικών ιδιοτήτων τους. Για την συγκολλητική σύνδεση των δοκιμίων χρησιμοποιήθηκαν τόσο μη τροποποιημένες εποξειδικές ρητίνες όσο και τροποποιημένες για την μελέτη της επίδρασης των ενισχυτικών νανοσωματιδίων.

1.6 Βιβλιογραφία κεφαλαίου

1. Baker, A.A., Joining and repair of aircraft composite structures. Chapter 14 in Composite Engineering Handbook (P.K. Mallick, ed.) Marcel Dekker, Inc (1997)
2. Composite Repair, H.C., Apr. 1999, pp. 1-13, Publication No. UTC 102, Hexcel Composites, Duxford.
3. Baker, A.A., Chester, R.J., Recent advances in bonded composite repair technology for metallic aircraft components. In: Chandra T, Dhingra AK, (editors). Proceedings of the international conference on advanced composite materials, Wollongong, Australia, 15-19 February 1993. Publ by Minerals, Metals & Materials Soc (TMS), Warrendale, PA, United States, 1993, p. 45–9.
4. Baker, A.A., Joining and repair of aircraft composite structures. Materials Engineering, 1997. 1(11): p. 671-776.
5. Yu, S., M.N. Tong, and G. Critchlow, Use of carbon nanotubes reinforced epoxy as adhesives to join aluminum plates. Materials & Design, 2010. 31, Supplement 1(0): p. S126-S129.
6. Campbell F.C. Manufacturing processes for advanced composites. 2004, K., Oxford, United Kingdom: Elsevier Ltd.
7. Balzani, C., et al., Adhesive joints in composite laminates—A combined numerical/experimental estimate of critical energy release rates. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2012. 32(0): p. 23-38.
8. Aging of U.S. Air Force Aircraft: Final Report. 1997: The National Academies Press.
9. Iijima, S., Helical microtubules of graphitic carbon. Nature, 1991. 354(6348): p. 56-58.
10. Kroto, H.W., et al., C60: Buckminsterfullerene. Nature, 1985. 318(6042): p. 162-163.
11. Wang, X., et al., Fabrication of Ultralong and Electrically Uniform Single-Walled Carbon

- Nanotubes on Clean Substrates. *Nano Letters*, 2009. 9(9): p. 3137-3141.
12. Ebbesen, T.W., (2000) Carbon Nanotubes. Preparation and Properties, CRC Press, New York.
 13. Thostenson, E.T., Z. Ren, and T.-W. Chou, Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites Science and Technology*, 2001. 61(13): p. 1899-1912.
 14. Allaoui, A., et al., Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite. *Composites Science and Technology*, 2002. 62(15): p. 1993-1998.
 15. Lau, K.-t., et al., Thermal and mechanical properties of single-walled carbon nanotube bundle-reinforced epoxy nanocomposites: the role of solvent for nanotube dispersion. *Composites Science and Technology*, 2005. 65(5): p. 719-725.
 16. Song, Y.S. and J.R. Youn, Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites. *Carbon*, 2005. 43(7): p. 1378-1385.
 17. Bai, J.B. and A. Allaoui, Effect of the length and the aggregate size of MWNTs on the improvement efficiency of the mechanical and electrical properties of nanocomposites—experimental investigation. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2003. 34(8): p. 689-694.
 18. Gojny, F.H., et al., Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites – A comparative study. *Composites Science and Technology*, 2005. 65(15–16): p. 2300-2313.
 19. Ma, P.-C., et al., Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2010. 41(10): p. 1345-1367.
 20. <<http://www.sonifier.com>>, sonifier products, Branson ultrasonics corp (accessed June 2010).
 21. Gojny, F.H. and et al., Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content. *Compos. Sci. Technol.*, 2004. 64(15): p. 2363.
 22. Li, Y.B., et al., Transformation of carbon nanotubes to nanoparticles by ball milling process. *Carbon*, 1999. 37(3): p. 493-497.
 23. Gao, B., et al., Enhanced saturation lithium composition in ball-milled single-walled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 2000. 327(1–2): p. 69-75.
 24. Ma, P.C., et al., In-Situ Amino Functionalization of Carbon Nanotubes Using Ball Milling. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2009. 9(2): p. 749-753.
 25. Sandler, J., et al., Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties. *Polymer*, 1999. 40(21): p. 5967-5971.
 26. Chin, J.W. and J.P. Wightman, Surface characterization and adhesive bonding of toughened bismaleimide composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 1996. 27(6): p. 419-428.
 27. Haque, A., et al., S2-Glass/Epoxy Polymer Nanocomposites: Manufacturing, Structures, Thermal and Mechanical Properties. *Journal of Composite Materials*, 2003. 37(20): p. 1821-1837.
 28. Rajoria, H. and N. Jalili, Passive vibration damping enhancement using carbon nanotube-epoxy reinforced composites. *Composites Science and Technology*, 2005. 65(14): p. 2079-2093.
 29. Arai, M., et al., Mixed modes interlaminar fracture toughness of cfrp laminates toughened with CNF interlayer. *Acta Mechanica Solida Sinica*, 2012. 25(3): p. 321-330.
 30. Kostopoulos, V., et al., Mode I interlaminar fracture of CNF or/and PZT doped CFRPs via acoustic emission monitoring. *Composites Science and Technology*, 2007. 67(5): p. 822-828.

31. Gude, M.R., et al., Mode-I adhesive fracture energy of carbon fibre composite joints with nanoreinforced epoxy adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2011. 31(7): p. 695-703.
32. Karapappas, P., et al., Enhanced Fracture Properties of Carbon Reinforced Composites by the Addition of Multi-Wall Carbon Nanotubes. *Journal of Composite Materials*, 2009. 43(9): p. 977-985.
33. Kostopoulos V., T.S., Fanis N., Tension-Tension Fatigue behaviour of Carbon Nanotube Doped Carbon Unidirectional Fibre Reinforced Epoxy Composites. ECCM 11, Rodos, Greece, 2004.
34. Kostopoulos, V., et al., Impact and after-impact properties of carbon fibre reinforced composites enhanced with multi-wall carbon nanotubes. *Composites Science and Technology*, 2010. 70(4): p. 553-563.
35. Gibson, R.F., E.O. Ayorinde, and Y.-F. Wen, Vibrations of carbon nanotubes and their composites: A review. *Composites Science and Technology*, 2007. 67(1): p. 1-28.
36. Li, C., E.T. Thostenson, and T.-W. Chou, Sensors and actuators based on carbon nanotubes and their composites: A review. *Composites Science and Technology*, 2008. 68(6): p. 1227-1249.
37. Schulte, K. and C. Baron, Load and failure analyses of CFRP laminates by means of electrical resistivity measurements. *Composites Science and Technology*, 1989. 36(1): p. 63-76.
38. K.J. Loh, J.K., J.P. Lynch, N.W.S. Kam, N.A. Kotov, 2007. Smart Materials and Structures, Multifunctional layer-by-layer carbon nanotube-polyelectrolyte thin films for strain and corrosion sensing. 16: p. 429-438.
39. Battisti, A., A.A. Skordos, and I.K. Partridge, Monitoring dispersion of carbon nanotubes in a thermosetting polyester resin. *Composites Science and Technology*, 2009. 69(10): p. 1516-1520.
40. Prolongo, S.G., et al., Simultaneous dispersion and alignment of carbon nanotubes in epoxy resin through chronoamperometry. *Carbon*, 2012. 50(15): p. 5489-5497.
41. Gkikas, G., et al., Dispersion monitoring of carbon nanotube modified epoxy systems. 2012: p. 83454R-83454R.
42. Kortaberria, G., et al., Curing of an epoxy resin modified with poly(methylmethacrylate) monitored by simultaneous dielectric/near infrared spectroscopies. *European Polymer Journal*, 2004. 40(1): p. 129-136.
43. Merad, L., et al., In-situ monitoring of the curing of epoxy resins by Raman spectroscopy. *Polymer Testing*, 2009. 28(1): p. 42-45.
44. Stark, W., et al., Online monitoring of thermoset post-curing by dynamic mechanical thermal analysis DMTA. *Polymer Testing*, 2009. 28(6): p. 561-566.
45. Maistros, G.M. and I.K. Partridge, Monitoring autoclave cure in commercial carbon fibre/epoxy composites. *Composites Part B: Engineering*, 1998. 29(3): p. 245-250.
46. Aggelis, D.G. and A.S. Paipetis, Monitoring of resin curing and hardening by ultrasound. *Construction and Building Materials*, 2012. 26(1): p. 755-760.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

«ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΑ, ΝΑΝΟΕΝΙΣΧΥΜΕΝΑ ΚΑΙ ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ»

Κεφάλαιο 2: Ενισχυμένα, νανοενισχυμένα και υβριδικά σύνθετα υλικά

2.1 Γενικά περί συνθέτων υλικών

Η βασική ιδέα της ανάπτυξης ενός συνθέτου υλικού είναι η φυσική ανάμιξη σε μακροσκοπική κλίμακα δύο ή περισσότερων υλικών, εκ των οποίων το ένα είναι πάντοτε συνεχές (μήτρα) και το δεύτερο είναι διάσπαρτο υπό μορφή σφαιρών, φύλλων ή ινών (μη συνεχής φάση ή καλείται και σαν ενίσχυση), και η δημιουργία ενός νέου υλικού με τελικές ιδιότητες διαφορετικές από τις αντίστοιχες των υλικών που το αποτελούν. Οι δύο φάσεις χωρίζονται μεταξύ τους από μία περιοχή που ονομάζεται διεπιφάνεια, βρίσκονται σε μηχανική ισορροπία και το τελικό προϊόν έχει χαρακτηριστικά των επιμέρους υλικών από τα οποία αποτελείται [1]. Με την κατάλληλη επιλογή των αρχικών υλικών καθώς και της τεχνικής ανάμιξης τους μπορούμε να κατασκευάσουμε ένα σύνθετο υλικό με τις επιθυμητές ιδιότητες. Όλα τα υλικά μπορούν να ενταθούν σε μία ευρύτερη κατηγορία συνθέτων υλικών. Για παράδειγμα, ακόμα και ένα κομμάτι μέταλλο μπορεί να χαρακτηριστεί σαν σύνθετο υλικό πολλών κόκκων (πολυκρυσταλλικό).

Τα σύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται από τον άνθρωπο από αρχαιότατων χρόνων. Υλικά που εύκολα βρίσκουμε στη φύση (ξύλο, πέτρα, πηλός, κόκαλα) χρησιμοποιήθηκαν ευρύτατα από τον άνθρωπο, ο οποίος σύντομα έμαθε να βελτιώνει τις ιδιότητες τους ενισχύοντας τα υλικά αυτά με πρόσθετα συστατικά. Ένα τέτοιο παράδειγμα αποτελεί η προσθήκη άχρου στη λάσπη και η χρήση του για ανοικοδόμηση ισχυρότερων τοίχων. Πιο πρόσφατο παράδειγμα αποτελεί η προσθήκη ράβδων χάλυβα στο σκυρόδεμα, η ανάμιξη του τσιμέντου με την άμμο και άλλα αδρανή υλικά για την παρασκευή του οικοδομικού τσιμέντου κ.λπ.. Στη φύση για παράδειγμα ένα τέτοιο υλικό αποτελεί το ξύλο, το οποίο είναι ένα σύνθετο υλικό αποτελούμενο από ίνες κυτταρίνης σε μία μήτρα από μία φυσική κόλλα, την λιγνίνη. Το κοχύλι από ασπόνδυλα, όπως τα σαλιγκάρια και τα στρείδια, είναι ένα παράδειγμα ενός συνθέτου υλικού, αφού τα κοχύλια είναι ανθεκτικότερα και πιο σκληρά από ένα προηγμένο ανθρώπινης κατασκευής σύνθετο υλικό. Επιστήμονες έχουν διαπιστώσει ότι οι ίνες από ιστό αράχνης είναι ανθεκτικότερες από μια συνθετική ίνα [2]. Τα σύγχρονα σύνθετα υλικά, δεν απαντώνται στη φύση, αλλά προκύπτουν ως αποτέλεσμα της επιστημονικής και τεχνολογικής δράσης του ανθρώπου και έχουν ως στόχο να προσφέρουν τελικές ιδιότητες διαφορετικές από τις αντίστοιχες των επιμέρους υλικών αλλά και στις περισσότερες περιπτώσεις καλύτερες ιδιότητες από τα επιμέρους υλικά, από τα οποία προέρχονται.

Η φάση της μήτρας γενικά αποτελεί την «μη ισχυρή φάση» του τελικού προϊόντος και δεχόμενη το φορτίο το μεταφέρει μέσω της διεπιφάνειας στην «πιο ισχυρή φάση», την ενίσχυση καθώς στις περισσότερες των περιπτώσεων η ενίσχυση είναι ισχυρότερη και πιο δύσκαμπτη από τη μήτρα. Αυτή είναι και η ουσία της έννοιας «σύνθετο υλικό» και η «ευελιξία» της έγκειται στο γεγονός ότι υπάρχουν πολυάριθμα υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο σαν μήτρες όσο και σαν ενισχύσεις, τα οποία συνδυάζοντάς τα μπορούν να παραχθούν υλικά με τις επιθυμητές ιδιότητες. Επίσης ένας από τους ρόλους της μήτρας είναι να συγκρατεί την ενίσχυση για τη διαμόρφωση της τελικής μορφής ενώ η φάση της

ενίσχυσης είναι υπεύθυνη για τη βελτίωση των γενικών μηχανικών ιδιοτήτων.

Η ανάπτυξη των συνθέτων υλικών με ενίσχυση ινών κατά την διάρκεια των τελευταίων 30 ετών υπήρξε ραγδαία και συνδυάστηκε με την προηγούμενη ανάπτυξη των υψηλής αντοχής ινών γυαλιού, των υψηλής δυσκαμψίας ινών βορίου (1960) και την έντονη τάση της αεροδιαστημικής βιομηχανίας για μεγαλύτερη απόδοση με παράλληλη μείωση του βάρους των αεροσκαφών και διαστημοπλοίων.

Η εμφάνιση των πολυμερικών υλικών είχε σαν αποτέλεσμα την αντικατάσταση των μετάλλων σε πολλές κατασκευές και αυτό οφείλεται στη συμπεριφορά τους, την επάρκεια τους και το χαμηλό κόστος τους. Τα συνθετικά πολυμερή και γενικά η επιστήμη των πολυμερών άρχισαν να ερευνώνται στην Ευρώπη στις αρχές του 20ου αιώνα. Από τότε η ανάπτυξη των συνθετικών πολυμερών ήταν ταχύτατη και η αντικατάσταση των παραδοσιακών υλικών από συνθετικά πολυμερή ήταν άμεση.

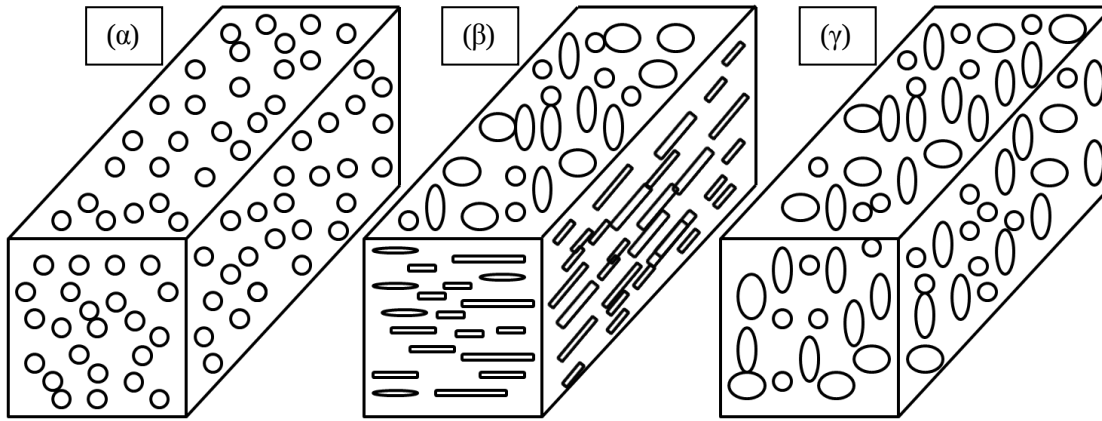
Το δεύτερο κύμα αντικατάστασης των μετάλλων άρχισε με την ανάπτυξη υπερανθεκτικών και ελαφρών συνεχών ινών, όπως είναι οι ίνες άνθρακα, γραφίτη, αραμιδίου και οι ίνες καρβιδίων του πυριτίου. Τα ινώδη σύνθετα υλικά, ήδη έχουν αρχίσει να αντικαθιστούν δύο βασικά μέταλλα όπως είναι το αλουμίνιο και ο χάλυβας σε κατασκευαστικές εφαρμογές. Ο κύριος λόγος αντικατάστασης του αλουμινίου από προηγμένα σύνθετα υλικά στις αεροπορικές και αεροδιαστημικές εφαρμογές είναι η εξοικονόμηση βάρους της κατασκευής. Η αύξηση της αντοχής και η ταυτόχρονη μείωση του βάρους έχουν σαν τελικό αποτέλεσμα την εξοικονόμηση ενέργειας με ταυτόχρονη μείωση του κόστους λειτουργίας.

2.2 Κατηγοριοποίηση συνθέτων υλικών

Τα σύνθετα υλικά, ανάλογα με το κριτήριο που χρησιμοποιούνται κάθε φορά, είναι δυνατό να ταξινομηθούν με διάφορους τρόπους. Η ταξινόμηση αυτή μπορεί να γίνει είτε με βάση το υλικό της μήτρας είτε με βάση τη γεωμετρία της ενίσχυσης. Έτσι, βάσει του υλικού της μήτρας μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε σύνθετα υλικά με πολυμερική, μεταλλική ή κεραμική μήτρα ενώ βάσει της γεωμετρίας της ενίσχυσης μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε ινώδη, εμποτισμένες ίνες σε υλικό της μήτρας, κοκκώδη, αποτελούμενα από στερεά σωματίδια οργανικής ή ανόργανης φύσης και σε πολυστρωματικά σύνθετα, αποτελούμενα από πολλές επάλληλες στρώσεις υλικών. Η γεωμετρία της ενίσχυσης αποτελεί μία από τις βασικότερες παραμέτρους όσον αφορά την απόδοση του υλικού, καθώς οι μηχανικές ιδιότητες του εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη γεωμετρία και τις διαστάσεις της.

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, οι τελικές ιδιότητες των συνθέτων υλικών είναι κυρίως εξαρτημένες από τις ιδιότητες της ενίσχυσης. Έτσι μπορεί να γίνει μία περαιτέρω κατηγοριοποίηση αυτών με βάση τη γεωμετρία της ενίσχυσης [3]. Στην περίπτωση των κοκκωδών συνθέτων υλικών η διάταξη της φάσης της ενίσχυσης μπορεί να είναι τυχαία, χαρακτηρίζοντας το σύνθετο σαν τυχαίου προσανατολισμού, ή προτιμητέα, χαρακτηρίζοντας το σύνθετο σαν προτιμητέου προσανατολισμού. Στις περισσότερες των

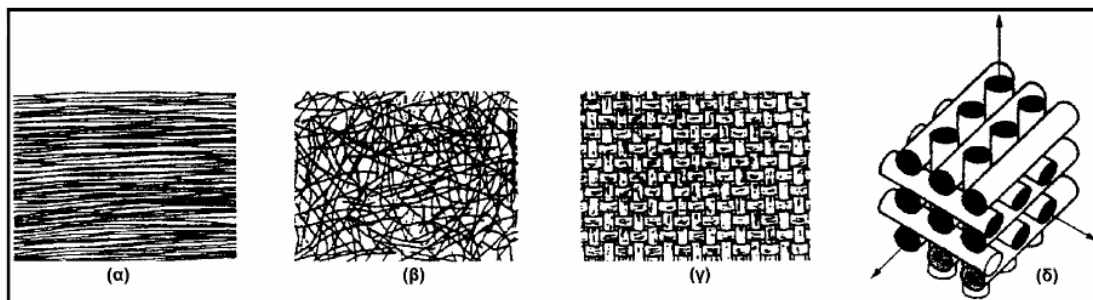
περιπτώσεων όμως ο προσανατολισμός των σωματιδίων είναι τυχαίος. Μία άλλη διάκριση των κοκκωδών συνθέτων υλικών είναι ως προς το σχήμα των σωματιδίων, καθώς μπορεί να είναι σφαιρικά, κυβικά, η οποιασδήποτε άλλης συμμετρικής ή ασύμμετρης γεωμετρίας όπως φαίνεται στο **Σχήμα 2.1**.



Σχήμα 2.1 Σωματίδια ως ενισχυτική φάση συνθέτων υλικών (κοκκώδη σύνθετα), α) Μόρια ως ενισχυτική φάση (Μοριακά σύνθετα), β) Επίπεδες νιφάδες ως ενισχυτική φάση (Σύνθετα νιφάδων), γ) Υλικά πληρώσεως ως ενίσχυση [3].

Μία επιπλέον κατηγοριοποίηση των κοκκωδών συνθέτων υλικών αποτελεί η τάξη μεγέθους της φάσης ενίσχυσης. Έτσι σύμφωνα με το παραπάνω κριτήριο διαχωρίζονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες, στα μακροσύνθετα, όπου η μικρότερη διάσταση της φάσης ενίσχυσης είναι της τάξης του μέτρου (m), στα μικροσύνθετα, όπου η ασυνεχής φάση την ενίσχυσης είναι της τάξης του μικρομέτρου (μm) και στα νανοσύνθετα, όπου η τάξη της διεσπαρμένης φάσης ποικίλλει από ένα νανόμετρο έως μερικές εκατοντάδες νανόμετρα. Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες φάσεις ενίσχυσης στην νανοκλίμακα είναι τα σωματίδια πυριτιούχων ενώσεων, (silica), τα σωματίδια διαφόρων κεραμικών υλικών, (nanoclays), οι νανοίνες άνθρακα, (carbon nanofibers), τα φουλλερένια, (fullerenes), οι ΝΣΑ (carbon nanotubes) καθώς και τα φύλλα νανογραφενίου (nanographene).

Τα ινώδη σύνθετα υλικά διακρίνονται περαιτέρω ανάλογα με τον προσανατολισμό και τη διάταξη των ινών μέσα στη μήτρα, τον αριθμό των στρώσεων καθώς και το μήκος των ενισχυτικών ινών. Ανάλογα με τον αριθμό των στρώσεων μπορούμε να έχουμε σύνθετα υλικά μονής στρώσης (single layer) ή πολυστρωματικά (laminated). Όσον αφορά την διάταξη και τον προσανατολισμό των ινών μέσα στη μήτρα, μπορεί να υπάρχουν μονοδιεύθунτα σύνθετα υλικά, στα οποία οι ίνες έχουν όλες την ίδια διεύθυνση, και τα πολυδιεύθунτα σύνθετα υλικά, στα οποία οι ίνες έχουν διαφορετικές διευθύνσεις. Η ιδιότητα αυτή οδηγεί άμεσα σε ταξινόμηση των πολυδιεύθунτων συνθέτων υλικών στις ακόλουθες υποομάδες, σύνθετα υλικά με ίνες σε τυχαία διεύθυνση, σύνθετα υλικά με ίνες σε πλέξη ύφανσης και σύνθετα υλικά με ίνες σε τρισσορθογώνια ύφανση όπως φαίνεται στο **Σχήμα 2.2**.

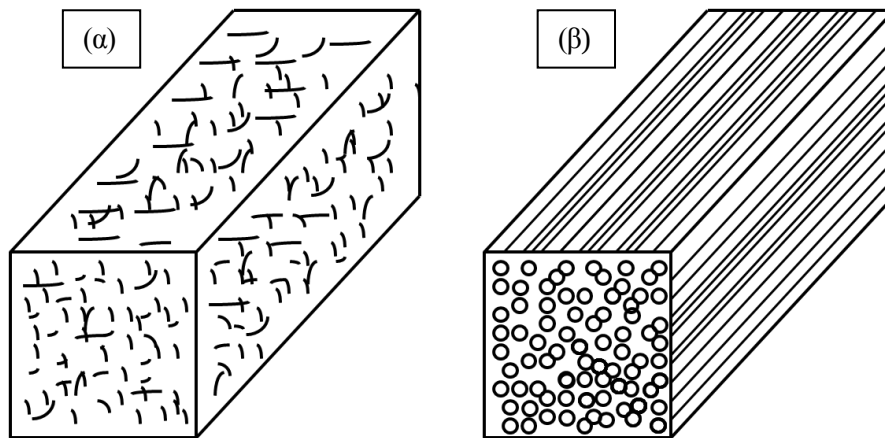


Σχήμα 2.2 Τύποι διάταξης ινών: (α) μονοδιεύθυντες ίνες, (β) ίνες τυχαίου προσανατολισμού, (γ) ίνες με πλέξη ύφανσης και (δ) ίνες σε τρισσορθογώνια πλέξη [4].

Η ταξινόμηση ως προς το μήκος των ενισχυτικών ινών, η καλύτερα ως προς το λόγο μορφής (aspect ratio), διαχωρίζει τα συνεχή ινώδη, ή μακρόινα σύνθετα υλικά, με μεγάλο λόγο μορφής από τα ασυνεχή κοντόινα σύνθετα υλικά, με μικρό λόγο μορφής. Το όριο μεταξύ «μεγάλου» και «μικρού» λόγου μορφής μπορούμε εύκολα να το καθορίσουμε σύμφωνα τις ανάλογες διαστάσεις των εκάστοτε ινών που χρησιμοποιούνται. Έτσι, οι ίνες χαρακτηρίζονται σαν συνεχείς ή ίνες μεγάλου μήκους (continuous fibers) όταν ισχύει $l/d \geq 100$, ασυνεχείς ή κοντές ίνες (discontinuous fibers) όταν ισχύει $l/d < 100$ και σαν νηματίδια ή τριχίτες (whiskers) όταν ισχύει $d < 1\mu\text{m}$ και $l \approx 100\mu\text{m}$. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι κοντές ίνες, λόγω του μικρού τους μήκους, δεν χρησιμοποιούνται ως μονοδιεύθυντη ενίσχυση, αλλά συνήθως με τη μορφή πλέγματος ινών τυχαίας διεύθυνσης. Πέρα όμως της τυχαίας αυτής διασποράς, υπάρχει και η περίπτωση να παρουσιάζουν μία προτίμηση προς μία συγκεκριμένη διεύθυνση.

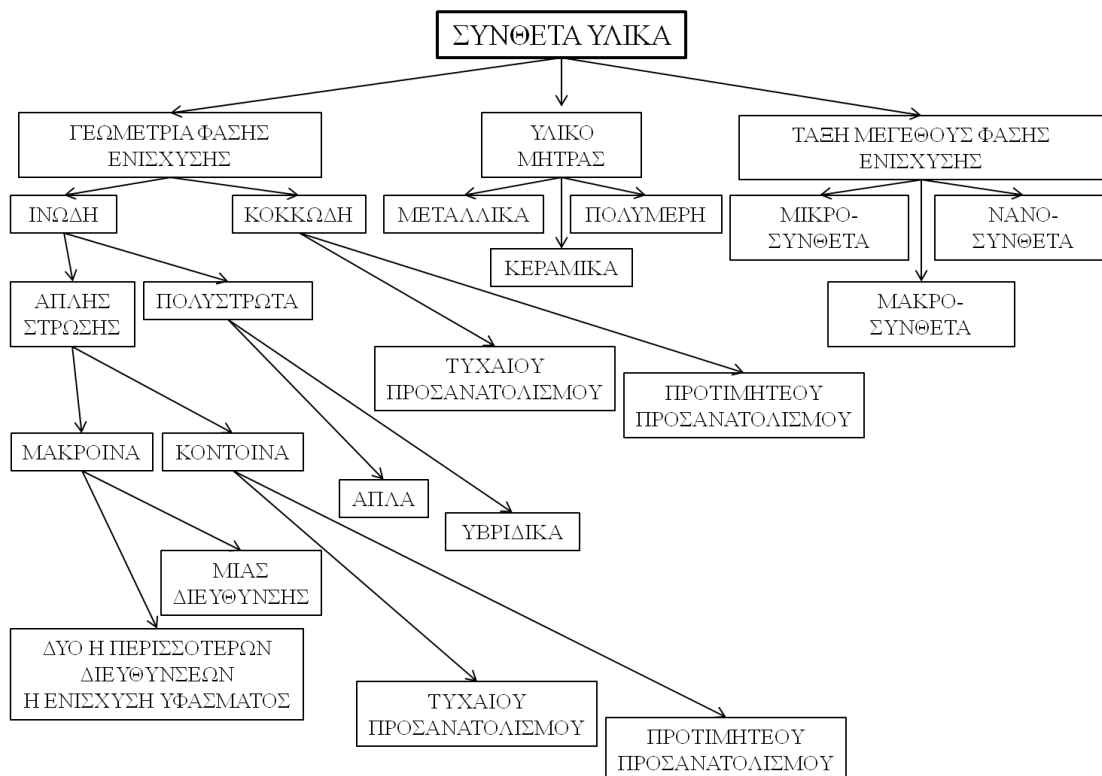
Ανάλογα με την τοποθέτηση της αλληλουχίας των στρώσεων τα σύνθετα υλικά μπορούν να μεταβάλλουν τις ιδιότητες τους. Εάν η ενισχυτική φάση αποτελείται από ένα είδος υλικού τα δημιουργούμενα σύνθετα υλικά είναι απλού τύπου. Σε αντίθετη περίπτωση, η συνύπαρξη 2 ή και περισσότερων ειδών ενισχυτικών φάσεων έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία υβριδικών συνθέτων υλικών. Τα υβριδικά σύνθετα υλικά μπορούν να περιέχουν δύο τύπους ινών, οι οποίες μπορούν είτε να βρίσκονται στην ίδια στρώση είτε να εναλλάσσονται από στρώση σε στρώση. Υπάρχουν επίσης υβριδικά σύνθετα υλικά των οποίων η φάση ενίσχυσης μπορεί να είναι συνδυασμός ινών και κόκκων.[5] Τα υβριδικά σύνθετα υλικά έχουν καλύτερο συνολικά συνδυασμό ιδιοτήτων από τα σύνθετα υλικά, τα οποία περιέχουν ένα μοναδικό τύπο ενίσχυσης. Το πιο χαρακτηριστικό υβριδικό σύστημα, είναι οι ίνες άνθρακα και γυαλιού που ενσωματώνονται σε μία πολυμερική μήτρα. Οι ίνες άνθρακα είναι ανθεκτικές και σχετικά άκαμπτες και παρέχουν ένα ενισχυτικό χαμηλής πυκνότητας, είναι όμως ακριβές. Τα υαλονήματα είναι λιγότερο ακριβά αλλά δεν παρέχουν την ακαμψία του άνθρακα. Το υβριδικό σύνθετο υλικό γυαλιού-άνθρακα είναι ανθεκτικότερο και πιο δύσθραυστο, έχει μεγαλύτερη αντίσταση στην κρούση και μπορεί να παραχθεί με χαμηλότερο κόστος, συγκριτικά με ένα παρόμοιο ενισχυμένο πλαστικό, που έχει όλες τις ίνες του είτε σε μορφή άνθρακα, είτε γυαλιού [6] Στο **Σχήμα 2.3** απεικονίζεται η περίπτωση ενίσχυσης συνθέτου υλικού με κοντές και συνεχείς

ίνες αντίστοιχα.



Σχήμα 2.3 Ίνες ως ενισχυτική φάση συνθέτων υλικών (ινώδη σύνθετα), α) Τυχαίας ίνας (κοντής ίνας) ενισχυμένα ασυνεχή σύνθετα υλικά, β) συνεχή ενισχυμένα (μακρόνια) σύνθετα υλικά [3].

Με βάση τα όσα έχουν ήδη αναφερθεί για τις κατηγορίες των συνθέτων υλικών, έχει καθιερωθεί η ταξινόμηση τους όπως φαίνεται στο **Σχήμα 2.4**.

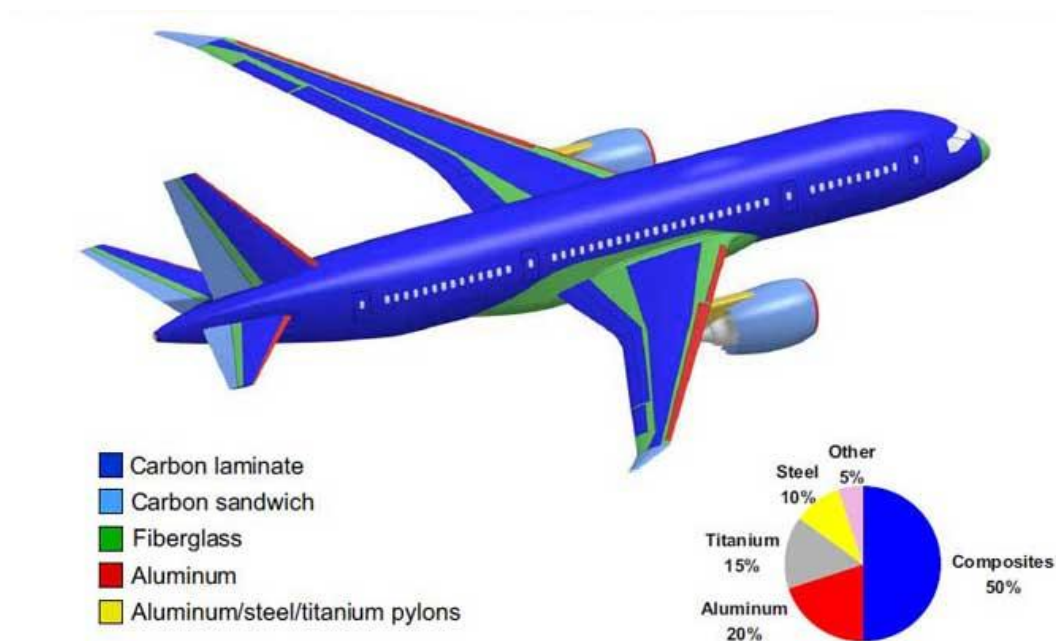


Σχήμα 2.4 Γενική ταξινόμηση σύγχρονων συνθέτων υλικών

2.3 Πλεονεκτήματα, μειονεκτήματα και εφαρμογές

Τα σύνθετα υλικά χάρη στις εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες τους αλλά και στο μειωμένο βάρος συναντώνται σε πάρα πολλές βιομηχανικές εφαρμογές όπως στην αεροπορική και αεροδιαστημική βιομηχανία, στην βιομηχανία ναυπήγησης σκαφών αναψυχής, στη αυτοκινητοβιομηχανία, σε εφαρμογές στην βιομηχανία αθλητικών ειδών, στην ιατρική, σε διυλιστήρια και πλατφόρμες εξόρυξης πετρελαίου, στον κατασκευαστικό τομέα, στην επισκευή και αναπαλαίωση κτηρίων και γεφυρών.

Η εμφάνιση των συνθέτων υλικών είχε σαν αποτέλεσμα την αντικατάσταση των μετάλλων σε πολλές κατασκευές και αυτό οφείλεται στη συμπεριφορά τους, την επάρκειά τους και στο χαμηλό κόστος τους. Το συνολικό κόστος παραγωγής ενός τέτοιου υλικού είναι πολύ χαμηλότερο από εκείνο ενός αντίστοιχου μεταλλικού. Η αεροναυπηγική βιομηχανία σήμερα, αποτελεί την μεγαλύτερη αγορά σύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας και απορροφά το 75% της συνολικής κατανάλωσης σε προηγμένα σύνθετα υλικά σε ολόκληρο τον κόσμο. Το ποσοστό χρήσης τους ξεπερνά το 45% στα τελευταία μοντέλα επιβατικών αεροσκαφών ενώ σε στρατιωτικά και σε αεροσκάφη γενικής χρήσης ξεπερνά και το 70%. Μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί, δείχνουν ότι τα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας μπορούν να μειώσουν το δομικό βάρος ενός αεροσκάφους από 38% έως 40%, 39% μείωση βάρους στις πτέρυγες και μείωση σε κατανάλωση καυσίμων έως και 33% για ένα σχέδιο πτήσης σε σύγκριση με ένα αεροσκάφος συμβατικής μεταλλικής δομής. Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα του νέου μοντέλου 787 της Boeing, όπου η χρήση συνθέτων υλικών φτάνει το 50%, **Σχήμα 2.5**.



Σχήμα 2.5 Κατανομή και το ποσοστό χρήσης συνθέτων υλικών σε ένα σύγχρονο επιβατικό αεροσκάφος [7].

Το ερευνητικό ενδιαφέρον των μηχανικών για τη χρήση των συνθέτων υλικών σε διάφορες εφαρμογές, όπως αυτές περιγράφηκαν στην παραπάνω παράγραφο, εστιάζεται κυρίως σε δύο σημεία:

Το συνδυασμό του χαμηλού βάρους και των καλών μηχανικών ιδιοτήτων, κάτι που θα έχει σαν αποτέλεσμα το σχεδιασμό και την υλοποίηση ελαφρύτερων κατασκευών.

Την τελική μορφοποίηση των τελικών προϊόντων σε ένα στάδιο, χωρίς την απαίτηση ενδιάμεσων κατεργασιών, προσδίδοντας έτσι ευελιξία στο σχεδιασμό των τελικών προϊόντων.

Από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα των συνθέτων υλικών αποτελούν οι κατασκευές με χαμηλό βάρος. Τα σύνθετα υλικά που χρησιμοποιούνται στην αεροναυπηγική βιομηχανία (πολύστρωτα σύνθετα υλικά ενισχυμένα με ίνες άνθρακα και γυαλιού, CFRPs και GFRPs αντίστοιχα) παρουσιάζουν πολύ χαμηλή ειδική αντοχή και ειδική δυσκαμψία σε σχέση με τα παραδοσιακά μεταλλικά υλικά που αντικατέστησαν (χάλυβας, τιτάνιο, κράματα αλουμινίου). Οι ειδικές ιδιότητες (ο λόγος της τιμής της ιδιότητας προς την πυκνότητα του υλικού) αποτελούν ένα από τα βασικά κριτήρια αξιολόγησης των υλικών. Όσο μεγαλύτερη η τιμή της ειδικής ιδιότητας, τόσο ελαφρύτερο το υλικό ενώ συγχρόνως διαθέτει υψηλότερη τιμή της συγκεκριμένης ιδιότητας. Τα σύνθετα υλικά έχουν σε γενικές γραμμές χαμηλές χαμηλή πυκνότητα, πράγμα που τους αποδίδει υψηλές τιμές ειδικών ιδιοτήτων, **Πίνακας 2.1**. Επιπλέον η συχνή απαίτηση για ενίσχυση ενός εξαρτήματος σε προτιμητέες διευθύνσεις, ικανοποιείται πλήρως από τα σύνθετα υλικά με τη χρήση ανισοτροπίας εν συγκρίσει με τα μεταλλικά υλικά, κάτι που έχει σαν αποτέλεσμα την ωφέλεια βάρους έως και 45%.

**ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΟΥ ΜΕΤΡΟΥ ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΕΙΔΙΚΟΥ ΜΕΤΡΟΥ
ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**

ΥΛΙΚΟ	ΜΕΤΡΟ	ΕΙΔΙΚΟ ΒΑΡΟΣ - ρ [gr/cm ³]	E/ ρ [MPa*(cm ³ /gr)]
	ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ - E [GPa]		
Αλουμίνιο	72	2.70	26665
Μαγνήσιο	45.7	1.74	26264
Χάλυβας	207	7.83	26820
Εποξειδική ρητίνη με ίνες άνθρακα	142	1.58	89873
Θερμοπλαστική ρητίνη με ίνες άνθρακα	134	1.57	85350
Τιτάνιο	110	4.50	24444
Νικέλιο	204	8.90	23258

Πίνακας 2.1 Συγκριτικός πίνακας ειδικών ιδιοτήτων συνθέτων και παραδοσιακών κατασκευαστικών υλικών [8].

Το κόστος παραγωγής και χρήσης εξαρτημάτων από σύνθετα υλικά είναι σε αρκετές περιπτώσεις υψηλό

κυρίως λόγω του κόστους των επιμέρους υλικών που το συνθέτουν (ίνες). Ωστόσο, με την απλοποίηση της γεωμετρίας και με την μη αναγκαιότητα για περαιτέρω κατεργασία το συνολικό κόστος μειώνεται κατά πολύ. Χαρακτηριστικό παράδειγμα του γεγονότος αυτού αποτελούν τα κύρια στροφέια των ελικοπτέρων όπου μη τη χρήση συνθέτων υλικών το κόστος τους μπορεί να μειωθεί κατά το 1/3 [9].

Άλλα πλεονεκτήματα των συνθέτων υλικών αφορούν κυρίως έναν παράγοντα πολύ σημαντικό για τις αερομεταφορές, την ασφάλεια. Τα σύνθετα υλικά που χρησιμοποιούνται κυρίως στην αεροναυπηγική βιομηχανία αλλά και αυτοκινητοβιομηχανία είναι υλικά με πολυμερικές μήτρες, οι οποίες είναι ιδιαίτερα ανθεκτικές στη διάβρωση. Τα σύνθετα υλικά έχουν εξαιρετική συμπεριφορά σε κόπωση όπως και σε αιφνίδιες μεταβολές φορτίου. Γενικά η διάδοση βλαβών και ρωγμών είναι βραδεία ενώ οι πολλαπλοί τρόποι θραύσης τους κάνουν την κατασκευή να λειτουργεί με ανοχή σε βλάβη και να παραμένει ασφαλής μεταξύ δύο προγραμματισμένων ελέγχων [10-12]. Τέλος η χρήση των συνθέτων υλικών στην αεροναυπηγική επιτρέπει την κατασκευή τμημάτων πολύπλοκης γεωμετρίας επιτυγχάνοντας έτσι τη βελτιστοποίηση των αεροδυναμικών παραμέτρων [13].

Τα μειονεκτήματα των συνθέτων υλικών έχουν να κάνουν κυρίως με τους μηχανισμούς αστοχίας τόσο των ινών και γενικά των ενισχυτικών φάσεων όσο και της μήτρας.

Η αστοχία των ινών, όταν αυτές αποτελούν την φάση ενίσχυσης μπορεί να προέλθει κυρίως από την υπέρβαση των μηχανικών φορτίων που δύναται να φέρει μία κατασκευή από σύνθετα υλικά. Η αστοχία έρχεται κυρίως με ψαθυρό τρόπο και δεν υπάρχει προειδοποίηση προηγουμένως για την λήψη των κατάλληλων μέτρων [13].

Την αστοχία της μήτρας περιγράφει ένας σύνθετος μηχανισμός ο οποίος επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες. Όπως έχει προαναφερθεί, τα σύνθετα υλικά είναι κυρίως ανισότροπα. Μια από τις βασικότερες αιτίες αστοχίας της μήτρας είναι η φόρτιση του υλικού σε διεύθυνση διαφορετική από αυτή της ενίσχυσης. Επίσης, η βαθμιαία υποβάθμιση της μετά από έκθεση σε ακραίες περιβαλλοντικές συνθήκες αποτελεί μία επιπλέον αιτία αστοχίας της. Αυτό συμβαίνει γιατί τα πολυμερή και γενικά οι εποξειδικές μήτρες είναι ευαίσθητα στην απορρόφηση υγρασίας, κάτι που επηρεάζει τις ιδιότητες τους [14].

Τέλος, η διαστρωματική αστοχία η οποία περιγράφει την θραύση των πολυστρώτων συνθέτων υλικών παράλληλα στις στρώσεις, αποτελεί τον συνθεότερο τρόπο αστοχίας στα σύνθετα υλικά. Το γεγονός αυτό οφείλεται κυρίως στην μικρή αντίσταση που παρουσιάζουν τα υλικά αυτά στην διαστρωματική διάδοση ρωγμής και ελέγχεται κυρίως από τις ιδιότητες της μήτρας. Η αποκόλληση μπορεί να προέλθει μετά από μικρή υπερφόρτιση κατά τη λειτουργία, μετά από κρούση χαμηλής ταχύτητας καθώς και από χτυπήματα από θραύσματα μικρής μάζας [14].

2.4 Πολυμερή νάνο-σύνθετα υλικά

Τα υλικά που έχουν τουλάχιστον μια διάσταση με μέγεθος στην τάξη της νάνο-κλίμακας είναι τα λεγόμενα υλικά νανοκλίμακας. Αν αυτά τα υλικά χρησιμοποιηθούν ομοιόμορφα διεσπαρμένα ως ενισχυτικό μέσο σε πολυμερική μήτρα τότε τα τελικά σύνθετα ονομάζονται νανοςύνθετα [15]. Για τα νανοςύνθετα υπάρχουν υψηλές προσδοκίες λόγω της πολύ-λειτουργικότητας τους, της αντίστασης σε διάβρωση, του χαμηλού βάρους και των μοναδικών συνδυασμών ιδιοτήτων που δεν παρουσιάζουν τα παραδοσιακά υλικά. Οι προκλήσεις στην επίτευξη αυτών των προσδοκιών είναι τεράστιες. Αυτές οι προκλήσεις περιλαμβάνουν έλεγχο της κατανομής, του μεγέθους και της διασποράς των συστατικών νανομεγέθους καθώς και την προσαρμογή και κατανόηση του ρόλου των διεπιφανειών μεταξύ δομικά και χημικά ανόμοιων φάσεων στις ιδιότητες του κυρίως σώματος του υλικού. Λόγω της εξαιρετικά υψηλής τιμής της επιφάνειας των νανοενισχύσεων, η προσθήκη ακόμα και μίας μικρής ποσότητας αυτών είναι αρκετή για να προκαλέσει σημαντικές αλλαγές στις φυσικές, χημικές, μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες της μήτρας.

Η ανάπτυξη τους έχει οδηγήσει σε εντυπωσιακή βελτίωση και διαφοροποίηση των ιδιοτήτων των συμβατικών πολυμερών, χωρίς αυτό να επηρεάζει ούτε τη σύσταση αλλά ούτε και τη διαδικασία πολυμερισμού. Εν αντιθέσει με περιπτώσεις όπου απαιτείται η χρησιμοποίηση νανοεγκλεισμάτων με πολύ μεγαλύτερο λόγο μορφής, η αλλαγή αυτή εξυπηρετεί και μηχανολογικούς σκοπούς. Η τεχνολογία των νανοςυνθέτων έχει επεκτείνει τις εφαρμογές της και σε τομείς όπως των δομικών υλικών, την ιατρική τεχνολογία και τις ηλεκτρονικές εφαρμογές.

Συγκρίνοντας τα νανοςύνθετα πολυμερή με τα μικροσύνθετα πολυμερή, οι διαφορές εντοπίζονται σε 3 κύριους παράγοντες που κάνουν τα νανοςύνθετα να ξεχωρίζουν. Αυτοί είναι: η πολύ μικρή περιεκτικότητα που απαιτείται σε νανοενίσχυση σε σύγκριση με τα μικροσύνθετα για την απόκτηση των επιθυμητών ιδιοτήτων, η τάξη μεγέθους των εγκλεισμάτων και η εξαιρετικά μεγάλη ειδική επιφάνεια σε σχέση με τα μικροσύνθετα πολυμερή. Οι παραπάνω παράγοντες έχουν σημαντική επίδραση στις τελικές ιδιότητες του πολυμερούς. Συγκριτικά με τα κλασικά σύνθετα που περιέχουν συνήθως ποσότητες εγκλεισμάτων μεγαλύτερες του 20% κ.β., κάτι που έχει σαν αποτέλεσμα το τελικό υλικό να έχει τελείως διαφορετικές ιδιότητες από αυτές του αρχικού πολυμερούς, στα νανοςύνθετα η περιεκτικότητα είναι της τάξης του 1% κ.β., έχοντας σαν αποτέλεσμα κάποιες ενδογενείς ιδιότητες του πολυμερούς να παραμένουν ανεπηρέαστες ακόμα και μετά την ανάμιξη των 2 φάσεων. Σε περίπτωση που η διαφορά αυτή στην τάξη μεγέθους των σωματιδίων συνδυαστεί και με την ανάλογη ομοιογενή διασπορά τους, τότε οι αποστάσεις μεταξύ των εγκλεισμάτων στη πολυμερική μήτρα θα είναι και αυτές στην τάξη του νανομέτρου. Αυτό θα έχει σαν αποτέλεσμα την επιτυχία μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας με τα ανάλογα αποτελέσματα στην πρόσφυση μήτρας – ενίσχυσης και σταθερότητα του τελικού προϊόντος. Οι διεπιφανειακές περιοχές μπορεί να έχουν διαφορετικές ιδιότητες από αυτές της μήτρας και να αντιπροσωπεύουν ένα σημαντικό ποσοστό του όγκου του συνθέτου. Εξαρτώνται τόσο από τη διασπορά και την κατανομή των σωματιδίων,

όσο και από την επιφάνεια τους. Σε ένα σύνθετο υλικό ως διεπιφανειακή περιοχή ορίζεται αυτή της οποίας οι ιδιότητες διαφέρουν και από αυτές της μήτρας και από της ενίσχυσης [16]. Επίσης, η ισχυρή επίδραση των διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων κατά τη διαδικασία παραγωγής, μπορεί να επηρεάσει την μικροδομή της μήτρας, πράγμα που επηρεάζει τις μηχανικές ιδιότητες του τελικού νανοσυνθέτου υλικού [17]. Επομένως, η μικροδομή του τελικού προϊόντος πρέπει να λαμβάνεται σοβαρά υπόψη όταν αξιολογείται η συμπεριφορά νανοσυνθέτου υλικού πολυμερικής μήτρας και ενισχυτικής φάσης στη νανοκλίμακα.

Η ευελιξία που παρουσιάζουν αυτά τα υλικά προέρχεται από τις φυσικές και χημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ της μήτρας και την ενίσχυσης λόγω του μεγέθους αυτής και των αποστάσεων μεταξύ των σωματιδίων που κυμαίνονται στην κλίμακα του νανομέτρου. Η πρόκληση και το ενδιαφέρον στην ανάπτυξη τους είναι να βρούμε τρόπους να δημιουργήσουμε μακροδομές που θα ωφελούνται από τις μοναδικές φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των νανοδομών από τα οποία θα αποτελούνται.

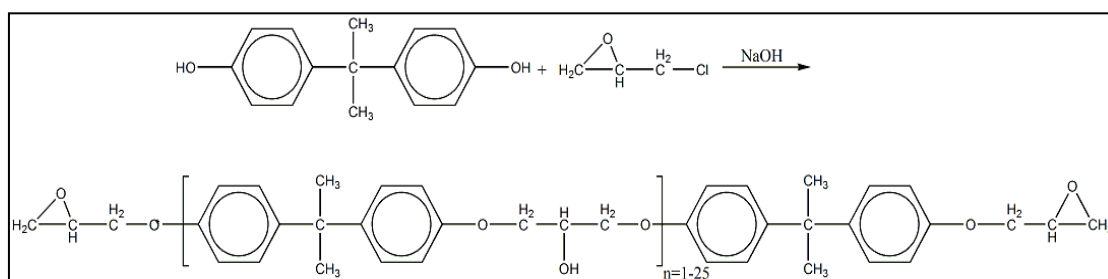
Από τη άλλη, το μικρό μέγεθος αυτών των νανοεγκλεισμάτων, δημιουργεί και ένα πλήθος προκλήσεων που θα πρέπει να ξεπεραστούν. Τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει σημαντικά βήματα για να ξεπεραστούν οι δυσκολίες στην παραγωγή των πολυμερικών νανοσυνθέτων. Η διαδικασίες παραγωγής αποτελούν το κλειδί για την εκμετάλλευση των ιδιοτήτων των νανοϋλικών της ενίσχυσης. Πρωταρχική δυσκολία αποτελεί η επίτευξη βέλτιστης διασποράς της ενίσχυσης στη μήτρα. Αν δεν συμβεί αυτό, τότε η ίδια η φάση της ενίσχυσης (συσσωματώματα) αποτελεί ατέλεια για το τελικό προϊόν, γεγονός που περιορίζει την μηχανική συμπεριφορά τους. Όταν επιχειρείται διασπορά νανοσωματιδίων σε ένα χαμηλού ιξώδους μέσο, λαμβάνουν χώρα μηχανισμοί διάχυσης αλλά και αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων και της μήτρας που παίζουν σημαντικό ρόλο στη διαδικασία, όταν η διάμετρος των υπό διασπορά σωματιδίων βρίσκεται στη νανοκλίμακα.

Χαρακτηριστικά παραδείγματα νανοσυνθέτων υλικών αποτελούν φυσικά υλικά όπως τα δόντια, τα κόκκαλα, που από μηχανικής απόψεως προσφέρουν άριστες ιδιότητες σε σχέση με τα συστατικά τους. Οι καλά οργανωμένες δομές τους τόσο σε μακροσκοπικό όσο και σε επίπεδο νανοδιαστάσεων αποτελεί για την επιστημονική κοινότητα πρόκληση. Όπως και στα μακροσύνθετα, έτσι και εδώ, η γενική ιδέα είναι κοινή, η μήτρα μεταφέρει τη φόρτιση στην ενίσχυση [18].

2.5 Πολυμερικές μήτρες

Η κυριότερη κατηγορία πολυμερικών μητρών που χρησιμοποιείται για την παρασκευή συνθέτων υλικών είναι οι εποξειδικές. Αναπτύχθηκαν ευρέως μετά το 2^ο Παγκόσμιο Πόλεμο [19-21], αλλά έγιναν εμπορικά διαθέσιμες κατά το 1950, προσφέροντας υψηλή απόδοση σε υψηλές θερμοκρασίες και διαβρωτικά περιβάλλοντα. Ο όρος εποξειδική αναφέρεται τόσο στην αρχική βασική δομική μονάδα, όσο και του τελικού / πολυμερισμένου προϊόντος καθώς και στην κοινή ονομασία των λειτουργικών ομάδων του

εποξειδίου. Εποξειδικές ρητίνες, γνωστές και σαν πολυεποξείδια, είναι μία κατηγορία δραστικών προπολυμερών και πολυμερών που περιέχουν εποξειδικές ομάδες. Οι πολυμερικές ρητίνες μπορούν να αντιδράσουν, (σχηματίσουν σταυροδεσμούς), είτε με τον εαυτό τους μέσω καταλυτικού ομοπολυμερισμού, είτε με ένα ευρύ φάσμα αντιδραστηρίων όπως πολύ-λειτουργικές αμίνες, οξέα (και ανυδρίτες οξέων), φαινόλες, αλκοόλες και θειόλες [10] Αυτά τα αντιδραστήρια αναφέρονται συχνά και σαν σκληρυντές ή καταλύτες (hardener, curing agent or crosslink agent). Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η αντίδραση της διφαινόλης Α, η οποία αποτελεί την συνηθέστερα χρησιμοποιούμενη φαινόλη για την παρασκευή εποξειδικών ρητινών. Η αντίδραση της διφαινόλης Α με την παρουσία ισοδύναμης ποσότητας NaOH οδηγεί στον σχηματισμό διγλυκίδυλο αιθέρα της διφαινόλης Α (DGEBA), **Σχήμα 2.6** [22-25].



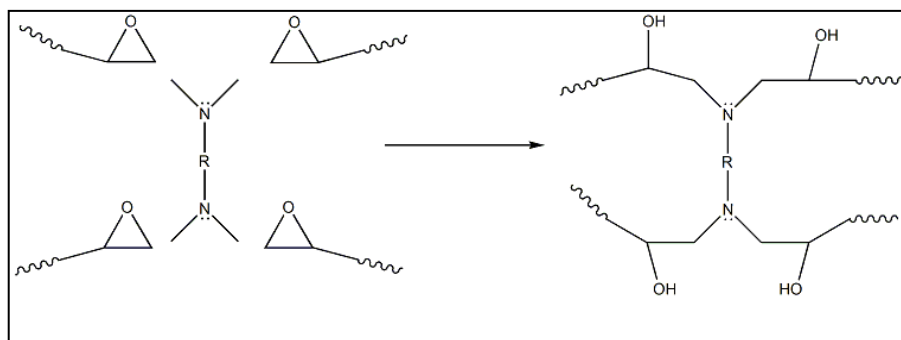
Σχήμα 2.6 Αντίδραση διφαινόλης Α και επιχλωρυδρίνης προς σχηματισμό DGEBA. Όταν $n \leq 1$ η ρητίνη είναι υγρή ενώ όταν $n \geq 2$ η ρητίνη είναι στερεή.

Αναλόγως με το μέσο σκλήρυνσης που θα χρησιμοποιηθεί για την δημιουργία του διασταυρωμένου δικτύου η τελική θερμοσκληρυνόμενη εποξειδική ρητίνη μπορεί να είναι ελαστομερής (rubbery) [26-28] ή υαλώδης (glassy) [29], παρουσιάζοντας εντελώς διαφορετικές μηχανικές και θερμομηχανικές ιδιότητες. Κάποιες από τις ιδιότητες των θερμοπλαστικών ρητινών δίνονται στον **Πίνακα 2.2** [2].

Ρητίνη / Υλικό	Πυκνότητα (g/cm ³)	Μέτρο ελαστικότητας GPa (10 ⁶ psi)	Αντοχή σε εφελκυσμό MPa (10 ³ psi)
Nylon	1.1	1.3 - 3.5 (0.2 - 0.5)	55 - 90 (8-13)
PEEK	1.3 - 1.35	3.5 - 4.4 (0.5 - 0.6)	100 (14.5)
PPS	1.3 - 1.4	3.4 (0.49)	80 (11.6)
Polyester	1.3 - 1.4	2.1 - 2.8 (0.3 - 0.4)	55 - 60 (8 - 8.7)
Polycarbonate	1.2	2.1 - 3.5 (0.3 - 0.5)	55 - 70 (8 - 10)
Acetal	1.4	3.5 (0.5)	70 (10)
Polyethylene	0.9 - 1.0	0.7 - 1.4 (0.1 - 0.2)	20 - 35 (2.9 - 5)
Teflon	2.1 - 2.3	-	10 - 35 (1.5 - 5.0)

Πίνακας 2.2 Ιδιότητες των Θερμοπλαστικών Ρητινών

Το γεγονός αυτό καταδεικνύει την σημασία της επιλογής του κατάλληλου σκληρυντή ανάλογα με τις επιθυμητές ιδιότητες και την προοριζόμενη χρήση της ρητίνης. Ευρέως χρησιμοποιούμενο μέσω σκλήρυνσης των ρητινών είναι οι αμίνες, που μπορεί να είναι πρωτοταγείς, δευτεροταγείς, αλειφατικές, κυκλοαλειφατικές, αρωματικές κ.α. Το κάθε υδρογόνο μίας διαμίνης για παράδειγμα, μπορεί να «ανοίξει» έναν εποξειδικό δακτύλιο σχηματίζοντας διασταυρωμένο δίκτυο πολυμερούς [24], όπως παριστάνεται σχηματικά στο **Σχήμα 2.7**.



Σχήμα 2.7 Δημιουργία διασταυρωμένου δικτύου εποξειδικής ρητίνης με τη χρήση διαμίνης ως μέσο σκλήρυνσης.

Οι ιδιότητες του τελικού διασταυρωμένου δικτύου εξαρτώνται όχι μόνο από το μέσο σκλήρυνσης αλλά και από την θερμοκρασία, τον ρυθμό θέρμανσης και τον χρόνο σκλήρυνσης κ.α.. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι τελικές ιδιότητες επηρεάζονται από τον αριθμό των σταυροδεσμών και το μήκος των μακρομορίων τα οποία και καθορίζονται από τους παραπάνω παράγοντες. Η θερμική επεξεργασία κατά την οποία συμβαίνουν οι χημικές αντιδράσεις συνήθως περιλαμβάνει (ανάλογα με το είδος των συστατικών) διεργασίες θέρμανσης και ψύξης με ελεγχόμενο ρυθμό και επιβολή πίεσης ή κενού αέρος. Μετά την διαδικασία αυτή, μπορεί να ακολουθήσει επιπλέον θερμική κατεργασία υψηλής θερμοκρασίας (post curing), γιο ορισμένο χρονικό διάστημα, έτσι ώστε να σταθεροποιηθούν οι τελικές ιδιότητες. Η θερμική κατεργασία που θα επιλεγεί θα πρέπει να έχει προφίλ τέτοιο, ώστε να επιτρέπει τον πολυμερισμό της ρητίνης σε όλο τον όγκο της, να βελτιστοποιεί τη διάρκεια του πολυμερισμού και να απομακρύνει τα αέρια που εκλύονται κατά τη διεργασία. Πολύ μεγάλη σημασία έχει ο ρυθμός ανόδου και πτώσης της θερμοκρασίας, καθώς και το θερμοκρασιακό εύρος της κατεργασίας. Επίσης, όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία του πολυμερισμού, τόσο υψηλότερη τιμή έχει η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) της μήτρας.

Ένα μεγάλο πρόβλημα της θερμικής κατεργασίας είναι η εμφάνιση πόρων στο εσωτερικό του συνθέτου υλικού που προέρχονται από τον εγκλωβισμό φυσαλίδων αέρα κατά την παρασκευή του. Οι ατέλειες αυτές αντιμετωπίζονται με τον εγκλεισμό του υλικού σε φούρνο κενού.

Οι θερμοσκληρυνόμενες εποξειδικές ρητίνες σε σύγκριση με άλλες θερμοπλαστικές μήτρες έχουν

καλύτερες μηχανικές ιδιότητες που δεν εξαρτώνται τόσο από τη θερμοκρασία και παρουσιάζουν υψηλότερη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g). Ένα ακόμα μεγάλο πλεονέκτημα είναι το χαμηλό ιξώδες που παρουσιάζουν σε ορισμένο εύρος θερμοκρασιών κατά τη θερμική κατεργασία, με αποτέλεσμα να ρέουν εύκολα διαμέσου της ενισχυτικής φάσης και να επιτυγχάνεται πολύ καλή πρόσφυση με αυτή. Ένα από τα μειονεκτήματά τους είναι ο μεγάλος συντελεστής θερμικής διαστολής, εξαιτίας του οποίου αναπτύσσονται θερμικές τάσεις στο σύνθετο υλικό. Οι νεότερες βελτιωμένες εποξειδικές ρητίνες παρουσιάζουν πολύ μικρό θερμικό συντελεστή, αλλά έχουν αρκετά υψηλότερο κόστος. Ένα ακόμη μειονέκτημα είναι ότι δεν ανακυκλώνονται, γεγονός που έχει αρνητικές συνέπειες για το περιβάλλον.

2.6 Είδη νανοενίσχυσης

2.6.1 Γενικά περί νανοενίσχυσης

Παρόλο που ορισμένα νανοενισχυμένα σύνθετα υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί για πάνω από ένα αιώνα, η έρευνα και η ανάπτυξη νανοενισχυμένων πολυμερών έχει αυξηθεί υπερβολικά τα τελευταία χρόνια [30, 31]. Αρχικά παρατηρήθηκαν καινοτόμοι συνδυασμοί ιδιοτήτων σε μερικά πολυμερή νανοςύνθετα [32]. Για παράδειγμα, η χρήση των ισότροπων νανοσωματιδίων στα θερμοπλαστικά και ειδικά σε ημικρυσταλλικά θερμοπλαστικά αυξάνει την τάση διαρροής, την αντοχή σε εφελκυσμό, και το μέτρο ελαστικότητας [33], συγκριτικά με το αντίστοιχο του αμιγούς πολυμερούς. Ένα κλάσμα όγκου της τάξεως του 0,04 πυριτικών τύπου mica (Mica Type Silicates, MTS) σε εποξειδική ρητίνη αυξάνει το μέτρο ελαστικότητας (κάτω από την T_g) κατά 58% και το μέτρο ελαστικότητας (στην ελαστομερική περιοχή) κατά 450% [34].

Σημαντικός λόγος για την τεράστια αύξηση στην έρευνα ήταν η «ανακάλυψη» των ΝΣΑ στις αρχές της δεκαετίας του 1990 [35]. Παρά το ότι οι ΝΣΑ είχαν παρατηρηθεί από τη δεκαετία του 1960 [36], μόνο στα μέσα του 1990 παρήχθησαν σε ποσότητες που απαιτούνται για εκτίμηση των ιδιοτήτων των νανοςυνθέτων υλικών [37]. Οι μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες των ΝΣΑ, είναι σημαντικά διαφορετικές από εκείνες του γραφίτη και προσφέρουν ασυνήθιστες πιθανότητες για νέα νανοςύνθετα υλικά. Βελτίωση στην χημική επεξεργασία των νανοσωματιδίων και στην επεξεργασία επί τόπου των νανοςυνθέτων έχει οδηγήσει σε ανεπανάληπτο έλεγχο της μορφολογίας τέτοιων σύνθετων. Έτσι πλέον είναι εφικτό σήμερα να «σχεδιαστεί» η διεπιφάνεια μεταξύ της μήτρας και της ενίσχυσης. [16]

Όμως τι είναι μοναδικό στην νανοενίσχυση συγκρινόμενο με τις ενισχύσεις σε παραδοσιακές ενισχύσεις μικροκλίμακας και πως τα σύνθετα υλικά συγκρίνονται με τα αντίστοιχα μακροσκοπικά τους; Η πιο προφανής διαφορά είναι το μικρό μέγεθος των ενισχύσεων. Επιπλέον, το μικρό μέγεθος σημαίνει ότι τα σωματίδια δεν δημιουργούν μεγάλες συγκεντρώσεις τάσεων και έτσι δεν μειώνουν την ολκιμότητα του πολυμερούς. Το μικρό μέγεθος των νανοενισχύσεων μπορεί επίσης να οδηγήσει σε μοναδικές ιδιότητες των ίδιων των σωματιδίων. Για παράδειγμα, οι ΝΣΑ Μονού Τοιχώματος (SWCNTs) είναι μόρια

απαλλαγμένα από ατέλειες και έχουν μέτρο ελαστικότητας που φθάνουν το 1 TPa και αντοχές μέχρι 500 GPa. Επιδεικνύουν σημαντική βελτίωση στις μηχανικές ιδιότητες των υπό δοκιμή υλικών [38]. Η δυνατότητα τους να βελτιώνουν την αντοχή και την ακαμψία των τελικών συνθέτων, μπορεί να συσχετιστεί με τις υψηλές ειδικές ιδιότητες που επιδεικνύουν, το λόγο μορφής και την ειδική επιφανειακή περιοχή. Έτσι, η εκμετάλλευση της διεπιφάνειας που παρέχεται παίζει σημαντικό ρόλο όσον αφορά την βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων. Η βέλτιστη διασπορά, η διεπιφανειακή προσκόλληση στην πολυμερική μήτρα και η χημική τροποποίηση της επιφάνειας των ΝΣΑ είναι βασικά ζητήματα στην ανάπτυξη των νανοσυνθέτων. Μικρή ποσότητα (0,5% κ.β.) χημικά τροποποιημένων ΝΣΑ μπορεί να αυξήσει την αντοχή κατά 10%, την δυσκαμψία κατά 15% και την δυσθραυστότητα κατά 43% [38].

Βέβαια οι ΝΣΑ δεν είναι τα μόνα υλικά σε νανοδιαστάσεις που έχουν δοκιμαστεί σαν νανοενισχύσεις σε πολυμερικές μήτρες. Οι ίνες άνθρακα (carbon fibers) είναι ένα άλλο μεγάλο κεφάλαιο που εμπλέκεται στην κατηγορία αυτών των υλικών. Η χημική τροποποίηση τους με σιλάνιο έχει αποδειχθεί ότι βελτιώνει τις μηχανικές ιδιότητες των συνθέτων λόγω καλύτερης πρόσφυσης της ίνας στη μήτρα [39]. Επίσης η χρήση ινών άνθρακα μικρού μήκους μετά από οξειδωτική ή κρυογενική επεξεργασία της επιφάνειας τους αυξάνει σημαντικά την τραχύτητα της επιφάνειας, βελτιώνοντας έτσι την διεπιφανειακή αντοχή μεταξύ ινών και μήτρας λόγω μηχανικής σύμπλεξης [40].

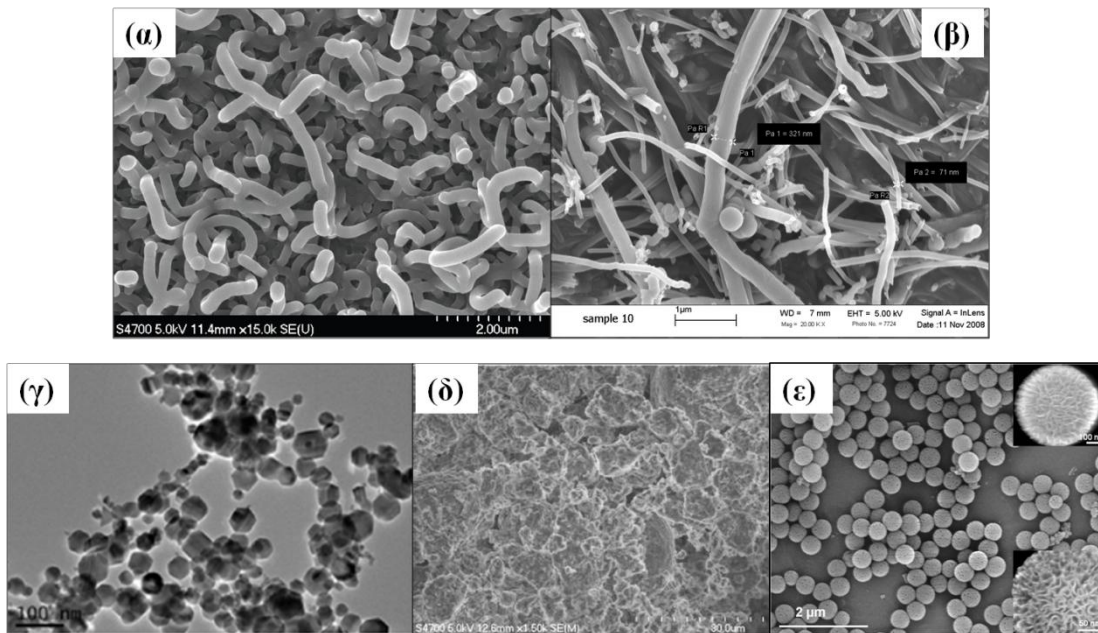
Τα νανοσωματίδια άμορφου άνθρακα (carbon black), αποτελούν μία άλλη μεγάλη κατηγορία νανοενισχυτικών μέσων εποξειδικών ρητινών. Προσθήκη μικρής ποσότητας των συγκεκριμένων μέσων (3% κ.β.) μπορεί να αυξήσει την αντοχή σε θραύση των τελικών συνθέτων έως και 23% [41] μέσω του μηχανισμού ενίσχυσης, διακλάδωση της ρωγμής και σταμάτημα της διάδοσης της σε νάνο-κλίμακα.

Οι φυλλόμορφοι άργιλοι σε νανοδιαστάσεις χρησιμοποιούνται επίσης σαν μέσα πλήρωσης πολυμερικών μητρών. Σε θερμοκρασία δωματίου μία μικρή ποσότητα (0,5% κ.β.) μπορεί να αυξήσει την δυσθραυστότητα κατά 20% ενώ μία ποσότητα της τάξης του 3% μπορεί να αυξήσει την δυσθραυστότητα κατά 50% [41], κάτι που οφείλεται στο άνοιγμα των φυλλιδίων των νανοαργίλων. Σημαντική επίσης είναι και η αντίσταση των νανοενισχυμένων εποξειδικών μητρών με αργίλους σε νανοδιαστάσεις σε διάδοση ρωγμών, και η συμπεριφορά τους είναι συγκρίσιμη με αυτή της μη τροποποιημένης ρητίνης, κάτι που οφείλεται στην μορφολογία των νανοεγκλεισμάτων και τον κύριο μηχανισμό αστοχίας [42]. Επίσης, έχει παρατηρηθεί και η βελτίωση των εφελκυστικών ιδιοτήτων εποξειδικών ρητινών ενισχυμένων με νανοαργίλους [43]. Οι μηχανισμοί ενίσχυσης που παρατηρήθηκαν και είναι υπεύθυνοι για την βελτίωση των ιδιοτήτων αυτών είναι: ο σχηματισμός μικροκενών κατά μήκος των φυλλιδίων των νανοαργίλων στην περιοχή της κορυφής της ρωγμής καθώς και η εκτροπή και η διακλάδωση της ρωγμής.

Μία άλλη μορφή ενίσχυσης εποξειδικών ρητινών αποτελούν τα νανοσωματίδια νανοπυριτίας (nano-silica). Τα σωματίδια αυτά χρησιμοποιούνται λόγω υψηλού μέτρου ελαστικότητας (70 GPa), υψηλή ειδική διεπιφανειακή περιοχή (50 – 380 m²/gr), υψηλή θερμική σταθερότητα (1200 °C), χαμηλή πυκνότητα

(1.8 gr/cm^3), χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής, καλή αντοχή σε τριβή και χαμηλό κόστος [44-47]. Τα σύνθετα εποξειδικής μήτρας ενισχυμένα με σωματίδια νανοπυριτίας προσφέρουν μεγαλύτερη ακαμψία και αντοχή εν συγκρίσει με τα μη τροποποιημένα σύνθετα χωρίς να μειώνεται η παραμόρφωση θραύσης. Επιπλέον, η απόκριση τους σε εφελκυσμό έδειξε ότι η παρουσία των νανοςωματιδίων βελτιώνει την ολκιμότητα τους [47]. Επίσης έχει παρατηρηθεί αύξηση της αντοχής σε θραύση, αύξηση της ενέργειας θραύσης καθώς και αύξηση του μέτρου ελαστικότητας [46]. Παρατηρήσεις Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) έδειξαν ότι η προσθήκη σωματιδίων νανοπυριτίας έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειας θραύσης κάτι που αποδίδεται στην αύξηση της δυσθραυστότητας [48].

Χαρακτηριστικές φωτογραφίες των σωματιδίων που περιγράφηκαν παραπάνω παρουσιάζονται στο **Σχήμα 2.8**.



Σχήμα 2.8 Νανοςωματίδια ενίσχυσης εποξειδικών ρητινών (α) ΝΣΑ[49], (β) Νανοίνες άνθρακα [50], (γ) Νανοςωματίδια άμορφου άνθρακα [51], (δ) Νανοςωματίδια αργίλων [52] και (ε) νανοςωματίδια πυριτίας [53].

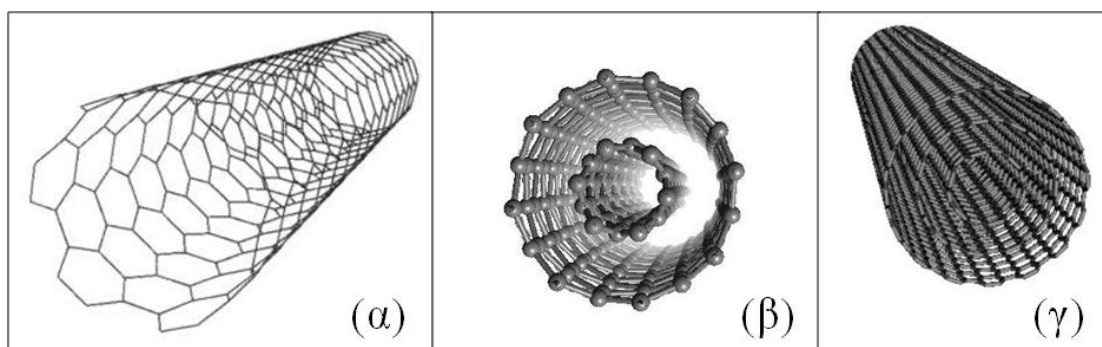
2.6.2 Γενικά περί Νανοςωλήνων άνθρακα (ΝΣΑ)

Η παρουσίαση των ΝΣΑ άνθρακα στην επιστημονική κοινότητα πραγματοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1991 [37]. Η επιστημονική ομάδα του Iijima ανακάλυψε τους ΝΣΑ πολλαπλού τοιχώματος τη χρονιά αυτή και 2 χρόνια αργότερα συνέθεσαν τους ΝΣΑ μονού τοιχώματος. Βέβαια οι ΝΣΑ δεν είναι οι πρώτες κλειστές δομές άνθρακα που ανακαλύφθηκαν. Το 1980, είχε προηγηθεί η ανάπτυξη της χημείας των φουλερενίων, ένα σχηματισμό ατόμων του άνθρακα που συνθέτονται από πενταγωνική και εξαγωνική

διάταξη. Αυτή ήταν και η πρώτη κλειστή διατομή που διαμορφώθηκε, το μόριο C_{60} , το οποίο απαρτίζεται από 12 πεντάγωνα και 20 εξάγωνα, όπου κάθε πλευρά του πενταγώνου αποτελεί την παρακείμενη πλευρά του εξαγώνου, όπως ακριβώς μία μπάλα ποδοσφαίρου [36, 54, 55].

Τα άκρα τους μπορεί να είναι είτε ανοιχτά είτε κλειστά, καλυμμένα με ημιφουλερένια, χωρίζοντας έτσι το ΝΣΑ σε δύο περιοχές με διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες: το κυρίως σώμα του (sidewall) και τα άκρα –καλύμματα (caps). Όπως προαναφέρθηκε, υπάρχουν 2 τύποι ΝΣΑ, μονού και πολλαπλού τοιχώματος. Οι μονού τοιχώματος μπορούν να θεωρηθούν σαν ένα φύλλο γραφίτη που έχει τυλιχθεί γύρω από ένα κύλινδρο με τυπική διάμετρο 1.4nm. Οι πολλαπλού τοιχώματος από την άλλη αποτελούνται από γραφιτικούς κυλίνδρους τοποθετημένους ο ένας μέσα στον άλλο και παρουσιάζουν ενδοστρωματική απόσταση 0.34nm. Τα μήκη και των 2 τύπων κυμαίνονται από μερικά μικρόμετρα (μm) έως και εκατοστόμετρα (cm). Ειδική κατηγορία αποτελούν οι ΝΣΑ διπλού τοιχώματος οι οποίοι αποτελούνται από δύο ομόκεντρους γραφιτικούς κυλίνδρους.

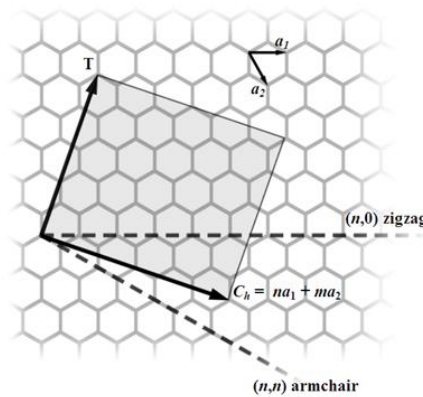
Χαρακτηριστικές φωτογραφίες των διαφόρων τύπων νάνο-σωλήνων άνθρακα φαίνονται στο παρακάτω **Σχήμα 2.9**.



Σχήμα 2.9 Χαρακτηριστικές φωτογραφίες ΝΣΑ (α) μονού τοιχώματος [56], (β) διπλού τοιχώματος [57] και (γ) πολλαπλού τοιχώματος. [58]

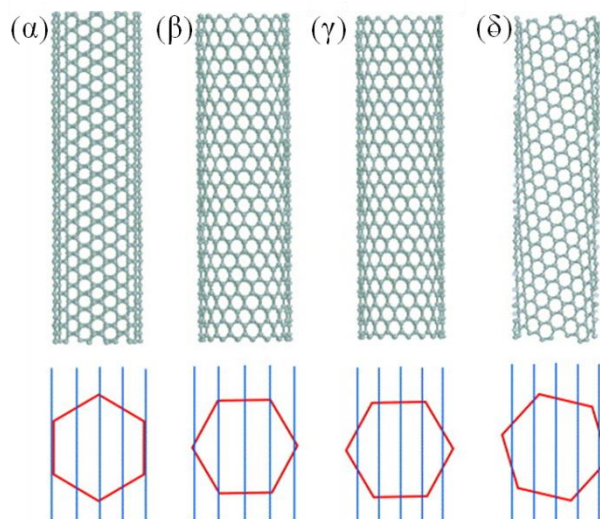
2.6.3 Δομή ΝΣΑ

Οι διάφοροι τρόποι περιέλιξης των γραφιτικών επιπέδων σε μορφή σωλήνα περιγράφονται από την ελικοειδή μορφή του σωλήνα (chirality/ helicity/ wrapping), η οποία προσδιορίζεται από το διάνυσμα περιέλιξης $\vec{C}_h = n \vec{\alpha}_1 + m \vec{\alpha}_2$, **Σχήμα 2.10**, του οποίου το μήκος ισούται με την περίμετρο του ΝΣΑ. Η διεύθυνση του ΝΣΑ είναι κάθετη στο διάνυσμα περιστροφής. Οι ακέραιοι δείκτες (n,m) είναι ο αριθμός των βημάτων κατά μήκος των μοναδιαίων διανυσμάτων $\vec{\alpha}_1$ και $\vec{\alpha}_2$ του εξαγωνικού δικτυώματος και προσδιορίζουν την διάμετρο του ΝΣΑ καθώς και την ονομαζόμενη «ελικοειδή» μορφή του.



Σχήμα 2.10 Σχηματική αναπαράσταση του τρόπου περιέλιξης του εξαγωνικού πλέγματος γραφίτη για το σχηματισμό ΝΣΑ. Το “T” υποδηλώνει τον άξονα του ΝΣΑ και τα “ a_1 ” και “ a_2 ” είναι τα μοναδιαία διανύσματα στον πραγματικό χώρο [59].

Για προκύψει ένας ΝΣΑ μονού τοιχώματος πρέπει μετά την περιέλιξη του γραφιτικού φύλλου πάνω σε ένα κύλινδρο, η αρχή και το πέρας του διανύσματος (n,m) να συμπίπτουν. Ανάλογα με τη διάταξη του διανύσματος (n,m) και με τη γωνία που προσδιορίζει το βαθμό περιστροφής στον κύλινδρο προκύπτουν τρεις τύποι προσανατολισμού των ατόμων του άνθρακα στην περιφέρεια του ΝΣΑ οι οποίοι είναι: α) «armchair», όταν $n=m$, β) «zig-zag», για $n=0$ ή $m=0$ και γ) «chiral», όλοι οι υπόλοιποι συνδυασμοί με τις σειρές των εξαγώνων να βρίσκονται σε σπειροειδή μορφή κατά μήκος του άξονα του νάνο-σωλήνα. Το **Σχήμα 2.11** συνοψίζει τους παραπάνω τρεις τύπους.



Σχήμα 2.11 Σχηματική αναπαράσταση δομής ΝΣΑ μονού τοιχώματος. α) Δομή ΝΣΑ Α (10,10) «armchair». Στο κάτω εξαγωνικό σχέδιο απεικονίζεται η πρώτη ζώνη Brillouin του γραφιτικού επιπέδου στο αντίστροφο διάστημα. Οι κάθετες γραμμές αντιστοιχούν στα ηλεκτρονικά στάδια των ΝΣΑ. Οι κεντρικές γραμμές που διέρχονται από τις δύο γωνίες του εξαγώνου αντιστοιχούν σε μεταλλικό ΝΣΑ. β) Δομή ΝΣΑ Α (12,0) «zig-zag». Τα ηλεκτρονικά επίπεδα διέρχονται από τις γωνίες του εξαγώνου, αλλά μια μικρή ζώνη κενού μπορεί να αναπτυχθεί λόγω της καμπυλότητας του ΝΣΑ. γ) Δομή ημιμεταλλικού ΝΣΑ Α (14,0) «zig-zag». Η ημιμεταλλική του φύση οφείλεται στο γεγονός ότι οι θέσεις των κάθετων γραμμών δεν αντιστοιχούν στις γωνίες του εξαγώνου. δ) Δομή ημιμεταλλικού ΝΣΑ Α (7,16) «chiral» [55].

2.6.4 Ιδιότητες ΝΣΑ

Οι ιδιότητες των ΝΣΑ εξαρτώνται από τη διάταξη των ατόμων άνθρακα (από τον τρόπο περιέλιξης του γραφιτικού επιπέδου), από τη διάμετρο και το μήκος των σωλήνων καθώς και από τη μορφολογία αυτών ή τη νανοδομή τους. Οι εξαιρετικές ενδογενείς ιδιότητες τους έχουν οδηγήσει την επιστημονική κοινότητα σε εκτεταμένες έρευνες που αποσκοπούν στην καλύτερη κατανόηση και εκμετάλλευσή τους σε εφαρμογές σε ολόκληρο τον κόσμο [60].

Μηχανικές Ιδιότητες

Οι ΝΣΑ αποτελούν το πιο «ισχυρό» υλικό από την άποψη την μεγίστης αντοχής σε εφελκυσμό και του μέτρου ελαστικότητας αντίστοιχα. Η δύναμη τους αυτή είναι αποτέλεσμα των sp^2 δεσμών μεταξύ των ατόμων του άνθρακα. Αποτελούν τον πιο δύσκαμπτο από όλους τους τύπους ινών με μέτρο ελαστικότητας από 1 έως 1.4 TPa [61-63] και αντοχή σε εφελκυσμό μεγαλύτερη από 500 MPa [63]. Χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι το 2000 ένας ΝΣΑ μετρήθηκε να έχει μέγιστη αντοχή σε εφελκυσμό 63 GPa [64]. (Η δύναμη αυτή μεταφράζεται σε φέρουσα ικανότητα βάρους 6422 kg σε ένα καλώδιο με διάμετρο 1mm^2). Δεδομένου ότι οι ΝΣΑ έχουν χαμηλή πυκνότητα για ένα στερεό, από 1.3 έως 1.4

gr/cm³, η ειδική αντοχή τους μπορεί να φτάσει τα $48000 \frac{kN \cdot m}{kg}$, η οποία είναι η καλύτερη τιμή για όλα

τα γνωστά υλικά, εν συγκρίσει με το χάλυβα υψηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα που φτάνει τα $154 \frac{kN \cdot m}{kg}$. Σε σύγκριση με τις «κλασικές» ενισχυτικές ίνες άνθρακα, ο λόγος της αντοχής τους προς τη

διάμετρο τους φτάνει να είναι 4 φορές μεγαλύτερος [65]. Όσον αφορά την παραμόρφωση τους, έχει παρατηρηθεί, μετά από παρατεταμένη καταπόνηση σε εφελκυσμό, οι ΝΣΑ να παρουσιάζουν πλαστική παραμόρφωση που μπορεί να είναι μόνιμη. Αυτή η παραμόρφωση μπορεί να φτάσει και να ξεπεράσει το 5% και μπορεί να αυξήσει την μέγιστη καταπόνηση που μπορούν να υπομείνουν μέχρι τη θραύση τους.

Παρά την μεγάλη αντοχή που παρουσιάζουν κατά την αξονική διεύθυνση, η χαμηλή διατμητική αντοχή μεταξύ των γειτονικών σωλήνων, σε μία δομή πολλαπλού τοιχώματος, μπορεί να μειώσει την εφελκυστική αντοχή τους σε μερικά μόνο GPa [66]. Ο περιορισμός αυτός μπορεί να ξεπεραστεί εφαρμόζοντας ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας, η οποία δημιουργεί σταυροδεσμούς μεταξύ των σωλήνων και μπορεί να αυξήσει την εφελκυστική αντοχή τους μέχρι και τα 60 GPa για ΝΣΑ πολλαπλού τοιχώματος [67].

Στον παρακάτω Πίνακα 2.3 παρατίθεται μία σύγκριση των μηχανικών τους ιδιοτήτων [69-72].

Υλικό	Μέτρο ελαστικότητας (TPa)	Μέγιστη αντοχή σε εφελκυσμό (GPa)	Παραμόρφωση μέχρι τη θραύση (%)
SWNT ^{II}	~ 1 (από 1 έως 5)	13 - 53	16
Armchair SWNT ^Θ	0.94	126.2	23.1
Zigzag SWNT ^Θ	0.94	94.5	15.6 – 17.5
Chiral SWNT	0.92		
MWNT ^{II}	0.2 [64] – 0.8 [73] – 0.95 [64]	11 [64] – 63 [64] – 150 [73]	
Stainless Steel ^{II}	0.186 [74] – 0.214 [75]	0.38 [74] – 1.55 [75]	15 - 50
Kevlar – 29 & 149 ^{II}	0.06 – 0.18 [76]	3.6 – 3.8 [76]	~ 2

Πίνακας 2.3 Σύγκριση μηχανικών ιδιοτήτων διαφόρων νάνο-σωλήνων άνθρακα με αυτές τους ανοξείδωτου χάλυβα και των ινών Kevlar.

Το ^{II} αντιπροσωπεύει πειραματική τιμή και το ^Θ θεωρητική πρόβλεψη.

Η συμπεριφορά τους σε θλίψη επηρεάζεται από την κοίλη δομή τους και από το μεγάλο λόγο μήκους προς διάμετρο. Αυτός ο περιορισμός έχει σαν αποτέλεσμα οι ΝΣΑ να έχουν την τάση να λυγίζουν όταν βρίσκονται κάτω από συμπιεστική, περιστροφική ή καμπτική τάση [68].

Ηλεκτρικές ιδιότητες

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των ΝΣΑ, αν και προσελκύουν ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον, είναι πολύ δύσκολο να μετρηθούν απ' ευθείας. Αρχικές εκτιμήσεις για τις ηλεκτρικές ιδιότητες τους έκαναν λόγο για μεταλλική συμπεριφορά ή συμπεριφορά ημιαγωγού, ανάλογα με την «ελικοειδή» μορφή τους [77-79], την διάταξη των ακέραιων δεικτών (n,m) και τη διάμετρο τους [80, 81]. Σχεδόν τα 2/3 σε αναλογία των ΝΣΑ έχουν συμπεριφορά ημιαγωγού και το 1/3 μεταλλική συμπεριφορά [79]. Για ένα δεδομένο ζεύγος δεικτών (n,m), όταν $n = m$, ο ΝΣΑ έχει μεταλλική συμπεριφορά ενώ όταν $n - m$ είναι πολλαπλάσιο του 3, ο ΝΣΑ έχει συμπεριφορά ημιαγωγού με πολύ μικρό ενεργειακό χάσμα. Σε κάθε άλλη περίπτωση, αποτελεί έναν μέτριο ημιαγωγό [82]. Γενικά, οι ηλεκτρικές τους ιδιότητες επηρεάζονται από δομικές ατέλειες που ενδεχομένως να υπάρχουν, από καμπυλώσεις αλλά και από συστροφές κατά μήκος του άξονα τους [83]. Επίσης, η θερμοκρασία και η ύπαρξη ή μη μαγνητικών πεδίων είναι παράγοντες που επηρεάζουν τις ηλεκτρικές ιδιότητες τους.

Ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει τις ιδιότητες τους είναι ο τύπος τους καθώς και εάν βρίσκονται ή όχι σε μορφή δεσμίδων / συσσωματωμάτων. ΝΣΑ μονού τοιχώματος παρουσιάζουν πολύ διαφορετική συμπεριφορά σε σχέση με τους ΝΣΑ πολλαπλών τοιχωμάτων και η συνολική συμπεριφορά τους καθορίζεται από τις ηλεκτρικές ιδιότητες του εξωτερικού τοιχώματος [84, 85].

Μέτρηση ειδικής αντίστασης σε δεσμίδες ΝΣΑ έχουν δείξει ότι έχουν ειδική αντίσταση $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ στους 300 K, μία ιδιότητα που τους κατατάσσει ως την πιο αγώγιμη φάση από όλες τις μορφές ινών [86] και ότι έχουν την ικανότητα να μεταφέρουν την υψηλότερη πυκνότητα φορτίου από οποιοδήποτε άλλο υλικό, η οποία υπολογίζεται στα 109 A/cm^2 [87].

Οπτικές ιδιότητες

Μιλώντας για οπτικές ιδιότητες των ΝΣΑ αναφερόμαστε κυρίως στη απορρόφηση, την φωταύγεια και την φασματοσκοπία Raman. Οι παραπάνω τεχνικές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον έλεγχο της ποιότητάς τους με γρήγορο και αξιόπιστο τρόπο για την ανίχνευση στοιχείων που δεν αποτελούν δομικά στοιχεία του σωλήνα καθώς και για τον έλεγχο την περιέλιξής τους και δομικές ατέλειες.

Από πρακτικής άποψης, οι οπτικές ιδιότητες τους δεν είναι ακόμα ξεκάθαρες. Δίοδοι εκπομπής φωτός (LEDs) καθώς και Φώτο-ανιχνευτές βασιζόμενοι σε ΝΣΑ μονού τοιχώματος έχουν παρασκευαστεί σε εργαστηριακό επίπεδο [88-90].

Θερμικές ιδιότητες

Αν και οι ΝΣΑ αναμένεται να είναι πολύ καλοί αγωγοί της θερμότητας κατά μήκος του σωλήνα και

μονωτές στην κάθετη προς τον άξονα διεύθυνση, παρουσιάζουν μία ιδιότητα γνωστή και ως «βαλιστική αγωγή ή βαλιστική μεταφορά». Μετρήσεις έχουν δείξει ότι ένας ΝΣΑ μονού τοιχώματος έχει θερμική αγωγιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου $3500 \text{ W} / (\text{m}^*\text{K})$ [91] και πάνω από $3000 \text{ W} / (\text{m}^*\text{K})$ ένας ΝΣΑ πολλαπλού τοιχώματος [92]. Η θερμική σταθερότητα τους από την άλλη υπολογίζεται στους 2800°C σε περιβάλλον κενού και στους 750°C στον αέρα [93].

Δομικές ατέλειες

Όπως σε κάθε υλικό, έτσι και στους ΝΣΑ, η ύπαρξη μία κρυσταλλογραφική ατέλειας επηρεάζει τις ιδιότητες τους. Οι ατέλειες αυτές μπορούν να εμφανιστούν σαν κενές θέσεις στο κρυσταλλογραφικό πλέγμα η και σαν παραπλεγματικά ή ένθετα άτομα. Λόγω του μικρού τους μεγέθους, η αντοχή τους εξαρτάται από το ασθενέστερο τμήμα του κρυσταλλικού τους πλέγματος, και μία ενδεχόμενη ατέλεια σε αυτό, θα επηρεάσει τη συνολική αντοχή τους. Οι κρυσταλλογραφικές ατέλειες μπορούν επίσης να επηρεάσουν και τις ηλεκτρικές καθώς και τις θερμικές ιδιότητες τους, και συγκεκριμένα να μειώσουν την ηλεκτρική ή θερμική αγωγιμότητα τους αντίστοιχα [94].

Πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο

Η αντίσταση ενός ΝΣΑ με μεταλλική συμπεριφορά είναι δυνατόν να μειωθεί τάξεις μεγέθους εάν παραμορφωθεί υπό την επίδραση δύναμης από την ακίδα ενός μικροσκοπίου [63, 95]. Το φαινόμενο αυτό εξηγεί το γεγονός ότι οι ενεργειακές ζώνες του ΝΣΑ αλλάζουν με την επιβολή μηχανικής παραμόρφωσης και είναι δυνατόν η αγωγιμότητα του να αυξηθεί η να μειωθεί ανάλογα με την ελικοειδή διαμόρφωση λόγω της φόρτισης. Ως γνωστών, τα μέταλλα και τα υλικά με μεταλλική συμπεριφορά, άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα διότι τα ηλεκτρόνια τους έχουν εύκολη πρόσβαση από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Στα υλικά με ημιαγώγιμη συμπεριφορά υπάρχει το ενεργειακό χάσμα μεταξύ των δύο ζωνών, και η υπερπήδηση του προϋποθέτει την ύπαρξη εξωτερικής ενέργειας. Έτσι, η συμπεριφορά αυτή των ΝΣΑ, και η αλλαγή στη δομή των ενεργειακών τους ζωνών λόγω μηχανικής παραμόρφωσης μπορεί να βρει εφαρμογή στην τεχνολογία των αισθητήρων.

Τοξικότητα

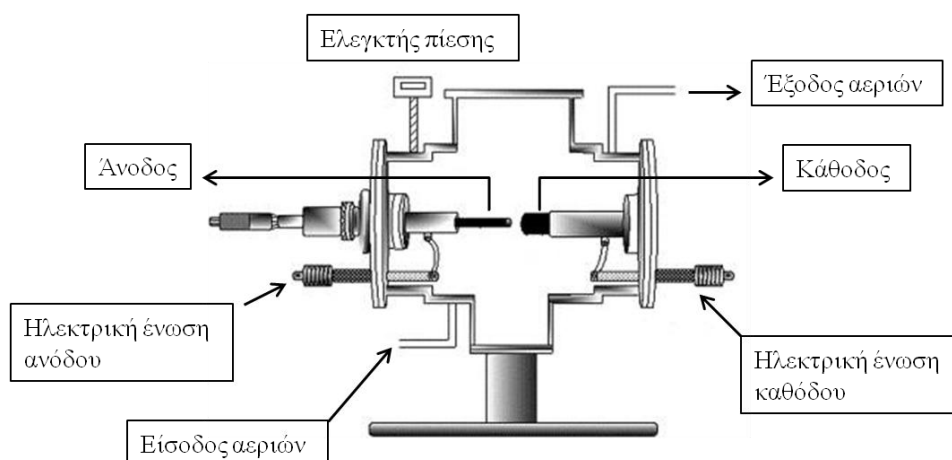
Η τοξικότητα των ΝΣΑ αποτελεί ένα σημαντικό ζήτημα στον τομέα της νανοτεχνολογίας. Αποτελέσματα υπογραμμίζουν την δυσκολία στην αξιολόγηση της τοξικότητας τους την οποία μπορούν να επηρεάσουν παράγοντες όπως η δομή, το μέγεθος, το εμβαδόν της επιφάνειας, η χημεία, το επιφανειακό φορτίο, το μέγεθος των συσσωματωμάτων και η καθαρότητά τους. Υπό ορισμένες συνθήκες μπορούν να διαπεράσουν το δέρμα και να φτάσουν στο εσωτερικό του οργανισμού, προκαλώντας επιβλαβείς για την

υγεία συνέπειες [96].

2.6.5 Σύνθεση ΝΣΑ

Τρεις είναι οι βασικές μέθοδοι σύνθεσης ΝΣΑ: α) η εξάχνωση ηλεκτροδίων με τη χρήση ηλεκτρικού τόξου εκκένωσης (arc discharge), β) η φωτοδιάσπαση γραφίτη με χρήση laser (laser ablation, laser evaporation technique) και γ) η χημική εναπόθεση ατμού (chemical vapour deposition, CVD).

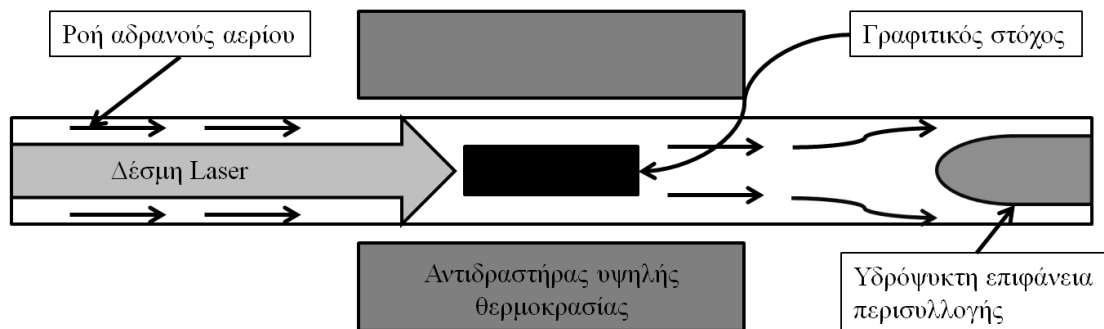
Η μέθοδος της εξάχνωσης ηλεκτροδίων με τη χρήση ηλεκτρικού τόξου εκκένωσης χρησιμοποιήθηκε αρχικά για την παραγωγή φουλερενίων [37]. Ωστόσο η πρώτη μακροσκοπική παρατήρηση για την παρασκευή ΝΣΑ πραγματοποιήθηκε το 1992 [97], όπου και παρασκευάστηκαν ΝΣΑ πολλαπλών τοιχωμάτων με μήκος περίπου 10 nm και διάμετρο 5 – 30 nm. Όπως φαίνεται και στο παρακάτω **Σχήμα 2.12**, η τεχνική αυτή περιλαμβάνει τη χρήση δύο ράβδων γραφίτη εξαιρετικής καθαρότητας που χρησιμοποιούνται σαν άνοδος και κάθοδος (ηλεκτρόδια). Τα δύο ηλεκτρόδια έρχονται σε επαφή σε αδρανές περιβάλλον χαμηλής πίεσης που περιέχει ένα ευγενές αέριο. Συνεχές ηλεκτρικό ρεύμα εντάσεως από 50 – 100 A παραγόμενο από διαφορά δυναμικού 20 V δημιουργεί μία υψηλής θερμοκρασίας εκκένωση μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Καθώς το ηλεκτρόδιο της ανόδου φθείρεται, το κενό μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων διατηρείται προσαρμόζοντας κάθε φορά τη θέση της ανόδου. Το υλικό που κατακάθεται στο δεύτερο ηλεκτρόδιο περιέχει ένα εξωτερικό κέλυφος και έναν ινώδη πυρήνα που περιέχει τους ΝΣΑ και άλλα σωματίδια. Εξαιτίας του γεγονότος ότι οι ΝΣΑ παρασκευάστηκαν πρώτα με τη μέθοδο αυτή, αποτελεί την πλέον συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδο για τη σύνθεσή τους. Για την παρασκευή ΝΣΑ μονού τοιχώματος απαιτείται η ενίσχυση της ανόδου με μεταλλικό καταλύτη [98-103]. Η πρώτη παρασκευή ΝΣΑ μονού τοιχώματος σε μεγάλες ποσότητες πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο αυτή [55, 104].



Σχήμα 2.12 Διάταξη της μεθόδου εξάχνωσης ηλεκτροδίων με τη χρήση ηλεκτρικού τόξου εκκένωσης [105].

Στη φωτοδιάσπαση γραφίτη με χρήση laser, μία δέσμη laser εξαχνώνει ένα στόχο γραφίτη σε ένα αντιδραστήρα υψηλής θερμοκρασίας σε περιβάλλον αδρανούς αερίου. Οι ΝΣΑ αναπτύσσονται στις ψυχρές επιφάνειες του αντιδραστήρα ως ατμοποιημένος συμπυκνωμένος άνθρακας. Είναι δυνατόν το σύστημα να περιλαμβάνει μία υδρόψυκτη επιφάνεια για την περισυλλογή τους. Για την παραγωγή ΝΣΑ μονού τοιχώματος, ένα μέρος του γραφιτικού στόχου αντικαθίσταται από καταλύτες κοβαλτίου ή νικελίου [106].

Η μέθοδος αυτή έχει συντελεστή απόδοσης περίπου 70% και παράγει κυρίως ΝΣΑ μονού τοιχώματος με ελεγχόμενη διάμετρο που καθορίζεται από τη θερμοκρασία της αντίδρασης. Ωστόσο, είναι πιο ακριβή σε σχέση με την εξάχνωση ηλεκτροδίων με τη χρήση ηλεκτρικού τόξου εκκένωσης και την χημική εναπόθεση ατμών [107]. Μία πειραματική διάταξη της μεθόδου απεικονίζεται στο παρακάτω **Σχήμα 2.13**.



Σχήμα 2.13 Πειραματική διάταξη φωτοδιάσπασης γραφίτη με χρήση laser [108].

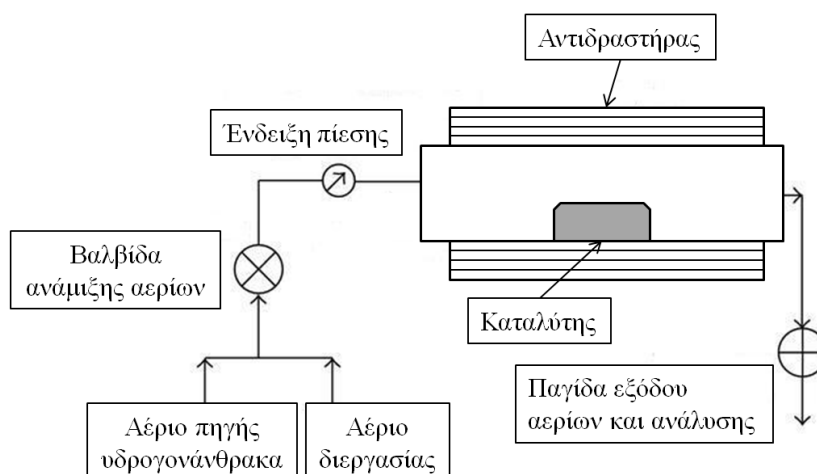
Η χημική εναπόθεση ατμών, αν και έχει αναφερθεί σαν μέθοδος πολύ νωρίτερα [109], χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή ΝΣΑ πολύ αργότερα [110].

Η μέθοδος περιλαμβάνει την προετοιμασία ενός υποστρώματος με ένα επιφανειακό στρώμα από μεταλλικά σωματίδια καταλύτη, κυρίως από νικέλιο ή κοβάλτιο [111], σίδηρο η και συνδυασμό τους [112]. Χρησιμοποιείται επιτυχώς για την παρασκευή τόσο ινών άνθρακα όσο και ΝΣΑ αλλά και γενικά για ινώδη υλικά [55, 113-115]. Η διαδικασία ανάπτυξης ξεκινάει με την θέρμανση του υποστρώματος στους περίπου 700 °C και την ανάμιξη των δύο αερίων που είναι παρόντα στον αντιδραστήρα, ένα αέριο διεργασίας (άζωτο ή υδρογόνο), και ένα αέριο που περιέχει άνθρακα (ακετυλένιο, αιθυλένιο, αιθανόλη η μεθάνιο). Οι ΝΣΑ αρχίζουν να αναπτύσσονται στις θέσεις του μεταλλικού καταλύτη. Το αέριο που περιέχει τον άνθρακα διασπάται στη επιφάνεια των σωματιδίων του καταλύτη και ο άνθρακας μεταφέρεται άκρες των σωματιδίων όπου και σχηματίζονται οι ΝΣΑ. Η θερμική αυτή αποσύνθεση των υδρογονανθράκων έχει προσελκύσει μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον καθώς αποτελεί μία πολλά υποσχόμενη μέθοδο μαζικής παραγωγής ΝΣΑ. Πλεονεκτεί έναντι των άλλων μεθόδων λόγω της

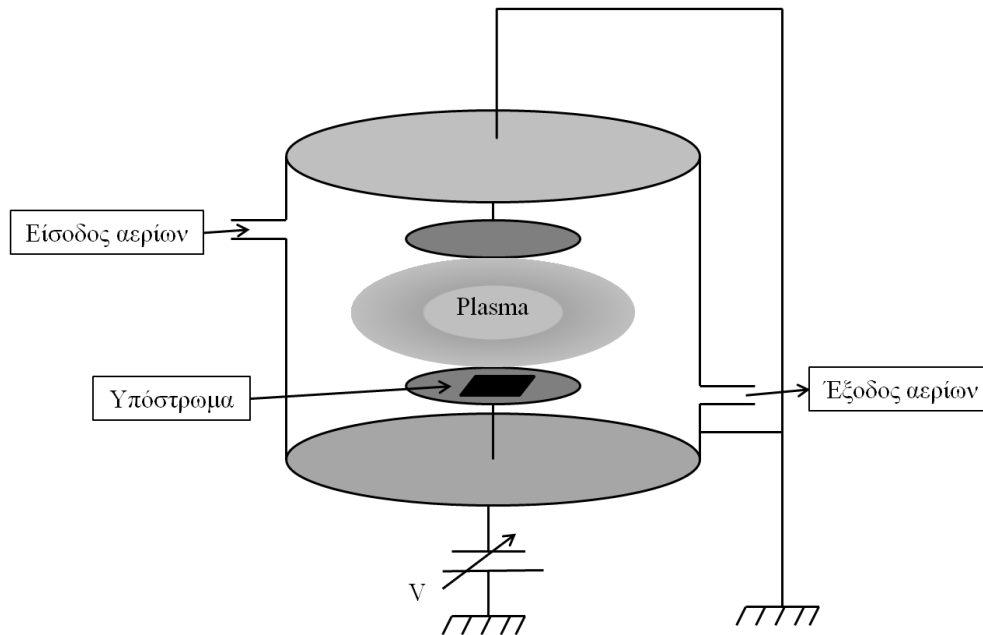
δυνατότητας της συνεχούς λειτουργίας αφού η πηγή εισαγωγής της πρώτης ύλης μπορεί να αναπληρώνει συνεχώς το ρέον αέριο. Επίσης είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η συγκεκριμένη τεχνική προτιμάται λόγω της υψηλής καθαρότητας ΝΣΑ που παράγει, ελαχιστοποιώντας έτσι τα επιπλέον βήματα καθαρισμού.

Η μέθοδος αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την παραγωγή ευθυγραμμισμένων ΝΣΑ με ελεγχόμενη διάμετρο και μήκος [116]. Η σύνθεση αυτή επιτυγχάνεται με την χρήση της πλάσματος στη μέθοδο (Plasma Enhanced CVD). Με τη χρήση πλάσματος παραγόμενο από ένα ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης, οι παραγόμενοι νάνο-σωλήνες θα ακολουθήσουν τη διεύθυνση του πεδίου [117]. Με την κατάλληλη ρύθμιση της γεωμετρίας του αντιδραστήρα είναι δυνατόν να παραχθούν κατακόρυφα ευθυγραμμισμένοι ΝΣΑ, μία μορφολογία με μεγάλο ενδιαφέρον για την τεχνολογία εκπομπής ηλεκτρονίων από τους ΝΣΑ.

Στα παρακάτω **Σχήματα 2.14** και **2.15** απεικονίζονται οι διατάξεις των δύο μεθόδων, Χημική Εναπόθεση Ατμών (**2.14**) και Χημική Εναπόθεση Ατμών με Ενίσχυση Πλάσματος (**2.15**).



Σχήμα 2.14 Χημική Εναπόθεση Ατμών.



Σχήμα 2.15 Χημική Εναπόθεση Ατμών με Ενίσχυση Πλάσματος [118].

2.6.6 Χρήσεις ΝΣΑ

Είτε σαν μεμονωμένα νανოსωματίδια, είτε σαν δεσμίδες, οι ΝΣΑ βρίσκουν εφαρμογή σε πολλούς τομείς. Οι κυριότεροι από αυτούς είναι: σαν ενισχυτικά μέσα πληρώσεως σε διάφορα υλικά, σε ηλεκτρονικά κυκλώματα, σαν ηλεκτρικά νάνο-καλώδια και σύρματα, σε φωτοβολταϊκά πάνελ, στην αποθήκευση υδρογόνου και ενέργειας, σε διόδους εκπομπής φωτός, σε τρανζίστορ, στην ιατρική και τη βιολογία και σε στρατιωτικές εφαρμογές.

Δομικές εφαρμογές

Λόγω της υψηλής αντοχής και δυσκαμψίας τους οι ΝΣΑ βρίσκουν εφαρμογή σε πολλές δομικές κατασκευές. Εκ των κυριότερων δομικών εφαρμογών τους αποτελεί η ενίσχυση συνθέτων υλικών. Μειονέκτημα τους στη χρήση αυτή αποτελεί η δημιουργία καλής διεπιφάνειας με το μητρικό υλικό. Σε αυτό δεν βοηθάει η πολύ λεία επιφάνεια τους καθώς και η μικρή διάμετρος τους. Επίσης, η τάση τους για δημιουργία συσσωματωμάτων δεν ευνοεί την επιτυχημένη ενίσχυση λόγω της διαφορετικής συμπεριφοράς τους σε φόρτιση σε σχέση με τους μεμονωμένους ΝΣΑ. Αυτό προϋποθέτει και την βέλτιστη διασπορά τους στο περιβάλλον της μήτρας.

Το κύριο πλεονέκτημα τους είναι η απόκριση τους σε κρούση. Λόγω της μεγάλης διεπιφάνειας που δημιουργούν με τη μήτρα ενεργοποιούνται μηχανισμοί απορρόφησης ενέργειας σε νανοκλίμακα και έτσι αναμένεται να αυξηθεί κατά πολύ η συμπεριφορά του νανοσυνθέτου σε κρουστικά φορτία. Επίσης

σημαντικό χαρακτηριστικό τους που ευνοεί τη χρήση τους σαν ενισχυτική φάση αποτελεί το χαμηλό τους βάρος

Η χρήση τους σαν ενισχυτικό μέσο σε μήτρα σκυροδέματος έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση την καμπτικής αντοχής του [119], ενώ η χρήση ευθυγραμμισμένων ΝΣΑ σαν ενισχυτικό μέσο σε κεραμική μήτρα έχει σαν αποτέλεσμα το τελικό υλικό να παρουσιάζει όλα τα χαρακτηριστικά που παρουσιάζουν και τα σύνθετα υλικά με ινώδη ενισχυτική φάση, όπως αλλαγή διεύθυνσης της ρωγμής, μηχανισμούς γεφύρωσης της ρωγμής καθώς και εξόλκευση της ενίσχυσης [120]. Τέλος αξίζει να αναφερθεί ότι μετρήσεις ποροσιμετρίας διείσδυσης με χρήση υδραργύρου έδειξαν ότι η προσθήκη τους σε τσιμεντοκονίαμα τύπου Portland μπορεί να μειώσει το πορώδες του κυρίως με τη μείωση των μεσοπόρων. Φωτογραφίες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης έδειξαν ότι υπήρχε πολύ καλή διεπιφάνεια μεταξύ του τσιμέντου και των νάνο-σωλήνων με αποτέλεσμα μία πιο πυκνή και με μεγαλύτερη αντοχή δομή [121].

Ηλεκτρονικά κυκλώματα και Τρανζίστορ

Η δυναμική χρήση των ΝΣΑ στον τομέα αυτό ξεκίνησε το 2003 όταν και τρανζίστορ με μεταλλικές επαφές σε θερμοκρασία δωματίου και με υψηλή διηλεκτρική σταθερά έδειξαν 20 – 30 φορές υψηλότερο ρεύμα ενεργοποίησης από τα γνωστά τρανζίστορ ημιαγωγών μετάλλου – οξειδίου επίδρασης πεδίου (MOSFET – Metal – Oxide – Semiconductor – Field – Effect – Transistor). Η ανακάλυψη αυτή είχε σαν αποτέλεσμα την πρόοδο των ΝΣΑ στις εφαρμογές αυτές σε σχέση με το πυρίτιο. Το πρώτο ολοκληρωμένο κύκλωμα από ΝΣΑ δημιουργήθηκε το 2004 με κυριότερη πρόκληση αυτή της ρύθμισης της αγωγιμότητας τους [122]. Μεγάλες δομές ΝΣΑ μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη θερμική διαχείριση σε ηλεκτρονικά κυκλώματα. Ένα στρώμα πάχους περίπου ενός χιλιοστού (1 mm) από ΝΣΑ μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την για την παραγωγή συστημάτων ψύξης με ανάλογα αποτελέσματα με ένα σύστημα χαλκού αλλά με πολύ χαμηλότερο βάρος [123].

Νανοκαλώδια και Νανοςύρματα

Καλώδια από ΝΣΑ μπορούν να κατασκευαστούν αλλά και από σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας με ενίσχυση ΝΣΑ. Μικρά καλώδια έχουν κατασκευαστεί με ειδική αγωγιμότητα που υπερβαίνει αυτή του χαλκού και του αλουμινίου [124].

Φωτοβολταϊκά πάνελ

Μία από τις πολλά υποσχόμενες εφαρμογές των ΝΣΑ μονού τοιχώματος αποτελεί η χρήση τους σε

φωτοβολταϊκά πάνελ λόγω της ισχυρής απορρόφησης τους στο υπεριώδες – ορατό και στο εγγύς υπέρυθρο φάσμα της ακτινοβολίας. Διάφορες έρευνες έχουν διεξαχθεί σχετικά με τη δημιουργία υβριδικών ηλιακών πάνελ με αυξημένη απόδοση. Αυτά τα υβριδικά πάνελ δημιουργούνται με το συνδυασμό ΝΣΑ μονού τοιχώματος και φωτο-διεγερμένων δοτών ηλεκτρονίων για την αύξηση του αριθμού των ηλεκτρονίων που παράγονται. Έχει βρεθεί ότι ο συνδυασμός αυτός παράγει ζεύγη ηλεκτρονίων – οπών στις επιφάνειες των ΝΣΑ και το φαινόμενο έχει παρατηρηθεί πειραματικά και συμβάλλει ουσιαστικά στην αύξηση της απόδοσης [125].

Αποθήκευση υδρογόνου – ενέργειας

Εκμεταλλεύμενοι το τριχοειδές φαινόμενο που εμφανίζουν οι ΝΣΑ, είναι δυνατόν στο εσωτερικό τους να συμπυκνωθούν αέρια σε υψηλή πυκνότητα στο εσωτερικό ΝΣΑ μονού τοιχώματος. Αυτό επιτρέπει σε αέρια, κυρίως υδρογόνο, να αποθηκεύονται σε υψηλές πυκνότητες χωρίς τη συμπίκνωση τους σε υγρό. Η μέθοδος αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε υδρογονοκίνητα οχήματα στη θέση των δεξαμενών καυσίμων. Τα πλεονεκτήματα τους όσον αφορά τη αποθήκευση ενέργειας είναι οι μικρές διαστάσεις η λεία επιφάνεια και η γνώση της επιφανειακής δομής τους [126].

Δίοδοι εκπομπής φωτός (LED)

Η διάμετρος της τάξης των νανομέτρων, η δομική ακεραιότητα τους, η υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα τους και η υψηλή χημική σταθερότητα τους αποτελούν τα κύρια χαρακτηριστικά των υλικών που είναι ιδανικά για την εφαρμογή αυτή. Οι ΝΣΑ πληρούν αυτές τις προϋποθέσεις, με μόνη εξαίρεση το γεγονός ότι η αγωγιμότητα τους εξαρτάται από τη διαδικασία παραγωγής τους [127].

Ιατρικές και βιολογικές εφαρμογές

Το μέγεθος των ΝΣΑ που είναι παρόμοιο με αυτό του γενετικού υλικού (DNA), τα καθιστά έναν σοβαρό υποψήφιο για την αποκωδικοποίηση του DNA. Σε αυτό μπορεί να βοηθήσει η προσκόλληση μορίων γενετικού υλικού στα άκρα τους και με την εκμετάλλευση της αγωγιμότητας τους [128]. Επίσης, μελέτες έχουν δείξει ότι η χρήση ΝΣΑ και τα νανοςύνθετα υλικά τους είναι κατάλληλα τόσο για τον πολλαπλασιασμό των κύτταρων των οστών, [129, 130], όσο και για τον σχηματισμό των οστών [131].

Στρατιωτικές εφαρμογές

Η ραγδαία έρευνα και ανάπτυξη της στρατιωτικής τεχνολογίας δεν θα μπορούσε να μην επικεντρωθεί και στη χρήση των ΝΣΑ. Ηλεκτρονικοί υπολογιστές, συσκευές και αισθητήρες μπορούν να μειωθούν

δραστικά σε βάρος και μέγεθος με ταυτόχρονη αύξηση των δυνατοτήτων τους. Νέες εφαρμογές σε στολές και κράνη στρατιωτών και πιλότων θα τους δίνουν όχι μόνο τη δυνατότητα για καλύτερη προστασία, αλλά και για παρακολούθηση ζωτικών λειτουργιών τους (θερμοκρασία κλπ.) καθώς και απεικόνιση του πεδίου μάχης σε πραγματικό χρόνο [132, 133].

2.7 Βιβλιογραφία κεφαλαίου

- 1 Hull, D. and T.W. Clyne, An introduction to composite materials (2nd ed) Cambridge University Press, Cambridge. 1996.
- 2 Sanjay, K.M., Composites Manufacturing: Materials, Product and Process Engineering, CRC PRESS LLC. 2002.
- 3 Matthews, L. and R.D. Rawlings, Composite Materials: Engineering and Science. CRC press, London, UK.
- 4 <http://courseware.mech.ntua.gr/>.
- 5 Kickelbick, G., Hybrid Materials - Synthesis, Characterization, and Applications. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2007.
- 6 Callister, J., William D., Materials Science and Engineering - An Introduction (5th ed.). John Wiley and Sons. 2000.
- 7 <http://www.boeing.com>, 2008.
- 8 Καραπαπάς, Π., Βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων της θραυστομηχανικής συμπεριφοράς και της αντοχής σε κόπωση ινωδών σύνθετων υλικών με μήτρα ενισχυμένη με νανοσωληνίσκους άνθρακα. ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ, ΠΑΤΡΑ 2009.
- 9 <http://www.eads.com/1024/en/businet/eurocopter/eurocopter.html>.
- 10 <http://www.wikipedia.com>.
- 11 <http://www.Eurofighter.com>.
- 12 <http://www.boeing.com>.
- 13 Chung, D.L., Carbon Fiber Composites. Butterworth-Heinemann. 1994, Washington, USA.
- 14 Jones, R.M., Mechanics of Composite Materials (second edition). Taylor & Francis. 1999, London, UK.
- 15 Ajayan, P.M., P. Redlich, and M. Ru'hle, Structure of carbon nanotube-based nanocomposites. Journal of Microscopy, 1997. 185(2): p. 275-282.
- 16 Drzal, L.T., et al., Adhesion of Graphite Fibers to Epoxy Matrices: II. The Effect of Fiber Finish. The Journal of Adhesion, 1983. 16(2): p. 133-152.
- 17 Galeski, A., Strength and toughness of crystalline polymer systems. Progress in Polymer Science, 2003. 28(12): p. 1643-1699.
- 18 Gao, H., et al., Materials become insensitive to flaws at nanoscale: Lessons from nature. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2003. 100(10): p. 5597-5600.
- 19 Goodman, S., "Handbook of thermoset plastics", Noyes Publications, 2nd edition. 1998.
- 20 Pascault, J.P., et al., "Thermosetting polymers", Marcel Dekker. 2002.
- 21 Forsdyke, K. and T. Starr, "Thermoset resins", Rarpa Technology. 2002.

- 22 <http://www.crosslinktech.com/epoxies.htm>.
- 23 <http://pslc.ws/macrog/lab/epoxy.htm>.
- 24 <http://pslc.ws/macrog/epoxy.htm>.
- 25 McMurry, J., Οργανική Χημεία Τόμος II. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις 1999, Ηράκλειο, Κρήτη.
- 26 Wang, Z. and T.J. Pinnavaia, Hybrid Organic–Inorganic Nanocomposites: Exfoliation of Magadiite Nanolayers in an Elastomeric Epoxy Polymer. Chemistry of Materials, 1998. 10(7): p. 1820-1826.
- 27 Ngo, T.D., et al., Reinforcing effect of organoclay in rubbery and glassy epoxy resins, part 1: Dispersion and properties. Journal of Applied Polymer Science, 2008. 107(2): p. 1154-1162.
- 28 Boukerrou, A., et al., Synthesis and characterization of rubbery epoxy/organoclay hectorite nanocomposites. EXPRESS Polymer Letters, 2007. 1(12): p. 824-830.
- 29 Chen, C. and D. Curliss, Preparation, Characterization and nanostructural evolution of epoxy nanocomposites. Journal of Applied Polymer Science 2003. 90(8): p. 2276-2287.
- 30 Bueche, A.M., Filler reinforcement of silicone rubber. Journal of Polymer Science, 1957. 25(109): p. 139-149.
- 31 Kuriakose, B., et al., Dynamic mechanical properties of thermoplastic elastomers from polypropylene–natural rubber blend. Journal of Applied Polymer Science, 1986. 32(6): p. 5509-5521.
- 32 Sumita, M., et al., EFFECT OF REDUCIBLE PROPERTIES OF TEMPERATURE, RATE OF STRAIN, AND FILLER CONTENT ON THE TENSILE YIELD STRESS OF NYLON 6 COMPOSITES FILLED WITH ULTRAFINE PARTICLES. Journal of Macromolecular Science - Physics, 1983. B22(4): p. 601-618.
- 33 LeBaron, P.C., Z. Wang, and T.J. Pinnavaia, Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. Applied Clay Science, 1999. 15(1–2): p. 11-29.
- 34 Sumita, M., et al., Tensile yield stress of polypropylene composites filled with ultrafine particles. Journal of Materials Science, 1983. 18(6): p. 1758-1764.
- 35 Messersmith, P.B. and E.P. Giannelis, Synthesis and characterization of layered silicate-epoxy nanocomposites. Chemistry of Materials, 1994. 6: p. 1719.
- 36 Kroto, H.W., et al., C60: Buckminsterfullerene. Nature, 1985. 318(6042): p. 162-163.
- 37 Iijima, S., Helical microtubules of graphitic carbon. Nature, 1991. 354(6348): p. 56-58.
- 38 Gojny, F.H., et al., Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites – A comparative study. Composites Science and Technology, 2005. 65(15–16): p. 2300-2313.
- 39 Kaynak, C., O. Orgun, and T. Tincer, Matrix and interface modification of short carbon fiber-reinforced epoxy. Polymer Testing, 2005. 24(4): p. 455-462.
- 40 Zhang, H., Z. Zhang, and C. Breidt, Comparison of short carbon fibre surface treatments on epoxy composites: I. Enhancement of the mechanical properties. Composites Science and Technology, 2004. 64(13–14): p. 2021-2029.
- 41 Kim, B.C., S.W. Park, and D.G. Lee, Fracture toughness of the nano-particle reinforced epoxy composite. Composite Structures, 2008. 86(1–3): p. 69-77.
- 42 Quaresimin, M., M. Salviato, and M. Zappalorto, Fracture and interlaminar properties of clay-modified epoxies and their glass reinforced laminates. Engineering Fracture Mechanics, 2012. 81(0): p. 80-93.

- 43 Khan, S.U., et al., Quasi-static and impact fracture behaviors of CFRPs with nanoclay-filled epoxy matrix. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2011. 42(3): p. 253-264.
- 44 Friedrich, K., S. Fakirov, and Z. Zhang, *Polymer composites from nano- to macro-scale*. Springer. 2005.
- 45 Koo, J.H., *Polymer nanocomposites processing, characterization and applications*. McGraw Hill. 2006.
- 46 Johnsen, B.B., et al., Toughening mechanisms of nanoparticle-modified epoxy polymers. *Polymer*, 2007. 48(2): p. 530-541.
- 47 Jumahat, A., et al., Tensile Properties of Nanosilica/Epoxy Nanocomposites. *Procedia Engineering*, 2012. 41(0): p. 1634-1640.
- 48 Conradi, M., et al., Mechanical properties of epoxy composites reinforced with a low volume fraction of nanosilica fillers. *Materials Chemistry and Physics*, 2013. 137(3): p. 910-915.
- 49 <http://www.phy.mtu.edu/newsletter/research/FatNanotubeArt2006.html>.
- 50 Thakur, D.B., et al., Carbon nanofiber based catalyst supports to be used in microreactors: Synthesis and characterization. *Chemical Engineering Journal*, 2010. 160(3): p. 899-908.
- 51 <http://www.particleandfibretotoxicology.com>.
- 52 Yao, H., et al., Rheological properties and chemical analysis of nanoclay and carbon microfiber modified asphalt with Fourier transform infrared spectroscopy. *Construction and Building Materials*, 2013. 38(0): p. 327-337.
- 53 Polshettiwar, V., et al., High-Surface-Area Silica Nanospheres (KCC-1) with a Fibrous Morphology. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010. 49(50): p. 9652-9656.
- 54 Kroto, H.W., A.W. Allaf, and S.P. Balm, C60: Buckminsterfullerene. *Chemical Reviews*, 1991. 91(6): p. 1213-1235.
- 55 Dai, H., Carbon nanotubes: opportunities and challenges. *Surface Science*, 2002. 500(1-3): p. 218-241.
- 56 Saether, E., S.J.V. Frankland, and R.B. Pipes, Transverse mechanical properties of single-walled carbon nanotube crystals. Part I: determination of elastic moduli. *Composites Science and Technology*, 2003. 63(11): p. 1543-1550.
- 57 <http://www.asu.edu/clas/csss/NUE/gallery.html>.
- 58 <http://blog.pharmaphysic.fr/extraction-par-nanotubes-de-carbone-magnetises/>.
- 59 http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_nanotube.
- 60 Dresselhaus, M.S., G. Dresselhaus, and P. Avouris, *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications*. Springer. 2001, Berlin.
- 61 Li, F., et al., Tensile strength of single-walled carbon nanotubes directly measured from their macroscopic ropes. *Applied Physics Letters*, 2000. 77(20): p. 3161-3163.
- 62 Yu, M.-F., et al., Tensile Loading of Ropes of Single Wall Carbon Nanotubes and their Mechanical Properties. *Physical Review Letters*, 2000. 84(24): p. 5552-5555.
- 63 Kang, I., et al., Introduction to carbon nanotube and nanofiber smart materials. *Composites Part B: Engineering*, 2006. 37(6): p. 382-394.
- 64 Yu, M.-F., et al., Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load. *Science*, 2000. 287(5453): p. 637-640.
- 65 Schulz, M.J., A.D. Kelkar, and M.J. Sundaresan, *Nanoengineering of Structural, Functional, and Smart Materials*, ed. C.P. LLC. 2006, USA.

- 66 Filleter, T., et al., Ultrahigh Strength and Stiffness in Cross-Linked Hierarchical Carbon Nanotube Bundles. *Advanced Materials*, 2011. 23(25): p. 2855-2860.
- 67 Peng, B., et al., Measurements of near-ultimate strength for multiwalled carbon nanotubes and irradiation-induced crosslinking improvements. *Nature Nanotechnology*, 2008. 3(10): p. 626-631.
- 68 Jensen, K., et al., Buckling and kinking force measurements on individual multiwalled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 2007. 76(19): p. 195436.
- 69 Sinnott, S.B. and R. Andrews, Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties, and Applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2001. 26(3): p. 145-249.
- 70 Bellucci, S., Carbon nanotubes: physics and applications. *physica status solidi (c)*, 2005. 2(1): p. 34-47.
- 71 Chae, H.G. and S. Kumar, Rigid-rod polymeric fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006. 100(1): p. 791-802.
- 72 Meo, M. and M. Rossi, Prediction of Young's modulus of single wall carbon nanotubes by molecular-mechanics based finite element modelling. *Composites Science and Technology*, 2006. 66(11-12): p. 1597-1605.
- 73 Demczyk, B.G., et al., Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering: A*, 2002. 334(1-2): p. 173-178.
- 74 Hogg, P.J., Toughening of thermosetting composites with thermoplastic fibres. *Materials Science and Engineering A*, 2005. 412(1-2): p. 97-103.
- 75 Iwahori, Y., et al., Mechanical properties improvements in two-phase and three-phase composites using carbon nano-fiber dispersed resin. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2005. 36(10): p. 1430-1439.
- 76 Wagner, H.D., Reinforcement, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. 2002, John Wiley & Sons, Inc.
- 77 Hamada, N., S.-i. Sawada, and A. Oshiyama, New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules. *Physical Review Letters*, 1992. 68(10): p. 1579-1581.
- 78 Mintmire, J.W., B.I. Dunlap, and C.T. White, Are fullerene tubules metallic? *Physical Review Letters*, 1992. 68(5): p. 631-634.
- 79 Saito, R., et al., Electronic structure of chiral graphene tubules. *Applied Physics Letters*, 1992. 60(18): p. 2204-2206.
- 80 White, C.T., D.H. Robertson, and J.W. Mintmire, Helical and rotational symmetries of nanoscale graphitic tubules. *Physical Review B*, 1993. 47(9): p. 5485-5488.
- 81 Mintmire, J.W. and C.T. White, Electronic and structural properties of carbon nanotubes. *Carbon*, 1995. 33(7): p. 893-902.
- 82 Lu, X. and Z. Chen, Curved Pi-Conjugation, Aromaticity, and the Related Chemistry of Small Fullerenes (<C60) and Single-Walled Carbon Nanotubes. *Chemical Reviews*, 2005. 105(10): p. 3643-3696.
- 83 Kane, C.L. and E.J. Mele, Size, Shape, and Low Energy Electronic Structure of Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 1997. 78(10): p. 1932-1935.
- 84 Tanaka, K., et al., Interlayer interaction of two graphene sheets as a model of double-layer carbon nanotubes. *Carbon*, 1997. 35(1): p. 121-125.
- 85 Lambin, P., V. Meunier, and A. Rubio, Electronic structure of polychiral carbon nanotubes. *Physical Review B*, 2000. 62(8): p. 5129-5135.

- 86 Rochefort, A., et al., Electrical and mechanical properties of distorted carbon nanotubes. *Physical Review B*, 1999. 60(19): p. 13824-13830.
- 87 Wei, B.Q., R. Vajtai, and P.M. Ajayan, Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 2001. 79(8): p. 1172-1174.
- 88 Freitag, M., et al., Photoconductivity of Single Carbon Nanotubes. *Nano Letters*, 2003. 3(8): p. 1067-1071.
- 89 Misewich, J.A., et al., Electrically Induced Optical Emission from a Carbon Nanotube FET. *Science*, 2003. 300(5620): p. 783-786.
- 90 Chen, J., et al., Bright Infrared Emission from Electrically Induced Excitons in Carbon Nanotubes. *Science*, 2005. 310(5751): p. 1171-1174.
- 91 Pop, E., et al., Thermal Conductance of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube above Room Temperature. *Nano Letters*, 2005. 6(1): p. 96-100.
- 92 Kim, P., et al., Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes. *Physical Review Letters*, 2001. 87(21): p. 215502.
- 93 Thostenson, E.T., C. Li, and T.-W. Chou, Nanocomposites in context. *Composites Science and Technology*, 2005. 65(3-4): p. 491-516.
- 94 Mingo, N., et al., Phonon transmission through defects in carbon nanotubes from first principles. *Physical Review B*, 2008. 77(3): p. 033418.
- 95 Tombler, T.W., et al., Reversible electromechanical characteristics of carbon nanotubes under local-probe manipulation. *Nature*, 2000. 405: p. 769-772.
- 96 Kolosnjaj, J., H. Szwarc, and F. Moussa, Toxicity Studies of Carbon Nanotubes, in *Bio-Applications of Nanoparticles*, W.W. Chan, Editor. 2007, Springer New York. p. 181-204.
- 97 Ebbesen, T.W. and P.M. Ajayan, Large-scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature*, 1992. 358(6383): p. 220-222.
- 98 Saito, Y., et al., Carbon nanocapsules and single-layered nanotubes produced with platinum-group metals (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) by arc discharge. *Journal of Applied Physics*, 1996. 80(5): p. 3062-3067.
- 99 Huang, Z.P., et al., Growth of highly oriented carbon nanotubes by plasma-enhanced hot filament chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 1998. 73(26): p. 3845-3847.
- 100 Bower, C., et al., Plasma-induced alignment of carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 2000. 77(6): p. 830-832.
- 101 Shi, Z., et al., Large scale synthesis of single-wall carbon nanotubes by arc-discharge method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2000. 61(7): p. 1031-1036.
- 102 Zhang, X.X., et al., Microstructure and growth of bamboo-shaped carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 2001. 333(6): p. 509-514.
- 103 Robertson, J., Realistic applications of CNTs. *Materials Today*, 2004. 7(10): p. 46-52.
- 104 Bethune, D.S., et al., Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, 1993. 363(6430): p. 605-607.
- 105 Wang, Y.-H., et al., Formation of carbon nanotubes from polyvinyl alcohol using arc-discharge method. *Carbon*, 2004. 42(12-13): p. 2535-2541.
- 106 Guo, T., et al., Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chemical Physics Letters*, 1995. 243(1-2): p. 49-54.
- 107 Collins, P.G., *Nanotubes for Electronics*. 2000: Scientific American. 67-69.

- 108 Journet, C., M. Picher, and V. Jourdain, Carbon nanotube synthesis: from large-scale production to atom-by-atom growth. *Nanotechnology*, 2012. 23(14): p. 142001.
- 109 Walker, P.L., J.F. Rakszawski, and G.R. Imperial, Carbon Formation from Carbon Monoxide-Hydrogen Mixtures over Iron Catalysts.I. Properties of Carbon Formed. *The Journal of Physical Chemistry*, 1959. 63(2): p. 133-140.
- 110 José-Yacamán, M., et al., Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure. *Applied Physics Letters*, 1993. 62(6): p. 657-660.
- 111 Inami, N., et al., Synthesis-condition dependence of carbon nanotube growth by alcohol catalytic chemical vapor deposition method. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2007. 8(4): p. 292.
- 112 Ishigami, N., et al., Crystal Plane Dependent Growth of Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes on Sapphire. *Journal of the American Chemical Society*, 2008. 130(30): p. 9918-9924.
- 113 Tibbetts, G.G., Why are carbon filaments tubular? *Journal of Crystal Growth*, 1984. 66(3): p. 632-638.
- 114 Endo, M., Grow carbon fibers in the vapor phase. *CHEMTECH*, 1988. 18(9): p. 568-576.
- 115 Baker, R.T.K., Catalytic growth of carbon filaments. *Carbon*, 1989. 27(3): p. 315-323.
- 116 Beckman and Wendy, UC Researchers Shatter World Records with Length of Carbon Nanotube Arrays, University of Cincinnati, 2007
- 117 Ren, Z.F., et al., Synthesis of Large Arrays of Well-Aligned Carbon Nanotubes on Glass. *Science*, 1998. 282(5391): p. 1105-1107.
- 118 Lee, B.-J., E.-C. Shin, and G.-H. Jeong, Structure modifications of vertically grown carbon nanotubes by plasma ion bombardment. *Vacuum*, 2010. 84(12): p. 1398-1401.
- 119 Abu Al-Rub, R.K., A.I. Ashour, and B.M. Tyson, On the aspect ratio effect of multi-walled carbon nanotube reinforcements on the mechanical properties of cementitious nanocomposites. *Construction and Building Materials*, 2012. 35(0): p. 647-655.
- 120 Xia, Z., et al., Direct observation of toughening mechanisms in carbon nanotube ceramic matrix composites. *Acta Materialia*, 2004. 52(4): p. 931-944.
- 121 Nochaiya, T. and A. Chaipanich, Behavior of multi-walled carbon nanotubes on the porosity and microstructure of cement-based materials. *Applied Surface Science*, 2011. 257(6): p. 1941-1945.
- 122 Tseng, Y.-C., et al., Monolithic Integration of Carbon Nanotube Devices with Silicon MOS Technology. *Nano Letters*, 2003. 4(1): p. 123-127.
- 123 Kordas, K., et al., Chip cooling with integrated carbon nanotube microfin architectures. *Applied Physics Letters*, 2007. 90(12): p. 123105-123105-3.
- 124 Zhao, Y., et al., Iodine doped carbon nanotube cables exceeding specific electrical conductivity of metals. *Scientific Reports*, 2011. 1.
- 125 Guldi, D.M., et al., Single-Wall Carbon Nanotubes as Integrative Building Blocks for Solar-Energy Conversion. *Angewandte Chemie*, 2005. 117(13): p. 2051-2054.
- 126 Joo, S.H., et al., Functionalized carbon nanotube-poly(arylene sulfone) composite membranes for direct methanol fuel cells with enhanced performance. *Journal of Power Sources*, 2008. 180(1): p. 63-70.
- 127 Xie, X.-L., Y.-W. Mai, and X.-P. Zhou, Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2005. 49(4): p. 89-112.
- 128 Lyshevski, S.E., *Nano and Molecular Electronics Handbook*. CRC Press. 2007, Florida, USA.

- 129 Zanello, L.P., et al., Bone Cell Proliferation on Carbon Nanotubes. Nano Letters, 2006. 6(3): p. 562-567.
- 130 Shi, X., et al., Fabrication of porous ultra-short single-walled carbon nanotube nanocomposite scaffolds for bone tissue engineering. Biomaterials, 2007. 28(28): p. 4078-4090.
- 131 Sitharaman, B., et al., In vivo biocompatibility of ultra-short single-walled carbon nanotube/biodegradable polymer nanocomposites for bone tissue engineering. Bone, 2008. 43(2): p. 362-370.
- 132 Altmann, J., Military Uses of Nanotechnology: Perspectives and Concerns. Security Dialogue, 2004. 35(1): p. 61-79.
- 133 Glenn, J.C., Nanotechnology: Future military environmental health considerations. Technological Forecasting and Social Change, 2006. 73(2): p. 128-137.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3
«ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΔΙΑΣΠΟΡΑ ΝΑΝΟΕΝΙΣΧΥΣΗΣ: ON LINE
ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΜΕ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΚΑΙ
ΥΠΕΡΗΧΟΥΣ»

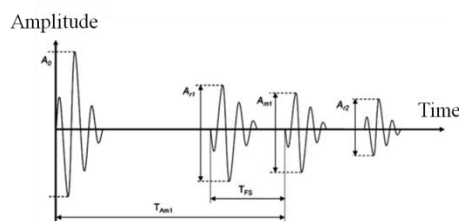
Κεφάλαιο 3: Πολυμερισμός και διασπορά νανοενίσχυσης: on line παρακολούθηση με διηλεκτρική φασματοσκοπία και υπερήχους

3.1 Εισαγωγή

3.1.1 Υπέρηχοι

Η χρήση των υπερήχων λαμβάνει χώρα σε πολλά διαφορετικά πεδία εφαρμογών συμπεριλαμβανομένων της ανίχνευσης αντικειμένων και της μέτρησης απόστασης μεταξύ τους, στην ιατρική τεχνολογία, στον μη καταστροφικό έλεγχο δομών και προϊόντων, στην ανίχνευση «κρυφών» ατελειών σε κατασκευές, στον καθαρισμό και την ανάμιξη προϊόντων, (κυρίως υγρών) καθώς και στην επιτάχυνση χημικών διεργασιών [1]. Βασίζεται κατά κύριο λόγο στην ανίχνευση και την ερμηνεία των αντανακλώμενων υπερηχητικών κυμάτων [2]. Τυπικά, η συχνότητα των υπερηχητικών κυμάτων κυμαίνεται μεταξύ 100 kHz και 40 MHz, δημιουργούνται συνήθως μέσω της ηλεκτρικής διέγερσης ενός πιεζοηλεκτρικού στοιχείου και τα δεδομένα που συλλέγονται ακολουθούν την αντίστροφη πορεία, δηλαδή τη μετατροπή του ακουστικού κύματος σε ηλεκτρικό.

Στο **Σχήμα 2.1** που ακολουθεί απεικονίζεται ένα πολλαπλό ανακλώμενο κύμα από ένα υλικό. Η χρονική διαφορά μεταξύ δύο ανακλάσεων αποτελεί το χρονικό διάστημα που χρειάζεται ένα υπερηχητικό κύμα για να ταξιδέψει από τον μετατροπέα στην πίσω πλευρά του υπό εξέταση υλικού και να επιστρέψει πίσω σε αυτόν. Το εύρος του κύματος μειώνεται εκθετικά με το χρόνο.



Σχήμα 3.1 Ανακλώμενο κύμα από ένα υλικό [3]

Η ταχύτητα του υπέρηχου μπορεί να υπολογιστεί από την χρονική διαφορά μεταξύ δύο ανακλάσεων και από το πάχος του εξεταζόμενου δοκιμίου, **Εξίσωση 3.1** [2, 4-7].

$$c = \frac{2d}{\Delta t} \quad (3.1)$$

Όπου:

c: είναι η ταχύτητα του υπέρηχου

d : είναι το πάχος του εξεταζόμενου δοκιμίου

Δt : είναι η χρονική διαφορά μεταξύ δύο ανακλάσεων

3.1.2 Διηλεκτρική φασματοσκοπία

Όπως είναι γνωστό, η ηλεκτρική αντίσταση έχει την ικανότητα να αντιστέκεται στη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος όταν αποτελεί στοιχείο ενός ηλεκτρικού κυκλώματος το οποίο διέρχεται από ηλεκτρικό ρεύμα. Ορίζεται σαν ο λόγος της εφαρμοζόμενης τάσης στο ηλεκτρικό κύκλωμα προς την ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος που το διαρρέει, μία σχέση γνωστή και ως νόμος του Ohm, **Εξίσωση 3.2**.

$$R = \frac{E}{I} \quad (3.2)$$

Όπου:

R : είναι η ηλεκτρική αντίσταση

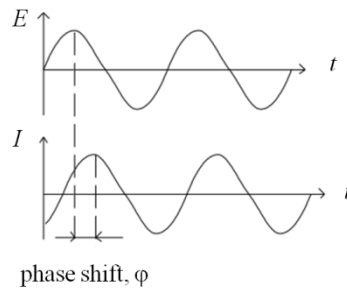
E : είναι η εφαρμοζόμενη τάση

I : το ηλεκτρικό ρεύμα που διαρρέει το κύκλωμα

Μια ιδανική αντίσταση, ακολουθεί τις παρακάτω παραδοχές:

- i. Ακολουθεί το νόμο του Ohm σε όλα τα επίπεδα τιμών ηλεκτρικής τάσης και ηλεκτρικού ρεύματος.
- ii. Οι τιμές της είναι ανεξάρτητες της συχνότητας.
- iii. Το εναλλασσόμενο ηλεκτρικό ρεύμα και η ηλεκτρική τάση, σε μία ιδανική αντίσταση, βρίσκονται συνεχώς σε φάση μεταξύ τους.

Στην πραγματικότητα όμως, στα ηλεκτρικά κυκλώματα υπάρχουν στοιχεία τα οποία εμφανίζουν μία πιο πολύπλοκη συμπεριφορά και ουσιαστικά αντί της ηλεκτρικής αντίστασης, χρησιμοποιείται μία πιο γενικευμένη παράμετρος, αυτή της σύνθετης αντίστασης (Impedance). Η τιμή της συγκεκριμένης παραμέτρου μετράται με την εφαρμογή ενός εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου σε ένα κύκλωμα και μετρώντας την τιμή του ηλεκτρικού ρεύματος που προκαλείται σε αυτό. Πιο συγκεκριμένα, μετράται με την εφαρμογή ενός μικρού ημιτονοειδούς σήματος διέγερσης, έτσι ώστε το ηλεκτρικό κύκλωμα να ανταποκριθεί με έναν ψεύδο-γραμμικό τρόπο. Σε μία τέτοια ψεύδο-γραμμική ανταπόκριση, το προκληθέν ηλεκτρικό ρεύμα θα είναι επίσης ημιτονοειδές με την ίδια συχνότητα αλλά μετατοπισμένο κατά μία φάση φ , **Σχήμα 3.2**.



Σχήμα 3.2 Ημιτονοειδής ηλεκτρική τάση και προκληθέν ημιτονοειδές ηλεκτρικό ρεύμα με διαφορά φάσης φ

Το σήμα διέγερσης, σαν συνάρτηση του χρόνου θα έχει τη μορφή της **Εξίσωσης 3.3**.

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \quad (3.3)$$

Όπου:

E_t : είναι η τάση σε ένα συγκεκριμένο χρονικό σημείο.

E_0 : είναι το πλάτος της τάσης.

ω : είναι η γωνιακή συχνότητα.

Η σχέση μεταξύ της γωνιακής συχνότητας ω (εκφρασμένης σε rad / sec), και της συχνότητας f (εκφρασμένης σε Hertz) δίνεται από την **Εξίσωση 3.4**.

$$\omega = 2\pi f \quad (3.4)$$

Το προκληθέν ηλεκτρικό ρεύμα I_t θα είναι μετατοπισμένο κατά μία φάση φ , και θα έχει διαφορετικό πλάτος, I_0 , **Εξίσωση 3.5**.

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (3.5)$$

Ανάλογα με το νόμο του Ohm, **Εξίσωση 3.2** πάνω, η τιμή της σύνθετης αντίστασης μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση που περιγράφει η **Εξίσωση 3.6**.

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \varphi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)} \quad (3.6)$$

Έτσι, η σύνθετη αντίσταση μπορεί να εκφραστεί σε όρους μεγέθους, Z_0 (magnitude) και φάσης, φ (phase shift).

Με τη χρήση της εξίσωσης του Euler, **Εξίσωση 3.7**, η ηλεκτρική τάση, η ένταση του ηλεκτρικού

ρεύματος και η σύνθετη ηλεκτρική αντίσταση μπορούν να γραφούν όπως περιγράφουν οι Εξισώσεις 3.8 – 3.10.

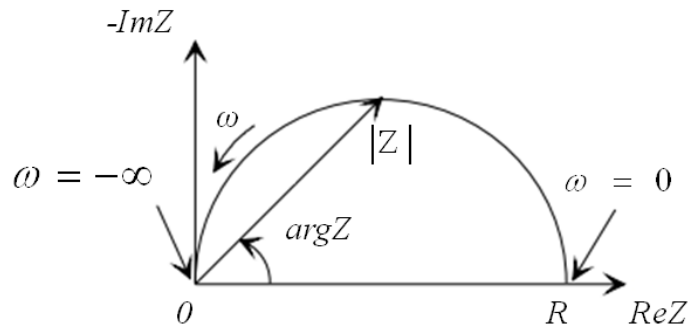
$$\exp(j\varphi) = \cos \varphi + j \sin \varphi \quad (3.7)$$

$$E_t = E_0 \exp(j\omega t) \quad (3.8)$$

$$I_t = I_0 \exp(j\omega t - \varphi) \quad (3.9)$$

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\varphi) = Z_0 (\cos \varphi + j \sin \varphi) \quad (3.10)$$

Από την τελευταία εξίσωση προκύπτει ότι η σύνθετη αντίσταση αποτελείται από ένα πραγματικό και ένα φανταστικό μέρος. Εάν το πραγματικό μέρος παρασταθεί στον οριζόντιο άξονα και το φανταστικό μέρος παρασταθεί στον κατακόρυφο άξονα ενός γραφήματος, τότε το αποτέλεσμα θα είναι μία απεικόνιση Nyquist, **Σχήμα 3.3**.



Σχήμα 3.3 Απεικόνιση Nyquist της σύνθετης αντίστασης

Όπως φαίνεται από το παραπάνω σχήμα, οι τιμές στον κατακόρυφο άξονα είναι αρνητικές και σε κάθε σημείο την καμπύλης αντιστοιχεί η τιμή της αντίστασης σε μία συγκεκριμένη συχνότητα. Η σύνθετη αντίσταση αναπαριστάται από ένα διάνυσμα με μήκος $|Z|$. Η γωνία μεταξύ του διανύσματος και του οριζόντιου άξονα συνήθως καλείται φάση της αντίστασης και συμβολίζεται με $\varphi = \arg Z$.

3.1.3 Χρήση διηλεκτρικής φασματοσκοπίας και υπερήχων για την περιγραφή της συμπεριφοράς εποξειδικής ρητίνης

3.1.3.1 Παρακολούθηση του κύκλου πολυμερισμού

Οι χρήσεις των εποξειδικών ρητινών σήμερα καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών όπως η χρήση τους σαν επικαλυπτικά μέσα, σαν μήτρες σε σύνθετα υλικά και σαν δομικά συγκολλητικά. Σε άλλες περιπτώσεις χρησιμοποιούνται σαν στοιχεία διαδικασιών επισκευής στη βιομηχανία του σκυροδέματος, με σκοπό την αναστολή της διάδοσης ρωγμών και την επαναφορά της δομικής ακεραιότητας των υλικών [8, 9]. Σε τυπικές διαμορφώσεις επισκευής κατασκευών από σκυρόδεμα, οι εποξειδικές ρητίνες χρησιμοποιούνται σαν συγκολλητικά μέσα μεταξύ της επιφάνειας του σκυροδέματος και τμημάτων πολυστρωτων συνθέτων υλικών, κάτι που έχει σαν αποτέλεσμα την βελτίωση της εφελκυστικής ικανότητας της φέρουσας δομής [10, 11].

Η επίτευξη της δομικής ακεραιότητας στην πολυμερική μήτρα στην περίπτωση των συνθέτων υλικών, αποτελεί πρωταρχική σημασία για τις τελικές ιδιότητες των υλικών αυτών. Η λεπτομερής παρακολούθηση της διαδικασίας πολυμερισμού από την άλλη, συνδέεται άμεσα με [12]:

- i. Τον καθορισμό των βέλτιστων συνθηκών για τον εμποτισμό της φάσης της ενίσχυσης από το υλικό της μήτρας.
- ii. Τον περιορισμό των επιπτώσεων από τις ισχυρά εξώθερμες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τον πολυμερισμό αυτών των υλικών οι οποίες μπορούν να δημιουργήσουν ανεπιθύμητες θερμικές τάσεις.
- iii. Στην εξασφάλιση της βέλτιστης συμπεριφοράς των ιδιοτήτων που ελέγχονται από την πολυμερική μήτρα, όπως οι αξονικές και διατμητικές ιδιότητες και γενικότερα στην συνολική συμπεριφορά του συνθέτου υλικού.

Ωστόσο, σχετικά περιορισμένος όγκος πληροφοριών είναι διαθέσιμος σχετικά με την διαδικασία πολυμερισμού των εποξειδικών ρητινών. Οι πολλές παράμετροι που επηρεάζουν το στάδιο αυτό και τις ρεολογικές ιδιότητες όπως η σύνθεση και ο όγκος της ρητίνης και του καταλύτη, η θερμοκρασία που η διαδικασία λαμβάνει χώρα και η χρονική της διάρκεια, είναι οι λόγοι που απαιτείται ο συνδυασμός περισσότερων από μία τεχνικές για την αποτελεσματική περιγραφή της διαδικασίας [13]. Οι παράμετροι αυτοί μπορούν να ποικίλουν σημαντικά με αποτέλεσμα την μη επιθυμητή μεταβολή των τελικών ιδιοτήτων των υλικών.

Η παρακολούθηση της διαδικασίας πολυμερισμού είναι πολύ σημαντική στην περίπτωση των εποξειδικών ρητινών για την επίτευξη των βέλτιστων συνθηκών πολυμερισμού και τις τελικές ιδιότητες των προϊόντων. Έτσι, οι συνθήκες αυτές απαιτούν:

- i. Την επίτευξη του κατάλληλου ιξώδους με σκοπό την βελτίωση της διάχυσης προς την φάση της

ενίσχυσης.

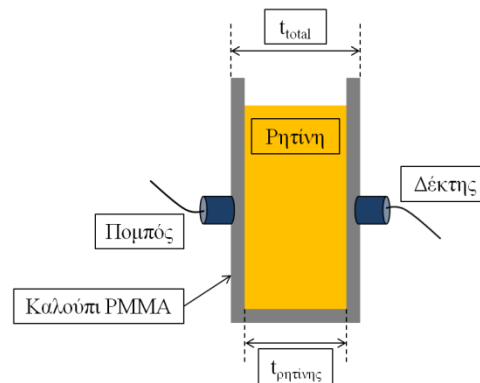
- ii. Τον καθορισμό των διαφόρων σταδίων του πολυμερισμού.
- iii. Τον προσδιορισμό του βαθμού του πολυμερισμού μετά το τέλος της διαδικασίας.

Διάφορες τεχνικές έχουν αναφερθεί για τη χρήση τους στην παρακολούθηση του κύκλου πολυμερισμού εποξειδικών ρητινών όπως η υπέρυθη ακτινοβολία (NIR) [14], η φασματοσκοπία Raman [13], η δυναμική μηχανική θερμική ανάλυση (DTMA) [15], η διηλεκτρική φασματοσκοπία [16] και οι υπερήχοι [12].

Οι υπερήχοι αποτελούν μία από τις πιο ευρέως διαδεδομένες τεχνικές μη καταστροφικού ελέγχου για την παρακολούθηση της χρόνο-εξαρτώμενης συμπεριφοράς υλικών, και ως εκ τούτου αποτελεί μία ιδανική επιλογή για την λεπτομερή παρακολούθηση της διαδικασίας πολυμερισμού εποξειδικών ρητινών. Βασίζεται στα χαρακτηριστικά της διαδικασίας διάδοσης ελαστικών κυμάτων, τα οποία βασίζονται τόσο στις μηχανικές ιδιότητες του μέσου διάδοσης όσο και στην γενικότερη κατάσταση του. Η ταχύτητα διάδοσής τους, εκτός όλων των άλλων ιδιοτήτων, βασίζεται στο μέτρο ελαστικότητας και στην πυκνότητα του μέσου ενώ το πλάτος διάδοσης αποτελεί ένδειξη της εξασθένησης τους και εξαρτάται από παραμέτρους όπως η σκέδαση τους και η ύπαρξη ιζωδών στοιχείων στο μέσο διάδοσης. Η χρήση των υπερήχων για την παρακολούθηση της σκλήρυνσης υλικών που βασίζονται στο σκυρόδεμα έχει αναφερθεί επιτυχώς [17-20] καθώς επίσης και για την παρακολούθηση της δυσκαμψίας μεταξύ των στρώσεων σε ένα πολύστρωτο σύνθετο υλικό σαν συνάρτηση της διαδικασίας πολυμερισμού της εποξειδικής μήτρας [21].

Η χρήση υπερηχητικών κυμάτων για τη μέτρηση και την εξέλιξη του μέτρου ελαστικότητας υλικών, μέχρι το σημείο στο οποίο έχει επιτευχθεί μία σχετική ακαμψία [22, 23], και ιδιαίτερα στη περίπτωση του εποξειδικών ρητινών [24, 25], έχει αναφερθεί στο παρελθόν. Ένα χαρακτηριστικό των κυμάτων αυτών είναι η ευαισθησία που παρουσιάζουν σε ιδιότητες των υγρών όπως η πυκνότητα, η συμπιεστότητα και η περιεκτικότητα σε άλατα ή άλλες ουσίες [26].

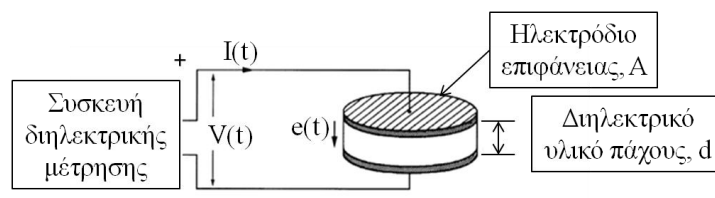
Χαρακτηριστική αναπαράσταση της μεθόδου για τον χαρακτηρισμό του κύκλου πολυμερισμού εποξειδικής ρητίνης απεικονίζεται στο **Σχήμα 3.4**.



Σχήμα 3.4 Σχηματική αναπαράσταση διάδοσης υπερήχου μέσω του πάχους του υλικού

Η απόκριση των πολυμερικών υλικών σε ένα εξωτερικά εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο αποτέλεσε και αποτελεί το έναυσμα για την χρήση της τεχνικής της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας για την μελέτη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους. Το μεγάλο εύρος συχνοτήτων (10^{-6} Hz – 10^{12} Hz) στο οποίο η τεχνική μπορεί να χρησιμοποιηθεί δίνει τη δυνατότητα μελέτης ενός μεγάλου εύρους φαινομένων με διαφορετικούς χαρακτηριστικούς χρόνους, από πολύ μεγάλους όπως οι μοριακές διαδικασίες σε υαλοποιημένα πολυμερή μέχρι πολύ μικρούς όπως η ταχύτατη κίνηση των ιόντων σε υγρά πολυμερή [27]. Μολονότι διάφορα είδη εξωτερικών πεδίων έχουν εφαρμοστεί επιτυχώς για την εφαρμογή της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, το εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο αποτελεί το πλέον κοινώς χρησιμοποιούμενο διότι το σύστημα μπορεί να μελετηθεί σε συγκεκριμένες συχνότητες.

Η μέτρηση μπορεί να πραγματοποιηθεί με την τοποθέτηση ενός δείγματος του υλικού μεταξύ δύο αγωγικών επιφανειών (ηλεκτρόδια), εφαρμόζοντας ένα ηλεκτρικό δυναμικό μεταξύ των ηλεκτροδίων και μετρώντας την προκληθείσα τιμή του εναλλασσόμενου ηλεκτρικού ρεύματος μεταξύ των ηλεκτροδίων [28, 29]. Χαρακτηριστική απεικόνιση της μεθόδου φαίνεται στο **Σχήμα 3.5**.

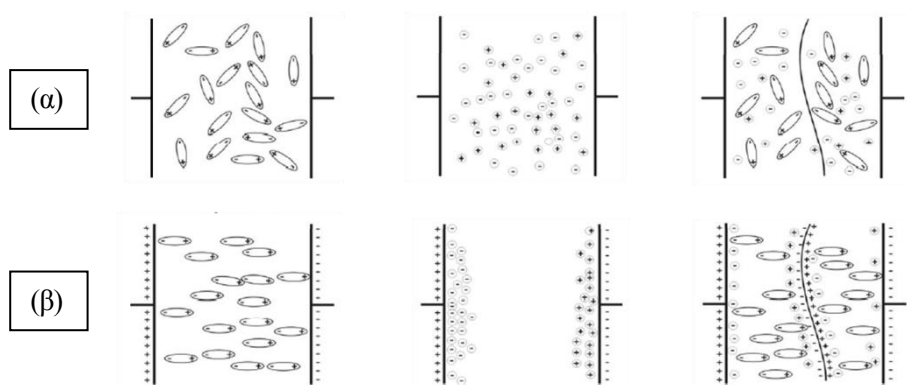


Σχήμα 3.5 Σχηματική αναπαράσταση διηλεκτρικής μέτρησης [28]

Σύμφωνα με την ηλεκτρομαγνητική θεωρία, η εφαρμογή του ηλεκτρικού δυναμικού θα έχει σαν

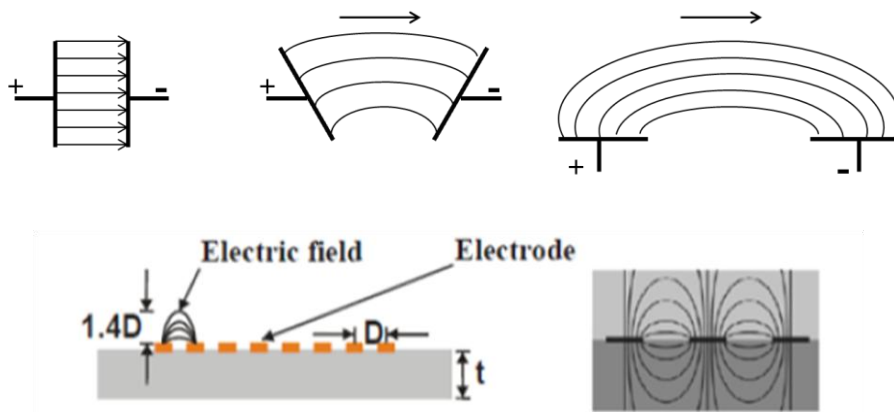
αποτέλεσμα την πρόκληση ενός ηλεκτρικού πεδίου μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Λόγω του πεδίου αυτού το διηλεκτρικό υλικό που βρίσκεται μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων γίνεται ηλεκτρικά πολωμένο (συχνά αναφέρεται σαν διηλεκτρική απόκριση του υλικού), και τα ηλεκτρικά δίπολα τείνουν να προσανατολιστούν σύμφωνα με τη φορά του ηλεκτρικού πεδίου. Επίσης, ελεύθερα ιόντα τα οποία ενδέχεται να υπάρχουν στο υλικό σαν ακαθαρσίες, (συνήθως ιόντα νατρίου και χλωρίου τα οποία παράγονται κατά την χημική αντίδραση σύνθεσης των εποξειδικών ρητινών), μετακινούνται προς το ηλεκτρόδιο με αντίθετο φορτίο και έχουν σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός δικτύου φορτίων μέσα στο διηλεκτρικό υλικό [30]. Χαρακτηριστικές εικόνες των διαδικασιών που περιγράφονται παραπάνω απεικονίζονται στο παρακάτω **Σχήμα 3.6**.

Οι διηλεκτρικές ιδιότητες του υπό εξέταση υλικού εξαρτώνται από τις κινήσεις τόσο των ιόντων όσο και των διπόλων και οι μεταβολές τους μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ταυτοποίηση των διαφόρων σταδίων της διαδικασίας του πολυμερισμού [31-33].



Σχήμα 3.6 Διαδικασία πόλωσης (α) κατάσταση πριν της διαδικασίας πόλωσης όπου τα δίπολα και τα ιόντα είναι τυχαία κατανεμημένα στο υλικό, (β) κατάσταση ενός ηλεκτρικά πολωμένου υλικού όπου τα δίπολα και τα ιόντα προσανατολίζονται σύμφωνα με το ηλεκτρικό πεδίο [28]

Πέραν της διάταξης που περιγράφεται στο **Σχήμα 3.5**, υπάρχει η δυνατότητα χρήσης επίπεδων αισθητήρων, τεχνολογία που βασίζεται στην διάταξη που περιγράφεται παραπάνω. Η διαδικασία μετατροπής από τη διάταξη των παράλληλων πλακών στην τεχνολογία των συνεπίπεδων ηλεκτροδίων απεικονίζεται στο **Σχήμα 3.7**.



Σχήμα 3.7 Σχηματική αναπαράσταση μετατροπής του πυκνωτή παράλληλων πλακών σε επίπεδο αισθητήρα

Ο κύριος στόχος της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας είναι ο συσχετισμός των παρατηρούμενων μεταβολών των μετρούμενων ιδιοτήτων με τα διάφορα στάδια της διαδικασίας του πολυμερισμού. Η τάση για την επιβολή θεωρητικής προσέγγισης στη διαδικασία, οδήγησε στη χρήση γνωστών ηλεκτρικών κυκλωμάτων αποτελούμενα από αντιστάσεις και πυκνωτές με σκοπό τη συσχέτιση μεταξύ των μετρούμενων μεγεθών και της απόκρισης των ηλεκτρικών κυκλωμάτων. Τα στοιχεία των ηλεκτρικών κυκλωμάτων που χρησιμοποιούνται σχετίζονται άμεσα με τα είδη των φορέων αγωγιμότητας που είναι παρόντα στο υπό εξέταση υλικό [34, 35]. Εκτός των δύο στοιχείων που αναφέρθηκαν παραπάνω (αντιστάσεις και πυκνωτές), είναι επίσης δυνατό να χρησιμοποιηθούν και άλλα στοιχεία στα ηλεκτρικά κυκλώματα τα οποία θα συνδέονται με το είδος της διηλεκτρικής χαλάρωσης, συμπεριλαμβανομένου του χρόνου χαλάρωσης των ηλεκτρικών διπόλων. Σαν διηλεκτρική χαλάρωση ορίζεται η στιγμιαία καθυστέρηση στην διηλεκτρική σταθερά του υλικού με την επιβολή ενός εξωτερικού μεταβαλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου.

Έτσι, οι μεταβολές που ενδεχομένως να συμβαίνουν κατά τον πολυμερισμό των εποξειδικών ρητινών, μπορούν να συσχετιστούν με μεταβολές στις τιμές των στοιχείων αυτών. Η συσχέτιση της φυσικής σημασίας των μεταβολών που συμβαίνουν στις τιμές των στοιχείων του ηλεκτρικού κυκλώματος με τις μεταβολές του που συμβαίνουν στο εξεταζόμενο υλικό, οδηγεί στην απομόνωση των συνεισφορών από τα διάφορα είδη αγωγίμων φάσεων που είναι παρόντα σε αυτό στο διηλεκτρικό σήμα που λαμβάνεται.

Έναν περιορισμό όσον αφορά τη χρήση ηλεκτρικών κυκλωμάτων αποτελεί η μη μοναδικότητα του εφαρμοζόμενου κυκλώματος καθώς η απόκριση του συστήματος μπορεί να αναπαρασταθεί μέσω ποικίλων ηλεκτρικών στοιχείων.

3.1.3.2 Παρακολούθηση της διασποράς ΝΣΑ σε εποξειδική μήτρα

Όπως είναι γνωστό, η προσθήκη μικρής ποσότητας αγώγιμης φάσης σε ένα ηλεκτρικά μη αγώγιμο πολυμερές, μπορεί να οδηγήσει όχι μόνο σε μηχανική ενίσχυση αλλά και σε αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του προκύπτοντος συνθέτου υλικού κατά τάξεις μεγέθους [36-42]. Ένας από τους πιο σημαντικούς λόγους ενσωμάτωσης αγώγιμης φάσης σε πολυμερική μήτρα είναι η παραγωγή τελικών αγώγιμων προϊόντων. Η τεχνολογία αυτή θα επιτρέψει την εφαρμογή των υλικών αυτών σε νέες τεχνολογίες όπως οι συσκευές θωράκισης από ηλεκτρομαγνητική παρεμβολή [43], ηλεκτροστατική επαγωγή [44], και οι αισθητήρες φυσικού αερίου [45]. Οι ΝΣΑ αποτελούν ένα από τα πλέον ελπιδοφόρα υλικά, μεταξύ άλλων νανოსωματιδίων, λόγω της υψηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας που παρουσιάζουν και τον μεγάλο λόγο μορφής (αναλογία μήκους προς διάμετρο) [43, 46, 47]. Η χρήση τους σαν υλικά πλήρωσας, βελτιώνει τις ηλεκτρικές και τις μηχανικές ιδιότητες πολυμερικών μητρών με παρόμοιο τρόπο όπως να νανοςωματίδια άμορφου άνθρακα (Carbon Black), με το πλεονέκτημα ότι η δημιουργία αγώγιμου δικτύου, που είναι απαραίτητη προϋπόθεση για την αύξηση της αγωγιμότητας, επιτυγχάνεται σε πολύ μικρότερες περιεκτικότητες [48-55]. Για την επίτευξη ενός αγώγιμου συνθέτου υλικού πολυμερικής μήτρας, πρέπει η αγώγιμη φάση να σχηματίσει ένα τρισδιάστατο αγώγιμο δίκτυο πάνω από μία κρίσιμη περιεκτικότητα που ονομάζεται κατώφλι διήθησης (percolation threshold) [56]. Η περιεκτικότητα αυτή εξαρτάται από την αναλογία των διαστάσεων της φάσης της ενίσχυσης, όσο υψηλότερος ο λόγος μορφής, τόσο χαμηλότερο το όριο της [57]. Οι ΝΣΑ με υψηλό λόγο μορφής, δίνουν τη δυνατότητα παρασκευής αγώγιμων νανοσυνθέτων υλικών με μικρή περιεκτικότητα σε ενισχυτική φάση [51, 57, 58]. Τα γεωμετρικά αυτά πλεονεκτήματα σε συνδυασμό με τις υψηλές μηχανικές, θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες των ΝΣΑ, καθιστούν τα βασιζόμενα σε αυτούς σύνθετα υλικά ελκυστικά σε σύγχρονες εφαρμογές.

Η τάση των ΝΣΑ να συσσωματώνονται λόγω των δεσμών Van der Waals και να αστοχούν σε σημεία όπου προϋπάρχουν ατέλειες στη δομή τους κατά τη διαδικασία διασποράς τους, αποτελεί ένα εμπόδιο στην επίτευξη τόσο της βέλτιστης διασποράς όσο και της τιμής αγωγιμότητας των τελικών προϊόντων [48, 50, 59]. Έχει αναφερθεί ότι όταν η προσθήκη μια φάσης στην πολυμερική μήτρα προωθεί την αγώγιμη συμπεριφορά, η σύνθετη αντίσταση του συστήματος αυξάνεται καθώς η πυκνότητα των σταυροδεσμών αυξάνεται [60]. Στην περίπτωση της μη τροποποιημένης πολυμερικής μήτρας, η συμπεριφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στην περιορισμένη κινητικότητα των φορέων αγωγιμότητας λόγω του πολυμερισμού [61], ενώ στην περίπτωση της ενισχυμένης με ΝΣΑ πολυμερικής μήτρας, η συχνότητα που αντιστοιχεί στον σχηματισμό αγώγιμου μηχανισμού στο σύστημα αυξάνεται με την πρόοδο του πολυμερισμού [62].

Η διασπορά των εγκλεισμάτων έχει αναγνωριστεί ως μία πολύ σημαντική παράμετρος στις ιδιότητες των τελικών υλικών στην περίπτωση των συνθέτων υλικών πολυμερικής μήτρας [63-68]. Ενώ η χρήση

τεχνικών μικροσκοπίας στην αξιολόγηση της δομικής ακεραιότητας είναι ευρέως διαδεδομένη, δεν υπάρχει καμία άμεση μέθοδος αξιολόγησης της κατάστασης διασποράς νανοενισχυτικής φάσης σε εποξειδικές ρητίνες τόσο στην στερεή όσο και στη υγρή κατάσταση. Γενικά μιλώντας, η τεχνική της σημειακής υπερήχησης αποτελεί μία από τις πιο αποτελεσματικές μεθόδους για την επίτευξη μίας «καλής» διασποράς νανοσωματιδίων σε θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες [69, 70].

Ο σκοπός του συγκεκριμένου κεφαλαίου μπορεί να χωριστεί σε δύο μέρη:

- A. Στο πρώτο μέρος του κεφαλαίου ο συνδυασμό δυο τεχνικών μη καταστροφικού ελέγχου, της διάδοσης υπερήχων και της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση του κύκλου πολυμερισμού εποξειδικής ρητίνης. Παράλληλα με τη δεύτερη μέθοδο, χρησιμοποιήθηκαν απλά ηλεκτρικά κυκλώματα για την συσχέτιση των διαφορών στοιχείων τους με τα διάφορα στάδια της διαδικασίας πολυμερισμού.
- B. Σε δεύτερο στάδιο, πραγματοποιήθηκε μια προσπάθεια ταυτοποίησης των διαφορών σταδίων διασποράς ΝΣΑ σε πολυμερική μήτρα με τη χρήση της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας. Επίσης, πραγματοποιήθηκε η συσχέτιση των διαφορών σταδίων της διαδικασίας με απλά ηλεκτρικά κυκλώματα, τα στοιχεία των οποίων αντιστοιχούσαν σε ανάλογες ιδιότητες των μελετώμενων συστημάτων.

3.2 Πειραματική διαδικασία

3.2.1 Υλικά

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία του συγκεκριμένου κεφαλαίου ήταν το σύστημα εποξειδικής ρητίνης και οι ΝΣΑ πολλαπλού τοιχώματος.

Το σύστημα εποξειδικής ρητίνης που χρησιμοποιήθηκε φέρει την εμπορική ονομασία ARALDITE LY – 564 και είναι της εταιρίας HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS, SWITZERLAND και ο καταλύτης / σκληρυντής ARADUR HY – 2954, επίσης της ίδιας εταιρίας

Σαν υλικά νανοενίσχυσης χρησιμοποιήθηκαν ΝΣΑ πολλαπλού τοιχώματος της εταιρίας ARKEMA, FRANCE. Η μέση διάμετρος τους είναι 10 - 15 nm και το μήκος τους κυμαίνεται από 500 nm έως 1 μm. Η πυκνότητα τους είναι 2 g/cm³ και η ειδική επιφάνεια τους 230 m²/g. Οι νάνο-σωλήνες που χρησιμοποιήθηκαν δεν έχουν υποστεί καμία επιφανειακή κατεργασία και παρήχθησαν με τη μέθοδο Καταλυτικής Χημικής Εναπόθεσης Ατμών (Catalytic Chemical Vapor Deposition, CCVD).

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την διασπορά των νανοσωματιδίων στην εποξειδική μήτρα ήταν η σημειακή υπερήχηση. Λεπτομέρειες των διαδικασιών διασποράς και πολυμερισμού (θερμοκρασία και χρόνος) αναφέρονται στο επόμενο κεφάλαιο της διατριβής. Αξίζει να αναφερθεί ότι το ποσοστό νάνο-

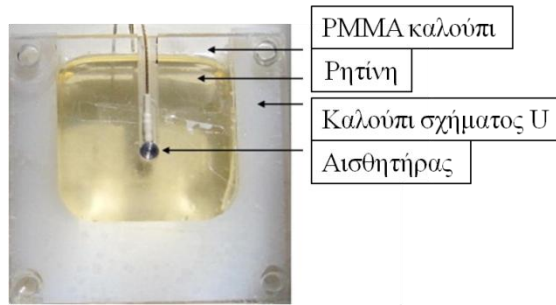
σωλήνων άνθρακα που χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη της διασποράς ήταν 0.5% κ.β.

3.2.2 Χαρακτηριστικά μετρήσεων

Κατά τη διαδικασία παρακολούθησης του πολυμερισμού της εποξειδικής ρητίνης με τη χρήση υπερήχων, πραγματοποιήθηκε μετάδοση υπερηχητικών κυμάτων μέσω του πάχους του υλικού κατά τη διάρκεια της διαδικασίας πολυμερισμού η οποία οδήγησε στην υαλοποίηση της. Λόγω του γεγονότος ότι η μετάδοση των υπερήχων μπορεί να εφαρμοστεί έμμεσα, η επαφή μεταξύ της ρητίνης και των δύο αισθητήρων δεν κρίθηκε απαραίτητη, παρέχοντας έτσι έναν πραγματικά μη παρεμβατικό και οικονομικό τρόπο για τη μέτρηση του βαθμού ολοκλήρωσης της αντίδρασης πολυμερισμού [71]. Οι διάφορες φάσεις της διαδικασίας πολυμερισμού ταυτίστηκαν με διακριτές παραμέτρους που χαρακτηρίζουν το διαδιδόμενο κύμα. Ο βαθμός ολοκλήρωσης της διαδικασίας πολυμερισμού καθορίστηκε μέσω της ασύμπτωτης συμπεριφοράς των μελετώμενων παραμέτρων. Η διάδοση των υπερήχων εξαρτάται άμεσα από τις συγκεκριμένες ιδιότητες του υλικού. Ειδικότερα η δυσκαμψία του συνδέεται άμεσα με την ταχύτητα του κύματος και το ιξώδες σχετίζεται με την ενέργεια διάδοσης του.

Οι αισθητήρες που χρησιμοποιήθηκαν αποτελούνταν από ένα ζεύγος τυπικών πιεζοηλεκτρικών αισθητήρων ακουστικής εκπομπής (Pico της εταιρίας Physical Acoustic Corporation) σε διάταξη πομπού – δέκτη. Οι αισθητήρες που χρησιμοποιήθηκαν είχαν ευαισθησία σε ένα ευρύ φάσμα συχνοτήτων, από 50 kHz έως 800 kHz. Χαρακτηριστική απεικόνιση της διαδικασίας φαίνεται στο παρακάτω **Σχήμα 3.8**.

Ο αισθητήρας που χρησιμοποιούνταν σαν πομπός ήταν συνδεδεμένος σε μία γεννήτρια παλμών (AFG 3102 της εταιρίας Tektronix), η οποία παρήγαγε έναν παλμό συχνότητας 500 Hz σε σταθερό χρονικό διάστημα 30 δευτερόλεπτα.. Το ηλεκτρικό σήμα μετατρέποταν σε ελαστικό κύμα από τον μετατροπέα (πομπό) ο οποίος ήταν συζευγμένος με το εξωτερικό καλούπι. Έτσι το κύμα, διαδιδόμενο μέσω του εξωτερικού καλουπιού, περνούσε στο στρώμα της ρητίνης, και φτάνοντας στο απέναντι τοίχωμα μετατρέπονταν εκ νέου σε ηλεκτρικό σήμα. Οι δύο αισθητήρες ήταν συγχρονισμένοι έτσι ώστε τη στιγμή που στον πομπό δημιουργούνταν ένα κύμα, ο δέκτης ήταν ρυθμισμένος να ξεκινήσει τη διαδικασία λήψης. Με το τέλος της διαδικασίας, η οποία είχε διάρκεια 200 λεπτά, τα δεδομένα επεξεργάστηκαν με τη χρήση ενός αλγορίθμου σε περιβάλλον Matlab, με σκοπό την εξαγωγή των τιμών της ταχύτητας του υπερήχου αλλά και του εύρους του.



Σχήμα 3.8 Απεικόνιση πειραματικής διάταξης [12]

Όπως είναι γνωστό, τα υγρά υποστηρίζουν την διάδοση διαμηκών κυμάτων λόγω της συμπιεστότητας που παρουσιάζουν. Η ταχύτητα διάδοσης δίνεται από την **Εξίσωση 3.11**, γνωστή και σαν εξίσωση Newton – Laplace.

$$V_L = \sqrt{\frac{K}{\rho}} \quad (3.11)$$

Όπου:

V_L : είναι η ταχύτητα διάδοσης του κύματος

K : είναι το μέτρο συμπιεστότητας του μέσου διάδοσης

ρ : είναι η πυκνότητα του μέσου διάδοσης

Με το πέρας της διαδικασίας πολυμερισμού, η εποξειδική ρητίνη έχει μετατραπεί σε ένα υαλώδες στερεό. Σαν αποτέλεσμα, η ταχύτητα διάδοσης των διαμηκών κυμάτων δίνεται από τη σχέση που περιγράφεται στην **Εξίσωση 3.12**.

$$V_L = \sqrt{\frac{E(1-\nu)}{\rho(1-\nu)(1-2\nu)}} \quad (3.12)$$

Όπου:

V_L : είναι η ταχύτητα διάδοσης του κύματος

E : είναι το μέτρο ελαστικότητας του μέσου διάδοσης

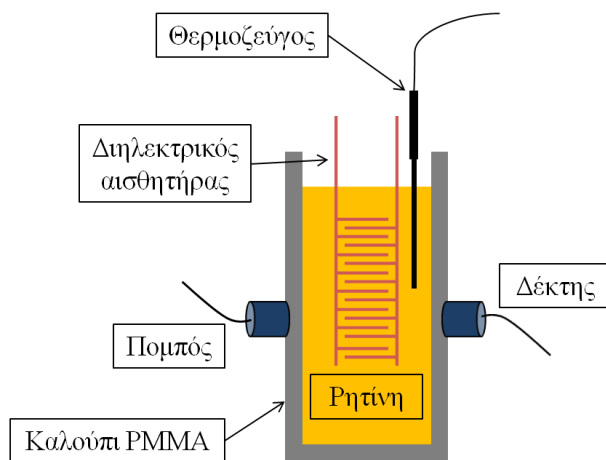
ρ : είναι η πυκνότητα του μέσου διάδοσης

ν : είναι ο λόγος Poisson του μέσου διάδοσης

Μετρώντας το χρόνο διάδοσης του κύματος μέσα από τη διάταξη και έχοντας ήδη υπολογίσει το χρόνο που απαιτείται για τη διάδοση του από τα δύο τοιχώματα του καλουπιού, υπολογίστηκε ο χρόνος που απαιτούνταν για το κύμα να διαδοθεί εντός του πάχους του εξεταζομένου υλικού. Χρησιμοποιώντας τις **Εξισώσεις 3.11** και **3.12** και γνωρίζοντας τα χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες της ρητίνης που χρησιμοποιήθηκε υπολογίστηκε η ταχύτητα διάδοσης του υπερήχου.

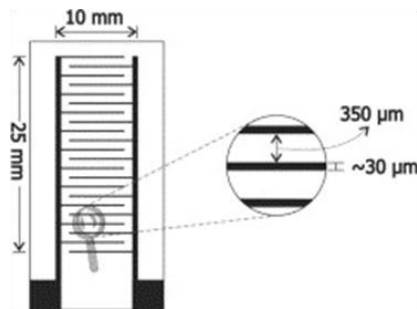
Εκτός από την ταχύτητα διάδοσης των κυμάτων, υπολογίστηκε και το εύρος του διαδιδόμενου κύματος, το οποίο υπολογίστηκε από τη μέτρηση ενέργειας μετάδοσης του κύματος. Κατά τη διάρκεια παρακολούθησης της συμπεριφοράς συστημάτων των οποίων οι ιδιότητες είναι εξαρτώμενες από το χρόνο, η μέτρηση παραμέτρων που σχετίζονται με την ενέργεια, όπως το εύρος, μπορεί να δώσουν σημαντικές πληροφορίες λόγω του γεγονότος ότι διάφορες μεταβολές στη μικροδομή των υλικών μπορούν να συσχετιστούν άμεσα με την ικανότητα διάδοσης των κυμάτων μέσω αυτών.

Οι διηλεκτρικές μετρήσεις κατά τη διαδικασία παρακολούθησης του πολυμερισμού πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση ενός Διηλεκτρικού Θερμικού Αναλυτή της εταιρίας ADVICE – DETA SCOPE (Advanced Dielectric Thermal Analysis System by Advice – Deta Scope).



Σχήμα 3.9 Πειραματική διάταξη παράλληλης μέτρησης διάδοσης υπερήχων και διηλεκτρικών ιδιοτήτων

Οι αισθητήρες που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των διηλεκτρικών μετρήσεων ήταν του τύπου GIA της εταιρίας Pearson Panke Ltd. Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των αισθητήρων απεικονίζονται στο **Σχήμα 3.10**. Οι αισθητήρες αποτελούνταν από παράλληλα ηλεκτρόδια χαλκού τύπου χτένας πάνω σε ένα πορώδες υπόστρωμα πολυμερικού υλικού. Η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων ήταν 350 μm ενώ το πλάτος του κάθε ηλεκτροδίου ήταν 30 μm . Η τάση διέγερσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν της τάξεως των 10 V. Τέλος, διεξήχθησαν σαρώσεις μεταξύ δύο τιμών συχνοτήτων (10 Hz και 100 kHz) σε 12 διαφορετικές τιμές συχνοτήτων με τη διάρκεια της κάθε σάρωσης να είναι περίπου 20 δευτερόλεπτα.



Σχήμα 3.10 Χαρακτηριστικά αισθητήρα GIA τύπου χτένας [72]

Ο αισθητήρας τοποθετήθηκε με τέτοιο τρόπο εντός του καλουπιού ώστε να μην βρίσκεται στη διαδρομή μεταξύ του πομπού και του δέκτη, (είχαν τοποθετηθεί σε αντικριστές θέσεις εξωτερικά του καλουπιού), για να μην επηρεάζει τη διάδοση του υπερήχου. Τέλος χρησιμοποιήθηκε ένα θερμοζεύγος τύπου J (J Type thermocouple), το οποίο εμβαπτίστηκε απευθείας εντός της ρητίνης για την συνεχή καταγραφή της θερμοκρασίας. Ολόκληρη η διάταξη ήταν τοποθετημένη σε κλίβανο ο οποίος ήταν ρυθμισμένος στους 60 °C, θερμοκρασία που αποτελεί και τη θερμοκρασία πολυμερισμού της συγκεκριμένης ρητίνης, **Σχήμα 3.11.**



Σχήμα 3.11 Πειραματική διάταξη στον κλίβανο

Για την αποφυγή μεταβολών του πάχους του χώρου στον οποίο τοποθετούνταν η ρητίνη, είχε καθοριστεί εξ' αρχής να είναι 5 mm από το πάχος του καλουπιού σχήματος U, χρησιμοποιήθηκαν δύο σφιγκτήρες ώστε να επιτευχθεί ίδια πίεση σε ολόκληρη την επιφάνεια του καλουπιού.

Πριν την έγχυση του συστήματος ρητίνης – καταλύτη στο καλούπι μέτρησης, τα δύο συστατικά προθερμαίνονταν ξεχωριστά στη θερμοκρασία των 60 °C, για την αποφυγή θερμικού αιφνιδιασμού καθώς θα ερχόταν σε επαφή με τη διάταξη η οποία βρισκόταν ήδη στη θερμοκρασία αυτή.

Με το τέλος της διαδικασίας των μετρήσεων, τα δεδομένα χρησιμοποιήθηκαν αρχικά για την γραφική απεικόνιση της αγωγιμότητας του συστήματος και τις μεταβολές της κατά τη διαδικασία του πολυμερισμού. Η αγωγιμότητα του συστήματος υπολογίστηκε υποθέτοντας ένα ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα το οποίο συμπεριελάμβανε έναν πυκνωτή και μία αντίσταση σε παράλληλη σύνδεση. Η συνδεσμολογία αυτή χρησιμοποιήθηκε λόγω του γεγονότος ότι έχει εφαρμοστεί με επιτυχία για τον χαρακτηρισμό της συγκεκριμένης ρητίνης που χρησιμοποιήθηκε [73, 74].

Σε επόμενο στάδιο, και χρησιμοποιώντας τα δεδομένα που λάβαμε από το σύνολο των σαρώσεων σε διάφορες συχνότητες υπολογίσαμε το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της σύνθετης αντίστασης (Impedance) σύμφωνα με τις παρακάτω **Εξισώσεις 3.13** και **3.14**.

$$Z' = ABS \left(|Z| * \cos \left(\arg\{Z\} * \frac{\pi}{180} \right) \right) \quad (3.13)$$

$$Z'' = |Z| * \sin \left(\arg\{Z\} * \frac{\pi}{180} \right) \quad (3.14)$$

Όπου:

Z' : είναι το πραγματικό μέρος της σύνθετης αντίστασης

Z'' : είναι το φανταστικό μέρος της σύνθετης αντίστασης

$|Z|$: είναι το μέτρο της σύνθετης αντίστασης

$\arg\{Z\}$: είναι η φάση της σύνθετης αντίστασης

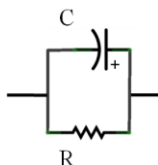
Με τη χρήση ενός προγράμματος εφαρμογής της μεθόδου ελαχίστων τετραγώνων (LEVM / LEVMW, Version 8.11, Copyright: James Ross Macdonald and Solartron Group Limited, 1999) και έχοντας σαν δεδομένα τις τιμές της συχνότητας, του πραγματικού και του φανταστικού μέρους της αντίστασης, εξαγάγαμε τις τιμές για τα δύο στοιχεία του ηλεκτρικού κυκλώματος.

Η διηλεκτρική απόκριση μιας τυπικής εποξειδικής ρητίνης εξαρτάται από τη σύνθετη διηλεκτρική σταθερά η οποία εμπεριέχει συνεισφορές τόσο από τον προσανατολισμό των ηλεκτρικών διπόλων όσο και από την κινητικότητα των ιόντων, **Εξίσωση 3.15**.

$$\mathcal{E}^* = \mathcal{E}_{dipolar}^* + \mathcal{E}_{ionic}^* \quad (3.15)$$

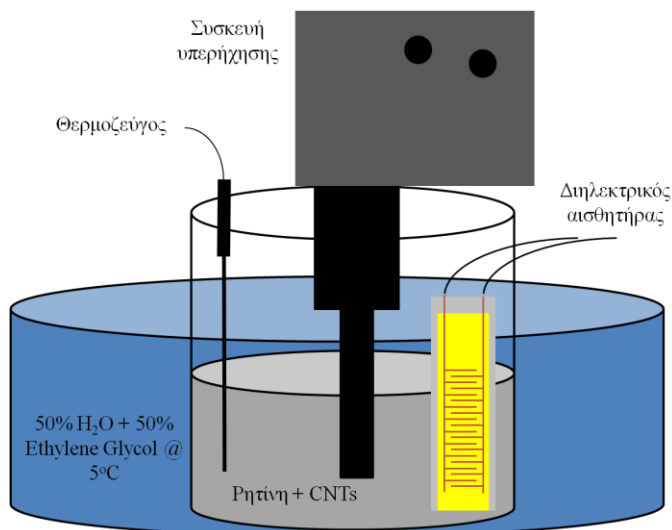
Παρά το γεγονός ότι οι προαναφερθείσες συνεισφορές συνιστούν ένα ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα με ξεχωριστούς κλάδους οι οποίοι πρέπει να λαμβάνονται υπόψη για όλα τα διακριτά είδη που προκαλούν

την εμφάνιση αγωγίμης κατάστασης, στην περίπτωση της εποξειδικής ρητίνης, το ισοδύναμο κύκλωμα απλοποιείται. Έτσι το κύκλωμα που χρησιμοποιήθηκε για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων στις δύο περιπτώσεις που περιγράφονται παραπάνω απεικονίζεται στο **Σχήμα 3.12**.



Σχήμα 3.12 Ηλεκτρικό κύκλωμα για την περιγραφή του πολυμερισμού της ρητίνης

Στη περίπτωση της παρακολούθησης της διαδικασίας διασποράς ΝΣΑ σε εποξειδική ρητίνη, ο διηλεκτρικός αισθητήρας τοποθετήθηκε μέσα στο χώρο που λάμβανε χώρο η υπερήχηση. Λόγω της παρουσίας της αγωγίμης φάσης των ΝΣΑ και για την αποφυγή της άμεσης επαφής τους με τα ηλεκτρόδια του διηλεκτρικού αισθητήρα, κάτι που θα οδηγούσε στην βραχυκύκλωση του, χρησιμοποιήθηκε ένα εξαιρετικά λεπτό επιφανειακό στρώμα πολυαμιδίου (Kapton film) με πάχος 0.025 mm το οποίο δεν επηρέαζε την ευαισθησία του.



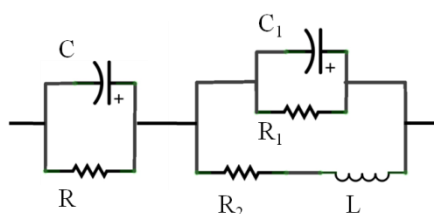
Σχήμα 3.13 Πειραματική διάταξη για την διασπορά νάνο-σωλήνων άνθρακα στην εποξειδική ρητίνη και την παρακολούθηση της διασποράς με την χρήση διηλεκτρικής φασματοσκοπίας

Στον ίδιο χώρο τοποθετήθηκε επίσης ένα θερμοζεύγος για την συνεχή καταγραφή της θερμοκρασίας. Η διαδικασία της υπερήχησης είχε διάρκεια συνολικά 2 ώρες. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα

πραγματοποιούνταν παύση της για την καταγραφή των δεδομένων της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας. Ο λόγος που γινόταν παύση και όχι συνεχή καταγραφή των δεδομένων ήταν για να μην υπάρχει παρεμβολή στα δεδομένα λόγω του υπερήχου. Με το τέλος της διαδικασίας υπερήχησης, κάνοντας χρήση των δεδομένων που λάβαμε από το σύνολο των σαρώσεων σε διάφορες συχνότητες υπολογίσαμε το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της σύνθετης αντίστασης (Impedance) σύμφωνα με τις **Εξισώσεις 3.13 και 3.14**.

Κάνοντας ξανά χρήση του προγράμματος εφαρμογής της μεθόδου ελαχίστων τετραγώνων (LEVM / LEVMW, Version 8.11, Copyright: James Ross Macdonald and Solartron Group Limited, 1999) και έχοντας σαν δεδομένα τις τιμές της συχνότητας, του πραγματικού και του φανταστικού μέρους της αντίστασης, εξαγάγαμε τις τιμές για τα τέσσερα στοιχεία του ηλεκτρικού κυκλώματος που ακολουθεί. Το κύκλωμα που χρησιμοποιήθηκε για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων στις δύο περιπτώσεις που περιγράφονται παραπάνω απεικονίζεται στο **Σχήμα 3.14**.

Το παράλληλο κύκλωμα C – R αντιστοιχεί στο επιφανειακό στρώμα του πολυαμιδίου. Οι τιμές των δύο στοχεύων του ελήφθησαν από μετρήσεις πριν ο αισθητήρας τοποθετηθεί στην εποξειδική ρητίνη και παρέμειναν σταθερές καθ' όλη τη διάρκεια επεξεργασίας των αποτελεσμάτων. Ο λόγος που το κύκλωμα αυτό προηγείται του κυρίως κυκλώματος που περιγράφει τη διαδικασία βασίζεται στην πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε καθώς οι δυναμικές γραμμές πριν διεισδύσουν στο στρώμα της εποξειδικής ρητίνης με τους ΝΣΑ, περνούν από το λεπτό επιφανειακό στρώμα του πολυαμιδίου.



Σχήμα 3.14 Ηλεκτρικό κύκλωμα για την περιγραφή την παρακολούθηση της διασποράς νάνο-σωλήνων άνθρακα

Η διηλεκτρική απόκριση του συστήματος εποξειδικής ρητίνης και ΝΣΑ διέπεται από τη συνεισφορά των αγώγιμων συσσωματωμάτων των ΝΣΑ και από τις περιοχές της ρητίνης οι οποίες δρουν σαν διεπιφάνειες μεταξύ τους. Έτσι κρίνεται απαραίτητο να ληφθεί υπόψη η συνεισφορά της εποξειδικής ρητίνης με τη χρήση του παράλληλου κυκλώματος $C_1 - R_1$, που είναι ανάλογο του κυκλώματος που χρησιμοποιήθηκε για την περιγραφή του πολυμερισμού της και σχετίζεται κυρίως με την ιοντική συνεισφορά.

Ο κλάδος με τη συνδεσμολογία σε σειρά της αντίστασης R_2 και του πηνίου L αντιστοιχεί στην συνεισφορά της νανοφάσης. Το στοιχείο αδράνειας ή αυτεπαγωγής L συσχετίζεται άμεσα με τη

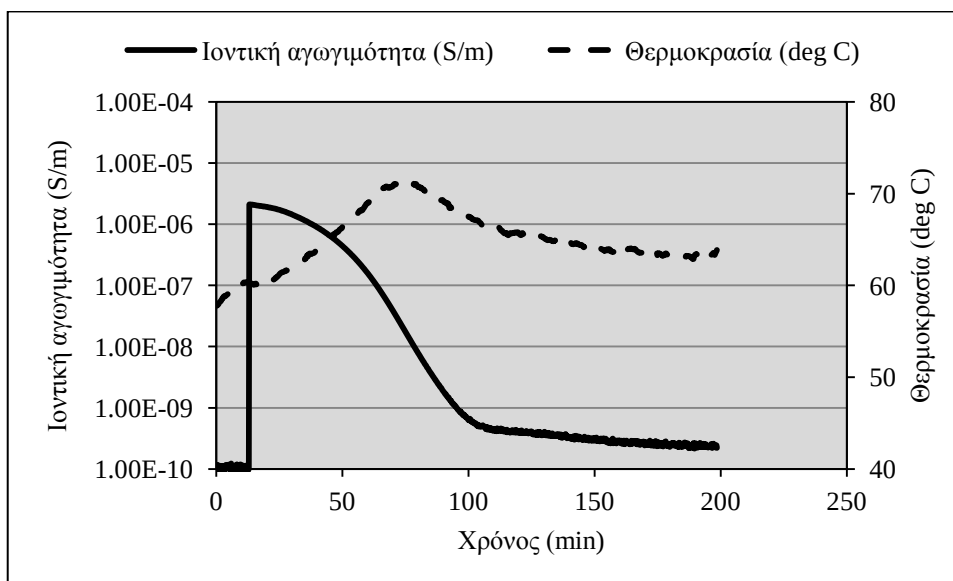
αγωγιμότητα του συστήματος καθώς η διασπορά φτάνει σε ένα κρίσιμο σημείο και η τιμή της αντίστασης R_2 σχετίζεται με την αγωγιμότητα που έχει επιτευχθεί.

3.3 Αποτελέσματα – Ανάλυση

Πολυμερισμός εποξειδικής ρητίνης

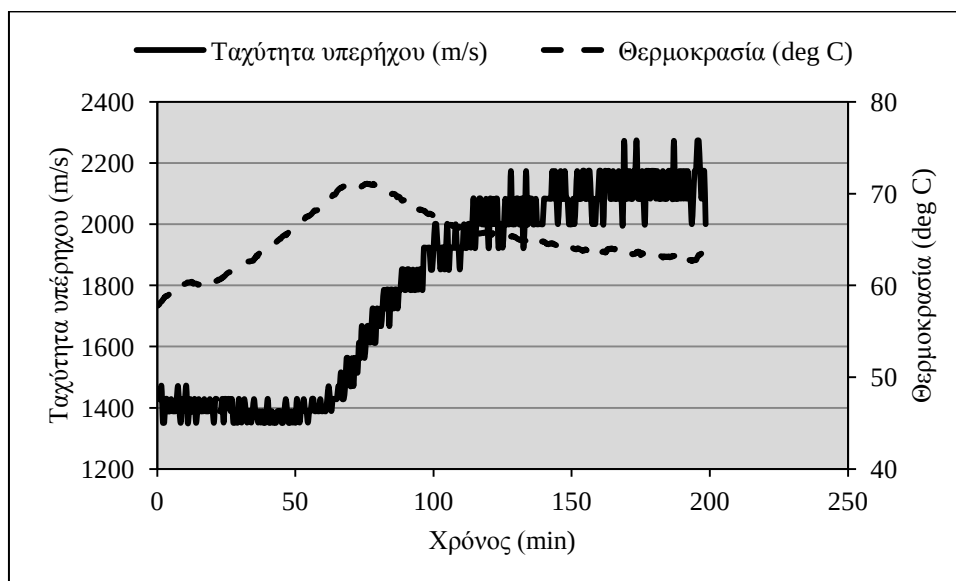
Η ιοντική αγωγιμότητα των εποξειδικών ρητινών είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των ελεύθερων φορέων αγωγιμότητας (iónτων) και της κινητικότητας τους. Στην περίπτωση της κατηγορίας αυτής των υλικών, ο αριθμός των ελευθέρων íόντων δεν μεταβάλλεται κατά τη διαδικασία του πολυμερισμού, όπως και ο συνολικός αριθμός τους. Έτσι, οποιαδήποτε μεταβολή στην τιμή της ιδιότητας αυτής συνεπάγεται και μεταβολή της κινητικότητας των φορέων.

Στο **Γράφημα 3.1** απεικονίζεται η ιοντική αγωγιμότητα και η θερμοκρασία συναρτήσει του χρόνου έκθεσης του συστήματος σε υψηλή θερμοκρασία. Όπως έχει προαναφερθεί, τόσο η ρητίνη όσο και ο καταλύτης είχαν προθερμανθεί πριν την τελική ανάμιξη τους και την έγχυση τους στο καλούπι πολυμερισμού. Λόγω του γεγονότος αυτού δεν παρατηρείται μεγάλη μεταβολή της θερμοκρασίας στο εσωτερικό του καλουπιού μετά την έγχυση του συστήματος (περίπου μετά από 12 λεπτά) από την αρχή της καταγραφής των δεδομένων. Με μία πρώτη ματιά παρατηρείται μία απότομη αύξηση της τιμής της αγωγιμότητας κατά περίπου τέσσερις τάξεις μεγέθους. Στο σημείο αυτό το σύστημα βρίσκεται στην κατάσταση χαμηλότερου ιξώδους. Μετά το σημείο αυτό παρατηρείται μία πτώση της τιμής της αγωγιμότητας η οποία σημαίνει ότι η διαδικασία του πολυμερισμού έχει ξεκινήσει λόγω της υψηλής θερμοκρασίας και το υλικό τείνει να μεταβεί προς την υαλώδη κατάσταση του. Όπως έχει αναφερθεί η μείωση αυτή οφείλεται στον περιορισμό της κινητικότητας των φορέων αγωγιμότητας. Μετά το πέρας περίπου μίας ώρας από την στιγμή που το σύστημα εγχύθηκε στο καλούπι παρατηρείται η μέγιστη τιμή της θερμοκρασίας. Η αύξηση αυτή οφείλεται στην ισχυρά εξώθερμη αντίδραση που συμβαίνει στο εσωτερικό της ρητίνης. Το τέλος της διαδικασίας της εξώθερμης αντίδρασης συμπίπτει με το σημείο όπου στην καμπύλη αγωγιμότητας παρατηρείται αλλαγή της κλίσης της (περίπου στα 75 λεπτά), το οποίο χαρακτηρίζει το σημείο μετάβασης του συστήματος σε κατάσταση γέλης, (gel point). Η παρατήρηση αυτή ενισχύεται από το γεγονός ότι μετά το σημείο αυτό η αγωγιμότητα τείνει να σταθεροποιηθεί, κατάσταση που υποδηλώνει ότι η αντίδραση στο εσωτερικό της ρητίνης έχει ολοκληρωθεί σε μεγάλο βαθμό. Πιθανή συνέχιση της αντίδρασης πολυμερισμού θα οδηγούσε εκ νέου σε αύξηση της θερμοκρασίας λόγω της εξώθερμης αντίδρασης κάτι που θα εκδηλωνόταν και με αύξηση της αγωγιμότητας λόγω αυξημένης κινητικότητας των φορέων.



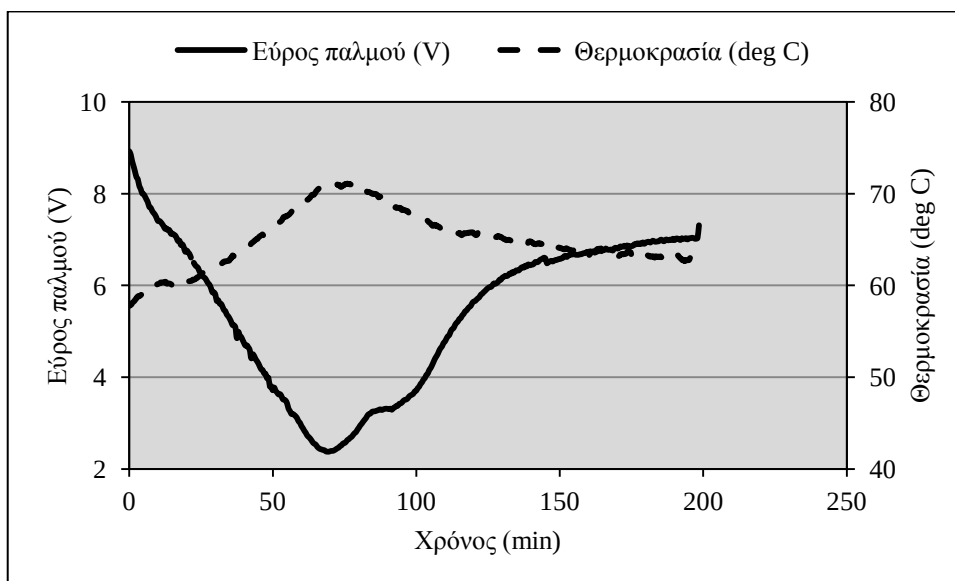
Γράφημα 3.1 Ιοντική αγωγιμότητα και θερμοκρασία συναρτήσει του χρόνου πολυμερισμού

Στο **Γράφημα 3.2** απεικονίζεται η ταχύτητα του υπερήχου συναρτήσει του χρόνου πολυμερισμού του συστήματος. Μετά την έγχυση του συστήματος στο καλούπι παρατηρείται μία μικρή πτώση της ταχύτητας διάδοσης μέχρι τη χρονική στιγμή στην οποία τα πρώτα στάδια της εξώθερμης αντίδρασης αρχίζουν να λαμβάνουν χώρα. Σε παρόμοια μελέτη, έχει αναφερθεί ότι κατά τον βουλκανισμό ελαστομερών η αρχική πτώση της ταχύτητας αποδίδεται στην αποσκλήρυνση (softening) λόγω απότομης αύξησης της θερμοκρασίας [75]. Μετά το σημείο αυτό παρατηρείται μία αυξητική τάση στην τιμή της ταχύτητας του υπερήχου με φθίνοντα ρυθμό μέχρι το σημείο όπου τείνει ασυμπτωτικά στη μέγιστη τιμή της, σημείο στο οποίο μπορεί να ειπωθεί ότι για τη συγκεκριμένη στοιχειομετρία που χρησιμοποιήθηκε η αντίδραση πολυμερισμού έχει τερματιστεί. Η αρχική τιμή της ταχύτητας που μετρήθηκε ήταν 1400 m/s ενώ η τελική τιμή της 2200 m/s. Η απότομη αύξηση της θερμοκρασίας που παρατηρείται αμέσως μετά την έγχυση του συστήματος στο καλούπι, μέχρι τη μέγιστη τιμή της, προκάλεσε μείωση του αρχικού ιξώδους του υλικού και μεταβολή στο μέτρο συμπιεστότητας του στην υγρή φάση, κάτι που οδήγησε στην αύξηση της ικανότητας διάδοσης μέσω αυτού και μικρή μείωση της ταχύτητας διάδοσης. Με τη συνέχιση της διαδικασίας του πολυμερισμού παρατηρείται αύξηση της ταχύτητας διάδοσης με τη μέγιστη τιμή της να επέρχεται στο σημείο μετάβασης του συστήματος σε κατάσταση γέλης, (gel point). Αυτό συμβαίνει διότι με την συνέχιση της αντίδρασης πολυμερισμού το σύστημα μεταβαίνει από την υγρή κατάσταση στην υαλώδη η οποία χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερο μέτρο συμπιεστότητας, ιδιότητα η οποία συνδέεται άμεσα με την ταχύτητα διάδοσης των υπερήχων, **Εξίσωση 3.11**.



Γράφημα 3.2 Ταχύτητα υπερήχου και θερμοκρασία συναρτήσει του χρόνου πολυμερισμού

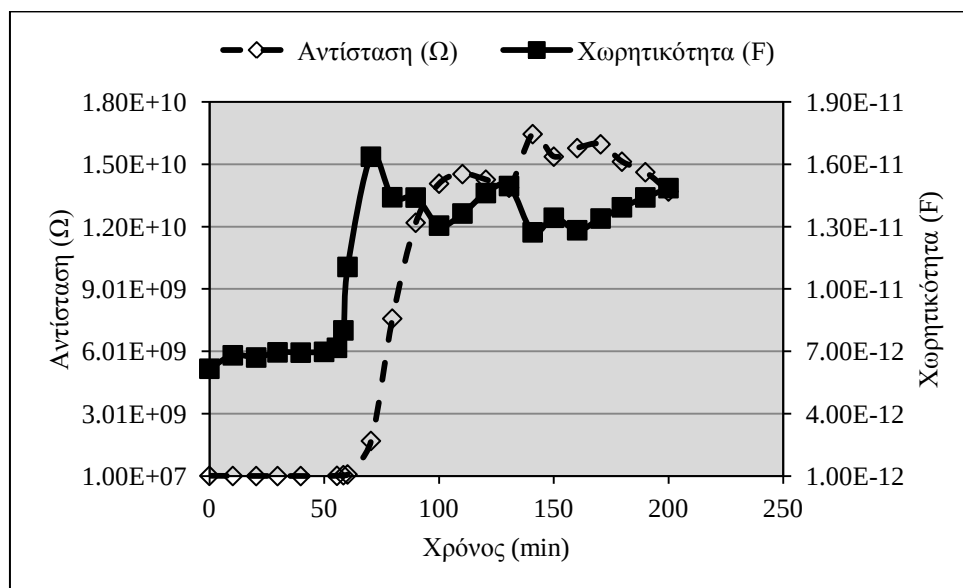
Τέλος, σημαντικές πληροφορίες για την μικροδομή του συστήματος μπορούν να ληφθούν και από την καταγραφή του εύρους του παλμού, ιδιότητα που απεικονίζεται στο **Γράφημα 3.3**. Στην τιμή του εύρους του παλμού παρατηρείται μία απότομη πτώση από τη χρονική στιγμή έγχυσης του συστήματος στο καλούπι μέχρι και το σημείο στο οποίο παρατηρείται η μέγιστη τιμή της θερμοκρασίας λόγω της ισχυρά εξώθερμης αντίδρασης. Η πτώση αυτή είναι άμεση εξάρτηση της μείωσης του ιξώδους του υλικού όσο πλησιάζει στην κατάσταση χαμηλότερου ιξώδους. Στη γενικότερη περίπτωση, η μείωση αυτή θα μπορούσε να αποδοθεί σε φαινόμενα σκέδασης και απόσβεσης. Το σύστημα όμως το οποίο μελετάται δεν εμπεριέχει κανένα διακριτό συστατικό / φάση η οποία σε άλλη περίπτωση θα μπορούσε να δράσει σαν σκεδαστής, έτσι αυτή η μείωση του εύρους μπορεί να άμεσα να αποδοθεί στην αύξηση του ιξώδους του υλικού. Όπως μπορεί να σημειωθεί, η χρονική στιγμή στην οποία παρατηρείται η ελάχιστη τιμή του εύρους αντιστοιχεί στο σημείο στο οποίο επετεύχθη η μέγιστη θερμοκρασία, κάτι που αποδεικνύει ότι η αύξηση του ιξώδους αποτελεί τον κυρίαρχο μηχανισμό εξασθένησης του παλμού. Μία δεύτερη σημαντική παρατήρηση αποτελεί η ύπαρξη ενός σημείου παύσης της αυξητικής τάσης του εύρους παλμού, το οποίο εμφανίζεται αμέσως μετά το σημείο ελάχιστης τιμής. Το σημείο αυτό μπορεί να συσχετιστεί με το σημείο μετάβασης του συστήματος σε κατάσταση γέλης, (gel point), σύμφωνα με την καμπύλη της αγωγιμότητας, **Γράφημα 3.1**, καθώς τα δύο φαινόμενα λαμβάνουν χώρα την ίδια χρονική στιγμή.



Γράφημα 3.3 Εύρος παλμού και θερμοκρασία συναρτήσει του χρόνου πολυμερισμού

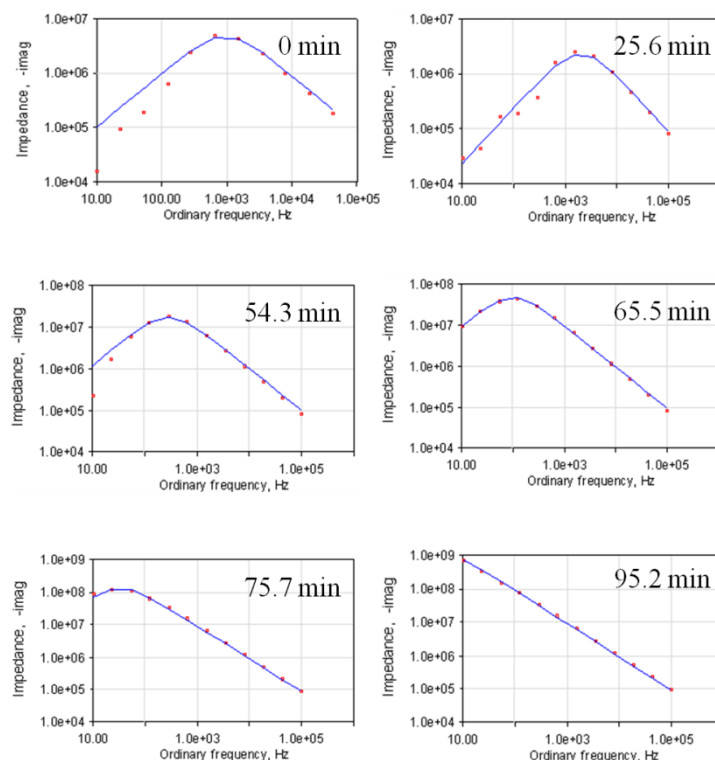
Στο **Γράφημα 3.4** απεικονίζονται οι τιμές της αντίστασης και της χωρητικότητας του πυκνωτή για το ηλεκτρικό κύκλωμα που χρησιμοποιήθηκε, **Σχήμα 3.12**, για την μοντελοποίηση της συμπεριφοράς της εποξειδικής ρητίνης κατά το στάδιο του πολυμερισμού. Παρατηρείται ότι οι πρώτες μεταβολές που παρατηρούνται στις τιμές και των δύο μεγεθών μέχρι το σημείο στο οποίο παρατηρείται η αρχή της αντίδρασης πολυμερισμού είναι αμελητέες. Όσον αφορά την τιμή της χωρητικότητας του πυκνωτή, μέχρι τη στιγμή έναρξης της εξώθερμης αντίδρασης, παρατηρείται μία μικρή αύξηση της τιμής της η οποία συνδέεται με τη διηλεκτρική συμπεριφορά που παρουσιάζει η ρητίνη. Μετά το σημείο αυτό και καθώς η αντίδραση πολυμερισμού τείνει να ολοκληρωθεί, παρατηρείται μία αύξηση της χωρητικότητας κατά μία τάξη μεγέθους φτάνοντας σε ένα επίπεδο τιμών στο οποίο διατηρείται μέχρι το τέλος της διαδικασίας. Η αύξηση αυτή οφείλεται στην επιτυχή πόλωση που επέρχεται στον αισθητήρα καθώς το σύστημα τείνει προς την υαλώδη κατάσταση του λόγω της σταδιακής ακινητοποίησης της δομής.

Τα αποτελέσματα είναι παρόμοια και για την συμπεριφορά της αντίστασης. Μέχρι το σημείο έναρξης της αντίδρασης πολυμερισμού παρατηρείται μία μικρή αύξηση της τιμής της. Από το σημείο αυτό και μέχρι τον τερματισμό του πολυμερισμού η τιμή της αυξάνεται κατά τρεις τάξεις μεγέθους. Το αποτέλεσμα αυτό είναι σε συμφωνία και με την τιμή της αγωγιμότητας που αναφέρθηκε παραπάνω, στην τιμή της οποίας παρατηρήθηκε μία πτώση κατά τρεις τάξεις μεγέθους από το σημείο του μέγιστου ιξώδους μέχρι τον τερματισμό της διαδικασίας. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στον περιορισμό της κίνησης των φορέων αγωγιμότητας καθώς το υλικό πλησιάζει την υαλώδη κατάσταση.



Γράφημα 3.4 Τιμές αντίστασης και χωρητικότητας πυκνωτή του ισοδύναμου κυκλώματος για την περιγραφή του κύκλου πολυμερισμού της εποξειδικής ρητίνης

Στις εικόνες του **Γραφήματος 3.5** που ακολουθεί απεικονίζονται οι τιμές του φανταστικού μέρους της σύνθετης αντίστασης σε διάφορες χρονικές στιγμές της διαδικασίας πολυμερισμού. Οι τιμές του μεγέθους αυτού αποτελούν χαρακτηριστικό γνώρισμα της ύπαρξης ενός μηχανισμού μετανάστευσης φορέων αγωγιμότητας το οποίο εκδηλώνεται ως ύπαρξη ενός μεγίστου της καμπύλης σε τιμές ενδιάμεσων συχνοτήτων [30, 61]. Με την πρόοδο του πολυμερισμού, το μέγιστο των καμπυλών μεταπίπτει σε χαμηλότερες τιμές συχνοτήτων και σε υψηλότερες τιμές αντίστασης. Η μικρή αύξηση στην τιμή της συχνότητας στην οποία παρατηρείται η μέγιστη τιμή του φανταστικού μέρους της σύνθετης αντίστασης από την έναρξη της διαδικασίας (0 min), μέχρι το πρώτο σημείο καταγραφής (25.6 min), πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι το υλικό κατά το χρονικό αυτό διάστημα βρίσκεται σε κατάσταση χαμηλού ιξώδους, έτσι η κινητικότητα των φορέων αγωγιμότητας είναι αυξημένη. Στην τελευταία περίπτωση (95.2 min), παρατηρείται ότι η μέγιστη τιμή της ιδιότητας βρίσκεται εκτός των ορίων του γραφήματος. Η συμπεριφορά αυτή αποτελεί χαρακτηριστικό γνώρισμα του πολυμερισμού εποξειδικών ρητινών και αποδίδεται στο γεγονός ότι η κινητικότητα των φορέων αγωγιμότητας περιορίζεται λόγω του αυξημένου ιξώδους του συστήματος το οποίο επέρχεται από την αύξηση των σταυροδεσμών [35].



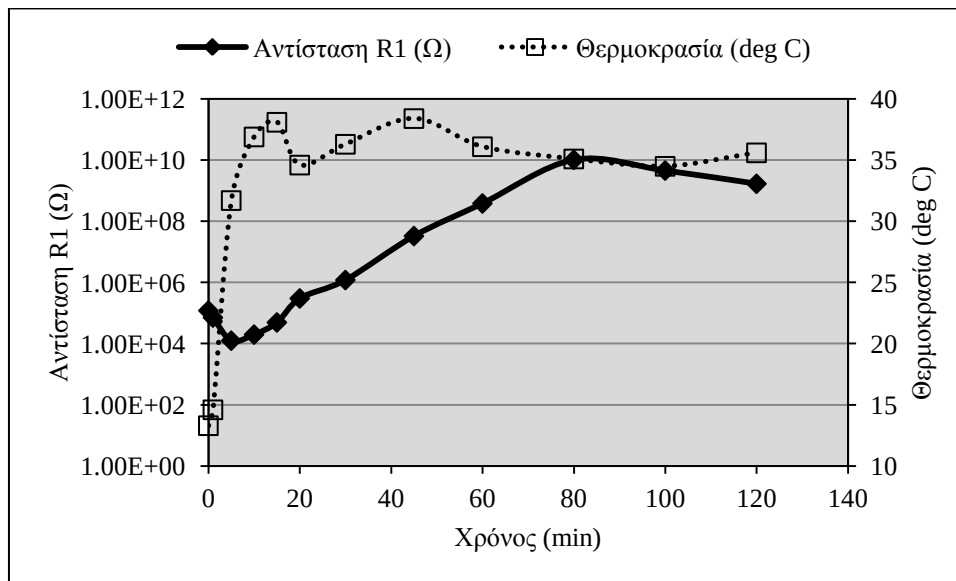
Γράφημα 3.5 Τιμές φανταστικού μέρους της σύνθετης αντίστασης σε διαφορετικούς χρόνους σάρωσης κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού της εποξειδικής ρητίνης

Παρακολούθηση διασποράς ΝΣΑ σε εποξειδική ρητίνη

Όπως έχει προαναφερθεί, για την μοντελοποίηση της διασποράς ΝΣΑ στην εποξειδική ρητίνη με τη χρήση ενός ηλεκτρικού κυκλώματος, χρησιμοποιήθηκε ένα δεύτερο ηλεκτρικό κύκλωμα σε σειρά παρόμοιο με αυτό που χρησιμοποιήθηκε για την μοντελοποίηση του πολυμερισμού της εποξειδικής ρητίνης. Τα στοιχεία που χρησιμοποιήθηκαν ήταν μία αντίσταση και ένας πυκνωτής συνδεδεμένοι σε σειρά, οι τιμές των οποίων αντιπροσωπεύουν τη συνεισφορά του επικαλυπτικού στρώματος (Kapton film) που χρησιμοποιήθηκε πάνω από τον διηλεκτρικό αισθητήρα προς αποφυγή της βραχυκύκλωσης του. Συγκεκριμένα, οι τιμές των δύο αυτών στοιχείων λήφθηκαν από σαρώσεις προτού τοποθετηθεί επάνω στον αισθητήρα το σύστημα ρητίνης – ΝΣΑ και οι τιμές τους ήταν:

R: $9.05 \times 10^4 \text{ Ohm}$

C: $1.5 \times 10^{-7} \text{ Farad}$



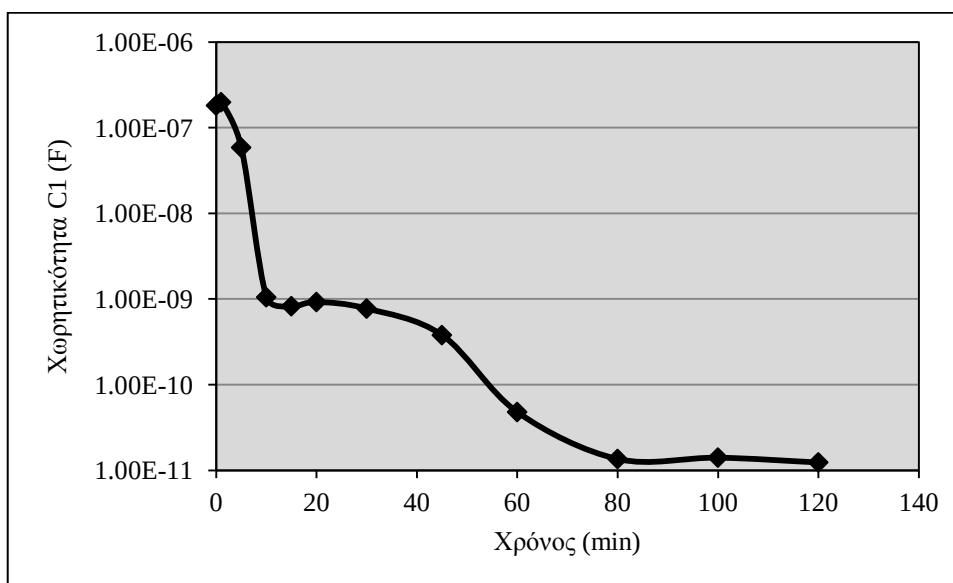
Γράφημα 3.6 Μεταβολή της τιμής της αντίστασης του παράλληλου κυκλώματος που σχετίζεται με τη συνεισφορά της ρητίνης και της θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου υπερήχησης

Στο **Γράφημα 3.6** απεικονίζεται η μεταβολή της αντίστασης που σχετίζεται με την συνεισφορά της εποξειδικής ρητίνης καθώς και η μεταβολή της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της διαδικασίας. Παρατηρείται ότι ακόμα και μετά από μικρή διάρκεια υπερήχησης η θερμοκρασία αυξάνεται απότομα και διατηρείται σε μία σταθερή τιμή μέχρι και το τέλος της διαδικασίας. Η τελική τιμή της σημειώνεται σε σχετικά χαμηλά επίπεδα, γεγονός που οφείλεται στο μεγάλο όγκο αδράνειας που χρησιμοποιήθηκε εξωτερικά για την προστασία του συστήματος από την υπερθέρμανση.

Όσον αφορά την αντίσταση, παρατηρείται μία σχετικά μικρή μείωση της τιμής της στα πρώτα στάδια και η αρχική τιμή της είναι κατά μία τάξη μεγέθους αυξημένη σε σχέση με αυτή που επιφέρει στο σύστημα η προσθήκη του προστατευτικού στρώματος στο αισθητήρα. Η αύξηση αυτή οφείλεται στην προσθήκη του στρώματος της ρητίνης η οποία παρά την παρουσία των ΝΣΑ παρουσιάζει διηλεκτρική συμπεριφορά λόγω της μη διασποράς της αγωγίμης φάσης στο στάδιο αυτό. Με περαιτέρω εξέλιξη της διαδικασίας παρατηρείται μία σταδιακή αύξηση της τιμής της κατά τέσσερις τάξεις μεγέθους, μέχρι τη σταθεροποίηση της στο τελικό στάδιο. Παρά το γεγονός ότι η συμπεριφορά της εποξειδικής ρητίνης και των ΝΣΑ αντιπροσωπεύεται από διαφορετικούς κλάδους του ηλεκτρικού κυκλώματος, οι φυσικές ιδιότητες της ρητίνης επηρεάζονται από την παρουσία της πρόσθετης φάσης των ΝΣΑ. Συγκεκριμένα, η εισαγωγή της νανοφάσης αυξάνει σημαντικά το ιξώδες ρητίνης με αποτέλεσμα τον περιορισμό της κινητικότητας των φορέων αγωγιμότητας. Ο περιορισμός αυτός αντικατοπτρίζεται από την αύξηση της αντίστασης.

Παράλληλα, μετά από διάφορες μετρήσεις που έχουν πραγματοποιηθεί για να αξιολογηθεί η συμπεριφορά της συγκεκριμένης ρητίνης σε διάφορες θερμοκρασίες, έχει παρατηρηθεί αύξηση της τιμής

της αντίστασης της από $6.42 \times 10^6 \text{ Ohm}$ σε $7.02 \times 10^{10} \text{ Ohm}$ με την αύξηση της θερμοκρασίας από 25°C στους 45°C . Το γεγονός αυτό, αν και παράδοξο λόγω του γεγονότος ότι είναι ευρέως γνωστό ότι η αντίσταση μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη δύο ανταγωνιστικών μηχανισμών αγωγιμότητας. Πέρα από την ιοντική αγωγιμότητα, υπάρχει και η αγωγιμότητα λόγω διπόλων. Η δεύτερη αυτή μορφή αγωγιμότητας ευνοείται από την αύξηση του ιξώδους, καθώς μία «παγωμένη» δομή ευνοεί τον προσανατολισμό και την ακινητοποίηση των διπόλων.

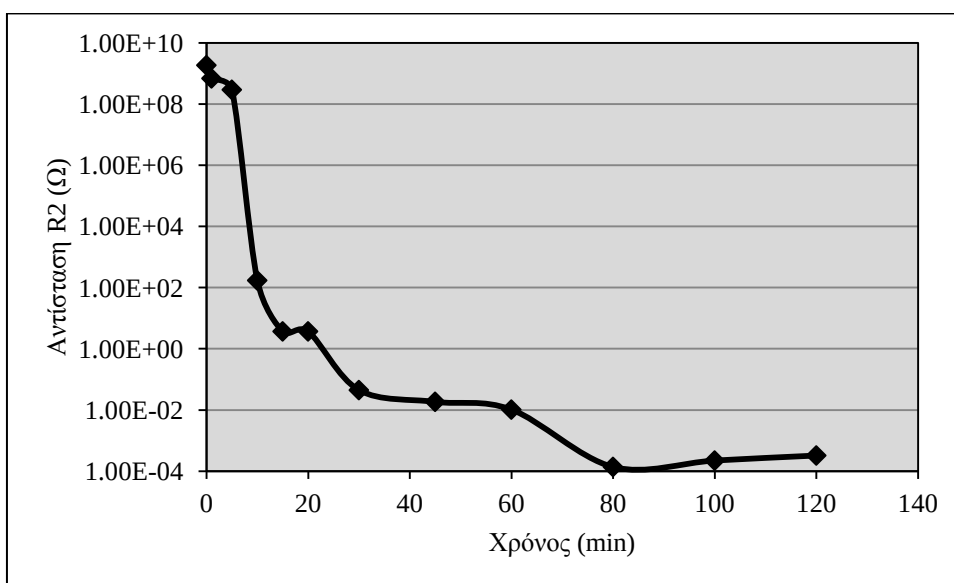


Γράφημα 3.7 Μεταβολή της τιμής της χωρητικότητας του πυκνωτή του παράλληλου κυκλώματος που σχετίζεται με τη συμπεριφορά της ρητίνης συναρτήσει του χρόνου υπερήχησης

Η μεταβολή της τιμής της χωρητικότητας του πυκνωτή που αντιστοιχεί στη συνεισφορά της εποξειδικής ρητίνης στο σύστημα απεικονίζεται στο **Γράφημα 3.7**. Όπως μπορεί εύκολα να παρατηρηθεί, από τα πρώτα στάδια της διαδικασίας παρατηρείται μία πτωτική τάση της ιδιότητας αυτής μέχρι την σταθεροποίηση της. Η ελάχιστη μεγαλύτερη αρχική τιμή της σε σχέση με την τιμή για το επιφανειακό προστατευτικό στρώμα οφείλεται στην διηλεκτρική φύση της ρητίνης. Η αύξηση της θερμοκρασίας έχει σαν αποτέλεσμα την ευκολότερη κινητικότητα των φορέων αγωγιμότητας με αποτέλεσμα την μείωση της πόλωσης του αισθητήρα από την ρητίνη. Οι διηλεκτρικές μετρήσεις καθαρής ρητίνης έχουν δείξει ότι η χωρητικότητα του πυκνωτή που σχετίζεται με τη συμπεριφορά της μειώνεται από $1.81 \times 10^{-10} \text{ Farad}$ σε $8.64 \times 10^{-14} \text{ Farad}$ με αύξηση της από 25°C στους 45°C . Έτσι, η διαφορά αυτή των τεσσάρων τάξεων μεγέθους επαληθεύεται και σε αυτήν την περίπτωση.

Στο **Γράφημα 3.8** απεικονίζεται η μεταβολή της τιμής της αντίστασης που συσχετίζεται με την συμπεριφορά των ΝΣΑ στην εποξειδική ρητίνη. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι με το πέρας της

διαδικασίας επιτυγχάνεται μια πολύ υψηλή τιμή αγωγής η οποία σχετίζεται άμεσα με την αγώγιμη φάση των ΝΣΑ και επιβεβαιώνεται από την πολύ χαμηλή τιμή της αντίστασης στο τελικό στάδιο. Επίσης οι τιμές της αντίστασης επιβεβαιώνουν και την επιτυχή πόλωση που επιτυγχάνεται στην επιφάνεια του αισθητήρα. Η διαδικασία αυτή ευνοείται από την διάταξη του, καθώς λόγω της επίπεδης γεωμετρίας του, η διαδικασία συσσώρευσης ιόντων στην επιφάνεια του διευκολύνεται. Για την αποφυγή αυτής της κατάστασης, δύο είναι οι πιθανοί μηχανισμοί. Ο πρώτος έχει να κάνει με την μεγάλη μείωση του ιξώδους του συστήματος, κάτι το οποίο δεν παρατηρήθηκε και επιβεβαιώνεται από τη τιμή της θερμοκρασίας η οποία αυξήθηκε αλλά όχι στα επίπεδα ώστε να παρατηρηθεί εξασθένιση του υλικού. Ο δεύτερος μηχανισμός αποτροπής του μηχανισμού πόλωσης έγκειται στην πολύ μεγάλη αύξηση της αγωγιμότητας του περιβάλλοντος των ΝΣΑ ώστε να έλκει τα φορτία από το επιφανειακό στρώμα που προκαλεί την πόλωση. Και αυτός ο μηχανισμός δεν παρατηρήθηκε καθώς η φάση της ρητίνης παρουσίασε υψηλή τιμή αντίστασης, όπως φαίνεται στο **Γράφημα 3.7**.

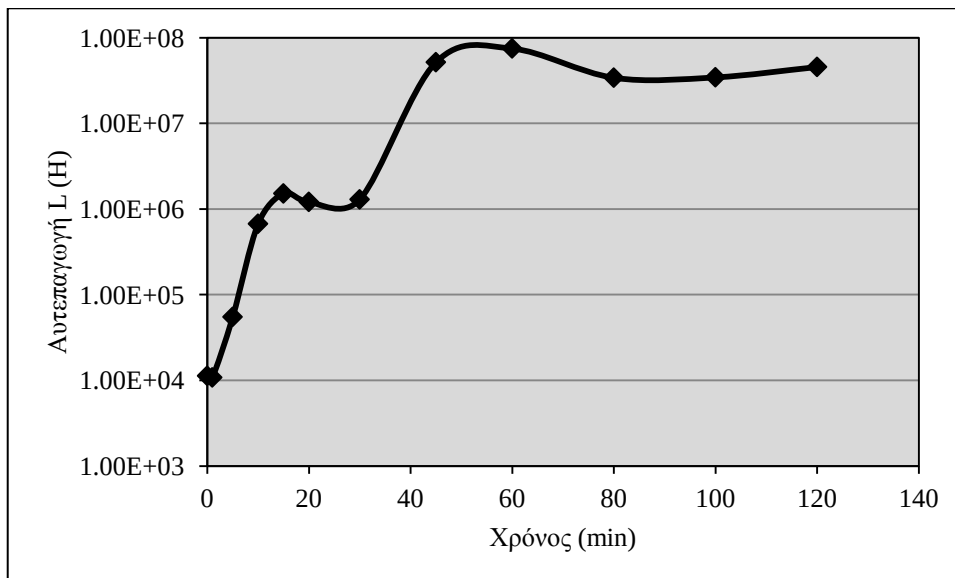


Γράφημα 3.8 Μεταβολή της τιμής της αντίστασης που σχετίζεται με τη συνεισφορά των νάνο-σωλήνων άνθρακα συναρτήσει του χρόνου υπερήχησης

Από την μορφή της καμπύλης θα μπορούσε να ειπωθεί ότι η διαδικασία της διασποράς θα μπορούσε να χωριστεί σε δύο στάδια. Το πρώτο επέρχεται περίπου μετά από 30 λεπτά υπερήχησης, σημείο στο οποίο παρατηρείται μία σταθεροποίηση της τιμής της αντίστασης και το δεύτερο στάδιο μετά από 80 λεπτά υπερήχησης.

Ανάλογη συμπεριφορά παρατηρείται και από την μορφή της καμπύλης του δεύτερου στοιχείου του ηλεκτρικού κυκλώματος που περιγράφει τη συμπεριφορά των νάνο-σωλήνων άνθρακα, **Γράφημα 3.9**.

Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, η σταθεροποίηση της τιμής της αυτεπαγωγής μετά από 80 λεπτά υπερήχησης είναι σε συμφωνία με την τιμή της αντίστασης όσον αφορά το τελικό στάδιο της διασποράς.

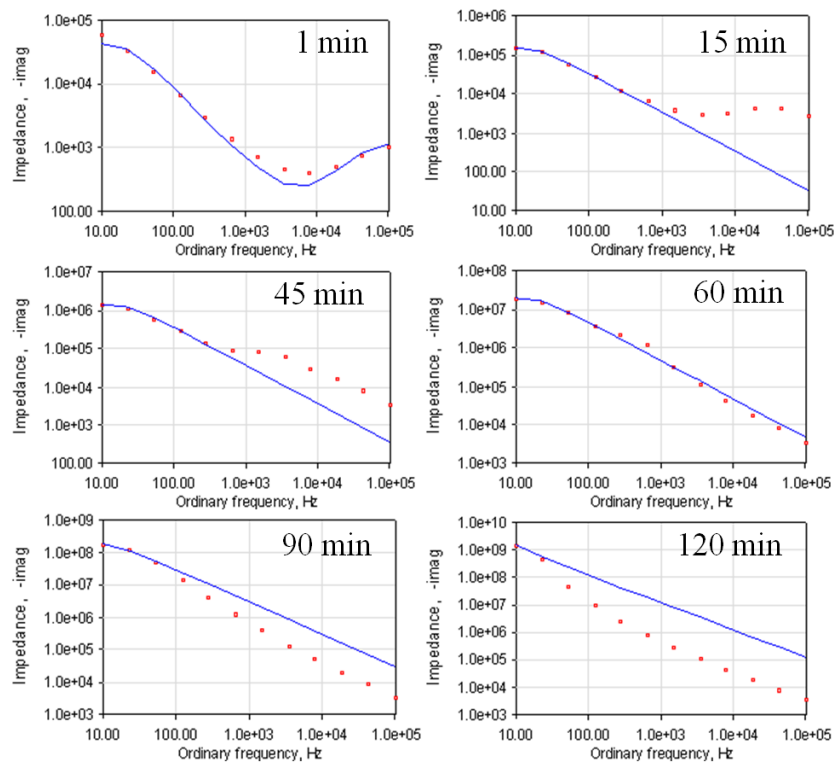


Γράφημα 3.9 Μεταβολή της τιμής της αυτεπαγωγής του πηνίου που σχετίζεται με τη συνεισφορά των νάνο-σωλήνων άνθρακα συναρτήσει του χρόνου υπερήχησης

Η συνεισφορά ενός πηνίου σε ένα ηλεκτρικό κύκλωμα εναλλασσόμενου ρεύματος περιγράφεται από τη δυνατότητα του να αποθηκεύει ενέργεια και να την αποδίδει στο σύστημα σταδιακά μέχρι τη μέγιστη τιμή της. Έτσι, παρατηρώντας την καμπύλη της αυτεπαγωγής, μπορούμε να αποφανθούμε ότι με την εμφάνιση της μέγιστης τιμής και με την σταθεροποίηση της μετά από περίπου μία ώρα έχει επιτευχθεί η μέγιστη αγωγιμότητα στο σύστημα. Αυτό προαπαιτεί την μείωση του μεγέθους των συσσωματωμάτων των ΝΣΑ για την αύξηση των αγωγίμων δρόμων μεταξύ τους και κατά συνέπεια καλύτερη διασπορά τους στο σύστημα της εποξειδικής ρητίνης.

Στις εικόνες του **Γραφήματος 3.10** απεικονίζονται τα φάσματα για την τιμή του φανταστικού μέρους της σύνθετης αντίστασης σε διάφορες χρονικές στιγμές της διαδικασίας υπερήχησης. Όπως μπορεί εύκολα να παρατηρηθεί, η ύπαρξη ενός δεύτερου σημείου αύξησης της τιμής της ιδιότητας (peak) είναι εμφανής, ιδιαίτερα στα πρώτα στάδια της διαδικασίας. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στη ύπαρξη μίας δεύτερης φάσης στο σύστημα (ΝΣΑ) και ενός δεύτερου μηχανισμού που χαρακτηρίζει τη διαδικασία, πέρα από αυτόν της πολυμερικής μήτρας, καθώς επίσης και στην εμφάνιση του μηχανισμού χαλάρωσης των ηλεκτρικών διπόλων [61]. Οι κορυφές τόσο της μέγιστης τιμής όσο και του δεύτερου σημείου αύξησης της, εμφανίζονται σε τιμές χαμηλότερες κατά μία τάξη μεγέθους από αυτές που χαρακτηρίζουν την εποξειδική ρητίνη, **Γράφημα 3.5**, κάτι που αποδίδεται στην υψηλότερη τιμή αγωγιμότητας που

παρουσιάζει το σύστημα σε σχέση με τη μη τροποποιημένη εποξειδική ρητίνη. Με την πρόοδο της υπερήχησης παρατηρείται μετάπτωση των μεγίστων σε υψηλότερες τιμές αλλά σε τιμές χαμηλότερης συχνότητας, καθώς και αυτές της δεύτερης κορυφής.



Γράφημα 3.10 Τιμές φανταστικού μέρους της σύνθετης αντίστασης σε διαφορετικούς χρόνους σάρωσης κατά τη διάρκεια της διασποράς νάνο-σωλήνων άνθρακα στην εποξειδική ρητίνη

3.4 Συμπεράσματα κεφαλαίου

Ο σκοπός του συγκεκριμένου κεφαλαίου ήταν σε πρώτο στάδιο η παρακολούθηση του κύκλου πολυμερισμού εποξειδικής ρητίνης με τη χρήση δύο τεχνικών μη καταστροφικού ελέγχου, της διάδοσης υπερήχων και της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας και σε δεύτερο στάδιο η παρακολούθηση και ο χαρακτηρισμός των διαφόρων σταδίων της διαδικασίας διασποράς νάνο-σωλήνων άνθρακα σε εποξειδική ρητίνη.

Στην πρώτη περίπτωση, η χρήση των δύο τεχνικών εφαρμόστηκε παράλληλα. Συγκεκριμένα διαμήκη υπερηχητικά κύματα διαδόθηκαν διαμέσου του πάχους σε ένα στρώμα εποξειδικής ρητίνης κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού της, ενώ ταυτόχρονα με τη χρήση ενός αισθητήρα διηλεκτρικής φασματοσκοπίας πραγματοποιήθηκε καταγραφή της συμπεριφοράς της ρητίνης ως προς τα διηλεκτρικά χαρακτηριστικά της. Επιπλέον, η χρήση απλού ηλεκτρικού κυκλώματος έλαβε χώρα με σκοπό την

μοντελοποίηση της συμπεριφοράς της ρητίνης. Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των διαφόρων σταδίων πολυμερισμού ήταν οι μεταβολές της ταχύτητας του υπερήχου, του εύρους παλμού και της αγωγιμότητα του συστήματος κατά τη διάρκεια της διαδικασίας.

Στην ταχύτητα του υπερήχου παρατηρήθηκε μία μικρή πτώση της τιμής της μετά την έγχυση στο καλούπι της εποξειδικής ρητίνης και κατά τη διάρκεια των πρώτων σταδίων πολυμερισμού, πριν την απότομη αύξηση της μέχρι το σημείο τερματισμού της αντίδρασης πολυμερισμού. Το σημείο στο οποίο παρατηρήθηκε η μέγιστη τιμή της συνέπεσε με το σημείο μετάβασης του συστήματος σε κατάσταση γέλης. Το εύρος του παλμού αντίθετα, παρουσίασε μία πτωτική τάση μέχρι το σημείο επίτευξης του μέγιστου ιξώδους του συστήματος. Η πτωτική αυτή τάση συνδέεται άμεσα με την εξασθένηση του υλικού. Η ελάχιστη τιμή του εύρους παρατηρήθηκε στο σημείο που επετεύχθη η μέγιστη θερμοκρασία, παρατήρηση που αποδεικνύει ότι η αύξηση του ιξώδους αποτελεί τον κυρίαρχο μηχανισμό εξασθένησης του συστήματος. Από το σημείο αυτό και μέχρι το τέλος της διαδικασίας παρατηρήθηκε μία αυξητική τάση της τιμής του με μία μικρή πύση στο σημείο το οποίο ταυτίζεται με το σημείο μετάβασης του συστήματος σε κατάσταση γέλης.

Η τιμή της ιοντικής αγωγιμότητας από την άλλη παρουσίασε τη μέγιστη τιμή της αμέσως μετά την έγχυση του συστήματος στο καλούπι, χρονική στιγμή στην οποία το σύστημα παρουσίασε το χαμηλότερο ιξώδες. Από το σημείο αυτό και με την εξέλιξη της διαδικασίας παρατηρήθηκε μία πτωτική τάση στην τιμή της η οποία οφείλεται στην περιορισμένη κινητικότητα των φορέων αγωγιμότητας καθώς το σύστημα μεταβαίνει σταδιακά προς την υαλώδη κατάστασή του. Η αλλαγή της κλίσης στην καμπύλη της αγωγιμότητας και η συνέχιση της ασύμπτωτης συμπεριφοράς της προς την τελική της τιμή ταυτίστηκε με το σημείο μετάβασης του συστήματος προς την υαλώδη κατάσταση. Επίσης η χρήση ενός απλού ηλεκτρικού κυκλώματος για την μοντελοποίηση της συμπεριφοράς τη ρητίνης εφαρμόστηκε επιτυχώς, καταδεικνύοντας τόσο το σημείο επίτευξης μέγιστου ιξώδους, όσο και το στάδιο τερματισμού της αντίδρασης πολυμερισμού. Ο συνδυασμός και των δύο μεθόδων κρίθηκε επιτυχής καθώς διάφορα στάδια της διαδικασίας πολυμερισμού εποξειδικής ρητίνης αναγνωρίστηκαν επιτυχώς όπως η έναρξη και ο τερματισμός της διαδικασίας πολυμερισμού, οι μεταβολές του ιξώδους καθώς και το στάδιο μετάβασης σε κατάσταση γέλης και στην υαλώδη κατάσταση μέσω της ασύμπτωτης συμπεριφοράς των μελετώμενων μεγεθών.

Στη δεύτερη περίπτωση, έγινε χρήση της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας για την παρακολούθηση της διασποράς ΝΣΑ σε εποξειδική μήτρα. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν διηλεκτρικοί αισθητήρες παράλληλα με τη διαδικασία διασποράς των νανοσωματιδίων για την παράλληλη καταγραφή της διηλεκτρικής απόκρισης του συστήματος. Τα αποτελέσματα συσχετίστηκαν με τη χρήση ενός γενικευμένου ηλεκτρικού κυκλώματος το οποίο συμπεριελάμβανε τόσο τη συνεισφορά της εποξειδικής ρητίνης όσο και των σωματιδίων. Η ανάλυση των αποτελεσμάτων κατέδειξε τα διάφορα στάδια της

διαδικασίας καθώς και τη επίτευξη της σταθερής κατάστασης στο τέλος της διαδικασίας διασποράς. Η ασύμπτωτη συμπεριφορά των υπό μελέτη ιδιοτήτων στο τελικό στάδιο της διαδικασίας υπερήχησης κατέδειξε το γεγονός ότι η διασπορά των σωματιδίων τείνει προς το στάδιο ολοκλήρωσης της, κατάσταση που μπορεί να αξιοποιηθεί περαιτέρω για τη βελτιστοποίηση τόσο της διασποράς όσο και τη ελαχιστοποίησης πρόκλησης βλάβης στην ενίσχυση. Η αυξημένη αγωγιμότητα του τελικού συστήματος οδήγησε στη αποδοχή της μεθόδου και του ισοδύναμου κυκλώματος που χρησιμοποιήθηκε. Η διαδικασία παρακολούθησης της διασποράς κατέδειξε τη δυνατότητα (i) της αποσαφήνισης της διαδικασίας διασποράς και (ii) την παροχή μίας μεθόδου ποσοτικού χαρακτηρισμού και της αποτελεσματικότητας της διασποράς με σκοπό την βελτιστοποίηση και την τυποποίηση της.

3.5 Βιβλιογραφία κεφαλαίου

- [1] Novelline R. Squire's Fundamentals of Radiology (5th ed.): Harvard University Press; 1997.
- [2] Benammar A, Draï R, Guessoum A. Detection of delamination defects in CFRP materials using ultrasonic signal processing. *Ultrasonics*. 2008;48(8):731-8.
- [3] García-Álvarez J, García-Hernández MJ, Novoa-Díaz DF, Turó Peroy A, Chávez Domínguez JA, Salazar Soler J. Resizing buffer rods for ultrasound testing of food products with acoustic noise considerations. *Ultrasonics*. 2013;53(1):294-301.
- [4] Berketis K, Tzetzis D, Hogg PJ. Impact damage detection and degradation monitoring of wet GFRP composites using noncontact ultrasonics. *Polymer Composites*. 2009;30(8):1043-9.
- [5] Bastianini F., Di Tommaso A., Pascale G. Ultrasonic non-destructive assessment of bonding defects in composite structural strengthenings. *Composite Structures*. 2001;53(4):463-7.
- [6] Adams RD, Cawley P. A review of defect types and nondestructive testing techniques for composites and bonded joints. *NDT International*. 1988;21(4):208-22.
- [7] Růžek R, Lohonka R, Jironč J. Ultrasonic C-Scan and shearography NDI techniques evaluation of impact defects identification. *NDT & E International*. 2006;39(2):132-42.
- [8] Aggelis DG, Shiotani T. Repair evaluation of concrete cracks using surface and through-transmission wave measurements. *Cement and Concrete Composites*. 2007;29(9):700-11.
- [9] Issa CA, Debs P. Experimental study of epoxy repairing of cracks in concrete. *Construction and Building Materials*. 2007;21(1):157-63.
- [10] Thanoon WA, Jaafar MS, A. Kadir MR, Noorzaei J. Repair and structural performance of initially cracked reinforced concrete slabs. *Construction and Building Materials*. 2005;19(8):595-603.
- [11] Kim SB, Yi NH, Phan HD, Nam JW, Kim J-HJ. Development of aqua epoxy for repair and strengthening of RC structural members in underwater. *Construction and Building Materials*. 2009;23(9):3079-86.
- [12] Aggelis DG, Paipetis AS. Monitoring of resin curing and hardening by ultrasound. *Construction and Building Materials*. 2012;26(1):755-60.
- [13] Merad L, Cochez M, Margueron S, Jauchem F, Ferriol M, Benyoucef B, et al. In-situ monitoring of the curing of epoxy resins by Raman spectroscopy. *Polymer Testing*. 2009;28(1):42-5.
- [14] Dessipri E, Minopoulou E, Chryssikos GD, Gionis V, Paipetis A, Panayiotou C. Use of FT-NIR

- spectroscopy for on-line monitoring of formaldehyde-based resin synthesis. *European Polymer Journal*. 2003;39(8):1533-40.
- [15] Stark W, Goering H, Michel U, Bayerl H. Online monitoring of thermoset post-curing by dynamic mechanical thermal analysis DMTA. *Polymer Testing*. 2009;28(6):561-6.
- [16] Maistros GM, Partridge IK. Monitoring autoclave cure in commercial carbon fibre/epoxy composites. *Composites Part B: Engineering*. 1998;29(3):245-50.
- [17] Reinhardt HW, Grosse CU. Continuous monitoring of setting and hardening of mortar and concrete. *Construction and Building Materials*. 2004;18(3):145-54.
- [18] Rapoport JR, Popovics JS, Kolluru SV, Shah SP. Using ultrasound to monitor stiffening process of concrete with admixtures. *ACI Structural Journal*. 2000;97(6):675-83.
- [19] Robeyst N, Grosse CU, De Belie N. Monitoring fresh concrete by ultrasonic transmission measurements: Exploratory multi-way analysis of the spectral information. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. 2009;95(1):64-73.
- [20] Hamid R, Yusof KM, Zain MFM. A combined ultrasound method applied to high performance concrete with silica fume. *Construction and Building Materials*. 2010;24(1):94-8.
- [21] Le Crom B, Castaings M. Shear horizontal guided wave modes to infer the shear stiffness of adhesive bond layers. *The Journal of the Acoustical Society of America*. 2010;127(4):2220-30.
- [22] Robeyst N, Grosse CU, De Belie N. Measuring the change in ultrasonic p-wave energy transmitted in fresh mortar with additives to monitor the setting. *Cement and Concrete Research*. 2009;39(10):868-75.
- [23] Yu QL, Brouwers HJH. Microstructure and mechanical properties of β -hemihydrate produced gypsum: An insight from its hydration process. *Construction and Building Materials*. 2011;25(7):3149-57.
- [24] Papadakis EP. Monitoring the moduli of polymers with ultrasound. *Journal of Applied Physics*. 1974;45(3):1218-22.
- [25] Speake JH, Arridge RGC, Curtis GJ. Measurement of the cure of resins by ultrasonic techniques. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1974;7(3):412-24.
- [26] Chung CW, Popovics JS, Struble LJ. Using ultrasonic wave reflection to measure solution properties. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2010;17(1):266-72.
- [27] Kazilas M. Acquisition and Interpretation of Dielectric Data For Thermoset Cure Monitoring. PhD Thesis, School of Industrial and Manufacturing Science, Advanced Materials Department, Cranfield University. 2002.
- [28] Day DR, Lewis TJ, Lee HL, Senturia SD. The Role of Boundary Layer Capacitance at Blocking Electrodes in the Interpretation of Dielectric Cure Data in Adhesives. *The Journal of Adhesion*. 1985;18(1):73-90.
- [29] Senturia SD, Sheppard NF. *Advances in Polymer Science - Epoxy Resins and Composites* New York: Springer; 1986.
- [30] Andjelić S, Mijović J, Bellucci F. Impedance spectroscopy of reactive polymers. 5. Impedance as a measure of chemical and physical changes in glass formers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1998;36(4):641-53.
- [31] Delides CG, Hayward D, Pethrick RA, Vatalis AS. Real time dielectric investigations of phase separation and cure in rubber modified epoxy resin systems. *European Polymer Journal*. 1992;28(5):505-12.
- [32] Maistros GM, Partridge IK. Dielectric monitoring of cure in a commercial carbon-fibre

- composite. Composites Science and Technology. 1995;53(4):355-9.
- [33] Mijović J, Kenny J, Maffezzoli A, Trivisano A, Bellucci F, Nicolais L. The principles of dielectric measurements for in situ monitoring of composite processing. Composites Science and Technology. 1993;49(3):277-90.
- [34] Skordos AA, Karkanis PI, Partridge IK. A dielectric sensor for measuring flow in resin transfer moulding. Measurement Science and Technology. 2000;11(1):25-31.
- [35] Battisti A, Skordos AA, Partridge IK. Dielectric monitoring of carbon nanotube network formation in curing thermosetting nanocomposites. J Phys D: Appl Phys. 2009;42(15):155402.
- [36] Klüppel M, Heinrich G. Fractal Structures in Carbon Black Reinforced Rubbers. Rubber Chemistry and Technology. 1995;68(4):623-51.
- [37] Klüppel M, Schuster RH, Heinrich G. Structure and Properties of Reinforcing Fractal Filler Networks in Elastomers. Rubber Chemistry and Technology. 1997;70(2):243-55.
- [38] Klüppel M. The Role of Disorder in Filler Reinforcement of Elastomers on Various Length Scales. Filler-Reinforced Elastomers/Sanning Force Microscopy: Springer Berlin Heidelberg; 2003. p. 1-86.
- [39] Kim YJ, Shin TS, Choi HD, Kwon JH, Chung Y-C, Yoon HG. Electrical conductivity of chemically modified multiwalled carbon nanotube/epoxy composites. Carbon. 2005;43(1):23-30.
- [40] Moisala A, Li Q, Kinloch IA, Windle AH. Thermal and electrical conductivity of single- and multi-walled carbon nanotube-epoxy composites. Composites Science and Technology. 2006;66(10):1285-8.
- [41] Ma PC, Tang BZ, Kim J-K. Effect of CNT decoration with silver nanoparticles on electrical conductivity of CNT-polymer composites. Carbon. 2008;46(11):1497-505.
- [42] Kovacs JZ, Mandjarov RE, Blisnjuk T, Prehn K, Sussiek M, Müller J, et al. On the influence of nanotube properties, processing conditions and shear forces on the electrical conductivity of carbon nanotube epoxy composites. Nanotechnology. 2009;20:155703 (6pp).
- [43] Logakis E, Pandis C, Peoglos V, Pissis P, Pionteck J, Pötschke P, et al. Electrical/dielectric properties and conduction mechanism in melt processed polyamide/multi-walled carbon nanotubes composites. Polymer. 2009;50(21):5103-11.
- [44] Kim WS, Song HS, Lee BO, Kwon KH, Lim YS, Kim MS. Electrical properties of PVdF/PVP composite filled with carbon nanotubes prepared by floating catalyst method. Macromolecular Research. 2002;10(5):253-8.
- [45] Li C, Thostenson ET, Chou T-W. Sensors and actuators based on carbon nanotubes and their composites: A review. Composites Science and Technology. 2008;68(6):1227-49.
- [46] Wildöer JWG, Venema LC, Rinzler AG, Smalley RE, Dekker C. Nature (London). 1998;391:59.
- [47] Odom TW, Huang JL, Kim P, Lieber CM. Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes. Nature. 1998;391(6662):62-4.
- [48] Andrews R, Jacques D, Minot M, Rantell T. Fabrication of carbon multiwall nanotube/polymer composites by shear mixing. Macromolecular Materials and Engineering. 2002;287(6):395-403.
- [49] Pötschke P, Dudkin SM, Alig I. Dielectric spectroscopy on melt processed polycarbonate—multiwalled carbon nanotube composites. Polymer. 2003;44(17):5023-30.
- [50] Sandler JKW, Kirk JE, Kinloch IA, Shaffer MSP, Windle AH. Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites. Polymer. 2003;44(19):5893-9.
- [51] Breuer O, Sundararaj U. Big returns from small fibers: A review of polymer/carbon nanotube

- composites. *Polymer Composites*. 2004;25(6):630-45.
- [52] Coleman JN, Cadek M, Blake R, Nicolosi V, Ryan KP, Belton C, et al. High-performance nanotube-reinforced plastics: Understanding the mechanism of strength increase. *Advanced Functional Materials*. 2004;14(8):791-8.
- [53] Jiang X, Bin Y, Matsuo M. Electrical and mechanical properties of polyimide-carbon nanotubes composites fabricated by in situ polymerization. *Polymer*. 2005;46(18):7418-24.
- [54] Thostenson ET, Li C, Chou T-W. Nanocomposites in context. *Composites Science and Technology*. 2005;65(3-4):491-516.
- [55] Coleman JN, Khan U, Gun'ko YK. Mechanical reinforcement of polymers using carbon nanotubes. *Advanced Materials*. 2006;18(6):689-706.
- [56] Stauffer D, Aharony A. *Introduction to Percolation Theory*. London: Taylor & Francis; 1994.
- [57] Celzard A, McRae E, Deleuze C, Dufort M, Furdin G, Maréché JF. Critical concentration in percolating systems containing a high-aspect-ratio filler. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 1996;53(10):6209-14.
- [58] Munson-Mcgee SH. Estimation of the critical concentration in an anisotropic percolation network. *Physical Review B*. 1991;43(4):3331-6.
- [59] Schueler R, Petermann J, Schulte K, Wentzel HP. Agglomeration and electrical percolation behavior of carbon black dispersed in epoxy resin. *Journal of Applied Polymer Science*. 1997;63(13):1741-6.
- [60] Mijovic J. *Dielectric Spectroscopy of Reactive Network-Forming Polymers*. Berlin: Springer; 2002.
- [61] Mijovic J, Yee CFW. Use of Complex Impedance To Monitor the Progress of Reactions in Epoxy/Amine Model Systems. *Macromolecules*. 1994;27(25):7287-93.
- [62] Mangion MBM, Johari GP. RELAXATIONS IN THERMOSETS .10. ANALYSIS OF DIPOLAR RELAXATIONS IN DGEBA-BASED THERMOSETS DURING ISOTHERMAL CURE. *J Polym Sci Pt B-Polym Phys*. 1991;29(9):1127-35.
- [63] Battisti A, Skordos AA, Partridge IK. Monitoring dispersion of carbon nanotubes in a thermosetting polyester resin. *Composites Science and Technology*. 2009;69(10):1516-20.
- [64] Hussain F, Hojjati M, Okamoto M, Gorga RE. Review article: Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: An overview. *Journal of Composite Materials*. 2006;40(17):1511-75.
- [65] Thostenson ET, Li C, Chou TW. Nanocomposites in context. *Composites Science and Technology*. 2005;65(3-4):491-516.
- [66] Thostenson ET, Ren Z, Chou TW. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: A review. *Composites Science and Technology*. 2001;61(13):1899-912.
- [67] Coleman JN, Khan U, Blau WJ, Gun'ko YK. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites. *Carbon*. 2006;44(9):1624-52.
- [68] Xie X-L, Mai Y-W, Zhou X-P. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2005;49(4):89-112.
- [69] Qian D, Dickey EC, Andrews R, Rantell T. Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites. *Applied Physics Letters*. 2000;76(20):2868-70.
- [70] Liao Y-H, Marietta-Tondin O, Liang Z, Zhang C, Wang B. Investigation of the dispersion process of SWNTs/SC-15 epoxy resin nanocomposites. *Materials Science and Engineering: A*.

- 2004;385(1–2):175-81.
- [71] Schmachtenberg E, Schulte Zur Heide J, Töpker J. Application of ultrasonics for the process control of Resin Transfer Moulding (RTM). *Polymer Testing*. 2005;24(3):330-8.
- [72] Kazilas MC, Partridge IK. Exploring equivalence of information from dielectric and calorimetric measurements of thermoset cure—a model for the relationship between curing temperature, degree of cure and electrical impedance. *Polymer*. 2005;46(16):5868-78.
- [73] Wu C-H, Pan Y-R. The study of injection/compression liquid composite molding. *Journal of Materials Processing Technology*. 2008;201(1–3):695-700.
- [74] Lee C-L, Wei K-H. Curing kinetics and viscosity change of a two-part epoxy resin during mold filling in resin-transfer molding process. *Journal of Applied Polymer Science*. 2000;77(10):2139-48.
- [75] Jaunich M, Stark W, Hoster B. Monitoring the vulcanization of elastomers: Comparison of curemeter and ultrasonic online control. *Polymer Testing*. 2009;28(1):84-8.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

«NANOENΙΣΧΥΜΕΝΑ ΣΥΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ: ΔΙΑΣΠΟΡΑ ΚΑΙ ΑΠΟΚΡΙΣΗ ΣΕ ΘΕΡΜΟ-ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΦΟΡΤΙΣΗ»

Κεφάλαιο 4: Νανοενισχυμένα σύνθετα υλικά: Διασπορά και απόκριση σε θερμο-μηχανική και περιβαλλοντική φόρτιση

4.1 Εισαγωγή

Οι εποξειδικές ρητίνες σε συνδυασμό με ενίσχυση συνεχών ινών ή / και νανοσωματιδίων χρησιμοποιούνται ευρέως σε εφαρμογές προηγμένων συνθέτων υλικών [1-5]. Οι ρητίνες αυτής της κατηγορίας παρουσιάζουν εξαιρετική δυσκαμψία, ειδική αντοχή, διαστατική σταθερότητα, χημική αντίσταση και εμφανίζουν πολύ καλές ιδιότητες μεταφοράς φορτίου από την μήτρα στην ενίσχυση για μία μεγάλη ποικιλία ειδών ενίσχυσης [6]. Η χρήση μιας επιπρόσθετης φάσης όπως ίνες ή σωματίδια έχει σαν στόχο την επιπλέον βελτίωση των ιδιοτήτων της εποξειδικής ρητίνης και την προσαρμογή τους σε ειδικές εφαρμογές. Επιπλέον, πέρα της επιτυχούς διασποράς της νανοενίσχυσης σε εποξειδική μήτρα [7-10], τα νανοσωματίδια, οι ΝΣΑ και οι νανοίνες άνθρακα είναι στην πρώτη γραμμή στην τεχνολογία των υλικών ως υλικά πληρώσεως για την παραγωγή δομών συνθέτων υλικών υψηλής απόδοσης με βελτιωμένες ιδιότητες [11-13].

Οι ΝΣΑ είναι γνωστοί ως υλικά με εξαιρετικές ηλεκτρονικές, θερμικές, οπτικές, μηχανικές, φασματοσκοπικές και χημικές ιδιότητες, οι οποίες έχουν αποδοθεί στον τρόπο ένωσης των ατόμων στη δομή τους [14-16]. Αυτές οι ιδιότητες υποδηλώνουν τις τεράστιες δυνατότητες των εφαρμογών των νανοςυνθέτων υλικών πολυμερικής μήτρας ενισχυμένης με ΝΣΑ. Η σημαντική βελτίωση των ιδιοτήτων των συνθέτων υλικών αυτής της κατηγορίας σχετίζεται γενικά με το βαθμό διασποράς, τον εμποτισμό και τη διεπιφανειακή πρόσφυση μεταξύ της μήτρας και της ενίσχυσης [17-21].

Οι εποξειδικές ρητίνες είναι εκ' φύσεως ψαθυρά υλικά και επομένως έχουν μειωμένη ανοχή σε βλάβη. Επιπροσθέτως, σε ενισχυμένα πολυμερή, ο αποσβεστικός τους χαρακτήρας διέπεται κυρίως από τις ιδιότητες της μήτρας και κατά συνέπεια η ερευνητική δραστηριότητα προσπαθεί να προσανατολιστεί προς την τροποποίηση της (πρόσθετες φάσεις, φάσεις παρεμβολής κλπ.). Κατά τη διάρκεια των προηγούμενων δεκαετιών, τεχνικές που να επιτρέπουν την προσαρμογή των ιδιοτήτων των εποξειδικών ρητινών αποτελούσαν πρωταρχικό στόχο της επιστημονικής έρευνας. Αυτές οι τεχνικές αποσκοπούσαν στη μεγιστοποίηση της διαχεόμενης ενέργειας είτε μέσα από την πλαστική παραμόρφωση της μήτρας, π.χ. την ενσωμάτωση ελαστομερών υλικών που αυξάνουν την αντοχή της μήτρας [22], είτε μέσω της τροποποίησης της έναρξης και της διαδικασίας διάδοσης μίας ρωγμής, π.χ. πολυμερή τροποποιημένα με κεραμική φάση η οποία αναστέλλει την διαστρωματική διάδοση ρωγμής [23-25] ή την ενίσχυση με την ενσωμάτωση θερμοπλαστικών ινών [26, 27]. Ενδιαφέρον παρουσιάζει και η εισαγωγή ΝΣΑ [28]. Εξαιτίας των πολύ μικρών διαστάσεων, στην περιοχή της νάνοκλίμακας, και τον υψηλό λόγο μορφής, οι ΝΣΑ αναμένεται να αυξήσουν κατά αρκετές τάξεις μεγέθους τη διεπιφανειακή περιοχή σε ένα σύνθετο υλικό πολυμερικής μήτρας. Επιπλέον, μία ελάχιστη προσθήκη, της τάξης του 1% κ.β. ή / και λιγότερο μπορεί ενδέχεται να τροποποιήσει δραματικά τις ιδιότητες του υλικού της μήτρας [29]. Η χρήση ΝΣΑ σε

συστήματα εποξειδικών ρητινών έχει αποτελέσει τη βάση της ανάπτυξης νέων τεχνολογιών που διερευνούν τη συμβατότητα των μητρών και των νανοσωματιδίων άνθρακα η οποία οδηγεί σε θεαματική βελτίωση των δομικών ιδιοτήτων των υλικών [30, 31], αλλά και πρόσθετων λειτουργιών [32, 33].

Παρά το γεγονός της καθοριστικής σημασίας της ενσωμάτωσης των ΝΣΑ στην εποξειδική μήτρα, η ομοιογενής διασπορά τους παραμένει ένα πρόβλημα και αποτελεί έναν από τους περιορισμούς χρήσης τους στην κατηγορία αυτή των υλικών. Αυτό συμβαίνει λόγω της τάσης των σωματιδίων αυτών να συσσωματώνονται και να εμπλέκονται μεταξύ τους λόγω των ισχυρών δεσμών Van der Waals που αναπτύσσονται, οι οποίοι κυριαρχούν όσο το μήκος τους αυξάνεται [34]. Πολλές ερευνητικές ομάδες έχουν ερευνήσει πειραματικά αποτελεσματικές μεθόδους για την ομοιογενή διασπορά τους και τη βελτίωση της διεπιφανειακής σύνδεσης τους με την πολυμερική μήτρα. Όσον αφορά τη διαδικασία διασποράς, ακολουθούνται δύο κύριες προσεγγίσεις, η μηχανική ή φυσική και η χημική. Σύμφωνα με τις χημικές μεθόδους, η τεχνική που χρησιμοποιείται επηρεάζει την χημική δομή του ΝΣΑ, (χημική τροποποίηση αυτού) με στόχο την βέλτιστη διασπορά. Στόχος της χημικής τροποποίησης τους είναι η εμποδισή του σχηματισμού συσσωματωμάτων και η καλύτερη αλληλεπίδρασή τους με την εποξειδική μήτρα [35-39].

Η τροποποίηση τους γίνεται με διάφορες χημικές μεθόδους κατά τη διάρκεια παρασκευής τους ή σε μεταγενέστερα στάδια προσθέτοντας στην κυλινδρική δομή τους διάφορες χημικές ενώσεις που αλλάζουν ριζικά τη ιδιότητές τους.

Οι διαδικασίες φυσικής διασποράς από την άλλη [40-47], συμπεριλαμβάνουν την διασπορά μέσω υπερήχων (sonication), τη χρήση ισχυρών αναδευτήρων υψηλών στροφών (dissolver), τη χρήση μηχανικής ανάδευσης τύπου «μύλου», (TorusMill) [48], καθώς και τη χρήση περιστρεφόμενων κυλίνδρων (Calendering or three roll mills) [49].

Η χρήση αναδευτήρων υψηλών στροφών εισάγει στο μίγμα διατμητικές δυνάμεις που διασπούν τα συσσωματώματα παράλληλα με τη διασπορά. Το μέγεθος των διατμητικών δυνάμεων, το ιξώδες του μίγματος, η ταχύτητα περιστροφής, η θερμοκρασία και ο χρόνος ανάδευσης είναι οι παράμετροι που επηρεάζουν την τελική διασπορά.

Η τεχνική ανάδευσης τύπου «μύλου», κάνει χρήση μικρών σφαιριδίων ξηκονίας σε ένα ειδικά διαμορφωμένο χώρο. Η περιστροφή των σφαιριδίων και η σύγκρουση τους με τα συσσωματώματα των ΝΣΑ έχει σαν αποτέλεσμα τη διάσπαση τους και τη διασπορά τους στο μίγμα.

Η τεχνική των περιστρεφόμενων κυλίνδρων χρησιμοποιεί τις διατμητικές δυνάμεις που παράγονται από την περιστροφή των κυλίνδρων για την ανάμιξη και ομογενοποίηση ιξωδών υλικών [49].

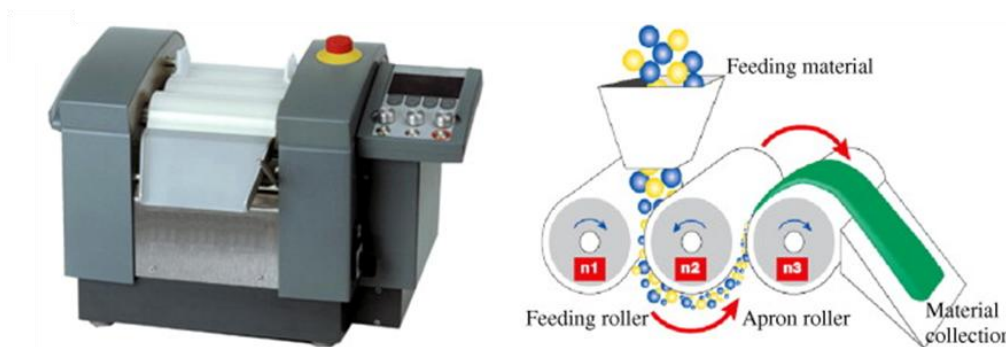
Τέλος, η τεχνική των υπερήχων [19, 50, 51], κάνει χρήση είτε συσκευών σημειακής υπερήχησης (Sonication tips), είτε συσκευών χωρικής υπερήχησης (Sonication baths). Η τεχνική αυτή βασίζεται στην

εκμετάλλευση των μικροστροβιλισμών που δημιουργούνται στο δείγμα λόγω των αυξομειώσεων της πίεσης από την ταλάντωση των μορίων. Σημαντικές παράμετροι της μεθόδου αποτελούν ο χρόνος και η ενέργεια υπερήχησης. Επίσης, είναι δυνατή η χρήση της μεθόδου με την παράλληλη χρήση διαλυτών για την μείωση του ιξώδους. Εν συνεχεία το μείγμα αναδεύεται περαιτέρω υπό κενό και θέρμανση ώστε να επιτευχθεί η εξάτμιση του διαλύτη. Κυριότεροι διαλύτες που χρησιμοποιούνται είναι η ακετόνη, το νερό το τολουόλιο κλπ. [52-55]. Επίσης είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί παράλληλη χρήση των ανωτέρω τεχνικών [48].

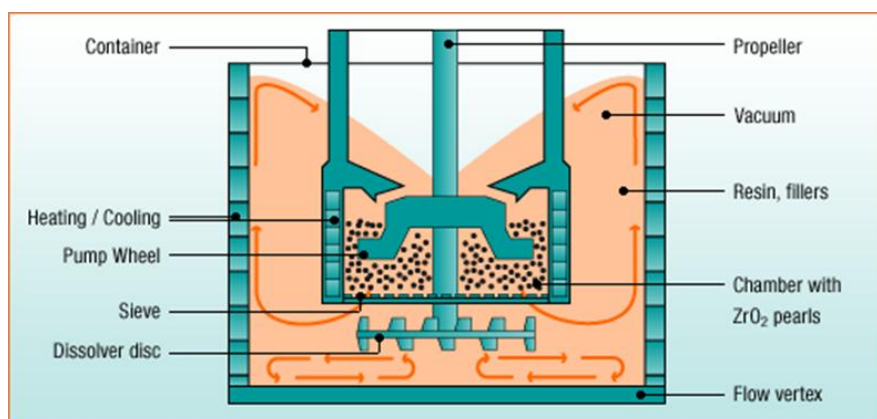
Χαρακτηριστικές εικόνες των τεχνικών που περιγράφονται παραπάνω φαίνονται στα **Σχήματα 4.1 – 4.4** παρακάτω.



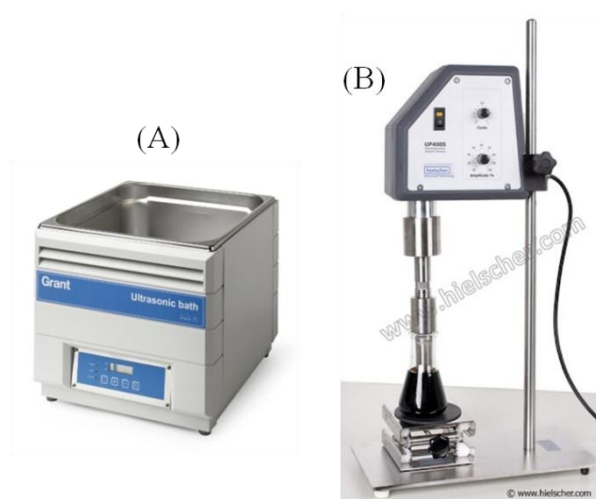
Σχήμα 4.1 Ανάδευση τύπου Dissolver [56]



Σχήμα 4.2 Ανάδευση τύπου Calendering or three roll mills [49]



Σχήμα 4.3 Ανάδευση τύπου TorusMill [57]



Σχήμα 4.4 Ανάδευση τύπου Sonication bath (A) [58] και Sonication tip (B) [59]

Η χρήση των υπερήχων, η οποία είναι και η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, αποτελεί την πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδο για την διασπορά νανოსωματιδίων. Η τεχνική βασίζεται στη παρακάτω αρχή: όταν ο υπέρηχος διαδίδεται μέσω των μορίων ως πιεστικό κύμα, εξασθετισμένα κύματα εισάγονται στα μόρια του μέσου μέσω του οποίου διαδίδεται. Η παραγωγή αυτών των στιγμιαίων κυμάτων προκαλεί την αποσυσσωμάτωση των διακριτών νανοςωματιδίων που βρίσκονται στη εξωτερική πλευρά των δεσμίδων ή συσσωματωμάτων έχοντας σαν αποτέλεσμα το ξεχώρισμα αυτών των σωματιδίων από το σύνολο. Η τεχνική αυτή αποτελεί μία αποτελεσματική μέθοδο διασποράς ΝΣΑ σε υγρά με χαμηλό ιξώδες όπως νερό, ακετόνη και αιθανόλη.

Συμβατικές συσκευές σημειακής υπερήχησης έχουν ρυθμιζόμενο εύρος από 20% έως και 100% και ισχύ από 100 – 1500 W. Το άκρο της συσκευής είναι συνήθως κατασκευασμένο από ένα αδρανές μέταλλο όπως το τιτάνιο με διάμετρο από 1.6 έως 12.7 mm. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η ενέργεια του υπερήχου

να συγκεντρώνεται στο άκρο δίνοντας του μία αρκετά υψηλή ένταση. Η εφαρμογή αυτής της διάταξης έχει σαν συνέπεια την παραγωγή άμεσης θερμότητας στο υπό ανάδευση δείγμα. Έτσι επιβάλλεται η πρόβλεψη για μείωση της θερμοκρασίας με κατάλληλη διάταξη αποβολής θερμότητας και η διαδικασία πρέπει να γίνεται σε σχετικά μικρά χρονικά διαστήματα. Σε αντίθετη περίπτωση, όπου δηλαδή η διαδικασία γίνεται στη μέγιστη δυνατή ισχύ της ή η χρονική διάρκεια είναι μεγάλη, είναι δυνατόν να υποβαθμιστεί το μέσο της διασποράς. Έχει επίσης παρατηρηθεί η υποβάθμιση των ΝΣΑ, ειδικά στην περίπτωση όπου χρησιμοποιείται συσκευή σημειακής υπερήχησης (Probe sonicator), εισάγοντας ατέλειες στην επιφάνεια των σωματιδίων [60]. Σε ακραίες περιπτώσεις τα γραφитικά φύλλα των ΝΣΑ μπορούν να καταστραφούν εξ' ολοκλήρου με αποτέλεσμα την μετατροπή τους σε σωματίδια άμορφου άνθρακα [61]. Η τοπική καταστροφή τους υποβαθμίζει τόσο τις ηλεκτρικές όσο και τις μηχανικές ιδιότητες των τελικών νανοσυνθέτων υλικών.

Η μέθοδος έχει χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν για τη διασπορά ΝΣΑ σε εποξειδική μήτρα. Τα αποτελέσματα έχουν δείξει βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες σε σύγκριση με αυτά των μη τροποποιημένων μητρών. Ιδιαίτερη έμφαση έχει δοθεί στην δυσθραυστότητα των τελικών συνθέτων υλικών όπου η τιμή της έχει βρεθεί ότι να αυξάνεται από 20 – 75% [62, 63]. Παρ' όλο το γεγονός ότι η μέθοδος έχει χρησιμοποιηθεί κατά κόρον, δεν έχει φτάσει στο τελικό στάδιο της βελτιστοποίησής της.

Η χρήση των τροποποιημένων και μη εποξειδικών ρητινών, ως επί το πλείστον προορίζεται για εφαρμογές στην αεροδιαστημική, στην αυτοκινητοβιομηχανία και γενικά σε εφαρμογές της μηχανικής και του κατασκευαστικού τομέα. Κατά συνέπεια, η έκθεση τους σε εχθρικά περιβάλλοντα είναι αναπόφευκτη. Περιβάλλοντα υψηλών θερμοκρασιών και υγρασίας καθώς και συνεχών μεταβολών αυτών είναι μερικοί από τους πιο σημαντικούς παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν τις ιδιότητες των πολυμερών, συμπεριλαμβανομένων και των εποξειδικών ρητινών. Είναι γνωστό ότι τα σύνθετα πολυμερικών μητρών είναι επιδεκτικά σε απορρόφηση υγρασίας, ειδικά όταν χρησιμοποιούνται σε περιβάλλοντα μεταβαλλόμενων συνθηκών. Το ποσοστό της υγρασίας που απορροφάται από την μήτρα διαφέρει σε μεγάλο βαθμό από αυτό που απορροφάται από την ενισχυτική φάση σε περίπτωση τροποποίησής της. Οι μηχανικές και οι φυσικές ιδιότητες της μπορούν να επηρεαστούν από τις υδροθερμικές συνθήκες του περιβάλλοντος χώρου, οι οποίες συνήθως υποβαθμίζουν την συνολική απόδοση ενός συνθέτου υλικού. Παρά το γεγονός ότι η χρήση συνθέτων υλικών πολυμερικών μητρών βρίσκει εφαρμογή τόσο σε επίπεδο επισκευής όσο και αποκατάστασης, υπάρχουν εμπόδια για την περαιτέρω εφαρμογή τους σε εφαρμογές με υψηλές απαιτήσεις σε θερμοκρασιακές μεταβολές [64-67].

Οι συνθήκες παραγωγής των συνθέτων υλικών μπορεί να επηρεάσουν την υδροθερμική συμπεριφορά καθώς αυτή αποτελεί συνάρτηση της προκύπτουσας ποιότητας των τελικών προϊόντων. Ωστόσο, αποτελεί κρίσιμο στοιχείο για τα σύνθετα υλικά να επιδείξουν βέλτιστα μηχανικά χαρακτηριστικά όσον αφορά τη μακροχρόνια αντοχή τους σε απαιτητικά περιβάλλοντα [68].

Η Δυναμική Μηχανική Ανάλυση (Dynamic Mechanical Analysis – DMA), αποτελεί μία χρήσιμη μέθοδο για τη διερεύνηση της ιξωδοελαστικής απόκρισης πολυμερικών συνθέτων υλικών ειδικά μετά από απορρόφηση υγρασίας. Εφαρμόζεται κυρίως με την επιβολή μιας ελεγχόμενης ημιτονοειδούς παραμόρφωσης σε ένα δείγμα γνωστής γεωμετρίας και μετράται η απόκριση αυτού. Η ακαμψία ή δυσκαμψία και η απόσβεση του υλικού μετράται με την χρήση δύο μεγεθών, του μέτρου αποθήκευσης (Storage modulus, E') και την εφαπτομένης της καμπύλης του μέτρου απόσβεσης (Loss factor, $\tan\delta$) αντίστοιχα.

Χρήσιμες πληροφορίες για την κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων και της υποβάθμισης των θερμομηχανικών ιδιοτήτων μπορούν να ληφθούν μέσα από την εφαπτομένη της καμπύλης ($\tan\delta$) του συντελεστή απόσβεσης (loss factor). Ειδικότερα η απορρόφηση υγρασίας μπορεί να προκαλέσει μετατόπιση ή διεύρυνση της κορυφής του συντελεστή απόσβεσης δρώντας σαν πλαστικοποιητής και αυξάνοντας έτσι την κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων και μειώνοντας την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (Glass Transition Temperature, T_g) [68-73].

Όπως προαναφέρθηκε, η τροποποίηση των εποξειδικών ρητινών, και συγκεκριμένα η διασπορά σε αυτές μίας δεύτερης ενισχυτικής φάσης, αποτελεί έναν τρόπο βελτίωσης των μηχανικών τους ιδιοτήτων. Πολλά είδη νανοσωματιδίων έχουν χρησιμοποιηθεί για την αύξηση της δυσθραυστότητας τους συμπεριλαμβανομένων ελαστομερών σωματιδίων [74-76], θερμοπλαστικών σωματιδίων [77] και ανόργανων σωματιδίων [78]. Τα τελευταία χρόνια, η τροποποίηση των εποξειδικών ρητινών για τη βελτίωση των μηχανικών και θραυστομηχανικών ιδιοτήτων τους έχει επικεντρωθεί στη χρήση φυλλόμορφων αργίλων σε νανοδιαστάσεις [79-81], στους ΝΣΑ [82-87], στις νανοίνες άνθρακα [88, 89] και σε φύλλα γραφενίου σε νανοδιαστάσεις [90, 91]. Η εισαγωγή αυτών των υλικών ενίσχυσης σε εποξειδικές μήτρες έχει αναφερθεί ότι αυξάνει το μέτρο ελαστικότητας, τη μεγίστη αντοχή σε εφελκυσμό και τη δυσθραυστότητα τους [86, 92-95], καθώς επίσης και την αντίσταση σε διάδοση ρωγμών μετά από κυκλική φόρτιση [96, 97].

Ο κύριος μηχανισμός που έχει αναφερθεί ότι αυξάνει τις θραυστομηχανικές ιδιότητες των τροποποιημένων εποξειδικών ρητινών με ΝΣΑ είναι η εξόλκευση αυτών από την εποξειδική μήτρα όταν τα δύο μέτωπα μιας αναπτυσσόμενης ρωγμής απομακρυνθούν κατά τη διάρκεια διάδοσης της [92, 98]. Αυτός ο μηχανισμός είναι πιθανό να είναι υπεύθυνος για την αύξηση της δυσθραυστότητας κατά τη διάρκεια θραύσης νανοςυνθέτων υλικών [99]. Συγχρόνως, η διαδικασία εξόλκευσης δεν θα είχε νόημα αν δεν προηγείτο η διαδικασία αποκόλλησης των ινών από την περιβάλλουσα μήτρα, ο οποίος είναι ένας μηχανισμός που απορροφά επιπλέον ενέργεια. Ο τελευταίος, έχει σαν αποτέλεσμα τον περιορισμό του όγκου της μήτρας και την πιθανή εμφάνιση και ανάπτυξη κενών. Οι μηχανισμοί αυτοί έχουν αποτελέσει και τη βάση στην ανάλυση για την ποσοτικοποίηση της ενέργειας θραύσης.

Τέλος, διάφορες ερευνητικές εργασίες προσομοίωσης έχουν διεξαχθεί για τη μελέτη της συσσωμάτωσης

αλλά και της επίδρασης της καμπυλότητας των ΝΣΑ στις τελικές μηχανικές ιδιότητες των νανοσυνθέτων υλικών [100]. Μια συνολική ελαστοπλαστική μοντελοποίηση συνθέτων υλικών ΝΣΑ όπου οι συσσωματωμένοι ΝΣΑ και η κατάσταση την διεπιφάνειας μεταξύ αυτών και της μήτρας μπορεί να παίξει καθοριστικό ρόλο, έδειξε ότι ο σχηματισμός συσσωματωμάτων μπορεί να μειώσει την ελαστική ακαμψία και το σημείο διαρροής του τελικού νανοσυνθέτου [100]. Στη νανοκλίμακα η δομή των ΝΣΑ μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τις συνολικές ιδιότητες του τελικού υλικού. Έχει βρεθεί ότι η ελαστικές ιδιότητες των συνθέτων υλικών είναι συνδεδεμένες με την διάμετρο των ΝΣΑ, δεδομένου ότι οι έχοντες μεγαλύτερη διάμετρο ενισχύουν λιγότερο τη δυσκαμψία του συνθέτου και καταλαμβάνουν μεγαλύτερο κλάσμα όγκου σε σχέση με τους ΝΣΑ μικρότερης διαμέτρου [101]. Το φαινόμενο αυτό σχετίζεται με τη χαμηλή διατμητική αντοχή μεταξύ των φλοιών σε ΝΣΑ πολλαπλού τοιχώματος.

4.2 Σκοπός της εργασίας

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας αποτέλεσε αρχικά η παραγωγή νανοσυνθέτων υλικών πολυμερικής μήτρας ενισχυμένης με νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε ένα σύστημα εποξειδικής ρητίνης – σκληρυντή αεροπορικού τύπου δυο συστατικών με δύο διαφορετικά ποσοστά ανάμιξης με ΝΣΑ καθώς και διαφορετικές συνθήκες ανάμιξης. Η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για τη ανάμιξη ήταν αυτή των υπερήχων και συγκεκριμένα η τεχνική της σημειακής υπερήχησης (sonication tip). Από την παραπάνω διαδικασία κατασκευάστηκαν δοκίμια για την μέτρηση των εφελκυστικών ιδιοτήτων, των ιδιοτήτων θραύσης καθώς και των θερμομηχανικών ιδιοτήτων τους. Απώτερος σκοπός της διαδικασίας ήταν η βελτίωση κατά κύριο λόγο των θραυστομηχανικών ιδιοτήτων των τελικών υλικών. Για το σκοπό αυτό επικεντρωθήκαμε στα βέλτιστα αποτελέσματα για το μικρότερο ποσοστό ενίσχυσης και προσπαθήσαμε να βελτιώσουμε τις ιδιότητες θραύσης μεταβάλλοντας τις παραμέτρους ανάμιξης.

Επόμενο στάδιο αποτέλεσε εκ νέου η παρασκευή νέων δοκιμίων με τις βέλτιστες συνθήκες ανάμιξης και για τα δύο ποσοστά νανοενίσχυσης. Στα νέα δοκίμια μετρήθηκαν ξανά οι θραυστομηχανικές ιδιότητες τους, προς επαλήθευση των αρχικών δοκιμών, ενώ μελετήθηκε και η θερμομηχανική συμπεριφορά τους μετά από διάφορους κύκλους θερμικού αιφνιδιασμού και υδροθερμικής καταπόνησης. Επίσης η απορρόφηση υγρασίας τους παρακολουθήθηκε καθ' όλη τη διάρκεια παραμονής τους σε λουτρό απιονισμένου νερού υψηλής θερμοκρασίας μέχρι το σημείο κορεσμού τους και η συμπεριφορά τους ταυτοποιήθηκε με την εφαρμογή του 2^{ου} νόμου του Fick για τη διάχυση.

Τέλος, ακολούθησε η εφαρμογή απλών μαθηματικών μοντέλων για τη συσχέτιση των θραυστομηχανικών ιδιοτήτων τους με μηχανισμούς απορρόφησης ενέργειας που είναι υπεύθυνοι για την αύξηση της δυσθραυστότητάς τους.

Συμπληρωματική εργασία αποτέλεσε η μελέτη των θραυστομηχανικών ιδιοτήτων εποξειδικής ρητίνης ενισχυμένης με ΝΣΑ πολλαπλού τοιχώματος, αποφλοιωμένα νανοσωματίδια γραφίτη καθώς και νανοσωματίδια φυλλόμορφων αργίλων, με στόχο τη συγκριτική αξιολόγηση νανοδομημένων ενισχύσεων σε εποξειδικές ρητίνες. Δοκίμια από τα ανωτέρω υλικά παραχωρήθηκαν από τη Huntsman προς μελέτη των θραυστομηχανικών ιδιοτήτων τους.

4.3 Πειραματική διαδικασία

4.3.1 Υλικά

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την συγκεκριμένη εργασία ήταν όπως έχει ήδη αναφερθεί το σύστημα εποξειδικής ρητίνης και οι ΝΣΑ πολλαπλού τοιχώματος. Το σύστημα εποξειδικής ρητίνης που χρησιμοποιήθηκε φέρει την εμπορική ονομασία ARALDITE LY – 564 και είναι της εταιρείας HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS, SWITZERLAND και ο καταλύτης / σκληρυντής ARADUR HY – 2954, επίσης της ίδιας εταιρείας. Οι βασικές του ιδιότητες παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα 4.1.

	ARALDITE LY – 564	ARADUR HY – 2954
ΟΨΗ	Διάφανο υγρό	Διάφανο υγρό
ΧΡΩΜΑ (ISO 4360)	1 - 2	< 2
ΙΞΩΔΕΣ 25 °C (ISO 12058-1) [mPa S]	1200 - 1400	70 - 120
ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ (ISO 1675) [g / cm³]	1.1 - 1.2	0.94 - 0,95
ΣΗΜΕΙΟ ΒΡΑΣΜΟΥ (ISO 2719) [°C]	185	173
ΚΑΤΑ ΒΑΡΟΣ ΑΝΑΛΟΓΙΑ	100	35
ΚΑΤ' ΟΓΚΟ ΑΝΑΛΟΓΙΑ	100	42
ΤΥΠΙΚΟΙ ΧΡΟΝΟΙ	2 ΩΡΕΣ @ 60 °C + 4 - 8 ΩΡΕΣ @ 120 °C	
ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ	1 ΩΡΑ @ 80 °C + 2 - 8 ΩΡΕΣ @ 140 °C	
	0.5 ΩΡΕΣ @ 100 °C + 2 - 8 ΩΡΕΣ @ 160 °C	

Πίνακας 4.1 Βασικές ιδιότητες συστήματος εποξειδικής ρητίνης

Σαν υλικά νανοενίσχυσης χρησιμοποιήθηκαν ΝΣΑ πολλαπλού τοιχώματος της εταιρείας ARKEMA, FRANCE. Η μέση διάμετρος τους είναι 10 - 15 nm και το μήκος τους κυμαίνεται από 500 nm έως 1 μm. Η πυκνότητα τους είναι 2 g/cm³ και η ειδική επιφάνεια τους 230 m²/g. Οι ΝΣΑ που χρησιμοποιήθηκαν δεν έχουν υποστεί καμία επιφανειακή κατεργασία και παρήχθησαν με τη μέθοδο Καταλυτικής Χημικής

Εναπόθεσης Ατμών (Catalytic Chemical Vapor Deposition, CCVD).

Στη συμπληρωματική εργασία το σύστημα που χρησιμοποιήθηκε ως μήτρα ήταν η εποξειδική ρητίνη ARALDITE MY – 0510, μία ρητίνη χαμηλού ιξώδους και υψηλής καθαρότητας. Χαρακτηριστικό της είναι ο πολύ γρήγορος πολυμερισμός, παράγοντας προϊόντα με πολύ υψηλές θερμοκρασίες παραμόρφωσης. Ο καταλύτης / σκληρυντής που χρησιμοποιήθηκε ήταν το προϊόν με κωδικό όνομα ARADUR 976-1, ένας στερεός αμινικός καταλύτης γνωστός και σαν DDS. Χαρακτηριστικό του είναι η άριστη θερμική σταθερότητα καθώς και οι εξαιρετικές ιδιότητες χημικής αντίστασης και αντίστασης σε υψηλές θερμοκρασίες. Η αναλογία ανάμιξης ήταν 100 μέρη κ.β ρητίνη και 62 μέρη κ.β καταλύτης. Ο κύκλος πολυμερισμού των τελικών προϊόντων ήταν: 0.5 ώρες @ 80 °C + 0.5 ώρες @ 100 °C + 1.5 ώρες @ 120 °C + 2 ώρες @ 200 °C.

Σαν υλικά ενίσχυσης χρησιμοποιήθηκαν τρία διαφορετικά είδη εγκλεισμάτων όπως αναφέρθηκε παραπάνω.

Οι ΝΣΑ που χρησιμοποιήθηκαν ήταν πολλαπλού τοιχώματος με κωδικό όνομα Baytube® C150P της εταιρίας Bayer, Germany. Η καθαρότητα τους ήταν 95%, η διάμετρος τους μεταξύ 13 και 16 nm, το μήκος τους μεγαλύτερο του 1 μm και η πυκνότητα τους από 1.4 έως 1.6 g/cm³.

Τα αποφλοιωμένα νανοσωματίδια γραφίτη που χρησιμοποιήθηκαν ήταν της εταιρείας XG, USA, με κωδικό όνομα xGnP® Exfoliated Graphite Nanoplatelets. Η καθαρότητα τους ήταν 97%, το πάχος τους μεταξύ 5 και 10 nm, και η πυκνότητα τους μεταξύ 1.9 και 2.2 g/cm³.

Τέλος, νανοσωματίδια φυλλόμορφων αργίλων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν της εταιρίας Rockwood Additives, USA, με κωδικό όνομα Cloisite® 30B. Η καθαρότητα τους ήταν 98%, το μήκος τους μεταξύ 2 και 13 μm, το πάχος τους στη νάνο-κλίμακα και η πυκνότητα τους 1.98 g/cm³.

4.3.2 Υπολογισμός αναλογιών

Πρώτο στάδιο της πειραματικής πορείας αποτέλεσε ο υπολογισμός των αναλογιών του συστήματος ρητίνης – καταλύτη καθώς και της ποσότητας ΝΣΑ που ήταν απαραίτητοι για τα διάφορα πρωτόκολλα ανάμιξης. Βάσει του δελτίου δεδομένων (data sheet), η αναλογία ανάμιξης ρητίνης - καταλύτη ήταν 100 προς 35 κ.β. Με τη βοήθεια ηλεκτρονικού ζυγού ακριβείας και έχοντας υπόψη το συνολικό όγκο των καλουπιών που χρησιμοποιήθηκαν, πραγματοποιήθηκε η ζύγιση αυτών. Η συνολική μάζα των νανοεγκλεισμάτων που χρησιμοποιήθηκαν προστέθηκε σε πρώτο στάδιο στη μάζα της ρητίνης πριν ακολουθήσει το στάδιο της διασποράς. Λόγω του γεγονότος ότι η απαιτούμενη ποσότητα καταλύτη θα προστίθετο σε επόμενο στάδιο, μετά από αυτό της διασποράς, κάτι που θα είχε σαν αποτέλεσμα της αύξηση της συνολικής μάζας του συστήματος, η ποσότητα των νανοεγκλεισμάτων είχε υπολογιστεί σύμφωνα με την τελική μάζα του συστήματος.

Ανάλογη διαδικασία ακολουθήθηκε και στο σύστημα της συμπληρωματικής εργασίας, με τη διαφορά ότι η αναλογία ανάμιξης στην περίπτωση αυτή ήταν 100 προς 62 κ.β. ρητίνη και καταλύτη αντίστοιχα.

4.3.3 Μηχανισμός και πρωτόκολλα ανάμιξης

Όπως έχει προαναφερθεί, η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για την επίτευξη της βέλτιστης διασποράς των νανοσωματιδίων στην εποξειδική μήτρα ήταν αυτή της σημειακής υπερήχησης. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε μία συσκευή της εταιρίας HIELSCHER, με κωδικό όνομα UP400S. Η πειραματική διάταξη φαίνεται στο παρακάτω **Σχήμα 4.5**. Οι παράμετροι που έχουν τη δυνατότητα να ρυθμιστούν κατά τη διαδικασία υπερήχησης είναι το πλάτος του υπέρηχου (Amplitude) καθώς και η χρονική διάρκεια του σε διάστημα ενός δευτερολέπτου (Cycles).



Σχήμα 4.5 Πειραματική διάταξη υπερήχησης εποξειδικής ρητίνης και ΝΣΑ

Ένα λουτρό ψυκτικού υγρού χρησιμοποιήθηκε σαν δοχείο αδράνειας, όπως φαίνεται και στο **Σχήμα 4.5**, για την προστασία της ρητίνης από την υπερθέρμανση λόγω της διαδικασίας, και για την αποφυγή καταστροφής της επιφάνειας των ΝΣΑ [60].

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, πραγματοποιήθηκαν 3 στάδια πειραμάτων. Το πρώτο στάδιο περιελάμβανε 2 διαφορετικά ποσοστά ανάμιξης με ΝΣΑ, 0.5 και 1% αντίστοιχα και 4 διαφορετικά χρονικά διαστήματα υπερήχησης, 0.5, 1, 2 και 4 ώρες αντίστοιχα. Κατά τη διάρκεια του σταδίου αυτού χρησιμοποιήθηκε η πλήρης ισχύς της συσκευής υπερήχησης (Amplitude 100%) που αντιστοιχεί, σύμφωνα με τον

κατασκευαστή, σε 400 W στη συχνότητα των 24 Hz. Η διάρκεια του υπερήχου σε διάστημα ενός δευτερολέπτου, (Cycles), κρατήθηκε σταθερή σε όλα τα στάδια στην τιμή 0.65. Αυτό σημαίνει ότι στη διάρκεια ενός δευτερολέπτου, η συσκευή λειτουργεί, (δίνει παλμό), για 650 msec και παύει να λειτουργεί, (δεν δίνει παλμό), για 350 msec.

Βασιζόμενοι στα αποτελέσματα των θραυστομηχανικών ιδιοτήτων για το μικρότερο ποσοστό ανάμιξης με ΝΣΑ στο στάδιο αυτό, ακολούθησε το δεύτερο στάδιο, το στάδιο βελτιστοποίησης. Κατά τη διάρκεια αυτού, οι παράμετροι που μεταβλήθηκαν ήταν το πλάτος του υπερήχου και η χρονική διάρκεια υπερήχησης.

Τέλος, κατά τη διάρκεια του τρίτου σταδίου, το οποίο και αποτέλεσε μία επανάληψη του δεύτερου, οι βέλτιστες συνθήκες ανάμιξης, σύμφωνα ξανά με τα αποτελέσματα των θραυστομηχανικών ιδιοτήτων, χρησιμοποιήθηκαν και για τα δύο ποσοστά ανάμιξης με ΝΣΑ. Τα αποτελέσματα αυτού χρησιμοποιήθηκαν για την ποσοτικοποίηση των ενεργειών θραύσης μέσω της θεωρητικής προσέγγισης.

Όλα τα πρωτόκολλα και οι συνθήκες ανάμιξης συνοψίζονται στον **Πίνακα 4.2** κάτω.

Στάδιο	Συντομογραφία	Ποσοστό CNTs (% κ.β)	Πλάτος υπερήχησης (%)	Διάρκεια υπερήχησης (ώρες)
-	Ρητίνη	0	-	-
Πρώτο στάδιο	0.5% - 0.5 h	0.5	100	0.5
	0.5% - 1 h	0.5	100	1
	0.5% - 2 h	0.5	100	2
	0.5% - 4 h	0.5	100	4
	1% - 0.5 h	1	100	0.5
	1% - 1 h	1	100	1
	1% - 2 h	1	100	2
	1% - 4 h	1	100	4
Δεύτερο στάδιο	0.5% - 1.5 h - 100%	0.5	100	1.5
	0.5% - 2 h - 50%	0.5	50	2
	0.5% - 1.3 h - 75%	0.5	75	1.3
	1% - 5 h - 100%	1	100	5
Τρίτο στάδιο	0.5% - 2 h - 50%	0.5	50	2
	1% - 2 h - 50%	1	50	2

Πίνακας 4.2 Πρωτόκολλα και συνθήκες ανάμιξης εποξειδικής ρητίνης και ΝΣΑ

Μετά το τέλος του σταδίου της υπερήχησης, ο καταλύτης προστέθηκε στις τροποποιημένες ρητίνες χρησιμοποιώντας μηχανική ανάδευση για διάστημα 10 λεπτών. Για την απομάκρυνση των παγιδευμένων

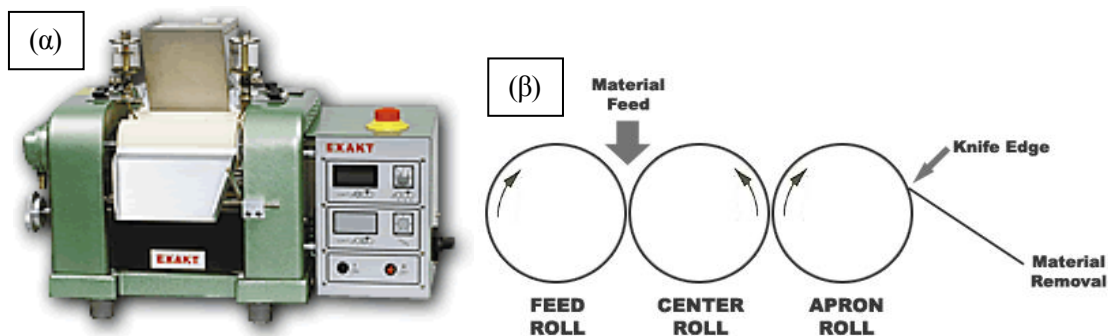
φυσαλίδων αέρα που προκλήθηκαν κατά τη διάρκεια της ανάμιξης [19], τα συστήματα τοποθετήθηκαν σε φούρνο κενού για 10 λεπτά. Τέλος, μεταφέρθηκαν σε καλούπια από ελαστομερή σιλικόνη (silicon rubber) και ακολούθησε το στάδιο του πολυμερισμού τους.

Επιλέχθηκε, σύμφωνα με το δελτίο δεδομένων (data sheet), η χρονική διάρκεια του πρώτου σταδίου του πολυμερισμού, (curing), να έχει διάρκεια 2 ώρες σε θερμοκρασία 60 °C και το δεύτερο στάδιο, (post curing), να έχει διάρκεια 4 ώρες σε θερμοκρασία 120 °C.

Η διαδικασία ανάμιξης κατά τη συμπληρωματική εργασία ήταν διαφορετική καθώς όπως έχει προαναφερθεί τα δοκίμια αυτά μας παραχωρήθηκαν προς χαρακτηρισμό των θραυστομηχανικών ιδιοτήτων τους.

Τα νανοεγκλείσματα που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτό το στάδιο, μετά το ακριβές ζύγισμα τους, προστέθηκαν στην εποξειδική ρητίνη και αναδεύτηκαν για 1 – 2 λεπτά μηχανικά. Η διασπορά τους στην εποξειδική μήτρα έλαβε χώρα με τη χρήση μίας συσκευής υψηλών διατμητικών δυνάμεων και συγκεκριμένα την τεχνική των περιστρεφόμενων κυλίνδρων (Calendering or three roll mills) όπως φαίνεται στο **Σχήμα 4.6**. Η συσκευή ήταν της εταιρείας Exakt[®], USA. Οι διατμητικές δυνάμεις που παράγονται είναι αποτέλεσμα της περιστροφής τριών οριζόντια τοποθετημένων κυλίνδρων που περιστρέφονται σε αντίθετες κατευθύνσεις και με διαφορετικές ταχύτητες. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την ανάμιξη, διασπορά και ομογενοποίηση ιξωδών υλικών που τροφοδοτούνται σε αυτό. Οι τρεις περιστρεφόμενοι κύλινδροι περιστρέφονται σε προοδευτικά υψηλότερες ταχύτητες. Τα υλικά που πρόκειται να αναμιχθούν, κυρίως βρίσκονται σε μορφή πάστας, τοποθετούνται μεταξύ του κυλίνδρου τροφοδοσίας και του κεντρικού κυλίνδρου. Λόγω στένωσης του χώρου μεταξύ των κυλίνδρων, το μεγαλύτερο μέρος της πάστας απορρίπτεται και μένει στην περιοχή τροφοδοσίας. Το υλικό που καταφέρνει να περάσει μεταξύ του πρώτου διάκενου δέχεται πολύ υψηλές διατμητικές δυνάμεις.

Με την έξοδο του από το δεύτερο κύλινδρο το υλικό οδηγείται στο κενό μεταξύ αυτού και του τελικού κυλίνδρου, το οποίο το υποβάλλει σε ακόμα υψηλότερες διατμητικές δυνάμεις οι οποίες οφείλονται στην υψηλότερη ταχύτητα περιστροφής του τελικού κυλίνδρου. Μία λεπίδα αφαιρεί το υλικό από τον τρίτο κύλινδρο μόλις περάσει και το δεύτερο διάκενο και το συλλέγει. Ο κύκλος αυτός μπορεί να επαναληφθεί αρκετές φορές έως ότου μεγιστοποιηθεί η διασπορά. Τα κενά μεταξύ των κυλίνδρων μπορεί να είναι μηχανικά ή υδραυλικά ρυθμιζόμενα. Τυπικά, το διάκενο μεταξύ των κυλίνδρων είναι μεγαλύτερο από το μέγεθος των υπό ενσωμάτωση σωματιδίων. Σε ορισμένες περιπτώσεις, μπορεί βαθμιαία να μειώνεται, επιτυγχάνοντας έτσι καλύτερη διασπορά. Σε πιο σύγχρονες εκδόσεις της μεθόδου, οι αποστάσεις των κυλίνδρων και οι ταχύτητες περιστροφής τους μπορεί να ρυθμίζονται με τέτοιο τρόπο ώστε να παράγουν σταθερές διατμητικές δυνάμεις, καθώς επίσης και να θερμαίνονται ή να ψύχονται ανάλογα για την ανάλογη ρύθμιση του ιξώδους του μίγματος.



Σχήμα 4.6 (α) Συσκευή περιστρεφόμενων κυλίνδρων (Calendering or three roll mills) για την διασπορά των νανοσωματιδίων στην εποξειδική μήτρα, (β) αρχή λειτουργίας της συγκεκριμένης τεχνικής

Στην περίπτωση των υλικών που χρησιμοποιήσαμε, το μίγμα πέρασε δύο φορές από το διάκενο μεταξύ των κυλίνδρων. Στην πρώτη περίπτωση αυτό είχε καθοριστεί στα 5 μm και η ταχύτητα περιστροφής τους στις 200 rpm, ενώ στη δεύτερη, το κενό μειώθηκε στα 2 μm και η ταχύτητα περιστροφής αυξήθηκε στις 260 rpm. Μετά το πέρας αυτού του σταδίου, το υλικό συλλέχθηκε και αποθηκεύθηκε σε θερμοκρασία 6 – 8 $^{\circ}\text{C}$.

Καθώς ο καταλύτης της συγκεκριμένης ρητίνης ήταν σε στερεή μορφή, όπως έχει ήδη αναφερθεί, υπήρχαν δύο πιθανές περιπτώσεις ανάμιξης του με το υπόλοιπο σύστημα. Η πρώτη ήταν η διασπορά του σε μορφή σκόνης στη εποξειδική μήτρα και ακολούθως ο πολυμερισμός του μίγματος. Η διαδικασία αυτή θα είχε σαν αποτέλεσμα την απόδοση στο σύστημα μιας λανθάνουσας κατάστασης, δηλαδή μιας αρκετά αργής αντίδρασης κάτι που θα ήταν χρήσιμο στην περίπτωση που το συγκεκριμένο σύστημα θα χρησιμοποιούνταν για την κατασκευή νανοσυνθέτων υλικών. Η δεύτερη περίπτωση ήταν η τήξη του καταλύτη, μια διαδικασία που θα είχε σαν αποτέλεσμα την επίτευξη ταχύτερης αντίδρασης, μειώνοντας έτσι κατά πολύ το χρόνο πολυμερισμού. Επιλέχθηκε η πρώτη περίπτωση προκειμένου να διασφαλιστεί ότι ο καταλύτης θα διασπαρθεί σωστά εντός της μήτρας και χρησιμοποιήθηκε εκ' νέου η τεχνική των περιστρεφόμενων κυλίνδρων. Στην περίπτωση αυτή το δείγμα διήλθε μία φορά από τους κυλίνδρους, με τη μεταξύ τους απόσταση να έχει οριστεί στα 2 μm και την ταχύτητα περιστροφής τους στις 200 rpm.

Τα τροποποιημένα συστήματα τοποθετήθηκαν σε φούρνο για την απομάκρυνση φυσαλίδων αέρα που εισήχθησαν κατά τη διαδικασία της ανάμιξης και εν συνεχεία σε μεταλλικά καλούπια για την τελική παρασκευή των νανοσυνθέτων υλικών.

4.3.4 Κατασκευή καλουπιών

Για την κατασκευή των καλουπιών έγινε χρήση ελαστομερούς σιλικόνης, η οποία μετά από την επίδραση καταλύτη πολυμερίζεται σε θερμοκρασία δωματίου και οδηγεί στην δημιουργία ενός εύκαμπτου

ελαστικού υλικού. Η ελαστομερής σιλικόνη και ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκαν είναι της εταιρίας Bluestar Silicons, France. Συγκεκριμένα ο κωδικός ονομασίας της σιλικόνης ήταν Rhodosil RTV 3325 και του καταλύτη Rhodosil Cata 24h. Η αναλογία ανάμιξης της ελαστομερούς σιλικόνης και του καταλύτη ήταν 100 προς 5 κ.β., όπως όριζε το πρωτόκολλο του υλικού. Οι κυριότερες ιδιότητες των δύο συστατικών δίνονται στους παρακάτω Πίνακες 4.3 έως 4.5.

Ιδιότητα	RTV 3325
Ιξώδες [23°C, mPa*sec, ISO 3219, approx.]	35000
Χρώμα	Λευκό
Πυκνότητα [g/cm ³]	1.2

Πίνακας 4.3 Χαρακτηριστικά μη πολυμερισμένης ελαστομερούς σιλικόνης

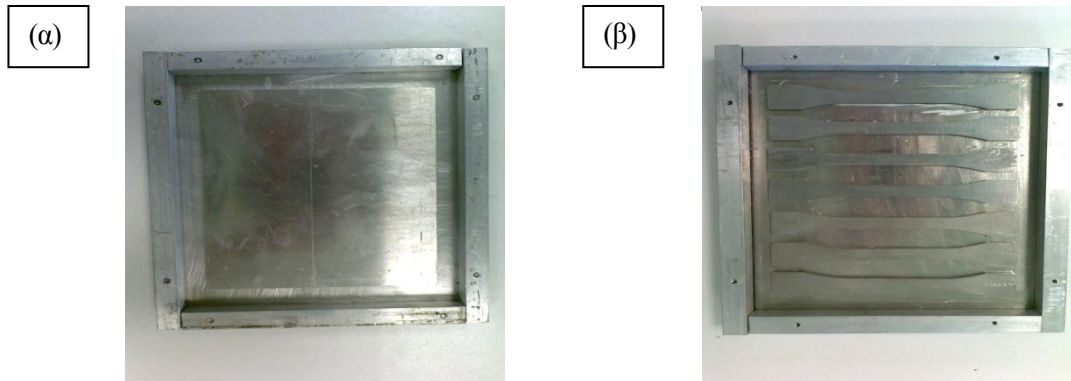
Ιδιότητα	Cata 24 h
Ιδιαιτερότητα	Τυπική
Χρώμα	Λευκό
Χρονική διάρκεια κατεργασίας [23 °C, 50% Υγρασία, Λεπτά]	90 – 150
Χρόνος εξαγωγής από το καλούπι [23 °C, 50% Υγρασία, Ώρες]	24

Πίνακας 4.4 Χαρακτηριστικά πολυμερισμένης ελαστομερούς σιλικόνης

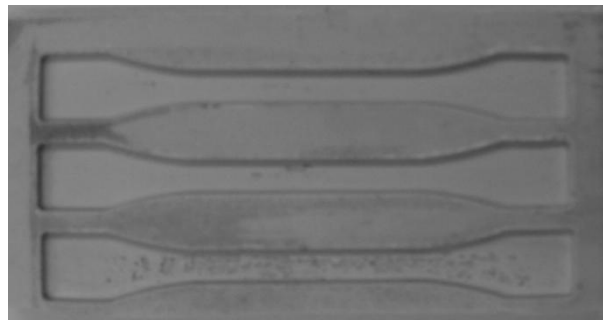
Ιδιότητα	Cata 24 h
Σκληρότητα [Shore A]	25
Παραμόρφωση μέχρι τη θραύση [%]	450
Αντοχή σε εφελκυσμό [MPa]	4.0
Αντοχή σε στρέψη [KN/m]	21
Γραμμική συρρίκνωση [%]	< 0.7

Πίνακας 4.5 Ιδιότητες πολυμερισμένης ελαστομερούς σιλικόνης

Κάνοντας χρήση των κατάλληλων «αρνητικών καλουπιών» από μέταλλο, **Σχήμα 4.7**, προέκυψε ένα καλούπι όπου έχει την μορφή “dog bone” δοκιμίων, **Σχήμα 4.8**, για την δημιουργία δοκιμίων εφελκυσμού και ένα καλούπι που έχει τη μορφή «πάνελ», **Σχήμα 4.9**, απ’ όπου και εξήχθησαν τα δοκίμια για τη Δυναμική Μηχανική Ανάλυση, τα δοκίμια για τη μελέτη των θραυστομηχανικών ιδιοτήτων καθώς και τα δοκίμια για τη μελέτη της απορρόφησης υγρασίας.



Σχήμα 4.7 «Αρνητικά» μεταλλικά καλούπια για την κατασκευή των καλουπιών ελαστομερούς σιλικόνης (α) μορφή «πάνελ», (β) δοκίμια “dog bone”



Σχήμα 4.8 Απεικόνιση καλουπιού ελαστομερούς σιλικόνης για την κατασκευή των δοκιμίων εφελκυσμού

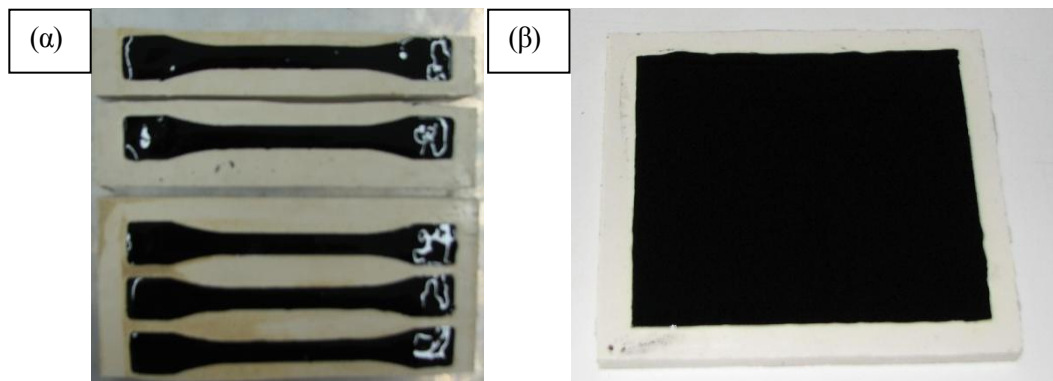


Σχήμα 4.9 Απεικόνιση καλουπιού ελαστομερούς σιλικόνης με τη μορφή «πάνελ» για την κατασκευή διαφόρων δοκιμίων.

4.3.5 Κατασκευή και προετοιμασία δοκιμίων

Μετά και το πέρας της διαδικασίας κατασκευής των καλουπιών, επόμενο στάδιο αποτέλεσε η πλήρωση τους με το σύστημα της τροποποιημένης και μη εποξειδικής ρητίνης και ο πολυμερισμός τους στα ανάλογα χρονικά διαστήματα και θερμοκρασίες όπως περιγράφονται παραπάνω. Η διαδικασία αυτή

απεικονίζεται στο **Σχήμα 4.10**, όπου φαίνεται το καλούπι για τα “dog bone” δοκίμια εφελκυσμού και το καλούπι με μορφή «πάνελ» μετά την πλήρωση τους με ενισχυμένη με ΝΣΑ εποξειδική ρητίνη.



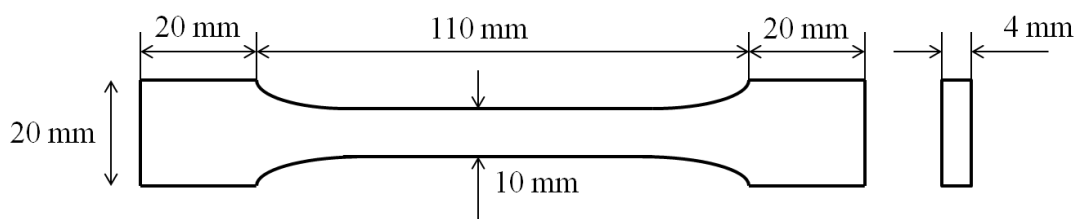
Σχήμα 4 10 Καλούπι ελαστομερούς σιλικόνης πληρωμένο με τροποποιημένη εποξειδική ρητίνη. (α) δοκίμια “dog bone” για δοκιμή εφελκυσμού και (β) καλούπι σχήματος «πάνελ»

Μετά και το τέλος της διαδικασίας πολυμερισμού και της εξαγωγής τους από τα καλούπια ακολούθησε η προετοιμασία τους για το μηχανικό χαρακτηρισμό.

Δοκίμια εφελκυσμού

Τα δοκίμια εφελκυσμού όπως έχει προαναφερθεί εξήχθησαν απ’ ευθείας από τα καλούπια ελαστομερούς σιλικόνης. Η μηχανουργική κατεργασία που ακολούθησε πριν τη μηχανική δοκιμή τους ήταν η απομάκρυνση μέσω λείανσης τυχόν ατελειών στα άκρα τους και τυχόν προεξεχόντων τμημάτων λόγω υπερπλήρωσης των καλουπιών.

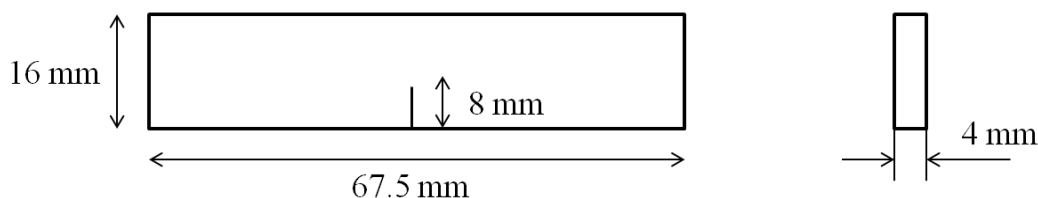
Οι διαστάσεις τους καθορίστηκαν μέσω της τυπικής μεθόδου μέτρησης εφελκυστικών ιδιοτήτων της κατηγορίας αυτής των υλικών [102], και απεικονίζονται στο παρακάτω **Σχήμα 4.11**. Το κεντρικό τμήμα στο οποίο το εμβαδό της διατομής έχει σταθερή τιμή και καθορίζει το ωφέλιμο μήκος του δοκιμίου (Gage length, L_0), είχε μήκος 65 mm.



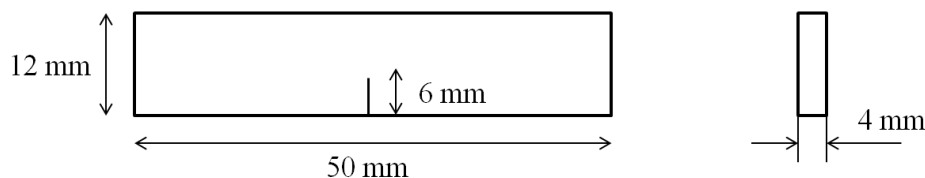
Σχήμα 4.11 Διαστάσεις δοκιμίων εφελκυσμού

Δοκίμια κάμψης 3 σημείων με μονή εγκοπή

Τα δοκίμια για τη μέτρηση των θραυστομηχανικών ιδιοτήτων εξήχθησαν από το εκάστοτε «πάνελ» ανάλογα με το ποσοστό ανάμιξης και τη διαδικασία παραγωγής τους. Αρχικά πραγματοποιήθηκε η κοπή τους και εν συνεχεία η λείανση των ακμών τους ώστε να αφαιρεθεί οποιαδήποτε ατέλεια έχει δημιουργηθεί και να καθοριστούν με ακρίβεια οι διαστάσεις τους. Αυτές καθορίστηκαν από το πρωτόκολλο της τυπικής μεθόδου για τη μέτρηση των θραυστομηχανικών ιδιοτήτων [103, 104] και απεικονίζονται στα παρακάτω **Σχήματα 4.12** και **4.13**. Με το πέρας της διαδικασίας αυτής, δημιουργήθηκε αρχικά μία εγκοπή βάθους 3 mm στο κέντρο του δοκιμίου με τη βοήθεια ενός μικροτόμου ακριβείας. Τέλος, με τη βοήθεια μιας αιχμηρής λεπίδας με πολύ μικρό πάχος, δημιουργήθηκε μία αρχική ρωγμή μήκους 8 mm (6 mm στη συμπληρωματική εργασία).



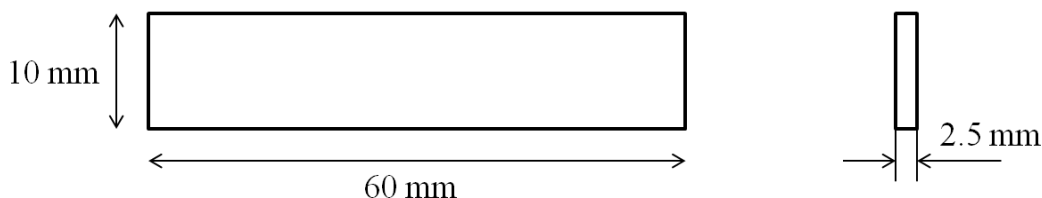
Σχήμα 4.12 Διαστάσεις δοκιμίων για τη μέτρηση των θραυστομηχανικών ιδιοτήτων



Σχήμα 4.13 Διαστάσεις δοκιμίων για τη μέτρηση των θραυστομηχανικών ιδιοτήτων (Συμπληρωματική εργασία)

Δοκίμια Δυναμικής Μηχανικής Ανάλυσης

Τα δοκίμια για τη μέτρηση των θερμομηχανικών ιδιοτήτων εξήχθησαν με τη σειρά τους από τα αντίστοιχα πάνελ. Μετά την κοπή τους, ακολούθησε η λείανση τους για αφαίρεση ατελειών αλλά και μείωση του πάχους τους σύμφωνα με το δελτίο δεδομένων της μηχανής δοκιμών που χρησιμοποιήθηκε. Οι διαστάσεις τους απεικονίζονται στο παρακάτω **Σχήμα 4.14**.



Σχήμα 4.14 Διαστάσεις δοκιμίων για τη μέτρηση των θερμομηχανικών ιδιοτήτων

4.4 Διαδικασία μετρήσεων

4.4.1 Εφελκυσμός

Η πειραματική διάταξη της μηχανικής δοκιμής του εφελκυσμού απεικονίζεται στο παρακάτω **Σχήμα 4.14**. Για τη διεξαγωγή των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε η σερβοϋδραυλική μηχανή της εταιρίας INSTRON καθώς και βίντεο - επιμηκυνσίόμετρο (video - extensometer) για την καταγραφή της παραμόρφωσης. Η ταχύτητα μετατόπισης των αρπαγών ρυθμίστηκε στα 0.5 mm/min σύμφωνα με το δελτίο δεδομένων της μέτρησης. Το ωφέλιμο μήκος για όλα τα δοκίμια ήταν 65 mm και για την εξαγωγή των συμπερασμάτων χρησιμοποιήθηκε ο μέσος όρος των μετρήσεων από 5 δοκίμια.

Τα δεδομένα που λαμβάναμε από το αρχείο της μέτρησης ήταν η επιβαλλόμενη δύναμη συναρτήσει της επιμήκυνσης, για την καταγραφή της οποίας χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα από το βίντεο – επιμηκυνσίόμετρο. Χρησιμοποιώντας τις **Εξισώσεις 4.1** και **4.2** για την μετατροπή της επιβαλλόμενης δύναμης σε τάση και της συνολικής επιμήκυνσης σε παραμόρφωση, εξήχθησαν τα συγκριτικά διαγράμματα τάσης – παραμόρφωσης.

$$\sigma(\text{MPa}) = \frac{F(\text{N})}{A(\text{mm}^2)} \quad (4.1)$$

$$\varepsilon(\%) = \frac{\Delta L(\text{mm})}{L_0(\text{mm})} \quad (4.2)$$

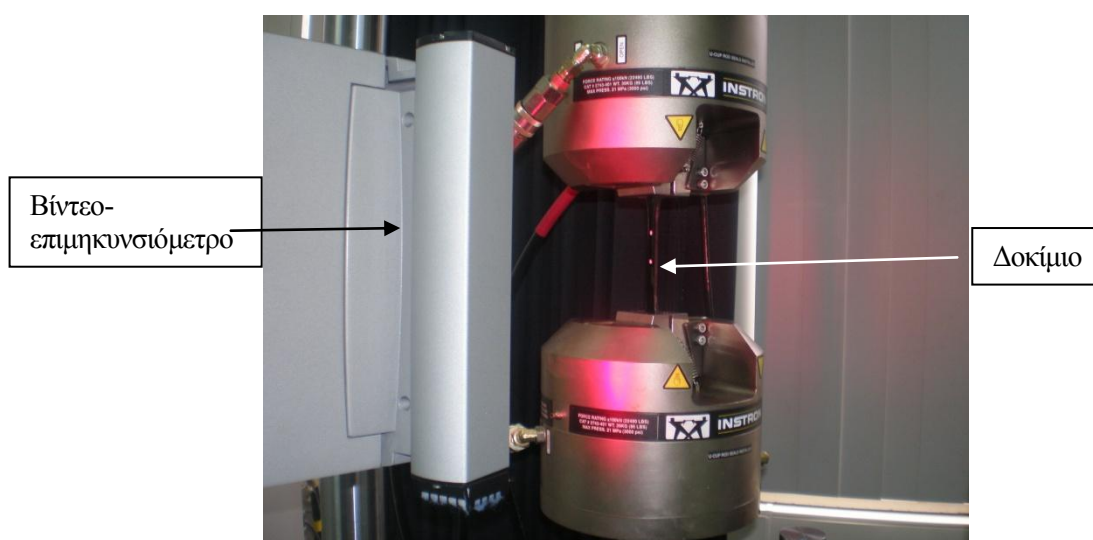
Όπου σ είναι η μετρούμενη τάση, F είναι η επιβαλλόμενη δύναμη, A είναι η διατομή του δοκιμίου, ε είναι η μετρούμενη παραμόρφωση, ΔL είναι η μεταβολή του μήκους του δοκιμίου και L_0 είναι το αρχικό μήκος

του δοκιμίου.

Στις παρενθέσεις εμφανίζονται οι μονάδες μέτρησης των διαφόρων μεγεθών.

Κάνοντας γραμμική παρεμβολή στο αρχικό ευθύγραμμο τμήμα των καμπυλών τάσης – παραμόρφωσης, εξήχθησαν τα μέτρα ελαστικότητας για τα εκάστοτε δοκίμια.

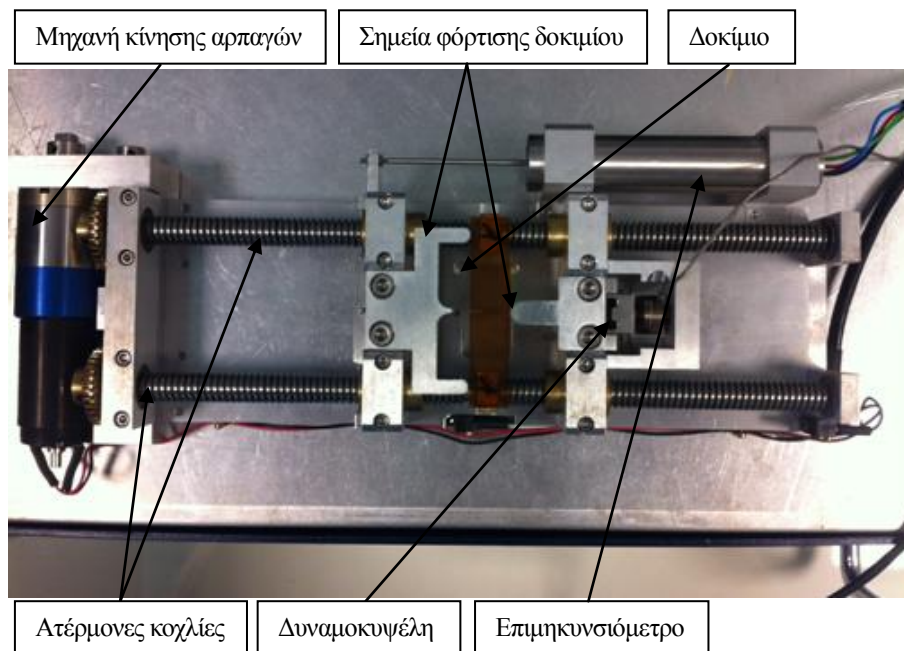
Χρησιμοποιώντας τις τιμές αυτών αλλά και των τιμών στο μέγιστο της καμπύλης, που αντιστοιχεί στη μέγιστη αντοχή σε εφελκυσμό των δοκιμών, εξήχθησαν συγκριτικά ραβδογράμματα για τη σύγκριση των δοκιμών και για την επίδραση της νανοενίσχυσης στις εφελκυστικές ιδιότητες αυτών.



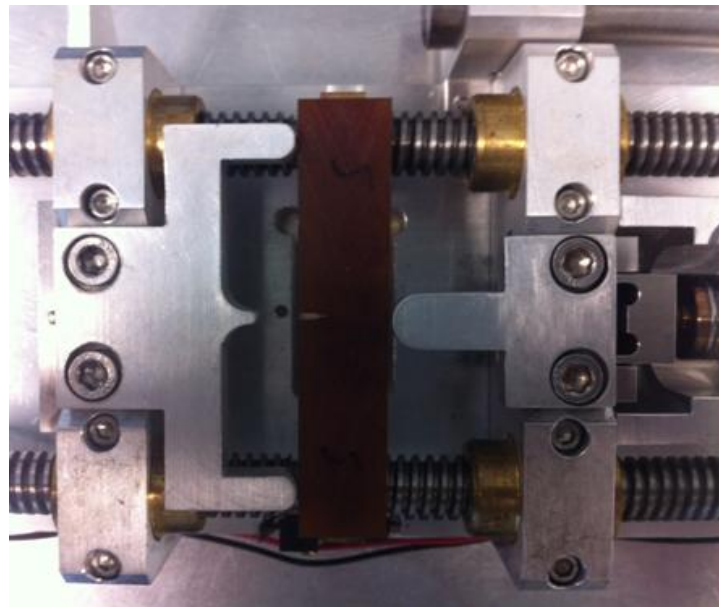
Σχήμα 4 15 Πειραματική διάταξη για τη μέτρηση των εφελκυστικών ιδιοτήτων

4.4.2 Κάμψη 3 σημείων με μονή εγκοπή

Η συσκευή και η πειραματική διάταξη της δοκιμής μέτρησης των θραυστομηχανικών ιδιοτήτων των νανοσυνθέτων υλικών φαίνεται στα παρακάτω Σχήματα 4.16 και 4.17. Για τη διεξαγωγή των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε η συσκευή μικρομηχανικών δοκιμών της εταιρείας ERNEST F FULLAM INC (NY) της σειράς 12065-1303, Σχήμα 4.16. Η ταχύτητα μετατόπισης των αρπαγών είχε καθοριστεί στα 10 mm/min σύμφωνα με το πρωτόκολλο μέτρησης και για την διεξαγωγή των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκαν 5 δοκίμια για κάθε μελετώμενο σύστημα.



Σχήμα 4.16 Συσκευή μικρομηχανικών δοκιμών για τη μέτρηση θραυστομηχανικών ιδιοτήτων



Σχήμα 4.17 Πειραματική διάταξη κάμψης 3 σημείων για τη μέτρηση θραυστομηχανικών ιδιοτήτων

Τα δεδομένα που λαμβάνουμε από το αρχείο της μέτρησης περιελάμβανε μετρήσεις μετατόπισης και επιβαλλόμενου φορτίου. Με χρήση των **Εξισώσεων 4.3** και **4.4** υπολογίστηκε ο κρίσιμος συντελεστής έντασης τάσης (K_{IC}) καθώς και η ενέργεια θραύσης (G_{IC}).

$$K_{IC} \left(\text{MPa}\sqrt{m} \right) = f(a/w) \frac{F_Q(N)}{h(m)\sqrt{w(m)}} \quad (4.3)$$

$$G_{IC} \left(J/m^2 \right) = \frac{W_B(N*m)}{h(m)*w(m)*\varphi(a/w)} \quad (4.4)$$

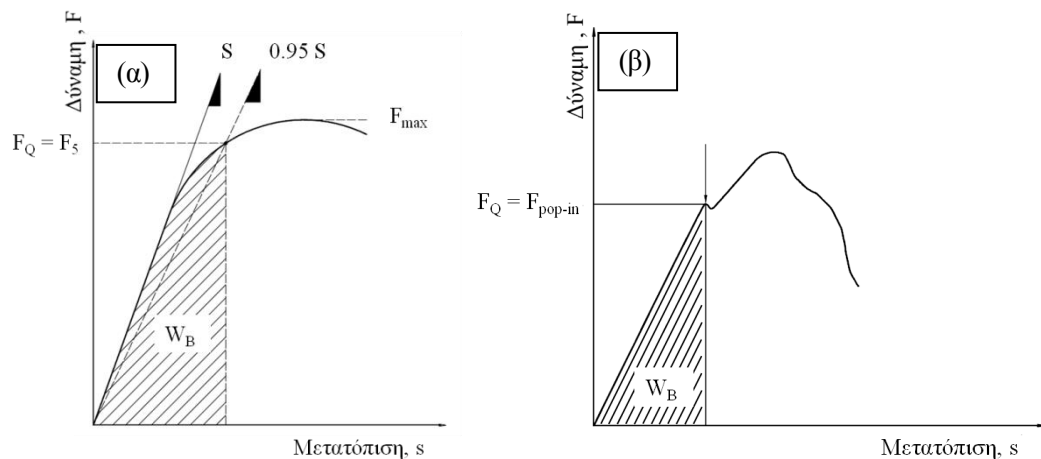
Όπου W_B είναι η ενέργεια που απορροφά το δοκίμιο μέχρι τη θραύση του και μετράται από το εμβαδόν κάτω από την καμπύλη της επιβαλλόμενης δύναμης συναρτήσει της επιμήκυνσης, $f(a/w)$ είναι ένας γεωμετρικός συντελεστής βαθμονόμησης που εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του δοκιμίου, δηλαδή πλάτος και αρχικό μήκος ρωγμής, F_Q είναι η επιβαλλόμενη δύναμη, h είναι το πάχος του δοκιμίου, w είναι το πλάτος του δοκιμίου και $\varphi(a/w)$ είναι ένας συντελεστής βαθμονόμησης της ενέργειας που εξαρτάται εκ νέου από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του δοκιμίου.

Στις παρενθέσεις εμφανίζονται οι μονάδες μέτρησης των διαφόρων μεγεθών.

Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι το αρχικό μήκος της ρωγμής που ήταν απαραίτητο για την εξαγωγή των συμπερασμάτων μετρήθηκε και μετά τη διεξαγωγή των μετρήσεων καθώς ο αρχικός προσδιορισμός του ήταν δύσκολος τόσο λόγω της γεωμετρίας των δοκιμίων όσο και λόγω του χρώματος, ειδικά στην περίπτωση των δοκιμίων που ήταν ενισχυμένα με ΝΣΑ (μαύρο χρώμα). Έτσι μετά το πέρας των πειραμάτων, το αρχικό μήκος της ρωγμής μετρήθηκε σε τρία σημεία, εξήχθηκε ένας μέσος όρος αυτών και η τιμή του ήταν αυτή που χρησιμοποιήθηκε για τους υπολογισμούς των ενεργειών θραύσης και του συντελεστή έντασης τάσης.

Για τον υπολογισμό της επιβαλλόμενης δύναμης F_Q , σύμφωνα με την τυποποίηση της μεθόδου, αλλά και σύμφωνα με τις παρατηρήσεις στις μετρήσεις μας παρατηρήθηκαν 2 είδη διαγραμμάτων. Σύμφωνα με το πρώτο, **Σχήμα 4.18 (α)**, το φορτίο παρουσιάζει μία συνεχή αύξηση μέχρι τη μέγιστη τιμή του. Για τον υπολογισμό της δύναμης F_Q , αρχικά πραγματοποιείται μία γραμμική παρεμβολή στο αρχικό τμήμα της καμπύλης φορτίου – επιμήκυνσης. Στη συνέχεια διαγράφεται μία δεύτερη ευθεία, με αρχικό σημείο ίδιο με αυτό της πρώτης αλλά με μικρότερη κλίση κατά 5%. Το σημείο τομής της δεύτερης αυτής ευθείας με την καμπύλη ορίζεται σαν F_Q και η τιμή του χρησιμοποιείται στον υπολογισμό του συντελεστή έντασης τάσης. Επίσης, η τιμή του εμβαδού κάτω από την καμπύλη από το σημείο αυτό έως και την αρχή της καμπύλης χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της ενέργειας θραύσης.

Σύμφωνα με το δεύτερο τύπο διαγραμμάτων, **Σχήμα 4.18 (β)**, στην τιμή της επιβαλλόμενης δύναμης παρατηρείται μία πτώση, πριν την επίτευξη της μέγιστης τιμής της, γνωστό και σαν φαινόμενο “pop-in”. Στην περίπτωση αυτή, η τιμή της δύναμης στο σημείο αυτό χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του συντελεστή έντασης τάσης, ενώ η τιμή του εμβαδού κάτω από την καμπύλη από το σημείο αυτό μέχρι και την αρχή της χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της ενέργειας θραύσης.

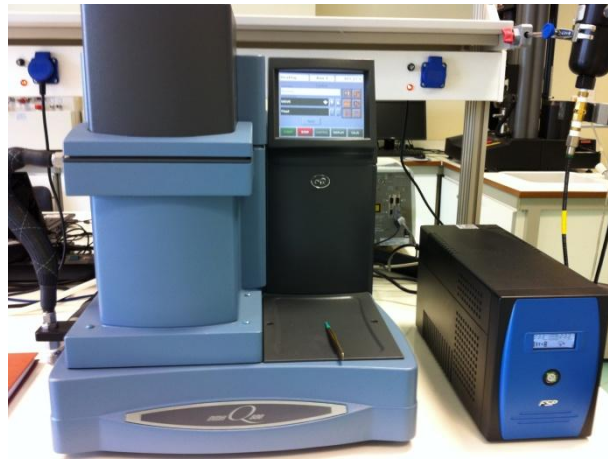


Σχήμα 4.18 Τυπικά διαγράμματα των δύο περιπτώσεων που παρατηρήθηκαν για το επιβαλλόμενο φορτίο συναρτήσει της μετατόπισης

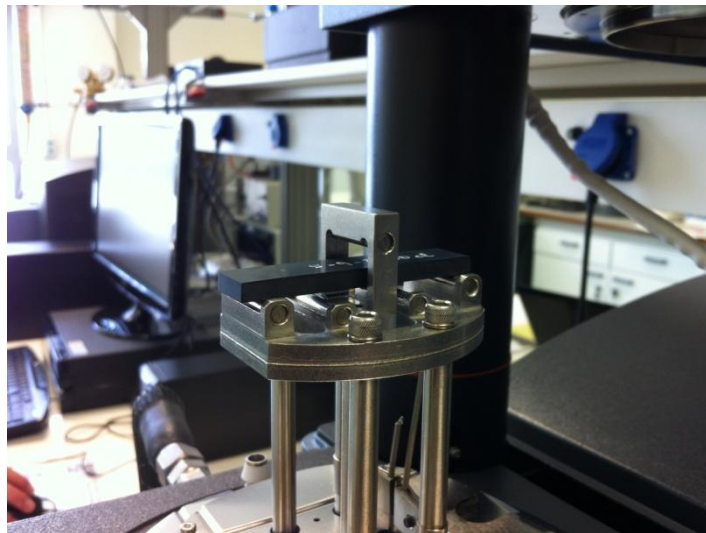
4.4.3 Δυναμική Μηχανική Ανάλυση

Οι μετρήσεις της Δυναμικής Μηχανικής Ανάλυσης πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση του Δυναμικού Μηχανικού Αναλυτή Q800 της εταιρίας TA, **Σχήμα 4.19**. η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε ήταν αυτή της κάμψης 3 σημείων, **Σχήμα 4.20**, με την απόσταση των δύο στηριγμάτων να έχει οριστεί στα 50 mm. Η συχνότητα ταλάντωσης είχε οριστεί στο 1 Hz και το πλάτος ταλάντωσης στην σταθερή τιμή των 30 μm . Το θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις ήταν από τους 30 $^{\circ}C$ έως και τους 220 $^{\circ}C$ με σταθερό βήμα αύξησης της θερμοκρασίας 2 $^{\circ}C/min$.

Τα δεδομένα στα οποία επικεντρωθήκαμε για την ανάλυση των αποτελεσμάτων αλλά και για τη σύγκριση των διαφόρων ειδών νανοσυνθέτων υλικών με το σύστημα αναφοράς, (εποξειδική ρητίνη) ήταν το μέτρο αποθήκευσης (Storage modulus) και η εφαπτόμενη της καμπύλης του συντελεστή απόσβεσης (Loss factor, $\tan\delta$).



Σχήμα 4.19 Δυναμικός Μηχανικός Αναλυτής Q800 της εταιρίας TA



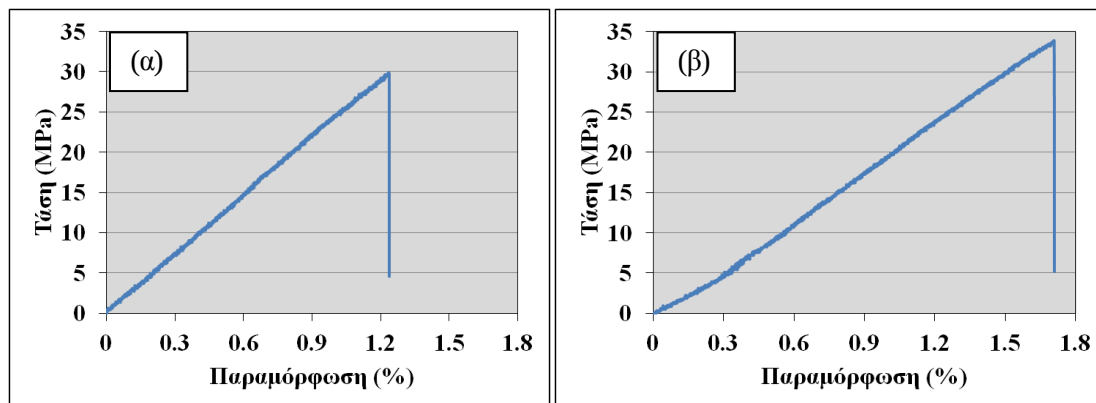
Σχήμα 4.20 Διάταξη Κάμψης 3 σημείων κατά τη διάρκεια των μετρήσεων Δυναμικής Μηχανικής Ανάλυσης

4.5 Αποτελέσματα και Ανάλυση

4.5.1 Εφελκυσμός

Στο **Γράφημα 4.1** απεικονίζονται τυπικά διαγράμματα τάσης συναρτήσει παραμόρφωσης για την εποξειδική ρητίνη και για ένα ενισχυμένο με ΝΣΑ νανοςύνθετο υλικό. Εξαιτίας της φύσης της εποξειδικής ρητίνης και τα δύο συστήματα παρουσιάζουν έναν τυπικό τρόπο αστοχίας με ψαθυρό τρόπο, όπου το στάδιο της πλαστικής παραμόρφωσης πριν την τελική αστοχία απουσιάζει. Βασίζόμενοι στα διαγράμματα αυτά μπορεί να ειπωθεί ότι η προσθήκη ΝΣΑ στην εποξειδική μήτρα είχε σαν αποτέλεσμα την αύξηση τόσο της μέγιστης αντοχής σε εφελκυσμό όσο και της παραμόρφωσης θραύσης. Κάνοντας χρήση του αρχικού γραμμικού τμήματος της καμπύλης τάσης – παραμόρφωσης και για τα δύο

συστήματα υπολογίστηκε το μέτρο ελαστικότητας, και η απεικόνιση του σαν συνάρτηση των παραμέτρων διασποράς αλλά και του ποσοστού νανοενίσχυσης φαίνεται στο **Γράφημα 4.2**.



Γράφημα 4.1 Τυπικά διαγράμματα τάσης – παραμόρφωσης α) για το σύστημα εποξειδικής ρητίνης και β) για ένα τροποποιημένο σύστημα (Συγκεκριμένα εδώ 0.5% CNT – 2h)

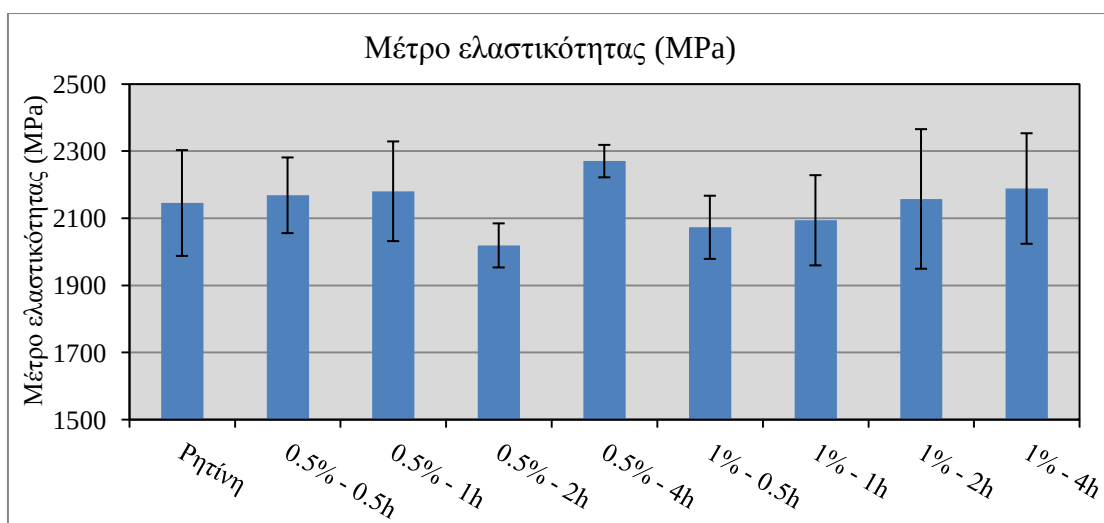
Όπως φαίνεται από τα συνολικά αποτελέσματα για το μέτρο ελαστικότητας, **Γράφημα 4.2**, η προσθήκη της νανοενίσχυσης δεν επηρέασε σημαντικά τα αποτελέσματα. Οι μέσες τιμές των μέτρων ελαστικότητας για τα τροποποιημένα νανοςύνθετα παρέμεινε ανεπηρέαστη και πολύ κοντά στις τιμές της εποξειδικής ρητίνης. Μία μικρή βελτίωση παρατηρείται για το μικρότερο ποσοστό ενίσχυσης και τη μέγιστη διάρκεια υπερίσχυσης αλλά η τιμή της είναι πολύ κοντά στα όρια του πειραματικού σφάλματος. Η οριακή βελτίωση ή ακόμα και η έλλειψη βελτίωσης της ιδιότητας αυτής με την προσθήκη νανοενισχυτικών μέσων είναι σε συμφωνία με παρόμοιες έρευνες που έχουν αναφερθεί στο παρελθόν [105, 106].

Θεωρητικά, η ενισχυτική φύση των νανοεγκλεισμάτων μπορεί να προέλθει μόνο εάν υπάρχει αποτελεσματική μεταφορά του φορτίου που δέχεται η μήτρα στην ενίσχυση μέσα από την διεπιφανειακή περιοχή. Επομένως, μια αποτελεσματική διασπορά της ενισχυτικής φάσης πρέπει να διασφαλιστεί, μαζί με μία ισχυρή διεπιφανειακή σύνδεση της μήτρας με την ενίσχυση. Ωστόσο, όσο μεγαλύτερη είναι η διαθέσιμη επιφάνεια που προσφέρει η ενισχυτική φάση, τόσο πιο δύσκολη είναι και η επιτυχία της βέλτιστης διασποράς της [107]. Το ζητούμενο για την αξιοποίηση των αξιολογών ιδιοτήτων των ΝΣΑ έγκειται στην αξιοποίηση της αύξησης της διεπιφάνειας που δημιουργείται από την εισαγωγή της ενίσχυσης [9, 108]. Έτσι, η επιτυχής μεταφορά της τάσης στην ενίσχυση μέσω διάτμησης σε σημεία όπου υπάρχουν ασυνέχειες ή σε σημεία όπου το φορτίο δρα σε διευθύνσεις διαφορετικές από εκείνες των ΝΣΑ, μπορεί να συνεισφέρει στην ενίσχυση των ιδιοτήτων [109].

Η οριακή βελτίωση των ελαστικών ιδιοτήτων μπορεί να αποδοθεί στη δυσκολία της εξασφάλισης ομοιόμορφης διασποράς των ΝΣΑ. Αξίζει να σημειωθεί ότι μία πρόσφατη έρευνα κατέδειξε το γεγονός

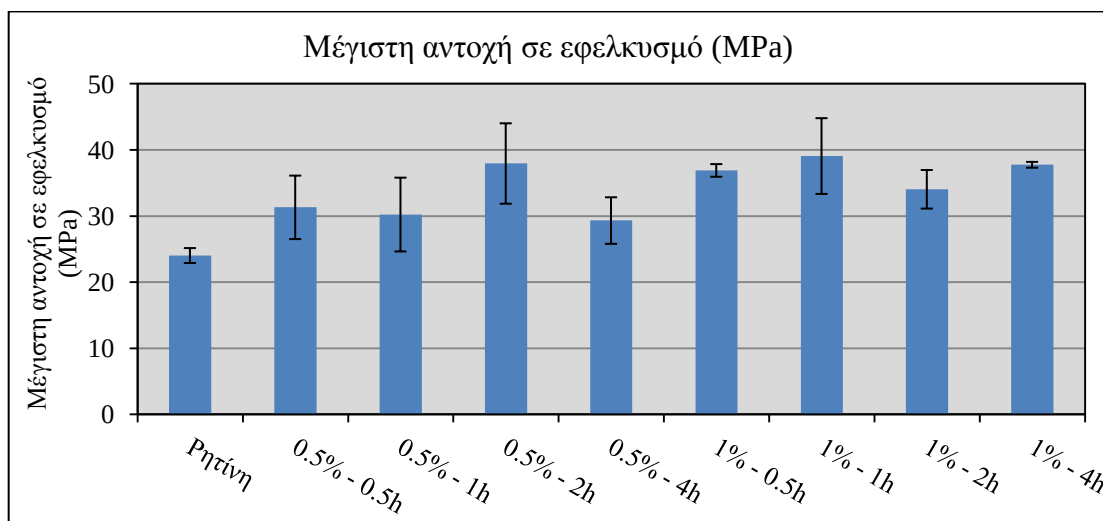
ότι ένας αντίθετος μηχανισμός, όπου κακώς διασκορπισμένοι ΝΣΑ είχαν σαν αποτέλεσμα την επίτευξη υψηλότερων τιμών μέτρου ελαστικότητας συγκριτικά με αυτούς που η βέλτιστη διασπορά είχε επιτευχθεί [110]. Η διασπορά ΝΣΑ από την άλλη, μπορεί να οδηγήσει σε βελτίωση άλλων ιδιοτήτων οι οποίες σχετίζονται περισσότερο με την ανοχή σε βλάβη των νανοσυνθέτων και την αντίστασή τους σε έναρξη και διάδοση ρωγμών [109]. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με τους μηχανισμούς εκτροπής της ρωγμής, (crack deflection), και διακλάδωσής της, (bifurcation), οι οποίοι μπορούν να υποκινηθούν από την παρουσία της νανοφάσης. Οι μηχανισμοί αυτοί, εκτός των άλλων, αναμένεται να επηρεάσουν έμμεσα και τις ιξωδοελαστικές ιδιότητες των τελικών νανοσυνθέτων.

Στο **Γράφημα 4.3** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μέγιστης αντοχής σε εφελκυσμό για όλα τα μελετώμενα συστήματα συναρτήσει του ποσοστού ενίσχυσης και της διάρκειας υπερήχησης. Όπως φαίνεται, παρατηρείται σημαντική ενίσχυση της αντοχής σε σχέση με τις τιμές για την εποξειδική ρητίνη η οποία εξαρτάται περισσότερο από την διάρκεια της διαδικασίας υπερήχησης παρά από το ποσοστό των ΝΣΑ.



Γράφημα 4.2 Μέτρο ελαστικότητας των συστημάτων κατά το πρώτο στάδιο των μετρήσεων

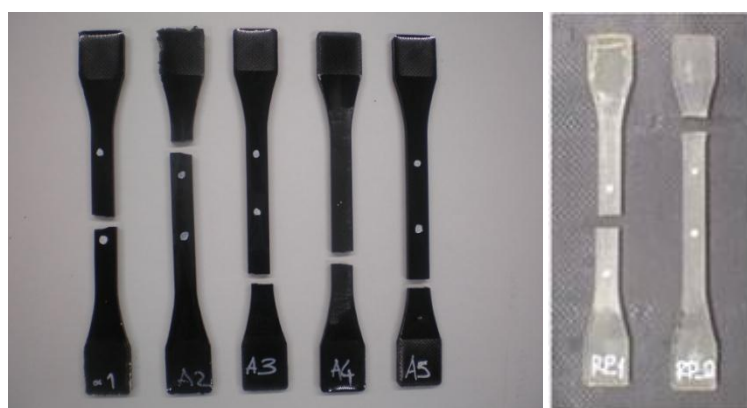
Η παρατήρηση αυτή υποδηλώνει ότι η χρονική διάρκεια της διαδικασίας διασποράς και οι παράμετροι της επηρεάζουν τη διασπορά των ΝΣΑ στην πολυμερική μήτρα. Καλύτερα αποτελέσματα λαμβάνονται σε ενδιάμεσα επίπεδα υπερήχησης (μεταξύ 1 και 2 ωρών). Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι μικρή διάρκεια εφαρμογής της διαδικασίας διασποράς δεν επαρκεί για την βελτιστοποίηση της ενώ μεγάλη διάρκεια εφαρμογής της μπορεί να προκαλέσει θραύση των ενισχυτικών σωματιδίων [60]. Οι δύο αυτοί αντικρουόμενοι μηχανισμοί μπορούν να εξηγήσουν και την αρκετά μεγάλη διασπορά των αποτελεσμάτων ακόμα και στα δείγματα με το ίδιο ποσοστό ενίσχυσης.



Γράφημα 4.3 Μέγιστη αντοχή σε εφελκυσμό των συστημάτων κατά το πρώτο στάδιο των μετρήσεων

Τα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με πρόσφατα δημοσιευμένη έρευνα σχετικά με την επίδραση της διαδικασίας υπερήχησης στις μηχανικές ιδιότητες των τροποποιημένων εποξειδικών ρητινών με ΝΣΑ, [110], η οποία έδειξε ότι η βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων επετεύχθη μετά από αύξηση της διάρκειας της από μισή σε μία ώρα. Περαιτέρω αύξηση της διάρκειας υπερήχησης οδήγησε σε υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων, η οποία προφανώς συνδέεται με την πιθανή θραύση των ΝΣΑ.

Χαρακτηριστικές εικόνες των δοκιμών που κατασκευάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν για την πειραματική διαδικασία του εφελκυσμού φαίνονται στο παρακάτω **Σχήμα 4.21**.



Σχήμα 4.21 Χαρακτηριστικές εικόνες δοκιμών εφελκυσμού

Όπως όριζε το πρωτόκολλο της διαδικασίας, τα αποτελέσματα που λήφθηκαν υπόψη αφορούσαν τα δοκίμια των οποίων η αστοχία παρατηρήθηκε εντός του ωφελίμου μήκους. Σε κάποιες περιπτώσεις η

αστοχία των δοκιμών επήλθε στα άκρα τους λόγω της δημιουργίας συγκέντρωσης τάσης από τη σύσφιξη στις αρπάγες της μηχανής εφελκυσμού, **Σχήμα 4.22**. Τα αποτελέσματα αυτών των δοκιμών δε χρησιμοποιήθηκαν για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων.

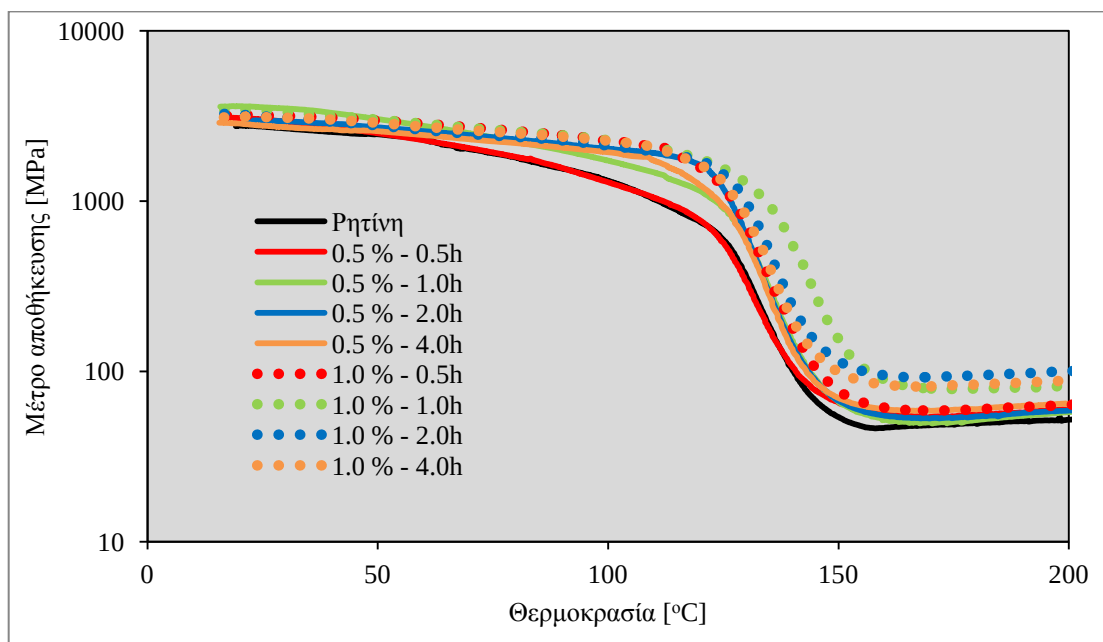


Σχήμα 4.22 Απεικόνιση δοκιμών εφελκυσμού μετά από μη αποδεκτό τρόπο αστοχίας

4.5.2 Δυναμική Μηχανική Ανάλυση

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στα εισαγωγικά στοιχεία, η τροποποίηση της εποξειδικής ρητίνης με ΝΣΑ αναμένεται να μεταβάλλει τις δυναμικές ιδιότητες των προκύπτοντων υλικών. Στα **Γραφήματα 4.4** έως **4.6** απεικονίζονται τα αποτελέσματα από την Δυναμική Μηχανική Ανάλυση της εποξειδικής ρητίνης και των ενισχυμένων με ΝΣΑ συνθέτων υλικών όπως αυτά παρασκευάστηκαν στο πρώτο στάδιο (Βλ. **Πίνακα 4.2**) της παρούσας διατριβής. Το μέτρο αποθήκευσης (Storage modulus) των υπό μελέτη συστημάτων απεικονίζεται στο **Γράφημα 4.4** ενώ ο συντελεστής απώλειας (Loss factor), ή ο λόγος του μέτρου απώλειας (Loss modulus) προς το μέτρο αποθήκευσης απεικονίζεται στο **Γράφημα 4.5**.

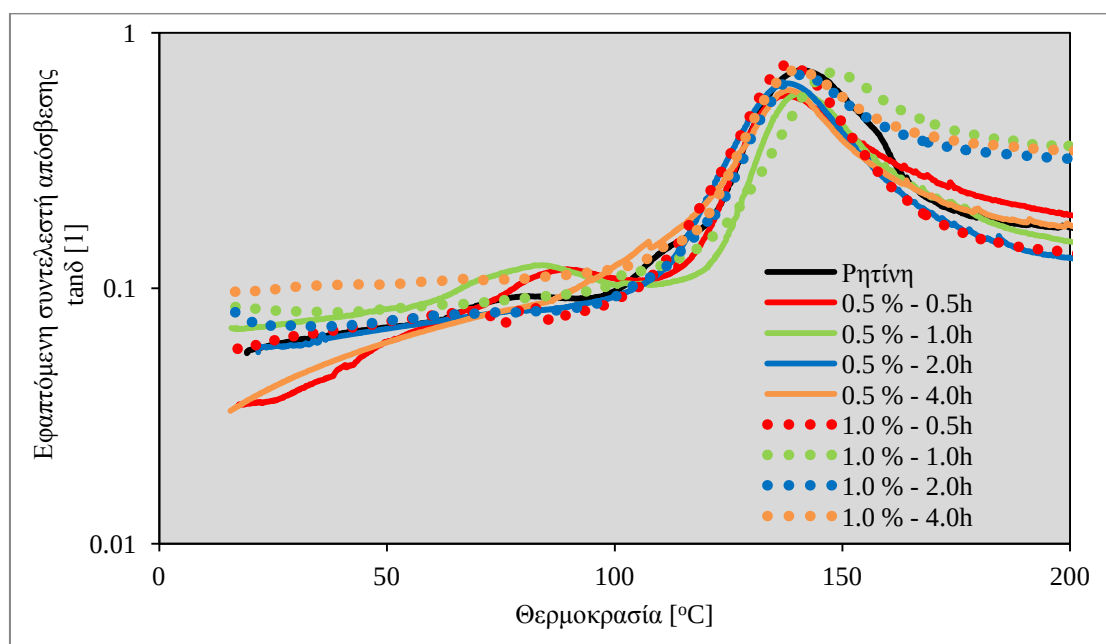
Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα του μέτρου αποθήκευσης, η προσθήκη της ενισχυτικής φάσης οδήγησε σε αύξηση της τιμής του τόσο στην υαλώδη όσο και στην ελαστομερή κατάσταση. Εάν η κλίση της καμπύλης του μέτρου ελαστικότητας στην περιοχή της υαλώδους μετάπτωσης χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης (T_g), της ρητίνης αλλά και των νανοσυνθέτων υλικών, τότε μπορεί να αναφερθεί ότι τα αποτελέσματα είναι παρόμοια με αυτά του μέτρου αποθήκευσης. Δηλαδή, η προσθήκη ΝΣΑ οδήγησε σε αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης περίπου κατά 15 °C στην περίπτωση του μεγαλύτερου ποσοστού ανάμιξης (1% κ.β.) και μίας ώρας υπερήχησης.



Γράφημα 4.4 Μέτρο αποθήκευσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για το σύνολο των μελετώμενων συστημάτων

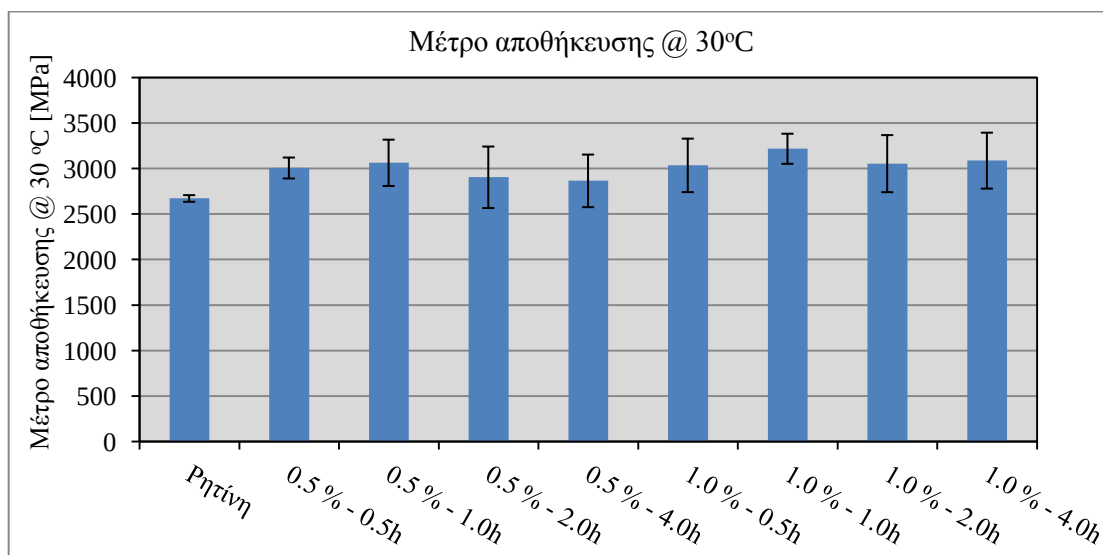
Η θερμική σταθερότητα των δειγμάτων αυξήθηκε επίσης με την προσθήκη της ενισχυτικής φάσης όπως αυτή υποδηλώνεται από την αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης.

Στο **Γράφημα 4.5** απεικονίζονται οι καμπύλες του συντελεστή απώλειας για το σύνολο των υπό μελέτη δοκιμών συναρτήσει της θερμοκρασίας. Το ύψος της κορυφής των καμπυλών των ενισχυμένων με ΝΣΑ δοκιμών παρέμεινε σχεδόν ανεπηρέαστο, με μία ελάχιστη μείωση, συγκριτικά με αυτό των μη τροποποιημένων δοκιμών. Αυτή η μείωση μπορεί να συσχετιστεί με το φαινόμενο ενίσχυσης των συστημάτων λόγω της ενσωμάτωσης της ενισχυτικής φάσης. Ωστόσο, δεδομένου ότι αυτός δεν είναι ο μόνος μηχανισμός που επηρεάζει τη διάχυση της ενέργειας στα τροποποιημένα συστήματα, ορισμένες αποκλίσεις είναι εμφανείς στο σημείο όπου η καμπύλη του μέτρου απώλειας φτάνει στο μέγιστο σημείο για τα δύο ποσοστά ενίσχυσης και για τις διάφορες διάρκειες υπερήχησης. Εάν η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης συσχετιστεί εκ νέου με το σημείο όπου η καμπύλη του μέτρου απώλειας φτάνει στο μέγιστο σημείο, είναι εμφανής η αύξηση της για τις συνθήκες υπερήχησης οι οποίες επέφεραν αύξηση της θερμικής σταθερότητας των δοκιμών.



Γράφημα 4.5 Συντελεστής απόσβεσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για το σύνολο των μελετώμενων συστημάτων

Ενώ η αύξηση του μέτρου αποθήκευσης στην υαλώδη περιοχή με την προσθήκη μιας ποσότητας ΝΣΑ είναι ένα φαινόμενο που έχει παρατηρηθεί ευρέως εξαιτίας της ενίσχυσης από την προστιθέμενη φάση και τον περιορισμό στην κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων της εποξειδικής ρητίνης, οι περισσότερες μελέτες δεν αναφέρουν βελτίωση του μέτρου αποθήκευσης στην ελαστομερή περιοχή [11, 19, 111-113]. Σε μερικές περιπτώσεις έχει παρατηρηθεί και μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης εξαιτίας των συσσωματωμάτων των ΝΣΑ και την παρεμβολή τους στην πολυμερική δομή της μήτρας κατά τη διάρκεια πολυμερισμού της [114]. Σε προηγούμενες μελέτες [115-117], έχει παρατηρηθεί μία αύξηση του μέτρου αποθήκευσης στην ελαστομερή περιοχή στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 150 – 200 °C, η οποία έχει αποδοθεί στην ενισχυτική φάση των ΝΣΑ, την αυξημένη πυκνότητα των σταυροδεσμών, στην περιορισμένη κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων και στην ενισχυτική αλληλεπίδραση μεταξύ εποξειδικής μήτρας και ενίσχυσης. Η περιορισμένη κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων γύρω από τους ΝΣΑ και η διεπιφανειακός δεσμός μεταξύ τους εξηγούν επίσης της αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης.



Γράφημα 4.6 Μέτρο αποθήκευσης στη θερμοκρασίας των 30 °C για το σύνολο των μελετούμενων συστημάτων

Τα **Γραφήματα 4.4** και **4.5** απεικονίζουν χαρακτηριστικές καμπύλες του μέτρου αποθήκευσης και του συντελεστή απώλειας για ένα δείγμα από κάθε σειρά δοκιμών. Οι μετρήσεις Δυναμικής Μηχανικής Ανάλυσης διεξήχθησαν για 4 – 5 δείγματα της ίδιας σειράς δοκιμών, προκειμένου να εξακριβωθεί η ομοιομορφία της διασποράς των ΝΣΑ στην εποξειδική μήτρα για την ίδια παρτίδα υλικών.

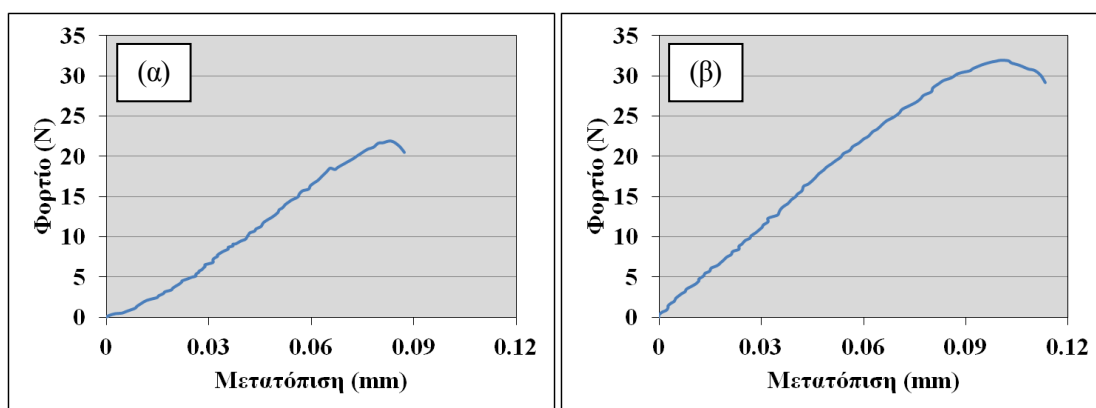
Όπως και στην περίπτωση των αποτελεσμάτων των μηχανικών δοκιμών, παρατηρήθηκε μία διακύμανση των δυναμικών ιδιοτήτων για τα διαφορετικές σειρές δοκιμών. Για την καλύτερη απεικόνιση των προαναφερθέντων διακυμάνσεων, μία μέση τιμή του μέτρου αποθήκευσης των δοκιμών με την τυπική απόκλιση στην υαλώδη περιοχή των 30 °C απεικονίζεται στο **Γράφημα 4.6**, συναρτήσει τόσο του ποσοστού ανάμιξης με ΝΣΑ όσο και της διαδικασίας υπερήχησης. Βασίζόμενοι στα αποτελέσματα αυτά, μπορεί να ληφθεί το ανώτατο και το κατώτατο όριο ενίσχυσης του μέτρου αποθήκευσης. Παρόμοια τάση με τα παραπάνω παρατηρείται επίσης και εδώ, βασίζόμενοι στις μέσες τιμές της ιδιότητας. Μία αυξητική τάση παρατηρείται στο μέτρο αποθήκευσης, με την αύξηση του ποσοστού τη ενισχυτικής φάσης. Συγκεκριμένα, η προσθήκη 1% κ.β. ΝΣΑ οδήγησε σε αύξηση του μέτρου αποθήκευσης κατά 25% στην υαλώδη περιοχή των 30 °C για χρονική διάρκεια υπερήχησης μία ώρα. Η διακύμανση των τιμών που παρατηρείται μεταξύ των δύο ακραίων ορίων υποδεικνύει ότι υπάρχει πιθανότητα περαιτέρω βελτιστοποίησης της διαδικασίας υπερήχησης προκειμένου να επιτευχθεί μία βέλτιστη αλλά και σταθερή διασπορά των ΝΣΑ στην εποξειδική μήτρα.

Παρά το γεγονός ότι τα αποτελέσματα για τα στατικά πειράματα δεν επέδειξαν σαφή βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων με την προσθήκη την ενίσχυσης, τα αποτελέσματα για τη δυναμική συμπεριφορά αυτών υποδηλώνουν ότι όταν μία κατάλληλη διαδικασία διασποράς επιτευχθεί, έχει σαν αποτέλεσμα την

αύξηση του μέτρου αποθήκευσης των τελικών συνθέτων υλικών. Αυτή η ασυμφωνία μεταξύ των δύο μεθόδων είναι αρκετά κοινή στην περίπτωση των πολυμερικών συνθέτων υλικών. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι ο ρυθμός παραμόρφωσης κατά τη διάρκεια των δυναμικών μετρήσεων ήταν κατά μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερος από αυτόν που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διάρκεια των μηχανικών δοκιμών. Συνεπώς, οι προκαθορισμένες μετατοπίσεις κατά τη διάρκεια των δυναμικών μετρήσεων ήταν εντός των ελαστικών ορίων των υλικών. Συνεπώς η ευαισθησία των μετρούμενων ιδιοτήτων κατά τη διάρκεια αυτών των μετρήσεων είναι μεγαλύτερη τόσο σε μακροσκοπικό επίπεδο όσο και σε επίπεδο χαλάρωσης μοριακών διασυνδέσεων.

4.5.3 Κάμψη 3 σημείων με μονή εγκοπή

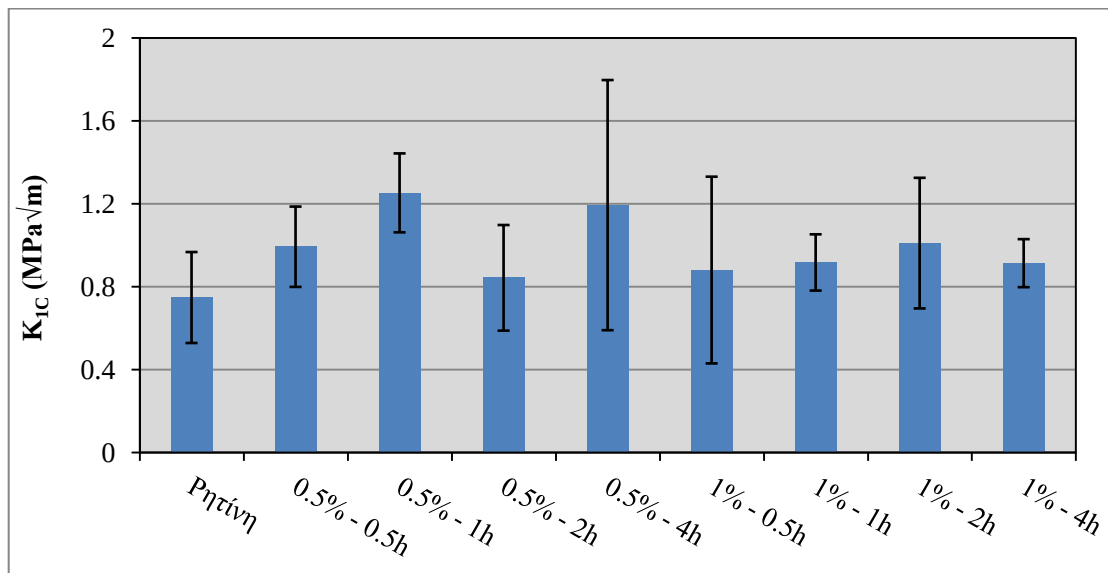
Στο **Γράφημα 4.7** απεικονίζονται τυπικά διαγράμματα φορτίου συναρτήσει της μετατόπισης για τα μη ενισχυμένα, (α), αλλά και για τα ενισχυμένα, (β), εποξειδικά συστήματα. Όπως είναι εμφανές από τις δύο γραφικές απεικονίσεις, για περίπου την ίδια τιμή μετατόπισης, τα ενισχυμένα με ΝΣΑ συστήματα παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές φορτίου. Βασιζόμενοι στην τιμή της μέγιστης δύναμης αλλά και στο εμβαδόν που περικλείεται κάτω από την καμπύλη, υπολογίσαμε τον κρίσιμο συντελεστή έντασης τάσης και της ενέργεια θραύσης των εξεταζόμενων συστημάτων.



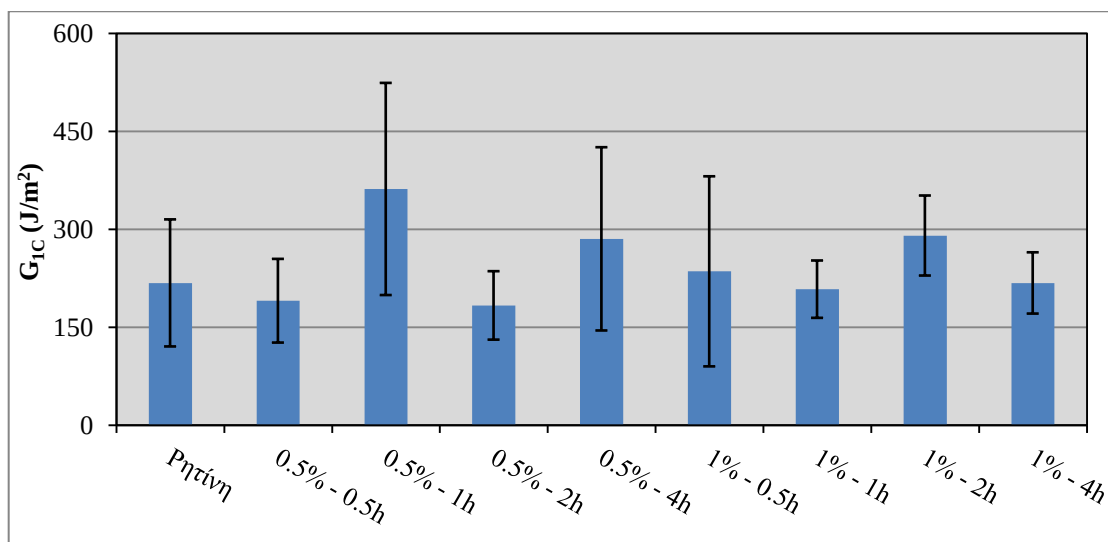
Γράφημα 4.7 Τυπικά γραφήματα φορτίου συναρτήσει της μετατόπισης (α) για την εποξειδική ρητίνη και (β) για ένα ενισχυμένο με ΝΣΑ σύστημα

Τα **Γραφήματα 4.8** και **4.9** απεικονίζουν τον κρίσιμο συντελεστή έντασης τάσης και την ενέργεια θραύσης των εξεταζόμενων συστημάτων με βάση το πρώτο στάδιο πειραμάτων. Η προσθήκη των ΝΣΑ, όσον αφορά την επίδρασή τους στην θραυστομηχανική συμπεριφορά των εξεταζόμενων συστημάτων, είχε αντίθετη συμπεριφορά από την αναμενόμενη, η οποία εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις

παραμέτρους διασποράς των νανοεγκλεισμάτων. Όπως φαίνεται από τα γραφήματα, στην περίπτωση της προσθήκης 0.5% κ.β. ΝΣΑ, η αντίσταση σε θραύση αρχικά παρουσιάζει μία αύξηση με την πρόοδο της διαδικασίας διασποράς, φτάνοντας στην μέγιστη τιμή της μετά από μία ώρα υπερήχησης στο μέγιστο πλάτος.



Γράφημα 4.8 Ραβδόγραμμα του κρίσιμου συντελεστή έντασης τάσης για όλα τα συστήματα κατά τα τη διάρκεια του πρώτου σταδίου πειραμάτων



Γράφημα 4.9 Ραβδόγραμμα της ενέργειας θραύσης για όλα τα συστήματα κατά τα τη διάρκεια του πρώτου σταδίου πειραμάτων

Κατά το στάδιο αυτό μια θεαματική αύξηση της τάξης του 80% παρατηρείται τόσο για το συντελεστή έντασης τάσης όσο και για την ενέργεια θραύσης. Περαιτέρω αύξηση της διάρκειας υπερήχησης στις 2 ώρες, οδήγησε σε πτώση της αντίστασης θραύσης στα επίπεδα της καθαρής ρητίνης. Τέλος, η επιπλέον αύξηση της διάρκειας της διαδικασίας στις 4 ώρες, έχει σαν αποτέλεσμα την εκ νέου σημαντική βελτίωση της ιδιότητας στα ίδια επίπεδα τιμών με αυτές της μίας ώρας υπερήχησης, αλλά αυτή τη φορά με πολύ μεγαλύτερες τιμές τυπικής απόκλισης στα πειραματικά δεδομένα.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η περίπτωση της προσθήκης 1% κ.β ΝΣΑ, η οποία φαίνεται να μην έχει τα ίδια αποτελέσματα στην βελτίωση των θραυστομηχανικών ιδιοτήτων των νανοσυνθέτων υλικών. Τα πρώτα στάδια υπερήχησης είχαν σαν αποτέλεσμα την οριακή αύξηση του συντελεστή έντασης τάσης αλλά και της ενέργειας θραύσης, η οποία συνοδεύεται από μία ουσιαστική αύξηση της τυπικής απόκλισης των αποτελεσμάτων. Τα καλύτερα αποτελέσματα παρουσιάζονται μετά από δύο ώρες υπερήχησης με μία αύξηση του συντελεστή έντασης τάσης και της ενέργειας θραύσης της τάξεως του 40%. Η αύξηση αυτή, αν και είναι εξίσου σημαντική με αυτή στην περίπτωση του μικρότερου ποσοστού ενίσχυσης, είναι λιγότερο εντυπωσιακή. Στην περίπτωση αυτή, του μεγαλύτερου ποσοστού ενίσχυσης, περαιτέρω αύξηση της διάρκειας της διαδικασίας διασποράς, οδήγησε σε υποβάθμιση των ιδιοτήτων θραύσης των συστημάτων στα επίπεδα των τιμών της εποξειδικής ρητίνης.

Η προαναφερθείσα συμπεριφορά των νανοσυνθέτων υλικών υποδηλώνει ότι υπάρχουν περισσότεροι από ένας μηχανισμοί που έχουν επίπτωση στην θραυστομηχανική συμπεριφορά των συστημάτων. Επιπλέον, αυτοί οι μηχανισμοί είναι ανταγωνιστικοί και αλληλοεξαρτώμενοι. Όπως είναι προφανές μετά τις ανωτέρω παρατηρήσεις, η αύξηση της διάρκειας της υπερήχησης δεν συνεπάγεται αναγκαστικά και την αντίστοιχη αύξηση των θραυστομηχανικών ιδιοτήτων των υλικών. Η κύρια επίδραση της διαδικασίας διασποράς με υπερήχους είναι η αποσυσσωμάτωση των ΝΣΑ, κάτι που οδηγεί στην βέλτιστη διασπορά της ενισχυτικής φάσης [118, 119]. Ωστόσο, η διαδικασία της υπερήχησης είναι επίσης υπεύθυνη για την υποβάθμιση των ιδιοτήτων των ΝΣΑ η οποία μπορεί να εκδηλωθεί είτε σαν μείωση του λόγου μορφής αυτών, μια άμεση επίδραση της θραύσης των νανοεγκλεισμάτων, είτε σαν διάσπαση των επιφανειακών στρωμάτων γραφενίου στην περίπτωση των ΝΣΑ πολλαπλού τοιχώματος [60, 61]. Η θραύση τους και η αντίστοιχη μείωση του λόγου μορφής, περιορίζει την ενισχυτική αποτελεσματικότητα αυτών. Από την άλλη, η διάσπαση των φύλλων γραφενίου, είναι πιθανό να ενισχύσει την μεταφορά τάσης από την μήτρα προς την ενίσχυση, κάτι που σημαίνει καλύτερη αποτελεσματικότητα της ενίσχυσης. Η τελευταία διαδικασία μπορεί επίσης να εισάγει ένα είδος ατελειών στο σώμα των ΝΣΑ κάτι που θα έχει επιπτώσεις και στις τελικές ιδιότητες του συνθέτου υλικού. Τέτοιες ατέλειες έχουν μελετηθεί λεπτομερώς στην περίπτωση της επιφανειακής κατεργασίας – οξείδωσης ινών άνθρακα [120-125]. Τα πειραματικά δεδομένα που σχετίζονται με τη διαδικασία διασποράς, επίσης αποκαλύπτουν ότι η αύξηση της περιεκτικότητας σε ΝΣΑ δεν συνεπάγεται και την αντίστοιχη αύξηση στην αντοχή των τελικών νανοσυνθέτων υλικών. Το αποτέλεσμα αυτό υποδηλώνει ότι είτε η ισχύς των υπερήχων που απαιτείται

για την επιτυχή διασπορά της ενισχυτικής φάσης δεν είναι επαρκής, ή ότι οι προαναφερθέντες μηχανισμοί υποβάθμισης των νανοεγκλεισμάτων έχουν αποκτήσει δεσπόζουσα θέση στην περίπτωση της υψηλότερης περιεκτικότητας. Τέλος παρατηρείται το φαινόμενο ότι η επίδραση του χρόνου υπερήχησης δεν επηρεάζει μονότονα τα τελικά αποτελέσματα, ειδικά στην περίπτωση του μικρότερου ποσοστού ενισχυτικής φάσης. Αυτό σημαίνει ότι οι διαφορετικού τύπου ενισχυτικοί μηχανισμοί επικρατούν σε διαφορετικά στάδια της διαδικασίας διασποράς.

Συνοψίζοντας τα παραπάνω και καθώς η απαίτηση για βέλτιστη ενίσχυση των ιδιοτήτων μέσω της επιτυχούς διασποράς των ΝΣΑ παραμένει, οι μηχανισμοί μπορεί να υποτεθούν να είναι:

- I. Αλληλένδετοι
- II. Να διέπονται από ένα όριο ποσοστού διαχεόμενης λόγω της διαδικασίας υπερήχησης ενέργειας, πάνω από το οποίο θα ενεργοποιούνται.

Μπορεί να υποτεθεί ότι η αποσυσσωμάτωση των ΝΣΑ απαιτεί μικρότερο ποσό ενέργειας από αυτό που απαιτείται για τη θραύση τους. Αυτή η υπόθεση μπορεί να βασιστεί στο γεγονός ότι η αντοχή τους είναι μία ιδιότητα συνδεδεμένη με το μήκος τους [126-130], ακόμα και αν η αποσυσσωμάτωση τους συμπεριλαμβάνει περιπτώσεις θραύσης τους. Καθώς το μήκος τους μειώνεται, η αντίστοιχη αντοχή τους αυξάνεται και ως εκ τούτου η πυκνότητα ενέργειας που απαιτείται για τη θραύση τους αυξάνεται. Με άλλα λόγια, η βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων των νανοσυνθέτων υλικών μπορεί να επιτευχθεί με την μεταβολή της ισχύος των υπερήχων κάτι που θα έχει αντίκτυπο και στη συνολική παρεχόμενη ενέργεια η οποία ορίζεται σαν το γινόμενο της ισχύος της συσκευής υπερήχησης επί το χρόνο λειτουργίας της. Το στάδιο αυτό της βελτιστοποίησης (Δεύτερο στάδιο, Βλ. **Πίνακα 4.2**), θα συμπεριλαμβάνει την εξέταση της βέλτιστης συνολικής παρεχόμενης ενέργειας καθώς και διαφορετικής ισχύος πρωτόκολλα ανάμιξης για τα συστήματα που παρουσίασαν τα καλύτερα αποτελέσματα θραυστομηχανικών ιδιοτήτων στο προηγούμενο στάδιο.

Για το σκοπό αυτό τα ακόλουθα πρωτόκολλα ανάμιξης εφαρμόστηκαν κυρίως γύρω από το σύστημα που παρουσίασε την καλύτερη συμπεριφορά σε θραύση. Σύμφωνα με την ανάλυση των αποτελεσμάτων που παρουσιάζεται παραπάνω, το σύστημα με το μικρότερο ποσοστό ενίσχυσης (0.5% κ.β.) και διάρκεια ανάμιξης 1 ώρα κατέδειξε την καλύτερη συμπεριφορά. Έτσι στα στάδια που ακολούθησαν προσπαθήσαμε να επικεντρωθούμε σε αυτό μεταβάλλοντας το χρόνο υπερήχησης και το πλάτος του υπερήχου αντίστοιχα έτσι ώστε το ποσό της παρεχόμενης ενέργειας να παραμείνει αμετάβλητο.

Αναλυτικά τα πρωτόκολλα που ακολούθηθηκαν είναι:

- I. Διάρκεια υπερήχησης 1.3 ώρες και πλάτος 75% για το ποσοστό ενίσχυσης 0.5% κ.β.
- II. Διάρκεια υπερήχησης 2 ώρες και πλάτος 50% για το ποσοστό ενίσχυσης 0.5% κ.β.

Τα πρωτόκολλα αυτά είχαν σαν σκοπό τον καθορισμό του πλαισίου βελτιστοποίησης των παραμέτρων διασποράς για το σύστημα που κατέδειξε τις καλύτερες θραυστομηχανικές ιδιότητες.

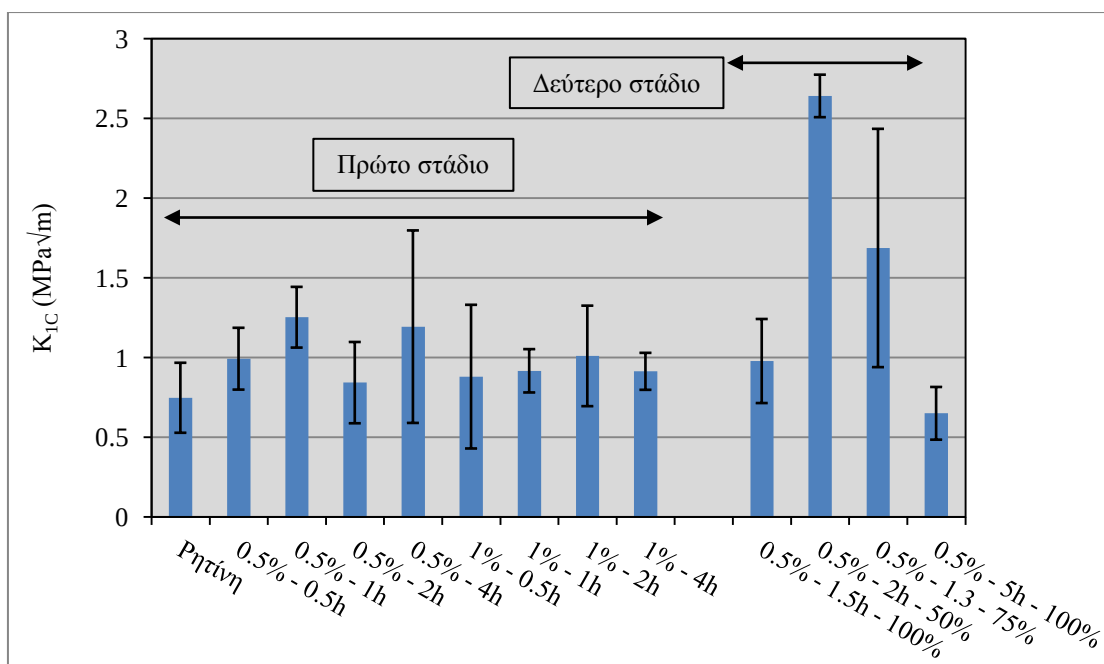
III. Διάρκεια υπερήχησης 1.5 ώρες, πλάτος 100% για το ποσοστό ενίσχυσης 0.5% κ.β.

Το στάδιο αυτό είχε σαν στόχο τον καθορισμό της αναπαραγωγής των αποτελεσμάτων για τη μείωση των θραυστομηχανικών ιδιοτήτων που παρατηρείται καθώς αυξάνουμε τη διάρκεια υπερήχησης από μία σε δύο ώρες καθώς και επιβεβαίωση των ανταγωνιστικών μηχανισμών που αναφέρονται παραπάνω και κατά πόσο αυτοί είναι ενεργοί στα διάφορα στάδια της διαδικασίας.

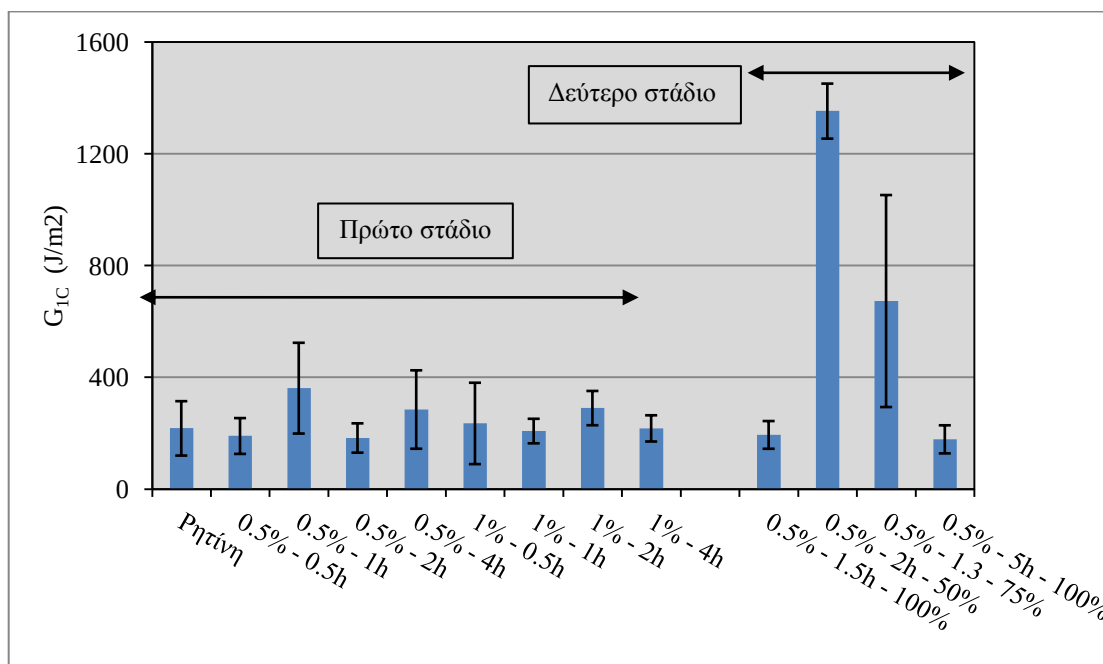
IV. Διάρκεια υπερήχησης 5 ώρες, πλάτος 100% για το ποσοστό ενίσχυσης 0.5% κ.β.

Το πρωτόκολλο αυτό επιλέχθηκε για να διερευνηθεί η δυνατότητα για επιπλέον βελτίωση των ιδιοτήτων των τελικών υλικών μέσω της αύξησης της συνολικής παρεχόμενης ενέργειας για το πρωτόκολλο υπερήχησης διάρκειας 4 ωρών, πλάτους 100% και ποσοστό ενίσχυσης 0.5% κ.β.

Τα αποτελέσματα των παραπάνω διαδικασιών όσον αφορά την επίδραση τους στο συντελεστή έντασης τάσης και στην ενέργεια θραύσης απεικονίζονται στα παρακάτω **Γραφήματα 4.10** και **4.11**.



Γράφημα 4.10 Ραβδόγραμμα του κρίσιμου συντελεστή έντασης τάσης για όλα τα συστήματα κατά τα τη διάρκεια του πρώτου και του δεύτερου σταδίου πειραμάτων



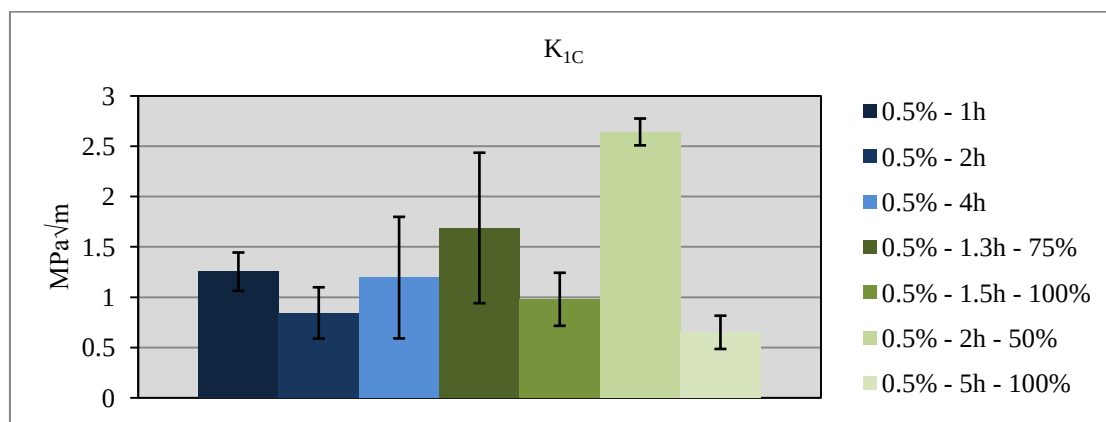
Γράφημα 4.11 Ραβδόγραμμα της ενέργειας θραύσης για όλα τα συστήματα κατά τα τη διάρκεια του πρώτου και του δεύτερου σταδίου πειραμάτων

Όπως φαίνεται από τα δύο γραφήματα, το ενδιάμεσο στάδιο (III), και το στάδιο παρατεταμένης διάρκειας (IV), περισσότερο υποβαθμίζουν παραιτέρω παρά βελτιώνουν τις ιδιότητες θραύσης των μελετώμενων συστημάτων σε παρόμοιο επίπεδο ή και πιο χαμηλά από τις τιμές της μη τροποποιημένης εποξειδικής ρητίνης. Ωστόσο, αυτή η κατάσταση δεν παρατηρείται για τα πρωτόκολλα ανάμιξης με μειωμένη ισχύ. Τόσο το πρωτόκολλο με 75% πλάτος όσο και αυτό με 50% πλάτος κατέδειξαν σημαντική βελτίωση του συντελεστή έντασης τάσης και της ενέργειας θραύσης. Ιδιαίτερα, στο δεύτερο πρωτόκολλο (II), παρατηρήθηκε μία αύξηση της τάξεως του 170% συγκριτικά με το αρχικό στάδιο με το ίδιο ποσό παρεχόμενης ενέργειας και αύξηση της τάξεως του 250% συγκριτικά με τις τιμές της μη τροποποιημένης ρητίνης. Αυτό το αποτέλεσμα επαληθεύει τις αποφάνσεις ότι:

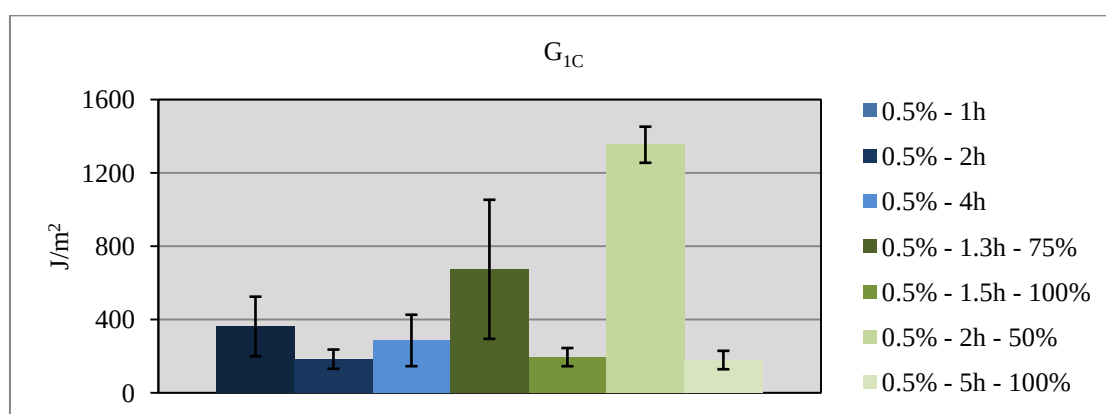
- I. Διαφορετικοί μηχανισμοί διασποράς ΝΣΑ ενεργοποιούνται σε διαφορετικά ποσά παρεχόμενης ενέργειας μέσω της διαδικασίας.
- II. Η διασπορά μπορεί να βελτιστοποιηθεί μόνο όταν «προτιμητέοι» μηχανισμοί διασποράς είναι ενεργοί, κάτι που μπορεί να επιτευχθεί σε ένα συγκεκριμένο ποσοστό παρεχόμενης ενέργειας.

Στα **Γραφήματα 4.12** και **4.13**, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των ιδιοτήτων θραύσης μόνο για το μικρότερο ποσοστό ενίσχυσης (0.5% κ.β) και στα δύο στάδια παρασκευής των νανοςυνθέτων υλικών για την καλύτερη απεικόνιση των διαφορών που παρατηρήθηκαν μεταξύ των δύο σταδίων. Τα τρία πρώτα ραβδογράμματα αντιστοιχούν στο πρώτο στάδιο και τα τέσσερα απόμεινα στο δεύτερο στάδιο

παρασκευής των δοκιμίων.



Γράφημα 4.12 Ραβδόγραμμα του κρίσιμου συντελεστή έντασης τάσης για όλα τα συστήματα με το μικρότερο ποσοστό ενισχυτικής φάσης κατά τα τη διάρκεια του πρώτου και του δεύτερου σταδίου πειραμάτων



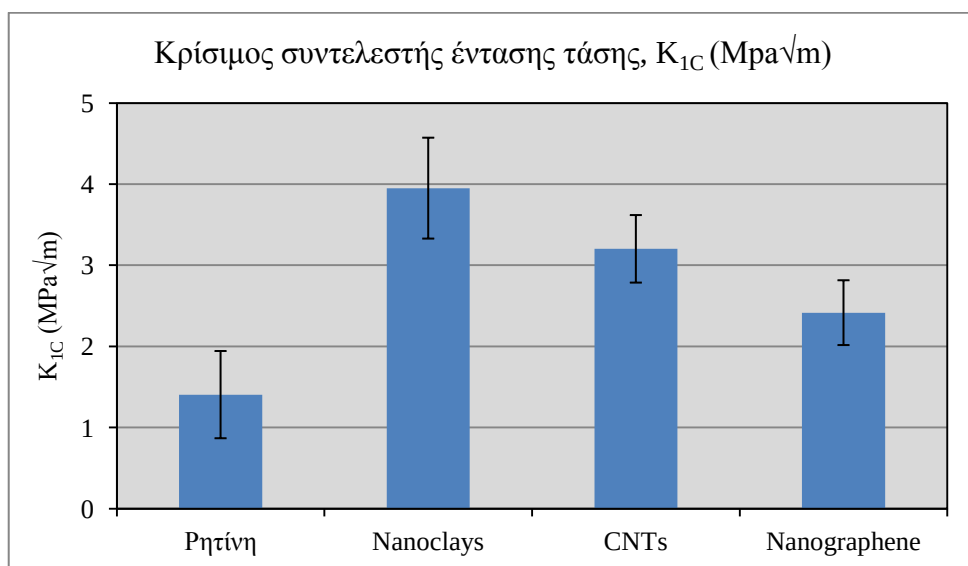
Γράφημα 4.13 Ραβδόγραμμα της ενέργειας θραύσης για όλα τα συστήματα με το μικρότερο ποσοστό ενισχυτικής φάσης κατά τα τη διάρκεια του πρώτου και του δεύτερου σταδίου πειραμάτων

Συμπληρωματική εργασία

Τα αποτελέσματα για τις θραυστομηχανικές ιδιότητες των δοκιμίων της συμπληρωματικής εργασίας απεικονίζονται στα παρακάτω **Γραφήματα 4.14** και **4.15**. Ο συντελεστής έντασης τάσης, όπως είναι γνωστό χαρακτηρίζει την αντίσταση που προβάλλει ένα υλικό στην έναρξη ρωγμής, ενώ η ενέργεια που απορροφά ένα υλικό μέχρι τη θραύση του χαρακτηρίζει την αντίσταση που παρουσιάζει αυτό στη διάδοση μιας ρωγμής εντός του σώματός του. Όπως έχει αναφερθεί, το σύστημα εποξειδικής ρητίνης και καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των συγκεκριμένων νανοσυνθέτων υλικών, παρουσιάζει μία πολύ ταχεία διαδικασία πολυμερισμού. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, τα τελικά προϊόντα

να χαρακτηρίζονται από αρκετά υψηλή αντοχή, πιθανότατα λόγω παραμενουσών θερμικών τάσεων οι οποίες όταν υπερνικηθούν οδηγούν σε ένα τρόπο αστοχίας εξαιρετικά ψαθυρό. Συνεπώς, η διαδικασία ενίσχυσης τους δεν αναμένεται να αυξήσει εντυπωσιακά την ενέργεια θραύσης τους, καθώς είναι ήδη πολύ υψηλή λόγω της φύσης της εποξειδικής ρητίνης, όσο την αντίσταση τους σε έναρξη ρωγμής.

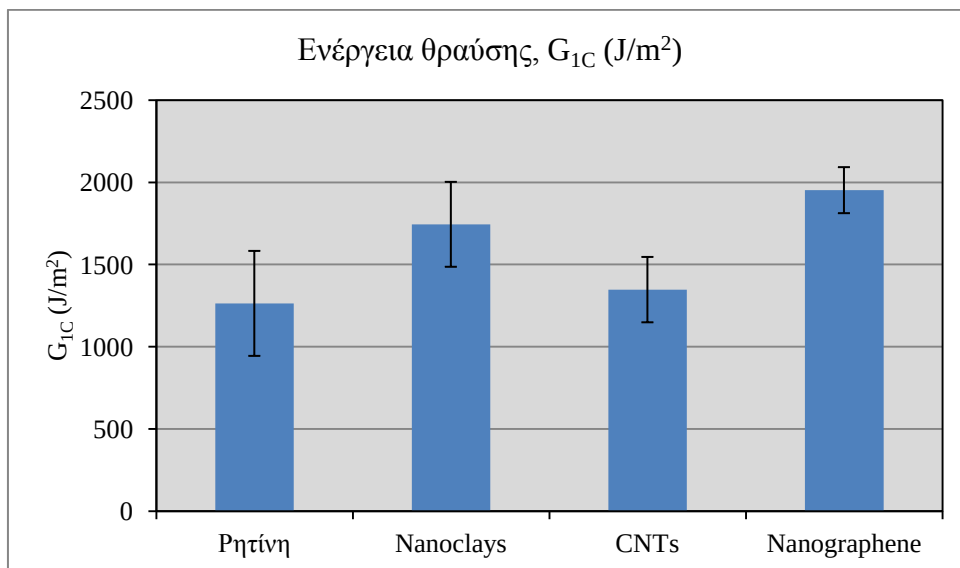
Όπως φαίνεται από το **Γράφημα 4.14**, όλα τα είδη νανοενίσχυσης οδήγησαν στην βελτίωση του συντελεστή έντασης τάσης της εποξειδικής ρητίνης. Σημαντικότερη είναι η βελτίωση του μετά από την προσθήκη σωματιδίων νανοαργίλων. Η χρήση αυτών των μέσων ενίσχυσης έχει αναφερθεί ότι βελτιώνει τόσο τις μηχανικές ιδιότητες νανοςυνθέτων υλικών [131], όσο και τις ιξωδοελαστικές [132]. Η σημαντική βελτίωση της αντίστασης σε έναρξη ρωγμής, σε σχέση με τις άλλες δύο περιπτώσεις νανοενίσχυσης, πιθανότατα οφείλεται στο μεγαλύτερο μέγεθος τους, προβάλλοντας έτσι μεγαλύτερα εμπόδια τα οποία η κορυφή της ρωγμής πρέπει να υπερνικήσει για να διαδοθεί. Στην περίπτωση των ΝΣΑ, η αύξηση είναι εξίσου σημαντική, αποτέλεσμα που προϋποθέτει την επιτυχή διασπορά τους στην εποξειδική μήτρα. Τέλος, τα σωματίδια νανογραφενίου κατέδειξαν την μικρότερη βελτίωση των θραυστομηχανικών ιδιοτήτων των νανοςυνθέτων υλικών. Μεγάλος αριθμός ερευνών έχει πραγματοποιηθεί για πολυμερή νανοςύνθετα υλικά ενισχυμένα με σωματίδια νανογραφενίου [91, 133-136]. Η γενικότερη παρατήρηση αφορά την σημαντική ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων με την προσθήκη μικρής ποσότητας ενισχυτικής φάσης. Επίσης έχει παρατηρηθεί το φαινόμενο η αύξηση του ποσοστού αυτής να οδηγεί σε μείωση της παραμόρφωσης θραύσης. Σημαντικό είναι το πρόβλημα της αποφυλλοποίησης των συσσωματωμάτων γραφενίου για την περαιτέρω εκμετάλλευση της ενισχυτικής τους ικανότητας.



Γράφημα 4.14 Κρίσιμος συντελεστής έντασης τάσης

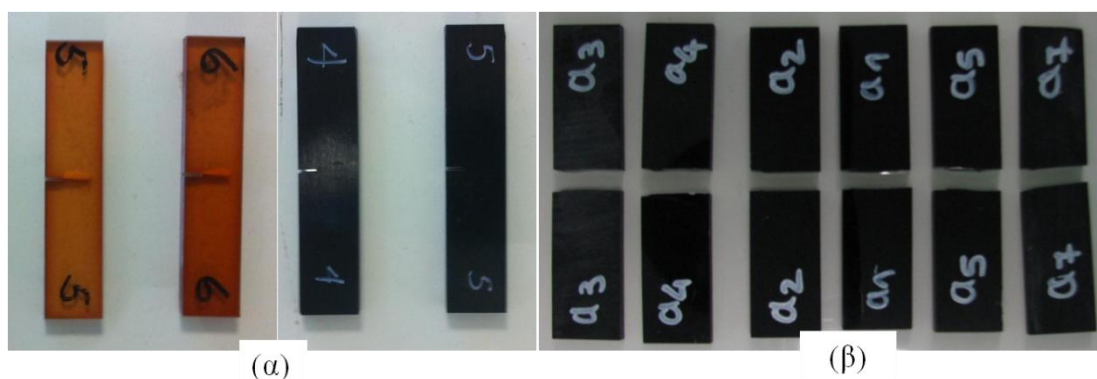
Σύμφωνα με τα παραπάνω, η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την διασπορά τους δεν ήταν επαρκής για την βέλτιστη ανάμιξη τους με την εποξειδική ρητίνη.

Τα αποτελέσματα, όσον αφορά της ενέργεια θραύσης, επιβεβαιώνουν τις αρχικές εκτιμήσεις για την φύση της εποξειδικής ρητίνης που χρησιμοποιήθηκε και τις ιδιότητες της. Η ενίσχυση που παρατηρείται από τα δύο πρώτα είδη νανοεγκλεισμάτων είναι στα όρια του πειραματικού σφάλματος. Το παράδοξο είναι η σημαντική βελτίωση που παρατηρείται από την ενισχυτική φάση του γραφενίου, καθώς επιβεβαιώνεται έτσι η ικανότητα τους σαν ενισχυτικό μέσο. Αντίθετα με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται για το συντελεστή έντασης τάσης, η σημαντική βελτίωση που παρατηρείται για αντίσταση σε διάδοση ρωγμής εξηγείται από τον σημαντικά μεγαλύτερο αριθμό τους συγκριτικά με τα άλλα δύο είδη νανοενίσχυσης, λόγω του μεγέθους τους, και στον συγκριτικά μεγαλύτερο αριθμό εμποδίων που εισάγουν στην διαδρομή της ρωγμής.



Γράφημα 4.15 Ενέργεια θραύσης

Χαρακτηριστικές φωτογραφίες των δοκιμών πριν και μετά τη θραύση τους φαίνονται στο παρακάτω Σχήμα 4.23.



Σχήμα 4.23 Χαρακτηριστικές φωτογραφίες των δοκιμών μελέτης θραυστομηχανικών ιδιοτήτων, α) πριν τη θραύση τους και β) μετά τη θραύση.

4.6 Υδροθερμική καταπόνηση και θερμικός αιφνιδιασμός τροποποιημένων και μη νανοσυνθέτων υλικών.

4.6.1 Εισαγωγή

Εξαιτίας του γεγονότος ότι ο μεγαλύτερος όγκος της κατηγορίας αυτής των υλικών απορροφάται από την αεροδιαστημική και την αυτοκινητοβιομηχανία, είναι αναπόφευκτη η χρήση τους σε πραγματικές συνθήκες και σύνθετες καταπονήσεις που δεν περιορίζονται μόνο σε μηχανική φόρτιση αλλά συμπεριλαμβάνουν και έκθεση σε περιβάλλοντα υψηλής συγκέντρωσης σε υγρασία, απότομες μεταβολές θερμοκρασίας, διαβρωτικά περιβάλλοντα, υπεριώδη ακτινοβολία κλπ. Όπως έχει προαναφερθεί, τα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας παρουσιάζουν ευαισθησία σε περιβάλλοντα όπως τα παραπάνω και οι παράμετροι αυτοί μπορούν να επηρεάσουν τις τελικές ιδιότητες τους λόγω της ιξωδοελαστικής φύσης της μήτρας [137-139]. Οι παράγοντες αυτοί μπορεί να περιορίσουν τις εφαρμογές τους καθώς μειώνουν τις μηχανικές ιδιότητες τους με την πάροδο του χρόνου. Η υποβάθμιση των ιδιοτήτων τους αποδίδεται σε φυσικές ή χημικές μεταβολές που είναι πιθανόν να προκληθούν στην πολυμερική μήτρα και στην απώλεια της πρόσφυσης μεταξύ μήτρας και ενίσχυσης. Επίσης η χαλάρωση των μακρομορίων της μήτρας ευνοείται σε υψηλότερα επίπεδα υγρασίας, η οποία οδηγεί στην ανάπτυξη μεγαλύτερων παραμορφώσεων, με τη χρονική διάρκεια των οποίων να αυξάνεται με το ποσοστό της υγρασίας που έχει απορροφηθεί από το υλικό. Είναι επίσης πιθανή η μείωση της αντοχής και της ανθεκτικότητας της ίδιας της ενίσχυσης [138]. Παράγοντες που παίζουν σημαντικό ρόλο στο μέγεθος της υποβάθμισης είναι η τιμή ή το εύρος της μεταβολής της θερμοκρασίας, το ύψος και η κατανομή της συγκέντρωσης υγρασίας μέσα στο ίδιο το υλικό σαν συνάρτηση της θέσης και του χρόνου, το ποσοστό της συνολικά απορροφημένης υγρασίας από το υλικό και η μεταβολή του συναρτήσει του χρόνου, η κατανομή των υδροθερμικών τάσεων συναρτήσει του χρόνου, οι χρονικά εξαρτώμενες μεταβολές των διαστάσεων των κατασκευών από σύνθετα υλικά κ.λπ.

Ένα από τα σημαντικά μειονεκτήματα των συνθέτων υλικών εποξειδικής μήτρας που δύναται να περιορίζει τη χρήση τους σε ακραίες συνθήκες υγρασίας είναι η ευαισθησία τους σε υδροθερμική υποβάθμιση. Υγρασία μπορεί να εισχωρήσει και να διαχυθεί μέσω του σώματός τους είτε με επίπεδη διάχυση είτε με διάχυση με ανισότροπο τρόπο. Έχει παρατηρηθεί, στην περίπτωση συνθέτου υλικού με ενίσχυση ινών, η διάχυση του νερού στην διεύθυνση των ινών να είναι έως και 10 φορές μεγαλύτερη από ότι στην κάθετη προς τις ίνες διεύθυνση [140]. Αυτή η γρήγορη διάχυση κατά μήκος της διεπιφάνειας μεταξύ της μήτρας και της ενίσχυσης αντιπροσωπεύει το βασικό μηχανισμό μεταφοράς υγρών στο εσωτερικό πολυμερικών συνθέτων υλικών και έχει οριστεί ως τρόπος μεταφοράς υγρασίας μέσω τριχειδούς φαινομένου (water wicking). Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται ευκολότερα κατά μήκος των διεπιφανειών όπου η διαβροχή της ενίσχυσης είναι δυνατόν να μην έχει ολοκληρωθεί.

Το ποσοστό απορρόφησης υγρασίας εξαρτάται κυρίως από τις ιδιότητες της μήτρας. Γενικά μπορεί να φτάσει από 1% μέχρι και 3% κ.β. μετά από ξαφνική έκθεση σε μεγάλο ποσοστό. Ωστόσο, το ποσοστό υγρασίας των εποξειδικών ρητινών αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, κατά ένα περίεργο τρόπο, ο οποίος έχει περιγραφεί ως ένα αντίστροφο θερμικό φαινόμενο. Συγκεκριμένα, η απορρόφηση υγρασίας αυξάνεται σε μεγάλο ποσοστό, όταν το σύνθετο υφίσταται ξαφνική έκθεση σε υψηλή θερμοκρασία, γνωστό ως «thermal spiking» [141]. Έχει αποδειχθεί, ότι όταν τα εποξειδικά συστήματα εκτίθενται σε τόσο ακραίες συνθήκες θερμοκρασίας, μπορούν έως και να διπλασιάσουν το ποσοστό απορρόφησης υγρασίας τους. Αυτό το φαινόμενο, μπορεί να αποδοθεί στο θερμικό σοκ, το οποίο προκαλεί το σχηματισμό κοιλοτήτων μέσα στο σύνθετο υλικό, εξ' αιτίας των τάσεων που προκαλούνται από την υγρασία.

Η απορρόφηση μορίων νερού από ένα υλικό προκαλεί τη διόγκωση του με αποτέλεσμα την ανάπτυξη μηχανικών τάσεων στα επίπεδα που βρίσκονται αμέσως κάτω από την εξωτερική επιφάνεια του. Τελικά, με την πάροδο του χρόνου, επέρχεται ισορροπία της απορροφημένης υγρασίας με τη συνολική μάζα του υλικού. Η εξάτμιση των μορίων του νερού από την εξωτερική επιφάνεια του, οδηγεί σε συστολή του όγκου του, ενώ τα εσωτερικά υγροποιημένα στρώματα, που αντιστέκονται σε αυτή, μπορεί να αναπτύξουν επιφανειακές τάσεις, οι οποίες με τη σειρά τους να οδηγήσουν στην υποβάθμιση και την τελική θραύση του υλικού.

Η υγρασία μπορεί επίσης να οδηγήσει στη χημική υποβάθμιση του συνθέτου υλικού. Μπορεί δηλαδή να συμπεριφερθεί ως διαλυτικό μέσο, απομακρύνοντας τους πλαστικοποιητές ή μεταφέροντας διαλυμένο οξυγόνο. Επίσης, το νερό συμμετέχει ενεργά στις αντιδράσεις υδρόλυσης. Τα μόρια του νερού που απορροφώνται από το πολυμερικό σύνθετο επηρεάζουν σημαντικά τις φυσικές και χημικές ιδιότητες της μήτρας, καθώς επίσης και την τελική συμπεριφορά των πολυμερικών συνθέτων υλικών ιδιαίτερα μετά από μακρόχρονη χρήση. Το απορροφημένο νερό συνήθως μειώνει τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g), πλαστικοποιώντας το δίκτυο των μακρομορίων του πολυμερούς.

Τα πειράματα υδροθερμικής καταπόνησης πραγματοποιούνται σε περιβάλλον ελεγχόμενης θερμοκρασίας και υγρασίας για ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Μια μεταβολή στη θερμοκρασία και στο ποσοστό απορροφημένης υγρασίας εισάγει συνήθως υδροθερμικές τάσεις, ενώ η φυσικο-χημική δράση του νερού προκαλεί μεταβολές στις γεωμετρικές διαστάσεις της κατασκευής. Επιπροσθέτως, οι θερμικές τάσεις που αναπτύσσονται κατά τη φάση της ψύξης που ακολουθεί τη φάση της θέρμανσης συνδυάζονται με τις υδροθερμικές τάσεις που εισάγονται λόγω της απορρόφησης της υγρασίας. Το αποτέλεσμα της ταυτόχρονης ανάπτυξης των υδροθερμικών και μηχανικών τάσεων, μπορεί να οδηγήσει στην αστοχία των συνθέτων και ως εκ τούτου δε θα πρέπει να αγνοούνται κατά την σχεδιαστική ανάλυση των σύγχρονων κατασκευών καθώς και κατά την εκτίμηση της διάρκειας ζωής τους. Συμπερασματικά, οι περιοδικά επαναλαμβανόμενες μεταβολές των τάσεων λόγω της απορρόφησης και της αποβολής της υγρασίας μπορούν να εισάγουν βλάβες λόγω κόπωσης στα σύνθετα, επηρεάζοντας την αντοχή και τη γενικότερη συμπεριφορά τους [142].

Η πλειοψηφία των προτύπων που έχουν αναπτυχθεί για την περιγραφή της κινηματικής διάχυσης νερού στα σύνθετα υλικά, είναι βασισμένη στο νόμο του Fick. Μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους σ' αυτό το νόμο, είναι η ικανότητα διάχυσης του υλικού. Σε περιπτώσεις ανώμαλης συμπεριφοράς μπορούν να υπάρχουν αποκλίσεις του νόμου. Αυτό οφείλεται κυρίως στην πολυπλοκότητα των μηχανισμών των μοριακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του νερού και της μήτρας του συνθέτου υλικού [143, 144]. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις καταλήγουν σε δομικές αλλαγές της εποξειδικής ρητίνης και αυτό με τη σειρά του καταλήγει σε μεταβολές της θερμικής και μηχανικής συμπεριφοράς του πολυμερούς. Συνεπώς, η μελέτη της επίδρασης της απορρόφησης νερού στη συμπεριφορά των πολυμερών είναι υψηλού ενδιαφέροντος, ιδιαίτερα όταν οι κατασκευές έχουν σχεδιαστεί να λειτουργούν σε «επιθετικά-διαβρωτικά» περιβάλλοντα.

Πολλές μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί για την μελέτη της απορρόφησης υγρασίας από σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας. Σημαντικό μερίδιο των ερευνών αυτών καταλαμβάνει η μελέτη της επίδρασης της διαδικασίας υποβάθμισης στην θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g). Έχει παρατηρηθεί ότι οι μεταβολές της ιδιότητας αυτής δεν επηρεάζονται μόνο από το ποσοστό απορροφημένης υγρασίας αλλά και από την υδροθερμική ιστορία των υλικών [145, 146]. Επίσης, έχει παρατηρηθεί το φαινόμενο της μη επαναλήψιμης συμπεριφοράς των συνθέτων υλικών όσον αφορά το σημείο κορεσμού τους χωρίς αυτό να σχετίζεται με την γεωμετρία των υπό μελέτη δοκιμίων [147]. Τέλος, έχει παρατηρηθεί το φαινόμενο της «ανώμαλης» απορρόφησης υγρασίας από την κατηγορία αυτή των υλικών, πράγμα που οδήγησε σε αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης (T_g) και ταυτόχρονη μείωση των τιμών του συντελεστή απώλειας (Loss factor, $\tan\delta$). Η συμπεριφορά αυτή χαρακτηρίστηκε κατ' αυτόν τον τρόπο καθώς δεν υπακούει στη συνήθη συμπεριφορά των πολυμερικών υλικών κάτω από υδροθερμικές συνθήκες καταπόνησης [148]. Παρατηρείται κυρίως σε μη στοιχειομετρικά δείγματα όπου είναι δυνατόν να υπάρχουν περιοχές με ποσότητα εποξειδικής ρητίνης η οποία πιθανόν να μην έχει αντιδράσει παρουσία του καταλύτη. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την ύπαρξη εντός του υλικού περιοχών με υψηλή πυκνότητα

σταυροδεσμών καθώς και περιοχών με χαμηλή πυκνότητα σταυροδεσμών. Λόγω του γεγονότος ότι στις περιοχές με υψηλή πυκνότητα σταυροδεσμών ο συντελεστής διάχυσης είναι χαμηλότερος από ότι στις περιοχές με χαμηλή πυκνότητα σταυροδεσμών, η συμπεριφορά αυτή των συνθέτων υλικών χαρακτηρίζεται ως «ανώμαλη».

Μία άλλη σημαντική περιβαλλοντική παράμετρος που μπορεί να επηρεάσει την συμπεριφορά και τις ιδιότητες των πολυμερικών συνθέτων υλικών είναι η έκθεση τους σε μεγάλου εύρους κυκλικές εναλλαγές της θερμοκρασίας, οι οποίες εισάγουν στις κατασκευές κυκλικά μεταβαλλόμενες θερμικές τάσεις. Οι κυκλικές αυτές τάσεις με τη σειρά τους οδηγούν στην δημιουργία και την περαιτέρω ανάπτυξη διαφόρων τύπων ατελειών. Τέτοιοι τύποι ατελειών μπορεί να είναι: δημιουργία μικρορωγμών στη μήτρα, αποκολλήσεις μεταξύ του εγκλείσματος και της μήτρας, θραύση της μήτρας ή του εγκλείσματος, αποκολλήσεις μεταξύ των στρώσεων όταν πρόκειται για πολύστρωτα σύνθετα υλικά κ.λπ.

Το φαινόμενο της θερμικής κόπωσης επέρχεται λόγω της εφαρμογής κυκλικών ή περιοδικών θερμοκρασιακών μεταβολών, σε όλη τη μάζα ή σε συγκεκριμένες περιοχές της κατασκευής μεταξύ δύο ακραίων θερμοκρασιών, (μίας μέγιστης και μίας ελάχιστης), όπου ο χρόνος παραμονής του υλικού στην ακραία θερμοκρασία πρέπει να είναι ικανός ώστε να επιτυγχάνεται θερμοκρασιακή ισορροπία σε όλη τη μάζα του υλικού. Έτσι, κατά τη θερμική κυκλική κόπωση θα πρέπει ο ρυθμός θέρμανσης ή ψύξης να μην είναι τόσο υψηλός ώστε να προκαλείται θερμικό σοκ. Κατά τη θερμική κυκλική κόπωση, αναπτύσσονται θερμικές τάσεις λόγω των διαφορετικών συντελεστών θερμικής διαστολής των φάσεων του συνθέτου υλικού.

Η Δυναμική Μηχανική Ανάλυση αποτελεί έναν χρήσιμο τρόπο χαρακτηρισμού της απορόφησης υγρασίας και της ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς πολυμερικών συνθέτων υλικών. Χρήσιμες πληροφορίες για την κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων και την υποβάθμιση των θερμομηχανικών ιδιοτήτων μπορούν να παρατηρηθούν μέσω της καμπύλης του συντελεστή απώλειας και του μέτρου αποθήκευσης (Storage modulus).

Στα πλαίσια του συγκεκριμένου υποκεφαλαίου κατασκευάστηκαν νανοσύνθετα υλικά εποξειδικής μήτρας και ενίσχυσης ΝΣΑ (Βλ. **Πίνακας 4.2**, Τρίτο Στάδιο). Για την κατασκευή τους χρησιμοποιήθηκαν οι συνθήκες ανάμιξης που παρουσίασαν τη βέλτιστη συμπεριφορά κατά το προηγούμενο στάδιο μελέτης της θραυστομηχανικής συμπεριφοράς τους. Έτσι για το σκοπό αυτό, κατασκευάστηκε μία σειρά δοκιμών από μη τροποποιημένη εποξειδική ρητίνη ως σύστημα αναφοράς καθώς και δύο σειρές δοκιμών με τροποποιημένη εποξειδική ρητίνη όπως αυτή παρουσιάζεται στο τρίτο στάδιο κατασκευής δοκιμών.

Στα δοκίμια αυτά, πραγματοποιήθηκε αρχικά συστηματική παρακολούθηση της απορρόφησης υγρασίας που παρουσίασαν με την καταγραφή ανά τακτά χρονικά διαστήματα του βάρους τους. Η συνολική διάρκεια της συγκεκριμένης διαδικασίας ήταν περίπου 30 ημέρες. Η συμπεριφορά τους ταυτοποιήθηκε με ταυτόχρονη εφαρμογή του δευτέρου νόμου του Fick για τη διάχυση.

Τέλος, μελετήθηκαν οι μεταβολές στις ιξωδοελαστικές ιδιότητες των υλικών με τη βοήθεια της μεθόδου της Δυναμικής Μηχανικής Ανάλυσης και πως αυτές επηρεάστηκαν μετά από την εκτέλεση 100 κύκλων θερμικού αιφνιδιασμού καθώς και από την παραμονή των εν λόγω δοκιμίων σε λουτρό θερμού ύδατος για 30 ημέρες.

4.6.2 Πειραματική διαδικασία

Απορρόφηση υγρασίας

Τρεις κατηγορίες υλικών μελετήθηκαν ως προς την απορρόφηση υγρασίας. Ως σύστημα αναφοράς χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια μη τροποποιημένης εποξειδικής ρητίνης. Τα δύο τροποποιημένα συστήματα που χρησιμοποιήθηκαν περιείχαν το ίδιο ποσοστό ενίσχυσης, 0.5% κ.β. σε ΝΣΑ. Η διαφορά τους έγκειται στις παραμέτρους που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διαδικασία διασποράς της ενισχυτικής φάσης. Στην μεν πρώτη περίπτωση η διάρκεια υπερήχησης ήταν δύο ώρες και η ισχύς του υπέρηχου 50% (Ενισχυμένη ρητίνη (Α)), στη δε δεύτερη, η διάρκεια υπερήχησης ήταν τέσσερις ώρες στη μέγιστη ισχύ (100%) (Ενισχυμένη Ρητίνη (Β)).

Με το πέρας της διαδικασίας διασποράς, ακολούθησε η προσθήκη της ανάλογης με την ποσότητα ρητίνης καταλύτη και ο κύκλος πολυμερισμού όπως περιγράφεται στο δελτίο δεδομένων των συστημάτων που χρησιμοποιήθηκαν.

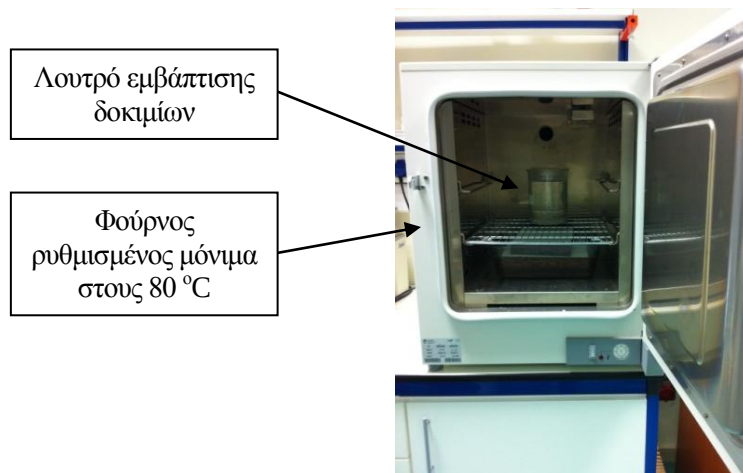
Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν για την μέτρηση του ποσοστού απορρόφησης υγρασίας είχαν τις ίδιες διαστάσεις με αυτά που χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις Δυναμικής Μηχανικής Ανάλυσης. Έτσι μετά την κοπή τους από τα πάνελ και τη λείανση τους για αφαίρεση τυχόν ατελειών ακολούθησε η διαδικασία μέτρησης της απορροφημένης υγρασίας.

Η εμβάπτιση τους σε θερμό λουτρό απιονισμένου νερού θερμοκρασίας 80 °C χρησιμοποιήθηκε για το σκοπό αυτό. Η απορρόφηση υγρασίας μετρήθηκε με περιοδικό ζύγισμα των δοκιμίων ανά τακτά χρονικά διαστήματα κατά τη διάρκεια της διαδικασίας. Τα δοκίμια απομακρύνονταν από το λουτρό, η επιφάνεια τους καθαριζόταν με απορροφητικό χαρτί και ακολουθούσε παραμονή τους σε φούρνο στους 30 °C για διάστημα 5 λεπτών. Στη συνέχεια, με τη βοήθεια ενός ζυγού ακριβείας 0.0001 gr, γινόταν καταγραφή του βάρους τους και επανατοποθέτηση τους στο λουτρό ύδατος μέχρι την επόμενη μέτρηση.

Συνολικά χρησιμοποιήθηκαν 5 δοκίμια ανά κατηγορία υλικών και εξήχθη ο μέσος όρος απορρόφησης υγρασίας τους. Αξίζει να σημειωθεί ότι το βάρος όλων των δοκιμίων είχε καταγραφεί με ακρίβεια 0.0001 gr πριν ακολουθήσει η τοποθέτηση τους στο λουτρό για πρώτη φορά.

Ο συνολικός χρόνος παραμονής των δοκιμίων στο λουτρό ήταν 696 ώρες (29 ημέρες). Η πειραματική διάταξη απεικονίζεται στο παρακάτω **Σχήμα 4.24**. Η αύξηση βάρους των δοκιμίων καταγράφηκε

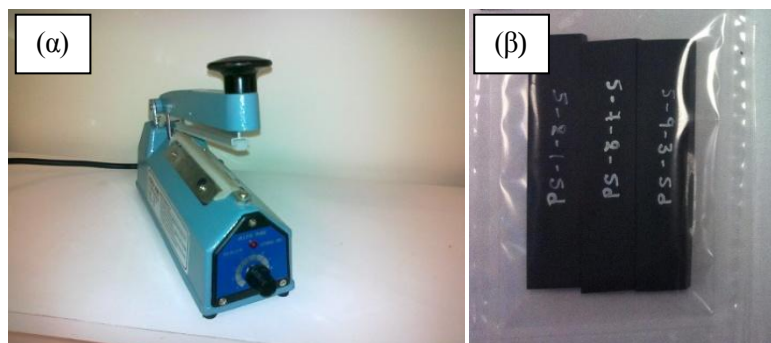
συναρτήσει της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου έκθεσης τους και τα αποτελέσματα ταυτοποιήθηκαν περαιτέρω με την εφαρμογή του δεύτερου νόμου του Fick για τη διάχυση.



Σχήμα 4.24 Πειραματική διάταξη μέτρησης απορρόφησης υγρασίας

Θερμικός αιφνιδιασμός

Η επόμενη παρτίδα δοκιμίων, της ίδιας σειράς με τα προηγούμενα, χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση διαφόρων κύκλων θερμικών αιφνιδιασμών. Στην περίπτωση αυτή, τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν, σφραγίστηκαν υδροστεγώς με τη βοήθεια συσκευής συγκόλλησης νάλων, έτσι ώστε να μην έρχονται σε άμεση επαφή με τα εκάστοτε διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν, Σχήμα 4.25.

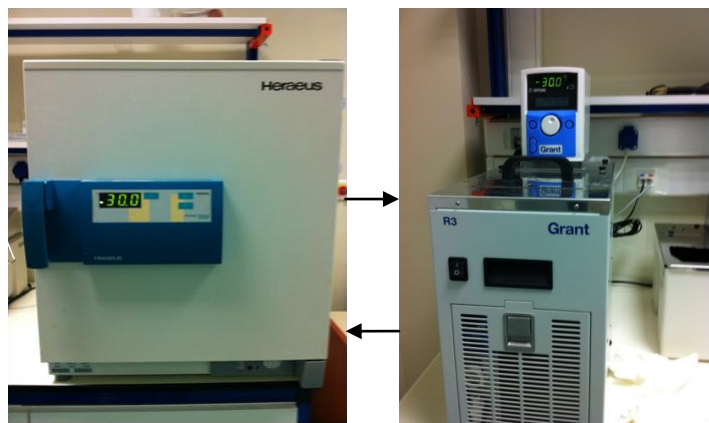


Σχήμα 4.25 Εικόνες (α) συσκευής σφραγίσματος, και (β) σφραγισμένων δοκιμίων

Για την πραγματοποίηση των θερμικών κύκλων χρησιμοποιήθηκαν δύο συσκευές, μία μόνιμα ρυθμισμένη στους $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, ένα λουτρό υδροθερμικών καταπονήσεων, και μία ρυθμισμένη μόνιμα στους

+30 °C, ένας φούρνος υψηλών θερμοκρασιών. Ο λόγος που χρησιμοποιήθηκαν δύο συσκευές ήταν για να έχουμε ταχεία μετάβαση από τη μία θερμοκρασία στην άλλη με στιγμιαία μεταφορά των δοκιμών μεταξύ των δύο συσκευών. Αν και το λουτρό υδροθερμικών καταπονήσεων είχε τη δυνατότητα θερμικών κύκλων, ωστόσο δεν χρησιμοποιήθηκε η λειτουργία του αυτή λόγω της πολύ αργής μετάβασης του από τη υψηλότερη στη χαμηλότερη θερμοκρασία (~3 ώρες). Στην περίπτωση χρήσης των δύο συσκευών ο χρόνος μετάβασης περιορίστηκε στα 5 λεπτά.

Η χρονική διάρκεια κάθε κύκλου ήταν 2 ώρες (1 ώρα παραμονή σε κάθε θερμοκρασία) και ο συνολικός αριθμός των κύκλων που πραγματοποιήθηκαν ήταν 100. Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε απεικονίζεται στο **Σχήμα 4.26**.



Σχήμα 4.26 Απεικόνιση πειραματικής διάταξης θερμικών κύκλων

Τέλος αξίζει να αναφερθεί ότι τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν είναι: για την υψηλότερη θερμοκρασία απιονισμένο νερό και για την χαμηλότερη ένα μίγμα 50% κ.β. νερό και 50% κ.β. αιθυλενογλυκόλη.

4.6.3 Αποτελέσματα και Ανάλυση

Απορρόφηση υγρασίας

Το σχετικό ποσοστό απορρόφησης υγρασίας $w[\%]$, υπολογίστηκε με βάση την αύξηση του βάρους των δοκιμών σύμφωνα με την **Εξίσωση 4.5** [149].

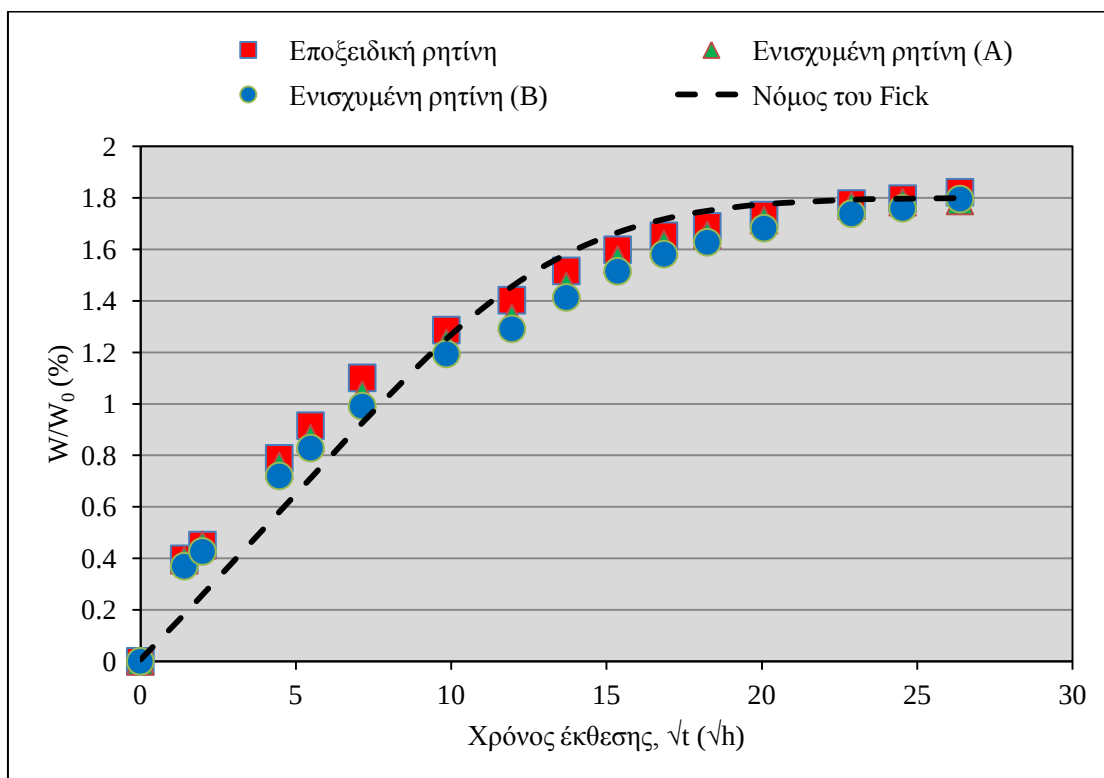
$$w = \frac{m_t - m_0}{m_0} * 100 \quad (4.5)$$

Όπου:

m_t : είναι το τελικό βάρος του δοκιμίου και

m_0 : είναι το αρχικό βάρος του δοκιμίου.

Τα αποτελέσματα της απορρόφησης υγρασίας φαίνονται στο παρακάτω **Γράφημα 4.16**.



Γράφημα 4.16 Απορρόφηση υγρασίας για τροποποιημένη και μη εποξειδική ρητίνη και εφαρμογή του δευτέρου νόμου του Fick

Όπως είναι εμφανές, οι γραφικές απεικονίσεις παρουσιάζουν μία γραμμική συμπεριφορά στα πρώτα στάδια της απορρόφησης, φτάνοντας ασυμπτωτικά σε ένα σημείο κορεσμού. Όλα τα μελετώμενα συστήματα έφτασαν στο σημείο μέγιστης απορρόφησης κατά τη διάρκεια της διαδικασίας το οποίο μπορεί να βασιστεί στο γεγονός ότι σχεδόν το 95% του σημείου κορεσμού τους εμφανίστηκε μετά από 400 ώρες παραμονής στο λουτρό θερμού ύδατος. Ωστόσο, δεν υπάρχει σαφής διαφορά όσον αφορά τη συμπεριφορά των τροποποιημένων και μη εποξειδικών ρητινών στη απορρόφηση υγρασίας. Παρατηρείται μόνο μία μικρή διαφορά στο ενδιάμεσο στάδιο της διαδικασίας όπου οι τροποποιημένες ρητίνες παρουσίασαν ελαφρώς χαμηλότερο ποσοστό απορρόφησης. Τα πρώτα στάδια της διαδικασίας (4 ώρες) διέπονται από μία απότομη αύξηση της απορροφούμενης υγρασίας, όπως μπορεί να παρατηρηθεί

από την μεγάλη κλίση της καμπύλης. Από το σημείο αυτό και έπειτα, ο ρυθμός απορρόφησης συνεχίζει να είναι γραμμικός συναρτήσει της χρονικής διάρκειας της έκθεσης, αλλά με μειωμένο ρυθμό. Η παρατήρηση αυτή υποδηλώνει την ύπαρξη δύο μηχανισμών απορρόφησης μέχρι το σημείο που επέρχεται κορεσμός οι οποίοι πιθανώς να οφείλονται στην ύπαρξη περιοχών στα δοκίμια με διαφορετική πυκνότητα σταυροδεσμών.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, πολλοί παράμετροι μπορεί να επηρεάσουν την απορρόφηση υγρασίας τροποποιημένων εποξειδικών ρητινών όπως ο βαθμός των σταυροδεσμών μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων, η μορφολογία, η χημική σύνθεση του υλικού και του μέσου που χρησιμοποιείται σαν υγρό απορρόφησης καθώς και η χημική συγγένεια μεταξύ τους. Πολλές έρευνες έχουν επικεντρωθεί στην ενίσχυση εποξειδικών ρητινών με διαφορετικά σωματίδια φυλλόμορφων νανοαργίλων [69, 73, 150]. Η επίδραση της απορροφημένης υγρασίας σε αυτά τα υλικά εξαρτάται από την διεπιφανειακή σύνδεση της μήτρας και της ενίσχυσης καθώς και από τη φύση της ενίσχυσης. Όσο πιο υδρόφιλος ο χαρακτήρας της ενίσχυσης, τόσο μεγαλύτερο το ποσοστό υγρασίας που απορροφά. Επίσης, μία ασθενής διεπιφανειακή σύνδεση μεταξύ της μήτρας και της ενίσχυσης προωθεί την ανάπτυξη μικροπόρων στην διεπιφανειακή περιοχή και διάχυση των μορίων του νερού.

Η συμπεριφορά και των τριών συστημάτων υποδηλώνει την επικράτηση του μηχανισμού διάχυσης της απορρόφησης και εκ τούτου η εφαρμογή του δευτέρου νόμου του Fick για την περιγραφή της [151]. Στα πειραματικά αποτελέσματα εφαρμόστηκε ο δεύτερος νόμος του Fick για τη διάχυση ο οποίος φαίνεται στην **Εξίσωση 4.6**.

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2 W}{\partial a^2} \quad (4.6)$$

Όπου:

D : είναι ο συντελεστής διάχυσης

W : είναι το απορροφημένο ποσοστό υγρασίας

t : είναι ο χρόνος παραμονής στο λουτρό

a : είναι το πάχος του δοκιμίου

Η αναλυτική λύση της **Εξίσωσης 4.6** λαμβάνεται μετά από την διαδικασία διαχωρισμού των μεταβλητών και των ποσοστών απορροφημένης υγρασίας συναρτήσει του χρόνου και έχει τη μορφή που περιγράφεται από την **Εξίσωση 4.7**.

$$W(t) = W_{\infty} - \frac{2(W_{\infty} - W_0)}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{[1 - (-1)^k]^2}{k^2} \exp\left[-\left(\frac{\pi k}{a}\right)^2 Dt\right] \quad (4.7)$$

Όπου:

D : είναι ο συντελεστής διάχυσης

a : είναι το πάχος του δοκιμίου

W_0 : είναι το αρχικό ποσοστό υγρασίας (μηδενική τιμή)

W_{∞} : είναι το ποσοστό υγρασίας στο σημείο κορεσμού

Το αρχικό ποσοστό απορρόφησης υγρασίας των δοκιμών λήφθηκε ως 0% ενώ το σημείο κορεσμού τους προσδιορίστηκε πειραματικά. Στο αρχικό στάδιο της διαδικασίας απορρόφησης, και σύμφωνα με το νόμο του Fick, η διαδικασία διάχυσης μπορεί να περιγραφεί από τη ακόλουθη **Εξίσωση 4.8** [146].

$$W = \frac{4W_{\infty}}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Dt}{a^2}\right)^{1/2} \quad (4.8)$$

Ο συντελεστής διάχυσης όλων των συστημάτων υπολογίστηκε από την αρχική κλίση της καμπύλης του ποσοστού απορροφημένης υγρασίας συναρτήσει της τετραγωνική ρίζας του χρόνου σύμφωνα με την **Εξίσωση 4.9**.

$$D = \text{slope}^2 \frac{\pi a^2}{16W_{\infty}^2} \quad (4.9)$$

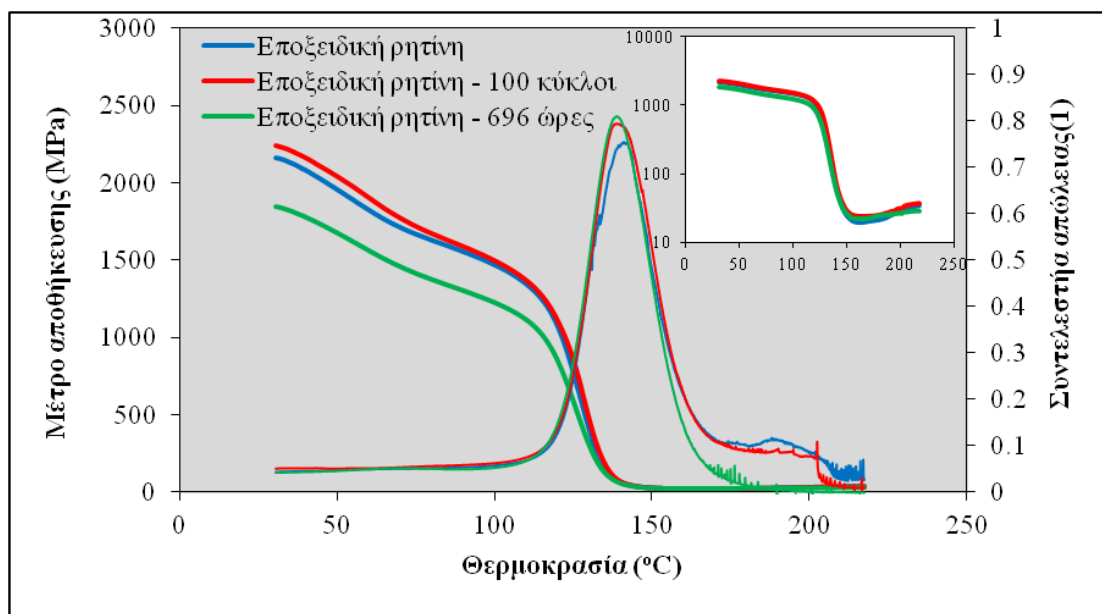
Ο συντελεστής απορρόφησης για όλα τα συστήματα φαίνεται να μην έχει επηρεαστεί από την παρουσία των ΝΣΑ και υπολογίστηκε 0.0438 mm²/h. Η τιμή αυτή είναι σε καλή συμφωνία με την βιβλιογραφία [146].

Δυναμική Μηχανική Ανάλυση

Το δοκίμια των οποίων μελετήθηκαν οι ιξωδοελαστικές ιδιότητες μέσω της Δυναμικής Μηχανικής Ανάλυσης αφορούν τόσο αυτά που υποβλήθηκαν σε υδροθερμική καταπόνηση για την μέτρηση απορρόφησης υγρασίας, όσο και τα δοκίμια τα οποία υποβλήθηκαν σε 100 κύκλους θερμικού αιφνιδιασμού. Για λόγους σύγκρισης πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε δοκίμια αναφοράς τα οποία δεν είχαν υποστεί καμία διαδικασία υποβάθμισης.

Η πειραματική διαδικασία που χρησιμοποιήθηκε, η διαδικασία μετρήσεων καθώς και οι διάφορες παράμετροι έχουν ήδη παρουσιαστεί στην Παράγραφο 4.4.3.

έφτασε το 7%. Η αύξηση αυτή μπορεί να αποδοθεί στο φαινόμενο αύξησης της δυσκαμψίας εξαιτίας της ενισχυτικής φάσης των ΝΣΑ, στην αύξηση της πυκνότητας των σταυροδεσμών και στον περιορισμό της κινητικότητας των πολυμερικών αλυσίδων λόγω της ενισχυμένης διεπιφανειακής σύνδεσης της πολυμερικής μήτρας και της ενίσχυσης. Η περιορισμένη κινητικότητα των δεσμών του πολυμερούς στην περιβάλλουσα περιοχή της νανοενίσχυσης και η διεπιφανειακή σύνδεση μεταξύ τους εξηγούνται και από την μικρή αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης (T_g). Η παρατήρηση αυτή είναι σε εξαιρετική συμφωνία με τις θραυστομηχανικές ιδιότητες των συνθέτων αυτών υλικών [86], την ελάχιστη καλύτερη τους συμπεριφορά σε απορρόφηση υγρασίας και την σχετικά καλύτερη διεπιφανειακή αντοχή που παρουσιάζει ο συγκεκριμένος τρόπος ενίσχυσης της ρητίνης αυτής όταν χρησιμοποιείται σαν μήτρα για την παρασκευή πολυστρώτων συνθέτων υλικών, όπως αυτό θα παρουσιαστεί σε επόμενο κεφάλαιο της παρούσας διατριβής.



Γράφημα 4.18 Μέτρο αποθήκευσης και συντελεστής απώλειας για τα μη τροποποιημένα νανοςύνθετα μετά από υδροθερμική καταπόνηση και θερμικό αφνιδιασμό

Εάν η κλίση της καμπύλης του μέτρου αποθήκευσης στην περιοχή της υαλώδους μετάπτωσης χρησιμοποιηθεί για την εξαγωγή συμπερασμάτων για τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) των μη αλλά και των τροποποιημένων συστημάτων, μπορεί να σημειωθεί ότι παρατηρείται μία αύξηση αυτής κατά 2.5 °C για την ενισχυμένη ρητίνη (Α) και αύξηση 7 °C για την ενισχυμένη ρητίνη (Β). Το τελευταίο παρατηρείται επίσης από το σημείο της μέγιστης τιμής του συντελεστή απώλειας. Αυτές οι πολύ μικρές διακυμάνσεις στην τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης πιθανώς να δικαιολογούνται από την

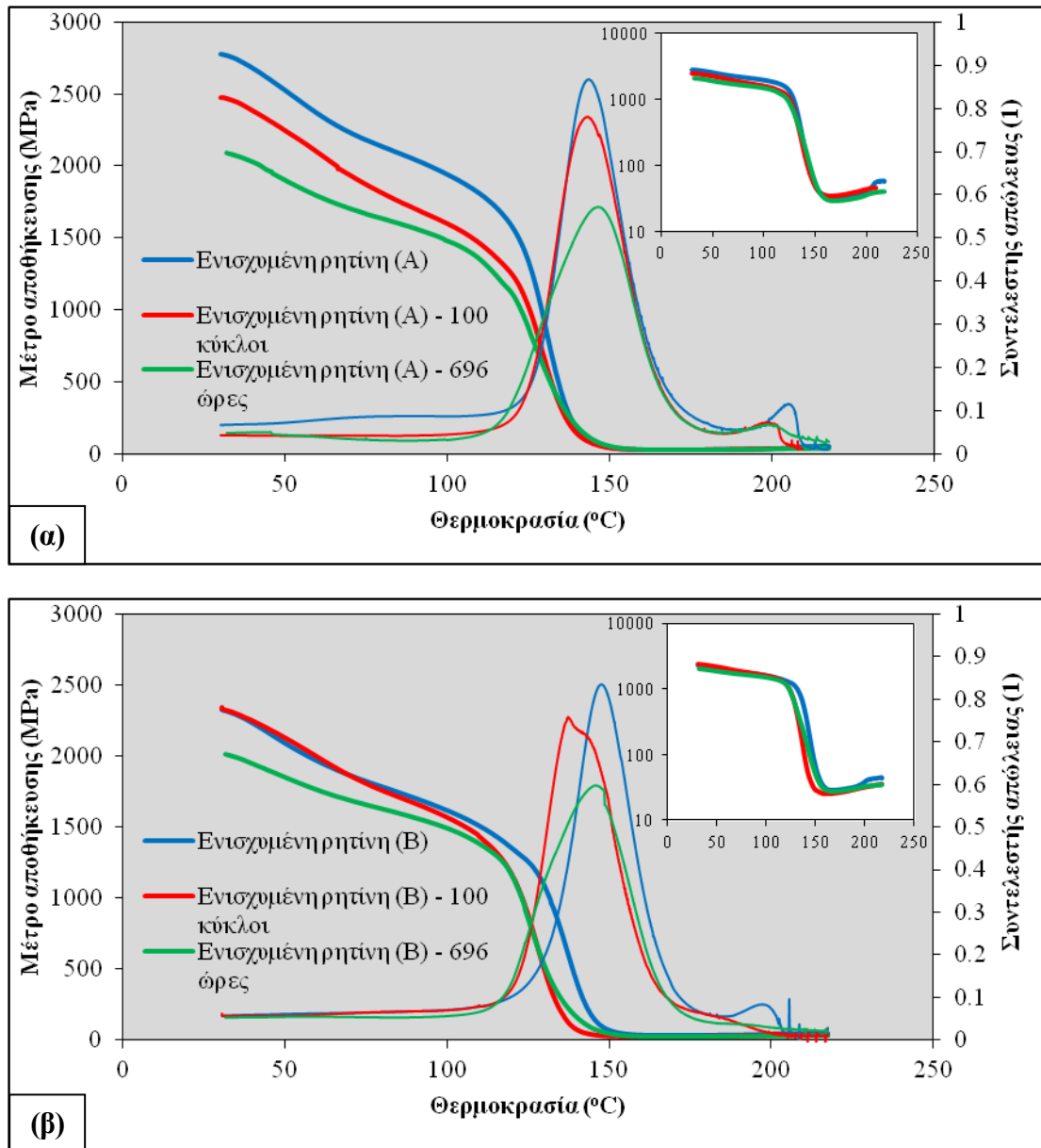
πολύ καλή ποιότητα διασποράς της φάσης ενίσχυσης που έχει επιτευχθεί μέσω της διαδικασίας της υπερήχησης καθώς και από της φύση της εποξειδικής μήτρας και στον υψηλό βαθμό πυκνότητας των σταυροδεσμών που επιδεικνύει.

Στα **Γραφήματα 4.18 και 4.19 (α,β)** απεικονίζονται τα μέτρα αποθήκευσης και οι συντελεστές απώλειας των νανοσυνθέτων υλικών μετά από τους θερμικούς κύκλους και την υδροθερμική καταπόνηση αντίστοιχα. Όπως φαίνεται από την πρώτη περίπτωση, **Γράφημα 4.18**, στην περίπτωση της μη τροποποιημένης εποξειδικής ρητίνης, η συμπεριφορά της παρέμεινε σχεδόν ανεπηρέαστη μετά την πραγματοποίηση 100 θερμικών κύκλων όσον αφορά το μέτρο αποθήκευσης και τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Αυτό που είναι πιο σημαντικό να τονιστεί είναι ότι η υποβάθμιση του μέτρου αποθήκευσης στην υαλώδη περιοχή μετά την έκθεση σε υδροθερμική καταπόνηση η οποία φτάνει το 15%. Η χαμηλότερη τιμή του μέτρου αποθήκευσης στην περιοχή αυτή συνδέεται με τα φαινόμενα πλαστικοποίησης και της φυσικής υποβάθμισης των ιδιοτήτων της εποξειδικής ρητίνης εξαιτίας της απορρόφησης υγρασίας. Τέλος, μικρές είναι οι μεταβολές που προκλήθηκαν στο μέτρο αποθήκευσης στην ελαστομερή περιοχή των δοκιμών με τις διαφορές που παρατηρούνται να είναι αμελητέες. Ελάχιστα καλύτερη συμπεριφορά συνεχίζει να παρουσιάζει η ενισχυμένη ρητίνη (Α), κάτι που απεικονίζεται από το γεγονός ότι η κόκκινη γραμμή που αντιστοιχεί στην γραφική απεικόνιση της συμπεριφοράς της, βρίσκεται καθ' όλη τη διάρκεια των μετρήσεων σε υψηλότερες τιμές από αυτές των άλλων δύο συστημάτων.

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης δεν παρουσίασε ιδιαίτερες μεταβολές κατά τη διάρκεια και των δύο διαδικασιών υποβάθμισης, με μία μόνο μικρή μείωση της τάξεως του 2%. Το αποτέλεσμα αυτό ήταν σε ένα βαθμό απρόοπτο, λόγω του ποσοστού απορροφημένης υγρασίας που παρουσίασαν τα συγκεκριμένα δοκίμια, και αναμενόταν μία μεταβολή της ιδιότητας αυτής. Πιθανώς, η παράμετρος αυτή περιορίστηκε σε μεγάλο βαθμό από την υψηλή θερμοκρασία που επικρατούσε κατά τη διάρκεια της μέτρησης, η οποία ενδεχομένως να προκάλεσε την εξάτμιση της απορροφημένης υγρασίας.

Τα συστήματα με την προστιθέμενη ενισχυτική φάση παρουσίασαν αρκετά διαφορετικά αποτελέσματα. Ειδικότερα για την ενισχυμένη ρητίνη (Α), **Γράφημα 4.19 (α)**, οι θερμικοί κύκλοι προκάλεσαν μία πτώση του μέτρου αποθήκευσης κατά 10%, ενώ η υδροθερμική καταπόνηση προκάλεσε μία πτώση της τάξεως του 25%. Στην πρώτη περίπτωση, αυτή η πτώση του μέτρου αποθήκευσης πιθανώς συνδέεται με παραμένουσες θερμικές τάσεις στα δοκίμια εξαιτίας της διαδικασίας. Με την δεύτερη αύξηση της θερμοκρασίας, κατά τη διαδικασία της Δυναμικής Μηχανικής Ανάλυσης, η εξομάλυνση των θερμικών αυτών τάσεων οδήγησε σε χαλάρωση των διεπιφανειακών συνδέσεων μήτρας και ενίσχυσης με αποτέλεσμα την πτώση του μέτρου αποθήκευσης. Όπως έχει προαναφερθεί, τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν για την πραγματοποίηση των θερμικών κύκλων δεν ήρθαν σε άμεση επαφή με τα

διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν, λόγω του υδροστεγούς εγκλεισμού τους. Έτσι η υγρασία δεν ήταν εφικτό να επηρεάσει τις ιδιότητες τους και να προκαλέσει ενδεχόμενη υποβάθμιση.



Γράφημα 4.19 Μέτρο αποθήκευσης και συντελεστής απώλειας για τα τροποποιημένα νανοσύνθετα, (α) ενισχυμένη ρητίνη (Α), (β) ενισχυμένη ρητίνη (Β), μετά από υδροθερμική καταπόνηση και θερμικό αιφνιδιασμό

Η διαφορά στο συντελεστή θερμικής διαστολής μεταξύ της εποξειδικής ρητίνης και της ενισχυτικής φάσης αποτέλεσε επίσης μία σημαντική παράμετρο που εξηγεί την παραπάνω συμπεριφορά των συστημάτων. Στην δεύτερη περίπτωση, αυτή της υδροθερμικής καταπόνησης, η απορροφημένη υγρασία

σε συνάρτηση με τις θερμικές τάσεις λόγω της υψηλής θερμοκρασίας εκτέλεσης της διαδικασίας, προκάλεσαν την μεγαλύτερη πτώση στο μέτρο αποθήκευσης. Η πλαστικοποίηση της εποξειδικής μήτρας καθώς και η φυσική της υποβάθμιση λόγω της απορροφημένης υγρασίας αποτέλεσαν τις δύο διαδικασίες υποβάθμισης. Η διαδικασία είχε παρόμοια αποτελέσματα και στο μέτρο αποθήκευσης στην ελαστομερή περιοχή καθώς στη περίπτωση της υδροθερμικής καταπόνησης παρατηρείται ελαφρώς μεγαλύτερη υποβάθμιση (ένθετο γράφημα).

Η επίδραση των δύο διαδικασιών στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης μπορεί να εξαχθεί είτε από τα σημεία μέγιστης τιμής στο συντελεστή απώλειας, είτε από την κλίση της καμπύλης του μέτρου αποθήκευσης στην περιοχή υαλώδους μετάπτωσης. Έτσι, όπως φαίνεται και από τα γραφήματα η διαδικασία των θερμικών κύκλων δεν επηρέασε την τιμή της ενώ η διαδικασία της υδροθερμικής καταπόνησης προκάλεσε μία μικρή αύξηση τάξης των 3 °C. Η χαμηλότερη τιμή στην οποία φτάνει το μέγιστο της καμπύλης του συντελεστή απώλειας και σε μερικές περιπτώσεις η διεύρυνση (πλάτυνση) του, συγκριτικά με αυτές των μη εκτεθειμένων συστημάτων αποδίδονται στην εξάτμιση των μορίων του απορροφημένου νερού, τα οποία δεν είναι συνδεδεμένα χημικά με το δίκτυο της πολυμερικής μήτρας, εισάγοντας έτσι έναν πρόσθετο μηχανισμό διάχυσης ενέργειας [71, 146].

Τα αποτελέσματα είναι ελαφρώς διαφορετικά στην περίπτωση της δεύτερης ενισχυμένης ρητίνης (B). Όπως μπορεί να διαπιστωθεί από το **Γράφημα 4.19 (β)**, οι θερμικοί κύκλοι δεν προκάλεσαν υποβάθμιση του μέτρου αποθήκευσης παρά μόνο μία πτώση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης κατά 6 °C. Αυτό αποτελεί μία ένδειξη ότι η διαδικασία διασποράς δεν κατάφερε να οδηγήσει σε απόσυσσωμάτωση των ΝΣΑ, κάτι που είχε σαν αποτέλεσμα την μικρότερη πυκνότητα σταυροδεσμών του πολυμερούς και την αυξημένη κινητικότητα των ενδομοριακών δεσμών εξαιτίας του μεγαλύτερου μεγέθους των συσσωματωμάτων. Η υδροθερμική καταπόνηση προκάλεσε μία πτώση του μέτρου αποθήκευσης στην υαλώδη περιοχή κατά 13%. Αυτό οφείλεται στην απορρόφηση υγρασίας και τα φαινόμενα πλαστικοποίησης της εποξειδικής μήτρας τα οποία οδήγησαν στη φυσική υποβάθμιση της. Μικρή πτώση παρατηρείται επίσης και στο μέτρο ελαστικότητας στην ελαστομερή περιοχή, της ίδιας τάξης μεγέθους με την ενισχυμένη ρητίνη (A). Αναφορικά με την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, η ίδια συμπεριφορά με την προηγούμενη περίπτωση παρατηρείται και εδώ. Η χαμηλότερη τιμή του συντελεστή απώλειας και η διεύρυνση της κορυφής της γραφικής απεικόνισης του, συγκριτικά με τα μη εκτεθειμένα δοκίμια, οδηγούν στο συμπέρασμα της αυξημένης κινητικότητας των πολυμερικών αλυσίδων που προκαλείται από την παρουσία του νερού στα κενά διαστήματα μεταξύ των σωματιδίων της ενίσχυσης και των μορίων της μήτρας [71].

4.7 Συσχέτιση θραυστομηχανικών ιδιοτήτων με χρήση απλών μαθηματικών μοντέλων

4.7.1 Εισαγωγή

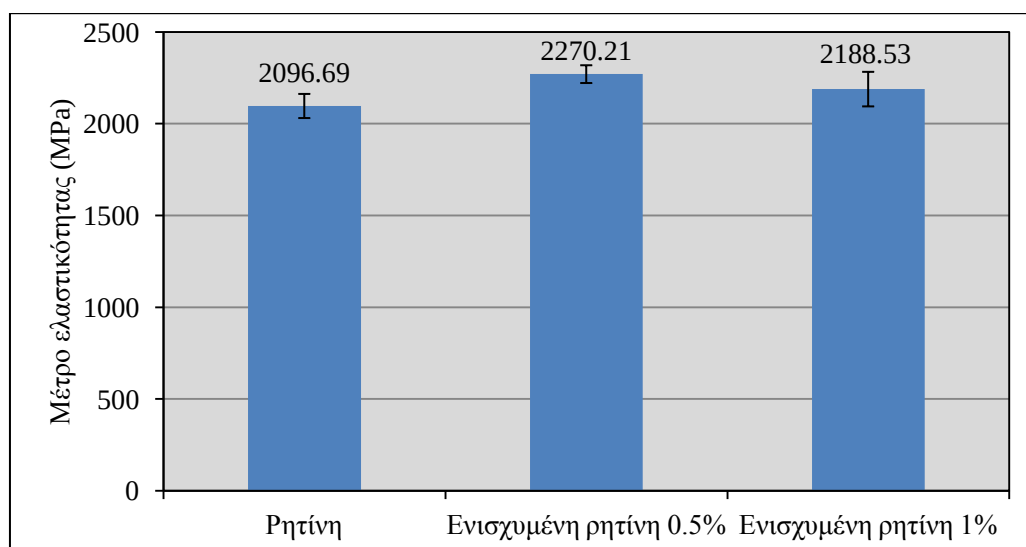
Στα δύο είδη νανοσυνθέτων υλικών που παρασκευάστηκαν κατά το τρίτο στάδιο (Βλ. Πίνακα 4.2), πέραν των ιξωδοελαστικών ιδιοτήτων τους και της αντίστασης τους σε απορρόφηση υγρασίας, μελετήθηκαν εκ' νέου οι εφελκυστικές και οι θραυστομηχανικές ιδιότητες τους. Το στάδιο αυτό, αφενός αποτέλεσε ένα στάδιο επαλήθευσης των αποτελεσμάτων που εξήχθησαν αρχικά, και αφετέρου μελετήθηκαν οι εφελκυστικές και οι θραυστομηχανικές ιδιότητες των νέων νανοσυνθέτων υλικών με το μεγαλύτερο ποσοστό ανάμιξης σε ενισχυτική φάση (1% κ.β.). Επίσης, στόχος του σταδίου ήταν και η ταυτοποίηση των πειραματικών αποτελεσμάτων με τη χρήση γνωστών μαθηματικών μοντέλων που έχουν χρησιμοποιηθεί στη βιβλιογραφία και έχουν αναφερθεί ότι αντιπροσωπεύουν επαρκώς την συμπεριφορά της κατηγορίας αυτής των υλικών.

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν, οι διαδικασίες ανάμιξης, η παρασκευή των υλικών και τα χαρακτηριστικά τους, οι πειραματικές διαδικασίες και τα πειραματικά πρωτόκολλα που ακολουθήθηκαν έχουν περιγραφεί λεπτομερώς σε προηγούμενα υποκεφάλαια και δεν θα αναλυθούν περαιτέρω.

4.7.2 Ανάλυση αποτελεσμάτων

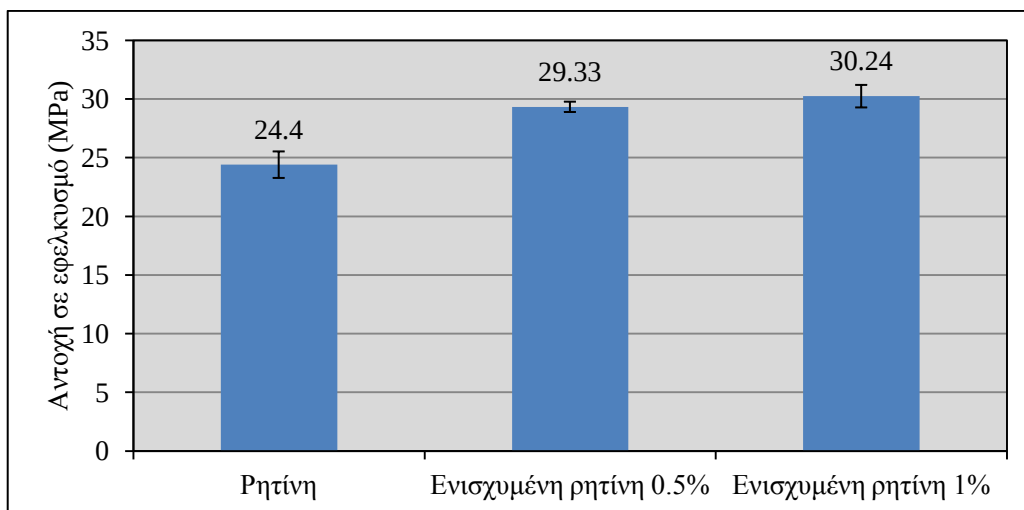
Αποτελέσματα εφελκυσμού

Στα Γραφήματα 4.20 και 4.21 απεικονίζονται το μέτρο ελαστικότητας και η μέγιστη αντοχή σε εφελκυσμό των μελετώμενων συστημάτων.



Γράφημα 4.20 Μέτρο ελαστικότητας εποξειδικής ρητίνης και των δύο νανοσυνθέτων υλικών

Η ανωτέρω συμπεριφορά έχει επεξηγηθεί σε προηγούμενο υποκεφάλαιο και τα γραφήματα παρατίθενται για σύγκριση τους με τα αποτελέσματα της θεωρητικής μελέτης. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι τιμές της ιδιότητας που μελετήθηκε πειραματικά και απεικονίζεται στο παραπάνω **Γράφημα 4.20**, είναι άμεσα συγκρίσιμες με αυτές που αυτές που εξήχθησαν στο προηγούμενο στάδιο.

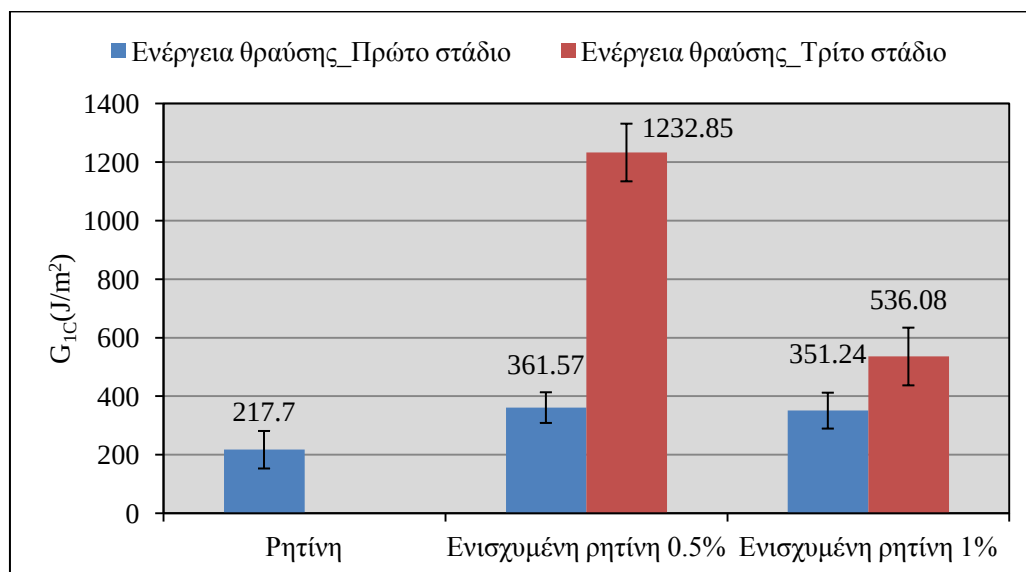


Γράφημα 4.21 Μέγιστη αντοχή σε εφελκυσμό εποξειδικής ρητίνης και των δύο νανοσυνθέτων υλικών

Τα αποτελέσματα είναι διαφορετικά για τη μέγιστη αντοχή σε εφελκυσμό των δοκιμίων, **Γράφημα 4.21**. παρατηρείται μία πιο σαφή βελτίωση της ιδιότητας αυτής συγκριτικά με την τιμή για τη μη τροποποιημένη εποξειδική ρητίνη. Το ποσοστό ανάμιξης με ΝΣΑ δεν επηρέασε τη μέγιστη τιμή και οι όποιες παρατηρούμενες διαφορές είναι στα όρια του πειραματικού σφάλματος. Οι συνθήκες της διαδικασίας υπερήχησης που χρησιμοποιήθηκαν για την διασπορά της νανοενίσχυσης, είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τα προηγούμενα αποτελέσματα, όπου έχει αναδειχθεί ότι η βέλτιστη ενίσχυση επιτυγχάνεται όταν η διάρκεια της μεταβάλλεται μεταξύ μίας και δύο ωρών [110].

Αποτελέσματα θραυστομηχανικών ιδιοτήτων

Στο **Γράφημα 4.22** απεικονίζεται η ενέργεια θραύσης των μελετώμενων δοκιμίων για τα δύο στάδια παρασκευής δοκιμίων. Όπως είναι φανερό, στο πρώτο στάδιο υπήρξε μία ενίσχυση της ενέργειας θραύσης και για τα δύο ποσοστά ανάμιξης που χρησιμοποιήθηκαν. Η αύξηση αυτή έφτασε περίπου το 65% για το μικρότερο ποσοστό ενίσχυσης και περίπου το 60% για το μεγαλύτερο ποσοστό ενίσχυσης.



Γράφημα 4.22 Ενέργεια θραύσης εποξειδικής ρητίνης και των δύο νανοσυνθέτων υλικών

Τα αποτελέσματα από τα πειραματικά δεδομένα που συνδέονται με τα πρωτόκολλα ανάμιξης ανέδειξαν ότι η αύξηση του ποσοστού της ενισχυτικής φάσης δεν συνεπάγεται και την ανάλογη αύξηση στην ενέργεια θραύσης. Αυτό το αποτέλεσμα αναδεικνύει αφενός το γεγονός ότι ή η ισχύς της υπερήχησης που ήταν απαραίτητη για την αποσυσσώματωση και την επιτυχή διασπορά των νάνο-σωλήνων άνθρακα δεν ήταν αρκετή, ή ότι οι προαναφερθέντες μηχανισμοί υποβάθμισης των ιδιοτήτων των νάνο-σωλήνων άνθρακα γίνονται κυρίαρχοι σε μεγαλύτερα ποσοστά ενίσχυσης.

Ισχυριζόμενοι τα παραπάνω, ακολουθήθηκε το παρακάτω πρωτόκολλο ανάμιξης.

- Υπερήχηση για δύο ώρες, και για τα δύο ποσοστά ανάμιξης και ισχύ υπερήχου 50%.

Όσον αφορά τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στο τρίτο στάδιο παρασκευής των νανοσυνθέτων υλικών, οι τελικές ιδιότητες τους βελτιώθηκαν θεαματικά. Επίσης, οι παρατηρούμενες τιμές είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τις τιμές που εξήχθησαν στο δεύτερο στάδιο. Ιδιαίτερα, στην τελευταία περίπτωση μία περαιτέρω βελτίωση της τάξεως του 150 – 240% παρατηρήθηκε συγκριτικά με την το προηγούμενο πρωτόκολλο για το ίδιο ποσοστό προσφερόμενης ενέργειας στο σύστημα. Το ποσοστό βελτίωσης έφτασε το 300% ένα συγκριθεί με τα αποτελέσματα της μη τροποποιημένης εποξειδικής ρητίνης. Αυτό το αποτέλεσμα επιβεβαιώνει το γεγονός ότι:

- Διαφορετικοί μηχανισμοί διασποράς ενεργοποιούνται σε διαφορετικά επίπεδα ισχύος

- II. Η διασπορά μπορεί να βελτιστοποιηθεί όταν προτιμητέοι μηχανισμοί είναι ενεργοί σε ένα δεδομένο ποσοστό παρεχόμενης ισχύος.

Θεωρητική μελέτη

Μέτρο ελαστικότητας

Το δεύτερο στάδιο αυτής της μελέτης ήταν η ανάπτυξη ενός θεωρητικού μοντέλου για την περιγραφή του μέτρου ελαστικότητας, της μέγιστης αντοχής σε εφελκυσμό αλλά και της ενέργειας θραύσης των τροποποιημένων νανοσυνθέτων υλικών. Για το σκοπό αυτό, το αναλυτικό μοντέλο Halpin – Tsai, το οποίο αναπτύχθηκε για την περιγραφή των συνθέτων υλικών μονής διεύθυνσης χρησιμοποιήθηκε [152]. Σύμφωνα με θεωρητική αυτή προσέγγιση, το προβλεπόμενο μέτρο ελαστικότητας δίνεται από τη **Εξίσωση 4.10** κάτω.

$$E = \frac{1 + \xi \eta V_f}{1 - \eta V_f} E_m \quad (4.10)$$

Όπου V_f είναι το κλάσμα όγκου των ινών ενίσχυσης, E_m είναι το μέτρο ελαστικότητας της μη τροποποιημένης μήτρας, ξ είναι μία παράμετρος γεωμετρίας που σχετίζεται με την αναλογία μήκους προς διάμετρο των ινών η οποία δίνεται από την **Εξίσωση 4.11** κάτω,

$$\xi = 2 \left[\frac{l_f}{D_f} \right] \quad (4.11)$$

L_f και D_f είναι το μήκος και η διάμετρος της ενισχυτικής φάσης αντίστοιχα και η είναι μία παράμετρος η οποία δίνεται από την **Εξίσωση 4.12** κάτω,

$$\eta = \frac{\left[\frac{E_f}{E_m} \right] - 1}{\left[\frac{E_f}{E_m} \right] + \xi} \quad (4.12)$$

στην οποία E_f είναι το μέτρο ελαστικότητας της νανοενίσχυσης.

Ο αρχικός προορισμός των εξισώσεων Halpin – Tsai ήταν η περιγραφή ινωδών συνθέτων υλικών με ενίσχυση στη μία διεύθυνση. Έτσι, δεν είναι δυνατή η χρήση τους για την περιγραφή συνθέτων υλικών όπου η διεσπαρμένη φάση βρίσκεται σε τυχαίες διευθύνσεις. Επίσης, το ίδιο το σώμα των ΝΣΑ δεν είναι ευθύγραμμο. Πολλά αποτελέσματα έχουν αναφερθεί για την επίδραση της καμπυλότητας των ΝΣΑ και της τυχαίας κατανομής τους στις τελικές ιδιότητες των τροποποιημένων εποξειδικών ρητινών [153-155]. Η μελέτη που χρησιμοποιείται συχνότερα είναι η προσέγγιση που αναπτύχθηκε από τον Cox [156].

Σύμφωνα με αυτή, μία παράμετρος σχήματος, η παράμετρος α , χρησιμοποιείται στις εξισώσεις Halpin – Tsai τροποποιώντας την παράμετρο ξ , που σχετίζεται με την αναλογία μήκους προς διάμετρο των νανοεγκλεισμάτων. Η παράμετρος α , χρησιμοποιείται για να υπολογίσει την επίδραση του τυχαίου προσανατολισμού των ινών μικρού μήκους και αναπαριστά την σχέση μεταξύ του πάχους του δοκιμίου και του μήκους της ενίσχυσης. Ως εκ τούτου, όταν το μήκος των σωματιδίων της ενισχυτικής φάσης είναι μικρότερο από το πάχος του τελικού δοκιμίου, η παράμετρος $\alpha = 1/6$ χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του μέτρου ελαστικότητας. Σε αντίθετη περίπτωση, όταν το μήκος της ενισχυτικής φάσης είναι μεγαλύτερο από το πάχος των υπό εξέταση δοκιμίων, η παράμετρος που χρησιμοποιείται είναι η $\alpha = 1/3$ [156]. Στη περίπτωση μας, το πάχος των δοκιμίων ήταν 4 nm ενώ το μήκος της ενισχυτικής φάσης ποίκιλε μεταξύ των 500 nm και του 1 μm . Συνεπώς, η τιμή που χρησιμοποιήθηκε για την παράμετρο α ήταν η $\alpha = 1/6$.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, η **Εξίσωση 4.12** μετατρέπεται στην ακόλουθη:

$$\eta = \frac{\left[\frac{aE_f}{E_m} \right] - 1}{\left[\frac{aE_f}{E_m} \right] + \xi} \quad (4.13)$$

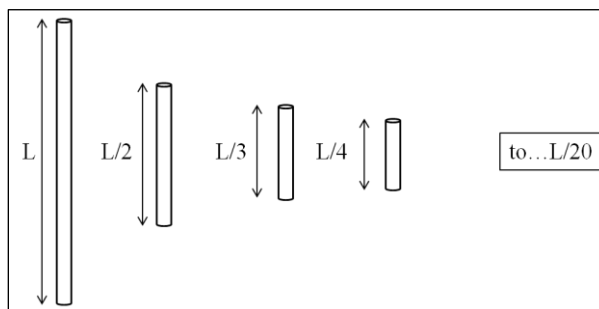
Στις **Εξισώσεις 4.10 – 4.13** η μόνη άγνωστη μεταβλητή είναι το μέτρο ελαστικότητας της ενισχυτικής φάσης, E_f . Το μήκος και η διάμετρος της ενίσχυσης (l_f και D_f) είναι γνωστά από τον παρασκευαστή τους, το κλάσμα όγκου τους, (V_f), είναι γνωστό από την πειραματική διαδικασία και το μέτρο ελαστικότητας της μη τροποποιημένης μήτρας υπολογίστηκε πειραματικά μέσω των μηχανικών δοκιμών εφελκυσμού και η τιμή του είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τις τιμές που παρέχονται στο δελτίο δεδομένων (datasheet). Το μέτρο ελαστικότητας της ενισχυτικής φάσης που χρησιμοποιήθηκε εκτιμήθηκε θεωρητικά. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [157], μία καλή εκτίμηση για την τιμή του είναι 1100 GPa. Η τιμή αυτή είναι σε καλή συμφωνία με άλλες μελέτες που έχουν γίνει και έχουν υπολογίσει το μέτρο ελαστικότητας στα 953 GPa [129] ή στο φάσμα μεταξύ 250 και 1200 GPa [158]. Στην θεωρητική μελέτη της παρούσας διατριβής η τιμή που χρησιμοποιήθηκε επιλέχθηκε να είναι 1000 GPa.

Έχει αποδειχθεί από προηγούμενες μελέτες ότι το μέτρο ελαστικότητας ενισχυμένων εποξειδικών ρητινών δεν αυξάνεται μονότονα με την προσθήκη μεγαλύτερου ποσοστού ενισχυτικής φάσης, αλλά σε μεγαλύτερα ποσοστά ενίσχυσης μειώνεται λόγω φαινομένων συσσωμάτωσης. Σύμφωνα με αυτή την παραδοχή, η παράμετρος που σχετίζεται με την αναλογία μήκους προς διάμετρο της φάσης ενίσχυσης τροποποιήθηκε περαιτέρω, **Εξίσωση 4.14**, με την εισαγωγή μίας εκθετικής παραμέτρου για να υπολογίζει την επίδραση του μεγέθους των συσσωματωμάτων στην αντοχή των υλικών [159, 160].

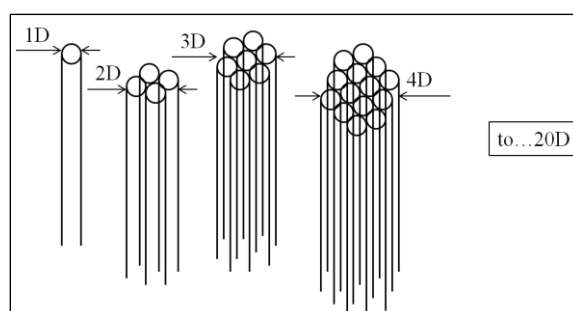
$$\xi = 2 \left[\frac{l_f}{D_f} \right] e^{-\alpha V_f - b} \quad (4.14)$$

Στην παραπάνω σχέση για τον υπολογισμό της παραμέτρου ξ , τα α και b αποτελούν σταθερές που σχετίζονται με το βαθμό συσσωμάτωσης των ΝΣΑ. Διάφορες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί για τον υπολογισμό των δύο αυτών παραμέτρων. Σύμφωνα με τους Yeh *et al* [159], στην περίπτωση φαινολικής μήτρας ενισχυμένης με δύο είδη ΝΣΑ, υπολογίστηκαν δύο τιμές για την παράμετρο α , 75 και 55 αντίστοιχα και δύο τιμές για την παράμετρο β , 1.0 και 0.5 αντίστοιχα. Οι μεγαλύτερες τιμές αναπαριστούν ΝΣΑ διευθετημένους σε δίκτυο ενώ οι μικρότερες, διεσπαρμένους σε τυχαίες θέσεις. Σύμφωνα με άλλη μελέτη, η παράμετρος α υπολογίστηκε να είναι 9.15, ενώ η παράμετρος β υπολογίστηκε 0.12. Οι χαμηλότερες τιμές στην τελευταία προσέγγιση, υποδεικνύουν καλύτερη ποιότητα διασποράς [157]. Στη περίπτωση των υλικών που χρησιμοποιήσαμε στη δική μας μελέτη, επιλέχθηκε η ενδιάμεση λύση, δηλαδή η παράμετρος α επιλέχθηκε να είναι 55 και η παράμετρος β ίση με 0.5 λόγω της τυχαίας διασποράς την νανοενίσχυσης.

Μία άλλη προσέγγιση που ακολουθήσαμε, ήταν η πιθανή μείωση του μήκους των ΝΣΑ λόγω της διαδικασίας διασποράς που χρησιμοποιήθηκε, και της επίδρασης της στις ιδιότητες των εγκλεισμάτων, όπως έχει περιγραφεί στην εισαγωγή του κεφαλαίου καθώς και η πιθανή συσσωμάτωση των ΝΣΑ εξαιτίας των δεσμών Van der Waals. Σύμφωνα με τα παραπάνω, έγινε μία προσπάθεια θεωρητικού υπολογισμού της επίδρασης του μήκους των ΝΣΑ στο μέτρο ελαστικότητας των τελικών υλικών μειώνοντας το από μία έως είκοσι φορές. Το μέσο μήκος των ΝΣΑ χρησιμοποιήθηκε για τον αρχικό υπολογισμό (750 nm), ενώ η ελάχιστη τιμή του (500 nm) και η μέγιστη (1 μm), χρησιμοποιήθηκαν για την μέγιστη και ελάχιστη τυπική απόκλιση των αποτελεσμάτων. Επιπλέον, η επίδραση του μεγέθους των νανοεγκλεισμάτων προσπαθήθηκε να ποσοτικοποιηθεί. Σύμφωνα με την παραπάνω υπόθεση, η επίδραση ενός μόνο ΝΣΑ (με διάμετρο 15 nm) έως και συσσωματώματα με διάμετρο 20 φορές τη διάμετρο αυτού, προσπαθήθηκε να μελετηθεί. Η μέση τιμή της διαμέτρου των ΝΣΑ χρησιμοποιήθηκε για τον αρχικό υπολογισμό, ενώ η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή αυτής χρησιμοποιήθηκαν ξανά για το ελάχιστο και ανώτατο όριο της μετρούμενης ιδιότητας. Δύο διαφορετικά ποσοστά ενίσχυσης χρησιμοποιήθηκαν για τους υπολογισμούς, 0.5 και 1% αντίστοιχα. Οι δύο παραπάνω «υποθέσεις» απεικονίζονται στα παρακάτω **Σχήματα 4.27 και 4.28**.



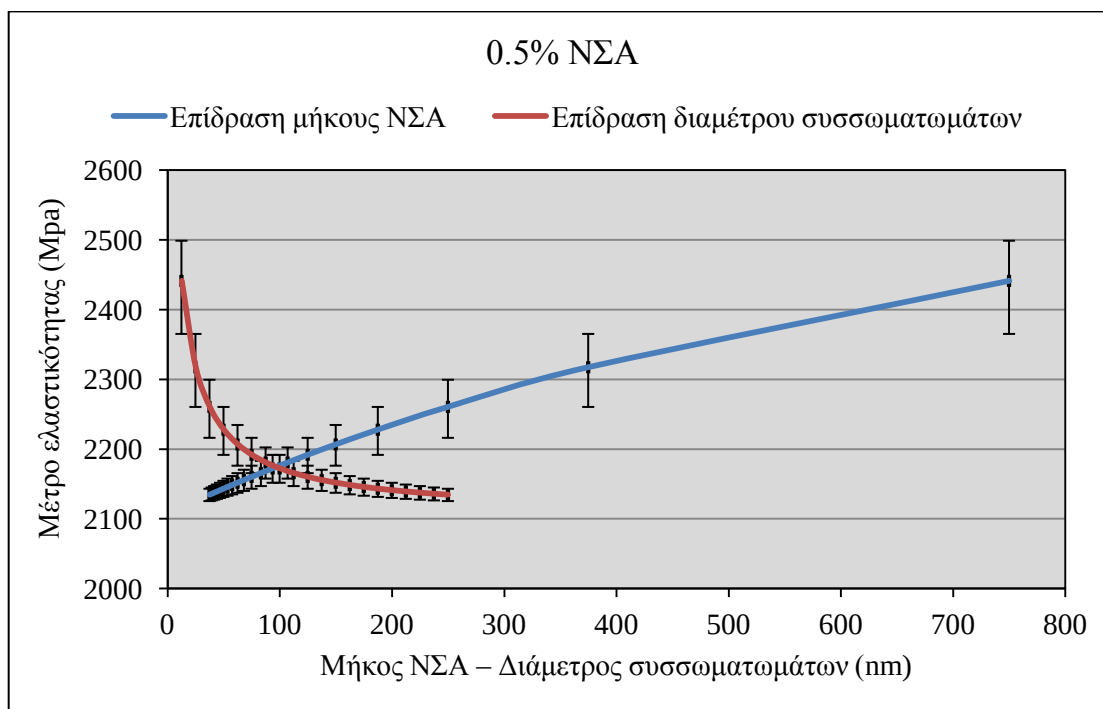
Σχήμα 4.27 Απεικόνιση της «υπόθεσης» μείωσης του μήκους



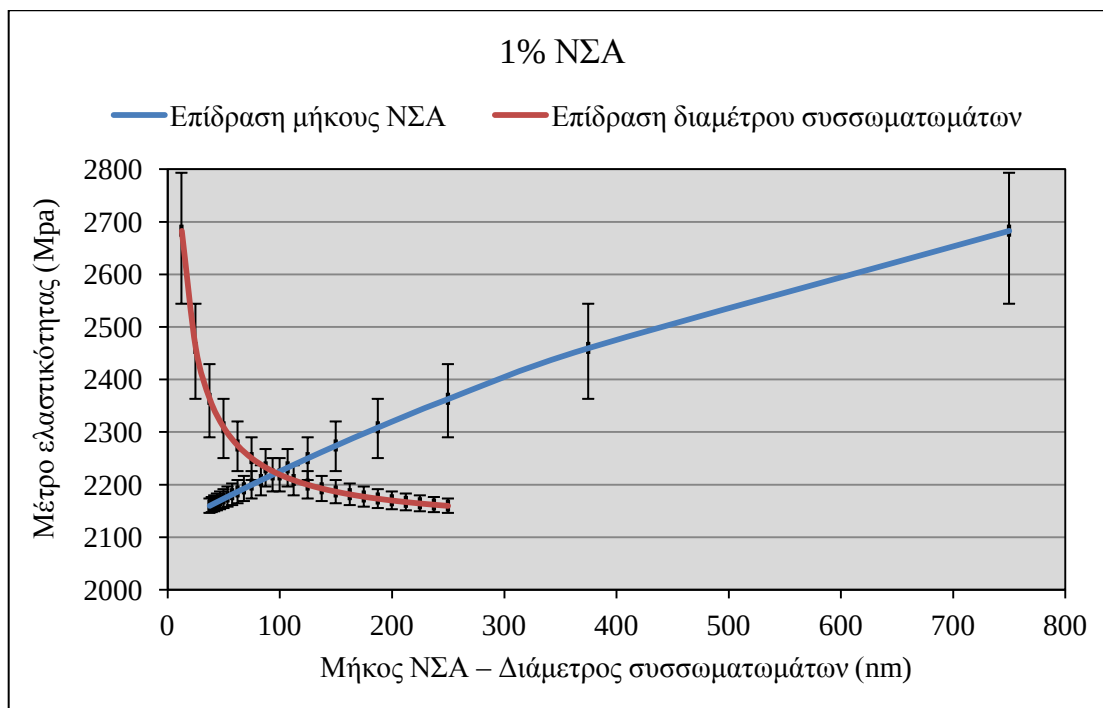
Σχήμα 4.28 Απεικόνιση της «υπόθεσης» του φαινομένου συσσωμάτωσης

Τα αποτελέσματα για το προβλεπόμενο μέτρο ελαστικότητας των νανοσυνθέτων υλικών απεικονίζονται στα παρακάτω **Γραφήματα 4.23** και **4.24**.

Όπως φαίνεται από το πρώτο γράφημα (**Γράφημα 4.23**), για το σύστημα με ενίσχυση 0.5% κ.β. ΝΣΑ, το μέτρο ελαστικότητας που υπολογίστηκε κατά την διάρκεια των πειραματικών μετρήσεων (**Γράφημα 4.20**), είναι σε καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα της θεωρητικής προσέγγισης και αντιστοιχεί με μία μικρή μείωση του λόγου μορφής που είτε οφείλεται σε παραμένοντα συσσωματώματα είτε σε μείωση του μήκους της ενισχυτικής φάσης λόγω της διαδικασίας. Τα αποτελέσματα είναι διαφορετικά για το δεύτερο σύστημα με το μεγαλύτερο ποσοστό ενίσχυσης. Το μέτρο ελαστικότητας που υπολογίστηκε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, αντιστοιχεί ή σε ένα μεγάλο βαθμό συσσωμάτωσης ή σε μείωση του μήκους της νανοενίσχυσης σύμφωνα με τη θεωρητική προσέγγιση. Το τελευταίο αποτέλεσμα εξηγείται από το μεγαλύτερο ποσοστό της ενισχυτικής φάσης καθώς όσο μεγαλύτερη είναι η παρεχόμενη επιφάνεια, τόσο μεγαλύτερη και η δυσκολία επιτυχούς διασποράς της [107]. Έτσι, στην περίπτωση του μεγαλύτερου ποσοστού ενισχυτικής φάσης θεωρείται απαραίτητη η βελτιστοποίηση της διαδικασίας διασποράς.



Γράφημα 4.23 Απεικόνιση της επίδρασης του μήκους των ΝΣΑ και της διαμέτρου των συσσωματωμάτων στο μέτρο ελαστικότητας στην περίπτωση της ενισχυμένης με 0.5% κ.β. ΝΣΑ εποξειδικής ρητίνης



Γράφημα 4.24 Απεικόνιση της επίδρασης του μήκους των ΝΣΑ και της διαμέτρου των συσσωματωμάτων στο μέτρο ελαστικότητας στην περίπτωση της ενισχυμένης με 1% κ.β. ΝΣΑ εποξειδικής ρητίνης

Και στις δύο περιπτώσεις, εάν υποθεθεί ότι το μέγεθος των συσσωματωμάτων είναι πολύ μεγάλο ή ότι το μήκος των ΝΣΑ έχει μειωθεί σε μεγάλο βαθμό, τα αποτελέσματα για το μέτρο ελαστικότητας προσεγγίζουν την τιμή της μη τροποποιημένης εποξειδικής ρητίνης.

Η θεωρητική προσέγγιση έδειξε ότι οι εξισώσεις Halpin – Tsai μπορούν να αποτυπώσουν εξαιρετικά τα πειραματικά αποτελέσματα για το μέτρο ελαστικότητας, μόνο στην περίπτωση που υποθεθεί ότι η ενισχυτική φάση είναι διεσπαρμένη σε τυχαίους προσανατολισμούς στη εποξειδική μήτρα.

Αντοχή σε εφελκυσμό

Ανάλογη θεωρητική προσέγγιση πραγματοποιήθηκε και για τη μέγιστη αντοχή σε εφελκυσμό. Οι τροποποιημένες εξισώσεις Halpin – Tsai χρησιμοποιήθηκαν με παρόμοιο τρόπο με τα αποτελέσματα για το μέτρο ελαστικότητας. Για το σκοπό αυτό, η **Εξίσωση 4.10**, αντικαθιστώντας το μέτρο ελαστικότητας με την μέγιστη αντοχή σε εφελκυσμό, μετατρέπεται στην **Εξίσωση 4.15**.

$$\sigma = \frac{1 + \xi \eta V_f}{1 - \eta V_f} \sigma_m \quad (4.15)$$

Στην παραπάνω εξίσωση V_f είναι το κλάσμα όγκου της ενισχυσης, σ_m είναι η μέγιστη αντοχή σε εφελκυσμό του υλικού της μήτρας, ξ είναι μια παράμετρος σχήματος που σχετίζεται με το λόγο μήκους προς διάμετρο και δίνεται από την **Εξίσωση 4.11** κάτω και η είναι μία παράμετρος που δίνεται από την **Εξίσωση 4.16** κάτω.

$$\eta = \frac{\left[\frac{\sigma_f}{\sigma_m} \right] - 1}{\left[\frac{\sigma_f}{\sigma_m} \right] + \xi} \quad (4.16)$$

Ο Cox [156], τροποποίησε την εξίσωση που δίνει την παράμετρο η εισάγοντας την παράμετρο a , καλούμενη και ως παράμετρος διεύθυνσης. Η χρήση της στις εξισώσεις Halpin – Tsai φαίνεται στην παρακάτω **Εξίσωση 4.17** για την παράμετρο η .

$$\eta = \frac{\left[\frac{a \sigma_f}{\sigma_m} \right] - 1}{\left[\frac{a \sigma_f}{\sigma_m} \right] + \xi} \quad (4.17)$$

Λεπτομέρειες για τη παράμετρο α έχουν συζητηθεί παραπάνω, κατά τη διάρκεια της θεωρητικής μελέτης του μέτρου ελαστικότητας, και η ίδια λογική χρησιμοποιείται και εδώ.

Σύμφωνα με τους Yeh *et al* [159], τα νάνο-σύνθετα επιδεικνύουν μία μη γραμμική συμπεριφορά με την αύξηση του ποσοστού νανοενίσχυσης, η οποία είναι παρόμοια με την προσέγγιση που συζητήθηκε παραπάνω για το μέτρο ελαστικότητας. Έτσι, ο συντελεστής σχήματος ξ αντικαθιστάται σύμφωνα με την **Εξίσωση 4.18** κάτω.

$$\xi = 2 \left[\frac{l_f}{D_f} \right] e^{-aV_f - b} \quad (4.18)$$

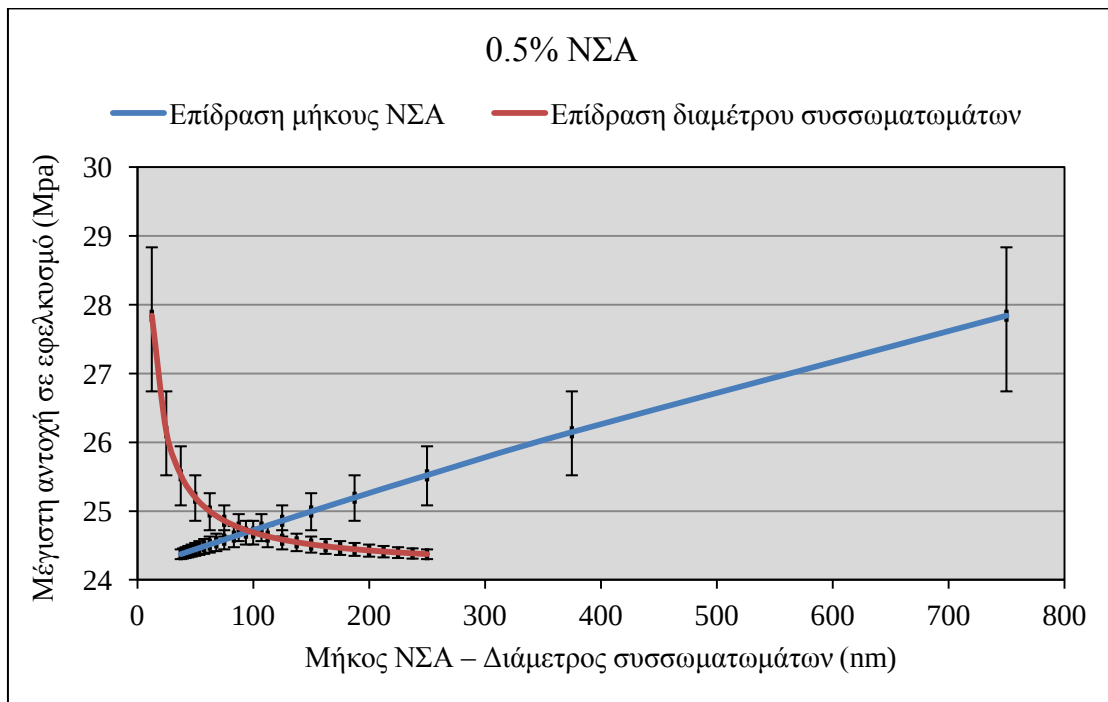
Η ίδια μελέτη [159], κατέδειξε δύο ζεύγη τιμών για τις παραμέτρους a και b . Η πρώτη είχε τις τιμές 65 για την παράμετρο a και την τιμή 1.1 για την παράμετρο b , και η δεύτερη είχε την τιμή 40 για την παράμετρο a και την τιμή 1.1 για την παράμετρο b . Οι υψηλότερες τιμές αντιστοιχούν σε ΝΣΑ διευθετημένους σε δίκτυο ενώ οι μικρότερες τιμές σε τυχαία διεσπαρμένους στην εποξειδική μήτρα.

Η μέγιστη αντοχή σε εφελκυσμό των ΝΣΑ έχει υπολογιστεί μεταξύ 11 και 63 GPa [129] ενώ σε μερικές περιπτώσεις φτάνει και τα 150 GPa [130]. Στην θεωρητική μας προσέγγιση η τιμή που χρησιμοποιήθηκε ήταν 30 GPa. Η μέγιστη αντοχή σε εφελκυσμό της μη τροποποιημένης εποξειδικής μήτρας υπολογίστηκε από τα αποτελέσματα των εφελκυστικών δοκιμών.

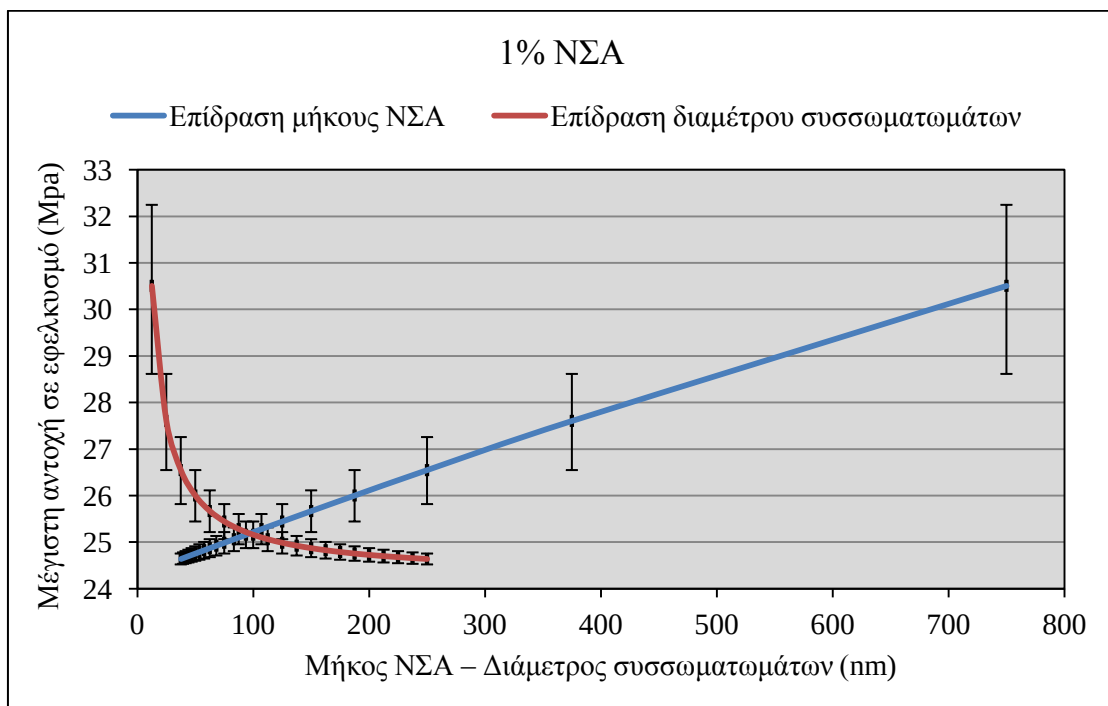
Η ίδια προσέγγιση χρησιμοποιήθηκε υπόψη με της μετρήσεις του μέτρου ελαστικότητας. Η μείωση του μήκους των ΝΣΑ και η αύξηση της διαμέτρου των συσσωματωμάτων ήταν οι δύο μηχανισμοί που μελετήθηκαν και πως επηρεάζουν της μέγιστη αντοχή σε εφελκυσμό των τελικών δοκιμίων.

Τα αποτελέσματα της παραπάνω ιδιότητας απεικονίζονται στα παρακάτω **Γραφήματα 4.25** και **4.26** παρακάτω.

Όπως φαίνεται από το **Γράφημα 4.25**, τα πειραματικά αποτελέσματα για το μικρότερο ποσοστό ενίσχυσης είναι σε συμφωνία με αυτά που προβλέφθηκαν από τη θεωρητική προσέγγιση. Αυτό είναι μία καλή ένδειξη ότι έχει επιτευχθεί η βέλτιστη ποιότητα διασποράς. Το ίδιο ισχύει και για τα αποτελέσματα για το μεγαλύτερο ποσοστό ενίσχυσης τα οποία βρίσκονται εντός των ορίων του πειραματικού σφάλματος των τιμών που προβλέπει η θεωρητική προσέγγιση. Και στις δύο περιπτώσεις είναι εμφανές ότι ο λόγος μορφής παίζει σημαντικό ρόλο στην ιδιότητα αυτή. Το τελευταίο, είναι σε καλή συμφωνία όσον αφορά και τα αποτελέσματα του μέτρου ελαστικότητας καθώς το μεγαλύτερο ποσοστό ενίσχυσης δεν επηρέασε σημαντικά τις μέγιστες τιμές που επετεύχθησαν και στις δύο περιπτώσεις.



Γράφημα 4.25 Απεικόνιση της επίδρασης του μήκους των ΝΣΑ και της διαμέτρου των συσσωματωμάτων στη μέγιστη αντοχή σε εφελκυσμό στην περίπτωση της ενισχυμένης με 0.5% κ.β. ΝΣΑ εποξειδικής ρητίνης



Γράφημα 4.26 Απεικόνιση της επίδρασης του μήκους των ΝΣΑ και της διαμέτρου των συσσωματωμάτων στη μέγιστη αντοχή σε εφελκυσμό στην περίπτωση της ενισχυμένης με 1% κ.β. ΝΣΑ εποξειδικής ρητίνης

Ενέργεια θραύσης

Η τρίτη θεωρητική προσέγγιση που ακολουθήθηκε κατά τη διάρκεια του κεφαλαίου αυτού ήταν η προσέγγιση της ενέργειας θραύσης των τροποποιημένων με ΝΣΑ εποξειδικών ρητινών. Προς αυτή την κατεύθυνση υποθέσαμε τρεις μηχανισμούς αύξησης της δυσθραυστότητας οι οποίοι είχαν συνεισφορά στην συνολική ενέργεια θραύσης των δοκιμίων, την εξόλκευση των ΝΣΑ, την ενέργεια από την αποκόλληση των ΝΣΑ από την εποξειδική μήτρα και την ενέργεια από την συνένωση και την ανάπτυξη κενών λόγω των εξολκευμένων ΝΣΑ.

Η εξόλκευση ινώδους φάσης ενίσχυσης έχει αναφερθεί ότι αποτελεί την κύρια πηγή διάχυσης ενέργειας και ως εκ τούτου τον κύριο μηχανισμό αύξησης της δυσθραυστότητας ινωδών συνθέτων υλικών. Κατά συνέπεια μπορεί να υποθεθεί ότι η ίδια λογική ακολουθείται και στα νανοσύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας ενισχυμένης με ΝΣΑ [30, 92, 161-163].

Σύμφωνα με [98], υπάρχουν δύο διαφορετικοί μηχανισμοί εξόλκευσης:

- I. Η εξόλκευση των ΝΣΑ από την περιβάλλουσα εποξειδική μήτρα και
- II. Ο τηλεσκοπικός μηχανισμός (sword – in – sheath).

Όσον αφορά τον τελευταίο, το εξωτερικό τοίχωμα ενός ΝΣΑ πολλαπλού τοιχώματος αστοχεί εφελκυστικά, ενώ τα εσωτερικά τοιχώματα εξολκεύονται τηλεσκοπικά από αυτό. Το φαινόμενο αυτό αφήνει το εξωτερικό τοίχωμα ενσωματωμένο στη μήτρα. Γενικά μιλώντας, το φαινόμενο εξόλκευσης αυξάνει την δυσθραυστότητα των νανοσυνθέτων υλικών λόγω την διεπιφανειακής τριβής μεταξύ του σώματος της φάσης της ενίσχυσης και την περιβάλλουσας μήτρας. Η διατιθέμενη επιφάνεια των ΝΣΑ ποικίλει μεταξύ 1000 και 1200 m²/gr, γεγονός που εξηγεί και την μεγάλη συμβολή του μηχανισμού αυτού στην τελική αύξηση της ενέργειας θραύσης.

Οι Hull και Clyne [164], εισήγαγαν ότι το έργο που παράγεται όταν μία δύναμη ασκείται πάνω σε μία και μόνο ίνα και αυτή διανύει μία απόσταση μπορεί να γραφεί σαν:

$$dU = (2\pi r x \tau_i) dx \quad (4.19)$$

Στην παραπάνω **Εξίσωση 4.19**, σαν x ορίζεται το εμβαπτισμένο μήκος της ίνας, σαν τ_i η διεπιφανειακή διατμητική τάση και σαν dx η απόσταση που διανύει η ίνα μέχρι την ολική εξόλκευση της.

Συνεπώς, το συνολικό έργο που παράγεται από την διαδικασία εξόλκευσης της ίνας δίνεται από την **Εξίσωση 4.20** κάτω.

$$\Delta U = \int_0^{x_0} 2\pi r x \tau_i^* dx = \pi r x_0^2 \tau_i^* \quad (4.20)$$

Επόμενο στάδιο της διαδικασίας αποτελεί η ολοκλήρωση της **Εξίσωσης 4.20** πάνω στο συνολικό όγκο

των ινών, οδηγώντας σε μία έκφραση για το συνολικό έργο εξόλκευσης κατά τη θραύση, G_{cp} .

$$G_{cp} = \int_0^L \frac{Ndx_0}{L} \pi r x_0^2 \tau_i \quad (4.21)$$

Υποθέτοντας ότι ο συνολικός αριθμός των ινών, N , δίνεται από την **Εξίσωση 4.22** κάτω, αντικαθιστώντας τον στην **Εξίσωση 4.21** πάνω, και ολοκληρώνοντας, προκύπτει η τελική έκφραση για την ενέργεια εξόλκευσης, **Εξίσωση 4.23**, ενώ η τελική της λύση δίνεται από την **Εξίσωση 4.24**.

$$N = \frac{V_f}{\pi r^2} \quad (4.22)$$

$$\Delta G_{pull-out} = \int_0^L \frac{Ndx}{L} \pi r_f x^2 \tau_i \quad (4.23)$$

$$\Delta G_{pull-out} = \frac{V_{fpo} L^2 \tau_i}{3r_f} \quad (4.24)$$

Στις παραπάνω εξισώσεις, L είναι το διαθέσιμο μήκος των ινών προς εξόλκευση, r_f είναι η ακτίνα των ινών, ή των ΝΣΑ στην περίπτωση μας, x είναι το μήκος των ινών που συμμετέχει στην διαδικασία εξόλκευσης, τ_i είναι η διεπιφανειακή διατμητική αντοχή, N είναι ο αριθμός των ινών ανά μονάδα επιφάνειας, V_f είναι το κλάσμα όγκου των ΝΣΑ που χρησιμοποιήθηκαν και V_{fpo} είναι το κλάσμα όγκου των ΝΣΑ που συμμετείχαν στην διαδικασία εξόλκευσης.

Αξίζει να σημειωθεί ότι το διαθέσιμο προς εξόλκευση μήκος των ΝΣΑ δεν θεωρείται ίσο με το συνολικό μήκος τους καθώς μόνο ένα τμήμα αυτού συμμετέχει στην διαδικασία εξόλκευσης.

Η τιμή της διεπιφανειακής διατμητικής αντοχής μεταξύ των ΝΣΑ και της περιβάλλουσας μήτρας που χρησιμοποιήθηκε στην θεωρητική αυτή προσέγγιση λήφθηκε βιβλιογραφικά. Διάφορες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί για την μέτρηση της τιμής αυτής της παραμέτρου. Οι περισσότερες από αυτές αναφέρουν τιμές μεταξύ 1 και 100 MPa όταν ισχυρή σύνδεση μεταξύ της μήτρας και της ενίσχυσης είναι παρούσα (π.χ. ομοιοπολικοί δεσμοί) [98, 165, 166]. Σύμφωνα με τους Barber *et al* [165], η διεπιφανειακή διατμητική αντοχή μεταξύ ενός ΝΣΑ και της περιβάλλουσας πολυμερικής μήτρας υπολογίστηκε στα 47 MPa, χρησιμοποιώντας την κορυφή ενός Μικροσκοπίου Ατομικής Δύναμης (AFM), και προσκολλώντας σε αυτή ένα και μόνο ΝΣΑ. Έτσι η τιμή αυτή χρησιμοποιήθηκε και στους υπολογισμούς μας.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, δεν χρησιμοποιείται ο συνολικός όγκος των διεσπαρμένων ΝΣΑ στο φαινόμενο της εξόλκευσης. Για ποσοστό ενίσχυσης 0.5% κ.β. έχει αναφερθεί ότι το ποσοστό που συμμετέχει στο φαινόμενο αυτό είναι 0.194% [157]. Η τιμή αυτή χρησιμοποιήθηκε αντίστοιχα στη θεωρητική μελέτη ενώ για το μεγαλύτερο ποσοστό ενίσχυσης (1% κ.β) διπλασιάστηκε και έλαβε την τιμή

0.388% αντίστοιχα.

Η συνεισφορά από το μηχανισμό της ανάπτυξης και της συνένωσης κενών λόγω εξολκευμένων ΝΣΑ έχει αναφερθεί ότι δίνεται από την παρακάτω **Εξίσωση 4.25** [167].

$$\Delta G_V = \left(1 - \frac{\mu_m^2}{3}\right) (V_{fv} - V_{fp}) \sigma_{yc} r_{yu} K_{vm}^2 \quad (4.25)$$

Όπου, V_{fv} και V_{fp} είναι το κλάσμα όγκου των αναπτυσσόμενων κενών και των ΝΣΑ αντίστοιχα, μ_m είναι μία σταθερά του υλικού που επιτρέπει τον υπολογισμό της πίεσης που εξαρτάται από την αντοχή σε συμπίεση του υλικού και επιλέχθηκε να έχει την τιμή 0.175 [168], K_{vm} είναι η μέγιστη συγκέντρωση τάσης σύμφωνα με το κριτήριο Von Misses που περιγράφει τις τάσεις γύρω από αποκολλημένα σωματίδια και η τιμή της σχετίζεται με το κλάσμα όγκου της νανοενίσχυσης [169, 170]. Η τιμή της παραμέτρου K_{vm} επιλέχθηκε να είναι 2.11 [170, 171]. σ_{yc} είναι όριο διαρροής σε συμπίεση της πολυμερική μήτρας και σύμφωνα με το δελτίο δεδομένων αυτής βρίσκεται μεταξύ των ορίων 110 και 140 MPa. Μία ενδιάμεση τιμή της ιδιότητας αυτής (120) χρησιμοποιήθηκε για τους υπολογισμούς. Η τιμή της διαφοράς $(V_{fv} - V_{fp})$ που χρησιμοποιήθηκε για το σύστημα με το μικρότερο ποσοστό ενίσχυσης (0.5% κ.β.) ήταν 0.024% [157], ενώ για το μεγαλύτερο ποσοστό ενίσχυσης χρησιμοποιήθηκε η τιμή 0.048%. Τέλος, r_{yu} είναι το μέγεθος της πλαστικής περιοχής κατά τη θραύση της μη τροποποιημένης μήτρας και μπορεί να υπολογιστεί από την **Εξίσωση 4.26** κάτω.

$$r_{yu} = \frac{1}{6\pi} \frac{E_m G_{CU}}{(1 - \nu^2) \sigma_y^2} \quad (4.26)$$

Στην παραπάνω εξίσωση, G_{CU} είναι η ενέργεια θραύσης, ν είναι ο λόγος Poisson και σ_y είναι όριο διαρροής σε εφελκυσμό την μη τροποποιημένης μήτρας. Ο λόγος Poisson την μη τροποποιημένης μήτρας είναι 0.35, σύμφωνα με το δελτίο δεδομένων, και η ενέργεια θραύσης και το όριο διαρροής σε εφελκυσμό είναι 217.7 J/m² και 24.04 MPa αντίστοιχα.

Το έργο που παράγεται όταν μία ίνα υπόκειται σε διεπιφανειακή αποκόλληση μπορεί να περιγραφεί από την ακόλουθη **Εξίσωση 4.27** κάτω.

$$\Delta U = 2\pi r x_0 G_{ic} \quad (4.27)$$

Στην παραπάνω εξίσωση, x_0 είναι το ενσωματωμένο μήκος της ίνας στην πλευρά της ρωγμής στην οποία εμφανίζεται η αποκόλληση ($x_0 < L$) και G_{ic} είναι η ενέργεια θραύσης της διεπιφάνειας. Υποθέτοντας ότι ο συνολικός αριθμός των ινών ανά μονάδα επιφάνειας είναι N ανά μονάδα επιφάνειας (m²) θα δίνεται από τη σχέση $\frac{Ndx_0}{L}$ ανά μονάδα επιφάνειας (m²) με ενσωματωμένο μήκος μεταξύ των ορίων x_0 και $(x_0 +$

dx_0). Το συνολικό έργο που θα παράγεται κατά την αποκόλληση θα δίνεται από την **Εξίσωση 4.28**.

$$G_{cd} = \int_0^L \frac{Ndx_0}{L} 2\pi r x_0^2 G_{ic} \quad (4.28)$$

Η τιμή του N σχετίζεται με το κλάσμα όγκου V_f των ινών και την ακτίνα τους σύμφωνα με την **Εξίσωση 4.22**. Αντικαθιστώντας την έκφραση αυτή στην **Εξίσωση 4.28** και ολοκληρώνοντας, οδηγεί στην **Εξίσωση 4.29** κάτω, η οποία αποτελεί μία έκφραση της ενέργειας διεπιφανειακής αποκόλλησης [164].

$$\Delta G_{db} = \frac{V_{fdb} l_f G_i}{D_f} \quad (4.29)$$

Στην παραπάνω εξίσωση, το κλάσμα όγκου των ΝΣΑ το οποίο αποκολλάται επιλέχθηκε να είναι 0.194 για ποσοστό ενίσχυσης 0.5% κ.β. και 0.388 για ποσοστό ενίσχυσης 1% κ.β. Η παράμετρος G_i είναι η ενέργεια διατμητικής αποκόλλησης μεταξύ των ΝΣΑ και της εποξειδικής μήτρας. Διάφορες μελέτες για την παράμετρο αυτή έχουν πραγματοποιηθεί. Σύμφωνα με δύο εξ αυτών [165, 172], τιμές μεταξύ των 13 και 34 J/m² έχουν μετρηθεί. Έτσι μία μέση τιμή αυτών, 25 J/m² χρησιμοποιήθηκε στην θεωρητική μας μελέτη.

Από τα παραπάνω, η συνολική ενέργεια θραύσης των τροποποιημένων εποξειδικών ρητινών μπορεί να γραφεί σαν το άθροισμα που απεικονίζεται στην **Εξίσωση 4.30**.

$$G_C = G_{CU} + \Delta G_{pull-out} + \Delta G_V + \Delta G_{db} \quad (4.30)$$

Όπου G_{CU} είναι η μετρούμενη ενέργεια θραύσης για τη μη τροποποιημένη εποξειδική μήτρα και έχει την τιμή 217.7 J/m².

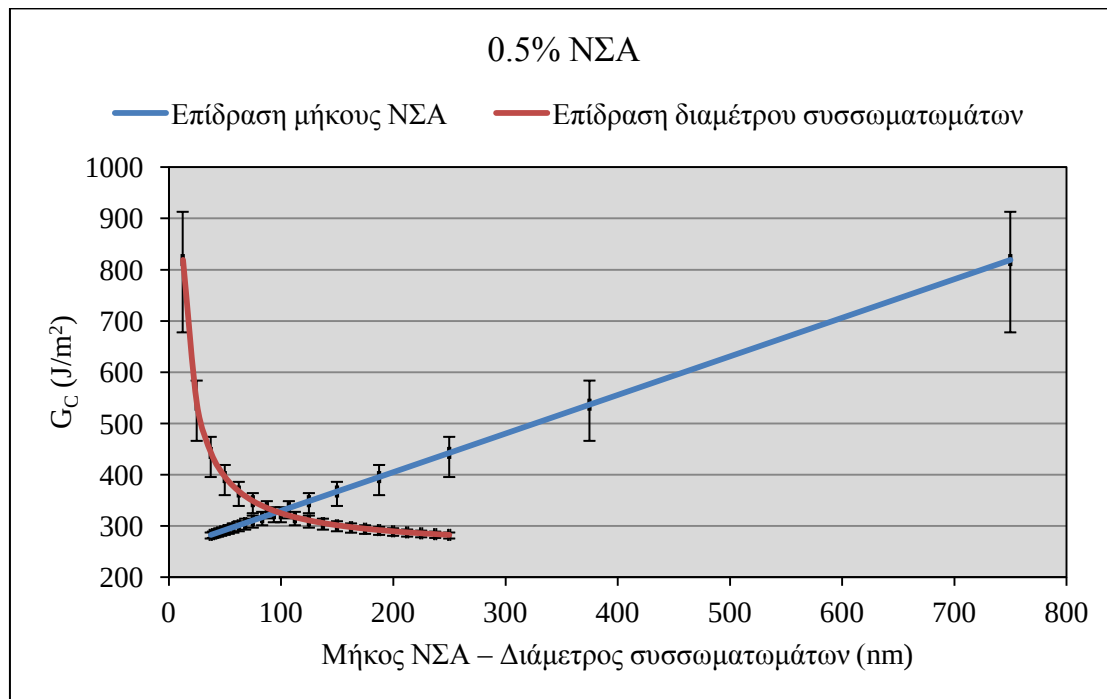
Όλες οι τιμές των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν στις παραπάνω εξισώσεις καθώς και η προέλευση αυτών των οποίων οι τιμές ελήφθησαν από τη βιβλιογραφία συνοψίζονται στο παρακάτω **Πίνακα 4.6**.

Ονομασία	Συμβολισμός	Μονάδα	Τιμή	Πηγή
Διάμετρος των νανοσωλήνων που χρησιμοποιήθηκαν	D_f	nm	12.5	12.5 ή και μεγαλύτερο υποθέτοντας συσσωματώματα
Μήκος των νανοσωλήνων μετά την υπερήχηση	l_f	nm	750	750 η μικρότερο υποθέτοντας μείωση του μήκους τους
Μέτρο ελαστικότητας των νανοσωλήνων	E_f	GPa	1000	[129, 157, 158]
Μέτρο ελαστικότητας μη τροποποιημένης μήτρας	E_m	MPa	2096.69	Παρούσα εργασία
Ενέργεια θραύσης μη τροποποιημένης μήτρας	G_{CU}	J/m ²	217.7	Παρούσα εργασία
Σταθερά σχετική με τον προσανατολισμό των ινών	a	-	1/6	[156]
Σταθερά σχετική με το βαθμό συσσωματωμάτων	a	-	55	[159]
Σταθερά σχετική με το βαθμό συσσωματωμάτων	b	-	0.5	[159]
Διεπιφανειακή διατμητική αντοχή	τ_i	MPa	47	[165]
Λόγος Poisson για τη μη τροποποιημένη μήτρα	ν		0.35	Δελτίο δεδομένων
Όριο διαρροής σε συμπίεση της μη τροποποιημένης μήτρας	σ_{yc}	MPa	120	Δελτίο δεδομένων
Παράμετρος που εξαρτάται από το όριο διαρροής σε συμπίεση	μ_m	-	0.175	[170]
Μέγιστη συγκέντρωση τάσεων (Von Misses)	K_{vm}	-	2.11	[170, 171]
Όριο διαρροής σε εφελκυσμό	σ_y	MPa	24.04	Παρούσα εργασία
Ενέργεια διατμητικής αποκόλλησης	G_i	J/m ²	25	[165, 172]

Πίνακας 4.6 Τιμές και πηγές των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν στη θεωρητική μελέτη

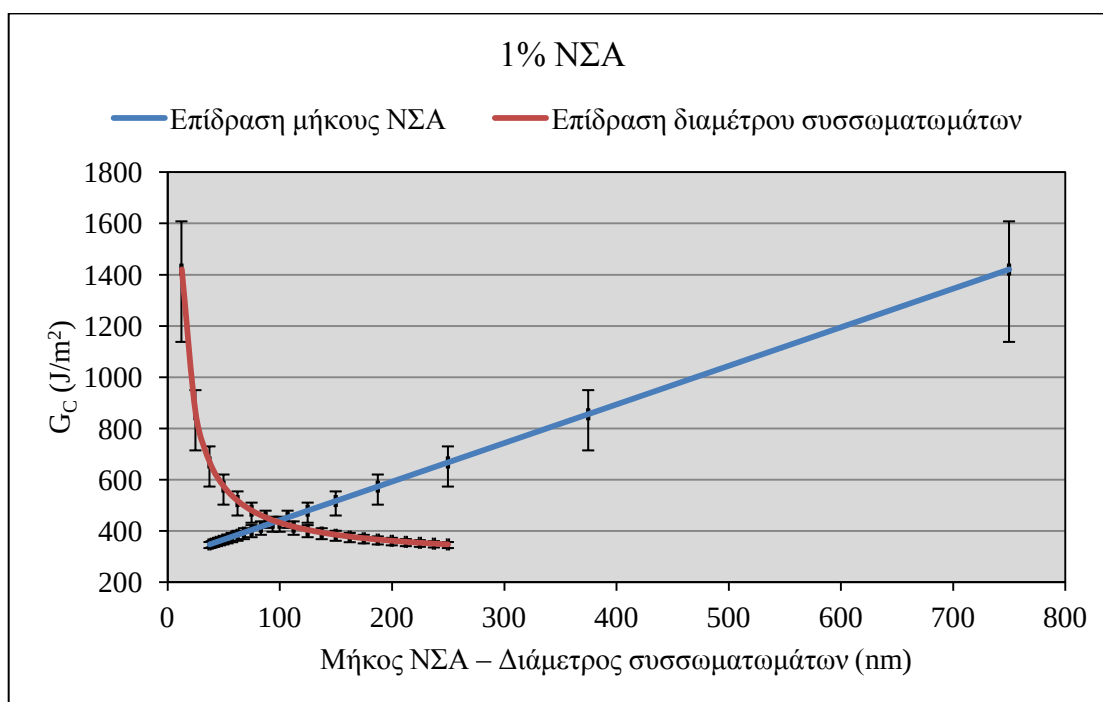
Τα αποτελέσματα των προβλεπόμενων τιμών απεικονίζονται στα παρακάτω **Γραφήματα 4.27** και **4.28**.

Στο **Γράφημα 4.27** απεικονίζεται η επίδραση του λόγου μορφής στην ενέργεια θραύσης των νανোসυνθέτων υλικών με το μικρότερο ποσοστό ενισχυτικής φάσης. Είναι εμφανές, υπάρχει σημαντική επίδραση τόσο του μεγέθους των συσσωματωμάτων όσο και του μήκους της ενισχυτικής φάσης στις τελικές τιμές της ενέργειας. Όπως φαίνεται από το γράφημα, η μέγιστη τιμή που προβλέπεται από τη θεωρητική μελέτη, είναι σε εξαιρετική συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα. Αυτό αποτελεί μία ένδειξη ότι έχει επιτευχθεί η μέγιστη ενίσχυση μέσω της διαδικασίας διασποράς και τα σωματίδια της ενισχυτικής φάσης παρέμειναν ανέπαφα κατά τη διάρκεια της διαδικασίας διασποράς τους. Επίσης, η βέλτιστη διασπορά φαίνεται ότι πραγματοποιήθηκε, υποδεικνύοντας ότι οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια υπερήχησης κατέδειξαν τη βέλτιστη επίδραση στις ιδιότητες των τελικών υλικών.



Γράφημα 4.27 Ενέργεια θραύσης συναρτήσει του μήκους των ΝΣΑ και της διαμέτρου των συσσωματωμάτων για το σύστημα με 0.5% κ.β. ΝΣΑ

Όσον αφορά το σύστημα με το μεγαλύτερο ποσοστό ενίσχυσης, υπάρχει μεγάλη απόκλιση μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και των δεδομένων που προβλέπει η θεωρητική μελέτη. Η μέγιστη ενέργεια θραύσης κατά τη διάρκεια των πειραμάτων έφτασε τα 540 J/m² ενώ η προβλεπόμενη τιμή της μελέτης φτάνει τα 1400 J/m². Αυτή η πολύ μεγάλη απόκλιση επιβεβαιώνει και το γεγονός ότι πρόσφατες μελέτες επικεντρώνονται στη μελέτη συστημάτων με μικρότερα ποσοστά ενίσχυσης, από 0.05% κ.β μέχρι 0.7% κ.β. [157, 173-176], όπως και το γεγονός ότι προηγούμενη μελέτη μας, όπου το ποσοστό ενίσχυσης της εποξειδική μήτρας ήταν 0.5% κ.β. σε ΝΣΑ, έδειξε ότι είχε καλύτερη συμπεριφορά σε θραύση. Η τιμή της ενέργειας θραύσης που επετεύχθη κατά τη διάρκεια των πειραματικών μετρήσεων ανταποκρίνεται σε ένα βαθμό συσσωματωμάτων εξαιτίας του μεγάλου ποσοστού ενίσχυσης ή σε μία σημαντική μείωση του μήκους της ενίσχυσης λόγω της διαδικασίας διασποράς, όπως φαίνεται στο **Γράφημα 4.28**.



Γράφημα 4.28 Ενέργεια θραύσης συναρτήσει του μήκους των ΝΣΑ και της διαμέτρου των συσσωματωμάτων για το σύστημα με 1% κ.β. ΝΣΑ

4.8 Συμπεράσματα κεφαλαίου

Σκοπό του κεφαλαίου αυτού αποτέλεσε η κατασκευή νανοσυνθέτων υλικών πολυμερικής μήτρας ενισχυμένης με ΝΣΑ πολλαπλού τοιχώματος. Η τεχνική διασποράς της νανοφάσης στην μήτρα που χρησιμοποιήθηκε ήταν η αυτή της σημειακής υπερήχησης. Απώτερο σκοπό αποτέλεσε η εύρεση των βέλτιστων παραμέτρων διασποράς της ενισχυτικής φάσης. Στα δοκίμια που κατασκευάστηκαν υπολογίστηκαν οι εφελκυστικές, οι θραυστομηχανικές και οι θερμομηχανικές ιδιότητες τους. Επόμενο στάδιο αποτέλεσε η εξερεύνηση των θερμομηχανικών τους ιδιοτήτων μετά από διαφόρους κύκλους θερμικού αιφνιδισμού και υδροθερμικής καταπόνησης καθώς και η εύρεση του ποσοστού απορρόφησης υγρασίας τους. Στο στάδιο αυτό, η συμπεριφορά τους ταυτοποιήθηκε με την εφαρμογή του 2^{ου} νόμου του Fick για τη διάχυση ενώ οι θραυστομηχανικές ιδιότητες τους επαληθεύτηκαν με τη χρήση απλών μαθηματικών μοντέλων.

Η διάρκεια της διαδικασίας υπερήχησης και το εύρος του παλμού βρέθηκαν να είναι οι δύο σημαντικές παράμετροι για την επίτευξη της βέλτιστης διασποράς της ενισχυτικής φάσης. Τα βέλτιστα αποτελέσματα για τις μελετώμενες ιδιότητες λήφθηκαν για τα ενδιάμεσα επίπεδα της διάρκειας και του εύρους υπερήχησης, τα οποία επιτρέπουν την κατάλληλη διασπορά των ΝΣΑ χωρίς να επέρχεται η πρόκληση αστοχίας στη δομή τους. Το αυξημένο ποσό παρεχόμενης ενέργειας λόγω των υπερήχων και η αστοχία που πιθανώς να προκαλέσει στη δομή των ΝΣΑ μας οδήγησε στην ανεύρεση ενός πρωτοκόλλου το οποίο

θα έχει την κατάλληλη διάρκεια για την αποτελεσματική αποσυσσωμάτωση των ΝΣΑ αλλά παράλληλα μειωμένη ισχύ για την αποφυγή πρόκλησης αστοχιών στη δομή των ΝΣΑ.

Αναφορικά με τις εφελκυστικές ιδιότητες των δοκιμών που κατασκευάστηκαν, δεν παρατηρήθηκε σημαντική μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας τους με την προσθήκη της νανοφάσης, σε αντίθεση με την τιμή της μέγιστης αντοχής σε εφελκυσμό, η βελτίωση της οποίας κυμάνθηκε από 20% – 55%. Η επιτυχής συσχέτιση των αποτελεσμάτων αυτών με τη χρήση απλών μαθηματικών μοντέλων κατέδειξε το γεγονός ότι τα πειραματικά αποτελέσματα μπορούν να αποτυπωθούν εξαιρετικά στην περίπτωση που υποτεθεί ότι η ενισχυτική φάση είναι διεσπαρμένη σε τυχαίους προσανατολισμούς στη εποξειδική μήτρα.

Οι θερμομηχανικές ιδιότητες των δοκιμών εξαρτήθηκαν σε μεγάλο βαθμό από την διαδικασία διασποράς της ενισχυτικής φάσης. Παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση του μέτρου αποθήκευσης τόσο την υαλώδη όσο και στην ελαστική περιοχή του θερμοκρασιακού εύρους, με τη μέγιστη τιμή αυτής να καταγράφεται για τα δοκίμια τα οποία κατασκευάστηκαν με τις βέλτιστες συνθήκες διασποράς. Η αύξηση αυτή συνδέεται με τη βελτιωμένη διασπορά και διεπιφανειακή σύνδεση μεταξύ των ΝΣΑ και της εποξειδικής μήτρας, η οποία επιτρέπει την επαρκή μεταφορά του φορτίου από τη μήτρα προς την ενίσχυση και ως εκ τούτου ενισχύει την αποτελεσματικότητα τους προς την κατεύθυνση αυτή. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης από την άλλη, παρουσίασε μικρή αύξηση με την προσθήκη της ενισχυτικής φάσης, η οποία αποδόθηκε στην περιορισμένη κινητικότητα των δεσμών του πολυμερούς στην περιβάλλουσα περιοχή της νανοενίσχυσης και στη διεπιφανειακή σύνδεση μεταξύ τους.

Η επίδραση των δύο διαδικασιών υποβάθμισης, των θερμικών κύκλων και της υδροθερμικής καταπόνησης, λειτούργησε με διαφορετικό τρόπο στις θερμομηχανικές ιδιότητες των δοκιμών. Πιο συγκεκριμένα, οι θερμικοί κύκλοι προκάλεσαν μία μικρή πτώση του μέτρου αποθήκευσης, εν αντιθέσει με την υδροθερμική καταπόνηση, η οποία προκάλεσε μεγαλύτερου βαθμού υποβάθμιση.

Όσον αφορά την μελέτη των θραυστομηχανικών ιδιοτήτων των νανοςυνθέτων υλικών παρατηρήθηκε εντυπωσιακή αύξηση των τιμών του κρίσιμου συντελεστή έντασης τάσης και της ενέργειας θραύσης, η οποία αποτέλεσε εκ νέου εξάρτηση των παραμέτρων διασποράς. Συγκεκριμένα βρέθηκε ότι ο κρίσιμος παράγοντας βελτιστοποίησης είναι η προσφερόμενη ενέργεια στο σύστημα από το μέσο διασποράς. Η παρατήρηση αυτή αποδίδεται στο γεγονός ότι τα χαμηλότερα επίπεδα ισχύος των υπερήχων ευνοούν την αποσυσσωμάτωση έναντι της αποικοδόμησης της ενισχυτικής φάσης και υπονοεί ότι διαφορετικοί μηχανισμοί ενεργοποιούνται κατά τη διασπορά όταν σημειώνεται υπέρβαση ενός ανώτατου ορίου ισχύος.

Η συσχέτιση της ενέργειας θραύσης με τη χρήση μαθηματικών μοντέλων κατέδειξε το γεγονός ότι η μέγιστη τιμή που προβλέφθηκε από τη θεωρητική μελέτη, είναι σε συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα για το μικρότερο ποσοστό ενίσχυσης, ενώ αποκλίσεις παρατηρήθηκαν για το μεγαλύτερο ποσοστό. Η μοντελοποίηση έγινε με βάση τη γεωμετρική συσχέτιση των συσσωματωμάτων των ΝΣΑ αλλά και του λόγου μορφής των τέλεια διεσπαρμένων ΝΣΑ. Το μοντέλο επιβεβαιώνει ότι η διασπορά

διέπεται από δυο αντιμαχόμενους μηχανισμούς, την απόσυσσωμάτωση και την μείωση του λόγου μορφής που λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα με την υπερήχηση, και υποδεικνύει παραμετρικά τις βέλτιστες λύσεις.

Τέλος, η συμπεριφορά της εποξειδικής ρητίνης, τροποποιημένης και μη, σε απορρόφηση υγρασίας κατέδειξε παρόμοια αποτελέσματα. Ελάχιστα καλύτερη παρουσιάστηκε η συμπεριφορά των νανοσυνθέτων υλικών συγκριτικά με αυτή της μη τροποποιημένης εποξειδικής ρητίνης στα ενδιάμεσα στάδια της διαδικασίας απορρόφησης, με το σημείο κορεσμού τους να φτάνει παρ' όλα αυτά στο ίδιο ποσοστό και να επέρχεται την ίδια χρονική στιγμή. Η συσχέτιση των αποτελεσμάτων με το δεύτερο νόμο του Fick για τη διάχυση κατέδειξε το γεγονός ότι τον κύριο μηχανισμό απορρόφησης αποτέλεσε ο μηχανισμός της διάχυσης υγρασίας στο εσωτερικό των δοκιμίων.

4.9 Βιβλιογραφία κεφαλαίου

- [1] Day RJ, Lovell PA, Wazzan AA. Toughened carbon/epoxy composites made by using core/shell particles. *Composites Science and Technology*. 2001;61(1):41-56.
- [2] Davis DC, Wilkerson JW, Zhu J, Ayewah DOO. Improvements in mechanical properties of a carbon fiber epoxy composite using nanotube science and technology. *Composite Structures*. 2010;92(11):2653-62.
- [3] Davis DC, Wilkerson JW, Zhu J, Hadjiev VG. A strategy for improving mechanical properties of a fiber reinforced epoxy composite using functionalized carbon nanotubes. *Composites Science and Technology*. 2011;71(8):1089-97.
- [4] Bagheri ZS, El-Sawi I, Schemitsch EH, Zdero R, Bougherara H. Biomechanical properties of an advanced new Carbon/Flax/Epoxy composite material for bone plate applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. (0).
- [5] Jin F-L, Ma C-J, Park S-J. Thermal and mechanical interfacial properties of epoxy composites based on functionalized carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering: A*. 2011;528(29–30):8517-22.
- [6] Donnet JB. Nano and microcomposites of polymers elastomers and their reinforcement. *Composites Science and Technology*. 2003;63(8):1085-8.
- [7] Bagheri R, Pearson RA. Role of particle cavitation in rubber-toughened epoxies: II. Inter-particle distance. *Polymer*. 2000;41(1):269-76.
- [8] Evora VMF, Shukla A. Fabrication, characterization, and dynamic behavior of polyester/TiO₂ nanocomposites. *Materials Science and Engineering: A*. 2003;361(1-2):358-66.
- [9] Mahfuz H, Adnan A, Rangari VK, Jeelani S, Jang BZ. Carbon nanoparticles/whiskers reinforced composites and their tensile response. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2004;35(5):519-27.
- [10] Kawaguchi T, Pearson RA. The effect of particle-matrix adhesion on the mechanical behavior of glass filled epoxies. Part 2. A study on fracture toughness. *Polymer*. 2003;44(15):4239-47.
- [11] Liao Y-H, Marietta-Tondin O, Liang Z, Zhang C, Wang B. Investigation of the dispersion process of SWNTs/SC-15 epoxy resin nanocomposites. *Materials Science and Engineering: A*. 2004;385(1-2):175-81.
- [12] Pervin F, Zhou Y, Rangari VK, Jeelani S. Testing and evaluation on the thermal and mechanical

- properties of carbon nano fiber reinforced SC-15 epoxy. *Materials Science and Engineering: A*. 2005;405(1-2):246-53.
- [13] Rodgers RM, Mahfuz H, Rangari VK, Chisholm N, Jeelani S. Infusion of SiC nanoparticles into SC-15 epoxy: An investigation of thermal and mechanical response. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2005;290(5):423-9.
- [14] Yakobson B, Avouris P. Mechanical Properties of Carbon Nanotubes. In: Dresselhaus M, Dresselhaus G, Avouris P, editors. *Carbon Nanotubes*: Springer Berlin Heidelberg; 2001. p. 287-327.
- [15] Qian D, Wagner GJ, Liu WK, Yu M-F, Ruoff RS. Mechanics of carbon nanotubes. *Applied Mechanics Reviews*. 2002;55(6):495-533.
- [16] Bettinger HF. Carbon Nanotubes—Basic Concepts and Physical Properties. By S. Reich, C. Thomsen, J. Maultzsch. *ChemPhysChem*. 2004;5(12):1914-5.
- [17] Qian D. Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites. *Appl Phys Lett*. 2000;76(20):2868.
- [18] Shi D. Plasma coating of carbon nanofibers for enhanced dispersion and interfacial bonding in polymer composites. *Appl Phys Lett*. 2003;83(25):5301.
- [19] Miyagawa H, Drzal LT. Thermo-physical and impact properties of epoxy nanocomposites reinforced by single-wall carbon nanotubes. *Polymer*. 2004;45(15):5163-70.
- [20] Gojny FH, Wichmann MHG, Fiedler B, Bauhofer W, Schulte K. Influence of nano-modification on the mechanical and electrical properties of conventional fibre-reinforced composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2005;36(11):1525-35.
- [21] Thostenson ET, Chou TW. Processing-structure-multi-functional property relationship in carbon nanotube/epoxy composites. *Carbon*. 2006;44(14):3022.
- [22] Pearson RA, Yee AF. Toughening mechanisms in elastomer-modified epoxies. *Journal of Materials Science*. 1989;24(7):2571-80.
- [23] Colombo P, Mera G, Riedel R, Sorarù GD. Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2010;93(7):1805-37.
- [24] Toma L, Kleebe H-J, Müller MM, Janssen E, Riedel R, Melz T, et al. Correlation Between Intrinsic Microstructure and Piezoresistivity in a SiOC Polymer-Derived Ceramic. *Journal of the American Ceramic Society*. 2012;95(3):1056-61.
- [25] Liang F, Tang Y, Li C, An L, Gou J. High Performance Polymeric and Ceramic Nanocomposites for Aircraft Engine Fan Case. *Proceedings of 54th Society for Advancement of Material and Process Engineering (SAMPE) Symposium and Exhibition*. Washington State Convention Center, Seattle, WA, May 17-20, 2010.
- [26] Hogg PJ. Toughening of thermosetting composites with thermoplastic fibres. *Materials Science and Engineering A*. 2005;412(1-2):97-103.
- [27] Wong DWY, Lin L, McGrail PT, Peijs T, Hogg PJ. Improved fracture toughness of carbon fibre/epoxy composite laminates using dissolvable thermoplastic fibres. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2010;41(6):759-67.
- [28] Cho J, Boccaccini AR, Shaffer MSP. Ceramic matrix composites containing carbon nanotubes. *Journal of Materials Science*. 2009;44(8):1934-51.
- [29] Cançado LG, Pimenta MA, Neves BRA, Medeiros-Ribeiro G, Enoki T, Kobayashi Y, et al. Anisotropy of the Raman Spectra of Nanographite Ribbons. *Physical Review Letters*.

- 2004;93(4):047403.
- [30] Kostopoulos V, Tsotra P, Karapappas P, Tsantzas S, Vavouliotis A, Loutas TH, et al. Mode I interlaminar fracture of CNF or/and PZT doped CFRPs via acoustic emission monitoring. *Composites Science and Technology*. 2007;67(5):822-8.
 - [31] Kostopoulos V, Baltopoulos A, Karapappas P, Vavouliotis A, Paipetis A. Impact and after-impact properties of carbon fibre reinforced composites enhanced with multi-wall carbon nanotubes. *Composites Science and Technology*. 2010;70(4):553-63.
 - [32] Barkoula NM, Paipetis A, Matikas T, Vavouliotis A, Karapappas P, Kostopoulos V. Environmental degradation of carbon nanotube-modified composite laminates: a study of electrical resistivity. *Mechanics of Composite Materials*. 2009;45(1):21-32.
 - [33] Vavouliotis A, Paipetis A, Kostopoulos V. On the fatigue life prediction of CFRP laminates using the Electrical Resistance Change method. *Composites Science and Technology*. 2011;71(5):630-42.
 - [34] Sahoo NG, Rana S, Cho JW, Li L, Chan SH. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. *Progress in Polymer Science*. 2010;35(7):837-67.
 - [35] Riggs JE, Guo Z, Carroll DL, Sun Y-P. Strong Luminescence of Solubilized Carbon Nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*. 2000;122(24):5879-80.
 - [36] Shaffer MSP, Fan X, Windle AH. Dispersion and packing of carbon nanotubes. *Carbon*. 1998;36(11):1603-12.
 - [37] Eitan A, Jiang K, Dukes D, Andrews R, Schadler LS. Surface Modification of Multiwalled Carbon Nanotubes: Toward the Tailoring of the Interface in Polymer Composites. *Chemistry of Materials*. 2003;15(16):3198-201.
 - [38] Mitchell CA, Bahr JL, Arepalli S, Tour JM, Krishnamoorti R. Dispersion of Functionalized Carbon Nanotubes in Polystyrene. *Macromolecules*. 2002;35(23):8825-30.
 - [39] Szleifer I, Yerushalmi-Rozen R. Polymers and carbon nanotubes—dimensionality, interactions and nanotechnology. *Polymer*. 2005;46(19):7803-18.
 - [40] Sandler J, Shaffer MSP, Prasse T, Bauhofer W, Schulte K, Windle AH. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties. *Polymer*. 1999;40(21):5967-71.
 - [41] Sandler JKW, Kirk JE, Kinloch IA, Shaffer MSP, Windle AH. Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites. *Polymer*. 2003;44(19):5893-9.
 - [42] Huang YY, Ahir SV, Terentjev EM. Dispersion rheology of carbon nanotubes in a polymer matrix. *Physical Review B*. 2006;73(12):125422.
 - [43] Lau KT, Lu M, Lam CK, Cheung HY, Sheng FL, Li HL. Thermal and mechanical properties of single-walled carbon nanotube bundle-reinforced epoxy nanocomposites: The role of solvent for nanotube dispersion. *Composites Science and Technology*. 2005;65(5 SPEC. ISS.):719-25.
 - [44] Kathi J, Rhee KY. Surface modification of multi-walled carbon nanotubes using 3-aminopropyltriethoxysilane. *Journal of Materials Science*. 2008;43(1):33-7.
 - [45] Prolongo SG, Burón M, Gude MR, Chaos-Morán R, Campo M, Ureña A. Effects of dispersion techniques of carbon nanofibers on the thermo-physical properties of epoxy nanocomposites. *Composites Science and Technology*. 2008;68(13):2722-30.
 - [46] Zhu Z-Z, Wang Z, Li H-L. Functional multi-walled carbon nanotube/polyaniline composite films as supports of platinum for formic acid electrooxidation. *Applied Surface Science*. 2008;254(10):2934-40.

- [47] Chow WS, Tan PL. Epoxy/Multiwall Carbon Nanotube Nanocomposites Prepared by Sonication and Planetary Mixing Technique. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2009.
- [48] Hauptert F, Wetzel B. Reinforcement of Thermosetting Polymers by the Incorporation of Micro- and Nanoparticles. *Polymer Composites: Springer US*; 2005. p. 45-62.
- [49] Ma P-C, Siddiqui NA, Marom G, Kim J-K. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2010;41(10):1345-67.
- [50] Qian D, Dickey EC, Andrews R, Rantell T. Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites. *Applied Physics Letters*. 2000;76(20):2868-70.
- [51] Schadler LS, Giannaris SC, Ajayan PM. Load transfer in carbon nanotube epoxy composites. *Applied Physics Letters*. 1998;73(26):3842-4.
- [52] Schulte K, Gofny F, Fiedler B, Sandler JW, Bauhofer W. Carbon Nanotube-Reinforced Polymers: a State of the Art Review. *Polymer Composites: Springer US*; 2005. p. 3-23.
- [53] Safadi B, Andrews R, Grulke EA. Multiwalled carbon nanotube polymer composites: Synthesis and characterization of thin films. *Journal of Applied Polymer Science*. 2002;84(14):2660-9.
- [54] Ham HT, Choi YS, Chung IJ. An explanation of dispersion states of single-walled carbon nanotubes in solvents and aqueous surfactant solutions using solubility parameters. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005;286(1):216-23.
- [55] Liu L, Yang Y, Zhang Y. A study on the electrical conductivity of multi-walled carbon nanotube aqueous solution. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2004;24(3-4):343-8.
- [56] <http://www.vma-getzmann.com>.
- [57] <http://www.baytubes.com>.
- [58] <http://www.keison.co.uk/grantinstruments>.
- [59] <http://www.hielscher.com>.
- [60] Lu KL, Lago RM, Chen YK, Green MLH, Harris PJF, Tsang SC. Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound. *Carbon*. 1996;34(6):814-6.
- [61] Mukhopadhyay K, Dwivedi CD, Mathur GN. Conversion of carbon nanotubes to carbon nanofibers by sonication. *Carbon*. 2002;40(8):1373-6.
- [62] Lachman N, Daniel Wagner H. Correlation between interfacial molecular structure and mechanics in CNT/epoxy nano-composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2010;41(9):1093-8.
- [63] Hollertz R, Chatterjee S, Gutmann H, Geiger T, Nüesch FA, Chu BTT. Improvement of toughness and electrical properties of epoxy composites with carbon nanotubes prepared by industrially relevant processes. *Nanotechnology*. 2011;22(12):125702.
- [64] Roy S, Xu W, Patel S, Case S. Modeling of moisture diffusion in the presence of bi-axial damage in polymer matrix composite laminates. *International Journal of Solids and Structures*. 2001;38(42-43):7627-41.
- [65] Costa ML, Almeida SFMd, Rezende MC. Hygrothermal effects on dynamic mechanical analysis and fracture behavior of polymeric composites. *Materials Research*. 2005;8:335-40.
- [66] Ray BC. Temperature effect during humid ageing on interfaces of glass and carbon fibers reinforced epoxy composites. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006;298(1):111-7.
- [67] Jana RN, Bhunia H. Hygrothermal degradation of the composite laminates from woven carbon/SC-15 epoxy resin and woven glass/SC-15 epoxy resin. *Polymer Composites*.

- 2008;29(6):664-9.
- [68] Liao K, Schultheisz CR, Hunston DL. Long-term environmental fatigue of pultruded glass-fiber-reinforced composites under flexural loading. *International Journal of Fatigue*. 1999;21(5):485-95.
- [69] Ishisaka A, Kawagoe M. Examination of the time–water content superposition on the dynamic viscoelasticity of moistened polyamide 6 and epoxy. *Journal of Applied Polymer Science*. 2004;93(2):560-7.
- [70] Pramoda KP, Liu T. Effect of moisture on the dynamic mechanical relaxation of polyamide-6/clay nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2004;42(10):1823-30.
- [71] Xian G, Karbhari VM. Segmental relaxation of water-aged ambient cured epoxy. *Polymer Degradation and Stability*. 2007;92(9):1650-9.
- [72] Karbhari VM, Xian G. Hygrothermal effects on high VF pultruded unidirectional carbon/epoxy composites: moisture uptake. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2009;40:41-9.
- [73] Prolongo SG, Gude MR, Ureña A. Water uptake of epoxy composites reinforced with carbon nanofillers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2012;43(12):2169-75.
- [74] Kinloch AJ, Shaw SJ, Tod DA, Hunston DL. Deformation and fracture behaviour of a rubber-toughened epoxy: 1. Microstructure and fracture studies. *Polymer*. 1983;24(10):1341-54.
- [75] Yee AF, Pearson RA. Toughening mechanisms in elastomer-modified epoxies. *Journal of Materials Science*. 1986;21(7):2462-74.
- [76] Kinloch AJ. Toughening epoxy adhesives to meet today's challenges. *MRS Bulletin*. 2003;28(6):445-8.
- [77] Hourston DJ, Lane JM. The toughening of epoxy resins with thermoplastics: 1. Trifunctional epoxy resin-polyetherimide blends. *Polymer*. 1992;33(7):1379-83.
- [78] Lee J, Yee AF. Fracture of glass bead/epoxy composites: on micro-mechanical deformations. *Polymer*. 2000;41(23):8363-73.
- [79] Subramaniyan AK, Sun CT. Toughening polymeric composites using nanoclay: Crack tip scale effects on fracture toughness. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2007;38(1):34-43.
- [80] Quaresimin M, Salviato M, Zappalorto M. Fracture and interlaminar properties of clay-modified epoxies and their glass reinforced laminates. *Engineering Fracture Mechanics*. 2012;81(0):80-93.
- [81] Silani M, Ziaei-Rad S, Esfahanian M, Tan VBC. On the experimental and numerical investigation of clay/epoxy nanocomposites. *Composite Structures*. 2012;94(11):3142-8.
- [82] Bai JB, Allaoui A. Effect of the length and the aggregate size of MWNTs on the improvement efficiency of the mechanical and electrical properties of nanocomposites—experimental investigation. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2003;34(8):689-94.
- [83] Shaffer M, Kinloch IA. Prospects for nanotube and nanofibre composites. *Composites Science and Technology*. 2004;64(15):2281-2.
- [84] Mirjalili V, Hubert P. Modelling of the carbon nanotube bridging effect on the toughening of polymers and experimental verification. *Composites Science and Technology*. 2010;70(10):1537-43.
- [85] Spitalsky Z, Tasis D, Papagelis K, Galiotis C. Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Progress in Polymer Science*. 2010;35(3):357-401.

-
- [86] Gkikas G, Barkoula NM, Paipetis AS. Effect of dispersion conditions on the thermo-mechanical and toughness properties of multi walled carbon nanotubes-reinforced epoxy. *Composites Part B: Engineering*. 2012;43(6):2697-705.
 - [87] Tang L-C, Wan Y-J, Peng K, Pei Y-B, Wu L-B, Chen L-M, et al. Fracture toughness and electrical conductivity of epoxy composites filled with carbon nanotubes and spherical particles. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2013;45(0):95-101.
 - [88] Patton RD, Pittman JCU, Wang L, Hill JR. Vapor grown carbon fiber composites with epoxy and poly(phenylene sulfide) matrices. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 1999;30(9):1081-91.
 - [89] Bortz DR, Merino C, Martin-Gullon I. Carbon nanofibers enhance the fracture toughness and fatigue performance of a structural epoxy system. *Composites Science and Technology*. 2011;71(1):31-8.
 - [90] Rafiee MA, Rafiee J, Srivastava I, Wang Z, Song H, Yu Z-Z, et al. Fracture and Fatigue in Graphene Nanocomposites. *Small*. 2010;6(2):179-83.
 - [91] Young RJ, Kinloch IA, Gong L, Novoselov KS. The mechanics of graphene nanocomposites: A review. *Composites Science and Technology*. 2012;72(12):1459-76.
 - [92] Gojny FH, Wichmann MHG, Köpke U, Fiedler B, Schulte K. Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content. *Composites Science and Technology*. 2004;64(15):2363-71.
 - [93] Yeh M-K, Hsieh T-H, Tai N-H. Fabrication and mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes/epoxy nanocomposites. *Materials Science and Engineering: A*. 2008;483–484(0):289-92.
 - [94] Seyhan AT, Tanoğlu M, Schulte K. Tensile mechanical behavior and fracture toughness of MWCNT and DWCNT modified vinyl-ester/polyester hybrid nanocomposites produced by 3-roll milling. *Materials Science and Engineering: A*. 2009;523(1–2):85-92.
 - [95] Lee JH, Rhee KY, Park SJ. The tensile and thermal properties of modified CNT-reinforced basalt/epoxy composites. *Materials Science and Engineering: A*. 2010;527(26):6838-43.
 - [96] Rafiee MA, Rafiee J, Wang Z, Song H, Yu Z-Z, Koratkar N. Enhanced Mechanical Properties of Nanocomposites at Low Graphene Content. *ACS Nano*. 2009;3(12):3884-90.
 - [97] Zhang W, Srivastava I, Zhu Y-F, Picu CR, Koratkar NA. Heterogeneity in Epoxy Nanocomposites Initiates Crazing: Significant Improvements in Fatigue Resistance and Toughening. *Small*. 2009;5(12):1403-7.
 - [98] Blanco J, García EJ, Guzmán de Villoria R, Wardle BL. Limiting Mechanisms of Mode I Interlaminar Toughening of Composites Reinforced with Aligned Carbon Nanotubes. *Journal of Composite Materials*. 2009;43(8):825-41.
 - [99] Wicks SS, de Villoria RG, Wardle BL. Interlaminar and intralaminar reinforcement of composite laminates with aligned carbon nanotubes. *Composites Science and Technology*. 2010;70(1):20-8.
 - [100] Barai P, Weng GJ. A theory of plasticity for carbon nanotube reinforced composites. *International Journal of Plasticity*. 2011;27(4):539-59.
 - [101] Thostenson ET, Chou T-W. On the elastic properties of carbon nanotube-based composites: modelling and characterization. *Journal of Applied Physics D: Applied Physics*. 2003;36(5):573-82.
 - [102] Kim M, et al. Processing, characterization, and modeling of carbon nanotube-reinforced multiscale composite. *Compos Sci Technol*. 2009;69(3-4):335.

- [103] Ma PC, Wang SQ, Kim J-K, Tang BZ. In-Situ Amino Functionalization of Carbon Nanotubes Using Ball Milling. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2009;9(2):749-53.
- [104] ISO 13586:2000, Plastics -- Determination of fracture toughness (GIC and KIC) -- Linear elastic fracture mechanics (LEFM) approach.
- [105] So HH, Cho JW, Sahoo NG. Effect of carbon nanotubes on mechanical and electrical properties of polyimide/carbon nanotubes nanocomposites. *European Polymer Journal*. 2007;43(9):3750-6.
- [106] Nadler M, Werner J, Mahrholz T, Riedel U, Hufenbach W. Effect of CNT surface functionalisation on the mechanical properties of multi-walled carbon nanotube/epoxy-composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2009;40(6-7):932-7.
- [107] Gojny FH, Wichmann MHG, Fiedler B, Schulte K. Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites – A comparative study. *Composites Science and Technology*. 2005;65(15–16):2300-13.
- [108] Mallick PK. *Fiber-reinforced composites : materials, manufacturing, and design*. Boca Raton, FL [etc.]: CRC; 2008.
- [109] Karapappas P, Vavouliotis A, Tsotra P, Kostopoulos V, Paipetis A. Enhanced Fracture Properties of Carbon Reinforced Composites by the Addition of Multi-Wall Carbon Nanotubes. *Journal of Composite Materials*. 2009;43(9):977-85.
- [110] Montazeri A, Khavandi A, Javadpour J, Tcharkhtchi A. An Investigation on the Effect of Sonication Time and Dispersing Medium on the Mechanical Properties of MWCNT/Epoxy Nanocomposites. *Advanced materials*. 2011;264-265:1954-9.
- [111] Gong X, et al. Surfactant-assisted processing of carbon nanotube/polymer composites. *Chem Mater*. 2000;12(4):1049.
- [112] Gojny FH, Nastalczyk J, Roslaniec Z, Schulte K. Surface modified multi-walled carbon nanotubes in CNT/epoxy-composites. *Chemical Physics Letters*. 2003;370(5-6):820-4.
- [113] Zhu J, Peng H, Rodriguez-Macias F, Margrave JL, Khabashesku VN, Imam AM, et al. Reinforcing Epoxy Polymer Composites Through Covalent Integration of Functionalized Nanotubes. *Advanced Functional Materials*. 2004;14(7):643-8.
- [114] Fidelus JD, Wiesel E, Gojny FH, Schulte K, Wagner HD. Thermo-mechanical properties of randomly oriented carbon/epoxy nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2005;36(11):1555-61.
- [115] Zhou Y, Pervin F, Rangari VK, Jeelani S. Fabrication and evaluation of carbon nano fiber filled carbon/epoxy composite. *Materials Science and Engineering: A*. 2006;426(1-2):221-8.
- [116] Zhou Y, Pervin F, Biswas MA, Rangari VK, Jeelani S. Fabrication and characterization of montmorillonite clay-filled SC-15 epoxy. *Materials Letters*. 2006;60(7):869-73.
- [117] Abdalla M, Dean D, Adibempe D, Nyairo E, Robinson P, Thompson G. The effect of interfacial chemistry on molecular mobility and morphology of multiwalled carbon nanotubes epoxy nanocomposite. *Polymer*. 2007;48(19):5662-70.
- [118] Chakraborty A, Plyhm T, Barbezat M, Necola A, Terrasi G. Carbon nanotube (CNT)–epoxy nanocomposites: a systematic investigation of CNT dispersion. *Journal of Nanoparticle Research*. 2011;13(12):6493-506.
- [119] Qian H, Greenhalgh ES, Shaffer MSP, Bismarck A. Carbon nanotube-based hierarchical composites: a review. *Journal of Materials Chemistry*. 2010;20(23):4751-62.
- [120] Bogoeva-Gaceva G, Burevski D, Dekanski A, Janevski A. The effect of surface treatment on the interfacial properties in carbon fibre/epoxy matrix composites. *Journal of Materials Science*.

- 1995;30(13):3543-6.
- [121] Montes-Morán MA, Young RJ. Raman spectroscopy study of HM carbon fibres: effect of plasma treatment on the interfacial properties of single fibre/epoxy composites. *Carbon*. 2002;40(6):845-55.
- [122] Jones C. The chemistry of carbon fibre surfaces and its effect on interfacial phenomena in fibre/epoxy composites. *Composites Science and Technology*. 1991;42(1-3):275-98.
- [123] King TR, Adams DF, Buttry DA. Anodic oxidation of pitch-precursor carbon fibres in ammonium sulphate solutions: the effect of fibre surface treatment on composite mechanical properties. *Composites*. 1991;22(5):380-7.
- [124] Ramanathan T, Bismarck A, Schulz E, Subramanian K. Investigation of the influence of acidic and basic surface groups on carbon fibres on the interfacial shear strength in an epoxy matrix by means of single-fibre pull-out test. *Composites Science and Technology*. 2001;61(4):599-605.
- [125] Dai Z, Zhang B, Shi F, Li M, Zhang Z, Gu Y. Effect of heat treatment on carbon fiber surface properties and fibers/epoxy interfacial adhesion. *Applied Surface Science*. 2011;257(20):8457-61.
- [126] Watson AS, Smith RL. An examination of statistical theories for fibrous materials in the light of experimental data. *Journal of Materials Science*. 1985;20(9):3260-70.
- [127] Filleter T, Bernal R, Li S, Espinosa HD. Ultrahigh Strength and Stiffness in Cross-Linked Hierarchical Carbon Nanotube Bundles. *Advanced Materials*. 2011;23(25):2855-60.
- [128] Peng B, Locascio M, Zapol P, Li S, Mielke SL, Schatz GC, et al. Measurements of near-ultimate strength for multiwalled carbon nanotubes and irradiation-induced crosslinking improvements. *Nature Nanotechnology*. 2008;3(10):626-31.
- [129] Yu M-F, Lourie O, Dyer MJ, Moloni K, Kelly TF, Ruoff RS. Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load. *Science*. 2000;287(5453):637-40.
- [130] Demczyk BG, Wang YM, Cumings J, Hetman M, Han W, Zettl A, et al. Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering: A*. 2002;334(1-2):173-8.
- [131] Majdzadeh-Ardakani K, Nazari B. Improving the mechanical properties of thermoplastic starch/poly(vinyl alcohol)/clay nanocomposites. *Composites Science and Technology*. 2010;70(10):1557-63.
- [132] Baniassadi M, Laachachi A, Hassouna F, Addiego F, Muller R, Garmestani H, et al. Mechanical and thermal behavior of nanoclay based polymer nanocomposites using statistical homogenization approach. *Composites Science and Technology*. 2011;71(16):1930-5.
- [133] Kuilla T, Bhadra S, Yao D, Kim NH, Bose S, Lee JH. Recent advances in graphene based polymer composites. *Progress in Polymer Science (Oxford)*. 2010;35(11):1350-75.
- [134] Potts JR, Dreyer DR, Bielawski CW, Ruoff RS. Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer*. 2011;52(1):5-25.
- [135] Terrones M, Martín O, González M, Pozuelo J, Serrano B, Cabanelas JC, et al. Interphases in graphene polymer-based nanocomposites: Achievements and challenges. *Advanced Materials*. 2011;23(44):5302-10.
- [136] Zhao X, Zhang Q, Chen D, Lu P. Enhanced mechanical properties of graphene-based polyvinyl alcohol composites. *Macromolecules*. 2010;43(5):2357-63.
- [137] Beluch W. Evolutionary Identification and Optimization of Composite Structures. *Mechanics of Advanced Materials and Structures*. 2007;14(8):677-86.
- [138] Botelho EC, Pardini LC, Rezende MC. Hygrothermal effects on the shear properties of carbon

- fiber/epoxy composites. *Journal of Materials Science*. 2006;41(21):7111-8.
- [139] de Almeida SFM, Cândido GM. Effect of the free edge finishing on the tensile strength of carbon/epoxy laminates. *Composite Structures*. 1993;25(1-4):287-93.
- [140] Johannesson T, Blikstad M. Influence of moisture and resin ductility on delamination. *Composites Science and Technology*. 1985;24(1):33-46.
- [141] Loos AC, Springer GS. Effects of Thermal Spiking on Graphite-Epoxy Composites. *Journal of Composite Materials*. 1979;13(1):17-34.
- [142] Papanicolaou GC, Xepapadaki AG, Zarouchas DS. Effect of water uptake on creep behaviour of glass–epoxy composites. *Plastics, Rubber and Composites*. 2009;38(2-3):72-9.
- [143] Iwahori Y, Ishiwata S, Sumizawa T, Ishikawa T. Mechanical properties improvements in two-phase and three-phase composites using carbon nano-fiber dispersed resin. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2005;36(10):1430-9.
- [144] Tsantzalis S, Karapappas P, Vavouliotis A, Tsotra P, Kostopoulos V, Tanimoto T, et al. On the improvement of toughness of CFRPs with resin doped with CNF and PZT particles. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2007;38(4):1159-62.
- [145] Zhou J, Lucas JP. Hygrothermal effects of epoxy resin. Part II: variations of glass transition temperature. *Polymer*. 1999;40(20):5513-22.
- [146] Starkova O, Chandrasekaran S, Prado LASA, Tölle F, Mülhaupt R, Schulte K. Hydrothermally resistant thermally reduced graphene oxide and multi-wall carbon nanotube based epoxy nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*. 2013;98(2):519-26.
- [147] Kumosa L, Benedikt B, Armentrout D, Kumosa M. Moisture absorption properties of unidirectional glass/polymer composites used in composite (non-ceramic) insulators. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2004;35(9):1049-63.
- [148] Papanicolaou GC, Kosmidou TV, Vatalis AS, Delides CG. Water absorption mechanism and some anomalous effects on the mechanical and viscoelastic behavior of an epoxy system. *Journal of Applied Polymer Science*. 2006;99(4):1328-39.
- [149] ASTM D5229 / D5229M - 12, Standard Test Method for Moisture Absorption Properties and Equilibrium Conditioning of Polymer Matrix Composite Materials.
- [150] Ladhari A, Ben Daly H, Belhadjsalah H, Cole KC, Denault J. Investigation of water absorption in clay-reinforced polypropylene nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*. 2010;95(4):429-39.
- [151] Prado LASdA, Kwiatkowska M, Funari SS, Roslaniec Z, Broza G, Schulte K. Studies on morphology and interphase of poly(butylene terephthalate)/carbon nanotubes nanocomposites. *Polymer Engineering & Science*. 2010;50(8):1571-6.
- [152] Affdl JCH, Kardos JL. The Halpin-Tsai equations: A review. *Polymer Engineering & Science*. 1976;16(5):344-52.
- [153] Fisher FT, Bradshaw RD, Brinson LC. Fiber waviness in nanotube-reinforced polymer composites—I: Modulus predictions using effective nanotube properties. *Composites Science and Technology*. 2003;63(11):1689-703.
- [154] Shao LH, Luo RY, Bai SL, Wang J. Prediction of effective moduli of carbon nanotube-reinforced composites with waviness and debonding. *Composite Structures*. 2009;87(3):274-81.
- [155] Shady E, Gowayed Y. Effect of nanotube geometry on the elastic properties of nanocomposites. *Composites Science and Technology*. 2010;70(10):1476-81.
- [156] Cox HL. The elasticity and strength of paper and other fibrous materials. *British Journal of*

- Applied Physics. 1952;3(3):72-9.
- [157] Hsieh TH, Kinloch AJ, Taylor AC, Kinloch IA. The effect of carbon nanotubes on the fracture toughness and fatigue performance of a thermosetting epoxy polymer. *Journal of Materials Science*. 2011;46(23):7525-35.
- [158] Xie X-L, Mai Y-W, Zhou X-P. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2005;49(4):89-112.
- [159] Yeh M-K, Tai N-H, Liu J-H. Mechanical behavior of phenolic-based composites reinforced with multi-walled carbon nanotubes. *Carbon*. 2006;44(1):1-9.
- [160] Tai N-H, Yeh M-K, Peng T-H. Experimental study and theoretical analysis on the mechanical properties of SWNTs/phenolic composites. *Composites Part B: Engineering*. 2008;39(6):926-32.
- [161] Kim J-K, Mai Y-W. Engineered interfaces in fiber reinforced composites. Oxford, UK: Elsevier Science Ltd; 1998.
- [162] Fiedler B, Gojny FH, Wichmann MHG, Nolte MCM, Schulte K. Fundamental aspects of nano-reinforced composites. *Composites Science and Technology*. 2006;66(16):3115-25.
- [163] Wichmann MHG, Schulte K, Wagner HD. On nanocomposite toughness. *Composites Science and Technology*. 2008;68(1):329-31.
- [164] Hull D, Clyne TW. An introduction to composite materials (2nd ed) Cambridge University Press, Cambridge. 1996.
- [165] Barber AH, Cohen SR, Wagner HD. Measurement of carbon nanotube-polymer interfacial strength. *Applied Physics Letters*. 2003;82(23):4140-2.
- [166] Barber AH, Cohen SR, Kenig S, Wagner HD. Interfacial fracture energy measurements for multi-walled carbon nanotubes pulled from a polymer matrix. *Composites Science and Technology*. 2004;64(15):2283-9.
- [167] Huang Y, Kinloch AJ. Modelling of the toughening mechanisms in rubber-modified epoxy polymers. *Journal of Materials Science*. 1992;27(10):2753-62.
- [168] Sultan JN, McGarry FJ. Effect of rubber particle size on deformation mechanisms in glassy epoxy. *Polymer Engineering & Science*. 1973;13(1):29-34.
- [169] Guild FJ, Young RJ. A predictive model for particulate-filled composite materials. *Journal of Materials Science*. 1989;24(1):298-306.
- [170] Guild FJ, Young RJ. A predictive model for particulate filled composite materials. *Journal of Materials Science*. 1989;24(7):2454-60.
- [171] Hsieh TH, Kinloch AJ, Masania K, Taylor AC, Sprenger S. The mechanisms and mechanics of the toughening of epoxy polymers modified with silica nanoparticles. *Polymer*. 2010;51(26):6284-94.
- [172] Zhandarov S, Pisanova E, Mäder E, Nairn JA. Investigation of load transfer between the fiber and the matrix in pull-out tests with fibers having different diameters. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2001;15(2):205-22.
- [173] Kim M-G, Moon J-B, Kim C-G. Effect of CNT functionalization on crack resistance of a carbon/epoxy composite at a cryogenic temperature. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2012;43(9):1620-7.
- [174] Gude MR, Prolongo SG, Ureña A. Hygrothermal ageing of adhesive joints with nanoreinforced adhesives and different surface treatments of carbon fibre/epoxy substrates. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2013;40(0):179-87.

- [175] Li M, Gu Y, Liu Y, Li Y, Zhang Z. Interfacial improvement of carbon fiber/epoxy composites using a simple process for depositing commercially functionalized carbon nanotubes on the fibers. *Carbon*. 2013;52(0):109-21.
- [176] Prolongo SG, Meliton BG, Del Rosario G, Ureña A. New alignment procedure of magnetite–CNT hybrid nanofillers on epoxy bulk resin with permanent magnets. *Composites Part B: Engineering*. 2013;46(0):166-72.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

«ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ: ΑΠΟΚΡΙΣΗ ΣΕ ΘΕΡΜΟ-ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΑΙ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΦΟΡΤΙΣΗ»

Κεφάλαιο 5: Υβριδικά σύνθετα υλικά: Απόκριση σε θερμο-μηχανική και περιβαλλοντική φόρτιση

5.1 Εισαγωγή

Τα πολύστρωτα υλικά πολυμερικής μήτρας ενισχυμένης με ίνες άνθρακα (Carbon Fiber Reinforced Plastics – CFRPs), χρησιμοποιούνται από τη δεκαετία του '70 για εφαρμογές που απαιτούν υψηλούς λόγους δυσκαμψίας / βάρους και αντοχής / βάρους. Τα τελευταία χρόνια η χρήση τους έχει κερδίσει περισσότερη προσοχή λόγω της εφαρμογής τους σε κρίσιμα τμήματα δομών που φέρουν υψηλά φορτία όπως είναι τμήματα του νέου τύπου επιβατικών αεροσκαφών Boeing 787 και Airbus A350 αλλά και σε τμήματα μαχητικών αεροσκαφών όπως το F-35. Επιπλέον η χρήση τους άρχισε να επεκτείνεται και σε τομείς πέρα της αεροδιαστημικής όπως είναι η ναυπηγική [1-4], σε αναδιαμόρφωση παλαιών γεφυρών με ελλιπή δομική ακεραιότητα, σε κατασκευές νέων γεφυρών αυτοκινητοδρόμων αλλά και πεζογεφυρών [5-7], στην αυτοκινητοβιομηχανία [8] αλλά και σε νέου τύπου τραίνα υψηλών ταχυτήτων [9-12].

Η δομική ακεραιότητα των συνθέτων υλικών αυτής της κατηγορίας και η απόδοση τους κατά τη διάρκεια λειτουργίας τους εξαρτάται έντονα από την διεπιφανειακή περιοχή μεταξύ της μήτρας και της ενισχυτικής φάσης, περιοχή η οποία ελέγχει την μεταφορά τάσεων από τη μία φάση στην άλλη. Τα χαρακτηριστικά της περιοχής αυτής εξαρτώνται από την φάση των ινών όσο και από τη φάση της μήτρας. Ως εκ τούτου, είναι απαραίτητο να διασφαλιστεί ότι η περιοχή αυτή θα πληρεί τις κατάλληλες προϋποθέσεις για την καλύτερη απόκριση του συνθέτου σε μηχανική και όχι μόνο καταπόνηση.

Κατ' αντιστοιχία, στην τυπική στρωματική δομή των προηγμένων συνθέτων, ένας από τους πλέον γνωστούς και επικίνδυνους τρόπους αστοχίας των υλικών αυτών, αποτέλεσμα διαφόρων ειδών καταπονήσεων, αποτελούν οι διαστρωματικές αποκολλήσεις. Η προέλευση τους μπορεί να προέρχεται τόσο από το στάδιο της παρασκευής των συνθέτων όσο και από το στάδιο λειτουργίας τους [13]. Άμεσο αποτέλεσμα των διαστρωματικών αποκολλήσεων αποτελεί η συσσώρευση ατελειών στη φέρουσα δομή του συνθέτου υλικού και η πρόκληση διατμητικών ασυνεχειών οι οποίες επηρεάζουν σημαντικά την ικανότητα του να φέρει φορτίο [14]. Τόσο η έναρξη όσο και η διάδοση διαστρωματικών αποκολλήσεων αποτελούν έναν πολύ επικίνδυνο τρόπο αστοχίας από το αρχικό στάδιο έναρξης των ρωγμών μέχρι και την τελική αστοχία του συνθέτου. Η επικινδυνότητα τους έγκειται επίσης στο γεγονός ότι πολλές φορές δεν είναι ορατές με γυμνό μάτι αφού τυπικά λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό της πολύστρωτης δομής προκαλώντας τοπικά φαινόμενα λυγισμού [15]. Επίσης, η συμπεριφορά των πολύστρωτων συνθέτων υλικών σε θραύση καθορίζει και την αντίστοιχη συμπεριφορά τους σε κόπωση, καθώς οι τοπικές αστοχίες σε διεπιφανειακή / διαστρωματική κλίμακα θα δημιουργήσουν τις διατμητικές ασυνέχειες και την διάδοση της βλάβης που σωρευτικά θα οδηγήσει στην αστοχία του συνθέτου. Αξίζει να σημειωθεί ότι ενώ ιδιότητες που σχετίζονται με τη δυσκαμψία είναι άμεση συνάρτηση της ενισχυτικής φάσης, οι μηχανισμοί που σχετίζονται με την «ανοχή βλάβης» του προηγμένου συνθέτου εξαρτώνται κυρίως από τη μήτρα [16].

Πολλές μελέτες έχουν επικεντρωθεί στην εύρεση τρόπων βελτιστοποίησης της αντοχής σε θραύση πολύστρωτων συνθέτων υλικών. Ποικίλες μέθοδοι προτείνονται στη βιβλιογραφία συμπεριλαμβανομένου του υβριδισμού (hybridization) της μήτρας, της εισαγωγής μίας δεύτερης ενισχυτικής φάσης, δηλαδή την εισαγωγή μίας στρώσης ενίσχυσης διαφορετικής φιλοσοφίας με ανώτερα χαρακτηριστικά σε διάδοση ρωγμής (interleaving), την εισαγωγή ενισχυτικών ινών μεγάλου μήκους που θα διαπερνούν το πάχος του δοκιμίου ανά τακτά μήκη (stitching, «ράψιμο»), την εισαγωγή δεύτερης φάσης μικρών ενισχυτικών ινών (short fibers) και τέλος την εισαγωγή κάθετων προς την διεύθυνση της ρωγμής υποστρωμάτων με σκοπό την αναστολή της διάδοσης της (z-pinning) [17-25]. Άλλες μελέτες αναφέρονται στην τροποποίηση τόσο της μήτρας όσο και της διεπιφάνειας μεταξύ αυτής και την φάσης ενίσχυσης με σκοπό της αύξηση της αντίστασης της σε διάδοση ρωγμών. Η ενίσχυση της μήτρας μπορεί να επιτευχθεί και με χημική τροποποίηση της, πέρα από την διασπορά δεύτερης ενισχυτικής φάσης, ενώ η τροποποίηση της διεπιφάνειας μπορεί να επιτευχθεί και με εμβολιασμό για την επίτευξη καλύτερης χημικής συνάφειας μεταξύ της μήτρας και της ενίσχυσης [26].

Οι πιο πρόσφατες μελέτες αναφέρονται στην χρήση πρόσθετων φάσεων ενίσχυσης στη νανοκλίμακα όπως είναι οι ΝΣΑ και οι νανοϊνες άνθρακα οι οποίες προσφέρουν νέες δυνατότητες προς αυτή την κατεύθυνση. Ιδιότητες όπως το υψηλό μέτρο ελαστικότητας, η υψηλή ειδική επιφάνεια, ο υψηλός λόγος μορφής και οι εξαιρετικές θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες τους [20, 27, 28], μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την τροποποίηση των πολυμερικών μητρών πολύστρωτων συνθέτων υλικών με σκοπό τη βελτίωση της αντοχής των τελευταίων σε βλάβη. Στόχος των ανωτέρω διαδικασιών είναι η κατασκευή ενός νέου υβριδικού συστήματος που θα συνδυάζει τόσο τις ιδιότητες της κύριας ενισχυτικής φάσης όσο και αυτές της δευτερεύουσας. Η βέλτιστη διασπορά των δευτερευουσών φάσεων αναμένεται να ενεργοποιήσει πολλούς ενισχυτικούς μηχανισμούς σε κλίμακα νανομέτρου. Η αλληλεπίδραση τους με την περιβάλλουσα μήτρα αναμένεται να έχει επίσης ενεργό ρόλο σε μηχανισμούς όπου παρατηρείται διάχυση ενέργειας, όπως στην περίπτωση της πλαστικής παραμόρφωσης ή ρωγμάτωσης της μήτρας.

Γενικότερα, η επιλογή ενισχυτικής νανοφάσης ινώδους φύσης αποτελεί την συχνότερη τάση προς την κατεύθυνση αυτή. Έχει αποδειχθεί ότι η διασπορά ινώδους ενισχυτικής φάσης αυξάνει την αντίσταση σε διαστρωματική αποκόλληση μετά από εφελκυστική καταπόνηση (τύπου I) και καμπτική (τύπου II) κατά 50% και 25% αντίστοιχα [29], ενώ η ίδια ιδιότητα έχει αναφερθεί ότι βελτιώνεται και με την προσθήκη μίας ενδιάμεσης στρώσης (interlayer) από ελαστικά σωματίδια [20]. Η χρήση σωματιδίων μικρότερης κλίμακας προσέλκυσε επίσης μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον και έχει αναφερθεί ότι η μετάβαση από την μικροκλίμακα στη νανοκλίμακα των σωματιδίων βελτιώνει την ιδιότητα αυτή. Συγκεκριμένα, η χρήση καρβιδίων του πυριτίου διαστάσεων νανοκλίμακας για την ενίσχυση εποξειδικής ρητίνης βελτιώνει το μέτρο ελαστικότητας και την αντοχή της κατά 15% [30].

Πέραν των ΝΣΑ [31], που όπως έχει αναφερθεί βελτιώνουν την χρόνο-εξαρτώμενη συμπεριφορά των συνθέτων υλικών, και των φυλλόμορφων αργίλων [32, 33], που βελτιώνουν την απόσβεση σε

κραδασμούς και τη απόκριση τους σε εγκάρσιες ρωγμές μετά από κρυογονική καταπόνηση, και άλλα υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί για την βελτίωση ιδιαίτερων χαρακτηριστικών των συνθέτων υλικών. Η χρήση σωματιδίων αλούμινας (Al_2O_3), σε μικρο και νανοδιαστάσεις στη εποξειδική μήτρα πολύστρωτων συνθέτων υλικών έχει αποδειχθεί ότι αυξάνει τις μηχανικές ιδιότητες αυτών. Η βελτίωση αυτή οφείλεται στην αύξηση τη δυσθραυστότητας της μήτρας λόγω της απόκλιση μίας πιθανά διαδιδόμενης ρωγμής όταν συναντήσει η κορυφή της κάποιο από τα διεσπαρμένα σωματίδια [34]. Η εισαγωγή καρβιδίων του πυριτίου (SiO_2) με τη μέθοδο sol-gel σε ποσοστό 1% κ.β. αυξάνει την μέγιστη αντοχή σε εφελκυσμό και τη δυσκαμψία των συνθέτων υλικών καθώς επίσης και την συμπεριφορά τους σε κόπωση [35]. Η χρήση πιεζοηλεκτρικών σωματιδίων ζirkο-κυανικού μολύβδου (PZT – Lead zirconate titanate) μεταξύ των στρώσεων πολύστρωτων συνθέτων υλικών βελτιώνει την συμπεριφορά τους σε κόπωση αλλά και την αντίσταση τους σε διαστρωματική αποκόλληση [14, 36-39].

Από την οικογένεια των ινωδών σωματιδίων ενίσχυσης, οι νανοϊνες άνθρακα αποτελούν μία πολλά υποσχόμενη ενισχυτική φάση. Όπως και στην περίπτωση των υπολοίπων φάσεων νανοενίσχυσης, έτσι και αυτή, απαιτεί μία βέλτιστη κατάσταση διασποράς στη εποξειδική μήτρα. Η χημική τροποποίηση τους είναι επίσης δυνατή για την βελτίωση της διεπιφανειακής προσκόλλησης τους στην μήτρα για την επίτευξη αποδοτικής μεταφοράς τάσεων από τη μήτρα προς αυτές. Η χρήση ινών άνθρακα τροποποιημένων με χρήση πλάσματος σε μήτρα πολυπροπυλενίου βελτιώνει την αντίσταση των συνθέτων υλικών σε κρούση [40]. Αύξηση της αντοχής των συνθέτων υλικών σε κάμψη και θλίψη [41, 42], αύξηση του μέτρου ελαστικότητας σε θερμοκρασία δωματίου με ταυτόχρονη μείωση του συντελεστή θερμικής διαστολής [43] και αύξηση της αντοχής σε διαστρωματική αποκόλληση [42], είναι επίσης μερικές περιπτώσεις στις οποίες η προσθήκη ινών άνθρακα βελτιώνει τις μηχανικές ιδιότητες των συνθέτων υλικών. Τέλος, η προσθήκη τους σε ελαστική μήτρα, έχει αναφερθεί ότι βελτιώνει τη μέγιστή αντοχή αυτής σε εφελκυσμό αλλά και την μέγιστη παραμόρφωση της σε θραύση [44].

Πέραν των μηχανικών ιδιοτήτων, η χρήση χημικά τροποποιημένων ινών άνθρακα βελτιώνει και τις θερμομηχανικές ιδιότητες των τελικών συνθέτων υλικών [45]. Οι θερμομηχανικές ιδιότητες των πολύστρωτων συνθέτων υλικών πολυμερικής μήτρας σε υψηλές θερμοκρασίες είναι διαφορετικές σε σχέση με τις αντίστοιχες σε φυσιολογικές θερμοκρασίες. Σε υψηλές θερμοκρασίες παρατηρείται υποβάθμιση των μηχανικών και θερμικών ιδιοτήτων του υλικού και η συμπεριφορά του έχει μη γραμμικό χαρακτήρα και εξαρτάται από το χρόνο έκθεσης και από τις συνθήκες που επικρατούν. Πολύπλοκες φυσικό-χημικές διεργασίες λαμβάνουν χώρα στην πολυμερική μήτρα κάτω από υψηλές συνθήκες θερμοκρασίας. Οι διεργασίες αυτές επιτελούνται με διαφορετικό ρυθμό στη μήτρα και την ενισχυτική φάση με αποτέλεσμα την εμφάνιση θερμικών τάσεων [46].

Η Δυναμική Μηχανική Ανάλυση αποτελεί μία μέθοδο μελέτης των θερμομηχανικών ιδιοτήτων των συνθέτων υλικών παρέχοντας πληροφορίες σχετικά με τις κινήσεις των μορίων και κατά συνέπεια σχετικά με τις μεταβολές των χημικών και μηχανικών ιδιοτήτων τους σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών

και συχνοτήτων. Η αεροδιαστημική βιομηχανία, κύριος τομέας απορρόφησης των υλικών αυτών, επικεντρώνεται στη συμπεριφορά του μέτρου αποθήκευσης και του συντελεστή απώλειας των υλικών αυτών συναρτήσει της θερμοκρασίας [47].

5.2 Σκοπός της εργασίας

Ο σκοπός του κεφαλαίου αυτού είναι η παρασκευή πολύστρωτων συνθέτων υλικών και ο χαρακτηρισμός των ιδιοτήτων τους σε διαστρωματική αποκόλληση. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν τρεις τύποι συνθέτων υλικών, ένας με μη τροποποιημένη εποξειδική μήτρα και ενίσχυση ινών άνθρακα και δύο με τροποποιημένη εποξειδική μήτρα και ενίσχυση ινών άνθρακα. Η ενισχυτική φάση που χρησιμοποιήθηκε στις δύο τελευταίες περιπτώσεις ήταν οι ΝΣΑ πολλαπλού τοιχώματος. Χρησιμοποιήθηκε το ίδιο ποσοστό ανάμιξης (0.5% κ.β.) και δύο διαδικασίες διασποράς αυτής. Οι διαδικασίες επιλεχτήκαν με βάση τα αποτελέσματα των θραυστομηχανικών ιδιοτήτων των νανοσυνθέτων υλικών που αναλύθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο. Έτσι χρησιμοποιήθηκε η διαδικασία διασποράς που είχε σαν αποτέλεσμα την υψηλότερη τιμή ενέργειας θραύσης των νανοσυνθέτων και η διαδικασία με την χαμηλότερη τιμή αντίστοιχα.

Στα υλικά αυτά μελετήθηκαν οι θερμομηχανικές ιδιότητες τους και η διαστρωματική τους αντοχή, ενώ στα δοκίμια αναφοράς και σε αυτά που είχαν σαν μήτρα την τροποποιημένη ρητίνη με την βέλτιστη αντοχή σε θραύση μελετήθηκε επίσης η αντίσταση τους σε διαστρωματική αποκόλληση μετά από δύο τύπους επιβολής φορτίου.

Επόμενο βήμα ήταν η μελέτη των υλικών που παρασκευάστηκαν, όπως περιγράφεται παραπάνω, σε απορρόφηση υγρασίας, και πως αυτή επηρεάζεται από την παρουσία της νανοφάσης. Για το σκοπό αυτό τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε υδροθερμική καταπόνηση και η απορρόφηση υγρασίας τους μετρούνταν σε τακτά χρονικά διαστήματα. Επίσης η συμπεριφορά τους προσεγγίστηκε και θεωρητικά με την εφαρμογή του δευτέρου νόμου του Fick για τη διάχυση. Στα δοκίμια αυτά μελετήθηκε επίσης η θερμομηχανική συμπεριφορά τους με τη μέθοδο της Δυναμικής Μηχανικής Ανάλυσης (DMA).

Τέλος, οι ίδιες σειρές δοκιμών υποβλήθηκαν σε διάφορους κύκλους θερμικών αιφνιδιασμών μετά τους οποίους μελετήθηκαν εκ νέου οι θερμομηχανικές ιδιότητες και οι διαστρωματική αντοχή τους.

5.3 Πειραματική διαδικασία

5.3.1 Υλικά

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στη κατασκευή των πολύστρωτων συνθέτων υλικών χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες, αυτό της μήτρας, την κύρια φάση της ενίσχυσης και την διεσπαρμένη ενισχυτική φάση στη

μήτρα.

Σαν πολυμερική μήτρα των συνθέτων υλικών χρησιμοποιήθηκε το σύστημα εποξειδικής ρητίνης που φέρει την εμπορική ονομασία ARALDITE LY – 564 και είναι της εταιρείας HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS, SWITZERLAND και ο καταλύτης / σκληρυντής ARADUR HY – 2954, επίσης της ίδιας εταιρείας.

Η κύρια ενισχυτική φάση που χρησιμοποιήθηκε ήταν τα μονοδιεύθυντα ανθρακονήματα (Carbon fabric) βάρους 140 g/m^2 της εταιρείας Hexcel, USA.

Τέλος, σαν πρόσθετη ενισχυτική φάση χρησιμοποιήθηκαν ΝΣΑ πολλαπλού τοιχώματος της εταιρείας ARKEMA, FRANCE. Η μέση διάμετρος τους είναι 10 - 15 nm και το μήκος τους κυμαίνεται από 500 nm έως 1 μm . Η πυκνότητα τους είναι 2 g/cm^3 και η ειδική επιφάνεια τους $230 \text{ m}^2/\text{g}$. Οι νάνο-σωλήνες που χρησιμοποιήθηκαν δεν έχουν υποστεί καμία επιφανειακή κατεργασία και παρήχθησαν με τη μέθοδο Καταλυτικής Χημικής Εναπόθεσης Ατμών (Catalytic Chemical Vapor Deposition, CCVD).

5.3.2 Κατασκευή και προετοιμασία δοκιμών

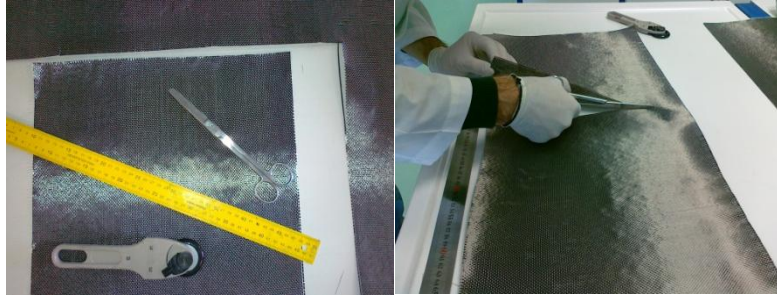
Τα στάδια που ακολουθήθηκαν για την κατασκευή των πολύστρωτων συνθέτων υλικών περιγράφονται παρακάτω.

1^ο Στάδιο: Προσδιορισμός ποσότητας συστήματος ρητίνης – καταλύτη για τον εμποτισμό των ανθρακονημάτων.

Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν και στις τρεις περιπτώσεις μετρήσεων αποτελούνταν από 16 στρώσεις ανθρακονημάτων διαστάσεων $25 \times 25 \text{ cm}$ η κάθε μία. Σύμφωνα με το πρωτόκολλο της ενίσχυσης, η ποσότητα συστήματος ρητίνης – καταλύτη που απαιτείται για τον εμποτισμό 1 m^2 αυτής είναι 154 gr. Από με το δελτίο δεδομένων του συστήματος εποξειδικής ρητίνης που χρησιμοποιήθηκε και σύμφωνα με τη συνολική επιφάνεια αναθρακονημάτων υπολογίσαμε την ποσότητα του συστήματος.

2^ο Στάδιο: Κοπή ανθρακονημάτων.

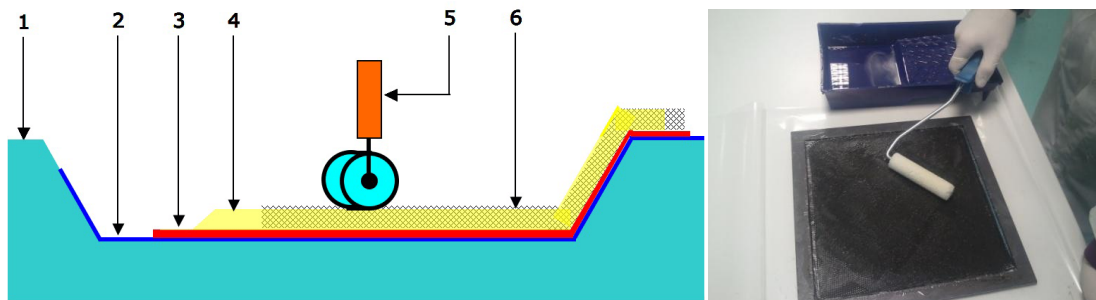
Η κοπή των ανθρακονημάτων στις κατάλληλες διαστάσεις πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια ειδικής λεπίδας και η διαδικασία απεικονίζεται στο παρακάτω **Σχήμα 5.1**.



Σχήμα 5.1 Απεικόνιση διαδικασίας κοπής ανθρακονημάτων

3^ο Στάδιο: Κατασκευή .πολύστρωτων συνθέτων υλικών

Η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για τη κατασκευή των τελικών υλικών ήταν η τεχνική ανοιχτού καλουπιού επίστρωσης με το χέρι (Open mold hand lay up), η οποία απεικονίζεται στο παρακάτω Σχήμα 5.2.



Σχήμα 5.2 Τεχνική μορφοποίησης ανοιχτού καλουπιού

1. Καλούπι μορφοποίησης
2. Σακούλα κενού
3. Πρόσθετο πανί που βοηθάει στην απορρόφηση της περίσσειας του συστήματος εποξειδικής ρητίνης (Bleeder fabric)
4. Σύστημα εποξειδικής ρητίνης – καταλύτη
5. Ρολό μορφοποίησης
6. Φάση ενίσχυσης ανθρακονημάτων

4^ο Στάδιο: Τελικό στάδιο μορφοποίησης και πολυμερισμού

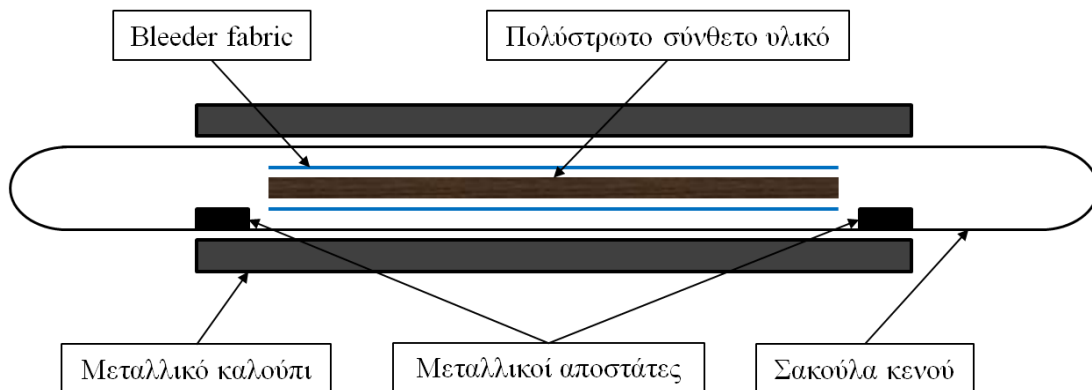
Για το πολυμερισμού αλλά και για την εφαρμογή πίεσης για τον καλύτερο εμποτισμό των ανθρακονημάτων και την απομάκρυνση της περίσσειας ποσότητας ρητίνης χρησιμοποιήθηκε υδραυλική

πρέσα υψηλών θερμοκρασιών, **Σχήμα 5.3 (β)**. Η τελική διάταξη της διαδικασίας μορφοποίησης πριν το στάδιο του πολυμερισμού απεικονίζεται στο **Σχήμα 5.3 (α)**.



Σχήμα 5.3 (α) Απεικόνιση συστήματος έτοιμο για πολυμερισμό, (β) Πρέσα υψηλών θερμοκρασιών

Αξίζει να σημειωθεί ότι σύμφωνα με τα χαρακτηριστικά των ανθρακονημάτων που χρησιμοποιήθηκαν και μετά τον εμποτισμό τους με το σύστημα της εποξειδικής ρητίνης, το πάχος της μίας στρώσης πρέπει να έχει συγκεκριμένη τιμή ώστε να επιτευχθεί το ανάλογο ποσοστό όγκου σε ίνες. Για το λόγο αυτό κατά την διάρκεια της μορφοποίησης, και πριν την τοποθέτηση του καλουπιού στην πρέσα, χρησιμοποιήθηκαν μεταλλικοί αποστάτες συγκεκριμένου πάχους, **Σχήμα 5.4**, ώστε το τελικό πάχος του πολύστρωτου συνθέτου να είναι σε συμφωνία με το δελτίο δεδομένων των υλικών.



Σχήμα 5.4 Γραφική απεικόνιση συστήματος μορφοποίησης

Τα πολύστρωτα σύνθετα υλικά που κατασκευάστηκαν για τη μέτρηση των θερμομηχανικών ιδιοτήτων και της διαστωματικής αντοχής ήταν μερικώς-ισότροπα (quasi isotropic) 16 συνολικά στρώσεων με διαστρωμάτωση $[0^\circ/45^\circ/90^\circ/-45^\circ]_{S2}$. Ο λόγος που επιλέχθηκε η μορφολογία αυτή ήταν το πρότυπο που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση της διαστωματικής αντοχής. Σύμφωνα με αυτό [48], εάν στο

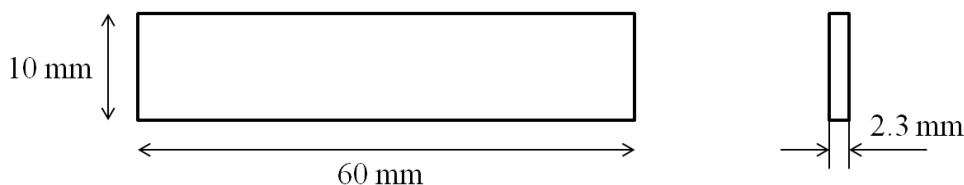
πολύστρωτο σύνθετο υλικό η ενισχυτική φάση βρίσκεται σε παραπάνω από μία διευθύνσεις, η διαστρωματική αντοχή αυτού θα πρέπει να μετρηθεί και στις 2 διευθύνσεις των καρτεσιανών συντεταγμένων.

Τέλος, τα πολύστρωτα σύνθετα υλικά που κατασκευάστηκαν για την μέτρηση της δυσθραυστότητας τύπου I και II αποτελούνταν πάλι από 16 στρώσεις με τη διαφορά ότι η διεύθυνση των ινών σε αυτά ήταν η ίδια για όλες τις στρώσεις, σύμφωνα με το [49].

Μετά το τέλος της διαδικασίας κατασκευής, ακολούθησε το στάδιο της προετοιμασίας των δοκιμών για το μηχανικό και θερμομηχανικό χαρακτηρισμό τους. Η διαδικασία περιελάμβανε την κοπή τους από τα πάνελ των πολύστρωτων υλικών, την επιφανειακή κατεργασία στα σημεία κοπής (λείανση) για την απομάκρυνση τυχόν ατελειών που δημιουργήθηκαν και τέλος τον ακριβή καθορισμό των διαστάσεων τους σύμφωνα με τα χαρακτηριστικά των μηχανικών δοκιμών που χρησιμοποιήθηκαν. Αναλυτικά οι διαστάσεις και τα χαρακτηριστικά των δοκιμών που χρησιμοποιήθηκαν ανά δοκιμή περιγράφονται παρακάτω.

Δυναμική Μηχανική Ανάλυση

Τα δοκίμια για την μέτρηση των θερμομηχανικών ιδιοτήτων εξήχθησαν από τα αντίστοιχα πάνελ και οι διαστάσεις τους απεικονίζονται στο παρακάτω **Σχήμα 5.5**.



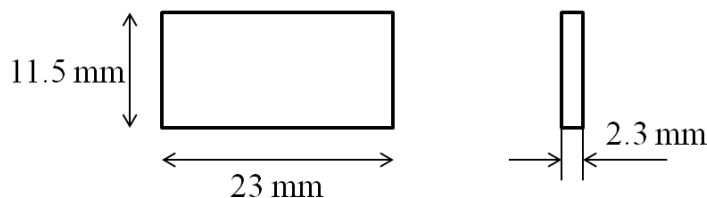
Σχήμα 5.5 Διαστάσεις δοκιμών για τη μέτρηση των θερμομηχανικών ιδιοτήτων

Αξίζει να σημειωθεί ότι για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια τα οποία εξήχθησαν και από τις δύο κύριες διευθύνσεις του πολύστρωτου υλικού λόγω της μερικής ισοτροπίας τους.

Interlaminar Shear Strength (ILLS)

Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν για τη μέτρηση της διαστρωματικής αντοχής εξήχθησαν και αυτά με τη σειρά τους από τα αντίστοιχα πάνελ και χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια από τις δύο κύριες διευθύνσεις

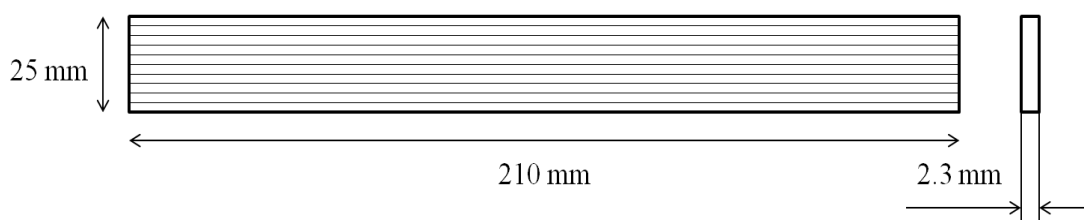
όπως όριζε το πρωτόκολλο της δοκιμής [50]. Οι διαστάσεις των δοκιμίων απεικονίζονται στο **Σχήμα 5.6** κάτω.



Σχήμα 5.6 Διαστάσεις δοκιμίων για τη μέτρηση της διαστρωματικής αντοχής

Mode I and mode II Interlaminar Fracture Toughness

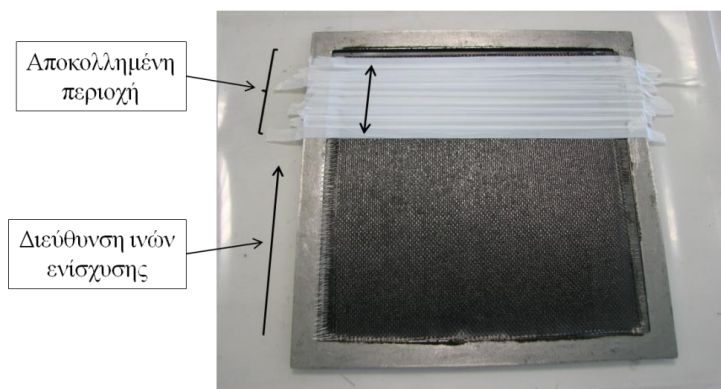
Τέλος, τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν για τη μέτρηση της αντίστασης σε διαστρωματική αποκόλληση εξήχθησαν από δύο νέα πολύστρωτα σύνθετα υλικά, όπως αναφέρεται παραπάνω, ένα με μη τροποποιημένη και ένα με τροποποιημένη εποξειδική μήτρα αντίστοιχα. Οι λόγοι που πραγματοποιήθηκε αυτό ήταν δύο: αφενός τα σύνθετα υλικά έπρεπε να είναι ενισχυμένα σε μία διεύθυνση, και αφετέρου έπρεπε να προϋπήρχε σε αυτά μία αποκόλληση μεταξύ των δύο ενδιάμεσων στρώσεων, προσομοιάζοντας έτσι την αρχική ρωγμή. Οι διαστάσεις των δοκιμίων που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται στο παρακάτω **Σχήμα 5.7**.



Σχήμα 5.7 Απεικόνιση διαστάσεων δοκιμίων που χρησιμοποιήθηκαν στη δοκιμή *Mode I and mode II Interlaminar Fracture Toughness*

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των πολύστρωτων συνθέτων υλικών ήταν η ίδια με αυτή που περιγράφηκε παραπάνω, (επίστρωση με το χέρι και χρήση υδραυλικής πρέσας), με τη διαφορά ότι σε αυτές έπρεπε να προϋπάρχει διαστρωματική αποκόλληση [49]. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκαν λεπτές λωρίδες Teflon tape πάχους 75 μm μεταξύ της 8^{ης} και της 9^{ης} στρώσης. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα τα σημεία που καλύφθηκαν να μην έρθουν σε επαφή κατά τη διαδικασία πολυμερισμού του συνθέτου υλικού και να αποφευχθεί ο εμποτισμός των ανθρακονημάτων με το

σύστημα της εποξειδικής ρητίνης. Η παραπάνω διαδικασία απεικονίζεται στο παρακάτω **Σχήμα 5.8**.



Σχήμα 5.8 Απεικόνιση αποκολλημένης περιοχής

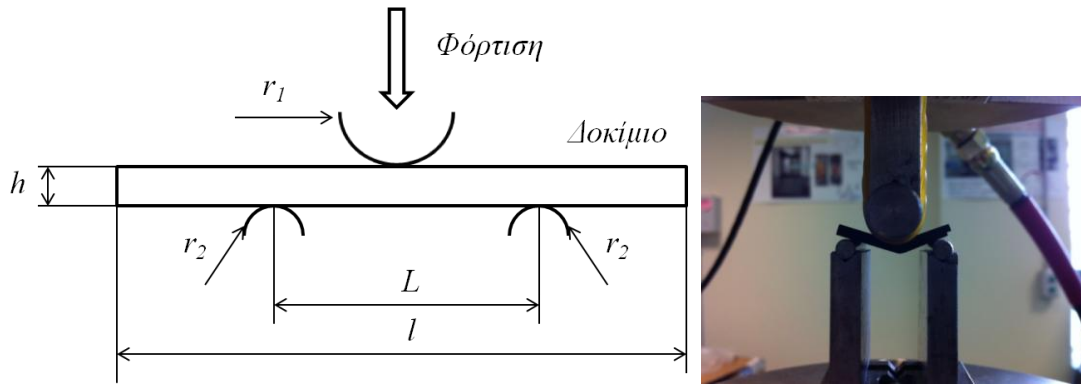
5.4 Διαδικασία μετρήσεων

5.4.1 Δυναμική Μηχανική Ανάλυση

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τις μετρήσεις Δυναμικής Μηχανικής Ανάλυσης ήταν ίδια με αυτή που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις των νάνο-συνθέτων υλικών. Η συσκευή και οι παράμετροι κατά τη διάρκεια των μετρήσεων αναφέρονται στο προηγούμενο κεφάλαιο (**Βλ. Παράγραφο 4.4.3**).

5.4.2 *Interlaminar Shear Strength (ILLS)*

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε και οι παράμετροι για τον προσδιορισμό της διαστρωματικής αντοχής περιγράφεται στο πρωτόκολλο της συγκεκριμένης μηχανικής δοκιμής [50]. Στο **Σχήμα 5.9** απεικονίζεται η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων. Για τις ανάγκες των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε η σερβο-υδραυλική μηχανή της εταιρίας INSTRON της σειράς 8801 και η ταχύτητα μετατόπισης των αρπαγών ορίστηκε στο 1 mm/min σύμφωνα με το πρότυπο.



Σχήμα 5.9 Πειραματική διάταξη μέτρησης διαστρωματικής αντοχής

Οι τιμές των διαφόρων μεγεθών που απεικονίζονται στο παραπάνω σχήμα αποτελούν συνάρτηση του πάχους των μετρούμενων δοκιμίων και οι σχέσεις που τα διέπουν περιγράφονται παρακάτω.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το πάχος των δοκιμίων, h , ήταν 2.3 mm .

Οι ακτίνες των στελεχών φόρτισης ήταν: $r_1 = 5 \text{ mm}$ και $r_2 = 2 \text{ mm}$ αντίστοιχα.

Το συνολικό μήκος των δοκιμίων ορίζεται από τη σχέση $l = 10h$, άρα ήταν 23 mm .

Το συνολικό πλάτος των δοκιμίων ορίζεται από τη σχέση $b = 5h$, άρα ήταν 11.5 mm .

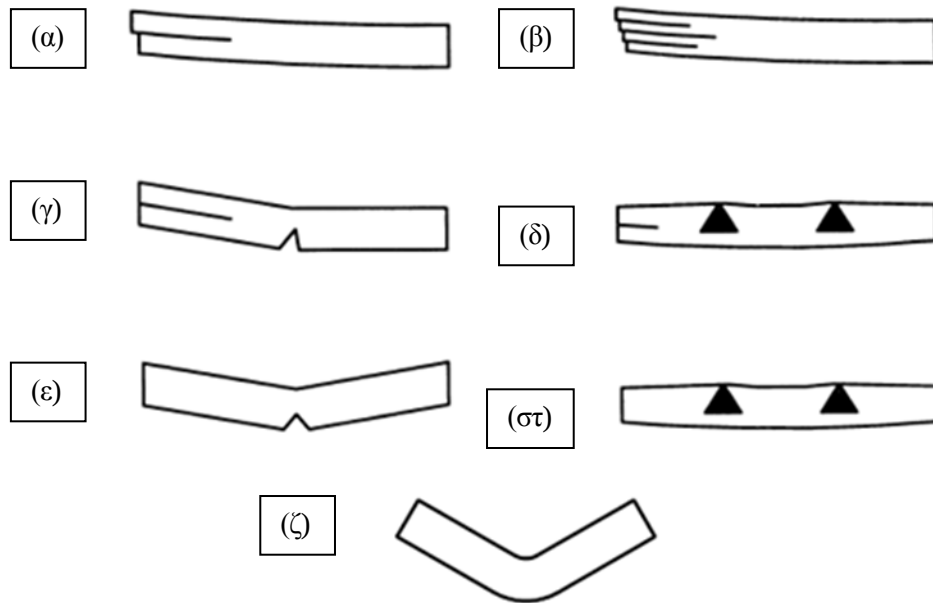
Τέλος, το συνολικό μήκος στήριξης ορίζεται από τη σχέση $L = 5h$, άρα και αυτό ήταν 11.5 mm .

Η τιμή της διαστρωματικής αντοχής δίνεται από την **Εξίσωση 5.1** κάτω.

$$\tau_M = \frac{3}{4} \times \frac{F_M}{bh} \quad (5.1)$$

Όπου τ_M είναι η διαστρωματική αντοχή, F_M είναι η δύναμη στο σημείο αστοχίας, b είναι το πλάτος του δοκιμίου και h είναι το πάχος του δοκιμίου.

Αξίζει να σημειωθεί ότι κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραματικών μετρήσεων παρατηρούνται διάφοροι μηχανισμοί αστοχίας των δοκιμίων. Στο παρακάτω **Σχήμα 5.10** απεικονίζεται μία σύνοψη αυτών.

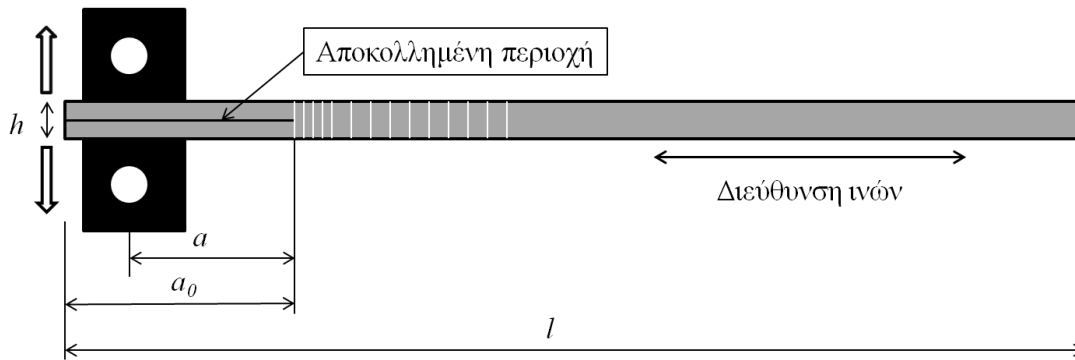


Σχήμα 5.10 Τύποι αστοχίας στη δοκιμή διαστρωματικής αντοχής (α) απλή διάτμηση, (β) πολλαπλή διάτμηση, (γ) διάτμηση και εφελκυσμός, (δ) διάτμηση και κάμψη, (ε) εφελκυσμός, (στ) κάμψη και (ζ) πλαστική διάτμηση [50].

Από τους παραπάνω μηχανισμούς αστοχίας, μόνο οι δύο πρώτοι είναι αποδεκτοί για την μέτρηση της διαστρωματικής αντοχής των δοκιμών. Εάν παρατηρηθεί κάποιος από τους άλλους μηχανισμούς τότε οι τιμές που υπολογιστούν σύμφωνα με την **Εξίσωση 5.1** πάνω, δεν αντιπροσωπεύουν την διαστρωματική αντοχή αλλά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την σύγκριση δοκιμών που έχουν εξαχθεί από την ίδια ομάδα υλικών.

5.4.3 Mode I and mode II Interlaminar Fracture Toughness

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη μέτρηση της αντίστασης σε διαστρωματική αποκόλληση των δοκιμών που παρασκευάστηκαν περιγράφεται από τα πρωτόκολλα των δύο δοκιμών [49, 51, 52]. Στη πρώτη περίπτωση, (Mode I Interlaminar Fracture Toughness), η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε απεικονίζεται στο παρακάτω **Σχήμα 5.11**.



Σχήμα 5.11 Απεικόνιση δοκιμίου Mode I Interlaminar Fracture Toughness

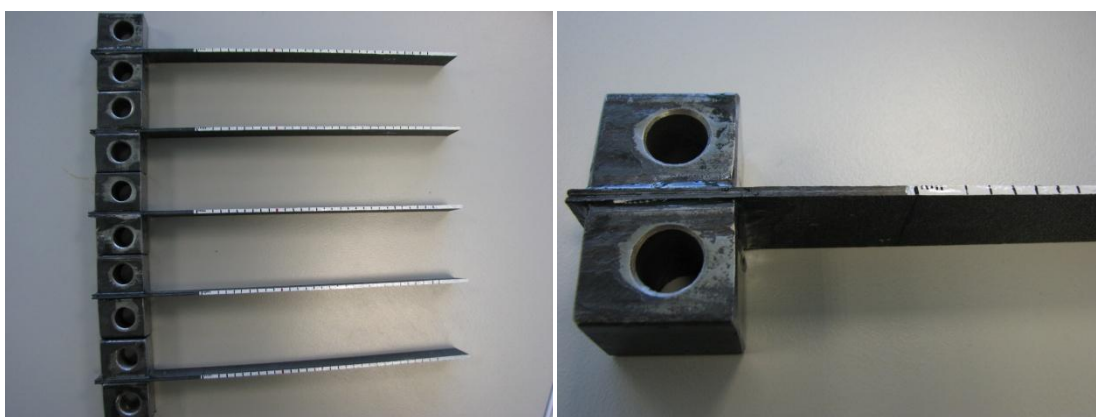
Το συνολικό μήκος του δοκιμίου, σύμφωνα με το πρωτόκολλο της συγκεκριμένης δοκιμής πρέπει να είναι μεγαλύτερο από 125 mm. Στην περίπτωση μας, το μήκος τους επιλέχθηκε να είναι 210 mm ($l = 210 \text{ mm}$). Το πάχος των δοκιμών ήταν 2.3 mm ($h = 2.3 \text{ mm}$), το οποίο καθορίστηκε από τον τύπο της ενισχυτικής φάσης των ανθρακονημάτων μετά τον εμποτισμό τους και από τους μεταλλικούς αποστάτες που χρησιμοποιήθηκαν κατά την παρασκευή τους. Τέλος, το αρχικό μήκος της αποκολλημένης περιοχής ήταν 70 mm ($a_0 = 70 \text{ mm}$), ενώ το μήκος της αποκολλημένης περιοχής που χρησιμοποιείται στους υπολογισμούς καθορίζεται από το σημείο στο οποίο εφαρμόζεται η φόρτιση και το σημείο τερματισμού της αποκολλημένης περιοχής. Έτσι το μήκος αυτής ήταν 50 mm ($a = 50 \text{ mm}$).

Μετά και τον ακριβή καθορισμό των διαστάσεων των δοκιμών, έπρεπε να προσαρμοστούν σε αυτά κάποια πρόσθετα μέλη τα οποία θα χρῆσιμευαν για την προσαρμογή των δοκιμών στις αρπάγες της μηχανής με τη χρήση κατάλληλων εμβόλων. Για το λόγο αυτό επιλέχθηκε η χρήση μεταλλικών τμημάτων (loading blocks), τα οποία προσαρμόστηκαν εκατέρωθεν των δύο πλευρών των δοκιμών με τη χρήση απλής κόλλας στιγμής. Χαρακτηριστική εικόνα των δοκιμών απεικονίζεται στο **Σχήμα 5.12** κάτω.



Σχήμα 5.12 Χαρακτηριστική εικόνα των δοκιμών για την δοκιμή Mode I Interlaminar Fracture Toughness

Απώτερος σκοπός της ανωτέρω δοκιμής ήταν η ακριβής παρακολούθηση της διάδοσης της ρωγμής και η ταυτόχρονη καταγραφή του φορτίου με σκοπό της εξαγωγή της καμπύλης αντίστασης σε διάδοση ρωγμής, γνωστής και ως R-curve (Delamination Resistance Curve). Για να επιτευχθεί η ακριβής παρακολούθηση της διάδοσης της ρωγμής, η μία πλευρά του δοκιμίου επιστρώθηκε με λευκό χρώμα για να είναι ευκολότερη η παρατήρηση του μήκους της. Στο στρώμα αυτό, σημειώθηκε η κορυφή της ρωγμής καθώς και διάφορα σημεία κατά μήκος της. Συγκεκριμένα, τα πρώτα πέντε σημεία αντιστοιχούσαν σε σημεία ανά ένα χιλιοστό και τα επόμενα ανά πέντε χιλιοστά. Το συνολικό μήκος που βαθμονομήθηκε αντιστοιχούσε σε μήκος πέντε εκατοστών συνολικά. Χαρακτηριστικές εικόνες των δοκιμών μετά και το στάδιο αυτό φαίνονται στο παρακάτω **Σχήμα 5.13**.



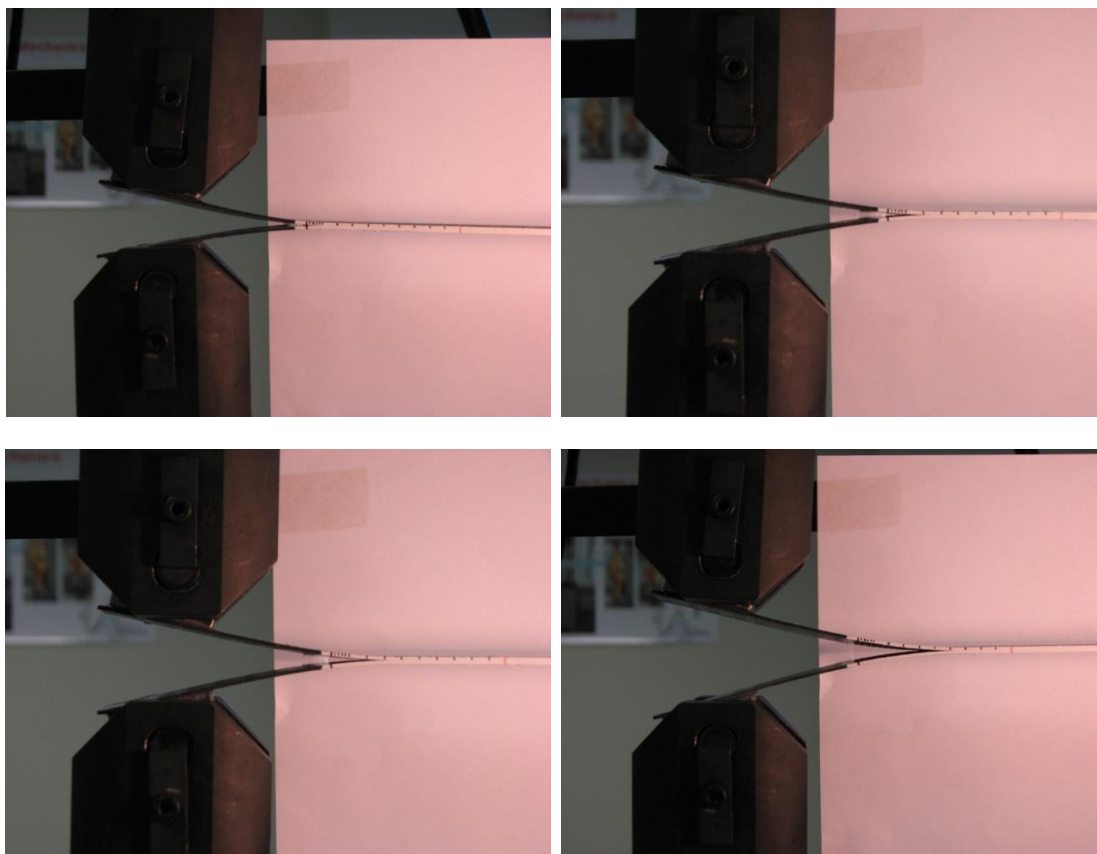
Σχήμα 5.13 Χαρακτηριστικές εικόνες δοκιμών μετά το μαρκάρισμα τους για την παρακολούθηση του μήκους της ρωγμής

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε η σερβο-υδραυλική μηχανή της εταιρίας INSTRON της σειράς 8801 και η ταχύτητα μετατόπισης των αρπαγών ορίστηκε στο 2 mm/min σύμφωνα με το πειραματικό πρωτόκολλο. Για τη παρακολούθηση του μήκους της ρωγμής έγινε χρήση βίντεο και μετέπειτα παρακολούθηση του οδήγησε σε ταυτοποίηση της ακριβούς θέσης της κορυφής της ρωγμής, του φορτίου τη συγκεκριμένη χρονική στιγμή και της μετατόπισης των δύο πλευρών του δοκιμίου. Χαρακτηριστικές εικόνες κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των μετρήσεων απεικονίζονται στο παρακάτω **Σχήμα 5.14**.

Μετά τη μέτρηση των παραμέτρων που περιγράφονται παραπάνω, μη τη χρήση της **Εξίσωσης 5.2**, που προκύπτει από τη θεωρία τροποποιημένης δοκού (Modified Beam Theory), υπολογίστηκε ενέργεια θραύσης για κάθε συγκεκριμένο μήκος της ρωγμής.

$$G_{IC} = \frac{3P\delta}{2b\alpha} \quad (5.2)$$

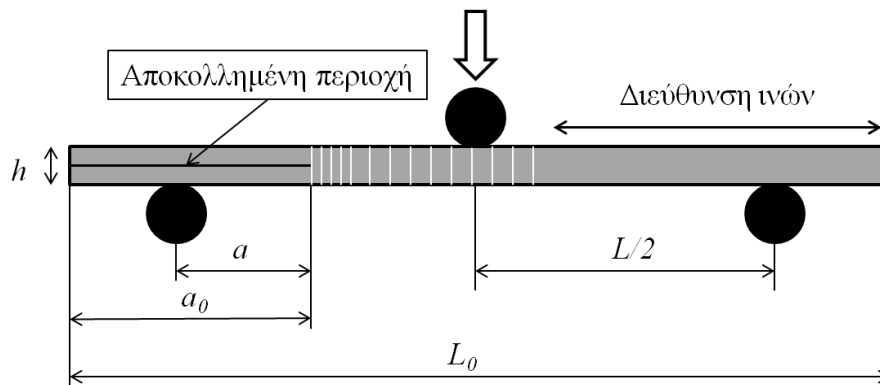
Όπου G_{IC} είναι η ενέργεια θραύσης, P είναι το φορτίο τη συγκεκριμένη χρονική στιγμή, δ είναι η απομάκρυνση των δύο πλευρών του δοκιμίου, b είναι το πλάτος του δοκιμίου και a είναι το μήκος της ρωγμής τη συγκεκριμένη χρονική στιγμή.



Σχήμα 5.14 Χαρακτηριστικές εικόνες κατά τη διάρκεια των μετρήσεων όπου απεικονίζεται η διάδοση της ρωγμής

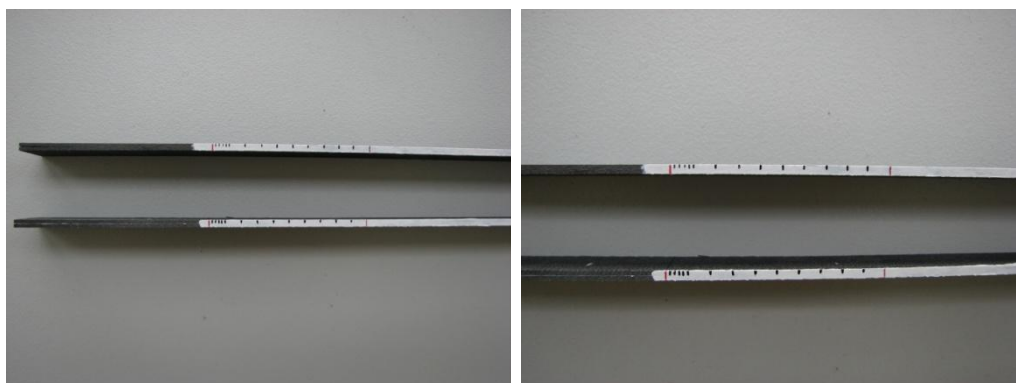
Στη δεύτερη περίπτωση, (Mode II Interlaminar Fracture Toughness), η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε απεικονίζεται στο παρακάτω **Σχήμα 5.15**.

Το συνολικό μήκος των δοκιμίων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 210 mm ($L_0 = 210 \text{ mm}$) ενώ το πάχος τους ήταν 2.3 mm ($h = 2.3 \text{ mm}$). Η απόσταση μεταξύ του κεντρικού σημείου φόρτισης και των δύο στηριγμάτων ήταν 60 mm ($L/2 = 60 \text{ mm}$). Το αρχικό μήκος της ρωγμής ήταν 50 mm ($a_0 = 50 \text{ mm}$), ενώ το μήκος της αρχικής ρωγμής, υπολογιζόμενο από το σημείο στήριξης μέχρι το κεντρικό σημείο της φόρτισης, ήταν 30 mm ($a = 30 \text{ mm}$).



Σχήμα 5.15 Απεικόνιση δοκιμίου Mode II Interlaminar Fracture Toughness

Αντίστοιχη τεχνική με αυτή της προηγούμενης δοκιμής για την παρακολούθηση του μήκους της ρωγμής χρησιμοποιήθηκε και σε αυτή την περίπτωση, με τη βαθμονόμηση της μίας πλευράς των δοκιμίων. Χαρακτηριστική εικόνα των δοκιμίων φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 4.16.



Σχήμα 5.16 Χαρακτηριστικές εικόνες των δοκιμίων με τα αντίστοιχα σημεία για τη μέτρηση του μήκους της ρωγμής για τη δοκιμή Mode II Interlaminar Fracture Toughness

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε η στατική μηχανή της εταιρείας INSTRON της σειράς 5960 και η ταχύτητα μετατόπισης των αρπαγών ορίστηκε στο 2 mm/min σύμφωνα με το πειραματικό πρωτόκολλο. Χαρακτηριστικές εικόνες κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των μετρήσεων απεικονίζονται στο παρακάτω Σχήμα 5.17.

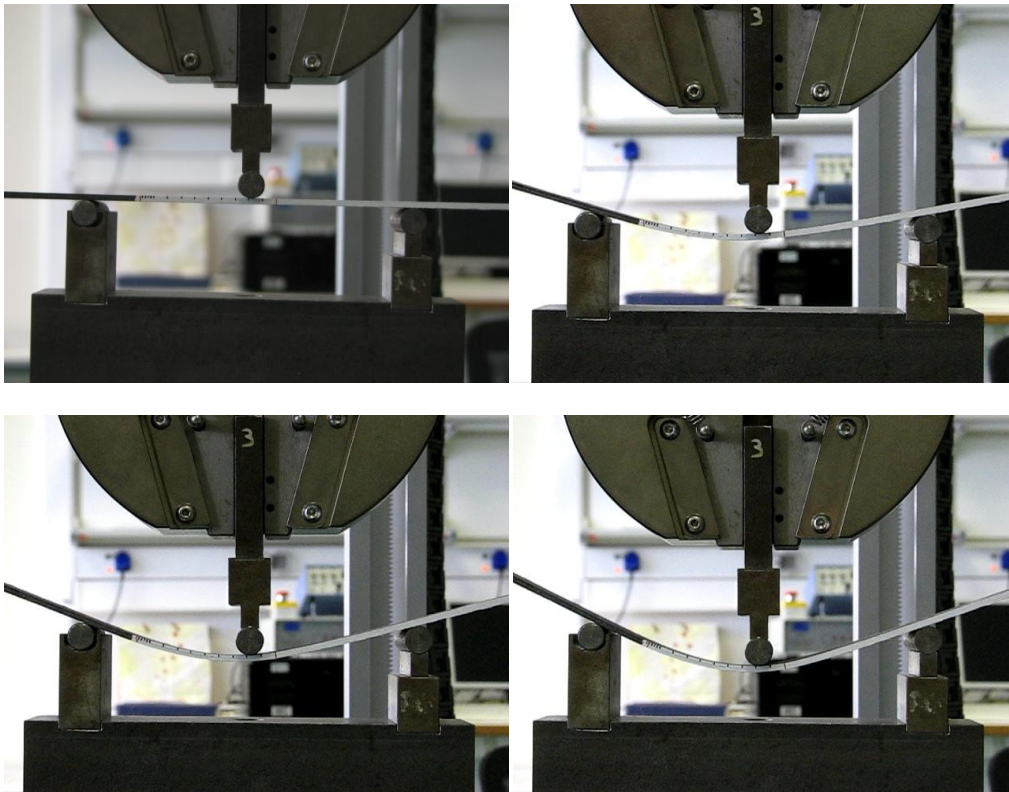
Παρατηρήθηκε ότι η αστοχία των δοκιμίων δεν προήλθε μετά από σταδιακή αύξηση της ρωγμής, άλλα μετά από ακαριαία διάδοση της μέχρι το σημείο που εφαρμόζεται το φορτίο από το πάνω σημείο στέλεχος της μηχανής. Το σημείο αυτό ήταν για όλα τα δοκίμια το ίδιο (40 mm από το αρχικό άκρο της ρωγμής). Έτσι δεν ήταν δυνατή η εξαγωγή της καμπύλης αντίστασης σε διάδοση ρωγμής, γνωστής και ως R-curve (Delamination Resistance Curve). Σημαντικά όμως αποτελέσματα μπορούν να εξαχθούν

υπολογίζοντας την ενέργεια που απαιτείται για να επιτευχθεί η διάδοση της ρωγμής μέχρι το σημείο στο οποίο παρατηρήθηκε (40 mm).

Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε η θεωρία ελαστικής δοκού (Elastic Beam Theory), απ' όπου προκύπτει η **Εξίσωση 5.3**, που υπολογίζει το ρυθμό απελευθέρωσης ενέργειας σε ένα συγκεκριμένο μήκος ρωγμής [53, 54].

$$G_{IIc} = \frac{9P^2 C \alpha^2}{2B(2L^3 + 3\alpha^2)} \quad (5.3)$$

Στην παραπάνω εξίσωση, G_{IIc} είναι ο ρυθμός απελευθέρωσης ενέργειας, P είναι το επιβαλλόμενο φορτίο, C είναι η ενδοτικότητα (Compliance) του υλικού, α είναι το μήκος της ρωγμής, B είναι το πλάτος του δοκιμίου και L είναι η απόσταση μεταξύ των δύο στηριγμάτων.



Σχήμα 5.17 Χαρακτηριστικές εικόνες κατά τη διάρκεια των μετρήσεων για τη δοκιμή Mode II Interlaminar Fracture Toughness

Η ενδοτικότητα του υλικού μπορεί να υπολογιστεί από την **Εξίσωση 5.4**, η οποία βασίζεται στην θεωρία της δοκού [14, 53, 55].

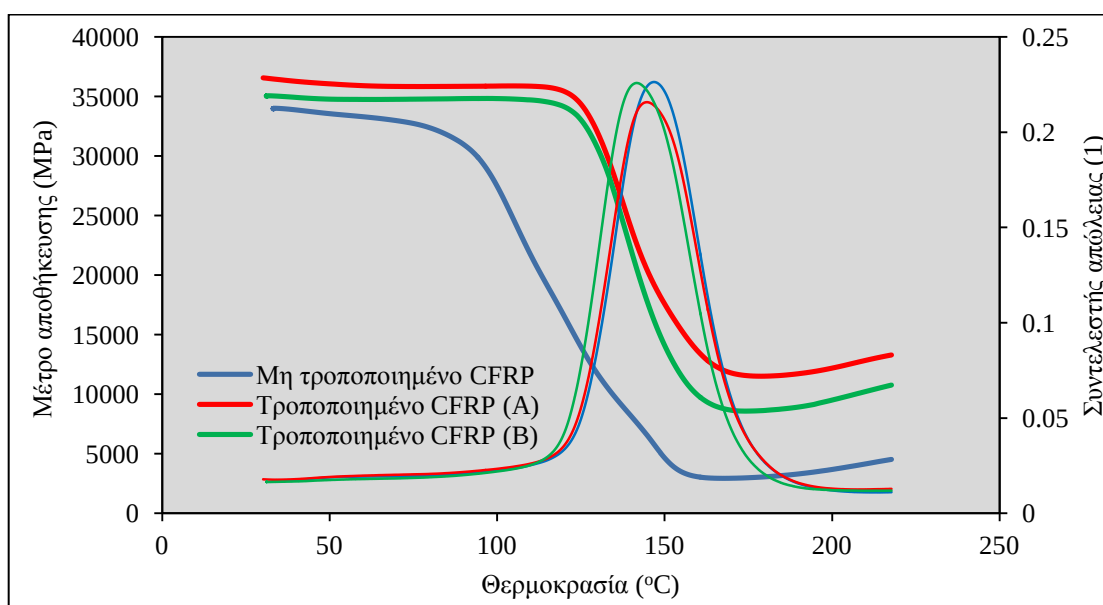
$$C = \frac{2L^3}{8EBh^3} + \frac{3\alpha^3}{8EBh^3} \quad (5.4)$$

Στην παραπάνω εξίσωση, C είναι η ενδοτικότητα του υλικού, L είναι το μήκος μεταξύ των δύο στηριγμάτων, E είναι το μέτρο ελαστικότητας του υλικού, B είναι το πλάτος του δοκιμίου, h είναι το μισό του πάχους του δοκιμίου και α είναι το μήκος της ρωγμής.

Οι τιμές του μέτρου ελαστικότητας των δύο ειδών δοκιμίων που χρησιμοποιήθηκαν ελήφθησαν από παλαιότερη μελέτη των δοκιμίων της συγκεκριμένης διάταξης [56]. Έτσι, οι τιμές που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 110 GPa για το πολύστρωτο σύνθετο υλικό με τη μη τροποποιημένη μήτρα και 120 GPa για το πολύστρωτο σύνθετο υλικό με την τροποποιημένη μήτρα αντίστοιχα.

5.5 Αποτελέσματα – Ανάλυση

5.5.1 Δυναμική Μηχανική Ανάλυση

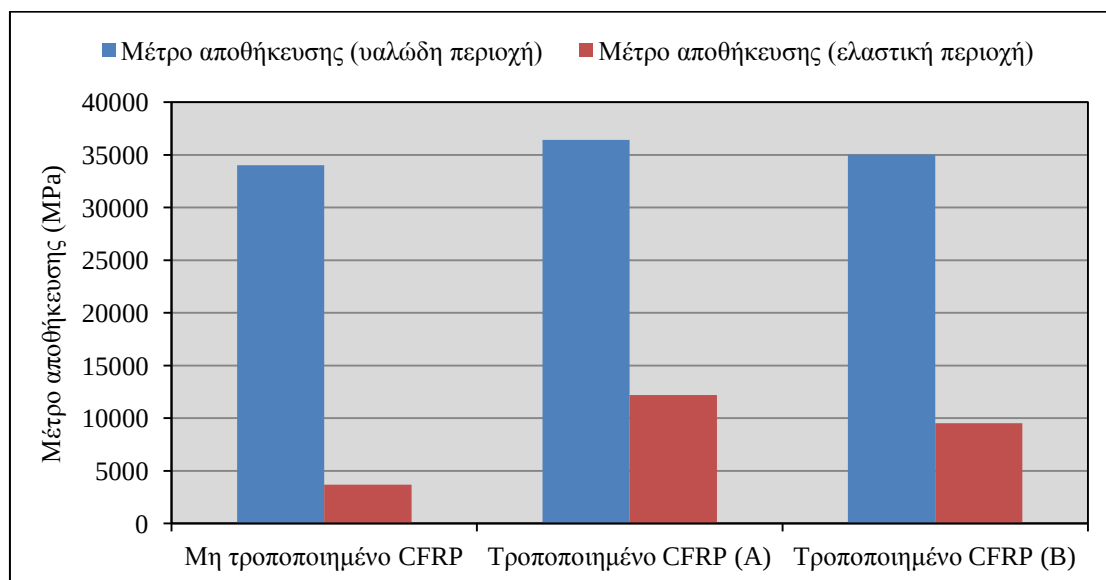


Γράφημα 5.1 Μέτρο αποθήκευσης και συντελεστής απώλειας για τα τροποποιημένα και μη πολύστρωτα σύνθετα υλικά

Οι θερμομηχανικές ιδιότητες των συνθέτων υλικών με τροποποιημένη και μη εποξειδική μήτρα απεικονίζονται στα **Γραφήματα 5.1** και **5.2**. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, υπάρχει σαφής βελτίωση στο μέτρο αποθήκευσης στην υαλώδη περιοχή και για τα δύο είδη ενισχυμένων συνθέτων υλικών. Η βελτίωση είναι αυτή φτάνει το 7% για την τροποποιημένη εποξειδική μήτρα (Α) και το 3% για την τροποποιημένη εποξειδική μήτρα (Β) αντίστοιχα, αποτέλεσμα που είναι σε συμφωνία με τα

αποτελέσματα τόσο για τη συμπεριφορά των νανοσυνθέτων υλικών όπως αυτά περιγράφηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο όσο και με την θραυστομηχανική συμπεριφορά αυτών [57]. Η βελτίωση αυτή δεν είναι τόσο θεαματική όσο η βελτίωση που παρατηρείται στο μέτρο αποθήκευσης στην ελαστική περιοχή. Στην περιοχή αυτή παρατηρείται σημαντική βελτίωση της συμπεριφοράς των συνθέτων υλικών με τροποποιημένη μήτρα. Η πτώση του μέτρου αποθήκευσης μεταξύ των δύο περιοχών για τα δύο τροποποιημένα σύνθετα κυμάνθηκε από 65% – 70%, ενώ αυτή για τα μη τροποποιημένα άγγιξε το 90%. Το σημαντικά αυξημένο μέτρο αποθήκευσης στην ελαστική περιοχή συνδέεται με τις ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις των νανοενισχυτικών μέσων με τα μόρια της μήτρας και αποτελεί ένδειξη ότι η θερμική σταθερότητα των συνθέτων υλικών με τροποποιημένη μήτρα βελτιώνεται με την παρουσία των ΝΣΑ. Οι μεταβολές που περιγράφονται παραπάνω, απεικονίζονται καλύτερα στο **Γράφημα 5.2** κάτω.

Επίσης σημαντικό είναι το γεγονός ότι το θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο το υλικό βρίσκεται στην υαλώδη περιοχή και διατηρεί την δυσκαμψία του αυξήθηκε κατά 40 °C με την προσθήκη των ΝΣΑ, παρά το γεγονός ότι οι θερμοκρασιακές μεταβολές που παρατηρούνται στην θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης είναι πολύ μικρές. Συγκεκριμένα για τις βέλτιστες συνθήκες διασποράς (Α), η τιμή της μειώθηκε κατά 2 °C, ενώ στην δεύτερη περίπτωση (Β), μειώθηκε κατά 5 °C. Το τελευταίο μπορεί εύκολα να παρατηρηθεί από τη μετατόπιση της κορυφής του μέτρου απώλειας σε μικρότερες τιμές θερμοκρασίας.

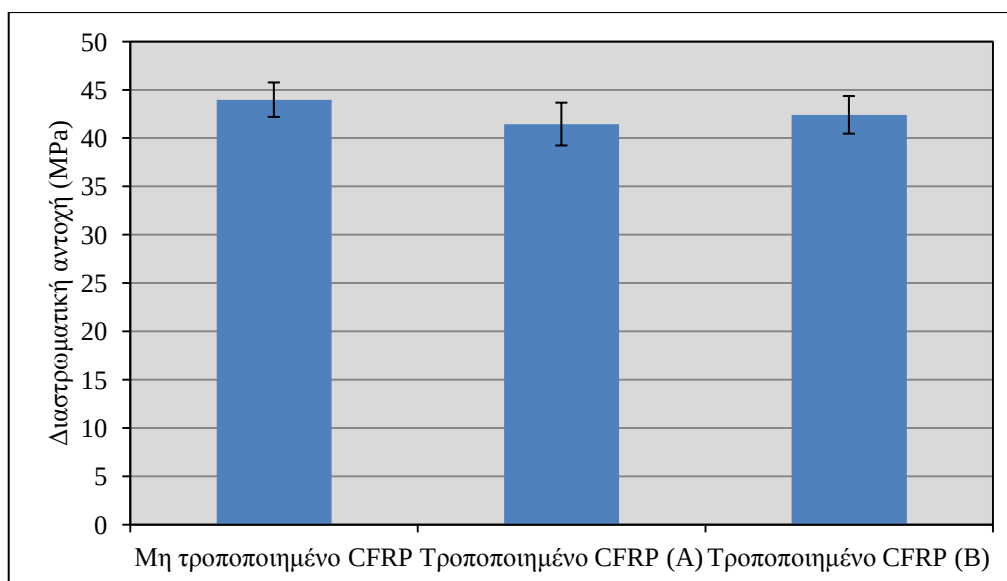


Γράφημα 5.2 Μέτρο αποθήκευσης για τα τρία συστήματα στην υαλώδη και στην ελαστική περιοχή αντίστοιχα.

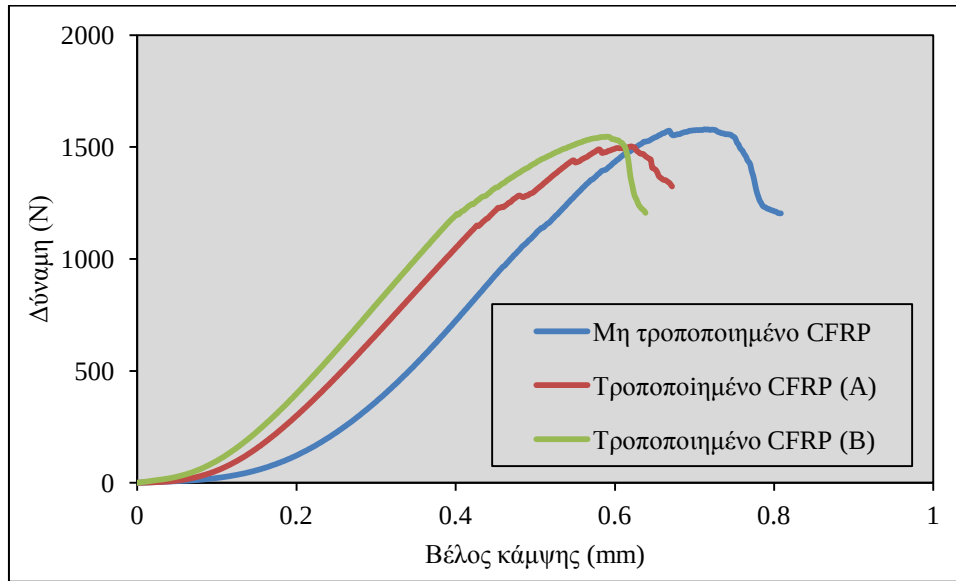
5.5.2 Interlaminar Shear Strength (ILLS)

Οι τιμές της διατμητικής αντοχής των μελετώμενων συστημάτων απεικονίζονται στο παρακάτω

Γράφημα 5.3. Όπως μπορεί εύκολα να παρατηρηθεί, η προσθήκη της ενισχυτικής φάσης στην εποξειδική μήτρα δεν επηρέασε τα αποτελέσματα. Αντίθετα παρατηρείται μία μικρή πτώση η οποία είναι στα όρια του πειραματικού σφάλματος. Το γεγονός ότι η τιμή της ιδιότητας αυτής δεν επηρεάζεται από την προσθήκη της ενισχυτικής φάσης εξηγείται από τον τρόπο παρασκευής των συνθέτων υλικών. Λόγω της χρήσης της υδραυλικής πρέσας και της υψηλής πίεσης που ασκήθηκε, έχει επιτευχθεί πολύ καλή ενοποίηση των στρώσεων και πολύ καλή διαβροχή των ανθρακονημάτων από την εποξειδική μήτρα. Επισημαίνεται επίσης ότι οι μικρές διαστάσεις των υπό εξέταση δοκιμών ευνοούν την αστοχία σε διάτμηση στο διαστρωματικό επίπεδο (τ_{13}) σε σχέση με την αστοχία σε κάμψη. Η επίδραση της νανοενίσχυσης σε αυτή την καταπόνηση είναι αναμενόμενο να καλύπτεται από την πειραματική διακύμανση, ειδικά με το δεδομένο ότι η συγκεκριμένη δοκιμή είναι εξαρτώμενη από την γεωμετρία του δοκιμίου (λόγος μήκους έδρας προς πάχος) και όχι από τις εγγενείς ιδιότητες του υλικού. Στην περίπτωση των μεγαλύτερων σε διαστάσεις δοκιμών που χρησιμοποιήθηκαν για την αντοχή σε διάδοση ρωγμής τα αποτελέσματα είναι σαφώς βελτιωμένα όπως θα δούμε παρακάτω. Αξίζει να σημειωθεί ότι ενώ οι τιμές της διαστρωματικής διατμητικής αντοχής δεν φάνηκαν να επηρεάζονται τα ενισχυμένα σύνθετα υλικά αστοχούν (ή παρουσιάζουν το μέγιστο φορτίο) επανειλημμένα σε μικρότερα βέλη κάμψης, **Γράφημα 5.4**, γεγονός που καταδεικνύει ότι η προσθήκη ΝΣΑ οδήγησε σε πιο δύσκαμπτη αλλά ταυτόχρονα και πιο ψαθυρή συμπεριφορά σε διάτμηση στο κυρίως επίπεδο 1-3. Συμπερασματικά, η προσθήκη των ΝΣΑ ενισχύει την διαστρωματική διατμητική δυσκαμψία χωρίς όμως να επηρεάζει ιδιαίτερα την διαστρωματική αντοχή, που εξαρτάται ισχυρά από τη γεωμετρία και τη σημαντικά πιο δύσκαμπτη κύρια ενισχυτική φάση, και ενδεχομένως έχει αγγίξει τη μέγιστη δυνατή τιμή της για το υπό μελέτη σύστημα.



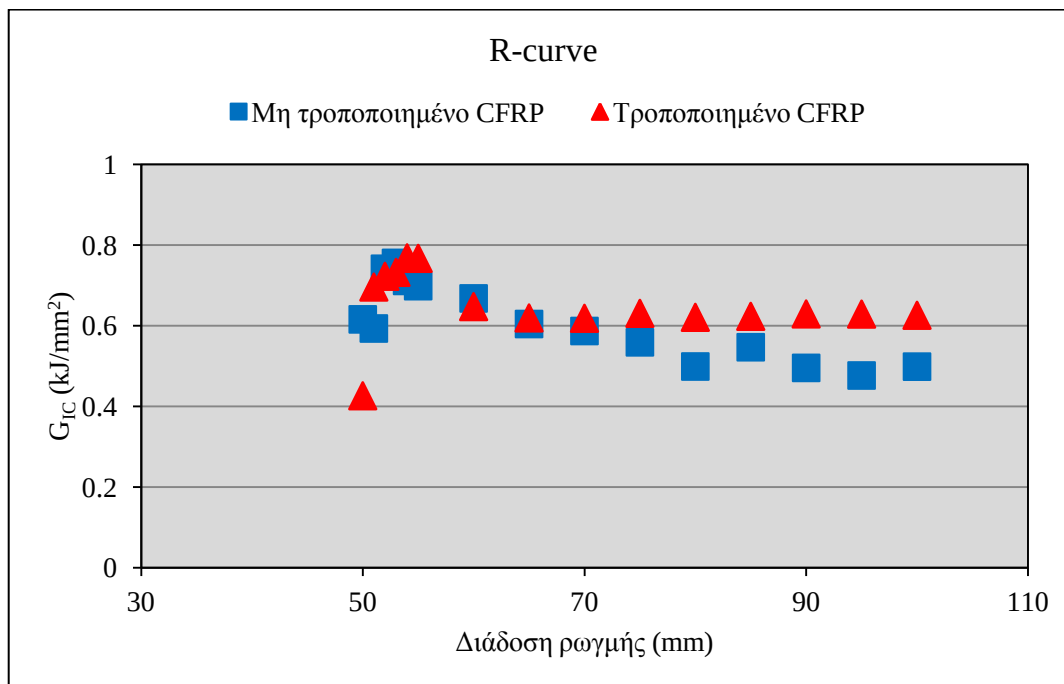
Γράφημα 5.3 Διαστρωματική αντοχή για τα τρία μελετώμενα συστήματα



Γράφημα 5.4 Βέλος κάμψης για τα τρία μελετώμενα συστήματα

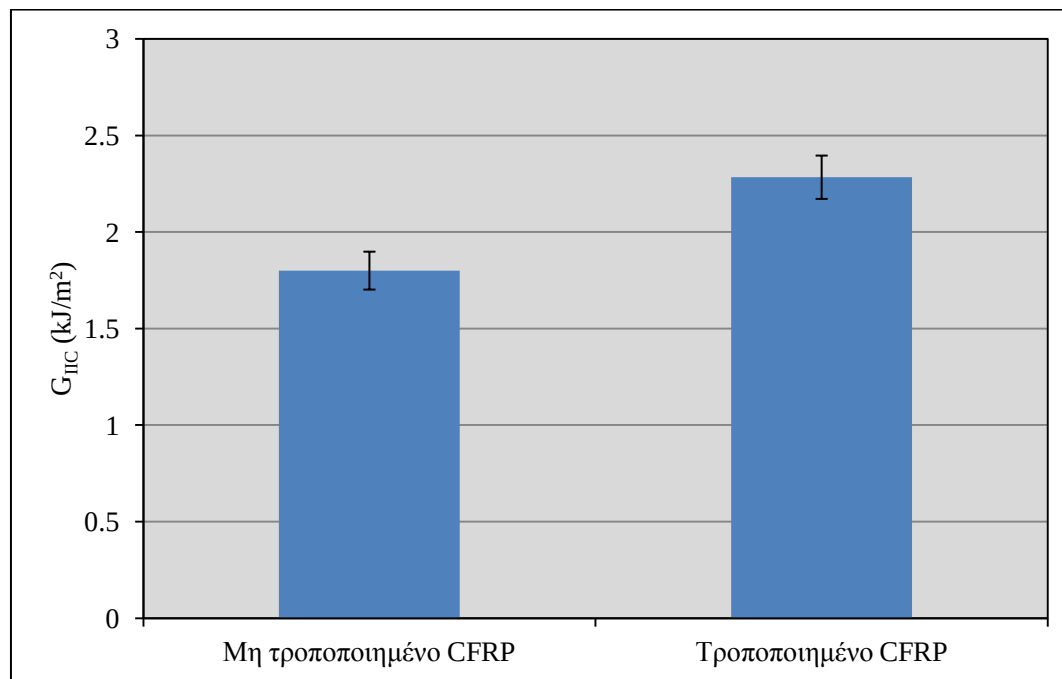
5.4.3 Mode I and mode II Interlaminar Fracture Toughness

Στο **Γράφημα 5.5** απεικονίζεται η ενέργεια που απελευθερώνεται κατά τη διαδικασία διάδοσης της ρωγμής (R-curve), για τα δύο συστήματα που μελετήθηκαν. Όπως φαίνεται από το μέγιστο που παρουσιάζει η καμπύλη, η προσθήκη της νανοενίσχυσης δεν επηρέασε τη μέγιστη τιμή της ενέργειας. Αυτό είναι πιθανό να οφείλεται στον τρόπο κατασκευής των πολυστρώτων. Η βελτιστοποίησή του, είχε σαν αποτέλεσμα την επίτευξη μέγιστης τιμής ακόμα και για το μη τροποποιημένο σύστημα, κάτι που συνδέεται ισχυρά τόσο με το πάχος της ρητίνης μεταξύ των στρώσεων όσο και με την ελαχιστοποίηση των ελαττωμάτων (κενά κλπ.). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία για το ίδιο σύστημα [14], έχει παρατηρηθεί σημαντική βελτίωση της ιδιότητας αυτής με την προσθήκη διαφόρων ειδών νανοενίσχυσης. Το γεγονός ότι δεν παρατηρήθηκε στην περίπτωση μας, ενισχύει την παραπάνω εικασία, ότι λόγω του τρόπου κατασκευής η μέγιστη τιμή της ιδιότητας έχει επιτευχθεί.



Γράφημα 5.5 Ενέργεια διάδοσης ρωγμής (R-curve) για τα τροποποιημένα και μη σύνθετα υλικά

Παράλληλα, τα φαινόμενα γεφύρωσης είναι πιο έντονα στο τροποποιημένο σύστημα όπου μετά την αστοχία διατηρείται σταθερά μια υψηλότερη τιμή της δυσθραυστότητας χωρίς να υποβαθμίζεται. Παρά το γεγονός ότι σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [58], οι μικρορωγμές που δημιουργούνται στην πλαστική περιοχή μπροστά από την κορυφή της ρωγμής δεν επηρεάζουν την τιμή της ενέργειας τόσο σε τροποποιημένες όσο και σε μη τροποποιημένες μήτρες, υπάρχουν ενδείξεις ότι η προσθήκη ενισχυτικής φάσης στη μήτρα βελτιώνει την τιμή της ενέργειας σαν αποτέλεσμα της αύξησης του μεγέθους της ζώνης παραμόρφωσης της μήτρας και κατά συνέπεια της μεγαλύτερης απορρόφησης ενέργειας από αυτή [59-61]. Έτσι, τα ανώτερα θραυστομηχανικά χαρακτηριστικά της τροποποιημένης μήτρας εξηγούν την ελαφρώς ανώτερη συμπεριφορά του τροποποιημένου συνθέτου σε διάδοση ρωγμής.



Γράφημα 5.6 Ενέργεια θραύσης για τα τροποποιημένα και μη σύνθετα υλικά

Τα αποτελέσματα είναι πιο ενθαρρυντικά στην περίπτωση του δεύτερου τύπου επιβολής φορτίου. Όπως φαίνεται και στο **Γράφημα 5.6** επήλθε σημαντική βελτίωση της ενέργειας θραύσης με την προσθήκη της ενισχυτικής φάσης στην εποξειδική μήτρα που έφτασε το 27%. Η αύξηση αυτή αποδίδεται στην διασπορά της ενισχυτικής φάσης και την επιπρόσθετη διεπιφάνεια που δημιουργείται στο σύνθετο υλικό μεταξύ της μήτρας και των ΝΣΑ. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η διάμετρος των ΝΣΑ είναι πολύ μικρότερη από αυτή των ανθρακονημάτων, η διεπιφάνεια που δημιουργείται από την προσθήκη τους είναι κατά πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με αυτή που δημιουργούν οι ίνες άνθρακα.

Η παρουσία των ΝΣΑ στην κορυφή της ρωγμής διάδοσης, μπορούν να καθυστερήσουν σημαντικά την αύξηση του μεγέθους της λόγω της επιπλέον ενέργειας που απαιτείται για την αστοχίας της διεπιφάνειας τους με τη μήτρα. Η αστοχία αυτή έχει σαν επακόλουθα την σταδιακή αποκόλληση των ΝΣΑ από τη μήτρα, τη πλαστική παραμόρφωση αυτής και τελικά την αστοχία των ΝΣΑ ή την εξόλκευση τους από τη μήτρα, μηχανισμοί που ευνοούν την γεφύρωση της ρωγμής και τη αύξηση της ενέργειας θραύσης. Αυτή η επιπλέον ενέργεια που απαιτείται για την αστοχία αλλά και για την εξόλκευση των ΝΣΑ από την εποξειδική μήτρα συνεισφέρει στην συνολική αύξηση της ενέργειας θραύσης [62-64]. Επίσης η προσθήκη των ΝΣΑ έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της αντοχής της διεπιφάνειας μεταξύ της μήτρας και της κύριας ενισχυτικής φάσης [65], καθώς και την αύξηση της αποτελεσματικότητας της κατά τη διάρκεια της διαστρωματικής αποκόλλησης με την αύξηση του αριθμού των ινών που συμμετέχουν σε αυτή [66]. Η ύπαρξη των ΝΣΑ έχει σαν αποτέλεσμα την απομάκρυνση του πεδίου συγκέντρωσης τάσεων από την κορυφή της ρωγμής με αποτέλεσμα να βοηθάει με αυτό τον τρόπο το σύνθετο υλικό να γίνει πιο

ανθεκτικό σε υψηλότερα φορτία [67]. Τέλος, η παρουσία της διαστρωματικής τριβής, η οποία ευνοείται από την παρουσία μιας επιπρόσθετης φάσης, είναι επίσης ένας μηχανισμός που αυξάνει την αντίσταση του συνθέτου υλικού σε διάδοση ρωγμής κάτω από αυτόν τον τύπο επιβολής φορτίου.

5.6 Υδροθερμική καταπόνηση / Θερμικός αιφνιδιασμός

5.6.1 Εισαγωγή

Τα σύνθετα υλικά αυτού του τύπου, που έχουν σαν κύριο προορισμό χρήσης την αεροδιαστημική βιομηχανία, πέραν των μηχανικών φορτίσεων που δέχονται, έχουν να αντιμετωπίσουν την επαναλαμβανόμενη απορρόφηση και αποβολή υγρασίας σε συνδυασμό με κυκλικές μεταβολές της θερμοκρασίας. Αυτού του τύπου η φυσική κόπωση θεωρείται ότι σχετίζεται πιο πολύ με την αντοχή του συνθέτου μετά από μακρά χρήση, ειδικότερα όταν η απορρόφηση του νερού συνδυάζεται με υψηλές περιβαλλοντολογικές μεταβολές της θερμοκρασίας και της πίεσης, καθώς επίσης και με μεταβολές των μηχανικών φορτίων σε όλη τη διάρκεια της λειτουργίας μιας αεροπορικής κατασκευής. Έχει αναφερθεί ότι τόσο οι φυσικές, όσο και οι μηχανικές ιδιότητες των συνθέτων υλικών είναι στενά συνδεδεμένες με τις υδροθερμικές συνθήκες που επικρατούν και οι οποίες πιθανών να επηρεάζουν την συνολική απόδοση τους. Ωστόσο, αν και πολλά είδη της κατηγορίας αυτής των υλικών βρίσκονται σε λειτουργία σε πολλές εφαρμογές καθώς και σε λειτουργίες επισκευής και αντικατάστασης, εξακολουθούν να υπάρχουν εμπόδια για την περαιτέρω εφαρμογή τους σε πιο κρίσιμες δομικά κατασκευές αλλά και σε σύνθετες συνθήκες θερμοκρασίας [68-71].

Ο τρόπος παρασκευής των πολύστρωτων συνθέτων υλικών αποτελεί σημαντική παράμετρο όσον αφορά τη συμπεριφορά τους σε υδροθερμική καταπόνηση καθώς επηρεάζει κυρίως την ποιότητα του τελικού προϊόντος. Ωστόσο, αποτελεί κριτήριο για την τελική επιλογή τους η απόδειξη των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών τους μακροπρόθεσμα, μετά από χρήση τους σε σκληρά και απαιτητικά περιβάλλοντα [72].

Γενικότερα, μιλώντας για περιβαλλοντική καταπόνηση σε πολύστρωτα σύνθετα υλικά, αναφερόμαστε σε υποβάθμιση των ιδιοτήτων τους λόγω έκθεσης σε περιβάλλοντα ειδικών συνθηκών. Η επίδραση των συνθηκών αυτών στην δομική ακεραιότητα των υλικών αυτών αποτελεί επίσης ένα μέρος της διαδικασίας πιστοποίησης τους [73]. Η πιο προφανής επιλογή περιβαλλοντικής καταπόνησης σχετίζεται με θερμοκρασιακές μεταβολές και μεταβολές υγρασίας καθώς επηρεάζουν τις μηχανικές, ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες των υλικών αυτών. Τα επιβατικά αεροσκάφη, στα οποία τα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας χρησιμοποιούνται κατά κόρον τα τελευταία χρόνια, κατά τη διάρκεια μίας πτήσης, εκτίθενται σε θερμοκρασιακές μεταβολές που κυμαίνονται από πολύ υψηλές μέχρι πολύ χαμηλές θερμοκρασίες καθώς και διαφορετικά ποσοστά υγρασίας. Πολλές μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί για την προσομοίωση αυτών των συνθηκών [74-80].

Τα πολεμικά αεροσκάφη από την άλλη, αντιμετωπίζουν διαφορετικά περιβάλλοντα από αυτά των πολιτικών. Πέραν των τυπικών κινδύνων που αντιμετωπίζουν από εξωτερικούς παράγοντες, φθορές που να σχετίζονται σε υψηλές θερμοκρασίες μπορούν να προέλθουν επίσης από φωτιές, κεραυνούς, υπερηχητικές ταχύτητες, καυσάερια τουρμπινών κλπ. [81].

Αν και οι επιπτώσεις των θερμοκρασιακών μεταβολών είναι πολύ σημαντικές για την συμπεριφορά των συνθέτων υλικών, μεγαλύτερο βάρος στις ερευνητικές δραστηριότητες έχει δοθεί στην επίδραση της έκθεσης σε περιβάλλοντα υψηλής υγρασίας. Έχει αποδειχθεί ότι η υγρασία σε συνδυασμό με υψηλές θερμοκρασίες επηρεάζει τις μηχανικές ιδιότητες των πολυμερικών συνθέτων υλικών [82].

Πολλοί είναι οι μηχανισμοί γήρανσης που λαμβάνουν χώρα σε μία διαδικασία περιβαλλοντικής καταπόνησης συνθέτων υλικών. Κατά κανόνα χωρίζονται σε φυσικούς μηχανισμούς, χημικούς μηχανισμούς και μηχανισμούς επιβολής τάσης [83].

Οι φυσικοί μηχανισμοί γήρανσης εμφανίζονται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης, όπου το υλικό βρίσκεται σε κατάσταση μη ισορροπίας και αντιστέκεται σε μεταβολές έναντι της θερμοδυναμικής του ισορροπίας. Επηρεάζουν κυρίως ιδιότητες όπως είναι η μέγιστη αντοχή, το όριο διαρροής, η πυκνότητα, το ιξώδες, ο συντελεστής διάχυσης και η δυσθραυστότητα.

Οι χημικοί μηχανισμοί από την άλλη, αποτελούν μία μη αντιστρεπτή διαδικασία που περιλαμβάνει αντιδράσεις διάτμησης χημικών δεσμών, επιπρόσθετη δημιουργία σταυροδεσμών, διαδικασίες υδρόλυσης και οξειδωσης, αποπολυμερισμό και πλαστικοποίηση.

Τέλος, οι μηχανισμοί επιβολής τάσης, αποτελούν αντιστρεπτές και μη αντιστρεπτές διαδικασίες που παρατηρούνται στη μακροκλίμακα. Η μέθοδος του ερπυσμού και οι θερμομηχανικές κυκλικές δοκιμές, αποτελούν δύο χαρακτηριστικούς τρόπους αξιολόγησης της συμπεριφοράς των υλικών αυτών σε μηχανική φόρτιση υψηλών θερμοκρασιών μακροπρόθεσμα. Οι μηχανισμοί υποβάθμισης των ιδιοτήτων περιλαμβάνουν ρωγμάτωση της μήτρας, διαστρωματικές αποκολλήσεις, υποβάθμιση της διεπιφάνειας, αστοχία των ινών και ανελαστική παραμόρφωση. Σε πολλές περιπτώσεις, οι μηχανισμοί υποβάθμισης λόγω επιβολής τάσης εμφανίζονται μόνο μετά από εμφάνιση των φυσικών και χημικών μηχανισμών γήρανσης.

Η έκθεση των συνθέτων υλικών πολυμερικής μήτρας σε περιβάλλοντα υγρασίας περιλαμβάνει φαινόμενα διάχυσης. Η διαδικασία της διάχυσης μπορεί να είναι αντιστρεπτή ή μη αντιστρεπτή, και εξαρτάται από το μηχανισμό της υποβάθμισης που επικρατεί και τη φύση της μήτρας (πολική ή μη πολική), καθώς επίσης μπορεί να έχει θετική ή αρνητική επίδραση εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία. Η υποβάθμιση λόγω υδρόλυσης καθώς και οι εμφανιζόμενες μικρορωγμές αποτελούν μη αντιστρεπτούς μηχανισμούς. Η εμφάνιση εξογκωμάτων και η πλαστικοποίηση αποτελούν αντιστρεπτούς μηχανισμούς και εξαφανίζονται με τη διαδικασία της εκρόφησης υγρασίας. Ο συνδυασμός απορροφημένης υγρασίας και επιβολής

μηχανικών τάσεων οδηγεί σε μεταβολές στον τρόπο αστοχίας των υλικών αυτών λόγω της τροποποίησης του τρόπου μεταφοράς τάσεων από τη μήτρα στην ενισχυτική φάση ή / και σε αποκόλληση της ενισχυτικής φάσης από τη μήτρα. Έναν τρόπο θεωρητικής προσέγγισης της απορροφημένης υγρασίας αποτελεί η κινητική του τρόπου απορρόφησης των υλικών αυτών και κατά πόσο αυτή ακολουθεί ή όχι τον νόμο του Fick για τη διάχυση [84-90]. Σύμφωνα με τα παραπάνω, η πρόβλεψη του χρόνου λειτουργίας των συνθέτων υλικών εποξειδικής μήτρας που υπόκεινται σε περιβαλλοντική καταπόνηση αποτελεί πρόκληση, κυρίως λόγω των σύνθετων φυσικών, χημικών και θερμομηχανικών μηχανισμών που συμβαίνουν. Οι μηχανισμοί αυτοί, εξαρτώνται από το επίπεδο απορροφημένης υγρασίας, τις αντιδράσεις απορρόφησης που λαμβάνουν χώρα καθώς και το στάδιο του πολυμερισμού στο οποίο έχει φτάσει το τελικό προϊόν [84, 85].

Το ποσοστό απορροφημένης υγρασίας στο οποίο φτάνουν τα πολύστρωτα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας ενισχυμένα με ίνες άνθρακα εξαρτάται από το ποσοστό που απορροφούν οι ίνες και η μήτρα αντίστοιχα. Οι εποξειδικές ρητίνες που χρησιμοποιούνται σε αεροδιαστημικές εφαρμογές απορροφούν περίπου 5 – 6% κ.β. στο σημείο πλήρους κορεσμού. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την απορρόφηση ενός ποσοστού 1.5 – 1.8% κ.β. από το σύνθετο υλικό σε ένα κλάσμα όγκου περιεκτικότητας σε ενίσχυση 60% [91]. Ανάμεσα στις ιδιότητες που επηρεάζονται από το ποσοστό αυτό της υγρασίας είναι η αντοχή σε εφελκυσμό και το μέτρο ελαστικότητας [92], η διεπιφανειακή αντοχή [93] καθώς και το βέλος κάμψης [94].

Διαφορετική είναι η επίδραση της απορροφημένης υγρασίας στην θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, με τις περισσότερες μελέτες να αναφέρουν μείωση της τελευταίας λόγω της έκθεσης σε περιβάλλον αυξημένης υγρασίας [95, 96]. Αντίθετα, έχει παρατηρηθεί επίσης και αύξηση της, με το αποτέλεσμα αυτό να ερμηνεύεται λόγω της δέσμευσης μορίων υγρασίας μέσω δεσμών υδρογόνου [97]. Σύμφωνα με την τελευταία, [97], δημιουργούνται δύο είδη δεσμών μεταξύ των μορίων της μήτρας και αυτών της υγρασίας, οι τύπου I και τύπου II δεσμοί. Οι τύπου I δεσμοί, διαταράσσουν τις διαμοριακούς δεσμούς τύπου Van der Waals, αυξάνοντας έτσι την κινητικότητα των δεσμών δρώντας σαν πλαστικοποιητές και μειώνουν τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Οι δεσμοί τύπου II είναι υπεύθυνοι για την αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης δημιουργώντας ένα δευτερεύον δίκτυο σταυροδεσμών στο σημείο κορεσμού σε απορρόφηση υγρασίας της εποξειδικής ρητίνης.

Η χρήση μιας δεύτερης ενισχυτικής φάσης με απώτερο σκοπό τη δημιουργία υβριδικών συνθέτων υλικών με ενισχυμένες μακροσκοπικές ιδιότητες αποτελεί έναν τρόπο βελτίωσης της μακροπρόθεσμης συμπεριφοράς των υλικών αυτών. Οι ΝΣΑ, γνωστοί για την εξαιρετικά υδρόφοβη φύση τους αναμένεται να αποτρέψουν την υποβάθμιση τους σε περιβαλλοντική καταπόνηση [98, 99]. Ένα επίσης πολλά υποσχόμενο υλικό πλήρωσης αποτελούν και οι φυλλόμορφοι άργιλοι, η παρουσία των οποίων έχει αποδειχθεί ότι εμποδίζει την απορρόφηση υγρασίας των εποξειδικών μητρών [100].

Ειδικότερα οι ΝΣΑ, οι οποίοι αποτελούν και την φάση που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή, έχουν την ικανότητα να απορροφούν ή να συνεισφέρουν ηλεκτρόνια, κάτι που έχει σαν αποτέλεσμα την επίδρασή τους στην πυκνότητα των σταυροδεσμών της εποξειδικής ρητίνης. Έχει αναφερθεί επίσης ότι επηρεάζουν την υδροθερμική απόδοση, την διαστρωματική αποκόλληση και τις θερμομηχανικές ιδιότητες των συνθέτων υλικών [101]. Η επίδρασή τους στις τελευταίες, έχει αναφερθεί σε πολλές μελέτες τις τελευταίες δεκαετίες με αντιφατικά αποτελέσματα. Η διασπορά τους στην εποξειδική μήτρα επηρεάζει το μέτρο αποθήκευσης, το μέτρο απώλειας και τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης [102]. Μερικές αναφορές αναφέρουν επίδρασή τους στο μέτρο αποθήκευσης στην υαλώδη και στην ελαστική περιοχή λόγω των αλληλεπιδράσεων τους με την εποξειδική μήτρα, η οποίες μειώνουν την κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων και αυξάνουν τη θερμική σταθερότητα [103-109]. Επίσης έχει αναφερθεί και μείωση του μέτρου αποθήκευσης λόγω του σχηματισμού συσσωματωμάτων σε μεγάλα ποσοστά ανάμιξης [104, 109].

Αντιφατικά είναι τα αποτελέσματα και όσον αφορά τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, όπου έχει αναφερθεί μεταβολή της τιμής της. Μερικές αναφορές κάνουν λόγο για αύξηση αυτής λόγω μειωμένης κινητικότητας των δεσμών [104, 106, 109], και άλλες για μείωση λόγω μειωμένης πυκνότητας σταυροδεσμών [105, 110]. Επίσης έχει παρατηρηθεί το φαινόμενο διεύρυνσης της κορυφής του συντελεστή απώλειας σε περίπτωση χρήσης τροποποιημένων ΝΣΑ λόγω ομοιοπολικών δεσμών, προκαλώντας έτσι δευτερεύουσες περιοχές σταυροδεσμών στην εποξειδική μήτρα [109].

5.6.2 Πειραματική διαδικασία

Οι διαδικασίες της υδροθερμικής καταπόνησης και του θερμικού αιφνιδιασμού διεξήχθησαν κάτω από τις ίδιες συνθήκες με αυτές των νανοσυνθέτων υλικών.

Οι θερμικοί κύκλοι είχαν διάρκεια 2 ώρες και το θερμοκρασιακό εύρος ήταν μεταξύ των $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ και $+30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Το δοκίμιο που χρησιμοποιήθηκαν στη διαδικασία αυτή είχαν εγκλειστεί υδροστεγώς σε φιλμ nylon έτσι ώστε να μην έρθουν σε άμεση επαφή με το διάλυμα. Ο συνολικός αριθμός των κύκλων που πραγματοποιήθηκαν ήταν 100. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μετά από 30 και 50 κύκλους αντίστοιχα. Μετά το τέλος τους, μετρήθηκαν οι θερμομηχανικές ιδιότητες (για το συνολικό κύκλο των θερμικών κύκλων) καθώς και η διαστρωματική αντοχή των δοκιμίων (και για τους ενδιάμεσους αριθμούς κύκλων).

Η υδροθερμική καταπόνηση των δοκιμίων πραγματοποιήθηκε σε λουτρό απιονισμένου νερού σε θερμοκρασία $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Η συνολική διάρκεια παραμονής των δοκιμίων σε αυτό ήταν 716 ώρες, (περίπου 30 ημέρες). Ανά τακτά χρονικά διαστήματα τα δοκίμια εξάγονταν από το λουτρό, η περίσσεια του νερού απομακρύνονταν με απορροφητικό χαρτί, πραγματοποιούνταν ξήρανση τους σε κλίβανο στους $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ και ζυγίζονταν προσεκτικά για την μέτρηση της απορρόφησης υγρασίας τους. Η συμπεριφορά τους

ταυτοποιήθηκε με την εφαρμογή του δευτέρου νόμου του Fick για τη διάχυση. Μετά το τέλος της συνολικής διάρκειας της διαδικασίας υπολογίστηκαν οι θερμομηχανικές ιδιότητες των δοκιμίων. Τέλος, μετρήθηκε η διαστρωματική αντοχή τους σε δύο ενδιάμεσα στάδια, 165 και 284 ώρες αντίστοιχα καθώς και μετά το τέλος της διαδικασίας.

5.6.3 Αποτελέσματα / Ανάλυση

5.6.3.1 Απορρόφηση υγρασίας

Το σχετικό ποσοστό απορρόφησης υγρασίας $w[\%]$, υπολογίστηκε με βάση την αύξηση του βάρους των δοκιμίων σύμφωνα με την **Εξίσωση 5.5** [111].

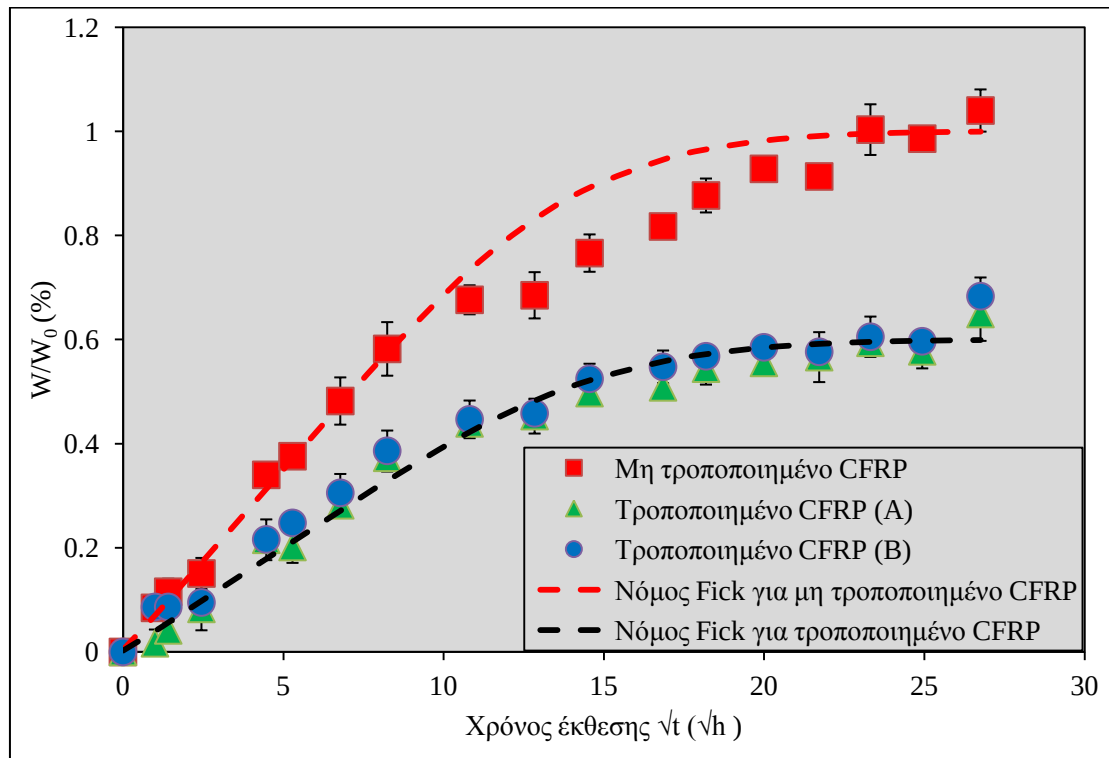
$$w = \frac{m_t - m_0}{m_0} * 100 \quad (5.5)$$

Όπου:

m_t : είναι το τελικό βάρος του δοκιμίου και

m_0 : είναι το αρχικό βάρος του δοκιμίου.

Τα αποτελέσματα της απορρόφησης υγρασίας φαίνονται στο παρακάτω **Γράφημα 5.7**.



Γράφημα 5.7 Απορρόφηση υγρασίας για τα τροποποιημένα και μη CFRP και εφαρμογή του δευτέρου νόμου του Fick

Στο **Γράφημα 5.7** απεικονίζεται η απορρόφηση υγρασίας των τριών ειδών συνθέτων υλικών σαν συνάρτηση της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου έκθεσης. Το σημείο κορεσμού και των τριών συστημάτων επήλθε περίπου την ίδια χρονική στιγμή (περίπου μετά από 400 ώρες έκθεσης), αλλά για τα σύνθετα υλικά με τροποποιημένη μήτρα το σημείο βρίσκεται σε σημαντικά χαμηλότερα σημεία απορρόφησης. Γενικά μιλώντας, η συμπεριφορά των συνθέτων υλικών ενισχυμένων με ανθρακονήματα, παρουσιάζει σαφώς βελτιωμένη συμπεριφορά σε σχέση με τα νανοσύνθετα υλικά που παρουσιάστηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο. Αυτό οφείλεται στην ύπαρξη της ενισχυτικής φάσης των ινών, οι οποίες αποτελούν μία ισχυρά υδρόφοβη φάση και η παρουσία τους περιορίζει το κλάσμα όγκου της εποξειδικής ρητίνης η οποία απορροφά μεγαλύτερο ποσοστό υγρασίας.

Το σημείο κορεσμού για τα μη τροποποιημένα σύνθετα υλικά βρίσκεται στο 1% κ.β. ενώ για τα τροποποιημένα με ΝΣΑ βρίσκεται στο 0.6%, τιμές που βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με τη βιβλιογραφία [112].

Πολλοί είναι οι παράγοντες που μπορεί να επηρεάσουν το ποσοστό απορροφημένης υγρασίας των εποξειδικών ρητινών όπως: η πυκνότητα των σταυροδεσμών του πολυμερικού δικτύου της ρητίνης, η μορφολογία, η χημική συγγένεια του υπό έκθεση υλικού και του διεισδυτικού μέσου κλπ. Πολλές έρευνες έχουν επικεντρωθεί στην μελέτη νανοσυνθέτων υλικών ενισχυμένων με διάφορα είδη φυλλόμορφων αργίλων σε νανοδιάστασεις [113-115]. Η επίδραση της απορρόφησης υγρασίας σε τέτοιου είδους υλικά

εξαρτάται επίσης από την διεπιφανειακή σύνδεση μεταξύ της μήτρας και της ενίσχυσης καθώς επίσης και από τη φύση των εγκλεισμάτων. Όσο πιο υδρόφιλη είναι η φύση των εγκλεισμάτων, τόσο μεγαλύτερο είναι το τόσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό υγρασίας που απορροφάται. Επίσης, μία ασθενής διεπιφανειακή σύνδεση μεταξύ της μήτρας και της ενίσχυσης προϋποθέτει την δημιουργία πόρων στη διεπιφάνεια και την μετανάστευση μορίων νερού ή απορροφητικού υγρού σε αυτή. Στην περίπτωση μας, η ενισχυτική φάση που χρησιμοποιήθηκε, σε συνδυασμό με τη παρουσία των ινών άνθρακα αποτέλεσε μία ισχυρά υδρόφοβη φάση με αποτέλεσμα να προστατεύσει το τελικό υλικό από την υγρασία. Μπορεί να υποθεθεί ότι η παρουσία ΝΣΑ σε μήτρα εποξειδικής ρητίνης επιβραδύνει τις διαμοριακές κινήσεις των σταυροδεσμών της πολυμερικής μήτρας. Αυτό έχει σαν συνέπεια την δημιουργία μίας πιο συμπαγούς δομής του πολυμερούς με μικρότερο όγκο κενών λόγω της διευθέτησης στο χώρο των ΝΣΑ που έχουν την τάση να διατάσσονται στον ελεύθερο χώρο του πολυμερικού δικτύου [116, 117].

Η συμπεριφορά που περιγράφεται παραπάνω υποδηλώνει την επικράτηση ενός μηχανισμού διάχυσης για την απορρόφηση υγρασίας και την εφαρμογή του νόμου του Fick για τη διάχυση [116]. Η χρήση του δευτέρου νόμου του Fick, **Εξίσωση 5.6** κάτω, χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση των αποτελεσμάτων.

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2 W}{\partial a^2} \quad (5.6)$$

Όπου:

D : είναι ο συντελεστής διάχυσης

W : είναι το απορροφημένο ποσοστό υγρασίας

t : είναι ο χρόνος παραμονής στο λουτρό

a : είναι το πάχος του δοκιμίου

Η αναλυτική λύση της **Εξίσωσης 5.6** περιγράφεται από την **Εξίσωση 5.7**.

$$W(t) = W_{\infty} - \frac{2(W_{\infty} - W_0)}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{[1 - (-1)^k]^2}{k^2} \exp\left[-\left(\frac{\pi k}{a}\right)^2 Dt\right] \quad (5.7)$$

Όπου:

W_0 : είναι το αρχικό ποσοστό υγρασίας (μηδενική τιμή)

W_{∞} : είναι το ποσοστό υγρασίας στο σημείο κορεσμού

Το αρχικό ποσοστό απορρόφησης υγρασίας των δοκιμίων λήφθηκε ως 0% ενώ το σημείο κορεσμού τους

προσδιορίστηκε πειραματικά. Στο αρχικό στάδιο της διαδικασίας απορρόφησης, και σύμφωνα με το νόμο του Fick, η διαδικασία διάχυσης μπορεί να περιγραφεί από τη ακόλουθη **Εξίσωση 5.8** [117].

$$W = \frac{4W_{\infty}}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Dt}{a^2} \right)^{1/2} \quad (5.8)$$

Ο συντελεστής διάχυσης όλων των συστημάτων υπολογίστηκε από την αρχική κλίση της καμπύλης του ποσοστού απορροφημένης υγρασίας συναρτήσει της τετραγωνική ρίζας του χρόνου σύμφωνα με την **Εξίσωση 5.9**.

$$D = slope^2 \frac{\pi a^2}{16W_{\infty}^2} \quad (5.9)$$

Ο συντελεστής διάχυσης για τα μη τροποποιημένα σύνθετα υλικά υπολογίστηκε στα 0.0051 mm²/h ενώ για τα τροποποιημένα στα 0.0046 mm²/h. Οι τιμές αυτές είναι σε συμφωνία με τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία [117]. Αξίζει να σημειωθεί ότι η θεωρητική προσέγγιση των αποτελεσμάτων με το δεύτερο νόμο του Fick για τη διάχυση προσομοιάζει σε μεγάλο βαθμό τα πειραματικά αποτελέσματα. Τέλος σημειώνεται ότι οι δύο συνθήκες διασποράς ΝΣΑ στην εποξειδική μήτρα δεν επηρέασαν σε μεγάλο βαθμό τη συμπεριφορά τους όσον αφορά την απορρόφηση υγρασίας, αποτέλεσμα που είναι σε συμφωνία και με τη συμπεριφορά των νανοσυνθέτων υλικών που περιγράφηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο, βελτίωσαν όμως σημαντικά τη συμπεριφορά τους σε σχέση με τα μη τροποποιημένα σύνθετα υλικά.

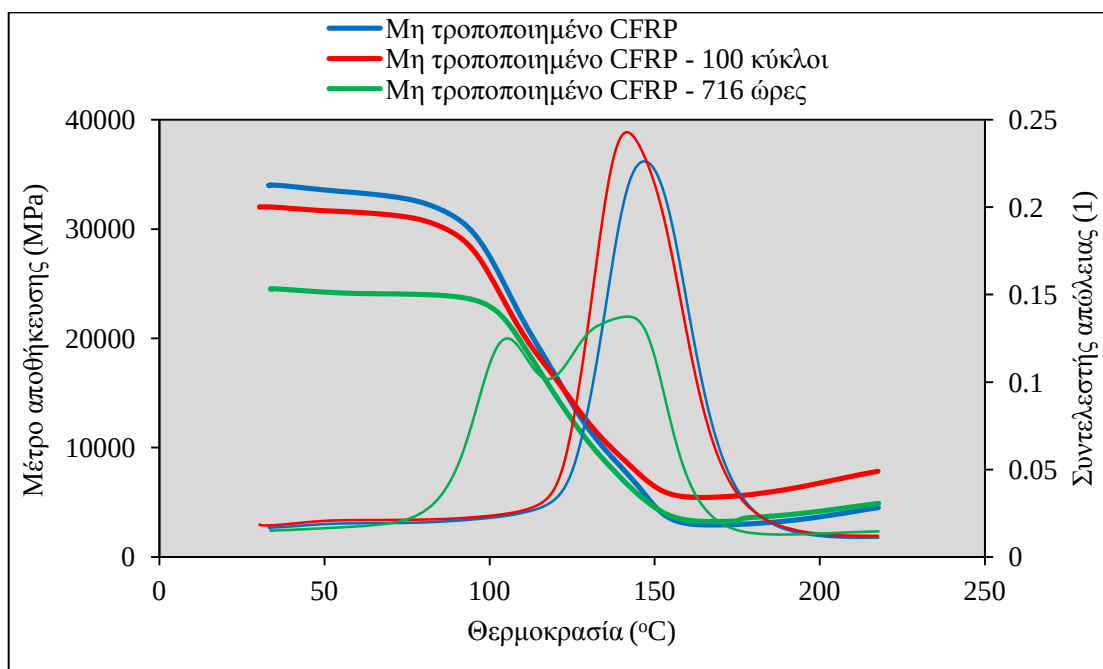
5.6.3.2 Δυναμική Μηχανική Ανάλυση (DMA)

Στα **Γραφήματα 5.8 – 5.10** απεικονίζονται τα μέτρα αποθήκευσης και οι συντελεστές απώλειας για τα τροποποιημένα και μη πολύστρωτα σύνθετα υλικά πριν και μετά από τους θερμικούς κύκλους και την υδροθερμική καταπόνηση.

Όπως φαίνεται από το **Γράφημα 5.8** οι θερμικοί κύκλοι μείωσαν το μέτρο αποθήκευσης περίπου κατά 6 % στην υαλώδη περιοχή, ενώ αύξησαν την τιμή του κατά 95 % στην ελαστική περιοχή. Αυτό εξηγείται από την εναλλαγές θερμοκρασίας οι οποίες προκαλούν ένα είδος «σκληρυνσης», (hardening effect), στο υλικό. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης παρέμεινε σχεδόν ανεπηρέαστη με μία μικρή μείωση της τάξεως των 5 °C. Αυτή η μείωση σχετίζεται με την περιορισμένη κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων και των μορίων εξαιτίας της σκληρυνσης. Η υδροθερμική καταπόνηση των δοκιμών οδήγησε σε μεγαλύτερη μείωση του μέτρου αποθήκευσης στην υαλώδη περιοχή κατά 28 % περίπου, ενώ το μέτρο αποθήκευσης στην ελαστική περιοχή παρέμεινε ανεπηρέαστο από τις συνθήκες της διαδικασίας υποβάθμισης. Το γεγονός αυτό εξηγείται από την πλαστικοποίηση που ενδεχομένως προκλήθηκε στην

εποξειδική μήτρα λόγω της απορρόφησης υγρασίας, η οποία οδήγησε στη φυσική υποβάθμιση της.

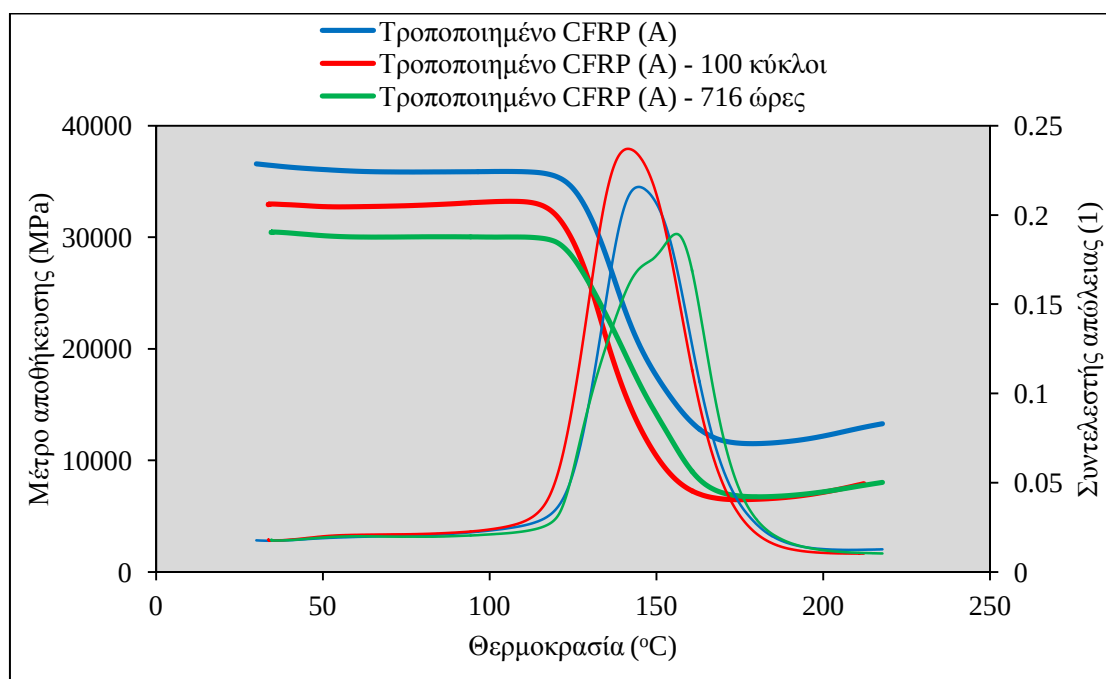
Όσον αφορά το συντελεστή απώλειας, παρατηρείται το φαινόμενο της διαπλάτυνσης της κορυφής του μέτρου του στο σημείο χαλάρωσης του υλικού, με της εμφάνιση μιας δεύτερης κορυφής σε χαμηλότερη θερμοκρασία από αυτή της υαλώδους μετάπτωσης. Αυτός ο διαχωρισμός της κορυφής αποτελεί ένδειξη ότι στην υαλώδη περιοχή υπάρχει μία δεύτερη περιοχή πλαστικοποίησης του υλικού, η οποία συνδέεται με την ύπαρξη ανομοιογενών περιοχών στο υλικό που προκλήθηκαν στο σύστημα από την συνύπαρξη μικροδομικών πλαστικοποιημένων περιοχών λόγω της απορρόφησης υγρασίας [112, 118-120]. Η μορφή της κορυφής του συντελεστή απώλειας μπορεί επίσης να επηρεαστεί από διαφόρους άλλους λόγους όπως: αντιδράσεις μεταξύ των μορίων της απορροφημένης υγρασίας και αυτών της μήτρας, διαδικασίες υδρόλυσης καθώς και καταστροφή δεσμών ή ύπαρξη μικρορωγμών στο δείγμα [121].



Γράφημα 5.8 Μέτρο αποθήκευσης και συντελεστής απώλειας για τα μη τροποποιημένα σύνθετα υλικά μετά από θερμική και υδροθερμική καταπόνηση

Τα αποτελέσματα για τα τροποποιημένα σύνθετα υλικά απεικονίζονται στα **Σχήματα 5.9** και **5.10**. όπως φαίνεται, υπάρχει διαφορετική απόκριση των δύο συστημάτων στις διαδικασίες υποβάθμισης συγκριτικά με τα μη τροποποιημένα συστήματα. Και στις δύο περιπτώσεις των τροποποιημένων συνθέτων παρατηρείται υποβάθμιση του μέτρου αποθήκευσης κατά 7 % μετά τους θερμικούς κύκλους και κατά 10 % μετά την υδροθερμική καταπόνηση στην υαλώδη περιοχή. Η απόκριση του συνθέτου υλικού (Α), η τροποποιημένη μήτρα του οποίου παρουσιάζει καλύτερη συμπεριφορά σε θραυστομηχανικές ιδιότητες, καταδεικνύει ελαφρώς καλύτερη συμπεριφορά στην υαλώδη περιοχή, ενώ στην ελαστική παρατηρείται

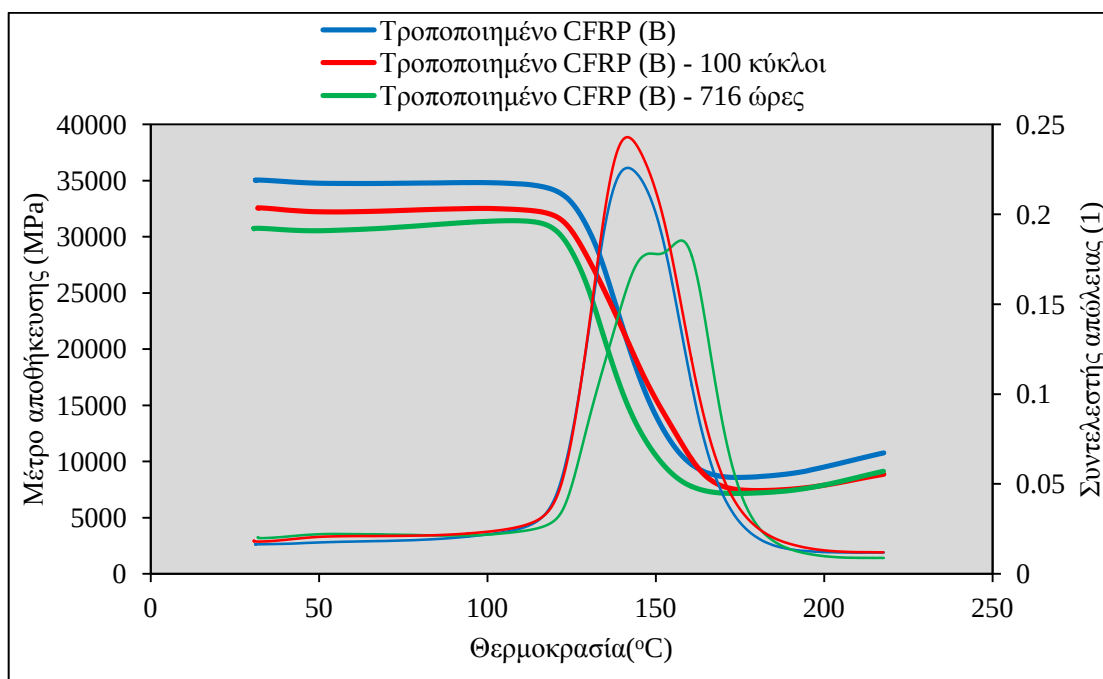
υποβάθμιση σε σχέση με το μη εκτεθειμένο σύστημα και στις δύο περιπτώσεις. Στη περίπτωση αυτή η μείωση δεν επηρεάζεται ούτε από την διαδικασία υποβάθμισης, ούτε από την διαδικασία ενίσχυσης της μήτρας. Χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι και τα δύο τροποποιημένα συστήματα διατηρούν την δυσκαμψία τους σε υψηλότερες τιμές θερμοκρασίας σε σχέση με το μη τροποποιημένο σύστημα. Η ιδιότητα αυτή φαίνεται να μην επηρεάζεται ούτε από τις δύο διαδικασίες υποβάθμισης καθώς παρατηρείται διατήρηση υψηλής τιμής του μέτρου αποθήκευσης σε θερμοκρασία υψηλότερη από αυτή του μη τροποποιημένου συστήματος.



Γράφημα 5.9 Μέτρο αποθήκευσης και συντελεστής απώλειας για τα τροποποιημένα σύνθετα υλικά (A) μετά από θερμική και υδροθερμική καταπόνηση

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης παρέμεινε ανεπηρέαστη από τη διαδικασία των θερμικών κύκλων, ενώ η ίδια συμπεριφορά με αυτή των μη τροποποιημένων συνθέτων παρατηρείται μετά την υδροθερμική καταπόνηση. Η διαπλάτυνση στην καμπύλη του συντελεστή απώλειας παρατηρείται ξανά, αλλά σε υψηλότερες θερμοκρασίες και με μικρότερη ένταση. Η συμπεριφορά αυτή συνδέεται άμεσα με το ποσοστό απορρόφησης υγρασίας που παρουσίασαν τα μελετώμενα συστήματα, με τα τροποποιημένα να φτάνουν σε εμφανώς χαμηλότερες τιμές. Η παρουσία της διαπλάτυνσης της κορυφής του συντελεστή απώλειας σε υψηλότερο εύρος θερμοκρασιών συσχετίζεται με το γεγονός ότι η υποβάθμιση των συνθέτων υλικών με τροποποιημένη μήτρα παρουσιάζεται σε εμφανώς μεγαλύτερες τιμές θερμοκρασίας. Έτσι η πιθανή ύπαρξη δευτερευόντων πλαστικοποιημένων περιοχών που επηρεάζουν το φαινόμενο αυτό, στην περίπτωση των συνθέτων υλικών με τροποποιημένη μήτρα θα είναι λιγότερες λόγω μειωμένης

απορρόφησης υγρασίας, προκαλούν την διαπλάτυνση αυτή σε υψηλότερες τιμές θερμοκρασίας.



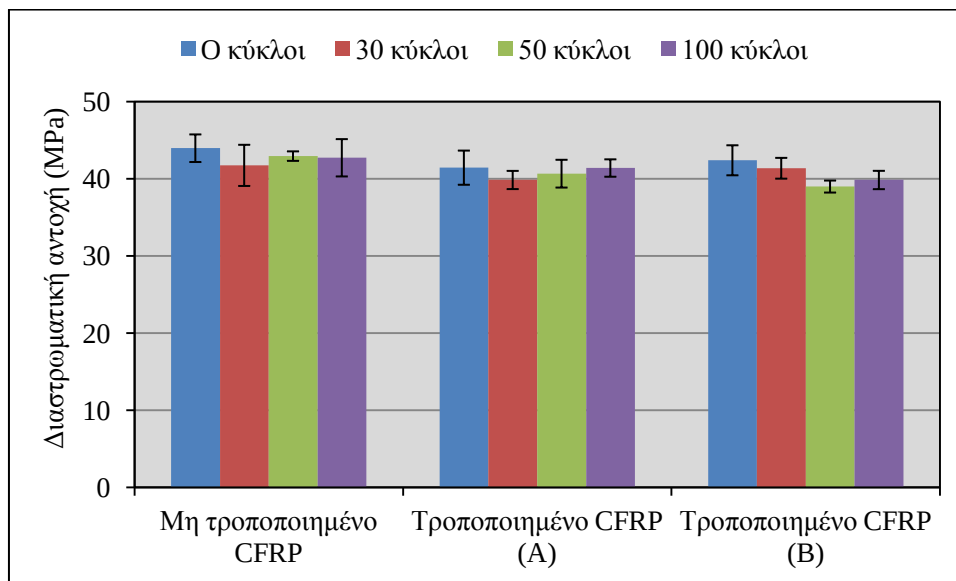
Γράφημα 5.10 Μέτρο αποθήκευσης και συντελεστής απώλειας για τα τροποποιημένα σύνθετα υλικά (B) μετά από θερμική και υδροθερμική καταπόνηση

5.6.3.3 Interlaminar Shear Strength (ILLS)

Θερμικός αιφνιδιασμός

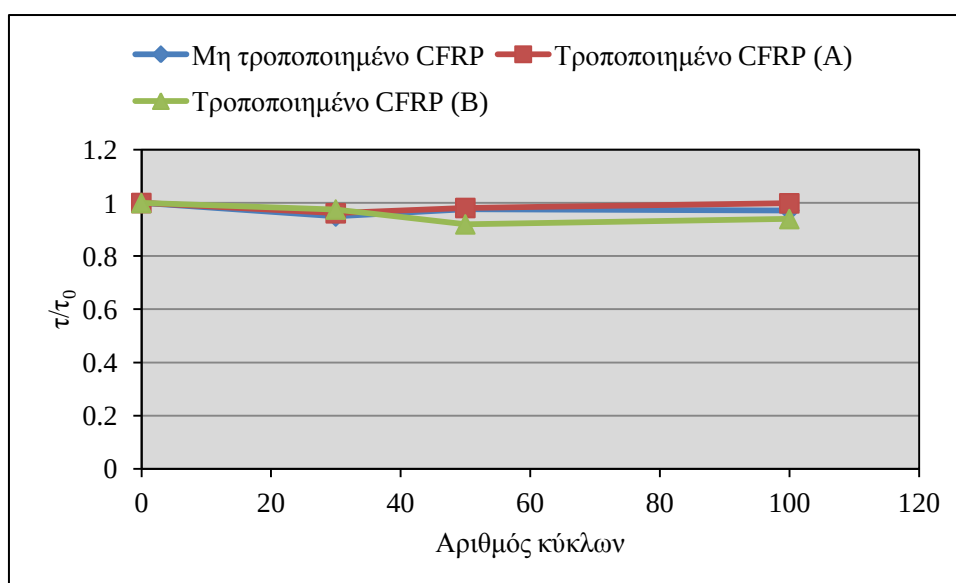
Στο **Γράφημα 5.11** απεικονίζεται η διαστρωματική αντοχή των δοκιμών μετά από διαφόρους κύκλους θερμικού αιφνιδιασμού. Όπως έχει προαναφερθεί, τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη διαδικασία υποβάθμισης είχαν εγκλειστεί υδροστεγώς προκειμένου να μην έρθουν σε άμεση επαφή με το διεισδυτικό μέσο και η απορρόφηση του να μην επηρεάσει τα αποτελέσματα.

Το πρώτο συμπέρασμα που εξάγεται από το γράφημα είναι ότι η τροποποίηση της μήτρας του πολύστρωτου συνθέτου υλικού δεν επηρέασε την διαστρωματική αντοχή των δοκιμών όπως και οι δύο διαδικασίες διασποράς των ΝΣΑ που χρησιμοποιήθηκαν. Το γεγονός αυτό πιθανόν να οφείλεται στην πολύ καλή συνένωση των στρώσεων ανθρακονημάτων που χρησιμοποιήθηκαν και την επίτευξη βέλτιστης διαβροχής τους λόγω της υψηλής πίεσης που εφαρμόστηκε κατά την διαδικασία παρασκευής των υλικών.



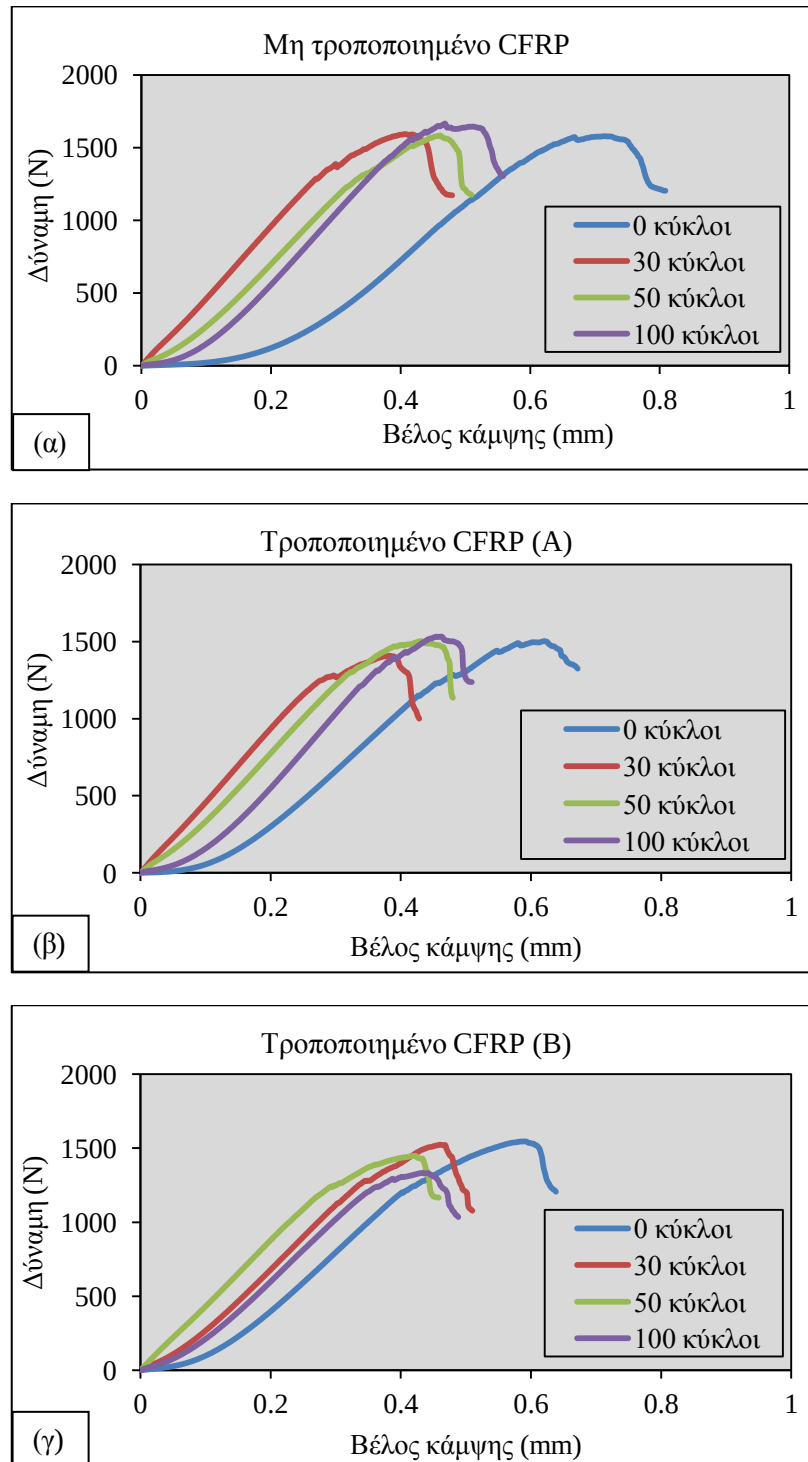
Γράφημα 5.11 Διαστρωματική αντοχή για όλα τα μελετώμενα συστήματα πριν και μετά τους διαφόρους κύκλους θερμικού αιφνιδιασμού

Επιπλέον, είναι προφανές ότι οι θερμικοί κύκλοι δεν επηρέασαν την τιμή της διαστρωματικής αντοχής των συστημάτων που μελετήθηκαν και όποια διαφορά παρατηρείται βρίσκεται εντός του πειραματικού σφάλματος των μετρήσεων. Ειδικότερα, η πτώση που επήλθε στην τιμή της διαστρωματικής αντοχής των μη τροποποιημένων συστημάτων ήταν της τάξεως του 3 %, για το τροποποιημένο σύστημα (A) ήταν της τάξεως του 0.1 % ενώ για το τροποποιημένο σύστημα (B) ήταν της τάξεως του 6 %.



Γράφημα 5.12 Κανονικοποιημένη διαστρωματική αντοχή για όλα τα μελετώμενα συστήματα πριν και μετά τους διαφόρους κύκλους θερμικού αιφνιδιασμού

Το παραπάνω φαίνεται καλύτερα στο **Γράφημα 5.12**, όπου απεικονίζεται η κανονικοποιημένη τιμή της διαστρωματικής αντοχής όλων το συστημάτων συναρτήσει του αριθμού των θερμικών κύκλων.



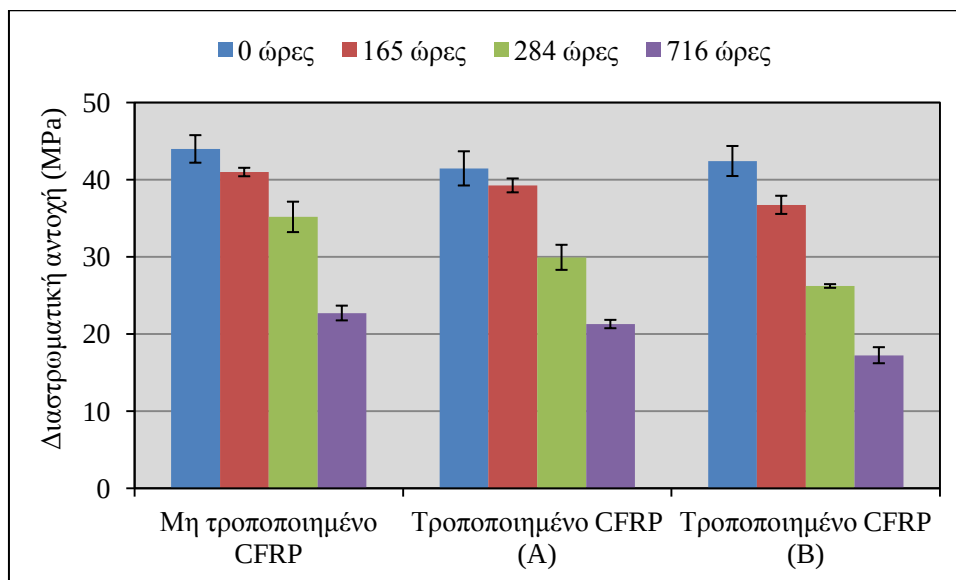
Γράφημα 5.13 Βέλος κάμψης για (α) τα μη τροποποιημένα CFRP, (β) για τα τροποποιημένα CFRP (A) και (γ) για τα τροποποιημένα CFRP (B), πριν και μετά τους διαφόρους κύκλους θερμικού αιφνιδιασμού

Το αποτέλεσμα αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με την καλύτερη συμπεριφορά του συστήματος αυτού σε θερμομηχανική καταπόνηση, την καλύτερη συμπεριφορά της μήτρα σε θραυστομηχανικές ιδιότητες [57] καθώς και την ελαφρώς καλύτερη συμπεριφορά του σε απορρόφηση υγρασίας.

Οι θερμικοί κύκλοι έχει αναφερθεί ότι αυξάνουν την κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων, κάτι που έχει σαν συνέπεια την αύξηση των σταυροδεσμών κάνοντας πιο ψαθυρή τη μήτρα. Η ψαθυροποίηση αυτή έχει άμεσο αντίκτυπο και στη μείωση του βέλους κάμψης των υλικών στο οποίο εμφανίζεται το μέγιστο φορτίο. Η ενέργεια που αποδίδεται στα συστήματα κατά τη διάρκεια των θερμικών κύκλων πιθανώς να έχει αντίκτυπο σε δευτερεύοντα φαινόμενα σκλήρυνσης, (post curing phenomena), και τοπικές χημικές αντιδράσεις μπορεί να λάβουν χώρα, φαινόμενα που βελτιώνουν την συμπεριφορά των συνθέτων μακροπρόθεσμα.

Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι το βέλος κάμψης των δοκιμίων στο οποίο παρατηρήθηκε το μέγιστο φορτίο μειώθηκε σημαντικά, **Γράφημα 5.13** πάνω, χωρίς να επέλθει μείωση της τιμής του φορτίου. Η μέγιστη τιμή αυτού παρατηρήθηκε κοντά στα 1500 N και όποιες διαφορές παρατηρούνται δεν επηρεάζουν την τιμή της διαστρωματικής αντοχής καθώς σε αυτή παίζουν σημαντικό ρόλο οι διαστάσεις των δοκιμίων. Το παραπάνω επιβεβαιώνει την εικασία ότι τα υλικά μετά το πέρας των θερμικών κύκλων γίνονται πιο δύσκαμπτα λόγω των φαινομένων που αναφέρονται παραπάνω.

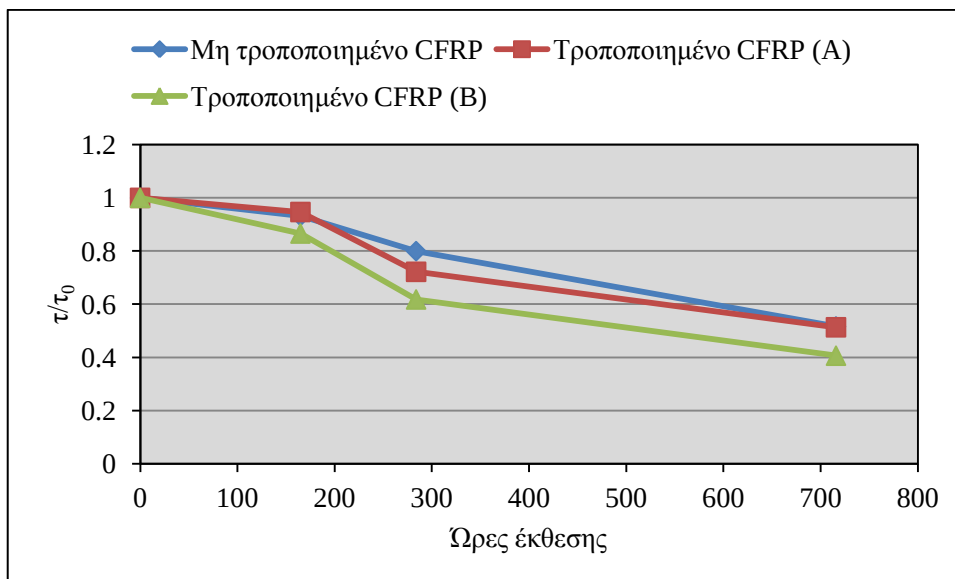
Υδροθερμική καταπόνηση



Γράφημα 5.14 Διαστρωματική αντοχή για όλα τα μελετώμενα συστήματα πριν και μετά τις διάφορες ώρες έκθεσης σε υδροθερμική καταπόνηση

Τα αποτελέσματα είναι σε μεγάλο βαθμό διαφορετικά για τα δοκίμια που υποβαθμίστηκαν υδροθερμικά.

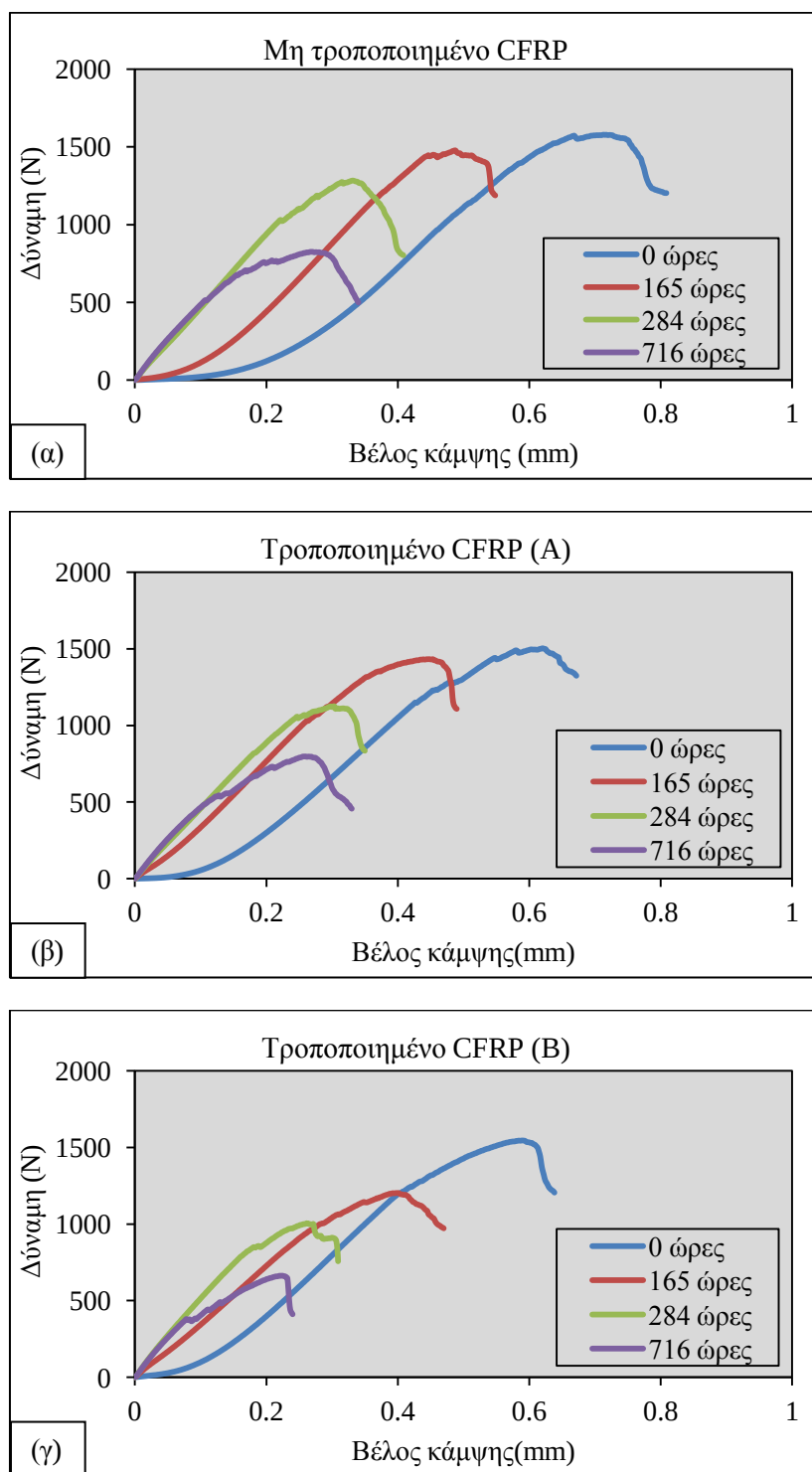
Τα αποτελέσματα για την διαστρωματική αντοχή τους μετά τις διάφορες ώρες υδροθερμικής καταπόνησης απεικονίζονται στο **Γράφημα 5.14**. Όπως φαίνεται και από τις μέγιστες τιμές των ραβδογραμμάτων, η μεγαλύτερη διάρκεια έκθεσης επέφερε και μεγαλύτερη πτώση της μελετώμενης ιδιότητας. Συγκεκριμένα, η πτώση της διαστρωματικής αντοχής για το μη τροποποιημένο σύστημα έφτασε το -48% , για το τροποποιημένο σύστημα (A) έφτασε στην ίδια τιμή, -48% ενώ για το τροποποιημένο σύστημα (B) έφτασε το -60% .



Γράφημα 5.15 Κανονικοποιημένη διαστρωματική αντοχή για όλα τα μελετώμενα συστήματα πριν και μετά τις διάφορες ώρες έκθεσης σε υδροθερμική καταπόνηση

Το τελευταίο απεικονίζεται καλύτερα στο **Γράφημα 5.15**, όπου αποτυπώνεται η κανονικοποιημένη τιμή της διαστρωματικής αντοχής όλων των συστημάτων συναρτήσει του χρόνου έκθεσης. Η συμπεριφορά αυτή συνδέεται άμεσα με την απορρόφηση υγρασίας των συστημάτων η οποία μπορεί να προκαλέσει μείωση της διεπιφανειακής αντοχής μεταξύ της μήτρας και της ενίσχυσης οδηγώντας έτσι στη δημιουργία πορώδους και στην ροή υγρασίας μέσω τριχοειδών φαινομένων. Επίσης, η υποβάθμιση της σύνδεσης της μήτρας και της ενίσχυσης και η πιθανή καταστροφή ή μείωση της αντοχής της ενίσχυσης, είναι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν την τελική τιμή της διαστρωματικής αντοχής. Οι διαφορές στο συντελεστή θερμικής διαστολής της μήτρας και της ενίσχυσης μπορεί να οδηγήσουν σε παραμένουσες τάσεις στη διεπιφάνεια των συνιστωσών φάσεων με άμεσο αντίκτυπο στις ιδιότητες τους. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε μεγαλύτερο βαθμό αποκολλήσεων μήτρας και ενίσχυσης με άμεση πτώση της τιμής της διαστρωματικής αντοχής, καθώς η τιμή της ιδιότητας αυτής εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την αντοχή της διεπιφάνειας μήτρας και ενίσχυσης. Χαμηλή τιμή διεπιφανειακής αντοχής προωθεί τις διαστρωματικές αποκολλήσεις οδηγώντας σε έναρξη ρωγμών μεταξύ των στρώσεων σε πολύστρωτα

σύνθετα υλικά [122].



Γράφημα 5.16 Βέλος κάμψης για (α) τα μη τροποποιημένα CFRP, (β) για τα τροποποιημένα CFRP (A) και (γ) για τα τροποποιημένα CFRP (B), πριν και μετά τις διάφορες ώρες έκθεσης σε υδροθερμική καταπόνηση

Όσον αφορά τα αποτελέσματα για το βέλος κάμψης των δοκιμίων, τα αποτελέσματα είναι διαφορετικά συγκρινόμενα με αυτά των θερμικών κύκλων. Όπως φαίνεται στο **Γράφημα 5.16**, όσο μεγαλύτερη η διάρκεια έκθεσης, τόσο μεγαλύτερη μείωση του βέλους κάμψης επήλθε. Τέλος, η τιμή της μέγιστης δύναμης ακολουθεί την ίδια τάση με αυτή του βέλους κάμψης καθώς όσο η διαδικασία μεταβαίνει σε μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα, τόσο μεγαλύτερη μείωση της μέγιστης τιμής της παρατηρείται. Τα αποτελέσματα βρίσκονται ξανά σε συμφωνία με αυτά της απορρόφησης υγρασίας καθώς το απορροφημένο νερό δρα σαν πλαστικοποιητής υποβαθμίζοντας τις ιδιότητες του υλικού.

5.7 Συμπεράσματα κεφαλαίου

Σκοπός του κεφαλαίου αυτού ήταν η κατασκευή πολύστρωτων συνθέτων υλικών πολυμερικής μήτρας (ενισχυμένη ή μη με ΝΣΑ) και ενίσχυσης ανθρακονημάτων. Σαν ενισχυμένες πολυμερικές μήτρες χρησιμοποιήθηκαν οι τροποποιημένες εποξειδικές ρητίνες που παρασκευάστηκαν κατά τη διάρκεια του προηγούμενου σταδίου. Από τα πολύστρωτα αυτά πάνελ εξήχθησαν δοκίμια των οποίων μελετήθηκαν οι ιδιότητες δυναμικής μηχανικής ανάλυσης, η διαστρωματική αντοχή τους και η αντίστασή τους σε διαστρωματική θραύση με την επιβολή δύο τύπων φόρτισης. Εκ των υστέρων, σειρές δοκιμών υποβλήθηκαν σε διαφόρους κύκλους θερμικού αιφνιδιασμού και υδροθερμική καταπόνησης. Με το πέρας αυτών μετρήθηκε η απορρόφηση υγρασίας τους και η συμπεριφορά τους ταυτοποιήθηκε με την εφαρμογή του δευτέρου νόμου του Fick για τη διάχυση. Τέλος μελετήθηκαν εκ νέου οι θερμομηχανικές ιδιότητες και η διαστρωματική αντοχή τους και πώς αυτές επηρεάζονται από τις δύο διαδικασίες υποβάθμισης.

Σαν γενικό συμπέρασμα μπορούμε να πούμε ότι η προσθήκη ενισχυτικής φάσης για την παρασκευή υβριδικών πολύστρωτων συνθέτων υλικών επηρέασε με διαφορετικό τρόπο τις μετρούμενες ιδιότητες. Όσον αφορά τις ιδιότητες διαστρωματικής αντοχής και διαστρωματικής θραύσης, παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη ΝΣΑ δεν επηρέασε σημαντικά τις ιδιότητες αυτές, οι οποίες φαίνεται να καθορίστηκαν σε μεγάλο βαθμό από τον τρόπο κατασκευής των υλικών. Συγκριτικά με παλαιότερες μελέτες των συγκεκριμένων υλικών, η μέγιστη διαστρωματική αντοχή αυτών επετεύχθη ακόμα και για το σύνθετο υλικό με μη τροποποιημένη μήτρα. Αντίθετα, η μελέτη των θερμομηχανικών ιδιοτήτων κατέδειξε το γεγονός ότι υπάρχει δυνατότητα βελτιστοποίησης των ιδιοτήτων αυτών με την προσθήκη της ενισχυτικής φάσης.

Πιο συγκεκριμένα, η τροποποίηση της πολυμερικής μήτρας οδήγησε σε σημαντική βελτίωση του μέτρου αποθήκευσης τόσο στην υαλώδη όσο και στην ελαστική περιοχή του θερμοκρασιακού εύρους των τελικών υλικών ενώ παρατηρήθηκε μικρή μείωση στην θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Σημαντική ήταν επίσης η διεύρυνση της θερμοκρασίας θερμικής σταθερότητας των δοκιμίων κατά 40 °C που παρατηρήθηκε με την ενίσχυση της πολυμερικής μήτρας με ΝΣΑ.

Στη διαστρωματική αντοχή των τροποποιημένων δοκιμίων δεν παρατηρήθηκε σημαντική μεταβολή της αντοχής τους με την προσθήκη της ενισχυτικής φάσης συγκριτικά με αυτή των δοκιμίων με μη τροποποιημένη πολυμερική μήτρα, με την κυριότερη διαφορά να παρατηρείται στο βέλος κάμψης στο οποίο παρατηρήθηκε η μέγιστη τιμή του φορτίου. Συγκεκριμένα, για τα υβριδικά πολύστρωτα υλικά η μέγιστη τιμή του φορτίου παρατηρήθηκε σε μικρότερο βέλος κάμψης κάτι που αποδεικνύει ότι η προσθήκη των ΝΣΑ οδήγησε σε πιο δύσκαμπτα υλικά. Αντίθετα, στην αντίσταση σε διαστρωματική αποκόλληση των υβριδικών συνθέτων υλικών παρατηρήθηκε σημαντική βελτίωση, ιδιαίτερα στον δεύτερο τρόπο επιβολής φορτίου η αύξηση της αντίστασης τους έφτασε το 27%.

Η έκθεση των δοκιμίων σε θερμικό αιφνιδιασμό και υδροθερμική καταπόνηση οδήγησε σε υποβάθμιση των θερμομηχανικών ιδιοτήτων και της διαστρωματικής τους αντοχής η οποία ήταν ανάλογη του χρόνου έκθεσης. Συγκεκριμένα, η υποβάθμιση που παρατηρήθηκε λόγω της υδροθερμικής καταπόνησης κατέδειξε σημαντική μείωση των δύο μελετώμενων ιδιοτήτων ενώ η μείωση που παρατηρήθηκε λόγω του θερμικού αιφνιδιασμού ήταν μικρότερης έκτασης.

Τέλος, σημαντική ήταν η μεταβολή που παρατηρήθηκε στο ποσοστό απορρόφησης υγρασίας με την προσθήκη της ενισχυτικής φάσης και πιο συγκεκριμένα παρατηρήθηκε μείωση της απορροφημένης υγρασίας κατά 40%. Η συμπεριφορά των δοκιμίων σε απορρόφηση υγρασίας ταυτοποιήθηκε επιτυχώς με την εφαρμογή του δευτέρου νόμου του Fick για τη διάχυση.

5.8 Βιβλιογραφία κεφαλαίου

- [1] Chalmers DW. The Potential for the use of composite materials in marine structures. *Marine Structures*. 1994;7(2–5):441-56.
- [2] Junhou P, Sheno RA. Examination of key aspects defining the performance characteristics of out-of-plane joints in FRP marine structures. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 1996;27(2):89-103.
- [3] Dodkins AR, Sheno RA, Hawkins GL. Design of joints and attachments in FRP ships' structures. *Marine Structures*. 1994;7(2–5):365-98.
- [4] Bergan PG, Buene L, Echtermeyer AT, Hayman B. Assessment of FRP sandwich structures for marine applications. *Marine Structures*. 1994;7(2–5):457-73.
- [5] Gabler M, Knippers J. Improving fail-safety of road bridges built with non-ductile fibre composites. *Construction and Building Materials*. (0).
- [6] Hejll A, Täljsten B, Motavalli M. Large scale hybrid FRP composite girders for use in bridge structures—theory, test and field application. *Composites Part B: Engineering*. 2005;36(8):573-85.
- [7] Alnahhal W, Aref A, Alampalli S. Composite behavior of hybrid FRP-concrete bridge decks on steel girders. *Composite Structures*. 2008;84(1):29-43.
- [8] Koronis G, Silva A, Fontul M. Green composites: A review of adequate materials for automotive applications. *Composites Part B: Engineering*. 2013;44(1):120-7.

- [9] Marsh G. Can composites get firmly on the rails? Reinforced Plastics. 2004;48(7):26-30.
- [10] Kim J-S, Lee S-J, Shin K-B. Manufacturing and structural safety evaluation of a composite train carbody. Composite Structures. 2007;78(4):468-76.
- [11] Jeon KW, Shin KB, Kim JS. A study on fatiguelife and strength of a GFRP composite bogie frame for urban subway trains. Procedia Engineering. 2011;10(0):2405-10.
- [12] Belingardi G, Cavatorta MP, Duella R. Material characterization of a composite–foam sandwich for the front structure of a high speed train. Composite Structures. 2003;61(1–2):13-25.
- [13] Kim J-K, Sham M-L. Impact and delamination failure of woven-fabric composites. Composites Science and Technology. 2000;60(5):745-61.
- [14] Kostopoulos V, Karapappas P, Loutas T, Vavouliotis A, Paipetis A, Tsotra P. Interlaminar Fracture Toughness of Carbon Fibre-Reinforced Polymer Laminates With Nano- and Micro-Fillers. Strain. 2011;47:e269-e82.
- [15] Paipetis A, Katerelos DTG. Post-impact fatigue behavior of composite laminates : current and novel technologies for enhanced damage tolerance. New York: Novinka/Nova Science Publishers, Inc.; 2010.
- [16] Tsantzalis S, Karapappas P, Vavouliotis A, Tsotra P, Paipetis A, Kostopoulos V, et al. Enhancement of the mechanical performance of an epoxy resin and fiber reinforced epoxy resin composites by the introduction of CNF and PZT particles at the microscale. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2007;38(4):1076-81.
- [17] Masters JE. Improved Impact and Delamination Resistance through Interleafing. Key Engineering Materials. 1989;37:317-47.
- [18] Stevanović MM, Stecenko TB. Mechanical behaviour of carbon and glass hybrid fibre reinforced polyester composites. Journal of Materials Science. 1992;27(4):941-6.
- [19] Dransfield KA, Jain LK, Mai Y-W. On the effects of stitching in CFRPs—I. mode I delamination toughness. Composites Science and Technology. 1998;58(6):815-27.
- [20] Gilbert EN, Hayes BS, Seferis JC. Interlayer toughened unidirectional carbon prepreg systems: effect of preformed particle morphology. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2003;34(3):245-52.
- [21] Dantuluri V, Maiti S, Geubelle PH, Patel R, Kilic H. Cohesive modeling of delamination in Z-pin reinforced composite laminates. Composites Science and Technology. 2007;67(3–4):616-31.
- [22] Kuwata M, Hogg PJ. Interlaminar toughness of interleaved CFRP using non-woven veils: Part 1. Mode-I testing. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2011;42(10):1551-9.
- [23] Kuwata M, Hogg PJ. Interlaminar toughness of interleaved CFRP using non-woven veils: Part 2. Mode-II testing. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2011;42(10):1560-70.
- [24] Mignery LA, Tan TM, Sun CT. USE OF STITCHING TO SUPPRESS DELAMINATION IN LAMINATED COMPOSITES. 1985. p. 371-85.
- [25] Chan WS, Rogers C, Aker S. IMPROVEMENT OF EDGE DELAMINATION STRENGTH OF COMPOSITE LAMINATES USING ADHESIVE LAYERS. 1986. p. 266-85.
- [26] Xu L. Informatics from Data Analysis to Data Association. Understanding the Relevance of -omics Data. EBR - European Biopharmaceutical Review. 2004(WINTER):38-43.
- [27] Hammel E, Tang X, Trampert M, Schmitt T, Mauthner K, Eder A, et al. Carbon nanofibers for composite applications. Carbon. 2004;42(5–6):1153-8.
- [28] Robertson J. Realistic applications of CNTs. Materials Today. 2004;7(10):46-52.
- [29] Wang WX, Takao Y, Matsubara T, Kim HS. Improvement of the interlaminar fracture toughness

- of composite laminates by whisker reinforced interlamination. *Composites Science and Technology*. 2002;62(6):767-74.
- [30] Chisholm N, Mahfuz H, Rangari VK, Ashfaq A, Jeelani S. Fabrication and mechanical characterization of carbon/SiC-epoxy nanocomposites. *Composite Structures*. 2005;67(1):115-24.
- [31] Rajoria H, Jalili N. Passive vibration damping enhancement using carbon nanotube-epoxy reinforced composites. *Composites Science and Technology*. 2005;65(14):2079-93.
- [32] Haque A, Shamsuzzoha M, Hussain F, Dean D. S2-Glass/Epoxy Polymer Nanocomposites: Manufacturing, Structures, Thermal and Mechanical Properties. *Journal of Composite Materials*. 2003;37(20):1821-37.
- [33] Timmerman JF, Hayes BS, Seferis JC. Nanoclay reinforcement effects on the cryogenic microcracking of carbon fiber/epoxy composites. *Composites Science and Technology*. 2002;62(9):1249-58.
- [34] Hussain M, Nakahira A, Niihara K. Mechanical property improvement of carbon fiber reinforced epoxy composites by Al₂O₃ filler dispersion. *Materials Letters*. 1996;26(3):185-91.
- [35] Jen M-HR, Tseng Y-C, Wu C-H. Manufacturing and mechanical response of nanocomposite laminates. *Composites Science and Technology*. 2005;65(5):775-9.
- [36] Kostopoulos V, Tsotra P, Karapappas P, Tsantalis S, Vavouliotis A, Loutas TH, et al. Mode I interlaminar fracture of CNF or/and PZT doped CFRPs via acoustic emission monitoring. *Composites Science and Technology*. 2007;67(5):822-8.
- [37] Tsantalis S, Karapappas P, Vavouliotis A, Tsotra P, Kostopoulos V, Tanimoto T, et al. On the improvement of toughness of CFRPs with resin doped with CNF and PZT particles. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2007;38(4):1159-62.
- [38] Tanimoto T, Horiuchi K, Uchino K. Passive Damping Performance of an Adaptive Carbon-Fiber Reinforced Plastics/Lead Zirconate Titanate Beam. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1997;36(Part 1, No. 9B):6110-3.
- [39] Tanimoto T. A new vibration damping CFRP material with interlayers of dispersed piezoelectric ceramic particles. *Composites Science and Technology*. 2007;67(2):213-21.
- [40] Chirila V, Marginean G, Brandl W, Iclozan T. Impact resistance of carbon nanofibers reinforced polypropylene composites. *Carbon Nanotube (CNT)–Polymer Composites International Conference Proceedings*. September 4th–7th TUHH, Germany,(2006).
- [41] Iwahori Y, Ishiwata S, Sumizawa T, Ishikawa T. Mechanical properties improvements in two-phase and three-phase composites using carbon nano-fiber dispersed resin. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2005;36(10):1430-9.
- [42] Rodriguez AJ, Guzman ME, Lim C-S, Minaie B. Mechanical properties of carbon nanofiber/fiber-reinforced hierarchical polymer composites manufactured with multiscale-reinforcement fabrics. *Carbon*. 2011;49(3):937-48.
- [43] Hine P, Broome V, Ward I. The incorporation of carbon nanofibres to enhance the properties of self reinforced, single polymer composites. *Polymer*. 2005;46(24):10936-44.
- [44] Richard P, Prasse T, Cavaillé JY, Chazeau L, Gauthier C, Duchet J. Reinforcement of rubbery epoxy by carbon nanofibres. *Materials Science and Engineering: A*. 2003;352(1–2):344-8.
- [45] Prolongo SG, Campo M, Gude MR, Chaos-Morán R, Ureña A. Thermo-physical characterisation of epoxy resin reinforced by amino-functionalized carbon nanofibers. *Composites Science and Technology*. 2009;69(3–4):349-57.
- [46] Theocaris PS, Papanicolaou GC. The effect of the boundary interphase on the thermomechanical behaviour of composites reinforced with short fibres. *Fibre Science and Technology*.

- 1979;12(6):421-33.
- [47] Dao B, Hodgkin J, Krstina J, Mardel J, Tian W. Accelerated ageing versus realistic ageing in aerospace composite materials. III. The chemistry of thermal ageing in bismaleimide based composites. *Journal of Applied Polymer Science*. 2007;105(4):2062-72.
- [48] ISO 13586:2000 Plastics -- Determination of fracture toughness (GIC and KIC) -- Linear elastic fracture mechanics (LEFM) approach.
- [49] ASTM D6671 / D6671M - 06, Standard Test Method for Mixed Mode I-Mode II Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber Reinforced Polymer Matrix Composites.
- [50] ISO 14130:1997, Fibre-reinforced plastic composites -- Determination of apparent interlaminar shear strength by short-beam method.
- [51] Tanaka K, Kageyama K, Hojo M. Prestandardization study on mode II interlaminar fracture toughness test for cfrp in japan. *Composites*. 1995;26(4):257-67.
- [52] ASTM D5528 - 01(2007), Standard Test Method for Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites.
- [53] Compston P, Jar PYB, Burchill PJ, Takahashi K. The effect of matrix toughness and loading rate on the mode-II interlaminar fracture toughness of glass-fibre/vinyl-ester composites. *Composites Science and Technology*. 2001;61(2):321-33.
- [54] Irwin GR, Kies JA. Critical energy rate analysis of fracture strength, *J. Welding*, 19 (1954), p. 193.
- [55] Mathews FL, Rawlings RD. (1999) *Composite Materials: Engineering and Science*. Woodhead Publishing Limited, Oxford.
- [56] Deliverable 7.6 of the FP6 Aeronautics project NOESIS, "Aerospace Nanotube Hybrid Composite Structures with Sensing and Actuating Capabilities".
- [57] Gkikas G, Barkoula NM, Paipetis AS. Effect of dispersion conditions on the thermo-mechanical and toughness properties of multi walled carbon nanotubes-reinforced epoxy. *Composites Part B: Engineering*. 2012;43(6):2697-705.
- [58] Bradley WL. The role of matrix properties on the toughness of thermoplastic composites, L.A. Carlsson (Ed.), *Thermoplastic composite materials*, Elsevier, Amsterdam (1991), pp. 295–329.
- [59] Compston P, Jar PYB, Burchill PJ, Takahashi K. The Transfer of Matrix Toughness to Composite Mode I Interlaminar Fracture Toughness in Glass-Fibre/vinyl Ester Composites. *Applied Composite Materials*. 2002;9(5):291-314.
- [60] Hibbs MF, Tse MK, Bradley WL. Interlaminar fracture toughness and real-time fracture mechanisms of some toughened graphite/epoxy composites, NJ Johnston (Ed.), *Toughened Composites ASTM STP 937*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia (PA) (1987).
- [61] Broek D. *Elementary engineering fracture mechanics*, (4th ed.) Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht (The Netherlands) (1986).
- [62] Becker O, Varley R, Simon G. Morphology, thermal relaxations and mechanical properties of layered silicate nanocomposites based upon high-functionality epoxy resins. *Polymer*. 2002;43(16):4365-73.
- [63] Chen JH, Schulz E, Bohse J, Hinrichsen G. Effect of fibre content on the interlaminar fracture toughness of unidirectional glass-fibre/polyamide composite. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 1999;30(6):747-55.
- [64] Park BY, Kim SC. A study of the interlaminar fracture toughness of a carbon-fiber/epoxy composite containing surface-modified short kevlar fibers. *Composites Science and Technology*.

- 1998;58(10):1599-606.
- [65] Sohn M-S, Hu X-Z. Mode II delamination toughness of carbon-fibre/epoxy composites with chopped Kevlar fibre reinforcement. *Composites Science and Technology*. 1994;52(3):439-48.
- [66] Chen C-H, Chang R-R, Jeng P-H. On the fiber-bridging of cracks in fiber-reinforced composites. *Mechanics of Materials*. 1995;20(2):165-81.
- [67] Lee S-H, Noguchi H, Kim Y-B, Cheong S-K. Effect of Interleaved Non-Woven Carbon Tissue on Interlaminar Fracture Toughness of Laminated Composites: Part I – Mode II. *Journal of Composite Materials*. 2002;36(18):2153-68.
- [68] Roy S, Xu W, Patel S, Case S. Modeling of moisture diffusion in the presence of bi-axial damage in polymer matrix composite laminates. *International Journal of Solids and Structures*. 2001;38(42-43):7627-41.
- [69] Costa ML, Almeida SFMd, Rezende MC. Hygrothermal effects on dynamic mechanical analysis and fracture behavior of polymeric composites. *Materials Research*. 2005;8:335-40.
- [70] Ray BC. Temperature effect during humid ageing on interfaces of glass and carbon fibers reinforced epoxy composites. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006;298(1):111-7.
- [71] Jana RN, Bhunia H. Hygrothermal degradation of the composite laminates from woven carbon/SC-15 epoxy resin and woven glass/SC-15 epoxy resin. *Polymer Composites*. 2008;29(6):664-9.
- [72] Liao K, Schultheisz CR, Hunston DL. Long-term environmental fatigue of pultruded glass-fiber-reinforced composites under flexural loading. *International Journal of Fatigue*. 1999;21(5):485-95.
- [73] Dao B, Hodgkin J, Krstina J, Mardel J, Tian W. Accelerated aging versus realistic aging in aerospace composite materials. I. The chemistry of thermal aging in a low-temperature-cure epoxy composite. *Journal of Applied Polymer Science*. 2006;102(5):4291-303.
- [74] Bank LC, Gentry TR, Barkatt A. Accelerated Test Methods to Determine the Long-Term Behavior of FRP Composite Structures: Environmental Effects. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 1995;14(6):559-87.
- [75] Dell'Anno G, Lees R. Effect of water immersion on the interlaminar and flexural performance of low cost liquid resin infused carbon fabric composites. *Composites Part B: Engineering*. 2012;43(3):1368-73.
- [76] Shin K-B, Kim C-G, Hong C-S, Lee H-H. Prediction of failure thermal cycles in graphite/epoxy composite materials under simulated low earth orbit environments. *Composites Part B: Engineering*. 2000;31(3):223-35.
- [77] Shin EE, Morgan RJ, Zhou J, Lincoln J, Jurek R, Curliss DB. Hygrothermal Durability and Thermal Aging Behavior Prediction of High-Temperature Polymer-Matrix Composites and Their Resins. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. 2000;13(1):40-57.
- [78] Youssef Z, Jacquemin F, Gloaguen D, Guillén R. A multi-scale analysis of composite structures: Application to the design of accelerated hygrothermal cycles. *Composite Structures*. 2008;82(2):302-9.
- [79] Jedidi J, Jacquemin F, Vautrin A. Design of accelerated hygrothermal cycles on polymer matrix composites in the case of a supersonic aircraft. *Composite Structures*. 2005;68(4):429-37.
- [80] Jedidi J, Jacquemin F, Vautrin A. Accelerated hygrothermal cyclical tests for carbon/epoxy laminates. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2006;37(4):636-45.
- [81] Matzkanin GA, Hansen GP. Heat damage in graphite epoxy composites: Degradation, measurement and detection—A state-of-the-art report,” Report No. NTIAC-SR-98-02, NTIAC.

- 1998.
- [82] Barkoula N-M. Environmental Degradation of Carbon Nanotube Hybrid Aerospace Composites. In: Paipetis A, Kostopoulos V, editors. Carbon Nanotube Enhanced Aerospace Composite Materials: Springer Netherlands; 2013. p. 337-76.
- [83] Schoeppner GA, Tandon GP, Pochiraju KV. Predicting Thermooxidative Degradation and Performance of High-Temperature Polymer Matrix Composites. In: Kwon Y, Allen D, Talreja R, editors. Multiscale Modeling and Simulation of Composite Materials and Structures: Springer US; 2008. p. 359-462.
- [84] Xiao GZ, Shanahan MER. Water absorption and desorption in an epoxy resin with degradation. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. 1997;35(16):2659-70.
- [85] Xiao GZ, Delamar M, Shanahan MER. Irreversible interactions between water and DGEBA/DDA epoxy resin during hygrothermal aging. Journal of Applied Polymer Science. 1997;65(3):449-58.
- [86] Zhou J, Lucas JP. Hygrothermal effects of epoxy resin. Part II: variations of glass transition temperature. Polymer. 1999;40(20):5513-22.
- [87] Zhou J, Lucas JP. Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy. Polymer. 1999;40(20):5505-12.
- [88] Buehler FU, Seferis JC. Effect of reinforcement and solvent content on moisture absorption in epoxy composite materials. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2000;31(7):741-8.
- [89] Bockenheimer C, Fata D, Possart W. New aspects of aging in epoxy networks. II. Hydrothermal aging. Journal of Applied Polymer Science. 2004;91(1):369-77.
- [90] Patel SR, Case SW. Durability of Hygrothermally Aged Graphite/Epoxy Woven Composite Under Combined Hygrothermal Conditions. International Journal of Fatigue. 2002;24:1295-301.
- [91] Mangalgiri PD. Composite materials for aerospace applications. Bull Mater Sci. 1999;22(3):657-64.
- [92] Chou PJC, Ding D. Characterization of Moisture Absorption and Its Influence on Composite Structures. Journal of Thermoplastic Composite Materials. 2000;13(3):207-25.
- [93] Wood CA, Bradley WL. Determination of the effect of seawater on the interfacial strength of an interlayer E-glass/graphite/epoxy composite by in situ observation of transverse cracking in an environmental SEM. Composites Science and Technology. 1997;57(8):1033-43.
- [94] Lai J-Y, Young K-F. Dynamics of graphite/epoxy composite under delamination fracture and environmental effects. Composite Structures. 1995;30(1):25-32.
- [95] Maggana C, Pissis P. Water sorption and diffusion studies in an epoxy resin system. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. 1999;37(11):1165-82.
- [96] Nogueira P, Ramírez C, Torres A, Abad MJ, Cano J, López J, et al. Effect of water sorption on the structure and mechanical properties of an epoxy resin system. Journal of Applied Polymer Science. 2001;80(1):71-80.
- [97] Papanicolaou GC, Kosmidou TV, Vatalis AS, Delides CG. Water absorption mechanism and some anomalous effects on the mechanical and viscoelastic behavior of an epoxy system. Journal of Applied Polymer Science. 2006;99(4):1328-39.
- [98] Zhang YC, Wang X. Hygrothermal Effects on Interfacial Stress Transfer Characteristics of Carbon Nanotubes-reinforced Composites System. Journal of Reinforced Plastics and Composites. 2006;25(1):71-88.
- [99] Zhang YC, Wang X. Hygrothermal Effects on Initial Frictional Pull-Out Force of CNTs-

- Reinforced Composites. Journal of Thermal Stresses. 2006;29(1):67-92.
- [100] Singh RP, Khait M, Zunjarrao SC, Korach CS, Pandey G. Environmental degradation and durability of epoxy-clay nanocomposites. J Nanomaterials. 2010;2010:1-13.
- [101] Barkoula NM, Paipetis A, Matikas T, Vavouliotis A, Karapappas P, Kostopoulos V. Environmental degradation of carbon nanotube-modified composite laminates: a study of electrical resistivity. Mechanics of Composite Materials. 2009;45(1):21-32.
- [102] Li G, Lee-Sullivan P, Thring R. Determination of Activation Energy for Glass Transition of an Epoxy Adhesive Using Dynamic Mechanical Analysis. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2000;60(2):377-90.
- [103] Valentini L, Biagiotti J, Kenny JM, López Manchado MA. Physical and mechanical behavior of single-walled carbon nanotube/polypropylene/ethylene-propylene-diene rubber nanocomposites. Journal of Applied Polymer Science. 2003;89(10):2657-63.
- [104] Gojny FH, Schulte K. Functionalisation effect on the thermo-mechanical behaviour of multi-wall carbon nanotube/epoxy-composites. Composites Science and Technology. 2004;64(15):2303-8.
- [105] Fidelus JD, Wiesel E, Gojny FH, Schulte K, Wagner HD. Thermo-mechanical properties of randomly oriented carbon/epoxy nanocomposites. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2005;36(11):1555-61.
- [106] Chen W, Lu H, Nutt SR. The influence of functionalized MWCNT reinforcement on the thermomechanical properties and morphology of epoxy nanocomposites. Composites Science and Technology. 2008;68(12):2535-42.
- [107] Montazeri A, Montazeri N. Viscoelastic and mechanical properties of multi walled carbon nanotube/epoxy composites with different nanotube content. Materials & Design. 2011;32(4):2301-7.
- [108] Montazeri A, Khavandi A, Javadpour J, Tcharkhtchi A. Viscoelastic properties of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites using two different curing cycles. Materials & Design. 2010;31(7):3383-8.
- [109] Prolongo SG, Gude MR, Ureña A. Improving the flexural and thermomechanical properties of amino-functionalized carbon nanotube/epoxy composites by using a pre-curing treatment. Composites Science and Technology. 2011;71(5):765-71.
- [110] Miyagawa H, Rich MJ, Drzal LT. Thermo-physical properties of epoxy nanocomposites reinforced by carbon nanotubes and vapor grown carbon fibers. Thermochimica Acta. 2006;442(1-2):67-73.
- [111] ASTM D5229 / D5229M - 12, Standard Test Method for Moisture Absorption Properties and Equilibrium Conditioning of Polymer Matrix Composite Materials.
- [112] Prolongo SG, Gude MR, Ureña A. Water uptake of epoxy composites reinforced with carbon nanofillers. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2012;43(12):2169-75.
- [113] Liu W, Hoa SV, Pugh M. Water uptake of epoxy-clay nanocomposites: Experiments and model validation. Composites Science and Technology. 2008;68(9):2066-72.
- [114] Glaskova T, Aniskevich A. Moisture absorption by epoxy/montmorillonite nanocomposite. Composites Science and Technology. 2009;69(15-16):2711-5.
- [115] Ladhari A, Ben Daly H, Belhadjsalah H, Cole KC, Denault J. Investigation of water absorption in clay-reinforced polypropylene nanocomposites. Polymer Degradation and Stability. 2010;95(4):429-39.
- [116] Prado LASdA, Kwiatkowska M, Funari SS, Roslaniec Z, Broza G, Schulte K. Studies on morphology and interphase of poly(butylene terephthalate)/carbon nanotubes nanocomposites.

- Polymer Engineering & Science. 2010;50(8):1571-6.
- [117] Starkova O, Chandrasekaran S, Prado LASA, Tölle F, Mülhaupt R, Schulte K. Hydrothermally resistant thermally reduced graphene oxide and multi-wall carbon nanotube based epoxy nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*. 2013;98(2):519-26.
- [118] Ishisaka A, Kawagoe M. Examination of the time–water content superposition on the dynamic viscoelasticity of moistened polyamide 6 and epoxy. *Journal of Applied Polymer Science*. 2004;93(2):560-7.
- [119] LaPlante G, Lee-Sullivan P. Moisture effects on FM300 structural film adhesive: Stress relaxation, fracture toughness, and dynamic mechanical analysis. *Journal of Applied Polymer Science*. 2005;95(5):1285-94.
- [120] Coffin DW, Habeger CC. The mechanics of sorption-induced transients in the loss tangent. *Journal of Pulp and Paper Science*. 2001;27(11):385-90.
- [121] Xian G, Karbhari VM. Segmental relaxation of water-aged ambient cured epoxy. *Polymer Degradation and Stability*. 2007;92(9):1650-9.
- [122] Mukhopadhyay K, Dwivedi CD, Mathur GN. Conversion of carbon nanotubes to carbon nanofibers by sonication. *Carbon*. 2002;40(8):1373-6.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

«ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΙ ΔΟΜΙΚΗ ΑΚΕΡΑΙΟΤΗΤΑ ΝΑΝΟΕΝΙΣΧΥΜΕΝΩΝ
ΣΥΓΚΟΛΛΗΤΙΚΩΝ ΓΙΑ ΕΠΙΣΚΕΥΗ ΓΗΡΑΣΜΕΝΩΝ ΑΕΡΟΠΟΡΙΚΩΝ
ΔΟΜΩΝ»

Κεφάλαιο 6: Διάβρωση και δομική ακεραιότητα νανοενισχυμένων συγκολλητικών για επισκευή γηρασμένων αεροπορικών δομών

6.1 Εισαγωγή

6.1.1 Υλικά και επιθέματα σε αεροπορικές εφαρμογές

Από τη δεκαετία του '40 και τα αεροπλάνα που χρησιμοποιήθηκαν στον Β' Παγκόσμιο Πόλεμο, τα μεταλλικά υλικά, και κυρίως το αλουμίνιο, αποτελούσαν το κύριο δομικό υλικό των κατασκευών αυτών με μερικές εξαιρέσεις σε σημεία όπου απαιτούνταν υψηλότερη αντοχή και δυσκαμψία, όπως το σύστημα προσγείωσης, όπου ο χάλυβας είχε το πρώτο λόγο. Τα επόμενα χρόνια, και με την ανάπτυξη τεχνικών όπου επέτρεπαν την χρήση του τιτανίου, το υλικό αυτό άρχισε να χρησιμοποιείται σε σημεία όπου υπήρχαν υψηλότερες απαιτήσεις σε ειδική αντοχή και αντίσταση στη διάβρωση, όπως οι μηχανές και η άτρακτος. Την επόμενη δεκαετία, αυτή του '60, τα σύνθετα υλικά ξεκίνησαν να εισέρχονται στην αεροπορική βιομηχανία, με πρώτο παράδειγμα τα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας ενισχυμένης με ίνες βορίου. Τα υλικά αυτά εξελίχθηκαν στην σημερινή μορφή των συνθέτων υλικών που χρησιμοποιούνται κυρίως όπως είναι τα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας ενισχυμένης με ίνες άνθρακα, γνωστά ως Carbon Fiber Reinforced Plastics (CFRPs) [1].

Τα κράματα αλουμινίου αποτελούν το κορμό των αεροπορικών κατασκευών από τη δεκαετία του '20, με πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα αυτά των σειρών 2xxx και 7xxx και συγκεκριμένα το 2024, το οποίο εισήχθη το 1921 και το 7075, το οποίο εισήχθη το 1943 [1]. Έτσι, το αλουμίνιο, ο χάλυβας και το τιτάνιο, και τα κράματα τους, μαζί με τα σύνθετα υλικά αποτελούν σχεδόν το 99 % των δομικών υλικών μιας συμβατικής αεροπορικής κατασκευής. Χαρακτηριστικά των ανωτέρω υλικών καθώς και πλεονεκτήματα και μειονεκτήματά τους συνοψίζονται στον παρακάτω **Πίνακα 6.1**.

Τις τελευταίες δεκαετίες, η χρήση των συνθέτων υλικών στην βιομηχανία των μεταφορών (αεροπορικών μεταφορών, αυτοκινητοβιομηχανία, θαλασσίων μεταφορών αλλά και στα τρένα τελευταίας τεχνολογίας) έχει αυξηθεί σημαντικά. Η αύξηση αυτή προέρχεται από τις εξαιρετικές ιδιότητες που παρουσιάζουν όπως υψηλή αντοχή και δυσκαμψία και την βελτιωμένη αντοχή σε κόπωση, συγκρινόμενη με αυτή των συμβατικών μεταλλικών υλικών [2].

Κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της, μια αεροπορική κατασκευή υπόκειται σε διαφόρων ειδών φορτία όπως αεροδυναμικά φορτία και φορτία λόγω κόπωσης, καθώς και περιβαλλοντική καταπόνηση όπως μεταβολές θερμοκρασίας υγρασία και διάβρωση. Τα φορτία αυτά είναι δυνατόν να προκαλέσουν αστοχίες στη δομή, οι οποίες πολλές φορές είναι αδύνατο να εντοπιστούν με γυμνό μάτι, με άμεσο αντίκτυπο στην δυνατότητα της δομής να φέρει φορτίο. Βέβαια αστοχίες στη δομή μπορεί να προκληθούν τόσο κατά την κατασκευή, τη συναρμολόγηση, την πτήση όσο και κατά την προγραμματισμένη συντήρηση του αεροσκάφους [3, 4].

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Κράματα Αλουμινίου Χαμηλή πυκνότητα, καλές μηχανικές ιδιότητες, χαμηλό κόστος, χαμηλό κόστος κατεργασίας, καλή αντοχή, αντίσταση σε διάδοση ρωγμής και κόπωση, εξαιρετικά χαρακτηριστικά κατεργασίας	Αντίσταση στη διάβρωση, τα κράματα υψηλής αντοχής δεν είναι εύκολα προς συγκόλληση ¹ και χρησιμοποιούνται μόνο μέχρι 95 °C, μη συμβατά με τα σύνθετα υλικά ²
Κράματα Τιτανίου Υψηλό λόγο αντοχής / πυκνότητα, αντίσταση σε διάβρωση, χρήση σε υψηλές θερμοκρασίες, συμβατότητα με τα σύνθετα υλικά	Υψηλό αρχικό κόστος, υψηλό κόστος κατεργασίας, δυσκολία μορφοποίησης, υψηλή ευαισθησία σε σχηματιζόμενες ρωγμές
Χαμηλής κραμάτωσης κράματα Χάλυβα Υψηλή αντοχή, μέτρια δυσκαμψία, χαμηλό κόστος	Υψηλή πυκνότητα, αντίσταση σε διάβρωση, ειδικές συνθήκες θερμικής και μηχανικής κατεργασίας για υψηλότερες αντοχές
Χάλυβες υψηλής αντίστασης σε διάβρωση Αντίσταση σε διάβρωση, μέτρια έως υψηλή αντοχή, καλές θραυστομηχανικές ιδιότητες, χαμηλό κόστος μηχανικής κατεργασίας	Υψηλή πυκνότητα, χαμηλή αντοχή σε σχέση με τα κράματα χαμηλής κραμάτωσης
Κράματα Νικελίου και αντίστασης σε υψηλές θερμοκρασίες Μέτριες έως υψηλές αντοχές, εξαιρετική αντίσταση σε διάβρωση, χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας	Υψηλή πυκνότητα, υψηλό κόστος, δυσκολία μηχανουργικής κατεργασίας
Σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας Χαμηλό βάρος, χαμηλή πυκνότητα, υψηλή δυσκαμψία και αντοχή, καλές ιδιότητες μορφοποίησης, αντοχή σε κόπωση	Απορρόφηση υγρασίας και ακτινοβολίας επηρεάζει τις ιδιότητες τους, πιθανότητα μη ανιχνεύσιμης βλάβης, γαλβανική μη συμβατότητα με τα κράματα αλουμινίου και χάλυβα

¹ Τα περισσότερα κράματα Αλουμινίου – Λιθίου είναι συγκολλησιμα

² Η αντιδιαβρωτική προστασία πρέπει να λαμβάνεται υπόψη όταν παρασκευάζονται δομές αλουμινίου / συνθέτων υλικών

Πίνακας 6 1 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα υλικών που χρησιμοποιούνται στην αεροπορική βιομηχανία [1]

Επίσης, βλάβες μπορούν να προκληθούν από ατυχήματα, όπως συγκρούσεις με οχήματα ή κινητό εξοπλισμό εξυπηρέτησης, προσκρούσεις πτηνών, χαλαζόπτωση και αστραπές η ακόμα και από υποβάθμιση λόγω απορρόφηση υγρασίας [5-7].

Η αποκατάσταση της δομικής ακεραιότητας με την επισκευή ή την αντικατάσταση της προβληματικής περιοχής για την διασφάλιση την αξιοπιστίας του αεροσκάφους έχει καταστεί ένα πολύ σημαντικό ζήτημα τα τελευταία χρόνια. Ωστόσο η αντικατάσταση ενός ολόκληρου τμήματος δεν προτιμάται τόσο λόγω κόστους όσο και λόγω μεγέθους των τμημάτων. Συνεπώς η εύρεση τρόπων και υλικών επισκευής κρίνεται απαραίτητη.

Η προφανής επιλογή υλικών για την χρήση τους ως επιθέματα ήταν τα μεταλλικά υλικά. Αυτό γινόταν λόγω του γεγονότος ότι τις προηγούμενες δεκαετίες τα μεταλλικά υλικά αποτελούσαν και την προφανή επιλογή στην αεροπορική βιομηχανία. Έτσι κράματα αλουμινίου των σειρών 2xxx και 7xxx, λόγω ηλεκτροχημικής συγγένειας με την μητρική κατασκευή, καθώς και κράματα χάλυβα και τιτανίου αποτέλεσαν τα πρώτα υλικά των επιθεμάτων. Η επιλογή τους οφειλόταν σε μεγάλο βαθμό στην επιτυχή επιφανειακή κατεργασία που ήταν δυνατόν να υποστούν για την βέλτιστη επικόλληση τους στο υποστρώμα και στο γεγονός ότι είναι πλήρως ισότροπα υλικά, γεγονός που τα καθιστά ανθεκτικά σε πολυαξονικές φορτίσεις. Επίσης, πολυστρωματικά μεταλλικά υλικά όπως τα γνωστά ARALL (Aramid Reinforced Aluminium Laminate) και GLARE (Glass Laminate Aluminium Reinforced Epoxy), χρησιμοποιήθηκαν, και χρησιμοποιούνται ακόμα (GLARE), σαν υλικά επιθεμάτων, αλλά και σαν μητρικό υλικό, αεροπορικών κατασκευών. Η βασική ιδέα για την ανακάλυψη και χρήση αυτών των υλικών ήταν ο συνδυασμός των ιδιοτήτων των μεταλλικών και των συνθέτων υλικών [8-13].

Υλικό	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Μεταλλικά υλικά	• Μεγάλη διάρκεια ζωής • Καλώς καθορισμένες ιδιότητες • Ισοτροπία • Υψηλό συντελεστή θερμικής διαστολής	• Προσεκτική επεξεργασία της διεπιφάνειας • Μη ανθεκτικά σε διάβρωση και κόπωση • Δυσκολία επιθεώρησης του υποστρώματος • Μη ευελιξία σε πολύπλοκες γεωμετρίες
Σύνθετα υλικά	• Χαμηλό βάρος • Αντίσταση σε κόπωση και διάβρωση • Ευκολία διαμόρφωσης σε πολύπλοκες γεωμετρίες • Ευκολία επιθεώρησης του υποστρώματος	• Χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής • Χαμηλή διάρκεια ζωής

Πίνακας 6.2 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα υλικών που χρησιμοποιούνται σαν επιθέματα [14]

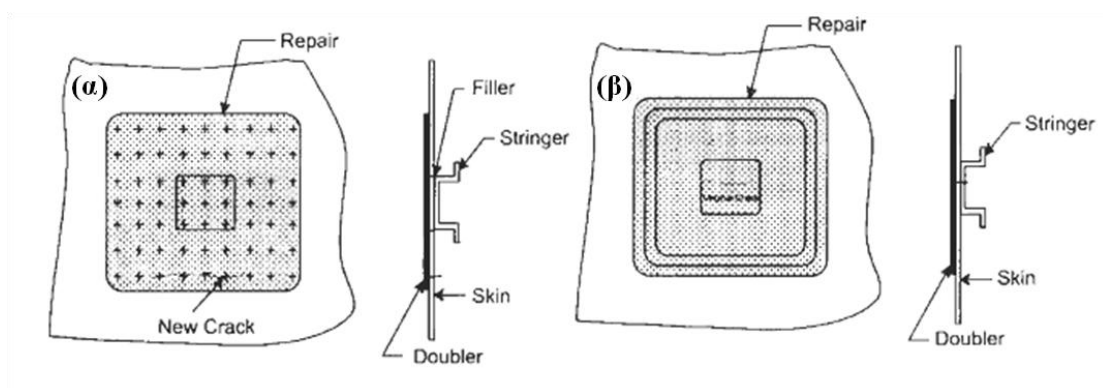
Διάφορα μειονεκτήματα των μεταλλικών επιθεμάτων όπως η αεροδυναμική αλλαγή που μπορούν να επιφέρουν και η δυσκολία προσαρμογής τους σε πολύπλοκες γεωμετρίες οδήγησαν στη χρήση των συνθέτων υλικών πολυμερικής μήτρας [14]. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των δύο κατηγοριών υλικών επιθεμάτων συνοψίζονται στον παραπάνω **Πίνακα 6.2**.

Πιο συγκεκριμένα, τα πολύστρωτα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας ενισχυμένης με ίνες άνθρακα και ίνες βορίου είναι αυτά που θεωρούνται ότι πληρούν τις προϋποθέσεις για την χρήση τους ως συγκολλητικά επιθέματα συνθέτων υλικών [15-21]. Τα πολύστρωτα σύνθετα υλικά ενισχυμένα με ίνες

άνθρακα και εποξειδική μήτρα ενισχυμένη με ΝΣΑ επιδεικνύουν μία θεαματική βελτίωση της αντοχής σε θραύση κάτω από συνθήκες φόρτισης τύπου I (εφελκυστικής) και II (καμπτικής) [22], και σημαντικά υψηλότερες ιδιότητες ανοχής σε βλάβη καθώς και επέκταση της διάρκειας ζωής τους μετά από κόπωση [23-25]. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν δημοσιευτεί για εποξειδικές ρητίνες ενισχυμένες με ίνες άνθρακα, όπου έχουν δείξει ότι οι συνθήκες διασποράς είναι καθοριστικής σημασίας για να ληφθούν βελτιώσεις τόσο σε θερμομηχανικές ιδιότητες όσο και σε ιδιότητες αύξησης της αντοχής σε θραύση [26-28]. Μόνο ένα μικρό κλάσμα όγκου ΝΣΑ έχει αναφερθεί ότι βελτιώνει τις μηχανικές, θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες, όταν διασπείρεται στη μήτρα ενός τυπικού συνθέτου υλικού για αεροπορική χρήση [29-32]. Η πολύ μεγάλη διεπιφανειακή περιοχή που προέρχεται από την διασπορά των ΝΣΑ είναι επίσης ένας βασικός παράγοντας για την συμπεριφορά των ναυοσυνθέτων υλικών [33]. Έχει επίσης αναφερθεί ότι οι ΝΣΑ επιδρούν σαν πλαστικοποιητές της εποξειδικής ρητίνης [34], καθώς παρεμβαίνουν στο τρισδιάστατο δίκτυο του πολυμερούς [28]. Μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για να προσαρμόσουν τις θερμικές ιδιότητες του συστήματος επιθέματος – υποστρώματος προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν οι θερμικές τάσεις που μπορεί να είναι παρόντες λόγω του διαφορετικού συντελεστή θερμικής διαστολής μεταξύ του επιθέματος και του υποστρώματος [35], καθώς και να αναστείλουν την αποκόλληση του επιθέματος αυξάνοντας την ανοχή σε βλάβη σε τυπικά δομικά σύνθετα υλικά, όπως έχει ήδη αναφερθεί. Αυτές οι βελτιωμένες ιδιότητες θα αξιοποιηθούν εύκολα σε τεχνολογίες επισκευής αεροσκαφών. Οι ΝΣΑ είναι πολύ ελπιδοφόρα σαν ενισχυτικά πρόσφυσης σε τυπικά συγκολλητικά επιθέματα, ιδιαίτερα κατά τη διάρκεια δυναμικής φόρτισης.

Οι τρόποι εφαρμογής των επιθεμάτων που αναφέρονται παραπάνω χωρίζονται σε μηχανική στερέωση (βίδες, πριτσίνια κλπ - bolting) και στερέωση με χρήση δομικής κόλλας (bonding). Χαρακτηριστικές εικόνες των δύο διαδικασιών φαίνονται στο **Σχήμα 6.1**.

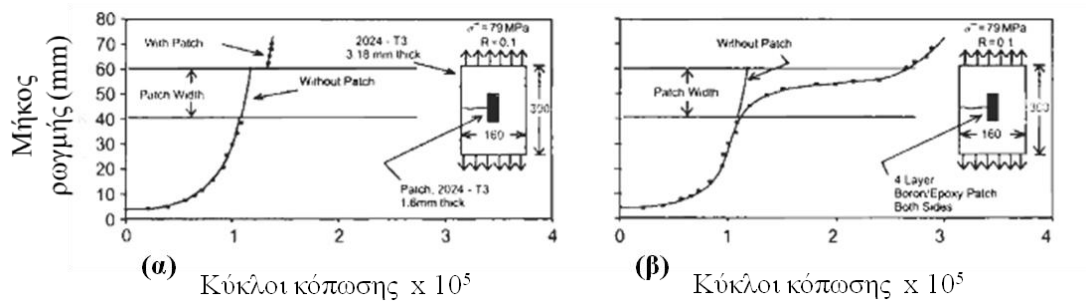
Η συγκέντρωση τάσεων στις οπές, η μη ανίχνευση ρωγμών κάτω από το επίθεμα και το πρόβλημα τις γαλβανικής διάβρωσης έχει οδηγήσει τους κατασκευαστές στην επιλογή των συγκολλημένων επιθεμάτων. Η εφαρμογή τους για την επισκευή και την ενίσχυση ελαττωματικών μεταλλικών δομών αναγνωρίζεται όλο και ευρύτερα ως μία αποτελεσματική και ευέλικτη μέθοδος. Διάφορες εφαρμογές αυτής της τεχνολογίας συμπεριλαμβάνουν την επισκευή μιας ρωγμής και την εντοπισμένη ενίσχυση μετά από αντικατάσταση ενός εξαρτήματος λόγω διάβρωσης και λόγω μείωσης της αντοχής εξαιτίας κόπωσης [36, 37]. Αεροναυπηγική, αυτοκινητοβιομηχανία, κατασκευαστικός τομέας, στρατιωτική βιομηχανία και ναυπηγική είναι μερικές από τις βιομηχανίες που χρησιμοποιούν αυτή την τεχνολογία [38].



Σχήμα 6.1 Απεικόνιση (α) μιας μηχανικά στερεωμένης επισκευής και (β) μίας επικολημένης επισκευής [39]

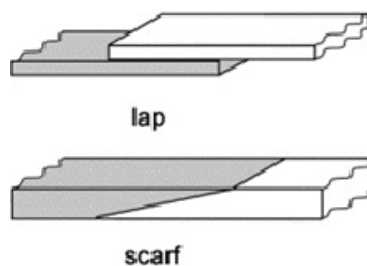
Η τεχνολογία συγκολλημένων επιθεμάτων παράγει επίπεδες επιφάνειες χωρίς ασυνέχειες και εξαλείφει τις συγκεντρώσεις τάσης που παράγονται από της μηχανικά στερεωμένες επισκευές. Επίσης, διακριτά πλεονεκτήματα της συγκεκριμένης τεχνολογίας αποτελούν η ευελιξία στο σχήμα, η ευκολότερη διαδικασία χρήσης εργαλείων και απλοποιημένη διαδικασία μορφοποίησης [40, 41].

Ο κύριος λόγος για τον οποίο τα συγκολλημένα επιθέματα έχουν αναφερθεί να αποδίδουν καλύτερα συγκριτικά με τα μηχανικά στερεωμένα επιθέματα είναι ότι η επίπτωση της χαμηλής διατμητικής αντοχής του συγκολλητικού στρώματος, υπερκαλύπτεται από την μεγάλη επιφάνεια επαφής και η επίπτωση λόγω διαφοράς ύψους του επιθέματος σε σχέση με το υπόστρωμα (επίπτωση ακμής), μπορεί να ελαχιστοποιηθεί με την σταδιακή μείωση του πάχους του επιθέματος καθώς πλησιάζει προς τα άκρα, (tapering) [42]. Η καλύτερη απόδοση των συγκεκριμένων επιθεμάτων συγκριτικά με μία μηχανικά στερεωμένη επισκευή έχει αποδειχθεί και πειραματικά [43]. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 6.2, το επίθεμα συνθέτων υλικών σε υπόστρωμα αλουμινίου στο οποίο προϋπάρχει μία ρωγμή παρουσιάζει σαφώς ανώτερη συμπεριφορά σε δοκιμή κόπωσης καθώς στη διάδοση της ρωγμής κάτω από το επίθεμα παρατηρείται σημαντική καθυστέρηση όταν το επίθεμα είχε συγκολληθεί στο υπόστρωμα [39]. Εξαιτίας των παραπάνω, τα συγκολλημένα επιθέματα συνήθως εγκρίνονται από τους κατασκευαστές αεροσκαφών σαν τεχνολογίες επισκευής που έχουν επιτύχει την απαιτούμενη εμπιστοσύνη από τις βιομηχανίες αεροσκαφών για ευρεία χρήση σε διαρθρωτικές επισκευές.



Σχήμα 6.2 Σύγκριση διάδοσης μιας ρωγμής (α) κάτω από ένα μηχανικά στερεωμένο επίθεμα και (β) κάτω από ένα συγκολλημένο επίθεμα συνθέτων υλικών [39].

Διάφοροι τύποι συγκολλημένων επιθεμάτων έχουν χρησιμοποιηθεί, με τις κυριότερες μορφές αυτών να αποτελούνται από την επιφανειακή σύζευξη (lap joint), και την επικαλυπτική σύζευξη (scarf joint), όπως φαίνονται στο **Σχήμα 6.2**. Στην περίπτωση της δεύτερης περίπτωσης απαιτείται μείωση του πάχους του υποστρώματος γύρω από τη βλάβη, έτσι ώστε με την εφαρμογή του επιθέματος, το ύψος της επισκευασμένης να μην υπερβαίνει αυτό της περιβάλλουσας περιοχής. Επίσης, έχουν αναφερθεί δύο τρόποι εφαρμογής του επιθέματος στην περίπτωση αυτή. Ο πρώτος έχει να κάνει με την παρασκευή του επιθέματος σε καλούπι το οποίο έχει κατασκευαστεί ακριβώς στις διαστάσεις της περιοχής, και ο δεύτερος με την εξαγωγή του επιθέματος από ένα ήδη έτοιμο πάνελ συνθέτου υλικού με μηχανουργική κατεργασία και την μετέπειτα εφαρμογή του στην υπό επισκευή περιοχή [44].



Σχήμα 6.3 Μορφές συγκολλημένου επιθέματος [45]

Έχει επίσης αναφερθεί και συνδυασμός των δύο τεχνικών εφαρμογής επιθεμάτων που αναφέρονται παραπάνω με τη χρήση τόσο μηχανικής στήριξης όσο και συγκολλημένου επιθέματος με τα αποτελέσματα να είναι σαφώς βελτιωμένα σε σχέση με τις μεμονωμένες τεχνικές [46-48].

Παράμετροι που επηρεάζουν τον τρόπο αυτό επισκευής αεροπορικών δομών είναι το σχήμα και το μέγεθος του επιθέματος, το πάχος του επιθέματος και του στρώματος της κόλλας καθώς επίσης και οι

διαστρωμάτωση του πολύστρωτου συνθέτου υλικού [5, 6, 18, 37, 49-52].

Διάφορες μελέτες [15-18, 52], πειραματικές και θεωρητικές, έχουν πραγματευτεί την εφαρμογή συγκολλημένων επιθεμάτων σε αεροπορικές εφαρμογές, με τα κυριότερα συμπεράσματα μιας τέτοιας εφαρμογής σε σύγκριση με μία μηχανική εφαρμογή να συνοψίζονται παρακάτω:

1. Ανακούφιση των παραμενουσών τάσεων που ενδέχεται να προέρχονται από την εφαρμογή μηχανικά στερεωμένου επιθέματος. Τα συγκολλημένα επιθέματα εξαλείφουν τις παραμένουσες τάσεις καθώς και τις νέες εστίες που ενδέχεται να προκαλέσουν ενάρξεις ρωγμών.
2. Περιορισμός των επιφανειακών τάσεων μετά την εφαρμογή του επιθέματος και μεταφορά των τάσεων από την κορυφή της ενδεχόμενης βλάβης περιμετρικά του επιθέματος.
3. Μείωση του κρίσιμου συντελεστή έντασης τάσης και ομοιόμορφη κατανομή των φορτίων με αποτέλεσμα την αύξηση της διάρκειας ζωής σε κόπωση
4. Αποτελεσματική και οικονομικά αποδοτική μέθοδο επισκευής για την αύξηση της διάρκειας λειτουργίας των επισκευασμένων δομών.
5. Ελεγχόμενη ανισοτροπία με αποτέλεσμα την αποφυγή εφαρμογής πρόσθετης στήριξης σε διευθύνσεις διαφορετικές από αυτές που απαιτούνται. Η δυνατότητα προτιμητέας διεύθυνσης ενίσχυσης στα σύνθετα υλικά παρέχει αυτή τη δυνατότητα.
6. Ευελιξία σε πολύπλοκες γεωμετρικές κατασκευές χωρίς να έχει επίπτωση στην αεροδυναμική απόδοση της δομής.
7. Εξαιρετική αντίσταση σε διάβρωση συγκριτικά με μία μεταλλική επισκευή.
8. Ελαχιστοποίηση επιπρόσθετου βάρους στη δομή, καθώς τα σύνθετα υλικά χαρακτηρίζονται από υψηλές ειδικές ιδιότητες.

Όπως έχει προαναφερθεί, ένα από τα βασικότερα πλεονεκτήματα των συγκολλημένων επιθεμάτων είναι η μείωση της συγκέντρωσης τάσης στην περιβάλλουσα περιοχή της βλάβης. Στις περισσότερες περιπτώσεις εφαρμογής της συγκεκριμένης τεχνολογίας, η εφαρμογή του επιθέματος γίνεται από τη μία πλευρά του υποστρώματος. Η επισκευή και από τις δύο πλευρές του υποστρώματος, όπου αυτό είναι εφικτό, (συμμετρική επισκευή), έχει αναφερθεί ότι είναι πιο αποδοτική [53-55].

Τέλος, αξίζει να αναφερθεί ότι ένα πολύ σημαντικό στάδιο κατά την εφαρμογή των συγκολλητικών επιθεμάτων είναι η προετοιμασία των επιφανειών που πρόκειται να προσκολληθούν. Σαν προσκόλληση μπορεί να θεωρηθεί η δύναμη ή η ενέργεια της έλξης μεταξύ δύο φάσεων που πρόκειται να έρθουν σε επαφή. Προκειμένου να επιτευχθεί μία επιτυχής προσκόλληση, η μία φάση πρέπει να συμπεριφερθεί σαν υγρό και να διαβρέξει την άλλη. Εφαρμογή πίεσης ή αυξημένης θερμοκρασίας πιθανόν να είναι απαραίτητη [56]. Λεπτομέρειες για την επιφανειακή κατεργασία των υπό συγκόλληση υλικών και κυρίως για τα κράματα αλουμινίου αναφέρονται παρακάτω, Παράγραφος 6.1.3.

6.1.2 Διάβρωση

6.1.2.1 Ορισμός και υλικά

Ως διάβρωση ορίζεται η καταστροφή ή υποβάθμιση ενός υλικού εξαιτίας της αλληλεπίδρασής του με το περιβάλλον. Αν και ο ορισμός αφορά όλα τα υλικά, πρακτικώς το φαινόμενο της διαβρώσεως είναι στενά συνδεδεμένο με την κατηγορία των μεταλλικών υλικών, καθώς τα μέταλλα είναι θερμοδυναμικά ασταθή δηλαδή τείνουν αυθόρμητα να γυρίσουν στην αρχική τους κατάσταση όπου και απαντώνται στην φύση π.χ. σουλφίδια, οξειδία κ.α. Εξαίρεση αποτελούν τα ευγενή μέταλλα όπως ο χρυσός και η πλατίνα τα οποία είναι θερμοδυναμικά σταθερά, άρα δεν διαβρώνονται [57, 58].

6.1.2.2 Ηλεκτροχημική θεώρηση της διάβρωσης

Η διάβρωση τις περισσότερες φορές είναι αποτέλεσμα μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης, δηλαδή μιας αντίδρασης που περιλαμβάνει μεταφορά ηλεκτρονίων από το ένα αντιδρών στο άλλο. Η ανταλλαγή ηλεκτρονίων γίνεται μέσω αντιδράσεων οξειδοαναγωγής (redox), όπου ένα άτομο ή ιόν χάνει ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια (οξείδωση) και ένα άλλο άτομο ή ιόν λαμβάνει αυτά τα ηλεκτρόνια (αναγωγή) [57].

Παράδειγμα:

(Οξείδωση): $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ (Άνοδος)

(Αναγωγή): $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$ (Κάθοδος)

Ο γενικός τύπος οξείδωσης ενός μετάλλου είναι ο εξής:



Οι πιο συχνές μορφές καθοδικών αντιδράσεων είναι:

Παραγωγή υδρογόνου: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$

Αναγωγή οξυγόνου (Οξίνα διαλύματα): $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

Αναγωγή οξυγόνου (Ουδέτερα, Βασικά διαλύματα): $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$

Αναγωγή ιόντων μετάλλου: $\text{M}^{n+} + m\text{e}^- \rightarrow \text{M}^{(n-m)+} \quad (n > m)$

Εναπόθεση μετάλλου: $\text{M}^{n+} + n\text{e}^- \rightarrow \text{M}$

6.1.2.3 Ηλεκτρεγερτική δύναμη κελιού ή στοιχείου

Όταν ένα μέταλλο τοποθετηθεί σε έναν ηλεκτρολύτη, αναπτύσσεται μια διάφορα δυναμικού μεταξύ τους

που σχετίζεται με την τάση του μετάλλου να δίνει ηλεκτρόνια. Η διαφορά δυναμικού μεταξύ μετάλλου και ηλεκτρολύτη εξαρτάται από τη συγκέντρωση των ιόντων του ηλεκτρολύτη και από τη θερμοκρασία. Η μέτρηση αυτής της διαφοράς δυναμικού είναι επιθυμητή γιατί εκφράζει την τάση του μετάλλου προς διάβρωση στον συγκεκριμένο ηλεκτρολύτη. Το δυναμικό ενός γαλβανικού κελιού ή πιο απλά το δυναμικό ενός κελιού εκφράζεται ως εξής:

$$E = E_{\text{κελιού}} = E_{\text{αναγωγικής θέσης}} - E_{\text{οξειδωτικής θέσης}} = E_{\text{καθόδου}} - E_{\text{ανόδου}}$$

Αυτή η διαφορά δυναμικού μεταξύ δύο ηλεκτροδίων σε ένα γαλβανικό κελί αποτελεί την κινητήρια δύναμη που προκαλεί τη ροή του ρεύματος μεταξύ τους. Γι' αυτό και ονομάζεται ηλεκτρεγερτική δύναμη κελιού.

6.1.2.4 Ηλεκτροχημική σειρά των μετάλλων

Συγκριτικές μετρήσεις μεταξύ των στοιχείων και του ηλεκτροδίου αναφοράς του υδρογόνου, σε πρότυπες συνθήκες έχουν δώσει την ηλεκτροχημική σειρά των στοιχείων. Υποσύνολο της ηλεκτροχημικής σειράς αποτελεί η ηλεκτροχημική σειρά των μετάλλων. Όσο πιο αρνητικό είναι το αναγωγικό δυναμικό ενός μετάλλου, τόσο πιο εύκολα οξειδώνεται (και άρα διαβρώνεται) το μέταλλο. Δηλαδή, τα μέταλλα που βρίσκονται στο κάτω μέρος του **Πίνακα 6.3** είναι πιο δεκτικά στη διάβρωση από τα μέταλλα στο άνω μέρος του.

Η ηλεκτροχημική σειρά των μετάλλων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη της αυθόρμητης όδευσης μιας αντίδρασης οξειδοαναγωγής, η οποία μπορεί να κατασκευαστεί από το συνδυασμό δύο ημιαντιδράσεων που περιλαμβάνονται στην ηλεκτροχημική σειρά και συνεπώς, για την πρόβλεψη της ηλεκτροχημικής διάβρωσης ενός μετάλλου, κάτω από πρότυπες συνθήκες.

Όπως είπαμε και προηγουμένως, το δυναμικό ενός μετάλλου σε σχέση με ένα πρότυπο ηλεκτρόδιο εξαρτάται από το περιβάλλον του. Η γαλβανική σειρά των μετάλλων, κατατάσσει τα μέταλλα από το πιο αδρανές (αυξημένη αντίσταση στη διάβρωση) στο πιο ενεργό (μειωμένη αντίσταση στη διάβρωση) σε ένα συγκεκριμένο περιβάλλον όπως για παράδειγμα, θαλασσινό νερό. Η σχετική θέση των μετάλλων στη γαλβανική σειρά για το θαλασσινό νερό είναι ανάλογη της σχετικής τους θέσης στην ηλεκτροχημική σειρά των μετάλλων.

Είναι πολύ σημαντικό να μη συγχέεται η ηλεκτροχημική σειρά των μετάλλων με τις γαλβανικές σειρές. Οι τιμές που λαμβάνονται από την ηλεκτροχημική σειρά αναφέρονται σε καθαρά στοιχεία, καθορίζονται από πρότυπες συνθήκες και είναι ανεξάρτητες του χρησιμοποιούμενου ηλεκτρολύτη. Από την άλλη, οι γαλβανικές σειρές ισχύουν μόνο για συγκεκριμένες συνθήκες ηλεκτρολύτη, πίεσης και θερμοκρασίας. Αφορούν κυρίως εφαρμοσμένα, εμπορικά κράματα και μέταλλα και χρησιμοποιούνται εκτεταμένα για

την πρακτική πρόληψη της διάβρωσης. Η ηλεκτροχημική σειρά χρησιμοποιείται περισσότερο σε εργαστηριακές συνθήκες και σε θεωρητικούς υπολογισμούς [59].

↑ Αυξημένη αντίσταση στη θαλάσσια διάβρωση	Πλατίνα
	Χρυσός
	Τιτάνιο
	Άργυρος
	Chlorimet 3 (62 Ni – 18 Cr – 18 Mo)
	Hastelloy C (62 Ni – 17 Cr – 15 Mo)
	Ανοξείδωτος χάλυβας 18 – 8 Mo (Παθητικοποιημένος)
	Ανοξείδωτος χάλυβας 18 – 8 (Παθητικοποιημένος)
	Χρωμίουχος ανοξείδωτος χάλυβας 11-30Cr (Παθητικοποιημένος)
	Inconel (80Ni- 13Cr- 7Fe) (Παθητικοποιημένο)
↓ Μειωμένη αντίσταση στη θαλάσσια διάβρωση	Νικέλιο (παθητικοποιημένο)
	Monel (70Ni- 30Cu)
	Cupronickels (Cu- Ni)
	Μπρούντζος
	Χαλκός
	Ορείχαλκος
	Chlorimet 2 (66Ni- 32Mo- 1Fe)
	Hastelloy B (60Ni- 30Mo- 6Fe- 1Mo)
	Inconel (χωρίς παθητικοποίηση)
	Νικέλιο (χωρίς παθητικοποίηση)
	Κασσίτερος
	Μόλυβδος
	Ανοξείδωτος χάλυβας 18-8 Mo (χωρίς παθητικοποίηση)
	Ανοξείδωτος χάλυβας 18-8 (χωρίς παθητικοποίηση)
	Χυτοσίδηρος υψηλού νικελίου
	Χρωμίουχος ανοξείδωτος χάλυβας 13% Cr (χωρίς παθητικοποίηση)
	Χυτοσίδηρος
	Κοινός χάλυβας
	Αλουμίνιο 7075 (5.5Zn- 2.5Mg- 1.5Cu)
	Αλουμίνιο 2024 (4.5Cu- 1.5Mg- 0.6Mn)
	Κάδμιο
	Εμπορικά καθαρό αλουμίνιο (1100)
	Ψευδάργυρος
	Μαγνήσιο

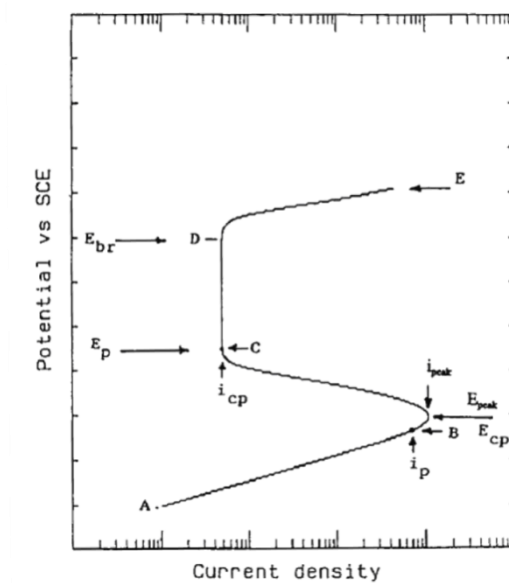
Πίνακας 6.3 Γαλβανική σειρά δραστηριότητας μετάλλων με το θαλασσινό νερό

6.1.2.5 Καμπύλες πόλωσης

Οι καμπύλες πόλωσης είναι τα διαγράμματα του εφαρμοζόμενου δυναμικού σε συνάρτηση με το λογάριθμο της πυκνότητας ρεύματος $\log i = f(V)$. Από τις καμπύλες αυτές εξάγονται χρήσιμα συμπεράσματα τόσο για τον μηχανισμό διαβρώσεως, όσο και για την κινητική της. Μέσω μιας συσκευής (γαλβανοστάτης) μεταβάλλεται ελεγχόμενα η πυκνότητα του ρεύματος με αντίστοιχη μεταβολή του δυναμικού και απεικονίζονται γραφικά τα δεδομένα.

Στο **Σχήμα 6.4** παρουσιάζεται μια τυπική καμπύλη πόλωσης (ανοδική πόλωση). Χαρακτηριστικά σημεία της καμπύλης είναι:

- **A:** Το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος E_0 ή E_{corr} . Το ρεύμα που ρέει στο κύκλωμα τείνει στο μηδέν, καθώς οι ταχύτητες ανοδικών αντιδράσεων ισούνται των καθοδικών.
- **AB(ευθεία):** Ενεργός περιοχή. Σε αυτή την περιοχή κυριαρχεί η αντίδραση οξείδωσης του μετάλλου σύμφωνα με την αντίδραση:
$$M \rightarrow M^{n+} + ne^{-}$$
- **E_{cp} :** Το δυναμικό στο σημείο αυτό ονομάζεται δυναμικό παθητικοποίησης.
- **E_{cp} (ευθεία):** Περιοχή που παρατηρείται δραστική μείωση της πυκνότητας ρεύματος, με αύξηση του δυναμικού.
- **C(E_p):** Στην περιοχή αυτή παρατηρείται η σταθεροποίηση της τιμής της πυκνότητας ρεύματος σε μια ορισμένη τιμή i_p (passive current) για ένα εύρος δυναμικού. Η περιοχή αυτή δυναμικών ονομάζεται παθητική περιοχή.
- **D(E_{br}):** Στο σημείο D το ρεύμα αυξάνεται απότομα. Το δυναμικό στο οποίο παρατηρείται η αύξηση ορίζεται ως δυναμικό αποκοπής ή breakaway potential.
- **E:** Το ρεύμα αυξάνει απότομα με αύξηση του δυναμικού. Ονομάζεται μεταπαθητική περιοχή ή transpassive περιοχή. Στην περιοχή αυτή παρατηρούνται φαινόμενα τοπικής διάβρωσης, όπως διάβρωση οπών, και όχι γενικής διάβρωσης που παρατηρούνται στην περιοχή AB [59]



Σχήμα 6.4 Τυπική καμπύλη πόλωσης [59]

6.1.2.6 Ευθείες Tafel

Οι ευθείες Tafel βοηθούν στον υπολογισμό του ρεύματος διάβρωσης i_{corr} , από τις καμπύλες πόλωσης και συνεπώς στην ταχύτητα διάβρωσης. Η πυκνότητα του ρεύματος εκφράζεται ως συνάρτηση της υπέρτασης η , μέσω της εξίσωσης Tafel, **Εξίσωση 6.1**.

$$\eta = \beta \log \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad (6.1)$$

$$\eta = E_{applied} - E_{open\_circ.}$$

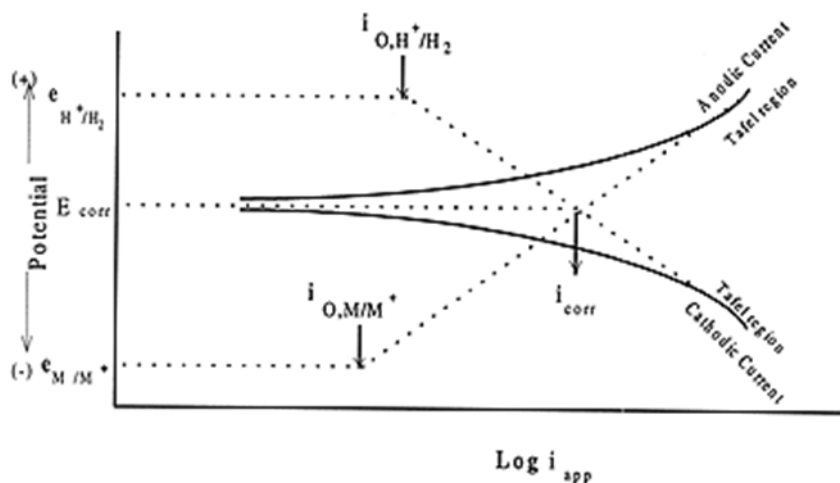
Όπου:

i : η εφαρμοσμένη πυκνότητα ρεύματος,

i_0 : η πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης

β : η κλίση της ευθείας Tafel

Οι ευθείες λαμβάνονται με προέκταση της καθοδικής και ανοδικής αντίδρασης της ενεργούς περιοχής μιας καμπύλης πόλωσης. Το σημείο τομής των δύο προεκτάσεων δείχνει το δυναμικό διάβρωσης E_{corr} και την πυκνότητα ρεύματος i_{corr} , **Σχήμα 6.5**. Η κλίση των δύο προεκτάσεων είναι ο συντελεστής β στην **Εξίσωση 6.1**.



Σχήμα 6.5 Υπολογισμός του E_{corr} και του i_{corr} μέσω των ευθειών Tafel [60]

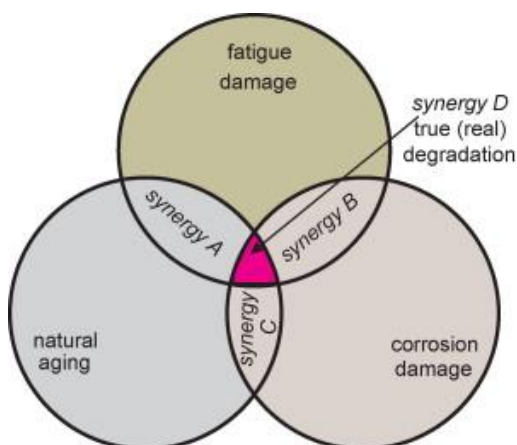
6.1.3 Το πρόβλημα της διάβρωσης στην αεροπορική βιομηχανία

Ο όρος «γηρασμένο – aging» για ένα αεροπλάνο αναφέρεται κυρίως σε μία χρονική διάρκεια 25 χρόνων, κατά τη διάρκεια των οποίων το αεροπλάνο έχει επιτύχει το βασικό στόχο του, που έχει τεθεί από το στάδιο του σχεδιασμού του, και ο οποίος είναι η παροχή υπηρεσιών για αυτό το χρονικό διάστημα [61]. Κατά συνέπεια, ένα γηρασμένο αεροπλάνο απαιτεί διαδικασίες συντήρησης και επιθεώρησης σε συχνότερα χρονικά διαστήματα λόγω συσσωρευμένων βλαβών. Οι βλάβες που προκαλούνται λόγω διάβρωσης κατά τη διάρκεια λειτουργίας αποτελούν μία σημαντική απειλή για τη δομική ακεραιότητα των παλαιότερων κυρίως αεροπορικών δομών με κύριο κατασκευαστικό υλικό το αλουμίνιο [62, 63].

Τα κράματα αλουμινίου που χρησιμοποιούνται συνήθως σε αεροπορικές κατασκευές είναι τα AA 2024 T-3 και AA 7075 T-6, όπως έχει προαναφερθεί, τα οποία έχουν σχεδιαστεί να έχουν υψηλή αντοχή σε κρούση και χαμηλό βάρος, αλλά είναι συχνά επιδεκτικά σε τοπική γαλβανική διάβρωση [64, 65] και βρίσκονται ανάμεσα στα κράματα αλουμινίου που είναι πιο δύσκολο να προστατευτούν [66]. Η επιδεκτικότητα αυτών των κραμάτων σε διάβρωση οπών είναι στενά συνδεδεμένη με τα διμεταλλικά εγκλείσματα που περιέχουν [67]. Η ανομοιογενής διασπορά της φάσης του Χαλκού, (Cu), στη μικροδομή των κραμάτων της σειράς 2xxx, έχει αναφερθεί ότι ο κύριος λόγος για την χαμηλή αντίσταση που παρουσιάζουν σε διάβρωση οπών, (pit corrosion), και εργοδιάβρωση, (stress corrosion), [68-72]. Η συμπεριφορά αυτή των κραμάτων αλουμινίου σε διάβρωση έχει αποδοθεί στην σύνθετη διαδικασία της οξείδωσης. Υπάρχουν αναφορές ότι η προσθήκη του οξυγόνου που παράγεται κατά τη διαδικασία της διάβρωσης, μπορεί να οδηγήσει σε διάχυση του στο εσωτερικό του υλικού προκαλώντας σημεία υψηλής συγκέντρωσης [73-75]. Οι περισσότερες έρευνες για τη ψαθυροποίηση του αλουμινίου λόγω οξυγόνου

αφορούν τα κράματα της σειράς 2xxx [76, 77], και έχει αναφερθεί ότι ο μηχανισμός αυτός μπορεί να εμφανιστεί ακόμα και κάτω από μηχανική φόρτιση.

Διάφοροι τύποι αστοχίας έχουν αναφερθεί για τα αεροπορικού τύπου κράματα της σειράς αυτής με τις κυριότερες αυτών να σχετίζονται με αστοχίες λόγω κόπωσης, έχοντας μία συχνότητα εμφάνισης της αστοχίας αυτής περίπου στο 57 %. Δεύτερος σε συχνότητα εμφάνισης λόγος αστοχίας για τα κράματα αλουμινίου αποτελεί η διάβρωση, με συχνότητα εμφάνισης περίπου στο 30 %. Ένα γεγονός όμως που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη από τους κατασκευαστές είναι και η φυσική γήρανση που επέρχεται στα σκληρυμένα με κατακρήμνιση φύλλα αλουμινίου AA 2024 T-3, με άμεση συνέπεια και την πτώση της αντοχής τους μετά από χρόνια λειτουργίας [78]. Έτσι, πέρα από τους τύπους αστοχίας που εμφανίζονται στα μεταλλικά πλαίσια αεροσκαφών, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη και η φυσική γήρανση των υλικών [79]. Χαρακτηριστικό είναι το **Σχήμα 6.6** στο οποίο απεικονίζονται όλοι οι μηχανισμοί που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη για τους λόγους αστοχίας των κραμάτων αλουμινίου.



Σχήμα 6.6 Πιθανοί λόγοι αστοχίας των κραμάτων αλουμινίου που χρησιμοποιούνται στην αεροπορική βιομηχανία, φυσική γήρανση τους και συνδυασμός αυτών [79]

Ρωγμές που μπορεί να προκληθούν λόγω συνένωσης οπών που δημιουργούνται λόγω διάβρωσης, μπορούν να διαδοθούν με την έκθεση της δομής σε διαβρωτικά περιβάλλοντα [80]. Η αλληλεπίδραση των αποτελεσμάτων της διάβρωσης και της αντίστοιχης συμπεριφοράς σε κόπωση σε ένα στέλεχος αεροπλάνου, έχει συνυπολογιστεί υποθέτοντας ότι οι πιθανές οπές λόγω διάβρωσης αποτελούν τα σημεία έναρξης ρωγμών, ο ρυθμός διάδοσης των οποίων έχει προσομοιαστεί με την κινητική ανάπτυξης των αντίστοιχων οπών [81, 82]. Η διάβρωση επηρεάζει σημαντικά την διάδοση μιας ενδεχόμενης ρωγμής λόγω κόπωσης με αποτέλεσμα να μεταβάλλει σε μεγάλο βαθμό τόσο το μέγεθός της όσο και τον τρόπο διάδοσης της. Έτσι η εκτενής ανάλυση μιας ρωγμής μπορεί να παρέχει σημαντικές πληροφορίες σχετικά

με την σημασία της διάβρωσης κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης της ρωγμής, ιδιαίτερα μετά από τη μετάβαση της από την επιφάνεια προς το εσωτερικό των κόκκων [83-87]. Ο συνδυασμός των δύο αυτών μηχανισμών υποβάθμισης μειώνει σε μεγάλο βαθμό την ικανότητα του στελέχους να φέρει φορτίο και μπορεί να αποδειχθεί καταστροφικός [88].

Πολλές μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί για την μελέτη των ανωτέρω συνδυασμών πιθανής αστοχίας των κραμάτων αλουμινίου, αλλά τα αποτελέσματα κατέδειξαν μη ομοιόμορφη συμπεριφορά [89, 90]. Μια προσέγγιση που έχει χρησιμοποιηθεί είναι η εκτίμηση της συμπεριφοράς των κραμάτων σε κόπωση πριν υποβληθούν στη διαδικασία της διάβρωσης, και ο μετέπειτα συνδυασμός των πιθανών αστοχιών που προκλήθηκαν λόγω κόπωσης με την χρόνο-εξαρτώμενη συμπεριφορά τους σε διάβρωση [91, 92]. Διάφορες μελέτες έχουν επίσης πραγματοποιηθεί για τη συμπεριφορά των κραμάτων της κατηγορίας αυτής σε επιταχυνόμενα διαβρωτικά περιβάλλοντα όπως η έκθεση σε διάλυμα Χλωριούχου Νατρίου, (NaCl), η διάβρωση αποφλοιώσης, (exfoliation corrosion), και η αλατονέφωση (salt spray corrosion). Ο κύριος μηχανισμός διάβρωσης που αναφέρεται αφορά τον σχηματισμό οπών ή διάβρωση οπών, (Pit corrosion), [93-96]. Σωματίδια της μικροδομής της επιφάνειας δρουν σαν κάθοδοι με αποτέλεσμα η μήτρα που τα περιβάλλει να δρα σαν άνοδος και να διαβρώνεται [72, 97]. Μεμονωμένες οπές συνενώνονται με αποτέλεσμα την αύξηση του μεγέθους τους προς το κυρίως σώμα του υλικού και οδηγούν στην αποφλοιώση του [98]. Το φαινόμενο αυτό είναι άμεσα συσχετιζόμενο και με τη φυσική γήρανση του υλικού, όπως αναφέρεται παραπάνω, με τα «παλαιότερα» κράματα να είναι πιο επιρρεπή στο φαινόμενο με συνέπεια την ταχύτερη υποβάθμιση τους [79, 99].

Οι μηχανισμοί που περιγράφονται παραπάνω έχουν άμεσο αντίκτυπο στις μηχανικές ιδιότητες των κραμάτων [77, 100, 101]. Οι εφελκυστικές ιδιότητες, με κυριότερη αυτή της ολκιμότητας, μειώνεται σημαντικά με την έκθεση των υλικών σε διαβρωτικό περιβάλλον όπως επίσης και η δυσθραυστότητα τους. Σημαντικός παράγοντας στη μείωση αυτή αποτελούν οι αρχικές διαστάσεις των δοκιμών και συγκεκριμένα το πάχος τους [77].

Ένας τρόπος προστασίας των επιφανειών του αλουμινίου που χρησιμοποιούνται στην αεροπορική βιομηχανία από τη διάβρωση είναι η εναπόθεση προστατευτικών επιστρώματων. Διαδικασίες επιφανειακής κατεργασίας, όπως η ανοδίωση (anodization), το σφράγισμα των επιφανειών (sealing), και η χρήση προϊόντων επικάλυψης αλουμινίου (Aluminum cladding products), είναι μερικές από τις τεχνικές που χρησιμοποιούνται [102-104]. Η εφαρμογή αυτών των τεχνικών όμως, πέρα από την προστασία ενάντια στη διάβρωση, έχει και τα μειονεκτήματά της όπως είναι το επιπρόσθετο βάρος που προσδίδουν στην δομή, με ότι αυτό συνεπάγεται σε κόστος λειτουργίας, καθώς και η υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων του υποστρώματος [105, 106].

Ο τρόπος λειτουργίας του εναποτιθέμενου στρώματος σχετίζεται με την ηλεκτροχημική συγγένεια μεταξύ αυτού και του υποστρώματος. Συνήθως επιλέγεται ένα στρώμα το οποίο όταν έρθει σε επαφή με το

υπόστρωμα θα δρα σαν άνοδος και θα προστατεύει το μητρικό υλικό το οποίο θα συμπεριφέρεται σαν κάθοδος. Το επιφανειακό στρώμα έχει συνήθως την τάση να διαλύεται κατά προτίμηση προστατεύοντας έτσι ηλεκτροχημικά το υπόστρωμα [107].

Έχει αναφερθεί ότι η χρήση επικαλυπτικού στρώματος σε αλουμίνιο της σειράς 2xxx μπορεί, πέρα από την προστασία που προσφέρει ενάντια στη διάβρωση, να προστατέψει και το υπόστρωμα από την υποβάθμιση των μηχανικών του ιδιοτήτων, μετά από έκθεση σε πολύ επιθετικό περιβάλλον, καθορισμένο σαν περιβάλλον που προκαλεί διάβρωση αποφλοιώσης [108, 109]. Η εφαρμογή της ίδιας διαδικασίας σε αλουμίνιο της ίδιας σειράς χωρίς επικαλυπτικό στρώμα, είχε σαν αποτέλεσμα την σημαντική μείωση της μέγιστης αντοχής του, η οποία μείωση ήταν ανάλογη με το χρόνο έκθεσης των δοκιμών, και δραματική μείωση της ολκιμότητας του η οποία προκλήθηκε από την απορρόφηση οξυγόνου που παράχθηκε κατά τη διαδικασία [73, 108, 110].

Η αντιμετώπιση των αστοχιών που περιγράφονται παραπάνω, είτε αυτές προέρχονται από μηχανική καταπόνηση, είτε από διάβρωση, αποτελούν ένα πολύ σημαντικό κεφάλαιο στον τομέα της αεροπορικής βιομηχανίας. Οποιοσδήποτε τρόπος αντιμετώπισης και αν εφαρμοστεί, απαιτεί την παρουσία μιας σταθερής και ισχυρής διεπιφάνειας μεταξύ των υπό συγκόλληση τμημάτων, ειδικά στην περίπτωση που το υπό επισκευή τμήμα είναι μεταλλικό και πρόκειται να εφαρμοστεί σε αυτό συγκολλημένη επισκευή [111]. Έχει αναφερθεί ότι η επιφανειακή κατεργασία αποτελεί το πιο κρίσιμο στάδιο, το οποίο δεν μπορεί να αγνοηθεί ακόμα και σε σημεία που δεν φέρουν τόσο υψηλά φορτία, δεδομένου ότι είναι απαραίτητη η μακροπρόθεσμη δυνατότητα λειτουργίας της επισκευασμένης περιοχής [13, 112-114]. Απώτερος σκοπός της διαδικασίας της διεπιφανειακής κατεργασίας είναι η απομάκρυνση από αυτή τυχόν δευτερευόντων στοιχείων όπως ρύποι, στρώματα οξειδίων κλπ., η παραγωγή μίας επιφάνειας διαβρέξιμης από την δομική κόλλα που θα ακολουθήσει, η δημιουργία ενός βαθμού τραχύτητας που θα επιτρέπει την καλή μηχανική σύζευξη και τη μηχανική ευστάθειας της [114].

Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται στην περίπτωση του αλουμινίου μπορούν να χωριστούν κυρίως σε 5 μεγάλες κατηγορίες [13, 112].

1. Μηχανική κατεργασία (Mechanical treatment)

Η μηχανική κατεργασία αποτελεί συνήθως το πρώτο στάδιο από μία μακροσκελή διαδικασία με κύριο στόχο την επίτευξη μιας επιφάνειας με αυξημένη τραχύτητα, διαφορετικά επίπεδα τραχύτητας και την απομάκρυνση του ανεπιθύμητου στρώματος οξειδίων [112]. Περιλαμβάνει τη λείανση της επιφάνειας με χρήση γυαλόχαρτου ή αμμοβολής με αποτέλεσμα την τροποποίηση της τοπογραφίας της σε μορφή «βουνό και κοιλάδα», (peak and valley) [115-117]. Χρησιμοποιείται συνήθως συνδυαστικά με κάποια άλλη μέθοδο όπως είναι η χρήση παραγόντων σύζευξης όπως το σιλάνιο [118-120], η χρήση τη μεθόδου sol-gel [121] και η χρήση πλάσματος [122].

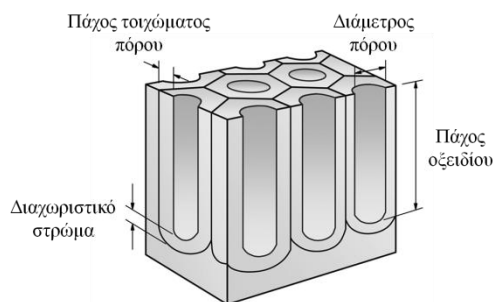
2. Χημική κατεργασία (Chemical treatment)

Η συνηθέστερη μορφή χημικής κατεργασίας βασίζεται στη χρήση ενός μίγματος χρωμικού και θειικού οξέος [114], και η διαδικασία συνίσταται από την εμβάπτιση των υπό συγκόλληση επιφανειών σε αυτό. Αποτελεί ένα ενδιάμεσο στάδιο μεταξύ του σταδίου της απολίπανσης, του σταδίου καθαρισμού με χρήση αλκαλικών διαλυμάτων και την ηλεκτροχημική κατεργασία [112]. Τρεις είναι οι κλασικές μέθοδοι αυτής της κατεργασίας. Η χρήση του διαλύματος χρωμικού – θειικού οξέος (chromic – sulphuric acid – CAE) [123], η χρήση προϊόντων του εθνικού εργαστηρίου έρευνας της δασικής υπηρεσίας των Η.Π.Α. (forest products laboratory – FPL) [114] και η χρήση θειικού – σιδηρικού οξέος (sulfo-ferric acid – P2).

3. Ηλεκτροχημική κατεργασία (Electrochemical treatment)

Η χρήση της ηλεκτροχημικής κατεργασίας περιλαμβάνει τη χρήση τόσο χημικών διαλυμάτων όσο και τη χρήση ηλεκτρικού ρεύματος, συνεχούς ή εναλλασσόμενου. Η χρήση του σταδίου αυτού κρίθηκε απαραίτητη όταν παρατηρήθηκαν φαινόμενα διάβρωσης σε μη προσκολλημένες επιφάνειες που είχαν υποστεί μέχρι και το στάδιο την χημικής κατεργασίας [114, 116, 124]. Το πρόβλημα αυτό εξαλείφθηκε με τη διαδικασία της ανοδίωσης πριν την προσκόλληση τους.

Η διαδικασία της ανοδίωσης παράγει ένα λεπτό στρώμα πορώδους οξειδίου στην επιφάνεια του αλουμινίου, με υψηλό βαθμό μικροτραχύτητας το οποίο είναι ιδιαίτερα ανθεκτικό την ενυδάτωση [113], **Σχήμα 6.7**. Η χρήση διαλυμάτων χρωμικού οξέος (chromic acid anodization – CAA), φωσφορικού οξέος (phosphoric acid anodization – PAA), βορικού θειικού οξέος (Boric-sulphuric acid anodization – BSAA) και φωσφορικού θειικού οξέος (Phosphoric-sulphuric anodization – PSA) αποτελούν τις τέσσερις πιο συχνά χρησιμοποιούμενες μορφές της μεθόδου [125, 126]. Όπως φανερώνει και ο τίτλος των συγκεκριμένων μεθόδων, απαιτείται επίσης μία πηγή ρεύματος. Η χρήση συνεχούς ρεύματος στις ηλεκτροχημικές κατεργασίες αναφέρεται ότι κατέδειξε καλύτερα αποτελέσματα τόσο στο αρχικό στάδιο της προσκόλλησης όσο και στη διάρκεια λειτουργίας της [127, 128].



Σχήμα 6.7 Δομή οξειδίου που δημιουργείται στην επιφάνεια του αλουμινίου [116]

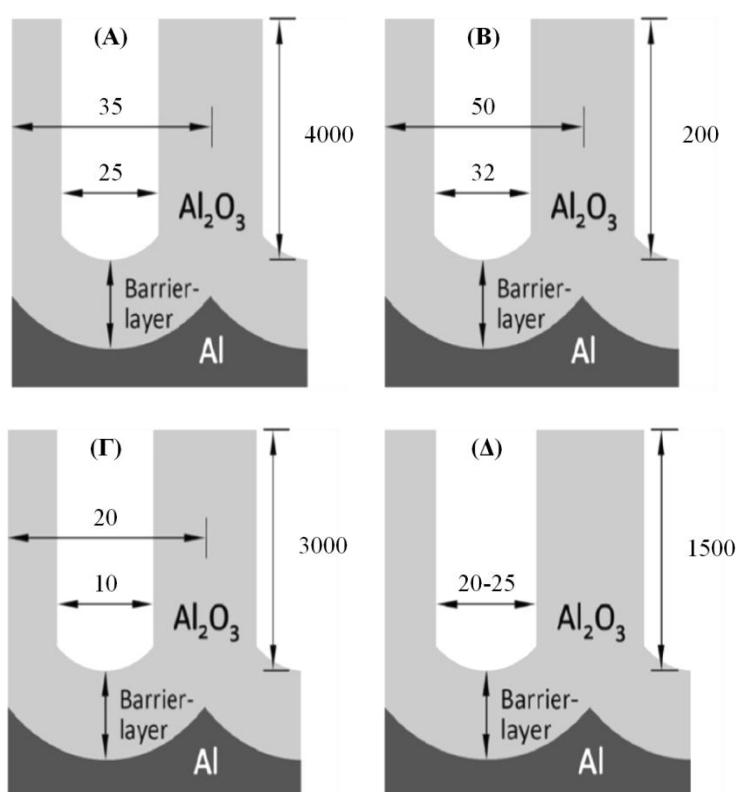
Η ανοδίωση με χρήση χρωμικού οξέος (CAA), χρησιμοποιείται ακόμα από την Ευρωπαϊκή βιομηχανία [124]. Ωστόσο, η παρατήρηση αποκολλήσεων μετά από κάποια χρόνια λειτουργίας των επισκευασμένων δομών οδήγησε στην ανεύρεση νέων τύπων της μεθόδου. Η Boeing ανέπτυξε την φωσφορική ανοδίωση η οποία κατέδειξε σαφώς καλύτερα αποτελέσματα στη μακροπρόθεσμή λειτουργία συγκολλημένων επισκευών [116]. Παράγει συνήθως ένα σχετικά παχύ και άμορφο στρώμα οξειδίου συγκριτικά με αυτό την χρωμικής ανοδίωσης [124].

Η ανοδίωση με χρήση φωσφορικού οξέος (PAA), αποτελεί την προτιμητέα μέθοδο ηλεκτροχημικής κατεργασίας στις Η.Π.Α. η οποία αναπτύχθηκε από την Boeing τη δεκαετία του '70 [129]. Παράγει συνήθως ένα επιφανειακό οξείδιο με ανοιχτούς πόρους διαμέτρου 32 nm και πάχους μεταξύ 200 και 400 nm [130, 131]. Η επεξεργασία της επιφάνεια του αλουμινίου με τη μέθοδο αυτή έχει σαν αποτέλεσμα την εφαρμογή ισχυρών τριχοειδών δυνάμεων στο συγκολλητικό μέσο έλκοντας το στο εσωτερικό των πόρων με αποτέλεσμα τον σχηματισμό μιας ισχυρής σύμπλεξης [132].

Η ανοδίωση με χρήση βορικού – φωσφορικού οξέος (BSAA), χρησιμοποιεί το μίγμα των δύο οξέων και απαιτεί τη χρήση χαμηλότερων θερμοκρασιών και τάσης ρεύματος με αποτέλεσμα τη μείωση της διάρκειας που απαιτείται για την εφαρμογή της [116]. Παράγει πόρους μικρής διαμέτρου (10 nm) και συνίσταται για μη δομικές εφαρμογές όπως εφαρμογή επικαλυπτικών χρωμάτων λόγω της σχετικά χαμηλής απόδοσης [133].

Τέλος, η ανοδίωση με χρήση φωσφορικού – θειϊκού οξέος αναπτύχθηκε από την Daimler Chrysler Aerospace Airbus [112]. Προϋποθέτει τη χρήση νιτρικού οξέος πριν την εφαρμογή της και παράγει πορώδες οξείδιο με πάχος 1500 nm και διάμετρο 20 – 25 nm.

Χαρακτηριστικά του πορώδους οξειδίου που παράγουν οι παραπάνω μέθοδοι απεικονίζονται στο παρακάτω **Σχήμα 6.8**.



Σχήμα 6.8 Χαρακτηριστικές εικόνες του πορώδους οξειδίου που παράγουν οι παραπάνω μέθοδοι και τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά τους (Α) CAA, (Β) PAA, (Γ) BSAA και (Δ) PSA [112]

Κατεργασία	CAA [116]	PAA [131, 134]	BSAA [116]	PSA [112]
Πάχος οξειδίου	4000 nm	200 nm	3000 nm	1500 nm
Διάμετρος πόρων	25 nm	32 nm	10 nm	20-25 nm
Πάχος τοιχώματος πόρου	10 nm	18 nm	10 nm	-

Πίνακας 6.4 Χαρακτηριστικά μεγέθη πόρων ανά κατεργασία [112]

4. Χρήση παράγοντα σύζευξης (Coupling agent)

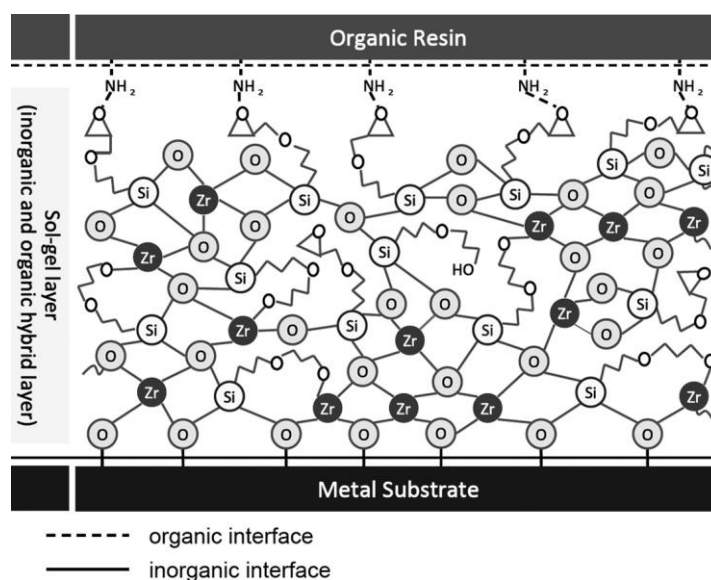
Η χρήση της συγκεκριμένης τεχνικής αναπτύχθηκε με σκοπό τη χρήση προϊόντων πιο φιλικών προς το περιβάλλον. Η χρήση σιλανίου και η τεχνική sol-gel αποτελούν τις δύο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες τεχνικές με τα τελευταία τεχνολογία υλικά επισκευών [112].

Η χρήση του σιλανίου έχει αναφερθεί σε πολλές εφαρμογές των συγκολλημένων επιθεμάτων παρέχοντας εξαιρετική ανθεκτικότητα των επισκευών μακροπρόθεσμα [135]. Η συμπεριφορά αυτή έχει αποδοθεί

στον σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ αυτού και του οξειδίου του μετάλλου και τον πιθανό σχηματισμό μιας ενδιάμεσης διεπιφανειακής περιοχής που θα διευκολύνει τη μεταφορά τάσης μεταξύ του υποστρώματος και του επιθέματος [136].

Η μέθοδος sol-gel στηρίζεται στον σχηματισμό οργανικών – ανόργανων πολυμερών μέσω αντιδράσεων υδρόλυσης και συμπύκνωσης. Τα τελευταία παρουσιάζουν σημαντικά χαρακτηριστικά όπως χημική σταθερότητα και φυσική αντοχή. Η τεχνική έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός ανόργανου στρώματος πάχους 200 nm έως 10 μm , το οποίο παρουσιάζει βελτιωμένα χαρακτηριστικά αντίστασης σε διάβρωση και αυξημένες θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες [137]

Χαρακτηριστική εικόνα της μεθόδου απεικονίζεται στο **Σχήμα 6.9**.



Σχήμα 6.9 Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου sol-gel για το σχηματισμό του επιφανειακού στρώματος [121].

5. Κατεργασία ξηρής επιφάνειας (Dry surface treatment)

Διάφορες τεχνικές ξηρής κατεργασίας των επιφανειών έχουν αναπτυχθεί για την αποφυγή της χρήσης χημικών οξέων όπως η χρήση laser [138-140], η εναπόθεση μέσω πλάσματος [141-144] και η εναπόθεση μέσω χρήσης δέσμης ιόντων [145]. Οι τεχνικές αυτές μπορούν να περιορίσουν τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις που σχετίζονται με τις τεχνικές του παρόντος.

Οι μηχανισμοί που περιγράφονται παραπάνω αποκτούν μεγάλη σημασία στην περίπτωση των συγκολλημένων επιθεμάτων και ιδιαίτερα των επιθεμάτων συνθέτων υλικών. Το πρόβλημα όμως που έρχεται στην επιφάνεια με τη χρήση αυτής της τεχνολογίας είναι αυτό της γαλβανικής διάβρωσης λόγω του γεγονότος ότι έρχονται σε επαφή δύο υλικά διαφορετικής κατηγορίας και χωρίς να υπάρχει

ηλεκτροχημική συγγένεια μεταξύ τους, όπως είναι τα μέταλλα και τα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας. Η λειτουργία ενός τέτοιου συστήματος σε επαφή σε ένα περιβάλλον υψηλής συγκέντρωσης σε υγρασία προωθεί το φαινόμενο της γαλβανικής διάβρωσης.

Πληροφορίες σχετικά με την συμπεριφορά σε διάβρωση συνθέτων υλικών ενισχυμένων με ΝΣΑ σε συνδυασμό με αλουμίνιο ή άλλα μεταλλικά υποστρώματα είναι πολύ περιορισμένες στη βιβλιογραφία [146, 147]. Μελέτες έχουν επικεντρωθεί στον καθορισμό της εξέλιξης μιας ενδεχόμενης βλάβης σε μία υβριδική συνένωση συνθέτου υλικού και μετάλλου μέσω της μεταβολής της ηλεκτρικής αντίστασης που λαμβάνεται μέσω της ύπαρξης ΝΣΑ [148-150], ή και μέσω της αγωγιμής φύσης των ίδιων των συνθέτων υλικών [151-153]. Ωστόσο η ύπαρξη των ΝΣΑ μπορεί να έχει τα αντίθετα αποτελέσματα όσον αφορά τη διάβρωση. Τα ήδη αγωγίμα σύνθετα υλικά μπορούν να έρθουν σε επαφή με αγωγίμα μέταλλα της μητρικής κατασκευής, ειδικά σε υβριδικές συνενώσεις, δημιουργώντας γαλβανικά κελιά με αποτέλεσμα την προώθηση επιταχυνόμενης διάβρωσης.

Τα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας ενισχυμένα με ίνες άνθρακα προάγουν την γαλβανική διάβρωση όταν έρθουν σε επαφή με χάλυβα σε επιθετικό περιβάλλον [154, 155], ή με αλουμίνιο [154]. Παλαιότερες μελέτες έχουν επικεντρωθεί στην πιθανότητα εμφάνισης γαλβανικής διάβρωσης μεταξύ συνθέτων υλικών εποξειδικής και βινυλεστερικής μήτρας ενισχυμένων με ίνες άνθρακα και μαλακού χάλυβα σε θαλασσινό νερό. Κατέληξαν στην παρατήρηση της εμφάνισης φυσαλίδων στα σύνθετα υλικά μετά από 6 μήνες έκθεσης. Η παρατήρηση αυτή αποδόθηκε στην διάχυση υγρασίας στο σώμα του συνθέτου, στην μετανάστευση μορίων νερού και στην οσμωτική πίεση η οποία προκαλούσε τη συνεχή ανάπτυξη των φυσαλίδων [156]. Επίσης έχει διερευνηθεί το φαινόμενο πρόκλησης γαλβανικής διάβρωσης σε συνένωση των ιδίων συνθέτων υλικών με μαγνήσιο σε θαλάσσιο περιβάλλον. Προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση της γαλβανικής διάβρωσης, μετρήθηκε η αντοχή σε διαστρωματική αποκόλληση των συνθέτων υλικών μετά από ένα χρονικό διάστημα έκθεσης και παρατηρήθηκε μείωση αυτής κατά 30 % μετά από 140 ημέρες έκθεσης [157]. Οι παρατηρήσεις αυτές οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι δεν ενδείκνυται η χρήση συνθέτων υλικών σε θαλάσσιο περιβάλλον των οποίων η μήτρα χαρακτηρίζεται από υδρολυόμενους δεσμούς όπως είναι οι εστερικοί δεσμοί.

Η ηλεκτροχημική συμπεριφορά των πολύστρωτων συνθέτων υλικών ενισχυμένων με ίνες άνθρακα, η οποία πλησιάζει αυτή των ευγενών μετάλλων, τα κάνει να επιδεικνύουν πολύ υψηλό δυναμικό ηλεκτροδίου, με αποτέλεσμα την ύπαρξη διαφοράς δυναμικού της τάξεως του 1 V /όταν έρθουν σε επαφή με αλουμίνιο. Μία αποτελεσματική μέθοδος για τον χαρακτηρισμό της συμπεριφοράς τους αυτής, αποτελεί η μέτρηση της μέσης τιμής της πυκνότητας ρεύματος. Η διαδικασία αυτή απαιτεί την καλά καθορισμένη συμπεριφορά των υλικών που πρόκειται να έρθουν σε επαφή [158].

Πρόσφατα, έχει αναφερθεί ότι η παρουσία ΝΣΑ πολλαπλού τοιχώματος σε πολύστρωτα σύνθετα υλικά εποξειδικής μήτρας ενισχυμένης με ίνες γυαλιού προάγει την γαλβανική διάβρωση του αλουμινίου ΑΑ

7075 T-6. [159]. Πιο συγκεκριμένα, η σύζευξη δειγμάτων πολύστρωτων συνθέτων υλικών ενισχυμένων με ΝΣΑ τοιχώματος εποξειδικής μήτρας και ενίσχυση ινών γυαλιού και αλουμινίου AA 7075 T-6 προκάλεσε περίπου διπλάσιο ρυθμό διάβρωσης καθώς και ρυθμό απώλειας μάζας συγκριτικά με πολύστρωτα σύνθετα υλικά εποξειδικής μήτρας και ενίσχυση ινών γυαλιού. Ωστόσο, η ενσωμάτωση ΝΣΑ σε επικάλυψη νικελίου αύξησε την αντίσταση του σε διάβρωση με την εισαγωγή ελαττωμάτων σε μικροκλίμακα και περιορίζοντας την εντοπισμένη διάβρωση [160]. Παρόλα αυτά, χρήσιμες πληροφορίες μπορούν να βρεθούν σε δουλειές συμπεριλαμβανομένων ηλεκτροχημικών μετρήσεων για την αξιολόγηση των ικανοτήτων προστασίας αγώγιμων πολυμερών και συνθέτων υλικών πολυμερικής μήτρας. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η χρήση αγώγιμης επικάλυψης πολυανιλίνης εναποτιθέμενης σε δείγματα χαλκού και αργύρου είχε σαν αποτέλεσμα την προστασία ενάντια στην γαλβανική διάβρωση, όπως προσδιορίστηκε μετά από μετρήσεις ποτενσιοδυναμικών πολώσεων σε ένα ηλεκτροχημικό κελί τριών ηλεκτροδίων [161]. Πολλές μελέτες έχουν αναφερθεί στην ικανότητα καθοδικής επιφανειακής προστασίας των αγώγιμων πολυμερών και των συνθέτων υλικών πολυμερικών μητρών (τροποποιημένων και μη) [162-166].

Ο σκοπός του κεφαλαίου αυτού είναι να εξετάσει κατά πόσο η εισαγωγή μιας μικρής ποσότητας ΝΣΑ στο πολυμερικό συγκολλητικό επίστρωμα μπορεί να:

- A) Ενεργήσει σαν αποτελεσματικό αντιδιαβρωτικό φράγμα το οποίο θα αναστείλει την είσοδο του ηλεκτρολύτη προς την επιφάνεια υποστρώματος αλουμινίου, παρεμποδίζοντας έτσι ή κυρίως καθυστερώντας την εντοπισμένη καταστροφική διάβρωση του αλουμινίου.
- B) Οδηγήσει σε ένα υβριδικό σύστημα με γαλβανικά συμβατά στοιχεία, δεδομένου ότι το ενισχυμένο με ΝΣΑ πολυμερές και το κράμα αλουμινίου αποτελούν ανόμοιους αγωγούς όταν εκτίθενται σε έναν ηλεκτρολύτη.
- B) Ενισχύσει την πρόσφυση μεταξύ του συγκολλητικού και του υποστρώματος.
- Δ) Παρέχει έναν οδηγό για τη χρήση πολυμερικών συνθέτων υλικών ενισχυμένων με γραφιτικά στοιχεία (π.χ. ΝΣΑ ή ίνες άνθρακα) για συγκολλημένες δομικές επισκευές σε πλαίσια αλουμινίου αεροσκαφών.

6.2 Πειραματική διαδικασία

6.2.1 Υλικά που χρησιμοποιήθηκαν

Η πειραματική διαδικασία του συγκεκριμένου κεφαλαίου χωρίζεται σε τρία στάδια, συνεπώς τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν απαρτίζονται από τρεις ομάδες.

Ομάδα υλικών 1

Σαν υπόστρωμα και σαν επίθεμα χρησιμοποιήθηκε το αεροπορικού τύπου αλουμίνιο AA 2024 T3, το οποίο μας παρέιχε η Ελληνική Αεροπορική Βιομηχανία (Ε.Α.Β.). Το πάχος του ήταν 1.3 mm και πριν μας παραχωρηθεί δεν είχε υποστεί καμία επιφανειακή κατεργασία.

Σαν συγκολλητικό μέσο χρησιμοποιήθηκε το δομικό σύστημα εποξειδικής ρητίνης με κωδικό ονομασίας Epibond 1590 A – B της εταιρείας HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS, SWITZERLAND. Το σύστημα αυτό είναι δύο συστατικών, τη ρητίνη (Α) και τον καταλύτη (Β) με αναλογία ανάμιξης 100 – 41.5 % κ.β. Πληροφορίες του συστήματος αναφέρονται στο δελτίο δεδομένων του (Παράρτημα Α). Ο κύκλος πολυμερισμού που χρησιμοποιήθηκε είχε διάρκεια 2 ώρες και θερμοκρασία 100 °C.

Σαν ενισχυτικό μέσο χρησιμοποιήθηκαν οι ΝΣΑ πολλαπλού τοιχώματος της εταιρείας ARKEMA, FRANCE. Η μέση διάμετρος τους είναι 10 - 15 nm και το μήκος τους κυμαίνεται από 500 nm έως 1 μm. Η πυκνότητα τους είναι 2 g/cm³ και η ειδική επιφάνεια τους 230 m²/g. Οι ΝΣΑ που χρησιμοποιήθηκαν δεν έχουν υποστεί καμία επιφανειακή κατεργασία και παρήχθησαν με τη μέθοδο Καταλυτικής Χημικής Εναπόθεσης Ατμών (Catalytic Chemical Vapor Deposition, CCVD). Χρησιμοποιήθηκαν 2 ποσοστά ενίσχυσης του συγκεκριμένου μέσου, 0.5 και 1 % κ.β. αντίστοιχα. Ο τρόπος διασποράς που χρησιμοποιήθηκε ήταν η ανάδευση υψηλών στροφών (dissolver) και πραγματοποιήθηκε στο Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών του Πανεπιστημίου Πατρών. Ο χρόνος ανάδευσης ήταν 2 ώρες και η ταχύτητα περιστροφής των κυλίνδρων 2250 σ.α.λ.

Ομάδα υλικών 2

Σαν υπόστρωμα και σαν επίθεμα χρησιμοποιήθηκε το αεροπορικού τύπου αλουμίνιο AA 2024 T3, το οποίο μας παρέιχε η Ελληνική Αεροπορική Βιομηχανία (Ε.Α.Β.). Το πάχος του ήταν 1.3 mm και πριν μας παραχωρηθεί δεν είχε υποστεί καμία επιφανειακή κατεργασία.

Σαν ενισχυτικό μέσο χρησιμοποιήθηκαν οι ΝΣΑ πολλαπλού τοιχώματος της εταιρείας ARKEMA, FRANCE. Χρησιμοποιήθηκαν 2 ποσοστά ενίσχυσης του συγκεκριμένου μέσου, 0.1 και 0.5 % κ.β. αντίστοιχα. Ο τρόπος διασποράς που χρησιμοποιήθηκε ήταν η διασπορά με χρήση υπερήχων. Ο χρόνος υπερήχησης ήταν 2 ώρες και το εύρος του υπέρηχου ήταν στο 50% του μεγίστου.

Τέλος, το σύστημα εποξειδικής ρητίνης που χρησιμοποιήθηκε φέρει την εμπορική ονομασία ARA LDITE LY – 564 και είναι της εταιρείας HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS, SWITZERLAND και ο καταλύτης / σκληρυντής ARADUR HY – 2954, επίσης της ίδιας εταιρείας. Η αναλογία ανάμιξης ήταν 100– 35 % κ.β και ο κύκλος πολυμερισμού του είχε διάρκεια δύο ώρες και θερμοκρασία 60 °C. Χρησιμοποιήθηκε επίσης ένας κύκλος μετά-πολυμερισμού με διάρκεια τέσσερις ώρες και θερμοκρασία

120 °C.

6.2.1 Ανοδίωση επιφανειών αλουμινίου

Το αλουμίνιο που χρησιμοποιήθηκε για τις πειραματικές μετρήσεις δεν είχε υποστεί καμία επιφανειακή κατεργασία πριν μας παραχωρηθεί όπως έχει προαναφερθεί. Το πρωτόκολλο αεροπορικών επισκευών όμως, (Service Repair Manual – SRM), ορίζει την απαίτηση για επιφανειακή κατεργασία των επιφανειών που είναι προς συγκόλληση πριν την εφαρμογή της επισκευής. Στην περίπτωση του αλουμινίου αυτή περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

1. Απομάκρυνση των αδύναμων στρωμάτων (οξείδια και μολύνσεις οργανικής φύσης)
2. Σχηματισμός ενός σταθερού στρώματος το οποίο θα έχει ισχυρή προσκόλληση με το υπόστρωμα και θα είναι συμβατό φυσικά και χημικά με την δομική κόλλα [167]

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η διαδικασία της φωσφορικής ανοδίωσης όπως ορίζει το πειραματικό πρωτόκολλο [168].

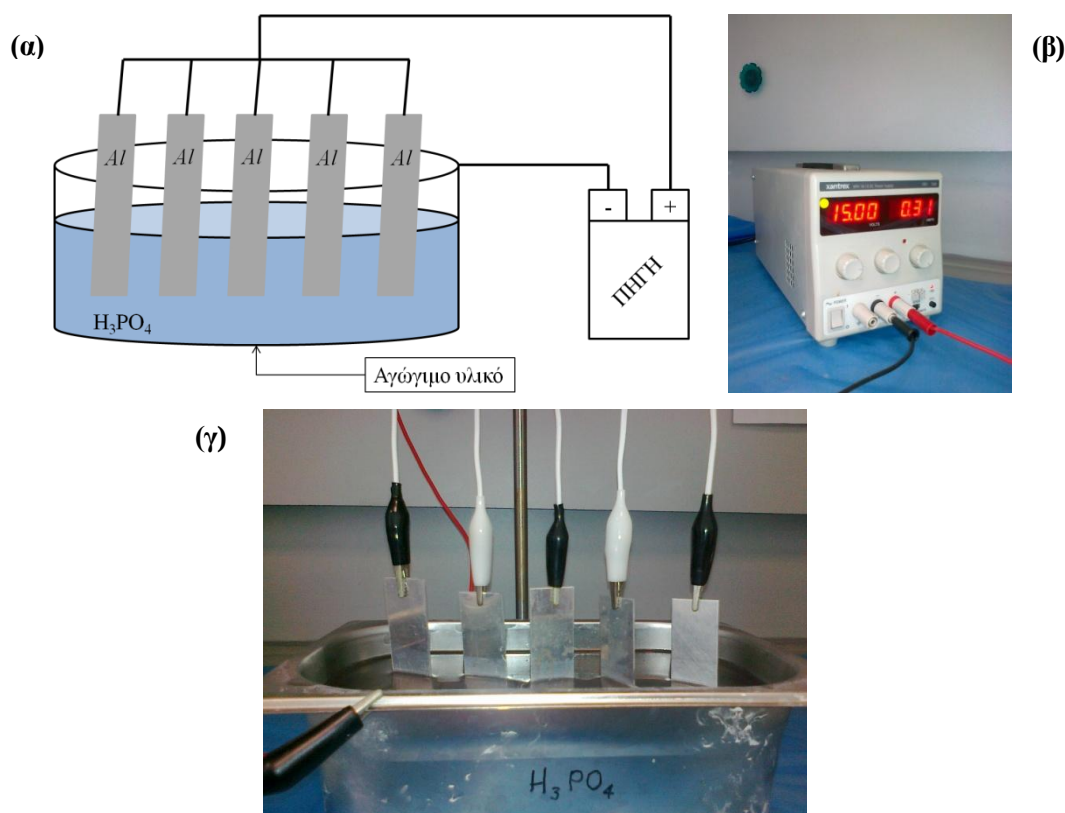
Το πρώτο στάδιο της διαδικασίας που χρησιμοποιήθηκε ήταν η λείανση. Η διάρκεια της ήταν πέντε λεπτά και το χαρτί που χρησιμοποιήθηκε ήταν 180 mesh. Ακολούθησε καθαρισμός των επιφανειών με απιονισμένο νερό και ακετόνη.

Για το αλκαλικό καθαρισμό χρησιμοποιήθηκε εμβάπτιση των δοκιμών σε διάλυμα υδροξειδίου του Νατρίου (NaOH) 5% κ.β. Η διαδικασία είχε διάρκεια δέκα λεπτά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ακολούθησε εμβάπτιση των δοκιμών σε απιονισμένο νερό για πέντε λεπτά σε θερμοκρασία 43 °C. Η διαδικασία απομάκρυνσης των οξειδίων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση διαλύματος Νιτρικού οξέως (HNO₃) 50% κ.β. Η διαδικασία είχε διάρκεια δέκα λεπτά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ακολούθησε εμβάπτιση των δοκιμών σε απιονισμένο νερό για πέντε λεπτά σε θερμοκρασία 43 °C.

Τέλος, διαδικασία της ανοδίωσης έλαβε χώρα σε διάλυμα Φωσφορικού οξέος (H₃PO₄) 10% κ.β. Η διαδικασία είχε διάρκεια είκοσι λεπτά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ακολούθησε εμβάπτιση των δοκιμών σε απιονισμένο νερό για δέκα λεπτά σε θερμοκρασία 43 °C.

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε ήταν αυτή της πολλαπλής εμβάπτισης, **Σχήμα 6.10**, έτσι σύμφωνα με το πειραματικό πρωτόκολλο η εφαρμοζόμενη τάση στα δοκίμια ήταν 15 V. Μετά το τέλος της διαδικασίας ανοδίωσης πραγματοποιήθηκε στέγνωμα των δοκιμών υπό κενό σε θερμοκρασία 80 °C και διάρκεια 30 λεπτά. Τα βήματα που περιγράφονται παραπάνω ήταν συνεχή, χωρίς διακοπή μεταξύ τους και η εφαρμογή της δομικής κόλλας πραγματοποιήθηκε εντός του διαστήματος 72 από το τέλος της διαδικασίας. Η παραπάνω διεργασία βασίστηκε στο πειραματικό πρωτόκολλο το οποίο όριζε ότι εντός του χρονικού αυτού διαστήματος έπρεπε να εφαρμοστεί στην ανοδιωμένη επιφάνεια ένα προστατευτικό

στρώμα (αστάρι) ή να γίνει η εφαρμογή του συγκολλητικού.



Σχήμα 6.10 Πειραματική διάταξη ανοδίωσης (α,γ) και η πηγή συνεχούς ρεύματος που χρησιμοποιήθηκε (β)

6.2.3 Κατασκευή και προετοιμασία δοκιμών

Οι δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν στο συγκεκριμένο κεφάλαιο ήταν τρεις: οι μετρήσεις διάβρωσης που προσομοιάζουν την πιθανή δημιουργία γαλβανικού κελιού μεταξύ μητρικής δομής και επιθέματος σε μία επισκευή, οι μετρήσεις διατμητικής αντοχής σε συγκολλητικά συνδεδεμένα δοκίμιο που προσομοιάζουν την επισκευή μιας αστοχίας σε αεροπορική δομή με χρήση συγκολλητικών επιθεμάτων και τα πειράματα της αλατονέφωσης που προσομοιάζουν την περιβαλλοντική καταπόνηση. Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν για την περιβαλλοντική καταπόνηση ήταν αυτά στα οποία μετρήθηκε μετέπειτα η διατμητική αντοχή τους, οπότε τα είδη των δοκιμών που ήταν απαραίτητο να κατασκευαστούν ήταν δύο.

Δοκίμια μετρήσεων διάβρωσης

Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν για την εκτέλεση των μετρήσεων διάβρωσης εξήχθησαν από το εκάστοτε υλικό του οποίου οι ιδιότητες έπρεπε να υπολογιστούν. Έτσι μετά την κοπή τους από τα

αντίστοιχα πάνελ, ακολούθησε η λείανση της πίσω επιφάνειας τους στην οποία έπρεπε να προσκολληθεί το ηλεκτρόδιο σύνδεσης τους με τον γαλβανοστάτη. Το ηλεκτρόδιο προσαρμόστηκε στα δοκίμια με τη χρήση αγωγίμης ταινίας και η περιοχή περιτυλίχτηκε με ταινία τεφλόν ώστε να μείνει ακάλυπτη μόνο η εξωτερική επιφάνεια των δοκιμίων η οποία θα ερχόταν και σε επαφή με τον αντίστοιχο ηλεκτρολύτη. Η χρήση του τεφλόν ήταν απαραίτητη ώστε να μην εμφανιστούν φαινόμενα γαλβανικής διάβρωσης μεταξύ του δοκιμίου και του ηλεκτροδίου όταν το δοκίμιο θα εμβαπτιζόταν στον ηλεκτρολύτη. Η επιφάνεια των δοκιμίων που αφέθηκε ελεύθερη προς έκθεση στον ηλεκτρολύτη ήταν 1 cm^2 . Χαρακτηριστική εικόνα των δοκιμίων απεικονίζεται στο παρακάτω **Σχήμα 6.11**.



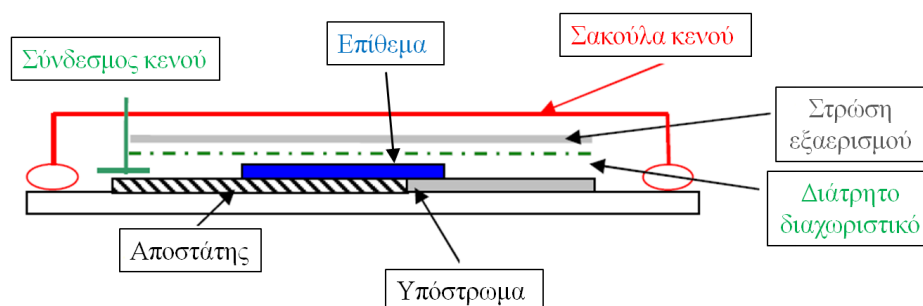
Σχήμα 6.11 Χαρακτηριστική εικόνα δοκιμίων προς μετρήσεις διάβρωσης

Δοκίμια μέτρησης διατμητικής αντοχής

Η γραφική απεικόνιση των δοκιμίων που κατασκευάστηκαν από τις ομάδες υλικών 1 και 2 φαίνεται στο παρακάτω **Σχήμα 6.12**. Μετά την εφαρμογή της επιφανειακής κατεργασίας στα υποστρώματα αλουμινίου ακολούθησε η κοπή τους στις διαστάσεις που φαίνονται παρακάτω και όπως όριζε το πειραματικό πρωτόκολλο [169]. Το πάχος του στρώματος της δομικής κόλλας που χρησιμοποιήθηκε ήταν μέσα στα όρια που όριζε το πειραματικό πρωτόκολλο της δοκιμής. Για την αποφυγή έκκεντρης φόρτισης των δοκιμίων κατά τη διάρκεια του πειράματος και μη καταστροφής τους από τις αρπάγες της μηχανής που χρησιμοποιήθηκε, προσκολλήθηκαν στα άκρα τους πρόσθετα τμήματα, (tabs), έτσι ώστε το συνολικό πάχος τους να μην υπερβαίνει αυτό του δοκιμίου, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 6.12**. Τέλος, εκατέρωθεν την περιοχής που έπρεπε να συγκολληθεί, τα δοκίμια περιτυλίχθηκαν με τεφλόν έτσι ώστε να αποφευχθεί η προσκόλληση στα σημεία αυτά, κάτι που θα είχε σαν αποτέλεσμα την μεταβολή του μεγέθους της συγκολλημένης περιοχής με άμεσο αντίκρισμα στα αποτελέσματα της διατμητικής αντοχής.



100.00



Στην περίπτωση της Ομάδας 2 των υλικών, για την καλύτερη προσκόλληση των δοκιμών χρησιμοποιήθηκε πρέσα υψηλών θερμοκρασιών τόσο για την εφαρμογή πίεσης όσο και για τον πολυμερισμό της δομικής κόλλας.

6.2.4 Διαδικασίες μετρήσεων

6.2.4.1 Διάβρωση

Για τη διεξαγωγή των ηλεκτροχημικών μετρήσεων χρησιμοποιήθηκαν μικρά δοκίμια από τα εκάστοτε υλικά όπως περιγράφηκε παραπάνω και ανάλογα με το είδος της μέτρησης χρησιμοποιήθηκαν τρία πρότυπα ASTM [170-172]. Το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρολύτης ήταν διάλυμα χλωριούχου νατρίου (NaCl) 3.5% κ.β. σε θερμοκρασία δωματίου. Όλες οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις (κυκλικές πολώσεις και μετρήσεις ρεύματος γαλβανικής διάβρωσης), πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια του γαλβανοστάτη / ποτενσιοστάτη Gill AC potentiostat / galvanostat της εταιρίας ACM Instruments. Για τις ανάγκες των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε ένα τυπικό ηλεκτροχημικό κελί τριών ηλεκτροδίων, **Σχήμα 6.14**. Όπως διακρίνεται στο σχήμα, το κελί είχε τοποθετηθεί σε έναν κλωβό Faraday (Faraday cage or Faraday shield), προς αποφυγή οποιοσδήποτε επίδρασης στις μετρήσεις από το περιβάλλον.



Σχήμα 6.14 Διάταξη ηλεκτροχημικού κελίου για ποτενσιοδυναμικές πολώσεις

Σαν ηλεκτρόδιο αναφοράς, (RE), χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρόδιο χλωριούχου αργύρου Ag/AgCl (3.5 M KCl , $E_{\text{AgCl}} = E_{\text{SHE}} = -200 \text{ mV}$), κορεσμένο σε διάλυμα χλωριούχου καλίου KCl . Ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο (counter ή auxiliary electrode (AE)) χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο πλατίνας, το οποίο αποτελεί τον συνήθη τύπο ηλεκτροδίου που χρησιμοποιείται. Και τα δύο ηλεκτρόδια φυλάσσονταν σε δοχείο διαλύματος KCl συγκέντρωσης 3.0 M. Ο λόγος ήταν η αποφυγή διαχύσεως KCl από το εσωτερικό

του ηλεκτροδίου αναφοράς στο διάλυμα. Η χρήση KCl σε συγκέντρωση 3.0 M εξαλείφει αυτό το πρόβλημα καθώς επιτυγχάνεται συγκέντρωση ίση με αυτή του διαλύματος στο ηλεκτρόδιο. Χαρακτηριστικές εικόνες των δύο βοηθητικών ηλεκτροδίων φαίνονται στο παρακάτω **Σχήμα 6.15**.



Σχήμα 6.15 (α) Βοηθητικό ηλεκτρόδιο (counter ή auxiliary electrode (AE)) πλατίνας και (β) ηλεκτρόδιο αναφοράς (RE) χλωριούχου αργύρου (Ag/AgCl)

Πρώτο στάδιο των ποτενσιοδυναμικών πολώσεων αποτέλεσε η πραγματοποίηση ενός σταδίου ηρεμίας διάρκειας 24 ωρών για τη σταθεροποίηση του δυναμικού διάβρωσης. Το στάδιο της ηρεμίας, είναι η καταγραφή του δυναμικού και της πυκνότητας ρεύματος που χαρακτηρίζουν το δείγμα σε έναν ηλεκτρολύτη, χωρίς κάποια επιβολή ρεύματος από τον γαλβανοστάτη – ποτενσιοστάτη. Εφαρμόζεται πάντα πριν κάποια κυκλική πόλωση έτσι ώστε να επέλθει ισορροπία ή τουλάχιστον μερική ισορροπία (quasi equilibrium) στην επιφάνεια του δείγματος. Οι κυκλικές πολώσεις διεξήχθησαν σε ένα εύρος δυναμικού μεταξύ – 1500 και 1000 mV με ρυθμό 50 mV/min. Η ανάστροφη πόλωση διεξήχθη με σκοπό την μελέτη των συστημάτων σε εντοπισμένη υποβάθμιση.

Για την μελέτη των καμπυλών πόλωσης χρησιμοποιούνται οι παρακάτω όροι: δυναμικό διάβρωσης E_{cor} , δυναμικό μετάβασης από την ανοδική στην καθοδική κατάσταση $E_{cor\ rev}$, κρίσιμο δυναμικό παθητικοποίησης E_{cp} , δυναμικό αποκοπής E_b , δυναμικό παθητικοποίησης E_p , πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης i_{cor} . Το δυναμικό παθητικοποίησης (primary passive potential, E_p) είναι το χαρακτηριστικό δυναμικό στο οποίο εμφανίζεται σταθεροποίηση της πυκνότητας ρεύματος πάνω από το δυναμικό αυτό. Το E_b είναι το δυναμικό πέραν του οποίου εμφανίζεται ραγδαία αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος με αύξηση του δυναμικού, χαρακτηρίζοντας το τέλος της παθητικής / ψευδοπαθητικής περιοχής. Το $E_{cor\ rev}$, δυναμικό μετάβασης από την ανοδική στην καθοδική κατάσταση κατά την ανάστροφη πόλωση και το δυναμικό E_{cp} , στο οποίο παρατηρείται η μετάβαση προς μία παθητική ή ψευδοπαθητική περιοχή.

Η πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης, i_{cor} υπολογίστηκε με εφαρμογή της μεθόδου Tafel. Υπολογίστηκε η

εξίσωση Tafel της καθοδικής αντίδρασης, μέσω της ανάλυσης γραμμικής απόκλισης (μέθοδος ελαχίστων τετραγώνων), σε διαγράμματα $E = f(\log(i))$. Το εύρος της πυκνότητας ρευμάτων (i , mA/cm²) αντιστοιχούσε σε δυναμικό E_{corr} - 50mV και εκτεινόταν σε εύρος μιας τάξης μεγέθους. Η γραμμική προσομοίωση γινόταν αποδεκτή μόνο εφόσον ο συντελεστής γραμμικής απόκλισης (R^2) ήταν μεγαλύτερος του 0.98 [173-175]. Ο υπολογισμός της πυκνότητας ρεύματος πραγματοποιήθηκε μέσω της **Εξίσωσης 6.1**.

$$E_{corr} = b_c \log i + a_c \quad (6.1)$$

Όπου:

E_{corr} : είναι δυναμικό διάβρωσης

i : το ρεύμα διάβρωσης

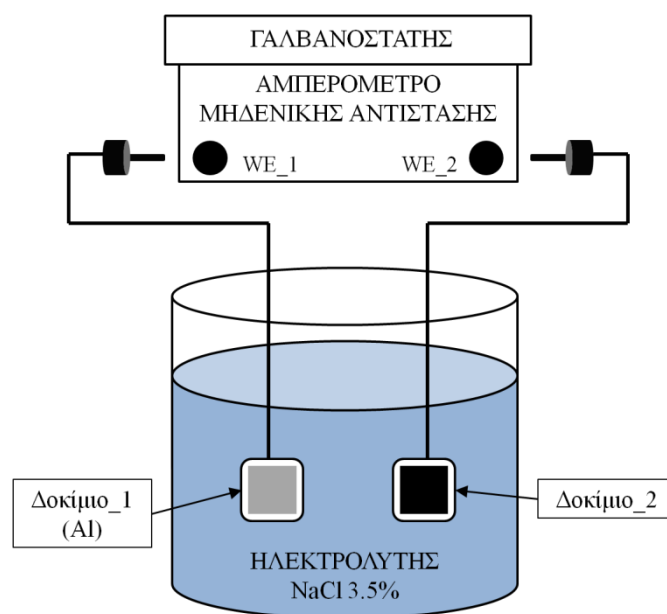
Στην περίπτωση της μέτρησης της πυκνότητας ρεύματος γαλβανικού κελιού δεν χρησιμοποιήθηκαν τα δύο πρόσθετα ηλεκτρόδια, αναφοράς και βοηθητικό ηλεκτρόδιο, αλλά τα δύο δοκίμια μεταξύ των οποίων επρόκειτο να μετρηθεί η πυκνότητα ρεύματος συνδέθηκαν απευθείας στον γαλβανοστάτη στις θύρες WE_1 (Working electrode_1) και WE_2 (Working electrode_2). Η σύνδεση μεταξύ τους πραγματοποιήθηκε μέσω ενός αμπερόμετρου μηδενικής αντίστασης (Zero resistance ammeter) το οποίο ήταν ενσωματωμένο στον γαλβανοστάτη, και είχε τη δυνατότητα μέτρησης πυκνοτήτων ρεύματος μεταξύ 10 pA και 500 mA.

Μετά από δοκιμαστικές μετρήσεις παρατηρήθηκε ότι όταν οι τιμές της πυκνότητας ρεύματος που λαμβάναμε ήταν θετικές, επερχόταν διάβρωση στο δοκίμιο που ήταν συνδεδεμένο στην θύρα WE_1, ενώ όταν οι τιμές της πυκνότητας ρεύματος είχαν αρνητική τιμή επερχόταν διάβρωση στο δοκίμιο που ήταν συνδεδεμένο στη θύρα WE_2. Έτσι ο τρόπος συνδεσμολογίας των δοκιμών στις δύο θύρες διατηρήθηκε σταθερός καθ' όλη τη διάρκεια των μετρήσεων, με τα δοκίμια αλουμινίου να συνδέονται πάντα στη θύρα WE_1 και υπόλοιπα δοκίμια στη θύρα WE_2.

Ο ηλεκτρολύτης παρείχε ένα μέσο κίνησης των ιόντων από την άνοδο στην κάθοδο. Έτσι, μετρώντας θετικές τιμές πυκνότητας ρεύματος σήμαινε μετανάστευση ιόντων από το υλικό της ανόδου σε αυτό της καθόδου. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα την ταχύτερη διάβρωση του υλικού της ανόδου από την στιγμή όπου θα αφηνόταν μόνο του στον ηλεκτρολύτη, και την ίδια στιγμή την καθυστέρηση ή ακόμα και τη παύση της διάβρωσης στο υλικό της καθόδου. Χαρακτηριστική απεικόνιση της μεθόδου φαίνεται στο **Σχήμα 6.16**.

Χαρακτηριστικές εικόνες των δοκιμών με τις διάφορες επικαλύψεις δομικής κόλλας μετά το τέλος της διαδικασίας της διάβρωσης λήφθηκαν με τη βοήθεια ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), έτσι ώστε να εκτιμηθεί η κατάσταση του υποστρώματος και να εκτιμηθεί ένα ο ηλεκτρολύτης διαπερνάει το

στρώμα της επικάλυψης και έρχεται σε επαφή με το υπόστρωμα. Τέλος, μία ακόμα τεχνική που χρησιμοποιήθηκε ήταν η χρήση ενός διαλύματος NaCl 3.5% και Aluminon (triammonium salt of aurintricarboxylic acid, $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_9$) 1%. Το άλας αυτό είναι μία χρωστική ουσία που χρησιμοποιείται για να ανιχνεύσει την παρουσία αλουμινίου σε ένα υδατικό διάλυμα. Έτσι στην περίπτωση που παρατηρηθεί κόκκινο χρώμα στην επιφάνεια των δοκιμών θα σημαίνει αυτόματα ότι υπάρχει επαφή μεταξύ του διαλύματος και του υποστρώματος που είτε προέρχεται από αστοχία της επικάλυψης, είτε από αστοχία του τεφλόν που χρησιμοποιήθηκε για να καλυφθεί η πίσω επιφάνεια των δοκιμών.



Σχήμα 6 16 Πειραματική διάταξη μέτρησης γαλβανικής διάβρωσης

6.2.4.2 Αλατονέφωση

Η διεξαγωγή των πειραμάτων αλατονέφωσης πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το πρότυπο ASTM B117, [176]. Η συσκευή η οποία χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρείας Vötsch με κωδικό μοντέλου SC450. Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αυτά των οποίων μετρήθηκε εκ των υστέρων η διατμητική αντοχή τους και τοποθετήθηκαν σε συγκεκριμένες θέσεις και γωνίες εντός του θαλάμου. Η συγκέντρωση του διαλύματος NaCl που ψεκαζόταν εντός του θαλάμου ήταν 5% κ.β. Η διαδικασία περιελάμβανε την παραγωγή θερμού νέφους το οποίο διερχόταν από μια στήλη υγροποίησης που περιείχε απιονισμένο νερό. Ταυτόχρονα από μια δεξαμενή προσροφόταν το διάλυμα NaCl , το οποίο αναμειγνυόταν με το ζεστό αέρα στην έξοδο του ακροφύσιου ψεκασμού (θερμοκρασία περιβάλλοντος $32\text{ }^{\circ}\text{C}$). Η παραμονή των δοκιμών εντός του θαλάμου κυμάνθηκε μεταξύ 10 και 30 ημερών με ενδιάμεσο στάδιο τις 20 μέρες και η επιθεώρηση της κατάστασης τους ήταν συνήθως οπτική σε πρώτο στάδιο πριν τη μέτρηση των

μηχανικών τους ιδιοτήτων.

6.2.4.3 Μηχανική συμπεριφορά συγκολλητικά συνδεδεμένων επισκευών

Η απόκριση των συγκολλημένων επιθεμάτων σε διατμητική φόρτιση διαπιστώθηκε με τη χρήση της μεθόδου Lap shear [169]. Μετά την προσαρμογή των δοκιμών στη μηχανή εφελκυσμού (INSTRON 8801), ακολούθησε η φόρτιση μέχρι την αστοχία τους. Ο ρυθμός κίνησης των αρπαγών της μηχανής ήταν 1 mm / min. Η μέση τιμή από μετρήσεις 5 δοκιμών χρησιμοποιήθηκε για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων. Κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των μετρήσεων πραγματοποιείτο συνεχής καταγραφή του φορτίου και την μετατόπισης. Με το πέρας των μετρήσεων, η τιμή του μέγιστου φορτίου χρησιμοποιήθηκε και σε συνδυασμό με την συνολική συγκολλημένη επιφάνεια υπολογίστηκε η διατμητική αντοχή τους με χρήση της **Εξίσωσης 6.2**.

$$\tau = \frac{F_m}{A} \quad (6.2)$$

Όπου:

τ : είναι η διατμητική αντοχή

F_m : είναι η μέγιστη τιμή της δύναμης

A : είναι το εμβαδόν της συνολική συγκολλημένης επιφάνειας

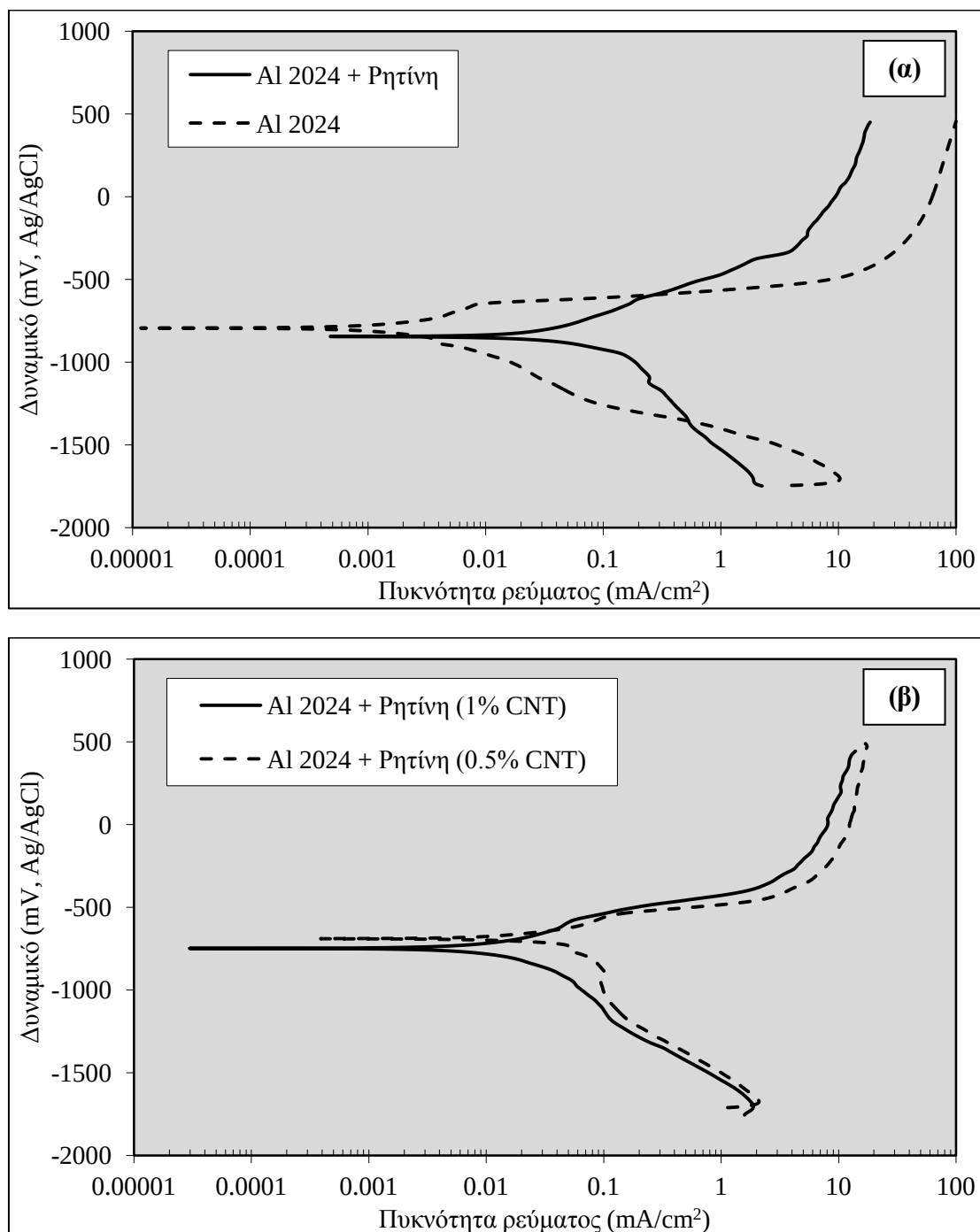
Επίσης, μετά την οπτική εξέταση των επιφανειών που αποκολλήθηκαν, χαρακτηρίστηκε ο τρόπος αστοχίας τους σαν αποκολλητικός (adhesive) ή συνεκτικός (cohesive) αντίστοιχα. Αποκολλητικός ορίζεται ο τρόπος αστοχίας κατά τον οποίο επιτελείται πλήρης αποκόλληση του στρώματος του συγκολλητικού από την επιφάνεια του υποστρώματος. Συνεκτικός χαρακτηρίζεται ο τρόπος κατά τον οποίο επέρχεται αστοχία εντός του πάχους του συγκολλητικού, δηλαδή ένα μέρος του παραμένει συγκολλημένο στην επιφάνεια του υποστρώματος.

6.2.5 Αποτελέσματα

6.2.5.1 Διάβρωση

Ομάδα υλικών I

Ποτενσιοδυναμικές πολώσεις



Γράφημα 6.1 Ποτενσιοδυναμικές ορθές πολώσεις (α) ανοδιωμένου αλουμινίου και ανοδιωμένου αλουμινίου με επικάλυψη μη τροποποιημένης εποξειδικής ρητίνης και (β) ανοδιωμένου αλουμινίου με επικάλυψη τροποποιημένης με δύο ποσοστά νάνο-σωλήνων άνθρακα εποξειδικής ρητίνης

Στο **Γράφημα 6.1 (α,β)** απεικονίζονται οι ποτενσιοδυναμικές πολώσεις όλων των συστημάτων που μετρήθηκαν σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β. σε θερμοκρασία δωματίου. Στον **Πίνακα 6.5** συγκεντρώνονται όλες οι τιμές των ηλεκτροχημικών μεγεθών. Όπως φαίνεται από τις τιμές του πίνακα, τροποποιώντας την

εποξειδική ρητίνη με ΝΣΑ δεν πετυχαίνεται γεφύρωση του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος, και κατά συνέπεια του δυναμικού διάβρωσης, μεταξύ του υποστρώματος αλουμινίου και του αλουμινίου με την επικάλυψη της μη τροποποιημένης εποξειδικής ρητίνης.

Ονοματολογία υλικών που απεικονίζονται στον παρακάτω πίνακα

- AI 2024: Υπόστρωμα αλουμινίου 2024 – T3
- NE: Υπόστρωμα αλουμινίου 2024 – T3 + Επικάλυψη με μη τροποποιημένη εποξειδική ρητίνη
- NE + 0.5: Υπόστρωμα αλουμινίου 2024 – T3 + Επικάλυψη με τροποποιημένη εποξειδική ρητίνη με 0.5% κ.β. ΝΣΑ
- NE + 1: Υπόστρωμα αλουμινίου 2024 – T3 + Επικάλυψη με τροποποιημένη εποξειδική ρητίνη με 1% κ.β. ΝΣΑ

Υλικό	E_{resb} 24h (mV)*	E_{corr} (mV)	E_b (mV)	$E_{a/c/tr}$ (mV)	$E_b - E_{cor}$ (mV)	$E_{a/c/tr} - E_{cor}$ (mV)	i_{corr} (mA/cm ²)	i_b (mA/cm ²)
NE	-729	-765	-308**	-682	421	83	0.006	0.18
NE+0.5	-689	-689	-558	-762	131	-73	0.002	0.01
NE+1	-719	-749	-589	-767	160	-18	0.001	0.005
AI 2024	-752	-794	-649***	-858	149	-64	0.002	0.009

* Όλα τα δυναμικά αναφέρονται με βάση το ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl

** Σημειώνονται οι τιμές δυναμικών στις οποίες παρατηρείται απότομη αύξηση του ρεύματος

*** Δυναμικό οπών

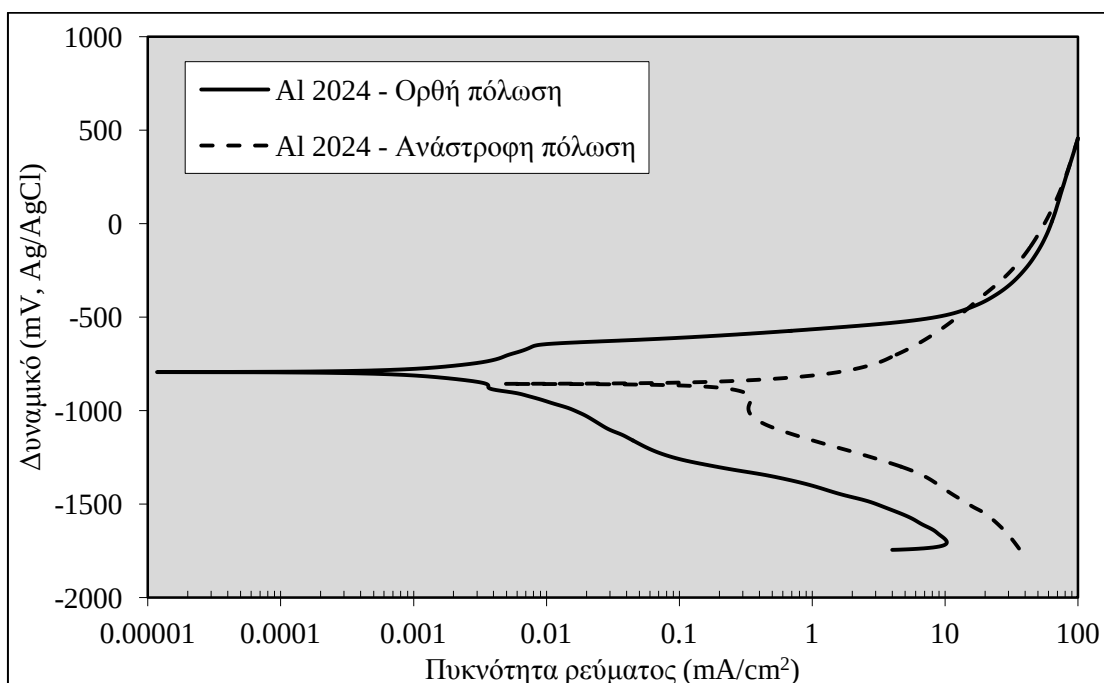
Πίνακας 6 5 Τιμές ηλεκτροχημικών μεγεθών όλων των υλικών, E_{resb} : δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος σε διάλυμα NaCl 24h, E_{corr} : δυναμικό διάβρωσης, E_b : δυναμικό αποκοπής, $E_{a/c/tr}$: δυναμικό μετάβασης από την ορθή στην ανάστροφη πόλωση, i_{corr} : πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης, i_b : πυκνότητα ρεύματος που αντιστοιχεί στο δυναμικό αποκοπής

Στο **Γραφήματα 6.2** απεικονίζεται η κυκλική πόλωση για το ανοδιωμένο αλουμίνιο. Όπως είναι εμφανές, ακόμα και στην ανοδιωμένη κατάσταση είναι επιδεκτικό σε εντοπισμένη διάβρωση. Αυτό εξηγείται από τα παρακάτω:

- Από την απότομη αύξηση του ρεύματος μετά το δυναμικό αποκοπής στην ορθή πόλωση σε ένα δυναμικό (E_b) μεγαλύτερο κατά 150 mV από το δυναμικό διάβρωσης (E_{corr}). Η παρατήρηση αυτή αποτελεί ένδειξη ταχείας διάδοσης οπών η οποία διατηρείται για πάνω από τρεις τάξεις

μεγέθους πυκνότητας ρεύματος.

- ii. Από τον αρνητικό βρόγχο υστέρησης (δηλ. την επίτευξη μεγαλύτερων τιμών πυκνότητας ρεύματος κατά την ανάστροφη πόλωση συγκριτικά με την ορθή πόλωση), ενδεικτικό της περισσότερο ενεργής επιφάνειας κατά την ανάστροφη πόλωση.
- iii. Από το χαμηλότερο δυναμικό στο οποίο συμβαίνει η μετάβαση κατά την ανάστροφη πόλωση (κατά 64 mV), συγκριτικά με το δυναμικό διάβρωσης, ενδεικτικό μίας πιο ενεργής επιφάνειας.

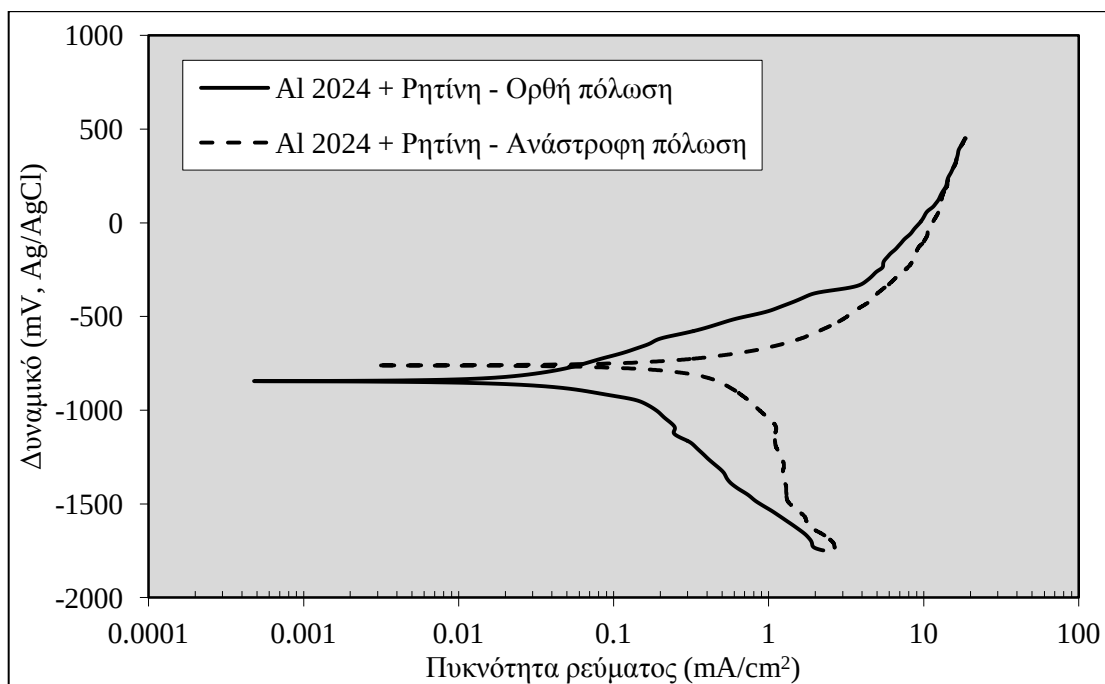


Γράφημα 6.2 Κυκλική πόλωση ανοδιωμένου αλουμινίου

Ακόμα και στο ανοδιωμένο στάδιο, το επιφανειακό στρώμα περιέχει ρωγμές που αποτελούν προτιμητέες θέσεις έναρξης οπών. Ωστόσο, το δυναμικό δημιουργίας οπών είναι υψηλότερο κατά περισσότερα από 100 mV από το δυναμικό διάβρωσης (βλ. Πίνακα 6.6). Αυτό σημαίνει ότι το στρώμα της ανοδίσωσης παρέχει μια προστασία ενάντια στη δημιουργία οπών. Σε αντίθετη περίπτωση το δυναμικό διάβρωσης θα ήταν ίδιο με το δυναμικό δημιουργίας οπών. Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, αυτό συμβαίνει ιδιαίτερα σε περιπτώσεις όπου το ανοδικό στρώμα είναι ελλιπές προκειμένου να διατηρήσει την ικανότητα του να σταθεροποιήσει τις οργανικές επικαλύψεις [177]. Τα ποσοστά τόσο των ανοδικών όσο και των καθοδικών αντιδράσεων είναι υψηλότερα κοντά σε ελαττωματικές περιοχές, και η καμπύλη πόλωσης είναι πιθανό να σχετίζεται με αυτές τις εντοπισμένες περιοχές [178]. Τα κράματα αλουμινίου με ατελή παθητικά στρώματα, παρουσιάζουν δυναμικά διάβρωσης ίσα (ή σχεδόν ίσα) με τα δυναμικά δημιουργίας οπών. Αυτό σχετίζεται με το γεγονός ότι η αναγωγή του οξυγόνου λόγω της καθοδικής

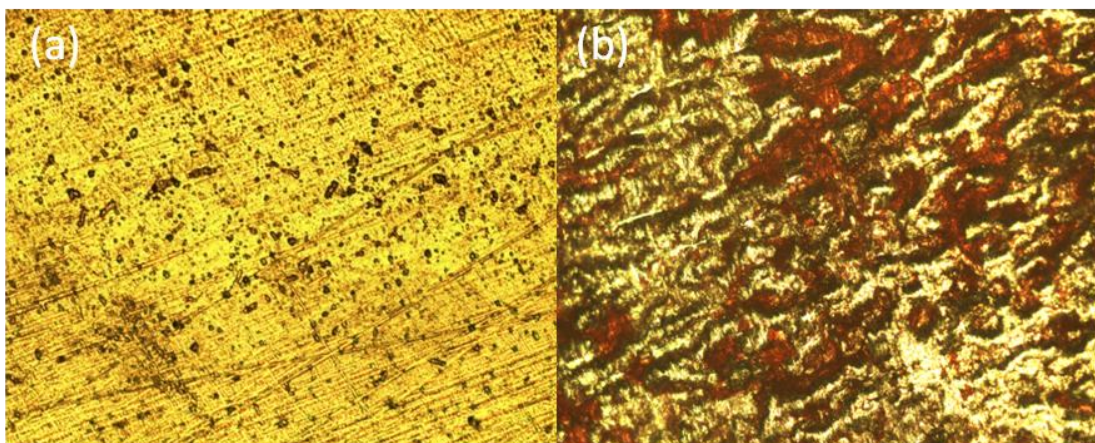
αντίδρασης, η οποία είναι αυξημένη σε περιοχές όπου υπάρχουν ατέλειες, είναι αρκετή για να αυξήσει το δυναμικό διάβρωσης στο δυναμικό δημιουργίας οπών [179].

Στο **Γράφημα 6.3** απεικονίζεται η κυκλική πόλωση του αλουμινίου με το επιφανειακό στρώμα από την εποξειδική ρητίνη. Η αγωγίμη συμπεριφορά του συστήματος αποδίδεται στην χαμηλή αγωγιμότητα της ρητίνης και στην απορρόφηση υγρασίας που ενδεχομένως επιδεικνύει λόγω της παρουσίας της για αρκετό διάστημα στον ηλεκτρολύτη. Οι διακριτές διαφορές που παρουσιάζει η καμπύλη κυκλικής πόλωσης σε σχέση με αυτή του αλουμινίου (**Γράφημα 6.1 (α)**), αποδεικνύει ότι ο ηλεκτρολύτης δεν διαπέρασε την επικάλυψη ώστε να έρθει σε επαφή με το υπόστρωμα. Η παρατήρηση αυτή επιβεβαιώνεται και από τη χρήση του Alumipon ($C_{22}H_{23}N_3O_9$). Χαρακτηριστικές εικόνες από τη χρήση του φαίνονται στο **Σχήμα 6.17**.



Γράφημα 6.3 Κυκλική πόλωση αλουμινίου με επικάλυψη εποξειδικής ρητίνης

Η μη εμφάνιση κόκκινου χρώματος στην περίπτωση του αλουμινίου (αριστερή εικόνα), αποδεικνύει ότι τα ιόντα αλουμινίου (Al^{3+}) δεν ήρθαν σε επαφή με το υπόστρωμα [180]. Οι μεγάλες κηλίδες κόκκινου χρώματος στην επιφάνεια του μη επικαλυμμένου κράματος είναι εμφανείς, σε αντίθεση με την περίπτωση του υποστρώματος μετά την απομάκρυνση της επικάλυψης.



Σχήμα 6.1713 Χαρακτηριστικές εικόνες (α) από ένα υπόστρωμα αλουμινίου μετά από μέτρηση δυναμικού διάβρωσης το οποίο περιείχε επικάλυψη και (β) μετά από άμεση επαφή του με το Aluminon

Το δοκίμιο με την επικάλυψη της εποξειδικής ρητίνης παρουσίασε συμπεριφορά σε διάβρωση παρόμοια με αυτή των μετάλλων τα οποία διαβρώνονται με ομοιόμορφο τρόπο. Απότομη και εκτενής αύξηση της πυκνότητας ρεύματος δεν παρατηρήθηκε ενώ το δυναμικό μετάβασης από την ορθή στην ανάστροφη πόλωση είναι μεγαλύτερο από το δυναμικό διάβρωσης. Οι υψηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος κατά την ανάστροφη πόλωση σε σχέση με αυτές της ορθής πόλωσης αποδίδονται στη διάχυση ηλεκτρολύτη στο σώμα του πολυμερούς. Ωστόσο, η απότομη αλλαγή στην κλίση της καμπύλης πόλωσης στο δυναμικό αποκοπής καθώς και ο αρνητικός βρόγχος υστέρησης θα μπορούσε να είναι μία ένδειξη της απόκλισης από την ομοιόμορφη επίδραση του ηλεκτρολύτη.

Ο γενικός μηχανισμός υποβάθμισης του στρώματος εποξειδικής ρητίνης θα μπορούσε να εξηγηθεί από τους δύο μηχανισμούς απορρόφησης υγρασίας των πολυμερικών ρητινών [181]:

- i. Την απορρόφηση υγρασίας από τον ελεύθερο όγκο του πολυμερούς που εξαρτάται από την πυκνότητα των στρυροδεσμών.
- ii. Τους δεσμούς υδρογόνου των μορίων του νερού μέσα σε μία υδρόφιλη θέση που είναι παρούσα στο δίκτυο του πολυμερούς.

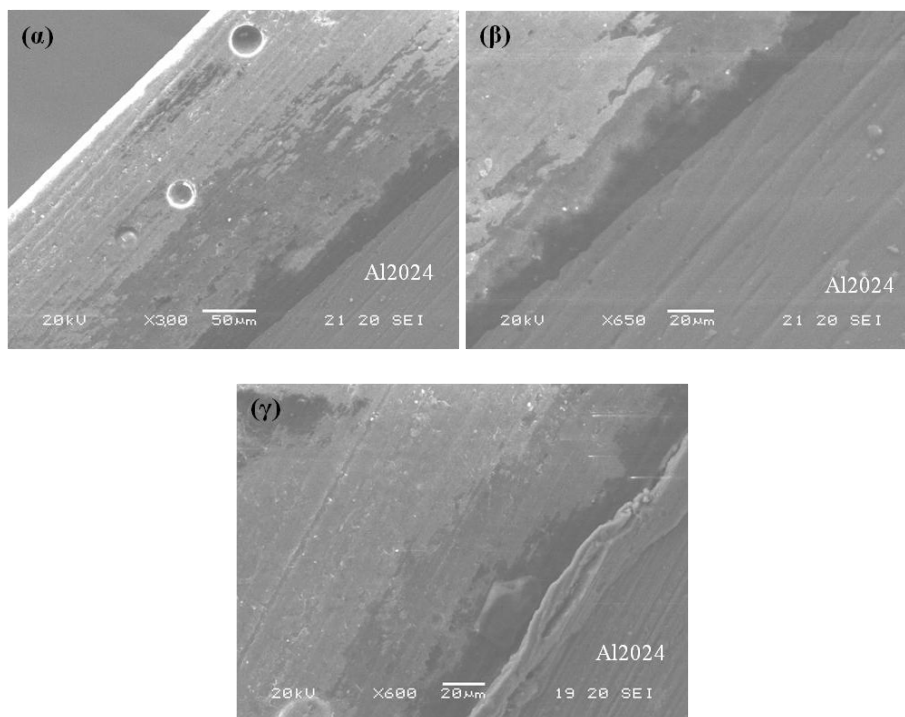
Αποκλίσεις από την παραπάνω συμπεριφορά λόγω εντοπισμένων διεργασιών θα μπορούσαν να οφείλονται στη ύπαρξη περιοχών με χαμηλή πυκνότητα σταυροδεσμών [182]. Οι καθαρές εποξειδικές ρητίνες σε υδατικά διαλύματα παρουσιάζουν αγωγή μονοπάτια χαμηλής αντίστασης που σχετίζονται με περιοχές χαμηλής πυκνότητας σε σταυροδεσμούς λόγω της διαδικασίας πολυμερισμού τους. Οι περιοχές αυτές μπορούν να συνδέονται με όλη τη δομή του πολυμερούς ενώ μπορεί να καταλαμβάνουν ένα μικρό κλάσμα όγκου. Η διαδικασία αυτή επηρεάζεται έντονα από τις τάσεις που αναπτύσσονται κατά τον πολυμερισμό και τον μετά-πολυμερισμό και την εξάτμιση του πτητικού υγρού. Η ένδειξη αυτή

επιβεβαιώθηκε με την οπτική παρατήρηση της εγκάρσιας διατομής των δοκιμίων, **Σχήμα 6.18**.

Μία πιθανή ανοδική αντίδραση θα μπορούσε να είναι η διάλυση των ΝΣΑ σε περιοχές με χαμηλή πυκνότητα σταυροδεσμών, **Αντίδραση 6.1**:



Μπορεί επίσης να υποτεθεί ότι τα καθοδικά ρεύματα προκλήθηκαν από την μείωση της συνολικής μάζας του πολυμερούς [161] και από την ύπαρξη αγωγίμων περιοχών που πιθανόν να υπάρχουν στο πολυμερές όπως προαναφέρθηκε. Ακόμη και πιθανή μερική διάλυση αλουμινίου στην διεπιφάνεια με το πολυμερικό στρώμα από ενδεχόμενη εισχώρηση ηλεκτρολύτη να έχει λάβει χώρα, αποτελεσματική προστασία από το στρώμα του πολυμερούς μπορεί επίσης να αποδειχθεί από τη σύγκριση της καμπύλης πόλωσης με αυτή του υποστρώματος αλουμινίου.



Σχήμα 6.18 Εικόνες SEM για τα δοκίμια με τις επικαλύψεις εποξειδικής ρητίνης ενισχυμένης με ΝΣΑ μετά από κυκλικές πολώσεις που απεικονίζεται (α) εκτενής εξάτμιση ηλεκτρολύτη λόγω των μικρο-πόρων, (β) επικάλυψη με 0.5% κ.β. ΝΣΑ και (γ) επικάλυψη με 1% κ.β. ΝΣΑ όπου φαίνεται και το στρώμα ανοδικής προστασίας στο υπόστρωμα του μετάλλου

Συνοψίζοντας, οι ακόλουθες παρατηρήσεις διέπουν τη συμπεριφορά του αλουμινίου με την επικάλυψη εποξειδικής ρητίνης:

- i. Δεν παρατηρήθηκαν ιόντα Al^{3+} στη διεπιφάνεια του υποστρώματος και της επικάλυψης μετά από εμφύσηση 24 ωρών σε ηλεκτρολύτη για τη μέτρηση του δυναμικού διάβρωσης. Η παρατήρηση αυτή καταδεικνύει το γεγονός ότι ο ηλεκτρολύτης δεν έχει έρθει σε επαφή με το υπόστρωμα επιβεβαιώνοντας την αποτελεσματική προστασία από την επικάλυψη.
- ii. Οι διαφορετικές μορφές των γραφικών απεικονίσεων των κυκλικών πολώσεων μεταξύ του αλουμινίου και του αλουμινίου με επικάλυψη εποξειδικής ρητίνης επιβεβαιώνει επίσης το γεγονός ότι ο ηλεκτρολύτης δεν ήρθε σε επαφή με το υπόστρωμα, κάτι που θα είχε σαν αποτέλεσμα η καμπύλη των δύο υπό μελέτη συστημάτων να είχε παρόμοια μορφή.
- iii. Η αγωγή συμπεριφορά του συστήματος με την επικάλυψη εποξειδικής ρητίνης ενοείται από την ύπαρξη αγωγίων μονοπατιών στο στρώμα της εποξειδικής ρητίνης. Τα μονοπάτια αυτά ενοούνται από την ύπαρξη περιοχών με χαμηλή πυκνότητα σταυροδεσμών τα οποία δημιουργούνται κατά τον πολυμερισμό την ρητίνης και την εξάτμιση των πτητικών υγρών. Η εξάτμιση αυτή επιβεβαιώνεται από την παρουσία του πορώδους στην εποξειδική ρητίνη.

Όλες οι παραπάνω παρατηρήσεις οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η συμπεριφορά των επικαλύψεων εποξειδικής ρητίνης σε κυκλική πόλωση οφείλεται στην πρόσληψη νερού από τον κύριο όγκο του πολυμερούς (κυρίως) και στην ύπαρξη περιοχών με χαμηλή πυκνότητα σταυροδεσμών (δευτερευόντως), και όχι στην μεταφορά ιόντων αλουμινίου.

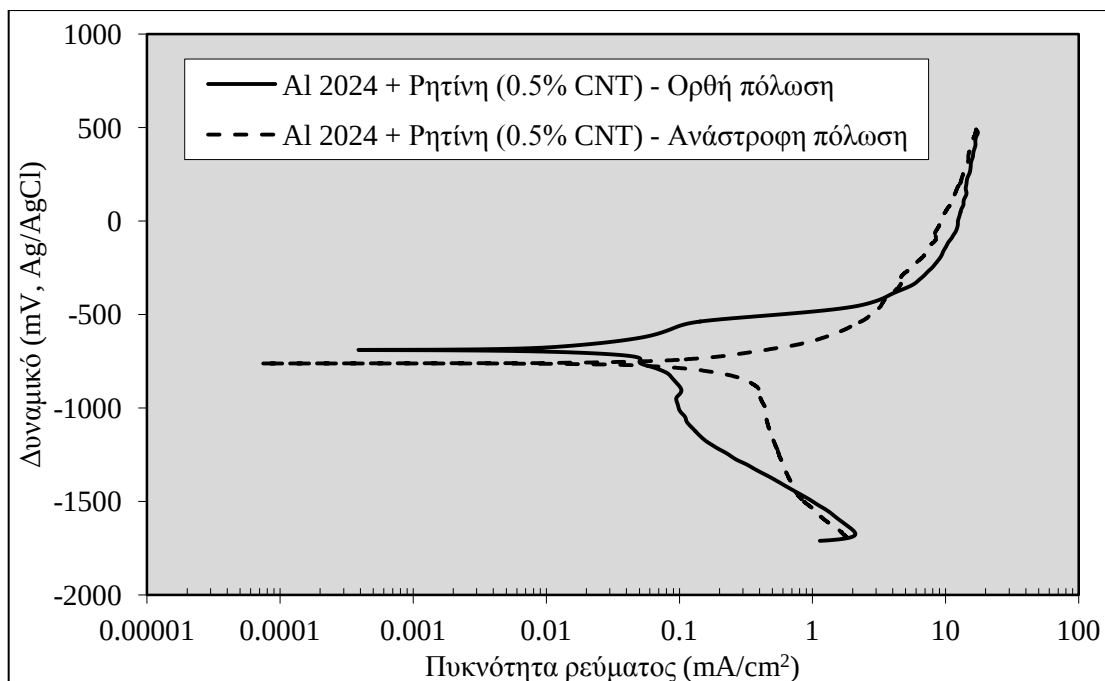
Δεδομένου ότι οι ενισχυμένες με ΝΣΑ πολυμερικές επικαλύψεις είναι αγωγίμες, υποστηρίζεται η καθοδική αντίδραση του οξυγόνου και επιτρέπεται η διέλευση των ηλεκτρονίων που απαιτούνται για την μείωση του οξυγόνου. Ωστόσο, τα παρατηρούμενα καθοδικά ρεύματα είναι χαμηλότερα από αυτά του γυμνού υποστρώματος και ακόμα πιο χαμηλά από αυτά του υποστρώματος με μη τροποποιημένη πολυμερική επικάλυψη. Η παρατήρηση αυτή υποδεικνύει έναν περιορισμό καθοδικής αναγωγής. Όπως και στην περίπτωση της μη τροποποιημένης πολυμερικής επικάλυψης, μία πιθανή ανοδική αντίδραση θα μπορούσε να είναι η διάλυση του άνθρακα σε περιοχές του πολυμερούς με χαμηλή πυκνότητα σταυροδεσμών.

Στην περίπτωση των τροποποιημένων πολυμερικών επικαλύψεων η μορφή των ορθών πολώσεων είναι παρόμοια με αυτή του υποστρώματος αλουμινίου, το οποίο υπέφερε από εντοπισμένη διάβρωση, **Γραφήματα 6.4 και 6.5**. η διαπίστωση αυτή βασίζεται στις παρακάτω παρατηρήσεις:

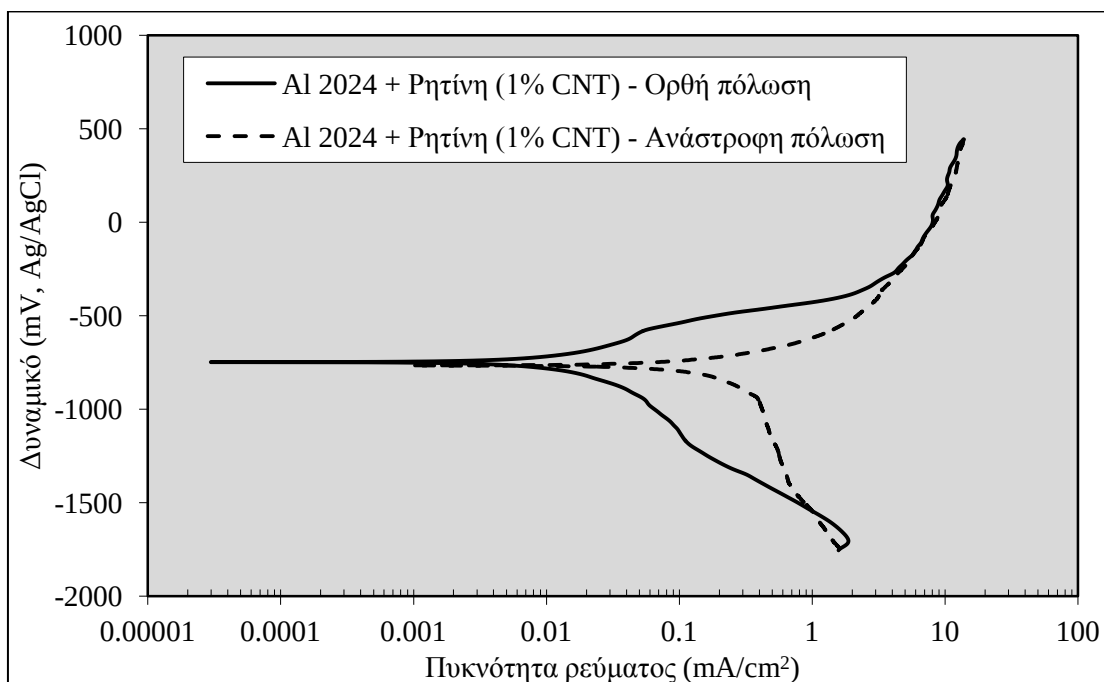
- i. Στο σημείο του δυναμικού αποκοπής παρατηρείται μία απότομη αύξηση της πυκνότητας ρεύματος. Η μειωμένη αυτή κλίση διατηρείται για περισσότερο από μία τάξη μεγέθους τιμές πυκνότητας ρεύματος.
- ii. Η καμπύλη της ανάστροφης πόλωσης σχηματίζει έναν αρνητικό βρόγχο υστέρησης που τελικά οδηγεί σε ένα δυναμικό ορθής προς ανάστροφη πόλωση χαμηλότερο από το δυναμικό διάβρωσης.

Η εντοπισμένη υποβάθμιση συνδέεται με την παρουσία των ΝΣΑ καθώς σε σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας, η απορρόφηση υγρασίας έχει την τάση να διαχωρίζει τη μήτρα από την ενίσχυση [183]. Ο διαχωρισμός αυτός ενισχύεται περαιτέρω από την ακόλουθη διαπίστωση: η διάλυση των ΝΣΑ από την πολυμερική φάση (Αντίδραση 6.1) οδήγησε στην αύξηση της συγκέντρωσης του ανθρακικού άλατος. Το προκύπτον άλας διαχωρίστηκε περαιτέρω μέσω διαδικασιών όσμωσης και πιθανώς επηρέασε το πολυμερικό δίκτυο αυξάνοντας τον ελεύθερο όγκο του, επιτρέποντας έτσι την εισχώρηση ηλεκτρολύτη στη διεπιφάνεια [184]. Συνεπώς η εισαγωγή διεπιφανειών παρέχει ένα σύντομο αγωγίμο δίκτυο που πιθανώς να προκαλέσει αύξηση του ρεύματος σε δυναμικά μεγαλύτερα του δυναμικού αποκοπής. Παρόμοιες συμπεριφορές σε άλλα συστήματα επικαλύψεων εποξειδικών ρητινών έχουν επίσης αναφερθεί [185]. Η επίδραση της ενισχυτικής φάσης στην συμπεριφορά των συστημάτων μπορεί να συνοψιστεί στις ακόλουθες παρατηρήσεις:

- i. Το δυναμικό αποκοπής στη περίπτωση της ενίσχυσης με 1% κ.β. ΝΣΑ ξεκινάει σε μία τιμή της πυκνότητας ρεύματος που είναι η μισή της αντίστοιχης της περίπτωσης με 0.5% ΝΣΑ.



Γράφημα 6.4 Κυκλική πόλωση αλουμινίου με επικάλυψη εποξειδικής ρητίνης ενισχυμένης με 0.5% κ.β. ΝΣΑ



Γράφημα 6.5 Κυκλική πόλωση αλουμινίου με επικάλυψη εποξειδικής ρητίνης ενισχυμένης με 1% κ.β. ΝΣΑ

- ii. Οι τιμές του δυναμικού αποκοπής και του δυναμικού διάβρωσης στην περίπτωση της ενίσχυσης με 1% κ.β. ΝΣΑ είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες της περίπτωσης με 0.5% κ.β. ΝΣΑ.
- iii. Οι τιμές του δυναμικού διάβρωσης και του δυναμικού μετάβασης από την ορθή στην ανάστροφη πόλωση στην περίπτωση της ενίσχυσης με 1% κ.β. ΝΣΑ είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες της περίπτωσης με 0.5% κ.β. ΝΣΑ.
- iv. Η κλίση της ορθής πόλωσης μετά το δυναμικό αποκοπής στην περίπτωση της ενίσχυσης με 0.5% κ.β. ΝΣΑ είναι πιο σταθερή από την αντίστοιχη της περίπτωσης με 1% κ.β. ΝΣΑ.

Οι παρατηρήσεις *ii*, *iii* και *iv* είναι ενδεικτικές μιας υψηλότερης αντίστασης σε εντοπισμένη διάβρωση για την περίπτωση με 1% κ.β. ΝΣΑ. Ωστόσο η παρατήρηση *i* ευνοεί το αντίθετο. Παρ' όλα αυτά, τα παρόμοια σχήματα των καμπυλών πόλωσης και για το δύο συστήματα καταδεικνύουν παρόμοιους μηχανισμούς υποβάθμισης.

Όπως φαίνεται στον **Πίνακα 6.5**, ο σταθερός ρυθμός μείωσης του ρεύματος διάβρωσης ακολουθεί την ανισότητα $NE + 1 < NE + 0.5 < NE$. Παρά το γεγονός ότι η ενσωμάτωση μίας αγωγικής φάσης αυξάνει την αγωγιμότητα των συστημάτων σχηματίζοντας αγωγικό δίκτυο [159, 186], μειώνει το ρυθμό υποβάθμισης των συστημάτων λόγω διάβρωσης. Η παρατήρηση αυτή είναι σε συμφωνία με προηγούμενη εργασία όπου είχε ερευνηθεί η επίδραση των ΝΣΑ σε ένα διαφορετικό σύστημα εποξειδικής ρητίνης [185]. Επιπλέον, ο ρυθμός διάβρωσης μειώνεται με την αύξηση του ποσοστού των ΝΣΑ στην πολυμερική επικάλυψη. Έτσι μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η ενσωμάτωσή τους

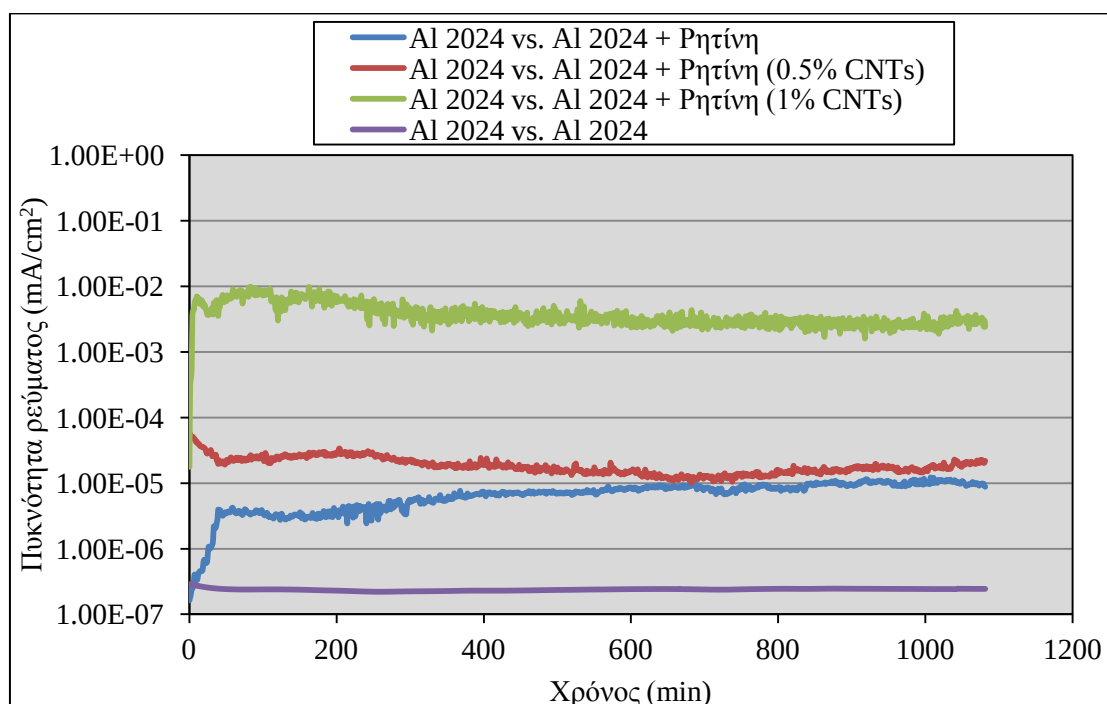
περιορίζει το δίκτυο του ηλεκτρολύτη στην πολυμερική μήτρα. Η συμπεριφορά αυτή επιβεβαιώνεται από το χαμηλότερο ποσοστό απορρόφησης υγρασίας που παρουσίασαν τα πολύστρωτα σύνθετα υλικά με ενισχυμένη με ΝΣΑ πολυμερική μήτρα, όπως αυτά μελετήθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο της διατριβής. Μία πιθανή εξήγηση είναι η ακόλουθη: Η απορρόφηση υγρασίας από την πολυμερική μήτρα σε ένα σύνθετο υλικό περιλαμβάνει τρεις μηχανισμούς [187].

- i. Την άμεση διάχυση των μορίων του νερού στη μήτρα σε μικρότερο βαθμό από ότι στα υλικά ενίσχυσης.
- ii. Την ροή των μορίων του νερού κατά μήκος της διεπιφάνειας μήτρας και ενίσχυσης ακολουθούμενη από ταυτόχρονη διάχυση και εντός της μήτρας.
- iii. Την μεταφορά του νερού στις μικρορωγμές ή σε άλλες μορφές όπως πόρους που ενδέχεται να είναι παρούσες στο υλικό.

Η εισαγωγή διεπιφανειών ευνοεί την περίπτωση *ii* με αποτέλεσμα την τοπική υποβάθμιση. Όπως έχει αναφερθεί, η ενσωμάτωση ΝΣΑ σε εποξειδική μήτρα οδηγεί στην αύξηση του ποσοστού απορροφημένης υγρασίας από αυτή κατά περίπου 0.2% κ.β. [188]. Ωστόσο, την ίδια στιγμή οι ΝΣΑ μπορούν να δράσουν σαν εμπόδια στη διάδοση ρωγμών, περιορίζοντας την περίπτωση *iii*. Ο μηχανισμός αυτός μπορεί επίσης να περιοριστεί από την παρεμπόδιση των μικρορωγμών από τα εγκλείσματα όπως φαίνεται στο **Σχήμα 6.20**. Η δυνατότητα προστασίας που προσφέρουν οι ΝΣΑ στην πολυμερική επικάλυψη παρουσιάζεται στο σχήμα αυτό. Ακόμη και στην περίπτωση που η επικάλυψη παρουσίασε σημαντικού μεγέθους πόρους, λόγω της πτητικότητας, το κράμα του αλουμινίου δεν παρουσίασε κανένα σημείο υποβάθμισης. Ακόμη και στην περίπτωση που κάποιος διαλύτης του αλουμινίου είχε λάβει χώρα, λόγω της περιορισμένης πρόσβαση του στο υπόστρωμα εξαιτίας της επικάλυψης, η αποτελεσματική ικανότητα προστασίας της επιβεβαιώνεται από τη σύγκριση των κυκλικών πολώσεων μεταξύ των δύο συστημάτων.

Γαλβανικές μετρήσεις

Στο **Γράφημα 6.6** απεικονίζεται το ρεύμα γαλβανικού κελιού για τους διαφόρους συνδυασμούς των υλικών της ομάδας αυτής μετά από εμβάπτιση σε NaCl 3.5% κ.β. και διάρκεια 24 ώρες. Οι θετικές τιμές του ρεύματος δείχνουν ότι το αλουμίνιο, που ήταν πάντα συνδεδεμένο με τη θύρα WE_1 του γαλβανοστάτη, είναι πιο ανοδικό σε σχέση με τα δοκίμια που είναι συνδεδεμένα στη δεύτερη θύρα, WE_2. Η παρατήρηση αυτή είναι σε συμφωνία με τις μετρήσεις του δυναμικού διάβρωσης όπως αυτές φαίνονται στο **Πίνακα 6.5**.



Γράφημα 6.6 Ρεύμα γαλβανικού ζεύγους για τους συνδυασμούς των ανωτέρω υλικών

Με άλλα λόγια, εάν το ιόντα Χλωρίου, (Cl^-), φτάσουν στο υπόστρωμα αλουμινίου, η διάβρωση του θα επιταχυνθεί καθώς το τελευταίο είναι πιο ανοδικό από την επικάλυψη του. Η επικάλυψη είναι πιθανό να αποκολληθεί από το υπόστρωμα εάν ο ηλεκτρολύτης φτάσει στη διεπιφάνεια τους [189].

Στην περίπτωση του ζεύγους του αλουμινίου και του αλουμινίου με την επικάλυψη της μη τροποποιημένης εποξειδικής ρητίνης το γαλβανικό ρεύμα ακόμα και μετά από 18 ώρες παρουσίας στο ηλεκτρολύτη είναι πολύ χαμηλό, της τάξεως του $8.8 \times 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$, το οποίο αποτελεί μία ένδειξη ότι η κίνηση των ιόντων είναι πολύ μικρή, συνεπώς τα φαινόμενα γαλβανικής διάβρωσης μεταξύ τους είναι πολύ αμελητέα. Στην περίπτωση του ζεύγους του αλουμινίου με την τροποποιημένη ρητίνη με 0.5% κ.β. ΝΣΑ, το γαλβανικό ρεύμα είναι επίσης μικρό, της τάξεως του $2.2 \times 10^{-5} \text{ mA/cm}^2$, μολονότι είναι λίγο μεγαλύτερο σε τιμή από αυτό του προηγούμενου ζεύγους. Αυτό αποδίδεται στην αυξημένη αγωγιμότητα της επικάλυψης. Ωστόσο, η προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας αγώγιμης φάσης, 1% κ.β., είχε σαν αποτέλεσμα την αύξηση του γαλβανικού ρεύματος κατά δύο τάξεις μεγέθους, και συγκεκριμένα $2.9 \times 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$. Αυτή η απότομη αύξηση καταδεικνύει την ύπαρξη ενός ανώτατου ορίου στην τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας [190]. Οι μικρές διακυμάνσεις στις τιμές της πυκνότητας ρεύματος δείχνουν την εναπόθεση ασταθών προϊόντων διάβρωσης ενώ η μικρή ανοδική τάση στην περίπτωση του ζεύγους με την τροποποιημένη ρητίνη 0.5% κ.β. υποδεικνύει την πιθανότητα δημιουργίας σταθερών οπών. Τέλος, η πολύ χαμηλή τιμή του ζεύγους μεταξύ των δύο ίδιων δοκιμών αλουμινίου η οποία είναι της τάξης του $2.4 \times 10^{-7} \text{ mA/cm}^2$ καταδεικνύει το γεγονός ότι όταν δύο ίδια δοκίμια βρεθούν σε επαφή παρουσία

ηλεκτρολύτη, η πρόκληση γαλβανικής διάβρωσης μεταξύ τους είναι αμελητέα.

Η πιο σημαντική παρατήρηση ωστόσο είναι ότι η παρουσία των ΝΣΑ στο μικρότερο ποσοστό μείωσε σε μεγάλο βαθμό την τιμή του γαλβανικού ρεύματος. Σε αντίθεση, η προσθήκη μεγαλύτερου ποσοστού είχε σαν αποτέλεσμα την πρόκληση μεγαλύτερης τιμής πυκνότητας ρεύματος, αποτέλεσμα που είναι σε συμφωνία με μελέτη που πραγματοποιήθηκε όπου η προσθήκη 1% κ.β. ΝΣΑ στην μήτρα πολύστρωτου συνθέτου υλικού είχε σαν αποτέλεσμα την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος του γαλβανικού κελιού μεταξύ αυτού και υποστρώματος αλουμινίου [185]. Στην περίπτωση αυτή, η τιμή της πυκνότητας ρεύματος διπλασιάστηκε, κάτι που αποτελεί ένδειξη ότι η συμπεριφορά των συστημάτων αυτών σε διαβρωτικά περιβάλλοντα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον τύπο τη εποξειδικής ρητίνης, τον καταλύτη και το είδος της ενισχυτικής φάσης. Ένας επίσης σημαντικός παράγοντας είναι η κατάσταση του υποστρώματος όπως και η ποιότητα της καθοδικής επικάλυψης. Μία καλά επικαλυμμένη επιφάνεια θα είχε σαν αποτέλεσμα την μεταβολή της αγωγιμότητας του υποστρώματος με αποτέλεσμα την μεταβολή της συμπεριφοράς του σε δημιουργία γαλβανικού ζεύγους.

Η ενσωμάτωση της ναυοενισχυτικής φάσης οδήγησε σε μειωμένο ποσοστό γενικής διάβρωσης (ο οποίος θεωρείται ανάλογος με το ρεύμα της διάβρωσης), καθώς και σχετικά ευγενέστερες επιφάνειες σχετικά με το δυναμικό διάβρωσης και το δυναμικό ηρεμίας, **Πίνακας 6.5**. Την ίδια στιγμή, η τροποποιημένη επικάλυψη προστάτευσε αποτελεσματικά το υπόστρωμα αλουμινίου κατά τη διάρκεια της κυκλικής πόλωσης. Επομένως μια διάταξη με ένα επίθεμα του οποίου η εσωτερική επιφάνεια η οποία θα έρχεται σε επαφή με το υπόστρωμα θα είναι μη τροποποιημένη (καθώς είναι συμβατή με το υπόστρωμα όσον αφορά τη γαλβανική διάβρωση), και η εξωτερική θα είναι τροποποιημένη με ΝΣΑ (καθώς παρουσιάζει σχετικά ομοιόμορφο ρυθμό υποβάθμισης), θα μπορούσε να είναι ωφέλιμη όσον αφορά την αποτελεσματική προστασία του αλουμινίου. Συνεπώς, η χρήση των ΝΣΑ θα μπορούσε να αποτελεί ένα κατάλληλο τρόπο, παράλληλα με την ελεγχόμενη διαδικασία διασποράς και του ποσοστού τους, για τον έλεγχο της διάβρωσης σε περίπτωση χρήσης των συνθέτων υλικών πολυμερικής μήτρας και ενίσχυσης ινών ή σωματίων άνθρακα σαν συγκολλημένα επιθέματα σε υποστρώματα αλουμινίου.

Ομάδα υλικών 2

Ποτενσιοδυναμικές πολώσεις

Ονοματολογία υλικών που απεικονίζονται στον παρακάτω πίνακα

- AI 2024: Υπόστρωμα αλουμινίου 2024 – T3
- NE: Υπόστρωμα αλουμινίου 2024 – T3 + Επικάλυψη με μη τροποποιημένη εποξειδική ρητίνη
- NE + 0.1: Υπόστρωμα αλουμινίου 2024 – T3 + Επικάλυψη με τροποποιημένη

εποξειδική ρητίνη με 0.1% κ.β. νάνο-σωλήνες άνθρακα

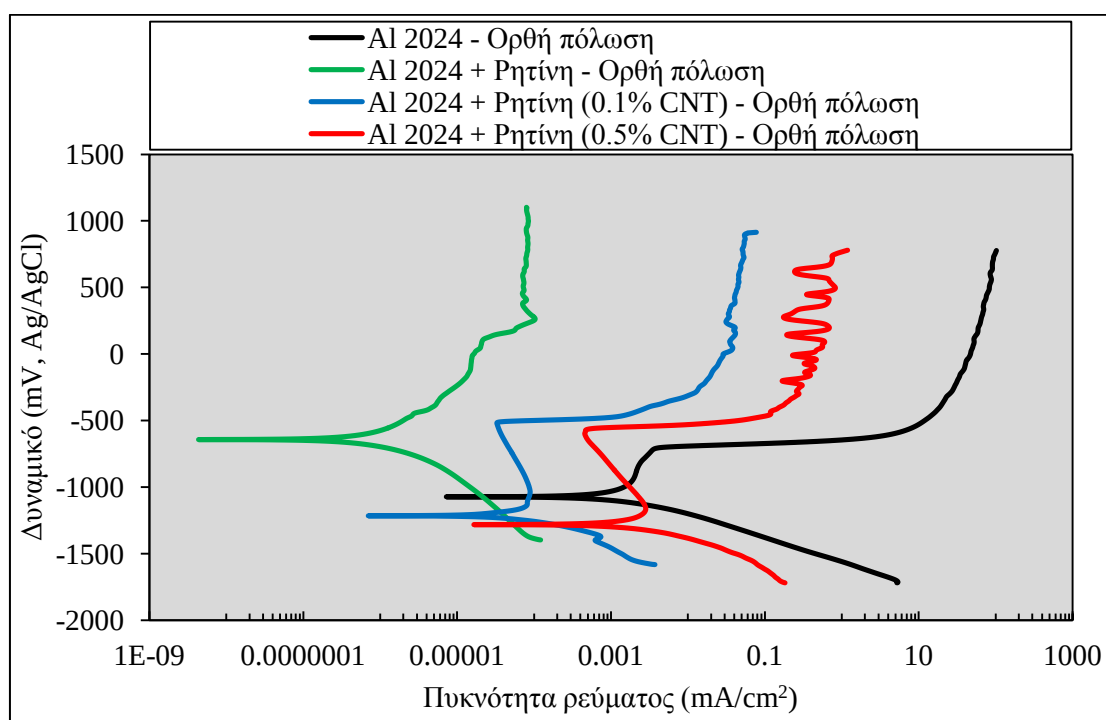
- NE + 0.5: Υπόστρωμα αλουμινίου 2024 – T3 + Επικάλυψη με τροποποιημένη εποξειδική ρητίνη με 0.5% κ.β. νάνο-σωλήνες άνθρακα

Υλικό	E_{rest} 24h (mV)*	E_{corr} (mV)	E_b (mV)	$E_{a/c/tr}$ (mV)	$E_b - E_{cor}$ (mV)	$E_{a/c/tr} - E_{cor}$ (mV)	i_{corr} (mA/cm ²)	i_b (mA/cm ²)
NE	-398,22	-644	84**	-636	728	8	5.35×10^{-7}	0.00002
NE+0.1	-583,61	-1216	-538	-763	678	453	0.0002	0.00003
NE+0.5	-719,06	-1281	-566	-772	715	509	0.00214	0.00004
Al 2024	-721,3	-1073	-714	-775	359	298	0.00106	0.003

* Όλα τα δυναμικά αναφέρονται με βάση το ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl

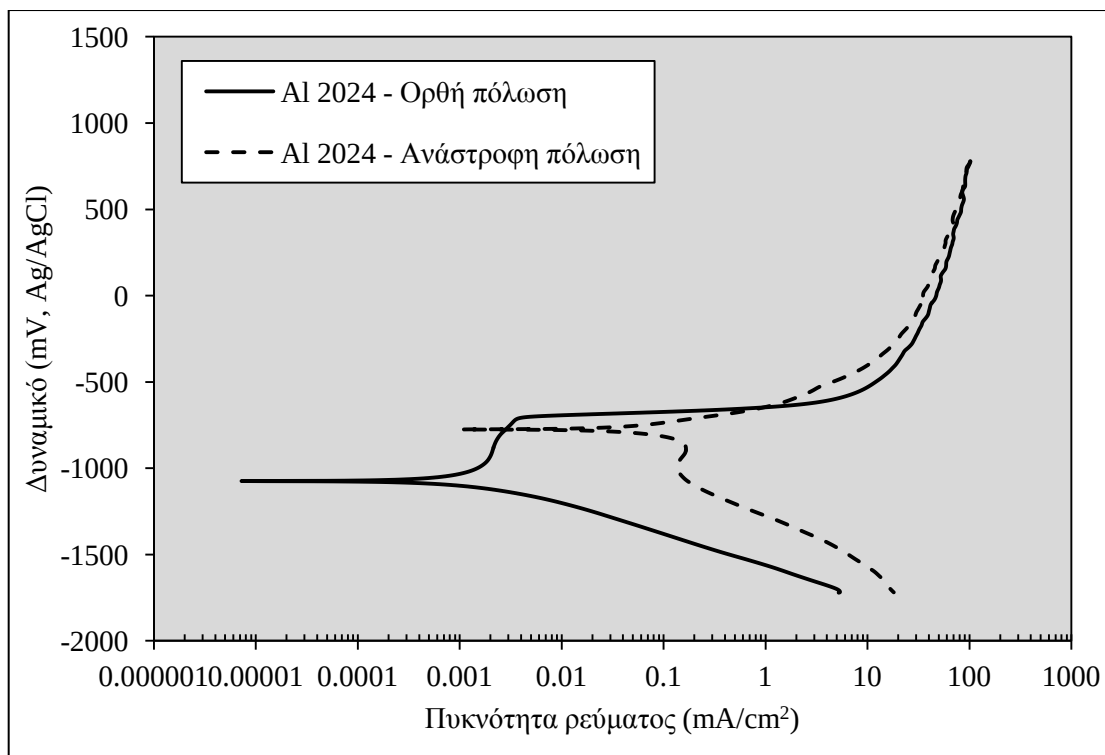
** Σημειώνονται οι τιμές δυναμικών στις οποίες παρατηρείται απότομη αύξηση του ρεύματος

Πίνακας 6.6 Τιμές ηλεκτροχημικών μεγεθών όλων των υλικών, E_{rest} : δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος σε διάλυμα NaCl 24h, E_{corr} : δυναμικό διάβρωσης, E_b : δυναμικό αποκοπής, $E_{a/c/tr}$: δυναμικό μετάβασης από την ορθή στην ανάστροφη πόλωση, i_{corr} : πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης, i_b : πυκνότητα ρεύματος που αντιστοιχεί στο δυναμικό αποκοπής



Γράφημα 6.7 Σύγκριση ορθών πολώσεων για τα όλα μελετώμενα συστήματα

Στο **Γράφημα 6.7** πάνω, απεικονίζονται οι ορθές κυκλικές πολώσεις των μελετώμενων συστημάτων. Όπως μπορεί εύκολα να διαπιστωθεί, το υποστρώμα αλουμινίου με την επίστρωση από τη μη ενισχυμένη εποξειδική ρητίνη, θερμοδυναμικά παρουσιάζει την καλύτερη συμπεριφορά σε διάβρωση. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι τόσο τα θερμοδυναμικά μεγέθη, (δυναμικό διάβρωσης), όσο και τα ηλεκτροχημικά μεγέθη, (ρεύμα διάβρωσης), βρίσκονται σε χαμηλότερες τιμές, **Πίνακας 6.6**. Η αρχική ιδέα ωστόσο, είναι η γεφύρωση του χάσματος όσον αφορά τη δημιουργία γαλβανικού κελιού μεταξύ της συμπεριφοράς του αλουμινίου και αυτής του αλουμινίου με την επίστρωση της μη τροποποιημένης εποξειδικής ρητίνης με τη χρήση μιας αγώγιμης φάσης όπως είναι οι ΝΣΑ. Όπως παρατηρείται από τις καμπύλες των δύο τροποποιημένων συστημάτων, η συμπεριφορά τους πλησιάζει περισσότερο αυτή του υποστρώματος καθώς τόσο το δυναμικό διάβρωσης όσο και το ρεύμα της διάβρωσης προσεγγίζουν τις τιμές των μεγεθών αυτών του αλουμινίου. Όσον αφορά τα δύο τροποποιημένα συστήματα, η συμπεριφορά τους είναι παρόμοια, με αυτή του μικρότερου ποσοστού ενίσχυσης να παρουσιάζεται καλύτερη λόγω μικρότερου δυναμικού διάβρωσης αλλά και κατά μία τάξη μεγέθους μικρότερο ρεύμα διάβρωσης.



Γράφημα 6.8 Κυκλική πόλωση ανοδιωμένου αλουμινίου

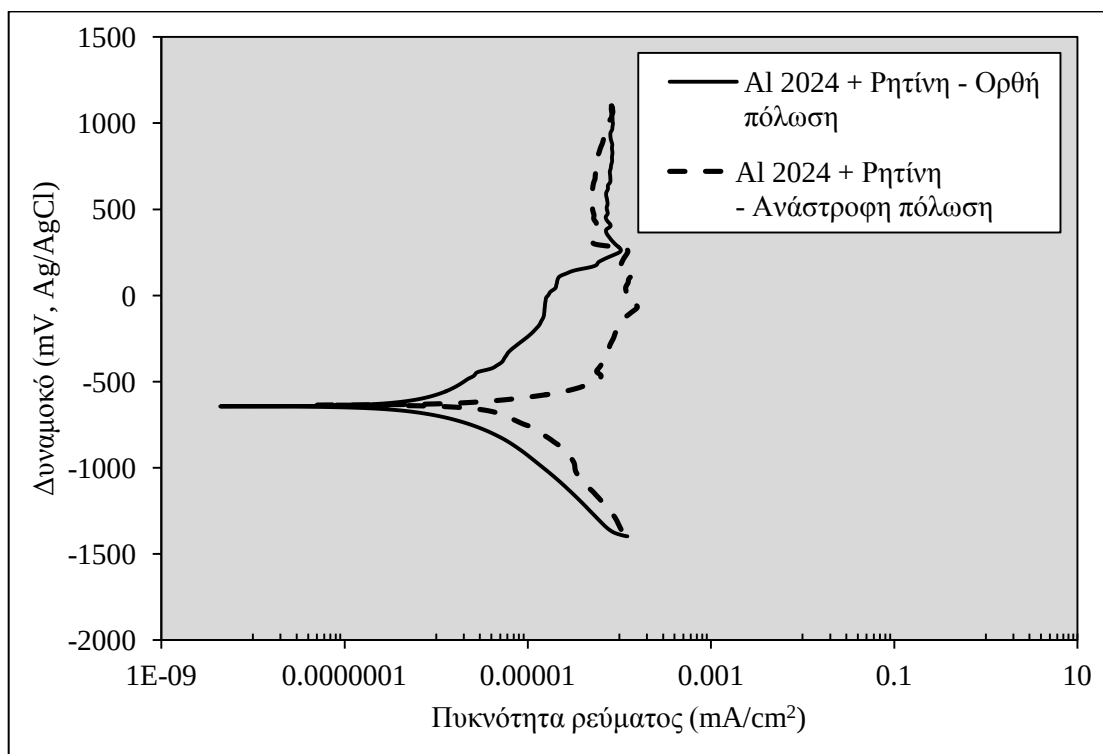
Πιο συγκεκριμένα, η συμπεριφορά του υποστρώματος αλουμινίου απεικονίζεται στο **Γράφημα 6.8**. Παρατηρείται ότι παρά το στρώμα της ανοδίωσης, το αλουμίνιο είναι επιδεκτικό σε διάβρωση οπών, το

οποίο εξηγείται από τις ακόλουθες ενδείξεις:

- i. Από την απότομη αύξηση του ρεύματος μετά το δυναμικό αποκοπής στην ορθή πόλωση σε ένα δυναμικό (E_b) μεγαλύτερο κατά 300 mV από το δυναμικό διάβρωσης (E_{corr}). Η παρατήρηση αυτή αποτελεί ένδειξη ταχείας διάδοσης οπών η οποία διατηρείται για πάνω από δύο τάξεις μεγέθους πυκνότητας ρεύματος.
- ii. Από τον αρνητικό βρόγχο υστέρησης (δηλ. την επίτευξη μεγαλύτερων τιμών πυκνότητας ρεύματος κατά την ανάστροφη πόλωση συγκριτικά με την ορθή πόλωση), ενδεικτικό της περισσότερο ενεργής επιφάνειας κατά την ανάστροφη πόλωση.

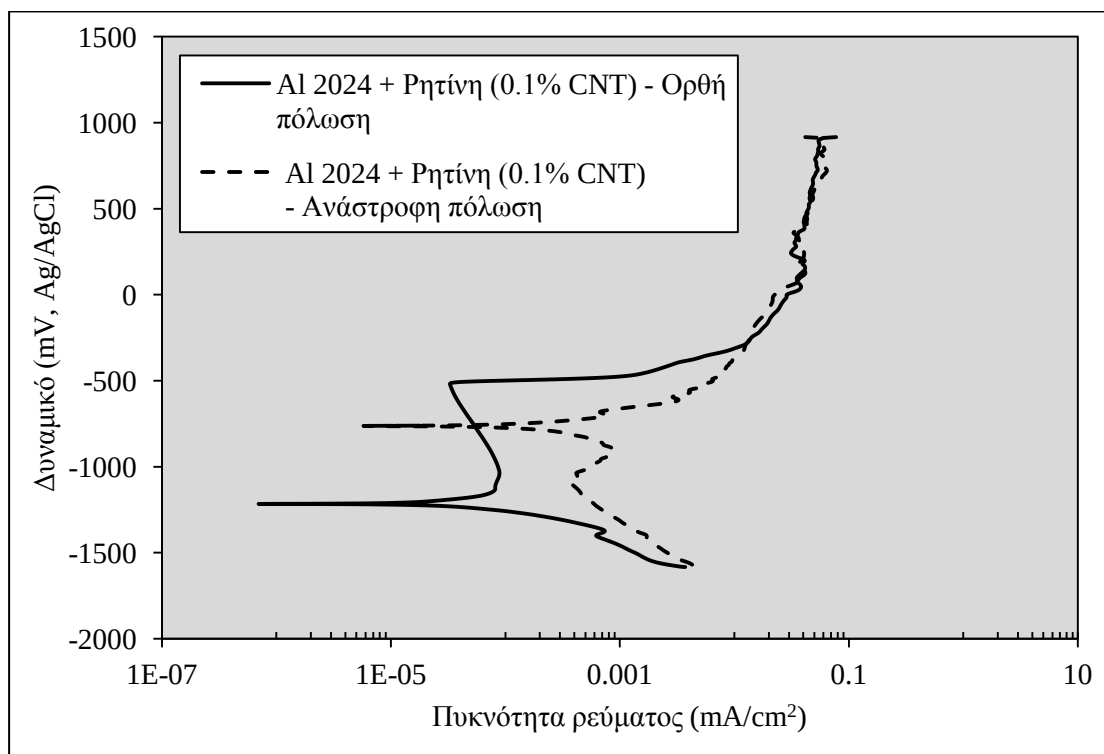
Βέβαια, το γεγονός ότι το δυναμικό μετάβασης από την ορθή στην ανάστροφη πόλωση, ($E_{a/c/tr}$) είναι υψηλότερο από το δυναμικό διάβρωσης, (E_{corr}), αποτελεί ένδειξη ότι πιθανότερος μηχανισμός διάβρωσης είναι η γενική διάβρωση και όχι η διάβρωση οπών. Η τελευταία παρατήρηση ενισχύεται τόσο από το γεγονός ότι η ανάστροφη πόλωση συμβαίνει σε μικρότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος, (επιστροφή από αριστερά), όσο και από το μικρό εμβαδόν της περιοχής μεταξύ των καμπυλών της ορθής και της ανάστροφης πόλωσης, από το σημείο εκείνο όπου η καμπύλη της ανάστροφης πόλωσης τέμνει αυτήν της ορθής πόλωσης μέχρι και το σημείο του δυναμικού μετάβασης.

Στο **Γράφημα 6.9**, απεικονίζεται η κυκλική πόλωση του υποστρώματος αλουμινίου επικαλυμμένου με ένα στρώμα μη τροποποιημένης εποξειδικής ρητίνης. Οι εμφανείς διαφορές μεταξύ της μορφής της καμπύλης συγκριτικά με αυτή του αλουμινίου δείχνει ότι ο ηλεκτρολύτης δεν έχει έρθει σε επαφή με το υπόστρωμα. Η συμπεριφορά του μπορεί να συσχετιστεί με τη συμπεριφορά ενός μετάλλου το οποίο διαβρώνεται με ομοιόμορφο τρόπο. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι δεν παρατηρείται απότομη αύξηση του ρεύματος κατά την ορθή πόλωση. Η μερική σταθεροποίηση του ρεύματος σε αρκετά υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος συγκριτικά με τις τιμές του ρεύματος διάβρωσης, αποτελεί ένδειξη μίας ψευδοπαθητικής περιοχής και τη δημιουργία προϊόντων διάβρωσης στην επιφάνεια του δοκιμίου. Κατά τη διάρκεια της ανάστροφης πόλωσης, στο πρώτο στάδιο παρατηρείται ότι οι τιμές της πυκνότητας ρεύματος είναι χαμηλότερες από αυτές της ορθής πόλωσης. Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι τα προϊόντα που δημιουργήθηκαν κατά την ορθή πόλωση προστατεύουν το υλικό. Στο σημείο όμως όπου η καμπύλη της ανάστροφης πόλωσης διασταυρώνεται με αυτή της ορθής πόλωσης, τα προϊόντα αυτά καταρρέουν, και το υλικό υπόκειται σε εντοπισμένη διάβρωση. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στην διάχυση υγρασίας στο στρώμα της εποξειδικής ρητίνης. Η απότομη μεταβολή του ρυθμού αύξησης της πυκνότητας ρεύματος στο σημείο του δυναμικού αποκοπής (E_b), αποτελεί ένδειξη ότι η επίδραση της απορρόφησης / διάχυσης του ηλεκτρολύτη δεν συμβαίνει ομοιόμορφα σε όλο το σώμα της επίστρωσης.

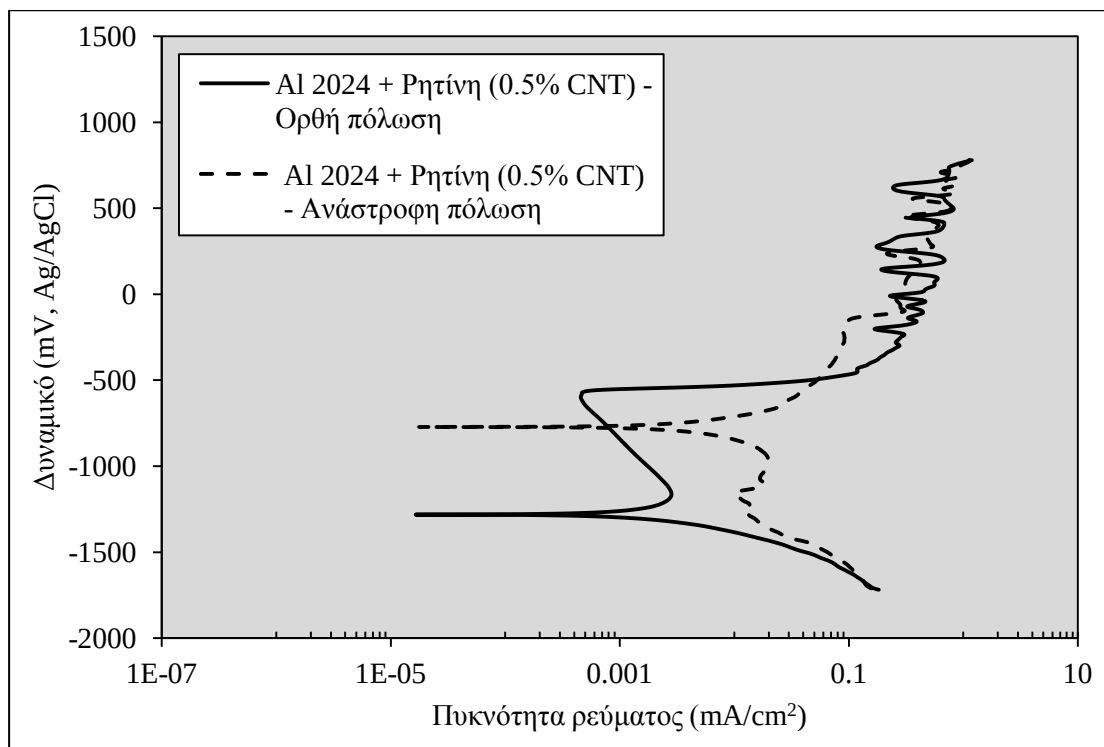


Γράφημα 6.9 Κυκλική πόλωση αλουμινίου με επικάλυψη εποξειδικής ρητίνης

Η συμπεριφορά των δύο συστημάτων με τις επικαλύψεις της τροποποιημένης με ΝΣΑ εποξειδικής ρητίνης παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά, όπως φαίνεται και από τα **Γραφήματα 6.10 – 6.11**. Γενικότερα, η καμπύλη του συστήματος με το μικρότερο ποσοστό ΝΣΑ είναι μετατοπισμένη σε μικρότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος και σε ελαφρώς υψηλότερες τιμές δυναμικού, ενδείξεις της καλύτερης συμπεριφοράς του σε διάβρωση. Και στις δύο περιπτώσεις παρατηρείται μία απότομη αύξηση της πυκνότητας ρεύματος κατά τουλάχιστον μία τάξη μεγέθους μετά το σημείο μέτρησης του δυναμικού αποκοπής, κάτι που υποδηλώνει την κατάρρευση των πιθανών προϊόντων διάβρωσης που έχουν δημιουργηθεί. Στην περίπτωση του μικρότερου ποσοστού ΝΣΑ παρατηρείται εκ νέου μία ψευδοπαθητική περιοχή σε υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος ενώ στην περίπτωση του μεγαλύτερου ποσοστού ενίσχυσης παρατηρείται μία αυξομείωση της πυκνότητας ρεύματος στην περιοχή αυτή. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει τον σχηματισμό, την κατάρρευση και τον ανασχηματισμό προϊόντων διάβρωσης στην επιφάνεια του δοκιμίου. Όσον αφορά την ανάστροφη πόλωση, η αρχική ελάχιστη προστασία από τα προστατευτικά επιφανειακά προϊόντα καταρρέει στο σημείο τομής των δύο καμπυλών (ορθής και ανάστροφης πόλωσης), και εν συνεχεία ο πιθανός μηχανισμός διάβρωσης που λαμβάνει χώρα είναι αυτός της εντοπισμένης διάβρωσης.

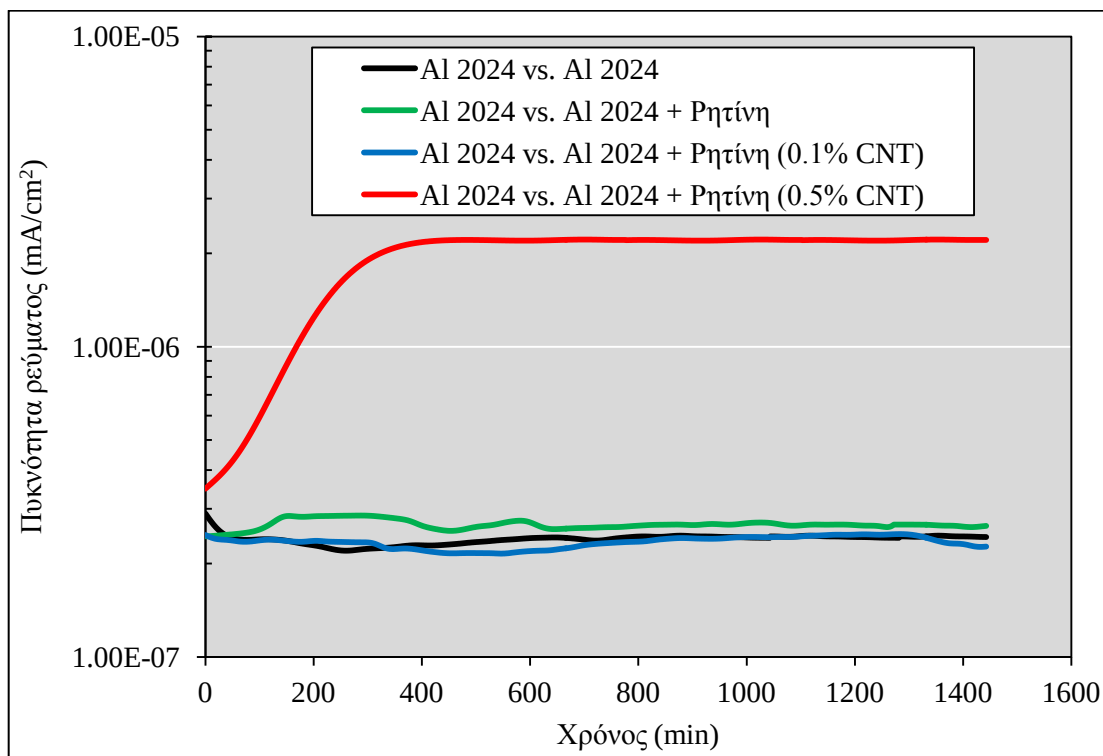


Γράφημα 6.10 Κυκλική πόλωση αλουμινίου με επικάλυψη εποξειδικής ρητίνης ενισχυμένης με 0.1% κ.β. ΝΣΑ



Γράφημα 6.11 Κυκλική πόλωση αλουμινίου με επικάλυψη εποξειδικής ρητίνης ενισχυμένης με 0.5% κ.β. ΝΣΑ

Γαλβανικές μετρήσεις



Γράφημα 6.12 Ρεύμα γαλβανικού ζεύγους για τους συνδυασμούς των ανωτέρω υλικών

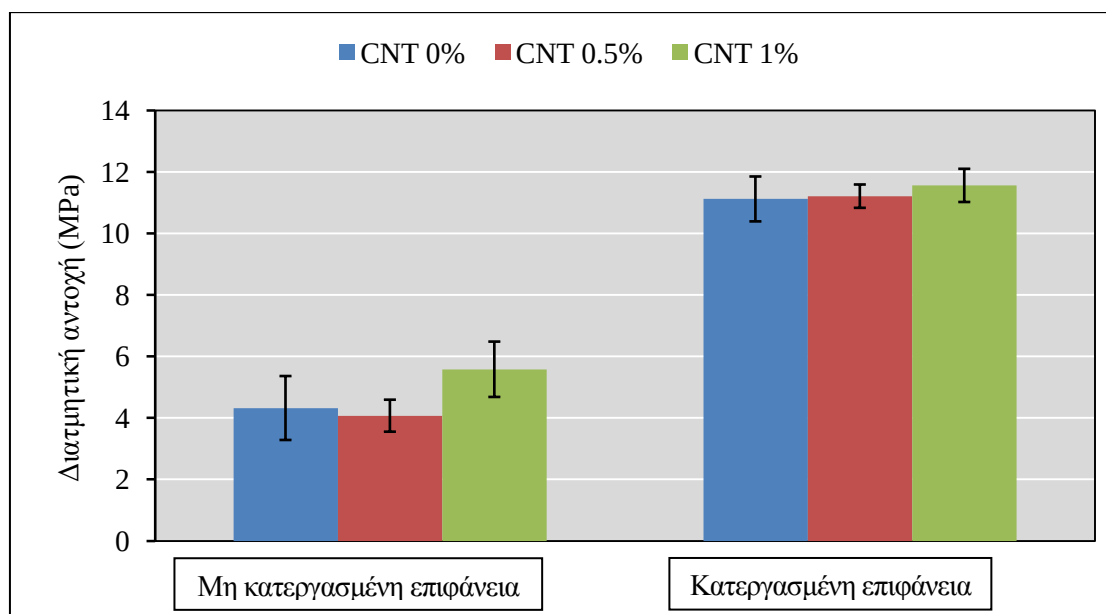
Όπως αναφέρεται και παραπάνω, ο στόχος της συγκεκριμένης μεθοδολογίας ήταν η μείωση του ρεύματος γαλβανικού κελιού μεταξύ του υποστρώματος αλουμινίου και ενός ενδεχομένου επιθέματος συνθέτου υλικού με την τροποποίηση της μήτρας του τελευταίου με μία αγώγιμη φάση. Η πυκνότητα ρεύματος γαλβανικού κελιού μεταξύ των συστημάτων που μελετήθηκαν παραπάνω απεικονίζεται στο **Γράφημα 6.12**. Όπως μπορεί εύκολα να διαπιστωθεί, σε όλα τα συστήματα η τιμή της πυκνότητας ρεύματος έχει θετική τιμή. Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι το δοκίμιο που είναι συνδεδεμένο στη θύρα 1, (WE_1), του γαλβανοστάτη, και στην προκειμένη περίπτωση το αλουμίνιο, συμπεριφέρεται ανοδικά προς αυτό που είναι συνδεδεμένο στη θύρα 2, (WE_2). Γενικά, οι τιμές της πυκνότητας ρεύματος που μετρήθηκαν είχαν πολύ χαμηλές τιμές. Αυτό μεταφράζεται σε πολύ χαμηλούς ρυθμούς γαλβανικής διάβρωσης μεταξύ των δύο υλικών.. Στην περίπτωση του ζεύγους δύο δοκιμίων αλουμινίου, σύμφωνα με τη θεωρία, θα έπρεπε η τιμή της πυκνότητας ρεύματος να είναι μηδενική. Η πολύ μικρή τιμή της πιθανώς να οφείλεται σε ανομοιογένειες στη επιφάνεια των δοκιμίων ή στο στρώμα της ανοδίσωσης. Οι τιμές της πυκνότητας ρεύματος μεταξύ των τριών ζευγών βρίσκονται στην ίδια τάξη μεγέθους, με την τιμή ενός μόνο ζεύγους να βρίσκεται εκτός αυτής. Πιο συγκεκριμένα, η τιμή του ζεύγους δύο δοκιμίων αλουμινίου, μετά από 24 ώρες εμβάπτισης σε διάλυμα 3.5% NaCl, ήταν $2.4 \times 10^{-7} \text{ mA/cm}^2$, για το ζεύγος αλουμινίου και αλουμινίου με επικάλυψη μη τροποποιημένης εποξειδικής ρητίνης ήταν $2.7 \times 10^{-7} \text{ mA/cm}^2$, για το ζεύγος

αλουμινίου και αλουμινίου με επικάλυψη τροποποιημένης εποξειδικής ρητίνης με 0.1% κ.β. ΝΣΑ ήταν 2.3×10^{-7} mA/cm² και για το ζεύγος αλουμινίου και αλουμινίου με επικάλυψη τροποποιημένης εποξειδικής ρητίνης με 0.5% κ.β. ΝΣΑ ήταν 2.2×10^{-6} mA/cm². Όπως γίνεται εύκολα κατανοητό, η προσθήκη του μικρότερου ποσοστού ΝΣΑ στην εποξειδική ρητίνη καθώς και η χρήση μη τροποποιημένης ρητίνης, γεφυρώνει αποτελεσματικά το χάσμα μεταξύ αυτών και του αλουμινίου, ενώ η χρήση μεγαλύτερου ποσοστού ΝΣΑ έχει σαν αποτέλεσμα την πρόκληση γαλβανικού ρεύματος αυξημένου κατά μία τάξη μεγέθους. Συμπερασματικά, μπορεί να αναφερθεί ότι η χρήση του μικρότερου ποσοστού ενισχυτικής φάσης παρουσιάζει τα βέλτιστα αποτελέσματα τόσο από την άποψη του ρεύματος γαλβανικής διάβρωσης, σημειώνεται η μικρότερη διαφορά συγκριτικά με το ζεύγος δύο δοκιμών αλουμινίου, όσο και από την γενικότερη συμπεριφορά σε διάβρωση καθώς το συγκεκριμένο σύστημα πλησιάζει αρκετά τη συμπεριφορά του αλουμινίου και παρουσιάζει καλύτερη συμπεριφορά συγκριτικά με το σύστημα με το μεγαλύτερο ποσοστό ενίσχυσης.

6.2.5.2 Μηχανική συμπεριφορά συγκολλητικά συνδεδεμένων επισκευών

Ομάδα υλικών I

Στο **Γράφημα 6.13** απεικονίζεται η διατμητική αντοχή δοκιμών με χρήση τροποποιημένης (με δύο ποσοστά ΝΣΑ, 0.5% και 1% αντίστοιχα) και μη τροποποιημένης δομικής κόλλας.



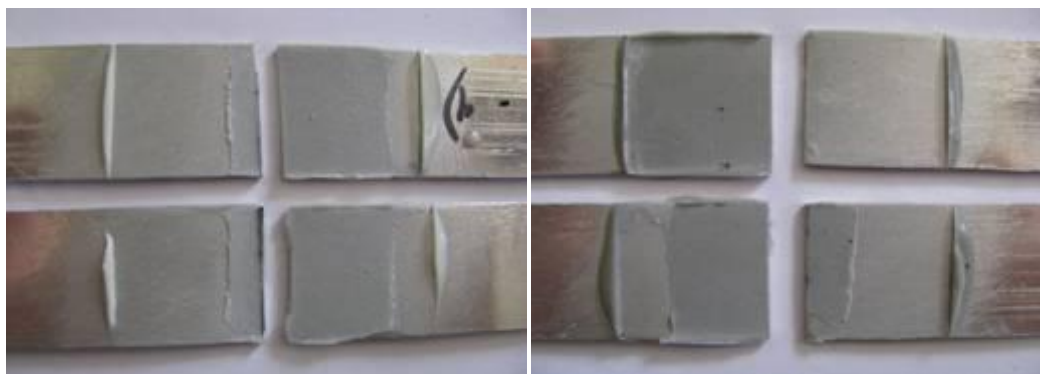
Γράφημα 6.7 Διατμητική αντοχή των δοκιμών συναρτήσει του ποσοστού ενίσχυσης και της κατεργασίας της επιφάνειας τους

Όπως μπορεί εύκολα να παρατηρηθεί, η κατεργασία της επιφάνειας του αλουμινίου είναι ο πιο σημαντικός παράγοντας για την αποτελεσματικότητα της συγκόλλησης.

Ως μη κατεργασμένη επιφάνεια ορίζεται εδώ η μηχανική κατεργασία και ο μετέπειτα καθαρισμός της με ακετόνη, ενώ ως κατεργασμένη επιφάνεια ορίζεται αυτή η οποία έχει υποστεί όλα τα βήματα όπως αυτά παρουσιάζονται στην Παράγραφο 6.2.1 παραπάνω.

Η διασπορά των ναυοσωματιδίων οδήγησε σε αύξηση της πρόσφυσης σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις με τις διαφορές στην περίπτωση της κατεργασμένης επιφάνειας να είναι εντός των πειραματικών σφαλμάτων. Στην περίπτωση της μη κατεργασμένης επιφάνειας η διαφορά που παρατηρείται είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση του μεγαλύτερου ποσοστού ΝΣΑ. Όπως είναι ευρύτερα γνωστό, η τοπογραφία των επιφανειών προς συγκόλληση παίζει σημαντικό ρόλο στη πρόσφυση μεταξύ τους. Κοιλιάδες, κορυφές και άλλου τύπου τοπογραφικά χαρακτηριστικά των επιφανειών παρέχουν μία πρόσθετη επιφάνεια προς συγκόλληση επιτρέποντας παράλληλα την μηχανική σύμπλεξη του υποστρώματος και του συγκολλητικού ενισχύοντας με αυτό τον τρόπο την διατμητική αντοχή [191, 192]. Αντίθετα, μία επιφάνεια με πολύ υψηλές κορυφές ή κοιλιάδες μεγάλου βάθους, δηλαδή με αυξημένο βαθμό τραχύτητας, μπορεί να έχει σαν αποτέλεσμα την παγίδευση αέρα στις διεπιφάνειες δημιουργώντας έτσι σημεία αυξημένης συγκέντρωσης τάσης θέτοντας σε κίνδυνο της αποτελεσματικότητας της πρόσφυσης.

Η ενίσχυση της διατμητικής αντοχής είναι σημαντική στην περίπτωση της μη κατεργασμένης επιφάνειας και του μεγαλύτερου ποσοστού ενισχυτικής φάσης. Η ενίσχυση της πρόσφυσης που παρατηρήθηκε σε αυτή την περίπτωση ήταν αυξημένη κατά 50 % σε σχέση με την μη τροποποιημένη κόλλα και την τροποποιημένη με το μικρότερο ποσοστό. Η σημαντική αυτή βελτίωση μπορεί να αποδοθεί στην διεπιφάνεια που δημιουργείται μεταξύ της κόλλας και των σωματιδίων, η οποία μπορεί να ενεργοποιήσει μηχανισμούς όπως η διακλάδωση της ρωγμής και η παύση της, καθυστερώντας έτσι την συνολική διατμητική αστοχία [193]. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι η ενίσχυση παρατηρείται μόνο για το μεγαλύτερο ποσοστό στην περίπτωση της μη κατεργασμένης επιφάνειας, υποδεικνύοντας ότι η βελτίωση της πρόσφυσης παρατηρείται ουσιαστικά μετά από ένα συγκεκριμένο ποσοστό ενισχυτικής φάσης. Με την εφαρμογή της φωσφορικής ανοδίωσης, παρατηρείται ακόμα και τριπλασιασμός της διατμητικής αντοχής των δοκιμίων. Στη περίπτωση αυτή το ποσοστό της ενισχυτικής φάσης επηρεάζει ελάχιστα την βελτίωση της πρόσφυσης, καθώς τα αποτελέσματα καλύπτονται από την θεαματική βελτίωση λόγω της ολοκληρωμένης επιφανειακής κατεργασίας. Ο κυριότερος τρόπος αστοχίας των δοκιμίων που παρατηρήθηκε ήταν η αποκολλητική αστοχία τους, (adhesive failure), όπως διακρίνεται και από τις παρακάτω εικόνες, **Σχήμα 6.19**.



Σχήμα 6.19 Χαρακτηριστικές εικόνες επιφανειών μετά την αστοχία των δοκιμών (adhesive failure)

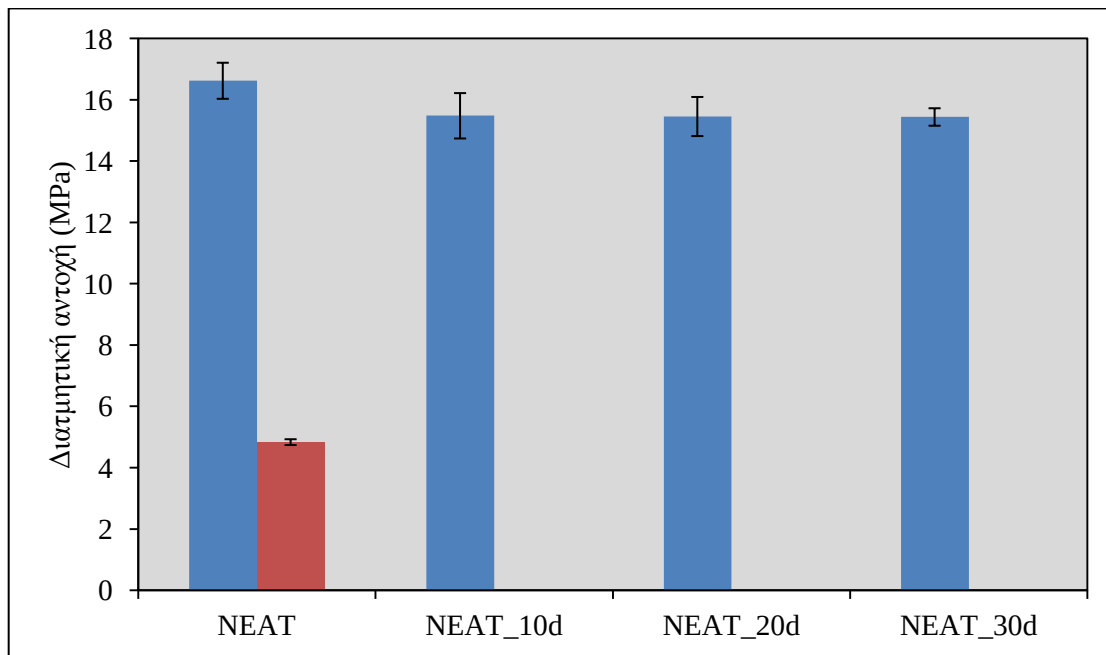
Ομάδα υλικών 2

Ονοματολογία υλικών που απεικονίζονται στον παρακάτω πίνακα

- NEAT: Χρήση μη τροποποιημένης εποξειδικής ρητίνης σαν συγκολλητικό μέσο
- NEAT_x : Χρήση μη τροποποιημένης εποξειδικής ρητίνης σαν συγκολλητικό μέσο και οι αντίστοιχες ημέρες έκθεσης σε νέφος άλατος
- 0.1%CNTs: Χρήση τροποποιημένης εποξειδικής ρητίνης σαν συγκολλητικό μέσο με 0.1% κ.β. ΝΣΑ
- 0.1%CNTs_x : Χρήση τροποποιημένης εποξειδικής ρητίνης σαν συγκολλητικό μέσο με 0.1% κ.β. ΝΣΑ και οι αντίστοιχες ημέρες έκθεσης σε νέφος άλατος
- 0.5%CNTs: Χρήση τροποποιημένης εποξειδικής ρητίνης σαν συγκολλητικό μέσο με 0.5% κ.β. ΝΣΑ
- 0.5%CNTs_x : Χρήση τροποποιημένης εποξειδικής ρητίνης σαν συγκολλητικό μέσο με 0.5% κ.β. ΝΣΑ και οι αντίστοιχες ημέρες έκθεσης σε νέφος άλατος

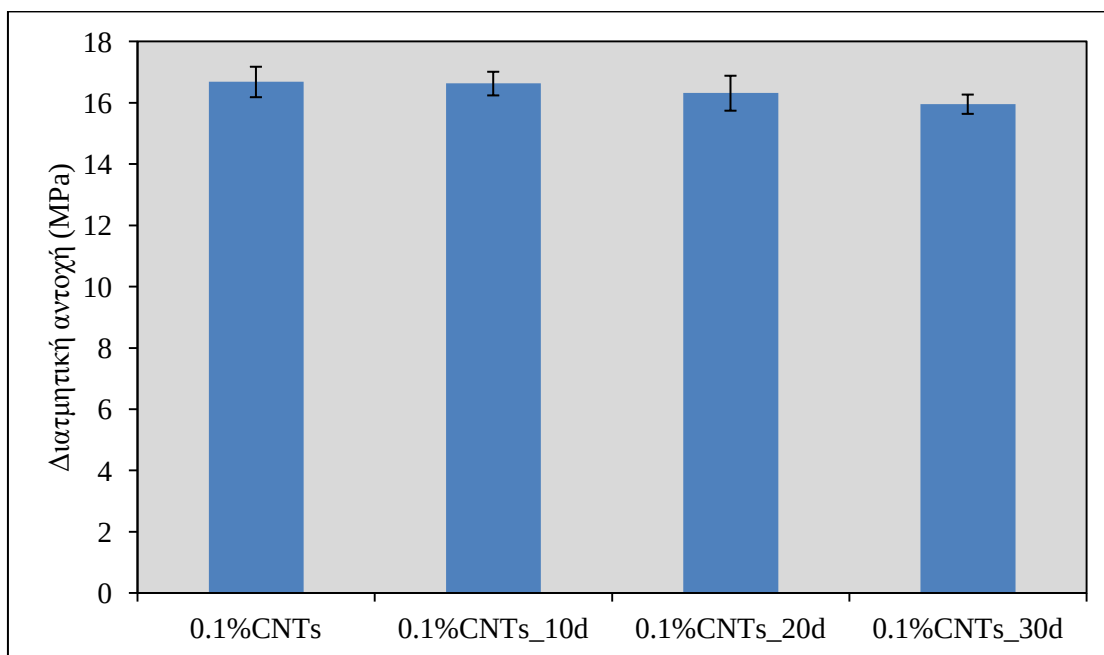
Το σύμβολο «x» πριν το «d» θα αντιστοιχίζεται με τον αριθμό των ημερών στις οποίες εκτέθηκαν τα δοκίμια σε θάλαμο αλατονέφωσης.

Στο **Γράφημα 6.14** απεικονίζεται η διατμητική αντοχή των συγκολλημένων δοκιμών με τη χρήση μη τροποποιημένης εποξειδικής ρητίνης πριν και μετά από τους διαφόρους κύκλους έκθεσης σε νέφος άλατος. Για λόγους σύγκρισης, παρουσιάζεται επίσης η τιμή της για δοκίμια με μη κατεργασμένη επιφάνεια (κόκκινο χρώμα). Σαν μη κατεργασμένη επιφάνεια ορίζεται η χρήση γυαλόχαρτου και ο καθαρισμός της επιφάνειας με ακετόνη.



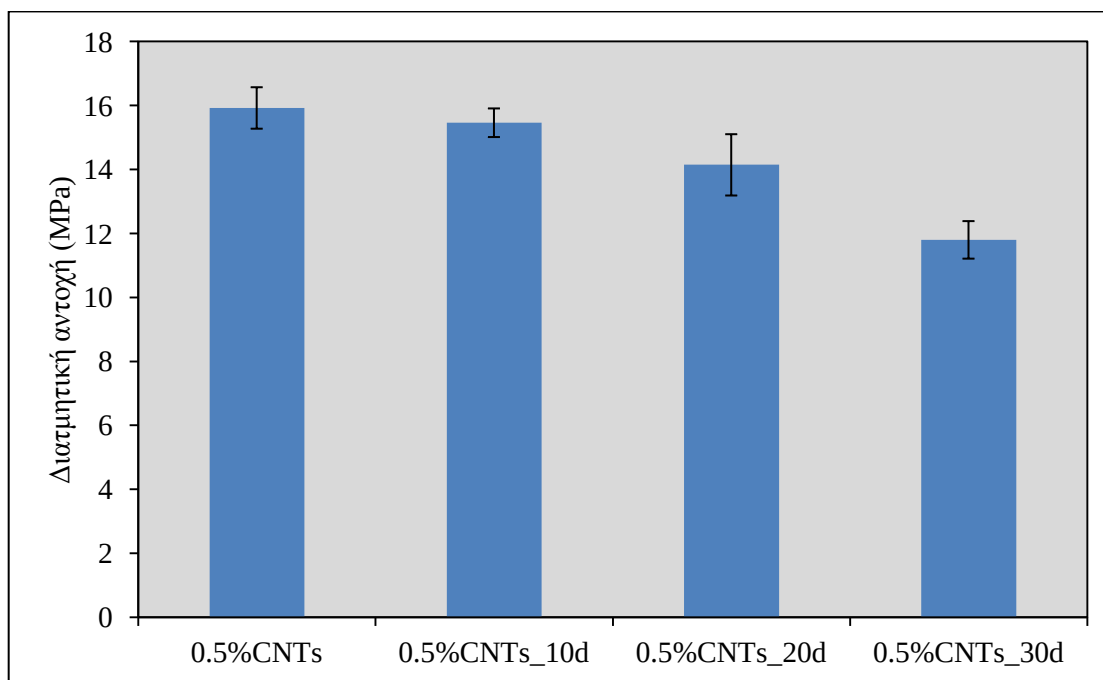
Γράφημα 6.14 Διατμητική αντοχή δοκιμών μη τροποποιημένης δομικής κόλλας πριν και μετά την έκθεσή τους σε διαφόρους κύκλους αλατονέφωσης

Όπως φαίνεται από τις τιμές της ιδιότητας αυτής για τα δοκίμια που δεν εκτέθηκαν σε περιβαλλοντική καταπόνηση, η κατεργασία της επιφάνειας παίζει ίσως τον σημαντικότερο ρόλο στην αντοχή μίας συγκολλημένης επισκευής καθώς η αύξηση που παρατηρείται είναι της τάξης του 250 %. Όσον αφορά την αντοχή των δοκιμών μετά από τους διαφόρους κύκλους σε αλατονέφωση, παρατηρείται αρχικά μία μείωση της ιδιότητας της τάξεως του 7 % η οποία διατηρείται μέχρι και το τέλος της διαδικασίας. Η μέγιστη τιμή της ιδιότητας που επετεύχθη είναι αρκετά υψηλή κάτι που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι επίσης σημαντικός παράγοντας για την δομική ακεραιότητα είναι και ο τρόπος εφαρμογής της πίεσης κατά την κατασκευή των δοκιμών. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, η κατασκευή και η εφαρμογή πίεσης για την καλύτερη συνένωση των δοκιμών πραγματοποιήθηκε με τη χρήση υδραυλικής πρέσας υψηλών θερμοκρασιών. Έτσι, οι τιμές αυτές είναι άμεσα συγκρίσιμες με τις τιμές που επετεύχθησαν στην ομάδα υλικών 2 και την κατασκευή των δοκιμών με την χρήση θερμαινόμενης τράπεζας.



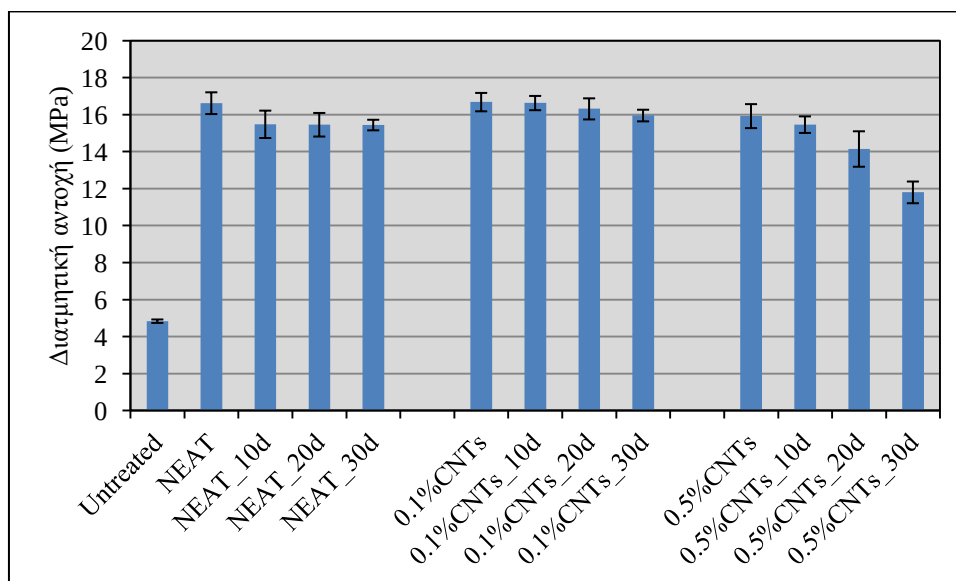
Γράφημα 6.15 Διατμητική αντοχή δοκιμών τροποποιημένης δομικής κόλλας, (0.1% κ.β. νάνο-σωλήνες άνθρακα), πριν και μετά την έκθεση τους σε διαφόρους κύκλους αλατονέφωσης

Στο **Γράφημα 6.15** απεικονίζεται η τιμή της διατμητικής αντοχής για το συγκολλημένα δοκίμια με ενισχυμένη εποξειδική ρητίνη με 0.1% κ.β. ΝΣΑ. Μπορεί εύκολα να παρατηρηθεί ότι η μέγιστη τιμή που επετεύχθη είναι αντίστοιχη με την τιμή η οποία παρατηρήθηκε κατά τη χρήση μη τροποποιημένης ρητίνης. Αυτό μας οδηγεί εκ νέου στο συμπέρασμα ότι η διατμητική αντοχή εξαρτάται σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό από την τοπογραφία των επιφανειών που είναι προς συγκόλληση παρά από το ποσοστό της ενισχυτικής φάσης που προστίθεται στο συγκολλητικό μέσο. Αξίζει όμως να αναφερθεί ότι στη περίπτωση αυτή το ποσοστό της πτώσης της διατμητικής αντοχής μετά και το τέλος των κύκλων έκθεσης σε νέφος άλατος είναι μικρότερο από αυτό της προηγούμενης περίπτωσης, φτάνοντας στο 4%, κάτι που φανερώνει ότι η χρήση της ενισχυτικής φάσης προστατεύει τα δοκίμια από την περιβαλλοντική καταπόνηση λόγω της υδρόφιλης φύσης της. Το τελευταίο είναι σε συμφωνία και με την καλύτερη συμπεριφορά που παρουσιάζει το σύστημα αυτό τόσο σε διαβρωτικό περιβάλλον όσο και με την καλύτερη ηλεκτροχημική συγγένειά του με το υπόστρωμα του αλουμινίου, όπως αυτή μετρήθηκε από τις μετρήσεις της πυκνότητας ρεύματος γαλβανικού κελιού.



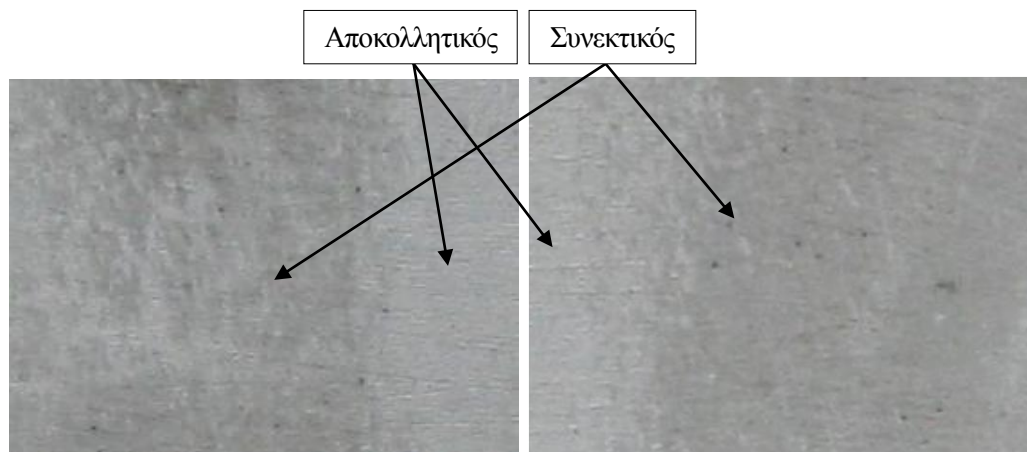
Γράφημα 6.16 Διατμητική αντοχή δοκιμών τροποποιημένης δομικής κόλλας, (0.5% κ.β. νάνο-σωλήνες άνθρακα), πριν και μετά την έκθεσή τους σε διαφόρους κύκλους αλατονέφωσης

Τα αποτελέσματα είναι διαφορετικά για το μεγαλύτερο ποσοστό ενίσχυσης με ΝΣΑ, **Γράφημα 6.16**. Συγκεκριμένα η μέγιστη τιμή που επετεύχθη είναι μικρότερη σε σχέση με τις δύο προηγούμενες περιπτώσεις. Η εισαγωγή περισσότερων διεπιφανειών και η πιθανή συγκέντρωση τάσεων σε αυτές είναι πιθανόν να οδηγήσει σε πρόωρη αστοχία των δοκιμών. Αξίζει να σημειωθεί ότι η τελική τιμή της διατμητικής αντοχής στη συγκεκριμένη περίπτωση μετά τις 30 ημέρες παραμονής σε νέφος άλατος είναι σημαντικά μικρότερη σε σχέση με τα δύο προηγούμενα συστήματα. Πιο συγκεκριμένα, μετά από 10 ημέρες παραμονής στο θάλαμο αλατονέφωσης, η μείωση που παρατηρείται είναι της τάξεως του 3%, η οποία είναι αισθητά μικρότερη από αυτή του μη τροποποιημένου συστήματος. Από το σημείο αυτό όμως και μέχρι το τέλος της διαδικασίας παρατηρείται μία συνεχής πτώση της ιδιότητας αυτής μέχρι την τελική τιμή η οποία είναι μειωμένη κατά 25%. Οι μεταβολές που περιγράφονται παραπάνω, απεικονίζονται στο παρακάτω **Γράφημα 6.17**, όπου η διατμητική αντοχή για το σύνολο των παραπάνω συστημάτων απεικονίζεται. Γίνεται εύκολα κατανοητό ότι το σύστημα με το μικρότερο ποσοστό ενίσχυσης παρουσιάζει την καλύτερη συμπεριφορά σε περιβαλλοντική καταπόνηση, επιβεβαιώνοντας έτσι την συμπεριφορά του σε κυκλική πόλωση και τις τιμές πυκνότητας ρεύματος γαλβανικού κελιού που μετρήθηκαν σε σχέση με το υπόστρωμα αλουμινίου.



Γράφημα 6.17 Διατμητική αντοχή του συνόλου δοκιμών πριν και μετά την έκθεση τους σε διαφόρους κύκλους αλατονέφωσης

Οι τρόποι αστοχίας που παρατηρήθηκαν ήταν τόσο ο αποκολλητικός (adhesive), όσο και ο συνεκτικός (cohesive), όπως φαίνεται στο **Σχήμα 6.20** πάνω.



Σχήμα 6.14 Χαρακτηριστικές εικόνες επιφανειών αστοχίας

Χαρακτηριστικά, παρατηρείται ότι στη μεγαλύτερη επιφάνεια της συγκολλημένης περιοχής ο τρόπος αστοχίας επήλθε με συνεκτικό τρόπο. Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι η επιφανειακή κατεργασία στην οποία υποβλήθηκαν τα δοκίμια πριν το στάδιο της συγκόλλησης τους επέφερε αποτελεσματική σύνδεση μεταξύ του υποστρώματος και της δομικής κόλλας.

6.3 Συμπεράσματα κεφαλαίου

Στο κεφάλαιο μελετήθηκαν δύο παράμετροι μίας συγκολλημένης επισκευής με τη χρήση συνθέτων υλικών πολυμερικής μήτρας και ενίσχυσης ινών άνθρακα σε υποστρώμα αλουμινίου: (i) η συμπεριφορά μιας τέτοιας επισκευής σε περιβάλλοντα διάβρωσης και η πιθανότητα δημιουργίας γαλβανικού κελιού και (ii) η διατμητική αντοχή πριν και μετά από έκθεση της σε διαβρωτικό περιβάλλον.

Τα αποτελέσματα για την καθυστέρηση ή την αναστολή της γαλβανικής διάβρωσης κατέδειξαν το γεγονός ότι η συμπεριφορά των συστημάτων αυτών εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση των υλικών που χρησιμοποιούνται και συγκεκριμένα από τον τύπο της πολυμερικής μήτρας και του καταλύτη της, από το ποσοστό της ενισχυτικής φάσης και από το είδος της επιφανειακής κατεργασίας του υποστρώματος.

Η προσθήκη ΝΣΑ στην πολυμερική μήτρα κατέδειξε ότι υπάρχει η δυνατότητα γεφύρωσης του χάσματος δυναμικού μεταξύ της φάσης του υποστρώματος και αυτής του επιθέματος και εξαρτάται από το ποσοστό προσθήκης, πράγμα που δίνει τη δυνατότητα αναστολής της πρόκλησης γαλβανικής διάβρωσης. Επίσης βρέθηκε ότι προσθήκη της φάσης της ενίσχυσης βελτιώνει σημαντικά την συμπεριφορά των συνθέτων υλικών σε γενική διάβρωση και προστατεύει αποτελεσματικά την ενδεχόμενη επισκευή από μία πιθανή αποκόλληση όταν βρεθεί σε επιθετικό περιβάλλον. Το τελευταίο αποδείχθηκε από την δοκιμή έκθεσης συγκολλημένων δοκιμίων σε νέφος άλατος.

Αναφορικά με την ενίσχυση της διατμητικής αντοχής μίας τέτοιας επισκευής, βρέθηκε ότι σημαντικότερο παράγοντα αποτελεί η τεχνική της επιφανειακής κατεργασίας του υποστρώματος και του επιθέματος η οποία υπερκαλύπτει την οποία ενίσχυση μπορεί να προέρχεται από την προσθήκη ΝΣΑ στο συγκολλητικό μέσο.

6.4 Βιβλιογραφία κεφαλαίου

- [1] Boyer R. Aircraft Materials. In: Editors-in-Chief: KHJB, Robert WC, Merton CF, Bernard I, Edward JK, Subhash M, et al., editors. Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition). Oxford: Elsevier; 2001. p. 66-73.
- [2] Soutis C. Fibre reinforced composites in aircraft construction. Progress in Aerospace Sciences. 2005;41(2):143-51.
- [3] Baker A, Rajic N, Davis C. Towards a practical structural health monitoring technology for patched cracks in aircraft structure. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2009;40(9):1340-52.
- [4] Baker AA. Repair of cracked or defective metallic aircraft components with advanced fibre composites—an overview of Australian work. Composite Structures. 1984;2(2):153-81.
- [5] Hu FZ, Soutis C. Strength prediction of patch-repaired CFRP laminates loaded in compression. Composites Science and Technology. 2000;60(7):1103-14.

- [6] Cheng P, Gong XJ, Hearn D, Aivazzadeh S. Tensile behaviour of patch-repaired CFRP laminates. *Composite Structures*. 2011;93(2):582-9.
- [7] Caminero MA, Pavlopoulou S, Lopez-Pedrosa M, Nicolaisson BG, Pinna C, Soutis C. Analysis of adhesively bonded repairs in composites: Damage detection and prognosis. *Composite Structures*. 2013;95(0):500-17.
- [8] Sun CT, Dicken A, Wu HF. Characterization of impact damage in ARALL laminates. *Composites Science and Technology*. 1993;49(2):139-44.
- [9] Gunnink JW, Verbruggen MLCE, Vogelesang LB. ARALL, A LIGHT WEIGHT STRUCTURAL MATERIAL FOR IMPACT AND FATIGUE SENSITIVE STRUCTURES. *Vertica*. 1986;10(2):241-54.
- [10] De Vries TJ, Vlot A. The influence of the constituent properties on the residual strength of glare. *Applied Composite Materials*. 2001;8(4):263-77.
- [11] Sinke J. Manufacturing of GLARE Parts and Structures. *Applied Composite Materials*. 2003;10(4-5):293-305.
- [12] Borgonje B, Ypma MS. Long Term Behaviour of Glare. *Applied Composite Materials*. 2003;10(4-5):243-55.
- [13] Sinmazçelik T, Avcu E, Bora MÖ, Çoban O. A review: Fibre metal laminates, background, bonding types and applied test methods. *Materials & Design*. 2011;32(7):3671-85.
- [14] Chester R. Chapter 2 - Materials Selection and Engineering. In: Baker AA, Rose LRF, R. JonesA2 - A.A. Baker LRFR, Jones R, editors. *Advances in the Bonded Composite Repair of Metallic Aircraft Structure*. Oxford: Elsevier Science Ltd; 2002. p. 19-40.
- [15] Sabelkin V, Mall S, Avram JB. Fatigue crack growth analysis of stiffened cracked panel repaired with bonded composite patch. *Engineering Fracture Mechanics*. 2006;73(11):1553-67.
- [16] Madani K, Touzain S, Feaugas X, Benguediab M, Ratwani M. Stress distribution in a 2024-T3 aluminum plate with a circular notch, repaired by a graphite/epoxy composite patch. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2009;29(3):225-33.
- [17] Kaddouri K, Ouinas D, Bachir Bouiadjra B. FE analysis of the behaviour of octagonal bonded composite repair in aircraft structures. *Computational Materials Science*. 2008;43(4):1109-11.
- [18] Okafor AC, Singh N, Enemuoh UE, Rao SV. Design, analysis and performance of adhesively bonded composite patch repair of cracked aluminum aircraft panels. *Composite Structures*. 2005;71(2):258-70.
- [19] Tay TE, Chau FS, Er CJ. Bonded boron-epoxy composite repair and reinforcement of cracked aluminium structures. *Composite Structures*. 1996;34(3):339-47.
- [20] Ouinas D, Bouiadjra BB, Serier B. The effects of disbonds on the stress intensity factor of aluminium panels repaired using composite materials. *Composite Structures*. 2007;78(2):278-84.
- [21] Bachir Bouiadjra B, Oudad W, Albedah A, Benyahia F, Belhouari M. Effects of the adhesive disband on the performances of bonded composite repairs in aircraft structures. *Materials & Design*. 2012;37(0):89-95.
- [22] Karapappas P, Vavouliotis A, Tsotra P, Kostopoulos V, Paipetis A. Enhanced Fracture Properties of Carbon Reinforced Composites by the Addition of Multi-Wall Carbon Nanotubes. *Journal of Composite Materials*. 2009;43(9):977-85.
- [23] Kostopoulos V TS, Fanis N,. Tension-Tension Fatigue behaviour of Carbon Nanotube Doped Carbon Unidirectional Fibre Reinforced Epoxy Composites. *ECCM 11*, Rodos, Greece. 2004.
- [24] Kostopoulos V, Tsotra P, Karapappas P, Tsantzalis S, Vavouliotis A, Loutas TH, et al. Mode I

- interlaminar fracture of CNF or/and PZT doped CFRPs via acoustic emission monitoring. *Composites Science and Technology*. 2007;67(5):822-8.
- [25] Kostopoulos V, Baltopoulos A, Karapappas P, Vavouliotis A, Paipetis A. Impact and after-impact properties of carbon fibre reinforced composites enhanced with multi-wall carbon nanotubes. *Composites Science and Technology*. 2010;70(4):553-63.
- [26] Montazeri A, Khavandi A, Javadpour J, Tcharkhtchi A. Viscoelastic properties of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites using two different curing cycles. *Materials & Design*. 2010;31(7):3383-8.
- [27] Srivastava VK. Effect of carbon nanotubes on the strength of adhesive lap joints of C/C and C/C–SiC ceramic fibre composites. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2011;31(6):486-9.
- [28] Gkikas G, Barkoula NM, Paipetis AS. Effect of dispersion conditions on the thermo-mechanical and toughness properties of multi walled carbon nanotubes-reinforced epoxy. *Composites Part B: Engineering*. 2012;43(6):2697-705.
- [29] Gojny FH, Wichmann MHG, Fiedler B, Schulte K. Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites – A comparative study. *Composites Science and Technology*. 2005;65(15–16):2300-13.
- [30] Kim YJ, Shin TS, Choi HD, Kwon JH, Chung Y-C, Yoon HG. Electrical conductivity of chemically modified multiwalled carbon nanotube/epoxy composites. *Carbon*. 2005;43(1):23-30.
- [31] Jana S, Zhong W-H, Gan YX. Characterization of the flexural behavior of a reactive graphitic nanofibers reinforced epoxy using a non-linear damage model. *Materials Science and Engineering: A*. 2007;445–446(0):106-12.
- [32] Montazeri A, Javadpour J, Khavandi A, Tcharkhtchi A, Mohajeri A. Mechanical properties of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites. *Materials & Design*. 2010;31(9):4202-8.
- [33] Wichmann MHG, Schulte K, Wagner HD. On nanocomposite toughness. *Composites Science and Technology*. 2008;68(1):329-31.
- [34] Li Q, Dong L, Li L, Su X, Xie H, Xiong C. The effect of the addition of carbon nanotube fluids to a polymeric matrix to produce simultaneous reinforcement and plasticization. *Carbon*. 2012;50(5):2056-60.
- [35] de la Vega A, Kovacs JZ, Bauhofer W, Schulte K. Combined Raman and dielectric spectroscopy on the curing behaviour and stress build up of carbon nanotube–epoxy composites. *Composites Science and Technology*. 2009;69(10):1540-6.
- [36] Baker AA. Joining and repair of aircraft composite structures. *Materials Engineering*. 1997;1(11):671-776.
- [37] Soutis C, Hu FZ. Design and performance of bonded patch repairs of composite structures. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G: Journal of Aerospace Engineering*. 1997;211(4):263-71.
- [38] Yu S, Tong MN, Critchlow G. Use of carbon nanotubes reinforced epoxy as adhesives to join aluminum plates. *Materials & Design*. 2010;31, Supplement 1(0):S126-S9.
- [39] Baker AA. Chapter 1 - Introduction and Overview. In: Baker AA, Rose LRF, R. Jones A2 - A.A. Baker LRFR, Jones R, editors. *Advances in the Bonded Composite Repair of Metallic Aircraft Structure*. Oxford: Elsevier Science Ltd; 2002. p. 1-18.
- [40] Campbell FC. *Manufacturing processes for advanced composites*. Kidlington, Oxford, United Kingdom: Elsevier Ltd.; 2004.

- [41] Balzani C, Wagner W, Wilckens D, Degenhardt R, Büsing S, Reimerdes HG. Adhesive joints in composite laminates—A combined numerical/experimental estimate of critical energy release rates. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2012;32(0):23-38.
- [42] Duong CN. A unified approach to geometrically nonlinear analysis of tapered bonded joints and doublers. *International Journal of Solids and Structures*. 2006;43(11–12):3498-526.
- [43] Baker AA, Roberts JD, Rose LRF. Experimental study of overlap joint parameters relevant to the K reduction due to crack-patching. 1983. p. 627-39.
- [44] Whittingham B, Baker AA, Harman A, Bitton D. Micrographic studies on adhesively bonded scarf repairs to thick composite aircraft structure. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2009;40(9):1419-32.
- [45] Gunnion AJ, Herszberg I. Parametric study of scarf joints in composite structures. *Composite Structures*. 2006;75(1–4):364-76.
- [46] Kweon JH, Jung JW, Kim TH, Choi JH, Kim DH. Failure of carbon composite-to-aluminum joints with combined mechanical fastening and adhesive bonding. *Composite Structures*. 2006;75(1-4):192-8.
- [47] Matsuzaki R, Shibata M, Todoroki A. Improving performance of GFRP/aluminum single lap joints using bolted/co-cured hybrid method. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2008;39(2):154-63.
- [48] Matsuzaki R, Shibata M, Todoroki A. Reinforcing an aluminum/GFRP co-cured single lap joint using inter-adherend fiber. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2008;39(5):786-95.
- [49] Soutis C, Duan DM, Goutas P. Compressive behaviour of CFRP laminates repaired with adhesively bonded external patches. *Composite Structures*. 1999;45(4):289-301.
- [50] Liu X, Wang G. Progressive failure analysis of bonded composite repairs. *Composite Structures*. 2007;81(3):331-40.
- [51] Campilho RDSG, de Moura MFSF, Ramantani DA, Morais JLL, Domingues JJMS. Tensile behaviour of three-dimensional carbon-epoxy adhesively bonded single- and double-strap repairs. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2009;29(6):678-86.
- [52] Okafor AC, Bhogapurapu H. Design and analysis of adhesively bonded thick composite patch repair of corrosion grind-out and cracks on 2024 T3 clad aluminum aging aircraft structures. *Composite Structures*. 2006;76(1–2):138-50.
- [53] Megueni A, Lousdad A. Comparison of symmetrical double sided and stepped patches for repairing cracked metallic structures. *Composite Structures*. 2008;85(1):91-4.
- [54] Duong CN, Wang CH. Chapter 2 - Theory of Bonded Doublers and Bonded Joints. *Composite Repair*. Oxford: Elsevier Science Ltd; 2007. p. 16-68.
- [55] Duong CN, Wang CH. Chapter 9 - A Preliminary Design Approach for Crack Patching. *Composite Repair*. Oxford: Elsevier Science Ltd; 2007. p. 300-35.
- [56] Arnott D, Rider A, Mazza J. Chapter 3 - Surface Treatment and Repair Bonding. In: Baker AA, Rose LRF, R. Jones A2 - A.A. Baker LRFR, Jones R, editors. *Advances in the Bonded Composite Repair of Metallic Aircraft Structure*. Oxford: Elsevier Science Ltd; 2002. p. 41-86.
- [57] Α. Λεκάτου, “Εισαγωγή στη Διάβρωση και στην Προστασία Μετάλλων”, Εκδόσεις Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, 2005, ISBN-960-233-160-7.
- [58] M. Fontana *Corrosion engineering*, 3rd edition, McGraw Hill (1986).
- [59] Δ.Σιούλας. "ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ Ni-Cr-Nb-Fe", Ερευνητική

- Εργασία Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης. Ιωάννινα, 2009.
- [60] Mueller BL, Schroeder DJ, Brusic V. The role of chemistry in chemical mechanical polishing, Part II: Tungsten metal CMP, Cabot Microelectronics Corporation, Aurora, Illinois, USA. 2000.
- [61] Alexopoulos ND, Dalakouras CJ, Skarvelis P, Kourkoulis SK. Accelerated corrosion exposure in ultra thin sheets of 2024 aircraft aluminium alloy for GLARE applications. Corrosion Science. 2012;55(0):289-300.
- [62] Smith CJE. Management of corrosion of aircraft. Shreir's Corros. 2010;4:3175-97.
- [63] Sankaran KK, Perez R, Jata KV. Effects of pitting corrosion on the fatigue behavior of aluminum alloy 7075-T6: modeling and experimental studies. Materials Science and Engineering: A. 2001;297(1-2):223-9.
- [64] Buchheit RG. Compilation of corrosion potentials reported for intermetallic phases in aluminum alloys. Journal of the Electrochemical Society. 1995;142(11):3994-6.
- [65] Buchheit RG, Grant RP, Hlava PF, McKenzie B, Zender GL. Local dissolution phenomena associated with S phase (Al₂CuMg) particles in aluminum alloy 2024-T3. Journal of the Electrochemical Society. 1997;144(8):2621-8.
- [66] Reynolds LB, Twite R, Khobaib M, Donley MS, Bierwagen GP. Preliminary evaluation of the anticorrosive properties of aircraft coatings by electrochemical methods. Progress in Organic Coatings. 1997;32(1-4):31-4.
- [67] Foley RT. Localized corrosion of Aluminum alloys - A review. Corrosion. 1986;42(5):277-88.
- [68] Garner A. The Effect of Autogenous Welding on Chloride Pitting Corrosion in Austenitic Stainless Steels. Corrosion. 1979;35(3):108-14.
- [69] Muller IL, Galvele JR. Pitting potential of high purity binary aluminium alloys—I. Al-Cu alloys. Pitting and intergranular corrosion. Corrosion Science. 1977;17(3):179-93.
- [70] Bakish R, Robertson WD. J Electrochem Soc. 1956;103:320.
- [71] Urushino K, Sugimoto K. Stress-corrosion cracking of aged Al-Cu-Mg alloys in NaCl solution. Corrosion Science. 1979;19(4):225-36.
- [72] Buchheit RG, Grant RP, Hlava PF, McKenzie B, Zender GL. Local dissolution phenomena associated with S phase (Al₂CuMg) particles in aluminum alloy 2024-T3. Journal of the Electrochemical Society. 1997;144(8):2621-8.
- [73] Kamoutsi H, Haidemenopoulos GN, Bontozoglou V, Pantelakis S. Corrosion-induced hydrogen embrittlement in aluminum alloy 2024. Corrosion Science. 2006;48(5):1209-24.
- [74] Charitidou E, Papapolymerou G, Haidemenopoulos GN, Hasiotis N, Bontozoglou V. Characterization of trapped hydrogen in exfoliation corroded aluminum alloy 2024. Scripta Materialia. 1999;41(12):1327-32.
- [75] Haidemenopoulos GN, Hassiotis N, Papapolymerou G, Bontozoglou V. Hydrogen Absorption into Aluminum Alloy 2024-T3 during Exfoliation and Alternate Immersion Testing. Corrosion. 1998;54(1):73-8.
- [76] Pantelakis SG, Vassilas N, Daglaras PG. Effects of corrosive environment on the mechanical behaviour of the advanced Al-Li alloys 2091 and 8090 and the conventional aerospace alloy 2024. Metall. 1993;47(2):135-41.
- [77] Pantelakis SG, Daglaras PG, Apostolopoulos CA. Tensile and energy density properties of 2024, 6013, 8090 and 2091 aircraft aluminum alloy after corrosion exposure. Theoretical and Applied Fracture Mechanics. 2000;33(2):117-34.

-
- [78] J.R. Davis (Ed.), ASM Specialty Handbook: Aluminum and Aluminum Alloys, ASM International, Metals Park, Ohio, USA (1993).
 - [79] Alexopoulos ND. On the corrosion-induced mechanical degradation for different artificial aging conditions of 2024 aluminum alloy. *Materials Science and Engineering A*. 2009;520(1-2):40-8.
 - [80] Barter S, Sharp PK, Clark G. The failure of an F/A-18 trailing edge flap hinge. *Engineering Failure Analysis*. 1994;1(4):255-66.
 - [81] Kondo Y. Prediction of Fatigue Crack Initiation Life Based on Pit Growth. *Corrosion*. 1989;45(1):7-11.
 - [82] Chen GS, Wan KC, Gao M, Wei RP, Flournoy TH. Transition from pitting to fatigue crack growth - Modeling of corrosion fatigue crack nucleation in a 2024-T3 aluminum alloy. *Materials Science and Engineering A*. 1996;219(1-2):126-32.
 - [83] van der Walde K, Hillberry BM. Initiation and shape development of corrosion-nucleated fatigue cracking. *International Journal of Fatigue*. 2007;29(7):1269-81.
 - [84] Hénaff G, Menan F, Odemer G. Influence of corrosion and creep on intergranular fatigue crack path in 2XXX aluminium alloys. *Engineering Fracture Mechanics*. 2010;77(11):1975-88.
 - [85] Jones K, Shinde SR, Clark PN, Hoepfner DW. Effect of prior corrosion on short crack behavior in 2024-T3 aluminum alloy. *Corrosion Science*. 2008;50(9):2588-95.
 - [86] van der Walde K, Hillberry BM. Characterization of pitting damage and prediction of remaining fatigue life. *International Journal of Fatigue*. 2008;30(1):106-18.
 - [87] Dey S, Das SK, Basumallick A, Chatteraj I. The Effect of Pitting on Fatigue Lives of Peak-Aged and Overaged 7075 Aluminum Alloys. *Metall and Mat Trans A*. 2010;41(13):3297-307.
 - [88] Petroyiannis PV, Kermanidis AT, Papanikos P, Pantelakis SG. Corrosion-induced hydrogen embrittlement of 2024 and 6013 aluminum alloys. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*. 2004;41(1-3):173-83.
 - [89] Gingell ADB, King JE. The effect of frequency and microstructure on corrosion fatigue crack propagation in high strength aluminium alloys. *Acta Materialia*. 1997;45(9):3855-70.
 - [90] Menan F, Henaiff G. Influence of frequency and waveform on corrosion fatigue crack propagation in the 2024-T351 aluminium alloy in the S-L orientation. *Materials Science and Engineering A*. 2009;519(1-2):70-6.
 - [91] Du ML, Chiang FP, Kagwade SV, Clayton CR. Damage of Al 2024 alloy due to sequential exposure to fatigue, corrosion and fatigue. *International Journal of Fatigue*. 1998;20(10):743-8.
 - [92] Jones K, Hoepfner DW. Prior corrosion and fatigue of 2024-T3 aluminum alloy. *Corrosion Science*. 2006;48(10):3109-22.
 - [93] Chen GS, Gao M, Wei RP. Microconstituent-Induced Pitting Corrosion in Aluminum Alloy 2024-T3. *Corrosion*. 1996;52(1):8-15.
 - [94] Habashi M, Bonte E, Galland J, Bodu JJ. Quantitative measurements of the degree of exfoliation on aluminium alloys. *Corrosion Science*. 1993;35(1-4):169-83.
 - [95] Zhu D, van Ooij WJ. Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl) propyl]tetrasulfide in neutral sodium chloride solution. Part 1: Corrosion of AA 2024-T3. *Corrosion Science*. 2003;45(10):2163-75.
 - [96] Szklarska-Smialowska Z. Pitting corrosion of aluminum. *Corrosion Science*. 1999;41(9):1743-67.
 - [97] Williams G, Coleman AJ, McMurray HN. Inhibition of Aluminium Alloy AA2024-T3 pitting corrosion by copper complexing compounds. *Electrochimica Acta*. 2010;55(20):5947-58.

- [98] Glenn AM, Muster TH, Luo C, Zhou X, Thompson GE, Boag A, et al. Corrosion of AA2024-T3 Part III: Propagation. *Corrosion Science*. 2011;53(1):40-50.
- [99] Marlaud T, Malki B, Deschamps A, Baroux B. Electrochemical aspects of exfoliation corrosion of aluminium alloys: The effects of heat treatment. *Corrosion Science*. 2011;53(4):1394-400.
- [100] Alexopoulos ND, Papanikos P. Experimental and theoretical studies of corrosion-induced mechanical properties degradation of aircraft 2024 aluminum alloy. *Materials Science and Engineering A*. 2008;498(1-2):248-57.
- [101] Ampazis N, Alexopoulos N. Prediction of Aircraft Aluminum Alloys Tensile Mechanical Properties Degradation Using Support Vector Machines. In: Konstantopoulos S, Perantonis S, Karkaletsis V, Spyropoulos C, Vouros G, editors. *Artificial Intelligence: Theories, Models and Applications*: Springer Berlin Heidelberg; 2010. p. 9-18.
- [102] Zuo Y, Zhao PH, Mao JM. The influences of sealing methods on corrosion behavior of anodized aluminum alloys in NaCl solutions. *Surface and Coatings Technology*. 2003;166(2-3):237-42.
- [103] Sastri VS. *Corrosion Inhibitors – Principles and Applications*, John Wiley & Sons Ltd. 1998.
- [104] Brown RH. Aluminum alloy laminates: Al clad and clad aluminum products, *Compos. Eng. Laminates*. 1969.
- [105] Karlashov AV, Tokarev VP, Batov AP. The role of cladding in the fatigue of duralumin. *Fiz - Khim Mekh Materialov*. 1965;1:707-11.
- [106] Pantelakis SG, Chamos AN, Kermanidis AT. A critical consideration for the use of Al-cladding for protecting aircraft aluminum alloy 2024 against corrosion. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*. 2012;57(1):36-42.
- [107] Pantelakis SG, Chamos AN, Setsika D. Tolerable corrosion damage on aircraft aluminum structures: Local cladding patterns. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*. 2012;58(1):55-64.
- [108] Petroyiannis PV, Pantelakis SG, Haidemenopoulos GN. Protective role of local Al cladding against corrosion damage and hydrogen embrittlement of 2024 aluminum alloy specimens. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*. 2005;44(1):70-81.
- [109] ASTM G 34-2001: Standard Test Method for Exfoliation Corrosion Susceptibility in 2xxx and 7xxx Series Aluminum Alloys (EXCO Test).
- [110] Petroyiannis PV, Kermanidis AT, Papanikos P, Pantelakis SG. Corrosion-induced hydrogen embrittlement of 2024 and 6013 aluminum alloys. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*. 2004;41(1-3):173-83.
- [111] Underhill PR, Rider AN, DuQuesnay DL. Warm water treatment of aluminum for adhesive bonding. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2003;23(4):307-13.
- [112] Park SY, Choi WJ, Choi HS, Kwon H, Kim SH. Recent trends in surface treatment technologies for airframe adhesive bonding processing: A review (1995-2008). *Journal of Adhesion*. 2010;86(2):192-221.
- [113] Davis M, Bond D. Principles and practices of adhesive bonded structural joints and repairs. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 1999;19(2):91-105.
- [114] Critchlow GW, Brewis DM. Review of surface pretreatments for aluminium alloys. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 1996;16(4):255-75.
- [115] Harris AF, Beevers A. Effects of grit-blasting on surface properties for adhesion. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 1999;19(6):445-52.
- [116] Critchlow GW, Yendall KA, Bahrani D, Quinn A, Andrews F. Strategies for the replacement of

-
- chromic acid anodising for the structural bonding of aluminium alloys. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2006;26(6):419-53.
- [117] Liu J, Chaudhury MK, Berry DH, Seebergh JE, Osborne JH, Blohowiak KY. Effect of surface morphology on crack growth at a sol-gel reinforced epoxy/aluminum interface. *Journal of Adhesion*. 2006;82(5):487-516.
- [118] Rider AN, Arnott DR. Boiling water and silane pre-treatment of aluminium alloys for durable adhesive bonding. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2000;20(3):209-20.
- [119] Rider A, Chalkley P. Durability of an off-optimum cured aluminium joint. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2004;24(2):95-106.
- [120] Rider AN. Factors influencing the durability of epoxy adhesion to silane pretreated aluminium. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2006;26(1-2):67-78.
- [121] Osborne JH, Blohowiak KY, Taylor SR, Hunter C, Bierwagon G, Carlson B, et al. Testing and evaluation of nonchromated coating systems for aerospace applications. *Progress in Organic Coatings*. 2001;41(4):217-25.
- [122] Davis GD, Groff GB, Zatorski RA. Plasma Spray Coatings as Treatments for Aluminum, Titanium and Steel Adherends. *Surface and Interface Analysis*. 1997;25(5):366-73.
- [123] Kinloch AJ, Little MSG, Watts JF. Role of the interphase in the environmental failure of adhesive joints. *Acta Materialia*. 2000;48(18-19):4543-53.
- [124] Bjørgum A, Lapique F, Walmsley J, Redford K. Anodising as pre-treatment for structural bonding. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2003;23(5):401-12.
- [125] Carrino L, Napolitano G, Sorrentino L. Wettability improving of 2024 aluminium alloy by oxygen cold plasma treatment. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2006;31(5-6):465-73.
- [126] Lunder O, Olsen B, Nisancioglu K. Pre-treatment of AA6060 aluminium alloy for adhesive bonding. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2002;22(2):143-50.
- [127] Hadavinia H, Kinloch AJ, Little MSG, Taylor AC. The prediction of crack growth in bonded joints under cyclic-fatigue loading I. Experimental studies. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2003;23(6):449-61.
- [128] Vine K, Cawley P, Kinloch AJ. The correlation of non-destructive measurements and toughness changes in adhesive joints during environmental attack. *Journal of Adhesion*. 2001;77(2):125-61.
- [129] Voast PV, Blohowiak K. Critical Materials & Processes Bonded Joint Issues, in: 2004 FAA Workshop on Bonded Structures, Seattle, WA, June 2004 .
- [130] Venables JD. Adhesion and durability of metal-polymer bonds. *J Mater Sci*. 1984;19(8):2431-53.
- [131] Brockmann W, Hennemann OD, Kollek H. Surface properties and adhesion in bonding aluminium alloys by adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 1982;2(1):33-40.
- [132] Davis GD, Venables JD. *Surface Treatments of Metal Adherends*, (Elsevier, Amsterdam, 2002). 1st ed., vol. 2, Chap. 21, pp. 947–1008.
- [133] Zhang J-s, Zhao X-h, Zuo Y, Xiong J-p. The bonding strength and corrosion resistance of aluminum alloy by anodizing treatment in a phosphoric acid modified boric acid/sulfuric acid bath. *Surface and Coatings Technology*. 2008;202(14):3149-56.
- [134] Smith FA, Hodge HC, Dinman BD. Airborne fluorides and man: Part II. *C R C Critical Reviews in Environmental Control*. 1979;9(1):1-25.

- [135] Fedel M, Olivier M, Poelman M, Deflorian F, Rossi S, Druart ME. Corrosion protection properties of silane pre-treated powder coated galvanized steel. *Progress in Organic Coatings*. 2009;66(2):118-28.
- [136] Abel ML, Digby RP, Fletcher IW, Watts JF. Evidence of specific interaction between γ -glycidoxypyltrimethoxysilane and oxidized aluminum using high-mass resolution ToF-SIMS. *Surface and Interface Analysis*. 2000;29(2):115-25.
- [137] Varma PCR, Colreavy J, Cassidy J, Oubaha M, Duffy B, McDonagh C. Effect of organic chelates on the performance of hybrid sol-gel coated AA 2024-T3 aluminium alloys. *Progress in Organic Coatings*. 2009;66(4):406-11.
- [138] Critchlow GW, Cottam CA, Brewis DM, Emmony DC. Further studies into the effectiveness of CO₂-laser treatment of metals for adhesive bonding. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 1997;17(2):143-50.
- [139] Critchlow GW, Brewis DM, Emmony DC, Cottam CA. Initial investigation into the effectiveness of CO₂-laser treatment of aluminium for adhesive bonding. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 1995;15(4):233-6.
- [140] Spadaro C, Sunseri C, Dispenza C. Laser surface treatments for adhesion improvement of aluminium alloys structural joints. *Radiation Physics and Chemistry*. 2007;76(8-9):1441-6.
- [141] Fernandes JCS, Ferreira MGS, Haddow DB, Goruppa A, Short R, Dixon DG. Plasma-polymerised coatings used as pre-treatment for aluminium alloys. *Surface and Coatings Technology*. 2002;154(1):8-13.
- [142] Alexander MR, Zhou X, Thompson GE, Duc TM, McAlpine E, Tielsch BJ. Functionalized plasma polymer coatings for improved durability of aluminium-epoxy adhesive joints: fractography. *Surface and Interface Analysis*. 2000;30(1):16-20.
- [143] Carrino L, Napolitano G, Sorrentino L. Wettability improving of 2024 aluminium alloy by oxygen cold plasma treatment. *Int J Adv Manuf Technol*. 2006;31(5-6):465-73.
- [144] Polini W, Sorrentino L. Improving the wettability of 2024 aluminium alloy by means of cold plasma treatment. *Applied Surface Science*. 2003;214(1-4):232-42.
- [145] Koch GH, Todd GL, Deutchman A, Partyka R. Nonchemical surface treatment for aluminum alloys, Report no. WL-TR-96-4084, (AFRL Wright-Patterson AFB, Ohio, 1996) .
- [146] Brown ARG, Coomber DE. Behaviour of Couples of Aluminium and Plastics Reinforced with Carbon Fibre in Aqueous Salt Solutions. *British Corrosion Journal*. 1972;7(5):232-5.
- [147] Bellucci F, Martino A, Liberti C. Electrochemical behaviour of graphite-epoxy composite materials (GECM) in aqueous salt solutions. *J Appl Electrochem*. 1986;16(1):15-22.
- [148] Bily MA, Kwon YW, Pollak RD. Study of composite interface fracture and crack growth monitoring using carbon nanotubes. *Applied Composite Materials*. 2010;17(4):347-62.
- [149] Thostenson ET, Chou TW. Carbon nanotube-based health monitoring of mechanically fastened composite joints. *Composites Science and Technology*. 2008;68(12):2557-61.
- [150] Lim AS, Melrose ZR, Thostenson ET, Chou TW. Damage sensing of adhesively-bonded hybrid composite/steel joints using carbon nanotubes. *Composites Science and Technology*. 2011;71(9):1183-9.
- [151] Kostopoulos V, Vavouliotis A, Karapappas P, Tsotra P, Paipetis A. Damage monitoring of carbon fiber reinforced laminates using resistance measurements. Improving sensitivity using carbon nanotube doped epoxy matrix system. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. 2009;20(9):1025-34.

- [152] Schulte K, Baron C. Load and failure analyses of CFRP laminates by means of electrical resistivity measurements. *Composites Science and Technology*. 1989;36(1):63-76.
- [153] Shimamura Y, Oda K, Todoroki A, Ueda M. Detectability of bearing failure of composite bolted joints by electric resistance change method. 2006. p. 957-62.
- [154] Bellucci F. Galvanic Corrosion between Nonmetallic Composites and Metals II. Effect of Area Ratio and Environmental Degradation. *Corrosion*. 1992;48(4):281-91.
- [155] Tavakkolizadeh M, Saadatmanesh H. Galvanic Corrosion of Carbon and Steel in Aggressive Environments. *Journal of Composites for Construction*. 2001;5(3):200-10.
- [156] Tucker WC, Brown R. Blister Formation on Graphite/Polymer Composites Galvanically Coupled with Steel in Seawater. *Journal of Composite Materials*. 1989;23(4):389-95.
- [157] Sloan FE, Talbot JB. Corrosion of Graphite-Fiber-Reinforced Composites I — Galvanic Coupling Damage. *Corrosion*. 1992;48(10):830-8.
- [158] Mansfeld F, Hengstenberg DH, Kenkel JV. Galvanic Corrosion of Al Alloys I. Effect of Dissimilar Metal. *Corrosion*. 1974;30(10):343-53.
- [159] Ireland R, Arronche L, La Saponara V. Electrochemical investigation of galvanic corrosion between aluminum 7075 and glass fiber/epoxy composites modified with carbon nanotubes. *Composites Part B: Engineering*. 2012;43(2):183-94.
- [160] Chen XH, Chen CS, Xiao HN, Cheng FQ, Zhang G, Yi GJ. Corrosion behavior of carbon nanotubes–Ni composite coating. *Surface and Coatings Technology*. 2005;191(2–3):351-6.
- [161] Angelopoulos M. Conducting polymers in microelectronics. *IBM Journal of Research and Development*. 2001;45(1):57-75.
- [162] Darowicki K, Orlikowski J, Walaszkowski J. Evaluation of the current output of polymer anodes used in cathodic protection. *Corrosion Science*. 1998;40(6):931-7.
- [163] Darowicki K, Orlikowski J, Cebulski S, Krakowiak S. Conducting coatings as anodes in cathodic protection. *Progress in Organic Coatings*. 2003;46(3):191-6.
- [164] Walaszkowski J, Orlikowski J, Juchniewicz R. Electrochemical investigations of conducting polymer composites for cathodic protection—I. *Corrosion Science*. 1995;37(4):645-55.
- [165] Walaszkowski J, Orlikowski J, Juchniewicz R. Electrochemical investigations of conducting polymer composites for cathodic protection—II. *Corrosion Science*. 1995;37(7):1143-50.
- [166] Orlikowski J, Cebulski S, Darowicki K. Electrochemical investigations of conductive coatings applied as anodes in cathodic protection of reinforced concrete. *Cement and Concrete Composites*. 2004;26(6):721-8.
- [167] Clearfield HM, McNamara DK, Davis GD, Brinson H.F. (technical chairman), *Engineering Materials Handbook, Vol. 3 Adhesives and Sealants*, 1990.
- [168] ASTM D3933 - 98(2010) Standard Guide for Preparation of Aluminum Surfaces for Structural Adhesives Bonding (Phosphoric Acid Anodizing).
- [169] ASTM D1002 - 01 Standard Test Method for Apparent Shear Strength of Single - Lap - Joint Adhesively Bonded Metal Specimens by Tension Loading (Metal - to - Metal).
- [170] ASTM G71 - 81 (2009) Standard Guide for Conducting and Evaluating Galvanic Corrosion Tests in Electrolytes.
- [171] ASTM G5 - 13 Standard Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements.
- [172] ASTM G82 - 98 (2009) Standard Guide for Development and Use of a Galvanic Series for

- Predicting Galvanic Corrosion Performance.
- [173] Bolelli G, Giovanardi R, Lusvardi L, Manfredini T. Corrosion resistance of HVOF-sprayed coatings for hard chrome replacement. *Corrosion Science*. 2006;48(11):3375-97.
 - [174] Stern M, Geary AL. Electrochemical Polarization: I . A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves. *Journal of the Electrochemical Society*. 1957;104(1):56-63.
 - [175] Lekatou A, Zois D, Karantzas AE, Grimaldis D. Electrochemical behaviour of cermet coatings with a bond coat on Al7075: Pseudopassivity, localized corrosion and galvanic effect considerations in a saline environment. *Corrosion Science*. 2010;52(8):2616-35.
 - [176] ASTM B117 - 11 Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus.
 - [177] Altenpohl DG. Aluminum: technology, applications, and environment :a profile of a modern metal : Aluminum from within. 6th ed. ed. Washington, D.C: Aluminium Association; 1998.
 - [178] Bond AP, Bolling GF, Domian HA, Biloni H. Microsegregation and the Tendency for Pitting Corrosion in High- Purity Aluminum. *Journal of the Electrochemical Society*. 1966;113(8):773-8.
 - [179] Stansbury EE, Buchanan RA. Fundamentals of electrochemical corrosion. 1st ed. ASM International, Materials Park, OH, 2000. p. 328.
 - [180] Clark RA, Krueger GL. Aluminon: its limited application as a reagent for the detection of aluminum species. *Journal of Histochemistry and Cytochemistry*. 1985;33(7):729-32.
 - [181] Apicella A, Egiziano L, Nicolais L, Tucci V. Environmental degradation of the electrical and thermal properties of organic insulating materials. *J Mater Sci*. 1988;23(2):729-35.
 - [182] Lekatou A, Faidi SE, Ghidaoui D, Lyon SB, Newman RC. Effect of water and its activity on transport properties of glass/epoxy particulate composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 1997;28(3):223-36.
 - [183] Hull D, Clyne TW. An introduction to composite materials. Cambridge University Press, Cambridge: Cambridge solid state science series, 2nd edn; 1996.
 - [184] Lekatou A, Faidi SE, Lyon SB, Newman RC. Elasticity and fracture in particulate composites with strong and degraded interfaces. *Journal of Materials Research*. 1996;11:1293 - 304.
 - [185] Gkikas G, Paipetis A, Lekatou A, Barkoula NM, Sioulas D, Canflanca B, et al. Corrosion and environmental degradation of bonded composite repair. *International Journal of Structural Integrity*. 2013;4(1):67-77.
 - [186] Bauhofer W, Kovacs JZ. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Composites Science and Technology*. 2009;69(10):1486-98.
 - [187] Marom G. The Role of Water Transport in Composite Materials. In: Comyn J, editor. *Polymer Permeability*: Springer Netherlands; 1985. p. 341-74.
 - [188] Barkoula NM, Paipetis A, Matikas T, Vavouliotis A, Karapappas P, Kostopoulos V. Environmental degradation of carbon nanotube-modified composite laminates: a study of electrical resistivity. *Mech Compos Mater*. 2009;45(1):21-32.
 - [189] Guilemany JM, Dosta S, Miguel JR. The enhancement of the properties of WC-Co HVOF coatings through the use of nanostructured and microstructured feedstock powders. *Surface and Coatings Technology*. 2006;201(3-4):1180-90.
 - [190] Yuen SM, Chen-Chi M, Wu HH, Kuan HC, Chen WJ, Liao SH, et al. Preparation and thermal, electrical, and morphological properties of multiwalled carbon nanotube and epoxy composites. *Journal of Applied Polymer Science*. 2007;103(2):1272-8.
 - [191] Chin JW, Wightman JP. Surface characterization and adhesive bonding of toughened

- bismaleimide composites. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 1996;27(6):419-28.
- [192] Packham DE. Surface energy, surface topography and adhesion. International Journal of Adhesion and Adhesives. 2003;23(6):437-48.
- [193] Kostopoulos V, Fanis N. Tension–tension fatigue behaviour of carbon nanotube doped carbon unidirectional fibre reinforced epoxy composites. In: Proceedings of ECCM 11. Rodos, Greece, Conference, Conference 2004.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7
«ΣΥΝΟΛΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ
ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ»

Κεφάλαιο 7: Συνολικά συμπεράσματα διατριβής και προτάσεις για μελλοντική έρευνα

7.1 Συνολικά συμπεράσματα διατριβής

Ο γενικότερος στόχος της παρούσας διατριβής ήταν η μελέτη μίας πλειάδας ιδιοτήτων των συνθέτων υλικών πολυμερικής μήτρας με ενίσχυση ΝΣΑ (πρωτεύουσα ή δευτερεύουσα), που σχετίζονται με την εφαρμογή τους ως συγκολλημένα επιθέματα στην αεροπορική βιομηχανία με σκοπό τον προσδιορισμό της βέλτιστης αξιοποίησης των εξαιρετικών ιδιοτήτων των ΝΣΑ. Λόγω της αυξημένης ηλικίας του παγκοσμίου αεροπορικού στόλου, η ανεύρεση οικονομικών αλλά παράλληλα ουσιαστικών λύσεων στην αντιμετώπιση των διαφόρων προβλημάτων που προέρχονται από το γεγονός αυτό, αποτελεί πρωταρχικό στόχο των αεροπορικών βιομηχανιών. Παράλληλα, η χρήση συγκολλημένων επιθεμάτων συνθέτων υλικών έχει αναγνωριστεί ως μία οικονομική, (ως προς το χρόνο μη λειτουργίας της δομής), και αποδοτική (ως προς την αποκατάσταση της δομικής ακεραιότητας) λύση από την παγκόσμια αεροπορική κοινότητα.

Στα πλαίσια της διατριβής μελετήθηκαν κυρίως πολύστρωτα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας ενισχυμένα με ίνες άνθρακα. Επιπλέον, παρασκευάστηκαν υβριδικά σύνθετα υλικά, συνδυάζοντας δύο ενισχυτικές φάσεις, την κύρια ενισχυτική φάση την οποία αποτέλεσαν τα μονοδιεύθυντα ανθρακονήματα, και την δευτερεύουσα φάση τροποποίησης της πολυμερικής μήτρας την οποία αποτέλεσαν οι ΝΣΑ. Τα ανωτέρω υλικά μελετήθηκαν ως προς τις μηχανικές, τις θερμομηχανικές και τις θραυστομηχανικές τους ιδιότητες, την απορρόφηση υγρασίας, την αντίσταση τους σε διάβρωση και περιβαλλοντική καταπόνηση καθώς και την βελτίωση που επιφέρουν σε μία ενδεχόμενη συγκολλητική επισκευή. Παράλληλα οι θραυστομηχανικές και εφελκυστικές ιδιοότητές τους καθώς και η απορρόφηση υγρασίας τους συσχετίστηκε με γνωστές θεωρητικές προσεγγίσεις.

Η παρασκευή υβριδικών συνθέτων υλικών πολυμερικής μήτρας προϋποθέτει την διασπορά της πρόσθετης ενισχυτικής φάσης σε αυτή. Έτσι, πρώτο στόχο της συγκεκριμένης διατριβής αποτέλεσε η παρακολούθηση της διασποράς της ενισχυτικής φάσης, και συγκεκριμένα των ΝΣΑ στην πολυμερική μήτρα. Παράλληλα έγινε προσπάθεια καταγραφής των διαφόρων σταδίων πολυμερισμού αυτής. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν δύο τεχνικές. Για την καταγραφή του κύκλου πολυμερισμού χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της διάδοσης υπερήχων παράλληλα με την τεχνική της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας ενώ για την καταγραφή των διαφόρων σταδίων διασποράς των ΝΣΑ χρησιμοποιήθηκε εκ νέου η τεχνική της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας. Όσον αφορά τον κύκλο πολυμερισμού της εποξειδικής ρητίνης, οι τεχνικές κατέδειξαν με μεγάλη ακρίβεια τα διάφορα στάδια του. Συγκεκριμένα, ιδιότητες όπως η ταχύτητα διάδοσης των υπερήχων και το εύρος τους χρησιμοποιήθηκαν με επιτυχία για την ταυτοποίηση του σημείου έναρξης της αντίδρασης πολυμερισμού, της μετάβασης σε κατάσταση γέλης και τον τερματισμό του προς το σχηματισμό της υαλώδους δομής. Τα στάδια αυτά ταυτοποιήθηκαν επιτυχώς με την καταγραφή της εξέλιξης της ιοντικής αγωγιμότητας της δομής. Η συμπεριφορά της

εποξειδικής ρητίνης που χρησιμοποιήθηκε, σύμφωνα με την υπάρχουσα βιβλιογραφία, χαρακτηρίζεται επιτυχώς με την χρήση ηλεκτρικών κυκλωμάτων γνωστών στοιχείων λόγω της διηλεκτρικής φύσης της. Η συσχέτιση αυτή πραγματοποιήθηκε επιτυχώς με τη χρήση ενός κυκλώματος γνωστών ηλεκτρικών στοιχείων, η μεταβολές των τιμών των οποίων κατέδειξαν τα διάφορα στάδια της διαδικασίας πολυμερισμού. Στην περίπτωση παρακολούθησης της διασποράς ΝΣΑ στη εποξειδική μήτρα με την εφαρμογή της τεχνικής της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, χρησιμοποιήθηκε ένα πιο πολύπλοκο ηλεκτρικό κύκλωμα, τα στοιχεία του οποίου συμπεριελάμβαναν συνεισφορές τόσο από την ενισχυτική φάση όσο και από την περιβάλλουσα μήτρα. Η ανάλυση των αποτελεσμάτων κατέδειξε τα διάφορα στάδια της διαδικασίας καθώς και την επίτευξη της σταθερής κατάστασης στο τέλος της διαδικασίας διασποράς. Η αυξημένη αγωγιμότητα του τελικού συστήματος οδήγησε στη αποδοχή της μεθόδου και του ισοδύναμου κυκλώματος που χρησιμοποιήθηκε. Η διαδικασία παρακολούθησης της διασποράς κατέδειξε τη δυνατότητα (i) της αποσαφήνισης της διαδικασίας διασποράς και (ii) την παροχή μίας μεθόδου ποσοτικού χαρακτηρισμού και της αποτελεσματικότητας της διασποράς με σκοπό την βελτιστοποίηση και την τυποποίηση της.

Η διασπορά της ενισχυτικής φάσης στην εποξειδική μήτρα πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της μεθόδου σημειακής υπερήχησης. Πρώτος στόχος της διαδικασίας αυτής ήταν η βελτιστοποίηση της μεθόδου και των διαφόρων παραμέτρων της. Απώτερος σκοπός ήταν η επίτευξη βέλτιστης διασποράς και η διάσπαση των συσσωματωμάτων των ΝΣΑ χωρίς να επέλθει αστοχία στη δομή τους, καθώς έχει αναφερθεί ότι η τεχνική της υπερήχησης εκτός της διασποράς μπορεί να προκαλέσει ατέλειες στη δομή των ΝΣΑ, ακόμα και σπάσιμο αυτών. Η διάρκεια της διαδικασίας υπερήχησης και το εύρος του παλμού βρέθηκαν να είναι οι δύο σημαντικές παράμετροι για την επίτευξη της βέλτιστης διασποράς της ενισχυτικής φάσης. Τα βέλτιστα αποτελέσματα για τις μελετώμενες ιδιότητες λήφθηκαν για τα ενδιάμεσα επίπεδα της διάρκειας και του εύρους υπερήχησης.

Χρησιμοποιώντας σαν πολυμερικές μήτρες τις τροποποιημένες εποξειδικές ρητίνες, παρασκευάστηκαν νανοσύνθετα υλικά με την χρήση των ανάλογων καταλυτών διαφορετικών περιεκτικοτήτων ενισχυτικής φάσης καθώς και διαφορετικών παραμέτρων διασποράς. Για λόγους σύγκρισης παρασκευάστηκαν επίσης δοκίμια από μη τροποποιημένη πολυμερική μήτρα. στα δοκίμια αυτά μελετήθηκαν οι εφελκυστικές, οι θραυστομηχανικές και οι θερμομηχανικές ιδιότητες τους. Επόμενο στάδιο αποτέλεσε η εξερεύνηση των θερμομηχανικών τους ιδιοτήτων μετά από διαφόρους κύκλους θερμικού αιφνιδιασμού και υδροθερμικής καταπόνησης καθώς και η εύρεση του ποσοστού απορρόφησης υγρασίας τους. Στο στάδιο αυτό, η συμπεριφορά τους ταυτοποιήθηκε με την εφαρμογή του 2ου νόμου του Fick για τη διάχυση ενώ οι θραυστομηχανικές ιδιότητες τους επαληθεύτηκαν με τη χρήση απλών μαθηματικών μοντέλων.

Αναφορικά με τις εφελκυστικές ιδιότητες των δοκιμίων που κατασκευάστηκαν, δεν παρατηρήθηκε σημαντική μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας τους με την προσθήκη της νανοφάσης, σε αντίθεση με την τιμή της μέγιστης αντοχής σε εφελκυσμό, η βελτίωση της οποίας κυμάνθηκε από 20% – 55%. Η

επιτυχής συσχέτιση των αποτελεσμάτων αυτών με τη χρήση απλών μαθηματικών μοντέλων κατέδειξε το γεγονός ότι τα πειραματικά αποτελέσματα μπορούν να αποτυπωθούν εξαιρετικά στην περίπτωση που υποθεθεί ότι η ενισχυτική φάση είναι διεσπαρμένη σε τυχαίους προσανατολισμούς στη εποξειδική μήτρα.

Όσον αφορά την μελέτη των θραυστομηχανικών ιδιοτήτων των νανοσυνθέτων υλικών παρατηρήθηκε εντυπωσιακή αύξηση των τιμών του κρίσιμου συντελεστή έντασης τάσης και της ενέργειας θραύσης, η οποία αποτέλεσε εκ νέου εξάρτηση των παραμέτρων διασποράς. Συγκεκριμένα βρέθηκε ότι ο κρίσιμος παράγοντας βελτιστοποίησης είναι η προσφερόμενη ενέργεια στο σύστημα από το μέσο διασποράς. Η παρατήρηση αυτή αποδίδεται στο γεγονός ότι τα χαμηλότερα επίπεδα ισχύος των υπερήχων ευνοούν την αποσυσσωμάτωση έναντι της αποικοδόμησης της ενισχυτικής φάσης και υπονοεί ότι διαφορετικοί μηχανισμοί ενεργοποιούνται κατά τη διασπορά όταν σημειώνεται υπέρβαση ενός ανώτατου ορίου ισχύος. Η συσχέτιση της ενέργειας θραύσης με τη χρήση μαθηματικών μοντέλων κατέδειξε το γεγονός ότι η μέγιστη τιμή που προβλέφθηκε από τη θεωρητική μελέτη, είναι σε συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα για το μικρότερο ποσοστό ενίσχυσης, ενώ αποκλίσεις παρατηρήθηκαν για το μεγαλύτερο ποσοστό.

Η επίδραση της τροποποίησης της πολυμερικής μήτρας στις θερμομηχανικές ιδιότητες εξαρτήθηκε σε μεγάλο βαθμό από τις παραμέτρους διασποράς. Παρατηρήθηκε αύξηση του μέτρου αποθήκευσης στην υαλώδη και στην ελαστική περιοχή του θερμοκρασιακού εύρους, με τη μέγιστη τιμή να καταγράφεται για το δοκίμιο που κατασκευάστηκαν με τις βέλτιστες συνθήκες. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι βέλτιστες συνθήκες καθορίστηκαν σύμφωνα με τη συμπεριφορά των εκάστοτε δοκιμών σε δοκιμή θραύσης με μονή εγκοπή. Η αύξηση των θερμομηχανικών ιδιοτήτων αποδόθηκε στη βελτιωμένη διασπορά και διεπιφανειακή σύνδεση μεταξύ των ΝΣΑ και της εποξειδικής μήτρας, η οποία επιτρέπει την επαρκή μεταφορά του φορτίου από τη μήτρα προς την ενίσχυση και ως εκ τούτου ενισχύει την αποτελεσματικότητα τους προς την κατεύθυνση αυτή. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης από την άλλη, παρουσίασε μικρή αύξηση με την προσθήκη της ενισχυτικής φάσης, η οποία αποδόθηκε στην περιορισμένη κινητικότητα των δεσμών του πολυμερούς στην περιβάλλουσα περιοχή της νανοενίσχυσης και στη διεπιφανειακή σύνδεση μεταξύ τους. Η επίδραση των δύο διαδικασιών υποβάθμισης, των θερμικών κύκλων και της υδροθερμικής καταπόνησης, λειτούργησε με διαφορετικό τρόπο στις θερμομηχανικές ιδιότητες των δοκιμών. Πιο συγκεκριμένα, οι θερμικοί κύκλοι προκάλεσαν μία μικρή πτώση του μέτρου αποθήκευσης, εν αντιθέσει με την υδροθερμική καταπόνηση, η οποία προκάλεσε μεγαλύτερου βαθμού υποβάθμιση.

Η συμπεριφορά των νανοσυνθέτων υλικών και της εποξειδικής ρητίνης σε απορρόφηση υγρασίας κατέδειξε παρόμοια αποτελέσματα. Ελάχιστα καλύτερη παρουσιάστηκε η συμπεριφορά των νανοσυνθέτων υλικών συγκριτικά με αυτή της μη τροποποιημένης εποξειδικής ρητίνης στα ενδιάμεσα στάδια της διαδικασίας απορρόφησης, με το σημείο κορεσμού τους να φτάνει παρ' όλα αυτά στο ίδιο ποσοστό και να επέρχεται την ίδια χρονική στιγμή. Η συσχέτιση των αποτελεσμάτων με το δεύτερο νόμο

του Fick για τη διάχυση κατέδειξε το γεγονός ότι τον κύριο μηχανισμό απορρόφησης αποτέλεσε ο μηχανισμός της διάχυσης υγρασίας στο εσωτερικό των δοκιμίων.

Χρησιμοποιώντας τις τροποποιημένες και μη πολυμερικές μήτρες παρασκευάστηκαν πολύστρωτα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας ενισχυμένα με ίνες άνθρακα. Τα πολύστρωτα των οποίων η πολυμερική μήτρα περιείχε ενισχυτική φάση αναφέρονται ως υβριδικά σύνθετα υλικά. Γενικότερα, η προσθήκη της ενισχυτικής φάσης των ΝΣΑ για την παρασκευή υβριδικών πολύστρωτων συνθέτων υλικών επηρέασε με διαφορετικό τρόπο τις μετρούμενες ιδιότητες. Όσον αφορά τις ιδιότητες διαστρωματικής αντοχής και διαστρωματικής θραύσης σε εφελκυστική φόρτιση, παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη ΝΣΑ δεν επηρέασε σημαντικά τις ιδιότητες αυτές, οι οποίες φαίνεται να καθορίστηκαν σε μεγάλο βαθμό από τον τρόπο κατασκευής των υλικών. Αντίθετα, παρατηρήθηκε σημαντική βελτίωση της αντίστασης σε διαστρωματική θραύση μετά από καμπτική φόρτιση. Συγκριτικά με παλαιότερες μελέτες των συγκεκριμένων υλικών, η μέγιστη διαστρωματική αντοχή των υλικών επετεύχθη ακόμα και για το σύνθετο υλικό με μη τροποποιημένη μήτρα. Αντίθετα, η μελέτη των θερμομηχανικών ιδιοτήτων κατέδειξε το περιθώριο βελτιστοποίησης των ιδιοτήτων αυτών με την προσθήκη της ενισχυτικής φάσης.

Πιο συγκεκριμένα, η τροποποίηση της πολυμερικής μήτρας οδήγησε σε σημαντική βελτίωση του μέτρου αποθήκευσης τόσο στην υαλώδη όσο και στην ελαστική περιοχή του θερμοκρασιακού εύρους των τελικών υλικών ενώ παρατηρήθηκε μικρή μείωση στην θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Σημαντική ήταν επίσης η διεύρυνση της θερμοκρασίας θερμικής σταθερότητας των δοκιμίων κατά 40 °C που παρατηρήθηκε με την ενίσχυση της πολυμερικής μήτρας με ΝΣΑ.

Στη διαστρωματική αντοχή των τροποποιημένων δοκιμίων δεν παρατηρήθηκε σημαντική μεταβολή της αντοχής τους με την προσθήκη της ενισχυτικής φάσης, ενώ για τα υβριδικά πολύστρωτα υλικά η μέγιστη τιμή του φορτίου παρατηρήθηκε σε μικρότερο βέλος κάμψης κάτι που αποδεικνύει ότι η προσθήκη των ΝΣΑ οδήγησε σε πιο δύσκαμπτα υλικά.

Η έκθεση των δοκιμίων σε θερμικό αιφνιδιασμό και υδροθερμική καταπόνηση οδήγησε σε υποβάθμιση των θερμομηχανικών ιδιοτήτων και της διαστρωματικής τους αντοχής η οποία ήταν ανάλογη του χρόνου έκθεσης. Συγκεκριμένα, η υποβάθμιση που παρατηρήθηκε λόγω της υδροθερμικής καταπόνησης κατέδειξε σημαντική μείωση των δύο μελετώμενων ιδιοτήτων ενώ η μείωση που παρατηρήθηκε λόγω του θερμικού αιφνιδιασμού ήταν μικρότερης έκτασης.

Σημαντική ήταν η μεταβολή που παρατηρήθηκε στο ποσοστό απορρόφησης υγρασίας με την προσθήκη της ενισχυτικής φάσης και πιο συγκεκριμένα παρατηρήθηκε μείωση της απορροφημένης υγρασίας κατά 40%. Η συμπεριφορά των δοκιμίων σε απορρόφηση υγρασίας ταυτοποιήθηκε επιτυχώς με την εφαρμογή του δευτέρου νόμου του Fick για τη διάχυση.

Τέλος, στην περίπτωση χρήσης των συνθέτων υλικών πολυμερικής μήτρας σαν επιθέματα σε μεταλλικές κατασκευές, μελετήθηκε (i) η συμπεριφορά μιας τέτοιας επισκευής σε περιβάλλοντα διάβρωσης και η

πιθανότητα δημιουργίας γαλβανικού κελιού και (ii) η διατμητική αντοχή πριν και μετά από έκθεση της σε διαβρωτικό περιβάλλον.

Η προσθήκη ΝΣΑ στην πολυμερική μήτρα κατέδειξε ότι υπάρχει η δυνατότητα γεφύρωσης του χάσματος δυναμικού μεταξύ της φάσης του υποστρώματος και αυτής του επιθέματος και εξαρτάται από το ποσοστό προσθήκης, πράγμα που δίνει τη δυνατότητα αναστολής της πρόκλησης γαλβανικής διάβρωσης. Επίσης βρέθηκε ότι προσθήκη της φάσης την ενίσχυσης βελτιώνει σημαντικά την συμπεριφορά των συνθέτων υλικών σε γενική διάβρωση και προστατεύει αποτελεσματικά την ενδεχόμενη επισκευή από μία πιθανή αποκόλληση όταν βρεθεί σε επιθετικό περιβάλλον. Το τελευταίο αποδείχθηκε από την δοκιμή έκθεσης συγκολλημένων δοκιμών σε νέφος άλατος. Επίσης σημαντικό είναι το γεγονός ότι βρέθηκε η συμπεριφορά των υλικών αυτών σε διαβρωτικό περιβάλλον εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση τους και συγκεκριμένα από τον τύπο της πολυμερικής μήτρας και του καταλύτη της, από το ποσοστό της ενισχυτικής φάσης και από το είδος της επιφανειακής κατεργασίας του υποστρώματος. Διαφορετικές πολυμερικές μήτρες που εξετάστηκαν με διαφορετικά ποσοστά ανάμιξης με ΝΣΑ κατέδειξαν ανομοιομορφία όσον αφορά τη συμπεριφορά σε διαβρωτικό περιβάλλον καθώς στη μία περίπτωση η τροποποίηση της μήτρας με ΝΣΑ οδήγησε σε βελτιστοποίηση της συμπεριφοράς ενώ σε άλλη περίπτωση οδήγησε σε υποβάθμιση της.

Αναφορικά με την ενίσχυση της διατμητικής αντοχής μίας τέτοιας επισκευής, βρέθηκε ότι σημαντικότερο παράγοντα αποτελεί η τεχνική της επιφανειακής κατεργασίας του υποστρώματος και του επιθέματος η οποία υπερκαλύπτει τη οποία ενίσχυση μπορεί να προέρχεται από την προσθήκη ΝΣΑ στο συγκολλητικό μέσο. Παράλληλα, και στην περίπτωση αυτή σημαντικό ρόλο παίζει η φύση των υλικών που χρησιμοποιούνται καθώς παρατηρήθηκαν φαινόμενα παρόμοια με αυτά της συμπεριφοράς σε διάβρωση.

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκαν σημαντικές παράμετροι όσον αφορά τη χρήση των συνθέτων υλικών πολυμερικής μήτρας στην τεχνολογία των συγκολλημένων επιθεμάτων. Οι πειραματικές μετρήσεις κατέδειξαν την δυνατότητα βελτιστοποίησης διαφόρων ιδιοτήτων τόσο της πολυμερικής μήτρας αυτούσιας, όσο και των πολύστρωτων συνθέτων υλικών ενισχυμένων με ίνες άνθρακα με τη χρήση μίας δευτερεύουσας ενισχυτικής φάσης όπως είναι οι ΝΣΑ, προς την παρασκευή των υβριδικών συνθέτων υλικών. Πρωτίστως, η διασπορά ταυτοποιήθηκε για πρώτη φορά με μια ασυμπτωτική συμπεριφορά των παραμέτρων του ισοδύναμου κυκλώματος. Αυτό επιβεβαιώνει τα αποτελέσματα που έχουν πολλαπλώς αναφερθεί ότι η διαδικασία της διασποράς και διαλύει τα συσσωματώματα αλλά και υποβαθμίζει την ενίσχυση. Με βάση ένα πειραματικό πρωτόκολλο βελτιστοποίησης αποδείχθηκε ότι η παραμετρική βελτιστοποίηση των παραμέτρων της διασποράς μπορεί να βελτιώσει έως και 150% τις θραυστομηχανικές ιδιότητες. Η συμπεριφορά αυτή επιβεβαιώθηκε και με την εφαρμογή απλών μοντέλων για την δυσκαμψία, την αντοχή αλλά και την ενέργεια θραύσης όπου επιβεβαιώθηκε η ύπαρξη βέλτιστης λύσης, με βάση τη γεωμετρική συσχέτιση του λόγου μορφής των συσσωματωμάτων και των αποσυσσωματωμένων ΝΣΑ

Τέλος, κατέστη δυνατός ο έλεγχος της πρόκλησης γαλβανικής διάβρωσης μεταξύ του επιθέματος και της μητρικής κατασκευής όπως επίσης και η συμπεριφορά αυτών σε διαβρωτικά επιθετικό περιβάλλον με τη χρήση των ΝΣΑ. Η ενσωμάτωση των ΝΣΑ κατέδειξε ότι σε κάποιες περιπτώσεις η μηχανική συμπεριφορά βελτιώνεται και η περιβαλλοντική υποβάθμιση μπορεί να επιβραδυνθεί σημαντικά, αλλά και ότι αυτές οι ιδιότητες εξαρτώνται ισχυρά από τη διαδικασία παρασκευής και του μακροσκοπικού συνθέτου. Γενικά, μπορεί να ειπωθεί ότι ιδιότητες όπως η δυσθραυστότητα μπορούν να βελτιωθούν εντυπωσιακά είτε με την προσθήκη ΝΣΑ είτε με την βελτιστοποίηση της διαδικασίας παρασκευής (στην περίπτωση της παρούσας μελέτης με τη χρήση θερμοπρέσσας). Είναι σαφές ότι οι ΝΣΑ μπορούν να βελτιώσουν σημαντικά τις ιδιότητες συνθέτων σε περιπτώσεις όπου η χρήση αυτόκλειστου φούρνου (autoclave) ή θερμοπρέσσας δεν είναι εφικτή. Τυπική περίπτωση αποτελεί η συγκολλητή επισκευή γηρασμένων αεροσκαφών με τροποποιημένα σύνθετα υλικά με ΝΣΑ. Με δεδομένο ότι η δημιουργία ισχυρού γαλβανικού στοιχείου μεταξύ αλουμινίου και γραφίτη αποτελεί ένα από τα κυριότερα εμπόδια στη γενικευμένη χρήση CFRP στην περίπτωση συγκολλημένης επισκευής γηρασμένων αεροσκαφών, σημαντική επίσης ενδέχεται να είναι η συνεισφορά των ΝΣΑ στην γεφύρωση του δυναμικού διάβρωσης μεταξύ των επιθεμάτων και του υποστρώματος αλουμινίου. Όπως όμως καταδεικνύεται στην παρούσα μελέτη, η συνεισφορά αυτή εξαρτάται έντονα από το συγκολλητικό / μήτρα που χρησιμοποιείται. Γενικά μπορεί να ειπωθεί ότι ο υδρόφοβος χαρακτήρας των μη τροποποιημένων ΝΣΑ που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη σε συνδυασμό με τη βελτιστοποίηση των συνθηκών διασποράς και παρασκευής μπορεί να βελτιώσει θεαματικά ιδιότητες που σχετίζονται με την παρουσία σταυροδεσμών στο μητρικό υλικό, είτε αυτές αφορούν θερμομηχανικές ιδιότητες και περιβαλλοντική υποβάθμιση, είτε ιοντική αγωγιμότητα και διάβρωση.

7.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Η ερευνητική μεθοδολογία που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή ακολούθησε την ιεραρχική προσέγγιση στη μελέτη των διαφορετικών παραμέτρων στην περίπτωση μιας επισκευής σε μία αεροπορική κατασκευή με τη χρήση συνθέτων υλικών. Από την παρασκευή υβριδικών συνθέτων υλικών με τη διασπορά μίας δεύτερης ενισχυτικής φάσης σε πολύστρωτα σύνθετα υλικά μέχρι την μελέτη της συμπεριφοράς τους σε διάβρωση και της διεπιφανειακής αντοχής μίας υποτιθέμενης επισκευής, αναδείχθηκαν περιοχές που χρήζουν περαιτέρω ερευνητικής προσπάθειας. Αν και πολλές από τις πτυχές της αρχικής ιδέας επιβεβαιώθηκαν, κάποιες μελλοντικές εργασίες θα ήταν χρήσιμες για την τελική εδραίωση τους. Στο σημείο αυτό της διατριβής συνοψίζονται ορισμένες από τις μελλοντικές προτάσεις που προέκυψαν και καταγράφηκαν κατά τη διάρκεια εκπόνησης της.

Στο πρώτο στάδιο της εργασίας, κατά τη διαδικασία διασποράς της ενισχυτικής φάσης των ΝΣΑ στην πολυμερική μήτρα προτείνεται η χρήση περισσότερων τεχνικών διασποράς, πέραν αυτής της σημειακής

υπερήχησης. Ο συνδυασμός μηχανικής ανάδευσης και υπερήχησης και ο καθορισμός των παραμέτρων των τεχνικών αυτών θα ήταν χρήσιμο να μελετηθούν προς την επίτευξη της βέλτιστης διασποράς της ενισχυτικής φάσης. Επιπλέον, η χρήση διαφορετικών και περισσότερων ποσοστών, όπως και η χρήση χημικά τροποποιημένων ΝΣΑ, θα ήταν χρήσιμο να μελετηθεί για την επίτευξη καλύτερης χημικής συγγένειας και σχηματισμού ισχυρότερων δεσμών με την πολυμερική μήτρα. Παρά το γεγονός ότι οι ΝΣΑ αποτελούν ένα πολλά υποσχόμενο υλικό πληρώσεως προς την κατεύθυνση αυτή, η χρήση και άλλων διαφορετικών νανοσωματιδίων με τελικό σκοπό την βελτίωση της μηχανικής συμπεριφοράς θα μπορούσε να ερευνηθεί.

Βέβαια, το «βέλτιστη διασπορά» μεταφράζεται και στην παρακολούθηση των διαφόρων σταδίων της διαδικασίας αυτής με σκοπό την ποσοτικοποίηση της. Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκε η διηλεκτρική φασματοσκοπία σαν μία καινοτόμος προσέγγιση με τα αποτελέσματα να είναι πολύ ενθαρρυντικά σε πρώτο στάδιο. Όπως προαναφέρθηκε και στην εισαγωγή του τρίτου κεφαλαίου της διατριβής, ο συνδυασμός της τεχνικής αυτής και η μοντελοποίηση της με τη χρήση ηλεκτρικών κυκλωμάτων αποτελεί έναν ισχυρό συνδυασμό παρακολούθησης της διαδικασίας διασποράς όπως και του κύκλου πολυμερισμού εποξειδικών ρητινών. Στο πλαίσιο της διατριβής αυτής αναπτύχθηκε ένα ηλεκτρικό κύκλωμα προσέγγισης του συστήματος εποξειδική μήτρα – ενισχυτική φάση και μοντελοποιήθηκε για πρώτη φορά η διασπορά με βάση τη μεταβολή της διηλεκτρικής συμπεριφοράς του υλικού. Η περαιτέρω διερεύνηση και η ανάπτυξη και άλλων ηλεκτρικών κυκλωμάτων θα αποτελούσε μία ισχυρή ένδειξη επιτυχούς εφαρμογής της μεθόδου. Από την άλλη, μέθοδοι οπτικής παρακολούθησης (SEM, TEM) της τελικής εικόνας των τροποποιημένων συστημάτων θα επιβεβαίωναν την βελτιστοποίηση των μηχανικών και όχι μόνο ιδιοτήτων που παρατηρήθηκαν και το ποσοστό που αυτές επωφελήθηκαν από την επιτυχή διασπορά των νανοεγκλεισμάτων. Τέλος, η χρήση της διαδικασίας διάδοσης υπερήχων στο στάδιο πολυμερισμού τροποποιημένης εποξειδικής ρητίνης θα αποτελούσε ένα χρήσιμο εργαλείο για τον χαρακτηρισμό των διαφόρων σταδίων της διαδικασίας και το κατά πόσο αυτή επηρεάζεται από την παρουσία την ενισχυτικής φάσης.

Όσον αφορά τα νανοςύνθετα υλικών, προτείνεται η μελέτη των εφελκυστικών και των θραυστομηχανικών ιδιοτήτων τους τόσο μετά από υδροθερμική καταπόνηση όσο και μετά από διαφόρους κύκλους θερμικού αιφνιδιασμού. Επίσης λόγω του γεγονότος ότι η αντίσταση των νανοσυνθέτων υλικών σε έναρξη και διάδοση ρωγμών αποτελεί εξαιρετικά σημαντική ιδιότητα αυτών, η εφαρμογή διαφορετικής πειραματικής διάταξης, και κατ' επέκταση διαφορετικού τύπου δοκίμια, στην περίπτωση μελέτης των θραυστομηχανικών ιδιοτήτων τους (π.χ. Compact tension – CT δοκίμια) θα ήταν χρήσιμη για την επιβεβαίωση όσων εξήχθησαν από την παρούσα διατριβή. Η συσχέτιση των παραπάνω ιδιοτήτων με την εφαρμογή περισσότερων γνωστών μαθηματικών μοντέλων προτείνεται επίσης. Στην περίπτωση των πολύστρωτων συνθέτων υλικών προτείνεται η μελέτη της διαστρωματικής αντοχής τους επίσης μετά από υδροθερμική καταπόνηση και θερμικό αιφνιδιασμό καθώς επίσης και η μελέτη της αντίστασης τους σε

διαστρωματική αποκόλληση μετά από επιβολή φορτίου μεικτού τύπου (mixed mode).

Η διεπιφανειακή αντοχή συγκολλημένου επιθέματος θα ήταν χρήσιμο να μελετηθεί και με άλλες τεχνικές επιβολής φορτίου (peel test) για μία πιο ολοκληρωμένη κατανόηση του φαινομένου. Επίσης, η εφαρμογή διαφορετικής γεωμετρίας δοκιμίων και επιθεμάτων καθώς και η μελέτη της αντοχής τους μετά από διάφορες μορφές περιβαλλοντικής καταπόνησης πέραν της αλατονέφωσης θα κατεδείκνυε σημαντικά συμπεράσματα για μία πιθανή εφαρμογή της συγκεκριμένης τεχνολογίας σε μία πραγματική κατασκευή. Πειράματα κόπωσης σε διαφορετικές διατάξεις, υψηλές θερμοκρασίες και σε διάφορες διαβαθμίσεις θερμοκρασίας που θα προσομοιάζουν την εν λειτουργία χρήση τους, θα οδηγούσαν σε ασφαλή συμπεράσματα για την αποκατάσταση της δομικής ακεραιότητας της μητρικής κατασκευής. Επίσης, διαφορετικές τεχνικές επιφανειακής κατεργασίας των υπό συγκόλληση τμημάτων, λόγω του γεγονότος ότι τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής κατέδειξαν τη σπουδαιότητα της διαδικασίας ως προς την τελική απόδοση των συστημάτων, θα επέτρεπε την εύρεση την βέλτιστης διαδικασίας καθώς και τη σύγκριση των διαφόρων τεχνικών. Όπως καταδείχθηκε και στο πλαίσιο αυτής της διατριβής, είναι εξαιρετικά σημαντική η μελέτη της απόκρισης τροποποιημένων συνθέτων σε συνδυασμένα πεδία καταπόνησης καθώς η ισχυρά μη γραμμική συμπεριφορά των υλικών αυτών σε πολλαπλές φορτίσεις δεν επιτρέπει την υπέρθεση της επίδρασης κάθε πεδίου ξεχωριστά. Μηχανική κόπωση σε υψηλές θερμοκρασίες ή περιβάλλον υγρασίας, ή ακόμα και συνδυαστική θερμική, υδροθερμική και μηχανική κόπωση, πάντα με γνώμονα τις πραγματικές συνθήκες λειτουργίας στις οποίες θα κληθούν να ανταποκριθούν τα τροποποιημένα σύνθετα υλικά, θα παρείχαν πολύτιμες πληροφορίες και ενδεχομένως θα καταδείκνυαν ακόμα περισσότερο τα πλεονεκτήματα της τροποποίησης με ΝΣΑ.

Τέλος, απότερο σκοπό της συγκεκριμένης διατριβής όσον αφορά το κεφάλαιο της διάβρωσης, αποτέλεσε η γεφύρωση του χάσματος δυναμικού διάβρωσης μεταξύ του επιθέματος και της μητρικής κατασκευής, με στόχο την ελαχιστοποίηση της πιθανότητας πρόκλησης γαλβανικής διάβρωσης μεταξύ τους. Όπως αποδείχθηκε από τα συστήματα των συνθέτων υλικών των οποίων μελετήθηκαν οι ιδιότητες διάβρωσης, αυτές καθορίζονται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση των μερών που αποτελούν το τελικό σύστημα, της εποξειδικής ρητίνης και του καταλύτη. Έχει επίσης αποδειχθεί ότι η χρήση διαφορετικών καταλυτών για τον πολυμερισμό εποξειδικών ρητινών οδηγεί και σε διαφορετικές τιμές αγωγιμότητας των τελικών προϊόντων, αποτέλεσμα που συνδέεται άμεσα με την συμπεριφορά τους σε διάβρωση λόγω της συσχέτισης της τιμής της αγωγιμότητας με την ικανότητα να άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα και κατά συνέπεια τη δημιουργία γαλβανικού κελιού. Έτσι η συσχέτιση της τιμής της αγωγιμότητας των συγκεκριμένων συστημάτων με τη συμπεριφορά τους σε διάβρωση θα μπορούσε να οδηγήσει σε ευκολότερη επιλογή του εποξειδικού συστήματος για την τελική επιλογή των υλικών επισκευής.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

«ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΚΑΙ ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ»

Παράρτημα: Δημοσιεύσεις και Βιογραφικά στοιχεία

ΓΙΩΡΓΟΣ ΓΚΙΚΑΣ ΤΟΥ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ

ΠΡΟΣΩΠΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Ημερομηνία γέννησης:	11 Μαρτίου 1985
Διεύθυνση Κατοικίας:	A. Παπανδρέου 5 Ανατολή – Ιωάννινα, Τ.Κ. 45500, Ελλάδα
Τηλέφωνα:	(+30) 6942262805, (+30) 2651003426
E-mail:	gikas_z11@yahoo.gr, ggkikas@cc.uoi.gr
Εθνικότητα:	Ελληνική
Οικογενειακή κατάσταση:	Άγαμος
Φύλο:	Άρρεν

ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ

Ημερομηνία:	Ιανουάριος 2009 – Σήμερα
Τίτλος:	Υποψήφιος Διδάκτορας
Κύρια θέματα:	Σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας, Μηχανική συνθέτων υλικών, Διάβρωση αλουμινίου, Αεροπορικές δομές Τίτλος Διδακτορικού Διπλώματος: <i>«Επισκευή αεροπορικών δομών με καινοτόμα υβριδικά σύνθετα υλικά για βελτιστοποίηση της απόκρισης τους σε θερμική, μηχανική και διαβρωτική καταπόνηση»</i>
Ίδρυμα:	Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
Ημερομηνία:	Νοέμβριος 2008 – Νοέμβριος 2010
Τίτλος:	Μεταπτυχιακό δίπλωμα ειδίκευσης
Κύρια θέματα:	Τίτλος Μεταπτυχιακού Διπλώματος: <i>«Μελέτη δομικής ακεραιότητας αεροπορικών κατασκευών με χρήση υβριδικών συνθέτων υλικών»</i>
Βαθμός:	8.5 / 10 (Άριστα)

Φορέας / Ίδρυμα:	Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών «Χημεία και Τεχνολογία Υλικών», Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
Υποτροφίες:	Βραβείο “Ιδρύματος Λάτση” κατά την διάρκεια σπουδών στο Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών “Χημεία και Τεχνολογία Υλικών”
Ημερομηνία:	Σεπτέμβριος 2003 – Σεπτέμβριος 2008
Τίτλος:	Πτυχίο Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών
Κύρια θέματα:	Τίτλος Διπλωματικής Εργασίας: «Μελέτη γαλβανικής διάβρωσης μεταξύ αλουμινίου και συνθέτων υλικών εποξικής μήτρας ενισχυμένης με ίνες άνθρακα, καθώς και αντοχής δομικής κόλλας με και χωρίς προθήκη ναυοσωλήνων άνθρακα, για χρήση σε επισκευές μεταλλικών δομών αεροσκαφών»
Βαθμός:	8.17 / 10 (Λίαν καλώς)
Ίδρυμα:	Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
Υποτροφίες:	Υποτροφία και Βραβείο 1ης επίδοσης μαθημάτων Ιδρύματος Κρατικών Υποτροφιών (Ι.Κ.Υ) κατά τη διάρκεια του 1ου, 3ου και 4ου έτους σπουδών
Ημερομηνία:	Σεπτέμβριος 2000 – Ιούνιος 2003
Τίτλος:	Απολυτήριο Ενιαίου Λυκείου
Βαθμός:	16.9 / 20 (Λίαν καλώς)
Ίδρυμα:	Ενιαίο Λύκειο Αμφιλοχίας

ΣΕΜΙΝΑΡΙΑ / ΘΕΡΙΝΑ ΣΧΟΛΕΙΑ

Παρακολούθηση 6 Σεμιναρίων και Θερινών σχολείων με διαφορετικά γνωστικά αντικείμενα της Επιστήμης των Υλικών.

ΔΙΕΘΝΗ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

1. **G. Gkikas**, A. Paipetis, N.M. Barkoula, A. Lekatou, D. Sioulas. Enhanced bonded aircraft repair using nano-modified adhesives. 14th European Conference on Composite Materials (ECCM 14), Budapest,

- Hungary, 2010.
2. N.M. Barkoula, **G. Gkikas**, A. Makri, T.E. Matikas, A. Paipetis. Effect of the environmental degradation on the viscoelastic response of nano modified epoxies and CFRPs. 14th European Conference on Composite Materials (ECCM 14), Budapest, Hungary, 2010.
 3. **G. Gkikas**, E. Diamanti, Ch. Ntrias, A. Paipetis and N. M. Barkoula. Effect of dispersion conditions on the thermo-mechanical and toughness properties of multi-walled carbon nanotube-reinforced epoxy. 1st Greek – Ukranian & 1st Greek National Conference on Fracture Mechanics of Materials and Structures, Xanthi, Greece.
 4. **G. Gkikas**, E. Diamanti, Ch. Ntrias, A. Paipetis and N. M. Barkoula. Effect of dispersion conditions on the thermo-mechanical and toughness properties of multi-walled carbon nanotube-reinforced epoxy. 9th International Conference on Durability of Composite Systems (DURACOSYS), Patras, Greece 2010.
 5. **G. Gkikas**, A. Paipetis, A. Lekatou, N.M. Barkoula, D. Sioulas, B. Canflanca, S. Florez. Ccorrosion and environmental degradation of bonded composite repair. 2nd International Conference of Engineering Against Fracture (ICEAF II). Mykonos, Greece, 2011.
 6. **G. Gkikas**, N.M. Barkoula, A. Paipetis. Effect of dispersion conditions on the thermo-mechanical and toughness properties of multi-walled carbon. Micromechanics and Modeling of Multifunctional Materials (MMMM 2011). Thessaloniki, Greece, 2011.
 7. **G. Gkikas**, N.M. Barkoula, A. Paipetis. Dispersion and curing monitoring of nanomodified epoxy systems. Micromechanics and Modeling of Multifunctional Materials (MMMM 2011). Thessaloniki, Greece, 2011.
 8. Grammatikos S.A., **Gkikas G.**, Paipetis A. Monitoring strain and damage in multi phase composite materials using electrical resistance methods. SPIE 2011, Smart Structures and Materials + Nondestructive Evaluation and Health Monitoring. San Diego, California, USA, 2011.
 9. **G. Gkikas**, Ch. Saganas, S. A. Grammatikos, D. G. Aggelis and A. S. Paipetis. Simultaneous acoustic and dielectric real time curing monitoring of epoxy systems. SPIE 2011, Smart Structures and Materials + Nondestructive Evaluation and Health Monitoring. San Diego, California, USA, 2012.
 10. **G. Gkikas**, Ch. Saganas, S. A. Grammatikos, G. M. Maistros, N. -M. Barkoula and A. S. Paipetis. Dispersion monitoring of carbon nanotube modified epoxy systems. SPIE 2011, Smart Structures and Materials + Nondestructive Evaluation and Health Monitoring. San Diego, California, USA, 2012.
 11. **G. Gkikas**, D. -D. Douka, N. -M. Barkoula and A.S. Paipetis. Nano-enhanced composite materials under thermal shock and environmental degradation: a durability study. 10th International Conference on Durability of Composite Systems (DURACOSYS 2012), Brussels, Belgium, 2012.
 12. **G. Gkikas**, D. -D. Douka, N. -M. Barkoula and A.S. Paipetis. Interlaminar shear strength and thermo-mechanical properties of nano-enhanced composite materials under thermal shock. SPIE 2013, Smart Structures and Materials + Nondestructive Evaluation and Health Monitoring, San Diego, California,

USA, 2013.

13. **G. Gkikas**, D.Sioulas, A. Lekatou, A.S. Paipetis. Use of nano-modified adhesives to improve the environmental degradation, the mechanical and corrosive properties of bonded joints. 3rd International Conference of Engineering Against Fracture (ICEAF III). Kos, Greece, 2013.
-

ΔΙΕΘΝΗ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ ΜΕ ΚΡΙΤΕΣ

1. **Gkikas G**, Sioulas D, Lekatou A, Barkoula NM, Paipetis AS. Enhanced bonded aircraft repair using nano-modified adhesives. *Materials & Design*. 2012;41(0):394-402.
 2. **Gkikas G**, Barkoula NM, Paipetis AS. Effect of dispersion conditions on the thermo-mechanical and toughness properties of multi walled carbon nanotubes-reinforced epoxy. *Composites Part B: Engineering*. 2012;43(6):2697-2705.
 3. **Gkikas G**, Paipetis A, Lekatou A, Barkoula NM, Sioulas D, Canflanca B, et al. Corrosion and environmental degradation of bonded composite repair. *International Journal of Structural Integrity*. 2013;4(1):67-77.
 4. **Gkikas G.**, Paipetis A., Analysis of the reinforcement effect of carbon nanotubes in typical epoxy system, ΠΡΟΣ ΥΠΟΒΟΛΗ.
 5. **Gkikas G.**, Douka D. -D., Barkoula N. -M. and Paipetis A.S., Nano-enhanced composite materials under thermal shock and environmental degradation: a durability study, ΠΡΟΣ ΥΠΟΒΟΛΗ.
-

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΑ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΑ

Ημερομηνία:	2009-2012
Τίτλος Προγράμματος:	«Innovative Repair of Aerospace Structures with Curing Optimization and Life Cycle Monitoring Abilities» (IAPETUS)
Θέση:	Βοηθός έρευνας
Κύριες δραστηριότητες:	Μηχανικές δοκιμές

ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

Ημερομηνία:	2009-2010
Θέση:	Βοηθός Προπτυχιακού Μαθήματος «Εργαστήριο Μηχανικής και

	Αντοχής των Υλικών»
Κύριες δραστηριότητες:	Μηχανικές δοκιμές (Εφελκυσμός, Κόπωση και Ερπυσμός Υλικών)
Φορέας:	Εργαστήριο Μηχανικής και Μη Καταστροφικών Ελέγχων του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
Ημερομηνία:	2009-2013
Θέση:	Βοηθός Προπτυχιακού Μαθήματος «Σύνθετα Υλικά – Χαρακτηρισμός και Ιδιότητες»
Κύριες δραστηριότητες:	Κατασκευή και Χαρακτηρισμός Συνθέτων Υλικών Πολυμερικής Μήτρας και Ενίσχυσης Ινών Άνθρακα και Γυαλιού
Φορέας:	Εργαστήριο Μικρομηχανικής Συνθέτων και Ευφών του Υλικών του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

ΑΤΟΜΙΚΕΣ ΔΕΞΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΙΚΑΝΟΤΗΤΕΣ

Μητρική γλώσσα:	Ελληνικά
Άλλες γλώσσες:	Αγγλικά

Κατανόηση		Ομιλία		Συγγραφή
Ακοή	Ανάγνωση	Επικοινωνία	Παραγωγή λόγου	
Άριστη	Άριστη	Άριστη	Άριστη	Άριστη

Εμπειρία σε Υ/Η:	Λειτουργικά συστήματα: Windows, Linux Γλώσσες προγραμματισμού: Fortran, C++ Λογισμικό, Μαθηματικά, Γενικά: Microsoft Office (Word, Excel, PowerPoint), AutoCad, OriginPro
Οργανωτικές ικανότητες και δεξιότητες:	Επίβλεψη πάνω από 10 διπλωματικών εργασιών στα πλαίσια του προπτυχιακού κύκλου σπουδών του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών.

Τεχνικές ικανότητες και

δεξιότητες:

Χειρισμός μηχανών κατασκευής, κατεργασίας και μηχανικών δοκιμών υλικών.

Αποκτήθηκαν από την περίοδο ενασχόλησης σε εργαστηριακό περιβάλλον και μέσω διαφόρων συνεργασιών
